

## Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub> 수소화거동에 미치는 기계적합금화 공정의 영향

임재원\*, 하 원, 홍태환, 김세광, 김영직, 박현순

\*성균관대학교 생산기술연구소  
성균관대학교 대학원 신소재공학과  
경기도 수원시 장안구 천천동 300번지, 440-746

## The Effect of Planetary Ball Mill Process on the Hydrogenation Behavior of Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub>

Jae-Won Lim\*, Won Ha, Tae-Whan Hong, Shae-Kwang Kim,  
Young-Jig Kim, Hyun-Soon Park

\*Institute of Production and Technology, SungKyunKwan University  
Dept. of Advanced Materials Eng., SungKyunKwan University  
300 Chunchun-Dong, Jangan-Ku, Suwon, Kyungki-Do, 440-746, Korea

### ABSTRACT

The objective of this works was to synthesize the Mg<sub>2</sub>Ni hydrogen storage materials economically and to eliminate the intial activation process. Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub> was mechanically alloyed under purified hydrogen gas atmosphere using pure Mg and Ni chips. M.A(Mechanical Alloying) was carried out using planetary ball mill for times varying from 12h to 96h under 20bars of hydrogen gas pressure. Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub> started to form after 48h and the homogeneous Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub> composites was synthesized after 96h. From TG analysis, the dehydriding reaction of Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub> started at around 200°C. The result of P-C-T at 300°C revealed the hydrogen storage capacity of Mg<sub>2</sub>NiH<sub>c</sub> reached 3.68 wt% and the effective hydrogen storage was 2.38 wt%. The enthalpy difference of absorption-desorption cycling for the hydride formation and the hysteresis were reduced and the plateau flatness and the sloping were improved according to M.A time.

**Key words :** Hydrogen storage materials, Mechanical alloying, Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub> composites

## 1. 서론

최대 7.6 wt%의 큰 수소저장용량을 가지고 있는 Mg계 수소저장합금은 초기활성화처리의 어려움, 수소와의 느린 반응속도, 높은 수소의 흡수 및 방출온도 등의 문제점을 향상시키고자 다양한 연구가 수행되어 왔다. 그 결과 수소화특성에 유효한 천이원소를 치환 또는 첨가하여 특성을 개선시키거나,<sup>1-4)</sup> Mg 표면에 Ni 및 Cu 등의 무전해도금을 하여 내구성 및 수소의 방출속도를 향상시켰으며<sup>5)</sup> Mg를 Ni와 합성한 후 고온에서 열처리함으로써 수소화특성을 향상시키려는 연구<sup>6)</sup> 등이 보고된바 있다. 하지만 Mg의 수소화특성을 향상시키기 위한 이런 방법들은 재료의 용해에 많은 에너지가 소모되거나 재료의 준비과정이 복잡하고 후처리 등의 문제점을 가지고 있다.

한편, J. S. Benjamin 등을 중심으로 개발된 기계적합금화법(이하 M.A)은 원자들 사이의 간단한 혼합이나 상호확산반응에 의해 입자와 입자간의 접촉이 균일하게 되고 미세한 분산효과를 갖는 것으로 알려져 있으며 준평형 및 비평형상의 신금속의 제조에 다양하게 적용되고 있다.<sup>7-9)</sup> 또한 M.A는 연쇄적인 파쇄와 압접에 의해 합금원소를 균질하게 고용시킬 수 있고 입자의 나노 및 비정질화가 용이한 것으로 알려져 있다. Ivanov<sup>3)</sup>, Singh<sup>7)</sup>, Zaluski<sup>10)</sup>, Song<sup>11)</sup> 등은 이러한 M.A의 특성을 이용하여 Mg<sub>2</sub>Ni 합성공정의 최적화와 결정구조학적인 연구결과 및 수소화거동을 보고하였고, Orimo<sup>12)</sup>, Hout<sup>13)</sup> 등은 M.A과정 중에 수소를 가압하여 Mg<sub>2</sub>Ni 및 MgH<sub>2</sub>를 합성하여 수소와의 반응속도 개선 및 Nano-scale compounds의 형성과 비정질 구조로 인한 탈수소화 반응온도의 저하에 대한 연구결과를 발표하였다.

