

反応性メカニカル・ミリング法で作製した Mg-50 mass%ZrMn₂ 複合化合物の構造と水素化特性

梅田和巴* 宮入嘉夫 牧原義一

九州共立大学大学院工学研究科機械電子システム工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 70, No. 1 (2006), pp. 14-19
© 2006 The Japan Institute of Metals

Structural and Hydriding Properties of the Composite Material Mg-50 mass%ZrMn₂ Elaborated by Reactive Mechanical Milling in a Hydrogen Atmosphere

Kazumi Umeda*, Yoshio Miyairi and Yoshikazu Makihara

Department of Mechanical and Electronic System Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu-Kyoritsu University, Kitakyushu 807-8585

A new composite Mg-50 mass%ZrMn₂ hydride with a cooperative hydrogen absorption/desorption mechanism has been elaborated by reactive mechanical milling in a hydrogen atmosphere. The structural and hydriding properties of the composite were investigated by XRD, SEM/EDS and TG/DTA measurements. The composite absorbs hydrogen at room temperature and forms the nanostructured composite hydride composed of ZrMn₂H_x, MgH₂ and Mg, which discharges hydrogen around 275°C without decomposition. It is concluded that the ZrMn₂ fine particles uniformly distributed for the high density on the Mg matrix play an important role in the “cooperative mechanism” where the hydrogen in MgH₂ and ZrMn₂H_x are simultaneously discharged.

(Received September 27, 2005; Accepted October 26, 2005)

Keywords: hydrogen storage composite material, magnesium hydride, Laves phase zirconium-manganese compound, reactive mechanical milling, cooperative mechanism

1. 序 論

マグネシウム(Mg)は7.6 mass%もの多量の水素を吸蔵し、比較的安価な金属でもあるため、有望な水素貯蔵材料として注目されている。しかし、Mgと水素(H₂)との反応は非常に遅く、水素の吸蔵・放出には0.1 MPaの水素雰囲気中で300°C以上の高温を必要とする。このようなMgの水素貯蔵特性を改善するために、Mgを含む金属間化合物の作製¹⁻³⁾、Mg、MgH₂、Mg基金属間化合物等のメカニカル・ミリングによるナノ構造化⁴⁻⁶⁾、MgH₂への触媒物質の添加⁷⁻⁹⁾、およびMgと他の水素吸蔵合金との複合化¹⁰⁻¹²⁾等が行われている。

近年、Hanada等はMgH₂を水素雰囲気中でメカニカル・ミリングして結晶粒径をナノメートルの大きさまで減少させることにより、比表面積の増大に伴って水素放出温度は約70 K低下するが、結晶子サイズの減少と格子歪の導入により水素吸蔵量は減少すると報告している⁵⁾。また、MgH₂に少量の遷移金属および遷移金属酸化物を添加してメカニカル・ミリング法で複合合金を作製することにより、水素の吸蔵・放出速度が改善され、水素との反応温度が低下するこ

とが報告されている⁷⁻⁹⁾。これはMgマトリックス中に一様に分散した多数のナノオーダーの添加物粒子による触媒作用(H₂分子をH原子へ解離する(またはその逆の)反応)を利用するものである。さらに、優れた水素吸蔵合金として知られているLaNi₅やTiFeとMgをミリングして複合化することにより、Mgの水素吸蔵・放出速度が改善されている^{10,11)}。この場合、添加合金の触媒作用に加えて、ミリングに伴う固相-固相反応により生成する新たな触媒物質(Mg₂Ni, LaH_x, α-Fe等)もMgの水素化特性改善の原因とされている。

一方、Zr系ラーベス相化合物ZrM₂(M=Mn, Cr, V)は、室温で1.7~2.0 mass%の水素を吸蔵し、初期活性が容易で、水素の吸蔵・放出速度が速い等の優れた特性を有している。Orimo等は、MgとC14ラーベス相ZrCr_{1.8}Cu_{0.3}の混合粉末を液相焼結法により複合化し、その水素化特性を調べた。その結果、熱処理の過程で結晶粒界に生成したMg₂Cu相とMg相の共晶相が水素の拡散経路となり、ZrCr_{1.8}Cu_{0.3}相中に吸蔵された水素が高温でMg相へ移動してMgH₂水素化合物が生成するという興味深い報告を行っている¹²⁾。またFernández等は、MgとC15ラーベス相ZrCr₂(10 mass%)をアルゴン(Ar)ガス中でミリングしてナノ複合化を行った後水素化することにより、ZrCr₂の触媒効果によってMgの水素吸蔵・放出速度が改善されると報告している¹³⁾。