본 연구에서는 Mg<sub>2</sub>Ni 수소저장합금의 단점인 활성화처리의 어려움과 높은 수소

와의 반응온도 및 수소화특성을 향상시키기 위해서 고압의 수소를 인가한 M.A방법으로 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub>를 합성함으로써 초기활성화처리의 문제점과 탈수소화 반응온도의 개선을 꾀하고자 하였다. 또한 고가의 M.A원료인 분말을 지양하고 저가의 chips을 사용하여 경제성 있는 제조공정을 제안하였고 M.A공정의 제조변수에 따른 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub>의 수소화특성에 주목하여 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub> 결정구조의 나노 및 비정질화에 따른 반응속도론적인 개선여부를 파악코자 하였다.

## 2. 실험방법

Mg와 Ni chips을 제조하여 고압용 needle valve가 장착된 Jar에 balls과 함께 장입하고 20bars의 수소를 가압하여 M.A를 행하였다. Mg와 Ni의 비는 이원계 상태도의 중량비를 참고하여 45 : 55로 하였고 Mg+Ni chips의 무게는 3g으로 하였으며 Jar에 장입된 chips과 balls의 무게비를 1 : 66으로 변화를 주었다. Planetary ball mill을 사용하여 200 rpm의 회전속도로 12, 24, 48, 72, 96시간동안 합금화하였으며 M.A에 의해 얻어진 분말은 50 mech sieve를 사용하여 회수하였고 desiccator안에서 진공상태로 보관하였다.

M.A시간의 증가에 따른 시료의 결정구조 관찰은 Macscience Co.의 M18XHF-SRA로 XRD분석을 하였고 시료의 무게감소에 따른 중량변화를 측정하여 탈수소화 반응온도 및 M.A과정 중에 저장하게된 수소함유량을 SIMADZU Co.의 TGA-50을 사용하여 분석하였다. 이 때 Ar 가스를 30ml/min로 흘려주어 산소와의 반응을 억제하였다.

M.A에 의해 제조된 시료의 수소화 거동 특성은 고순도화학사(日)의 Mg<sub>2</sub>Ni 분말

(99.9%, molecular weight : 107.33)을 사용하여 보정을 행한 Sieverts형 Automatic P-C-T Measuring Systems을 사용하여 P-C-T 곡선을 측정하였다. Fig. 1은 측정장비의 개략도이다.

수소화 특성평가에 앞서 수소인가형 M.A에 의해 합성된 시료내의 수소를 제거하기 위해 시료를 reactor 내부에 넣고 진공을 유지하면서( $5 \times 10^{-2}$  torr) 전기로로 350°C 까지 가열하여 시료에 함유되어있던 수소 및 수분을 제거한 후 P-C-T 특성을 측정하였다. 이 때 reactor내부의 온도는 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 350°C로 변화시켜 실험하였다.

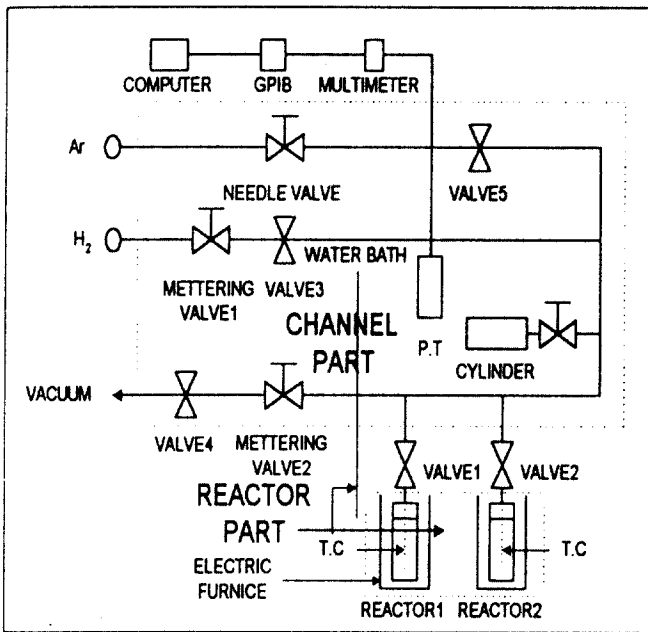


Fig. 1 Schematic diagram of Automatic P-C-T systems

### 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 M.A시간의 증가에 따른  $Mg_2NiH_x$  시료의 XRD 분석결과이다. M.A

시간이 증가함에 따라 Ni peak은 감소하면서  $Mg_2NiH_x$  peak은 상대적으로 증가함을 보였고 48시간 이상 합금화하면  $Mg_2NiH_x$ 의 형성이 본격화되는 것을 관찰할 수 있었다. 96시간 M.A를 한 경우  $Mg_2NiH_x$  분말은 입자의 나노결정 및 비정질화가 진행되었고 이는 장입비를 1 : 30으로 하여 M.A를 수행한 T. W. Hong 등의 연구결과<sup>14)</sup>와도 일치하였으며 TEM 분석결과 10nm 미만의 초미세 결정구조( $n-Mg_2Ni$ )와 비정질 ( $a-Mg_2Ni$ )의 복합구조임을 명시야상 및 SAD pattern halo 특성으로 확인하였다.

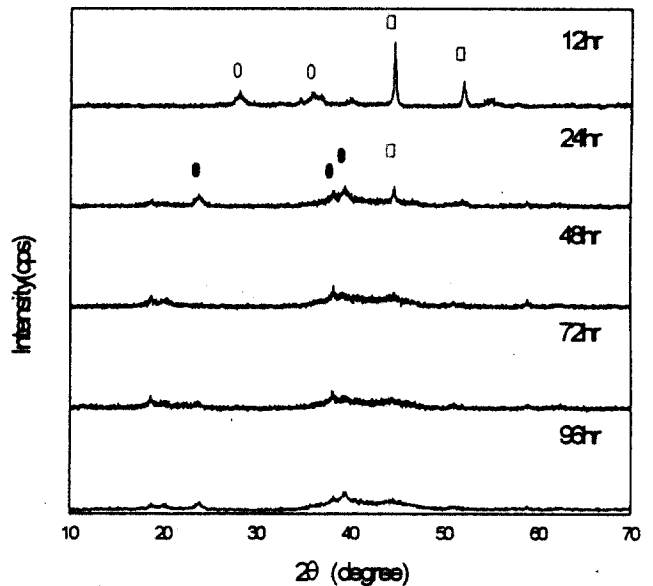


Fig. 2 XRD patterns of the  $Mg_2NiH_x$  with M.A time (●:  $Mg_2NiH_x$ , ○:  $MgH_x$ , □: Ni)

Fig. 3은 96시간 M.A한  $Mg_2NiH_x$ 의 TEM 사진이다. 따라서 합금화가 본격적으로 시작되는 48시간이상 M.A한 시료를 선택하여 P-C-T 특성을 측정하였으며 M.A시간증가에 대한 Plateau 특성을 고려한 엔탈피의 변화 및 수소화거동에 대해 고찰하였다.