しかし、これまでの研究では添加するラーベス相合金の水

* 九州共立大学大学院生(Graduate Student, Kyushu-Kyoritsu University)

素化特性とミリング後の Mg 複合物質の水素化特性との相関に関する系統的な実験は行われていない。我々は、Zr と Ti の組成比を変えることにより、その水素化特性を広い範囲で連続的に制御することができる (Zr_{1-x}Ti_x)Mn₂ 系ラベス相合金に注目し¹⁴⁾、この系の水素化特性と、この系と Mg との複合物質の水素化特性との相関について系統的な研究を行っている。本研究ではその第 1 ステップとして、Mg と ZrMn₂ (50 mass%) を水素ガス中でメカニカル・ミリングすることによりナノ構造化した複合物質を作製し、その構造特性と水素化特性を詳細に調べた。そして、本研究で初めて明らかになった Mg 相と ZrMn₂ 相との間の水素吸蔵・放出に関する直接的な協力現象のメカニズムについての検討を行った。

2. 実験方法

試料の作製には、市販の Mg (純度 99.9%, 100 メッシュ) と ZrMn₂ (中央電気工業製, バルク状) を用いた。Ar ガスで置換したグローブボックス内で、乳鉢を用いて ZrMn₂ を 250 μm 以下の大きさに粉碎した。そして Mg と ZrMn₂ の粉末をそれぞれ約 0.5 g 秤量し、20 個のクロム鋼製ボール (φ7.0 mm) とともに容積 30 mL のクロム鋼製ミリング容器に封入した。ミリング容器内を 6.7×10^{-5} Pa の真空度で 12 時間以上真空引きした後、容器内に水素 (純度 99.9999%) を 1.0 MPa 充填した。この容器を遊星型ボールミル装置 (Fritsch-P7) にセットし、ミリング時間を 1 時間、ミリング公転速度を 400 min^{-1} (自転速度は公転速度の 2 倍) としてメカニカル・ミリングを行った。ミリング終了後、室温において、容器内の平衡圧が 1 MPa になるまで水素を繰り返し充填して、水素化した複合物質試料を作製した。このように、水素雰囲気中でのミリングにより水素化物を作製する方法を「反応性メカニカル・ミリング法 (Reactive Mechanical Milling (RMM) Method)」と呼ぶ。また、RMM 法との比較のため、1 MPa の Ar 雰囲気中でミリングした後、室温で 1 MPa の水素を平衡状態まで充填して水素化した試料を、一部のミリング条件下で作製した。

作製した水素化物および脱水素化後の試料について Cu-Kα 線を用いた粉末 X 線回折 (XRD) 実験を行い、それぞれの生成物の同定とその結晶構造を調べた。また、走査電子顕微鏡 (日本電子 JSM-6360) により、水素化・脱水素化後の粒子表面状態および粒子断面の微細構造と元素分布 (SEM/EDS) を観測した。示差熱・熱重量 (TG/DTA) 同時測定装置 (セイコー電子工業 TG/DTA22) を用い、Ar ガス流量 50 mL/min, 昇温速度 5°C/min の条件下で脱水素化実験を行い、各試料の水素放出量と脱水素化温度を評価した。

3. 実験結果

3.1 Mg-50 mass%ZrMn₂ 複合水素化物の作製と水素放出特性

Fig. 1 に、Mg-50 mass%ZrMn₂ 組成の、(a) ミリング前の粉末、(b) Ar 雰囲気中、 400 min^{-1} の公転速度で 1 時間

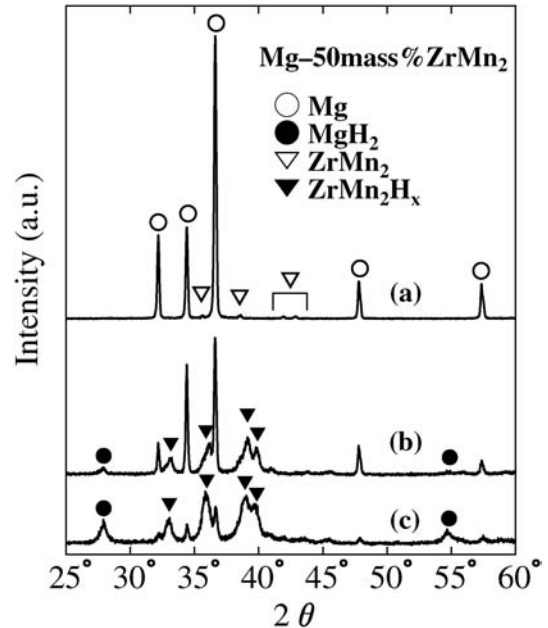


Fig. 1 X-ray diffraction (XRD) patterns of (a) the pre-milling mixture of Mg and ZrMn₂ (50 mass%), (b) the composite hydride milled in an Ar atmosphere and followed by hydrogenation by SGR (c) the composite hydride milled in a H₂ atmosphere. The intensity of patterns (b) and (c) is shown enhanced by a factor of 3 compared with that of pattern (a).