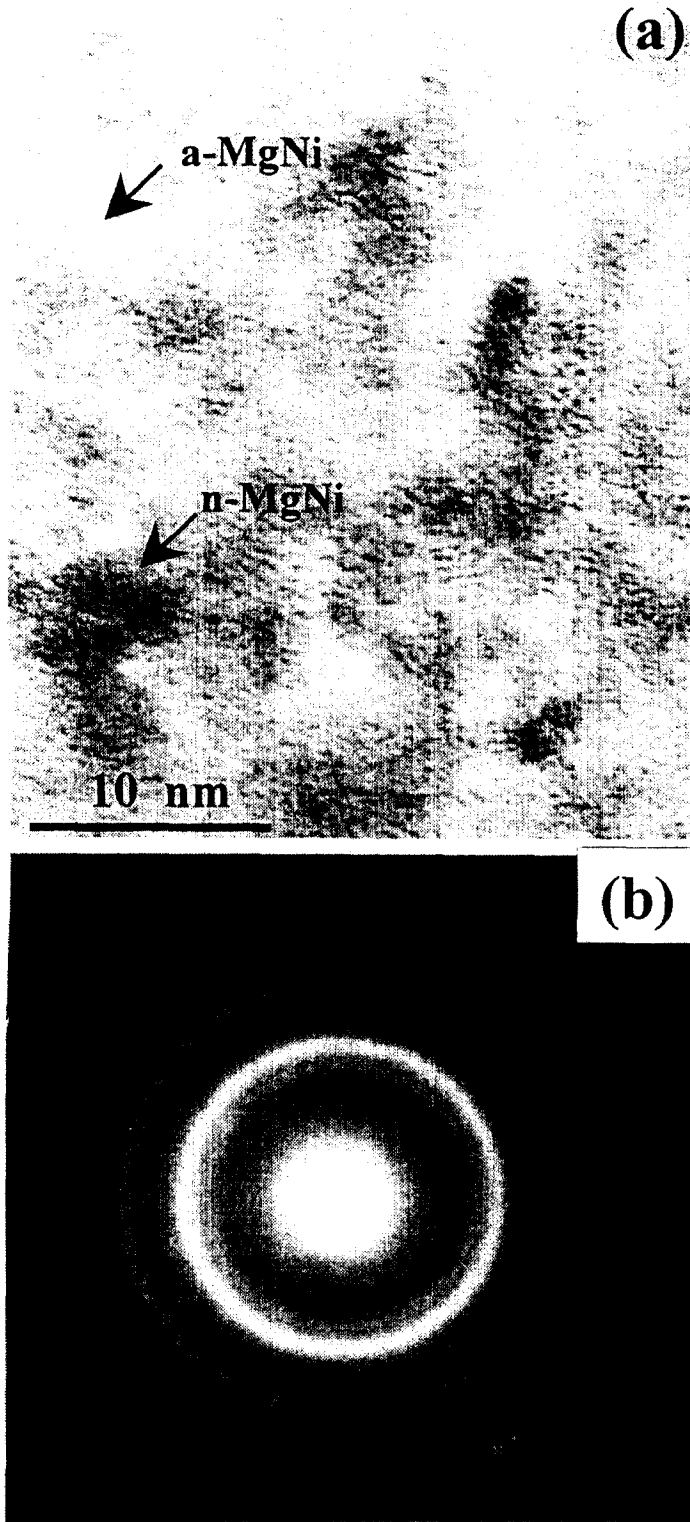


Fig. 3 (a) TEM bright field image and (b) selected area diffraction pattern of the 96hr mechanical alloyed particles

Fig. 4는 Automatic P-C-T 장비보정을 위하여 사용한 고순도화학사의  $Mg_2Ni$ 의 P-C-T 결과와 미세조직을 나타낸 것이다.  $250^\circ C$ 에서 최대 수소저장량은 3.80 wt%였고 유효수소저장량은 2.44 wt%로 나타났는데  $Mg_2Ni$ 의 이론 수소저장량<sup>4)</sup>으로 알려져 있는 3.60 wt%보다 많은 저장량을 나타낸 것은 Fig. 5의 (b)에서 나타낸 바와 같이 재료의 순도 및 균질화 정도의 차이에 기인하는 것으로 생각된다. 한편, 유효 수소저장량이란 상온에서 가역적으로 흡수, 방출할 수 있는 수소저장량을 말하지만 본 연구에서는  $Mg_2Ni$ 가 고온에서 반응을 하므로 수소압력을 약 45기압에서 0.03기압으로 감소시킬 때 각각의 온도에 대한 수소저장량으로 정의하였다. 평형압력은 수소 저장시 약 1.6기압, 수소 방출시 약 0.6기압으로 이상적인 평탄성을 보였다. 수소의 저장과 방출시 두 개의 평형압력을 보인 것은 분말 중의 잔류 Mg와  $H_2$ 의 반응에 의한  $MgH_2$ 의 형성과 분해가 낮은 1차 평형압력으로 나타나기 때문이다. 조직사진은 입계에서의  $Mg_2Ni$ 상 및 전반적으로 분포된  $MgNi_2$ 상이 관찰되었고 합성이 되지 않은 Ni상이 부분적으로 다량 관찰되어 잔류 Mg에 의한 수소저장량의 증가를 보인 것으로 판단된다.