ミリング後、室温で 1 MPa の水素を充填して水素化した試料、(c) 400 min^{-1} , 1 時間の RMM 法により作製した試料の XRD パターンを示す。ミリング前のパターン (a) では、その体積比の違いにより、C14 型ラベス相構造をとる ZrMn₂ のピーク強度は Mg に比べてはるかに小さい。ミリング後の試料では、(b)、(c) ともに MgH₂ と ZrMn₂H_x (C14 型ラベス相, $x \approx 3.4$) が生成し、Mg のピーク強度が減少している。これは、MgH₂ の生成に伴う Mg 組成の減少に加えて、脆い ZrMn₂ の添加により Mg の粉碎効率が高まり、Mg 結晶粒が微細化またはアモルファス化したためと考えられる。(b) と (c) のパターンを比較すると、(c) の方が MgH₂ のピーク強度が大きく、より多量の MgH₂ が RMM 法により生成されることが分かる。また、(c) の ZrMn₂ 水素化物のピーク位置は (b) の対応ピーク位置よりわずかに低角側にシフトしており、水素吸蔵に伴う体積膨張を考慮すると、ZrMn₂ 中の水素量も (c) の方が多いものと推察される。すなわち、水素ガス中での反応性メカニカル・ミリングの方が、Ar 中でミリングして水素化したものより水素化が進行していることが分かる。

Fig. 2 は、水素放出温度を評価するために行った示差熱 (DTA) の測定結果である。(a) は 375°C, 3 MPa の水素中での固相-気相反応 (Solid-Gas Reaction; SGR) 法により作製した Mg と MgH₂ の混合物、(b) は RMM 法を用いて、Mg を室温、1 MPa の水素ガス中で 1 時間ミリングして作製した Mg と MgH₂ の複合物質、(d) は室温、1 MPa の水素中での SGR 法で作製した ZrMn₂ 水素化物、(e) は ZrMn₂ について (b) と同じ条件の RMM 法で作製した ZrMn₂ 水素化物についてのそれぞれの結果である。そして (c) は、(b)、(e) と同条件の RMM 法で作製した Mg-50 mass%ZrMn₂ 複合化

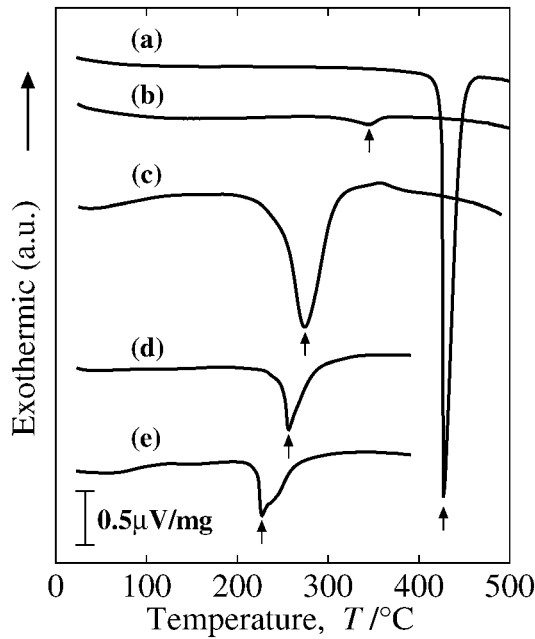


Fig. 2 DTA profiles of (a) the mixture of Mg and MgH_2 synthesized by SGR, (b) the composite of Mg and MgH_2 by RMM for 1 hour in a H_2 atmosphere, (c) the composite Mg-50 mass% ZrMn_2 hydride by RMM for 1 hour, (d) ZrMn_2H_x by SGR, (e) ZrMn_2H_x by RMM for 1 hour.