Fig. 5은  $Mg_2NiH_x$  분말에 대한 TG 분석 결과로써 20bars의 수소분위기에서 M.A과정 중에 합성된  $Mg_2NiH_x$  분말의 흡수된 수소량과 탈수소화 반응온도를 나타냈으며 탈수소화반응이 일어난 후 Ar 분위기에서도 미반응 Mg의 산화반응으로 무게증가가 관찰되었다. M.A과정 중에 흡수한 수소량이 가장 많은 것은 24시간 합금화한 경우로 탈수소화에 다른 무게의 변화가 3.30 wt%로 나타났고 합금화가 본격적으로 시작되는 48시간 M.A한 시료는 3.12 wt%의 무게변화를 보여 이전의 24시간 M.A한 시료보다 흡수된 수소량이 감소하였다. 이후 72, 96시간

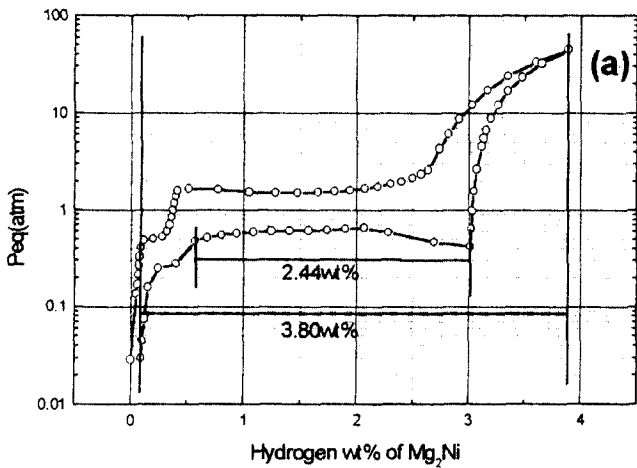


Fig. 4 (a) Result of P-C-T curve at 250°C (b) Optical microstructure of Kosundo's Mg<sub>2</sub>Ni

M.A한 분말의 흡수된 수소량도 감소하였는데 이는 입자의 나노결정 및 비정질화에 의한 영향으로 판단된다.<sup>12)</sup>

한편, Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub>의 TG분석결과 탈수소화 반응온도는 24시간 M.A를 한 경우가 가장 낮은 180°C 부근에서 시작하였지만 대부분의 경우 200°C 부근에서 탈수소화 반응을 하는 것으로 관찰되었다. Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub>가 약 250°C에서 탈수소화반응을 하는 L. Zaluski<sup>4)</sup> 등의 최근의 연구결과와 비교하여 보면 탈수소화 반응온도가 상당히 개선되었음을 알

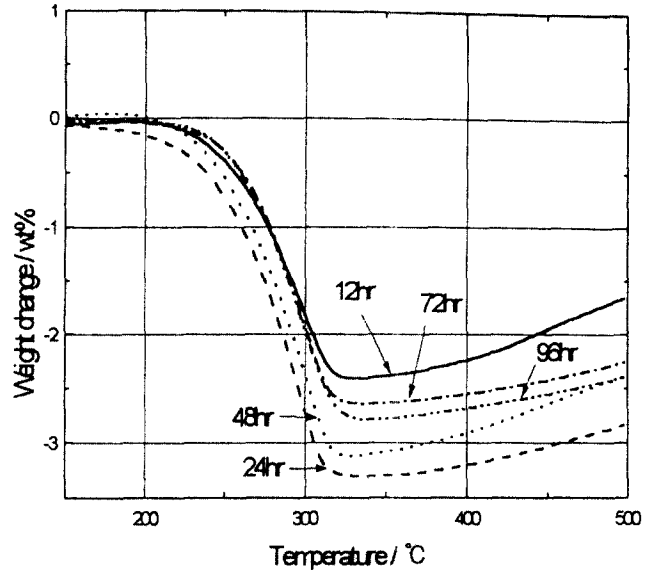


Fig. 5 TGA curves of the Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub> with M.A time

수 있었고 이와 같이 탈수소화 반응온도가 낮아진 것은 Planetary ball mill내에서 합금화시킴으로써 Mg<sub>2</sub>Ni의 수소화 반응속도가 향상되고<sup>7)</sup> 미반응 Ni가 Mg<sub>2</sub>Ni의 수소화 반응에 촉매역할을 하기 때문인 것으로 판단된다.<sup>13)</sup> 또한 탈수소화 반응이 일어난 후 산화반응에 의한 무게증가에 있어서 72시간 및 96시간 M.A한 분말의 경우 산화에 의한 무게증가비가 감소한 것은 보다 균일한 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub> 분말의 합성에 의한 잔류 Mg의 감소에 기인한 결과로 판단된다.