水素化物の測定結果である。各物質とも、図中の矢印で示す温度で水素放出に伴う吸熱ピークが観測された。Mg および ZrMn_2 では、RMM 法で作製した水素化物の水素放出温度は、SGR 法で作製されたものより、それぞれ 87°C および 30°C 低下している。これは、ミリングによって粒子が微細化し、比表面積が増大したためと考えられる。なお、(b)の吸熱ピークの積分値(～吸熱量)が他と比べて小さいのは、上記の条件での RMM 法による MgH_2 の生成量が 2～3 mass% 程度と微小なためである。これに対して、(a)の SGR 法での MgH_2 の生成量は 40～50 mass% であった。一方、(c)の Mg-50 mass% ZrMn_2 複合化水素化物では、 ZrMn_2 より高く MgH_2 より低い中間の温度 (275°C 付近)で、明確でややブロードな吸熱ピークが観測された。この結果は、(c)の複合化物質の水素放出メカニズムが、(a)、(b)、(d)および(e)のいずれとも異なることを示唆している。

3.2 複合化水素化物の微細構造

Fig. 3 に、Mg-50 mass% ZrMn_2 複合化水素化物の、(a) 粉末粒子表面の低倍率(200 倍)SEM 像、(b) 粉末内部断面(cross section)の高倍率(10000 倍)SEM 像、(c) 粉末内部断面の低倍率(700 倍)反射電子像(Backscattered Image; BSI)、および(d) 粉末内部断面の高倍率(10000 倍)反射電子像を示す。粉末粒子の大きさは、数十～数百 μm と様々であり、粒子表面には数 μm 程度の大きさの微粒子が付着している。こ

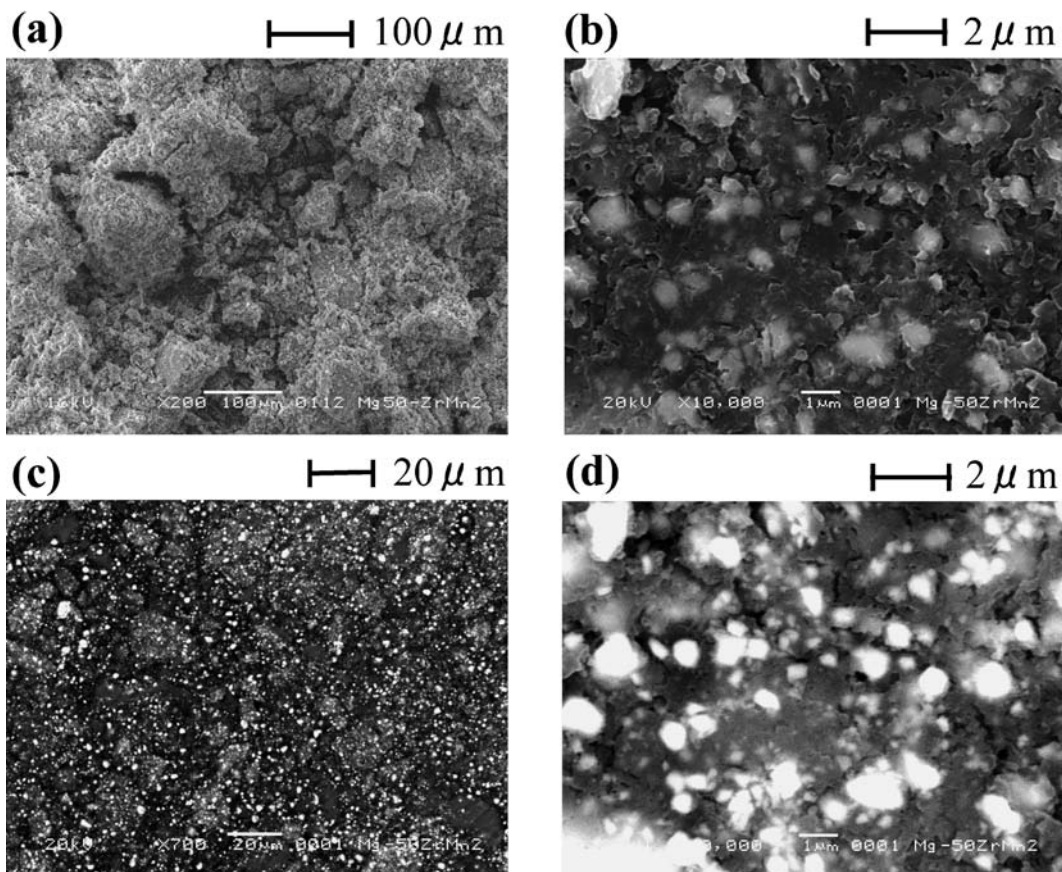


Fig. 3 SEM microstructures of the composite Mg-50 mass% ZrMn_2 hydride; (a) image of powder surface at low magnification ($\times 200$), (b) image of the cross section at high magnification ($\times 10000$), (c) and (d) backscattered images (BSI) of the cross section at low ($\times 700$) and high ($\times 10000$) magnification, respectively.

これは、ミリングによる粉砕と再結合が繰り返されたためと考えられる。(a)および(c)での領域全体の EDS 測定結果から、粒子表面および断面の Mg/MgH₂ と ZrMn₂H_x の質量比は、仕込み量と同じくほぼ 1 : 1 であることが分かった。また、低倍率での BSI の測定結果(c), およびその EDS 点分析の結果から、複合物質は、A(粒径数十 μm から数百 μm の質量比 Mg : ZrMn₂ ≒ 1 : 1 の複合物質), B(粒径 5 ~ 数十 μm の Mg 量 ~ 80 mass%, ZrMn₂ 量 ~ 20 mass% の粒子), C(粒径 2 μm 以下の ZrMn₂ 量 90 ~ 95 mass% の粒子), D(バックグラウンドの部分, 質量比 Mg : ZrMn₂ ≒ 1 : 1 の複合物質)の 4 つの領域から構成されていることが分かった。特に, Fig. 3(c)中の白い点で表されている ZrMn₂ 微細粒子(領域 C)が, 試料内部に一樣かつ高密度に分散していることが特徴的である。また, 領域 A の部分を拡大した SEM 像(b)を見ると, 端面が複雑な形をした鱗片状の Mg マトリックス中に, 入り組んだ細孔を持った構造が観測される。(d)に示す同じ領域の BSI で, 暗い灰色部分と明るく光った部分は, それぞれ, ZrMn₂ 相をわずかに含む Mg リッチ相および Mg 相をわずかに含む ZrMn₂ リッチ相であることが EDS 点分析の結果から分かった。

以上の結果から, 端面が複雑な形をした鱗片状の Mg リッチ・マトリックス相(暗の部分)の中に, 白く光った 0.1 ~ 数 μm の大きさの ZrMn₂ リッチ相(明の部分)が分散している様子が見てとれる。また, (d)の BSI の中に見られる「暗」から「明」への中濃度の部分は, Mg/MgH₂ と ZrMn₂H_x がナノオーダーレベルで複合化しながら, その組成比が連続的に変化している Mg/MgH₂ と ZrMn₂H_x の接合部ではないかと考えている。

3.3 複合化水素化物の水素放出メカニズム

Mg-50 mass%ZrMn₂ 複合物質の水素吸蔵・放出に伴う構造変化を明らかにするために行った XRD の測定結果を Fig. 4 に示す。(b)は, RMM 法で作製した複合化水素化物を, Fig. 2(c)に示す吸熱ピーク温度(275°C)を越える 300°C まで加熱して脱水素化後, 急冷した試料の XRD パターンである。加熱は, 0.1MPa の Ar フローガス中で行った。このとき, 加熱前のパターン(a)に見られる水素化物のピークはほぼ消失し, ZrMn₂ と Mg が生成していることが分かる。すなわち, この複合化水素化物では, 複合化した MgH₂ 相と ZrMn₂H_x 相が 275°C 付近で同時に水素を放出し, 分解等の構造変化を生じることなく元の Mg-50 mass%ZrMn₂ 複合物相へ変化するものと考えられる。(b)では, MgH₂ 相の微小な回折ピークが見られるが, これは ZrMn₂H_x と複合化していない MgH₂ 単相からの回折ピークと考えられる。(c)に示すように, ミリングした単相 MgH₂ の放出温度(Fig. 2(b)参照)より高い 400°C まで温度を上げると, この微小ピークは完全に消失した。

次に, 我々は複合化水素化物の水素放出過程における ZrMn₂ 水素化物の役割を実験的に調べた。Fig. 5 および Fig. 6 に, それぞれ, (a)十分に水素化した Mg-50 mass%ZrMn₂ 複合化水素化物, (b)水素化が十分でない Mg-50 mass%ZrMn₂ 複合化水素化物, (c)ZrMn₂ がほとんど水素