Fig. 6의 (a)와 (b)는 각각 48시간 M.A한 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub> 분말의 수소저장과 방출시의 P-C-T 특성을 나타낸 것이고 (c)는 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub> P-C-T 곡선에서 온도에 따른 평형압력을 각각 구하여 Van't Hoff line을 나타낸 것이다. 가장 많은 수소저장량은 350°C의 P-C-T 곡선에서 2.59 wt%였으나 수소저장과 방출시 높은 평형압력과 평탄성의 저하 등이 문제점으로 나타났다. 300°C에서의 P-C-T 곡선 측정결과는 2.22 wt%의 최

대수소저장량과 2기압 내외의 양호한 평형 압력 등 우수한 특성을 나타냈으나 수소 저장시 평형압력이 다소 높고 sloping을 보였으며 기본적으로 반응온도가 높다는 문제점이 있었다. 250°C의 경우는 수소방출시 평형압력이 0.5기압으로 다소 낮았지만 2.17 wt%로 수소저장량과 수소의 저장과 방출시 우수한 평탄성을 보였다. 또한 고순도화학사의 Mg<sub>2</sub>Ni 분말의 P-C-T 곡선에서 측정된 낮은 1차 평형압력은 관찰되지 않아 M.A시 MgH<sub>2</sub>의 합성이 극히 적었음을 알 수 있었다. TG 분석에 의해 탈수소화 반응온도로 측정된 200°C에서 P-C-T 특성을 측정한 결과 기존의 수소화 반응온도보다 낮은 온도임에도 불구하고 수소저장량이나 평탄성 등 수소화거동을 나타냈으나 수소를 방출하는 낮은 평형압력 및 hysteresis가 심해 개선해야 할 문제점으로 생각된다. 수소저장시 1기압 부근에서 평형압력을 보였지만 수소방출시 필요한 열용량이 적어 평형압력이 없는 특성과 상당량의 수소가 잔류하는 현상을 보인 150°C에서의 P-C-T 특성은 수소화 반응을 하기에는 문제점이 많아 개선의 여지를 보였다. Fig. 6의 (c)에서는 ln Peq와 1/T 사이에 지수함수적인 관계가 성립했으며 수소의 저장시의 엔탈피가 방출시의 엔탈피와 차이를 크게 보여 심한 hysteresis차이로 나타났다.

Fig. 7의 (a)와 (b)는 각각 72시간 M.A한 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub> 분말의 수소저장과 방출시의 P-C-T 특성을 나타낸 것이고 (c)는 이에 대한 Van't Hoff line을 나타낸 것이다. 350°C의 P-C-T 특성은 수소 저장시 평형압력을 보이지 않았으며 수소 방출시에만 평형압력을 보였다. 반면, 300°C에서의 P-C-T 특성은 고온이라는 점을 제외하고는 많은 수소저장량과 양호한 평형압력 및 우수한 평탄성 등 주목할만한 수소화 거동특성을 보였다. 2.50 wt%의 가장 많은 수소저장량