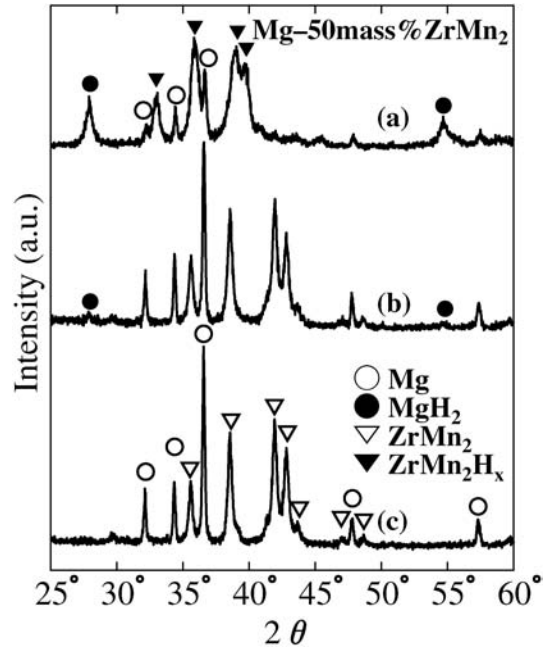


Fig. 4 XRD patterns of the composite Mg-50 mass%ZrMn₂ hydride; (a) before heating, (b) after heating up to 300°C, (c) after heating up to 400°C.

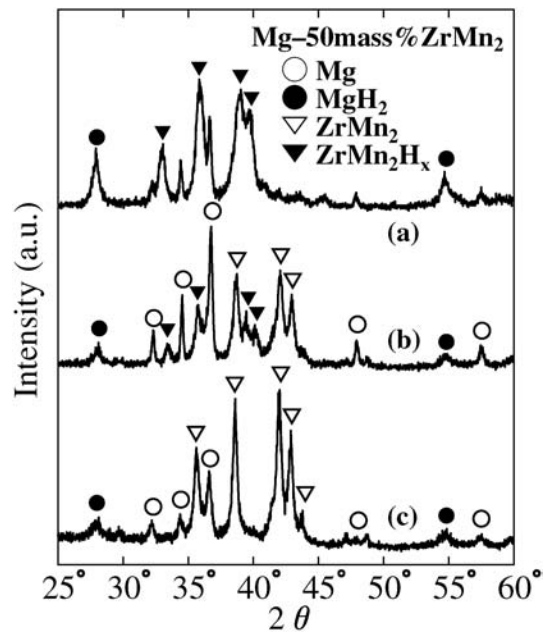


Fig. 5 XRD patterns of the composite Mg-50 mass%ZrMn₂ hydride; (a) as elaborated by RMM for 1 hour in a H₂ atmosphere followed filling up H₂ gas repeatedly at room temperature to be in saturation, (b) and (c) as milled samples by RMM for 1 hour and 8 hours, respectively, without following filled up H₂ gas.

化していない Mg-50 mass%ZrMn₂ 複合化水素化物の XRD 測定結果, および, その TG/DTA 測定結果を示す。(b)の試料は(a)と同じ条件で RMM を行った後, 室温での水素の再充填を行わなかった試料である。また(c)の試料は, 800 min⁻¹で1時間の RMM を行った後, 室温での水素再充填を行わなかった試料である。Fig. 5 に示すように, (b)の試料では, (a)に比べて MgH₂ および ZrMn₂H_x の生成量が少

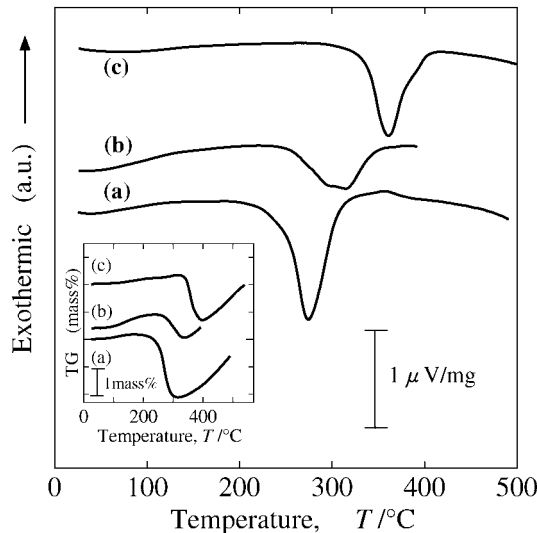


Fig. 6 DTA profiles of the composite Mg-50 mass%ZrMn₂ hydride for the same samples (a), (b) and (c) as those explained respectively in the figure caption of Fig. 5. The inset shows the TG profiles of the samples.

ないだけでなく、水素化していない ZrMn₂ と Mg が多量に存在することが分かる。また、(c)では ZrMn₂H_x はほとんど存在せず、Mg および MgH₂ と ZrMn₂ の複合化相となっていることが分かる。

この XRD の結果は、Fig. 6 の挿入図に示す TG の測定結果において、(b)および(c)の試料の水素放出量が、それぞれ(a)の約 1/3 倍および 1/2 倍となっていることと対応している。なお、TG の測定結果から、試料(a)の 275°C での水素放出量は 2.6 mass% と評価された。この値は、ZrMn₂H_{3.4} のみの理想的放出量 0.8 mass% より大きく、完全に水素化した MgH₂ のみからの放出量 3.8 mass% より小さい。

一方、Fig. 6 に示す DTA の測定において、(b)および(c)の水素放出温度は、(a)の場合に比べて高温側へそれぞれ 39°C および 86°C シフトしており、ZrMn₂ 水素化物相の減少とともに水素放出温度は上昇することが明確に観測された。(c)の放出温度(361°C)は、Fig. 2 中の(b) (Mg/MgH₂ 複合化物質、放出温度 344°C)に近い。以上の結果は、複合化水素化物中の ZrMn₂ 水素化物が MgH₂ 相の水素放出過程に何らかの重要な役割を演じていることを強く示唆している。

4. 考 察

今回 RMM 法で作製した Mg-50 mass%ZrMn₂ 複合化物質の脱水素化のメカニズムと関係する最も特徴的な点は、次の 2 点である。(1)複合化水素化物中には MgH₂ 水素化物と ZrMn₂H_x 水素化物が混在し、両物質は同じ温度で同時に水素を放出する。(2)作製した複合化水素化物中の ZrMn₂H_x 水素化物の含有量が増加すると、水素放出温度は低下する。

すなわち、複合化物中の ZrMn₂ と Mg の間には、水素の吸蔵・放出に関する何らかの相互作用または協力現象が存在する。前述した Mg-ZrCr_{1.8}Cu_{0.3} 系¹²⁾、Mg-LaNi₅ 系¹⁰⁾ および Mg-Ti_{0.6}Zr_{0.4}Mn_{0.8}CrCu_{0.2} 系¹⁵⁾ では、熱処理またはミリ

ング中に結晶粒界に生成した共晶相や新たな反応化合物が水素の拡散経路として重要な役割を担っている。ZrCr_{1.8}Cu_{0.3} などの母相中に吸蔵された水素は、この拡散経路を通して Mg 相へ拡散すると報告されている。しかし、このメカニズムは、ミリングによって新たな共晶相や反応化合物が生成しない本系での水素吸蔵・放出メカニズムとは異なる。

一方、Pd/Mg 薄膜や RMM 法で作製した Mg₂Ni 系ナノ複合化物では、「協力現象的な水素放出メカニズム」が報告されている^{6,16)}。これらの系では、それぞれ、ナノ構造化した Mg と Pd、および (Mg₂Ni 結晶粒) と (乱れた原子配列を持つ Mg₂Ni 結晶粒界相) の間での弾力的な相互作用が、「協力現象」を生じさせるメカニズムとされている。すなわち、異なる水素放出温度を有する 2 種類の水素吸蔵物質がナノ・メートルスケールの複合化した微細構造を形成することにより、複合化物中の一方の物質(第 1 相)の水素放出に伴う格子の収縮が、複合化した接合界面での変形応力を通して他方の物質(第 2 相)に伝播する。この結果、第 2 相の格子も収縮し、単位体積あたりの固溶水素濃度が高くなることにより、第 2 相中の水素原子も熱的に不安定化する。そして、第 1 相の水素放出と同時に、協力現象的に第 2 相の水素放出反応が起こるというメカニズムである⁶⁾。これは、弾力的な相互作用を通して、第 2 相の水素化物生成エンタルピーの絶対値 $|\Delta H|$ を低下させたものと言うことができる。本系における協力現象のメカニズムも、これと同一であると考えている。Fig. 2 で示したように、本系における水素放出温度(275°C)は、ZrMn₂H_x より高く MgH₂ より低い中間の温度である。これは ZrMn₂ との弾力的相互作用により MgH₂ の放出温度が低下したことを意味する。このように、本研究では初めて ZrMn₂ という金属間化合物水素吸蔵合金を用いて、上記の協力現象による水素放出温度の低下を明らかにした。

本系ではミリング条件により複合化物質中の ZrMn₂ 水素化物の量を制御することが可能である。複合化物質中の ZrMn₂ 水素化物の含有量が増すと水素放出温度が低下するのは、接合した結晶相の ZrMn₂H_x と MgH₂ 相の間の直接的相互作用だけでなく、乱れた原子配列をもつ結晶粒界を通して、水素放出に伴う変形応力が伝播するためと考えられる。このようなナノオーダーの微細構造を明らかにするため、今後 TEM 等による観測を予定している。また、その水素化特性を連続的に制御できる (Zr_{1-x}Ti_x)Mn₂ 系または (Zr_{1-x}Ti_x)Mn_{1.5} 系と Mg を複合化することにより、上記の協力現象のメカニズムを利用して Mg の水素貯蔵特性を大きく改善することが可能ではないかと考えており、現在これらの系についての系統的な研究を進めている。

5. 結 論

本研究では、反応性メカニカル・ミリング法により作製した Mg-50 mass%ZrMn₂ 複合化物質の構造と水素化特性について調べるとともに、本系における Mg の水素化特性改善メカニズムについて検討を加えて、以下の結論を得た。

(1) ミリングにより、0.1~2 μm の ZrMn₂ 粒子が Mg マ

トリックス中に一樣かつ高密度に分散した、多孔性の構造をもつナノ複合物質が得られた。

(2) 複合物質は室温で水素を吸蔵し、その水素放出温度 (275°C) は MgH₂ より約 160°C 低下した。

(3) 複合水素化物の水素放出量は 2.6 mass% となり、水素放出後は放出前の構造に戻った。

(4) 複合水素化物中には MgH₂ と ZrMn₂H_x が混在し、両物質中の水素は 275°C で同時に放出された。また、複合物質中に存在する ZrMn₂H_x の濃度の増加とともに、水素放出温度は低下した。これらは、ナノ構造化した両水素化物の接合界面および結晶粒界組織を通して働く ZrMn₂ 水素化物と Mg 水素化物の間の弾性的相互作用に起因する協力現象によるものと考えられる。

本研究を実施するにあたり、SEM/EDS 測定において、九州共立大学大学院機械電子システム工学専攻の生地文也教授のご指導をいただきました。また、SEM/EDS 測定におけるクロス・セクション測定用の試料準備において、株式会社安川電機の佐々木 巖博士にご協力をいただきました。さらに、これまでの間、広島大学の藤井博信教授、市川貴之助手、東北大学の折茂慎一助教授には、水素吸蔵合金に関する研究全般につきまして御指導をいただきました。ここに記して、厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) J. J. Reilly and R. H. Wiswall: *Inorg. Chem.* **7**(1968) 2254-2256.
- 2) N. Terashita, K. Kobayashi, T. Sasai and E. Akiba: *J. Alloys Comp.* **327**(2001) 275-280.
- 3) K. Aono, S. Orimo and H. Fujii: *J. Alloys Comp.* **309**(2000) L1-L4.
- 4) J. Huot, G. Liang, S. Boily, A. van Neste and R. Schulz: *J. Alloys Comp.* **293-295**(1999) 495-500.
- 5) N. Hanada, T. Ichikawa, S. Orimo and H. Fujii: *J. Alloys Comp.* **366**(2004) 269-273.
- 6) S. Orimo, H. Fujii, K. Ikeda and Y. Kitano: *J. Japan Inst. Metals.* **60**(1996) 685-692.
- 7) G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. van Neste and R. Schulz: *J. Alloys Comp.* **291**(1999) 295-299.
- 8) W. Oelerich, T. Klassen and R. Bormann: *J. Alloys Comp.* **315**(2001) 237-242.
- 9) G. Barkhordarian, T. Klassen and R. Borman: *Scr. Mater.* **49**(2003) 213-217.
- 10) G. Liang, S. Boily, J. Huot, A. van Neste and R. Schulz: *J. Alloys Comp.* **268**(1998) 302-307.
- 11) T. Kondo, K. Shindo, M. Arakawa and Y. Sakurai: *J. Alloys Comp.* **375**(2004) 283-291.
- 12) S. Orimo, H. Fujii and S. Horie: *J. Alloys Comp.* **231**(1995) 766-772.
- 13) J. F. Fernández, J. Bodega and C. R. Sánchez: *J. Alloys Comp.* **356-357**(2003) 343-347.
- 14) T. Gamou and Y. Morita: *Materia Japan* **36**(1997) 113-116.
- 15) S. Orimo, M. Tabata, H. Fujii, K. Yamamoto, S. Tanioka, T. Ogasawara and Y. Tsushio: *J. Alloys Comp.* **203**(1994) 61-65.
- 16) K. Higuchi, K. Yamamoto, H. Kajioka, T. Toiyama, S. Orimo and H. Fujii: *J. Alloys Comp.* **330-332**(2002) 526-530.