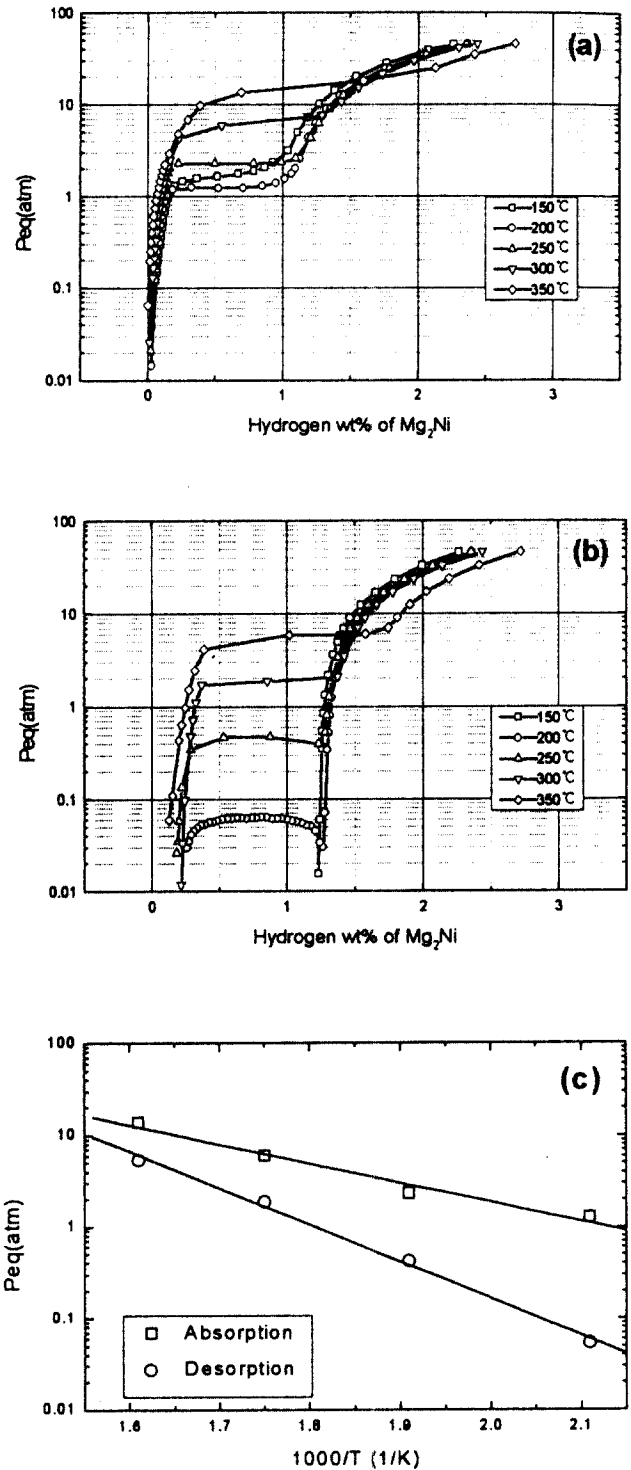


Fig. 6 P-C-T profiles of the Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub> after 48 hr M.A at several temperatures 150, 200, 250, 300, and 350°C  
 (a) Absorption curves (b) Desorption curves (c) Van't Hoff plots

을 보인 250°C에서의 P-C-T 곡선이 비교적 우수한 평탄성을 보였지만 여전히 방출시 다소 낮은 평형압력을 보였다. 또한 48시간 M.A한 분말의 P-C-T 측정결과와 비교하면, 평형압력에서의 수소 방출량, 즉 유효수소저장량이 약 1.0 wt%에서 1.3 wt%로 증가했음을 알 수 있었다. 이것은 M.A에 의한 입자미세화와 나노구조 및 원자들끼리의 상호확산이 보다 용이해져 균질한 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub> 분말이 합성되기 때문으로 판단된다.<sup>6)</sup> (c)의 Van't Hoff 곡선에서의 수소 저장시 엔탈피 값은 기존 문헌에서의 -64 kJ/mol H<sub>2</sub>보다 적은 -41 kJ/mol H<sub>2</sub>의 값을 나타냈다. 이는 M.A에 의한 합성으로 수소화물 생성이 보다 원활해지고 수소와의 반응속도가 증가됨으로써 평형압력 및 수소화물의 분해온도를 저하시키는 결과를 나타냈다. 이것은 TG 결과에서의 탈수소화 반응온도가 200°C 부근에서 시작하고 250°C에서의 P-C-T 곡선 측정에서 0.5기압의 다소 낮은 평형압력을 보인 것과 일치되는 결과로 나타났다.

Fig. 8의 (a)와 (b)는 각각 96시간 M.A한 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub> 분말의 수소저장과 방출시의 P-C-T 특성을 나타낸 것이고 (c)는 이에 대한 Van't Hoff line을 나타낸 것이다. 앞서의 48, 72시간 M.A한 분말의 P-C-T 곡선 측정결과에 비해 상당히 수소저장량이 증가하였고 350°C의 P-C-T 측정에서 수소 저장시에도 평형압력을 가진 특성을 보였으며 특히 300°C의 경우는 최대 수소저장량이 3.68 wt%로 Fig. 5에서의 고순도화학사의 Mg<sub>2</sub>Ni의 최대 수소저장량에 근접한 값을 보였다. 300°C의 P-C-T 측정의 경우 수소저장과 방출의 평형압력이 1~10기압으로 사용하기에 적당한 압력으로 sloping이 개선된 우수한 평탄성을 보였고 유효 수소저장량도 2.38 wt%로 상당히 많은 양의 수소를 방출하는 특성을 보였다. 다만 수소저장량 및 평탄성 등 우수한 특성의 저하없이 온도를 낮

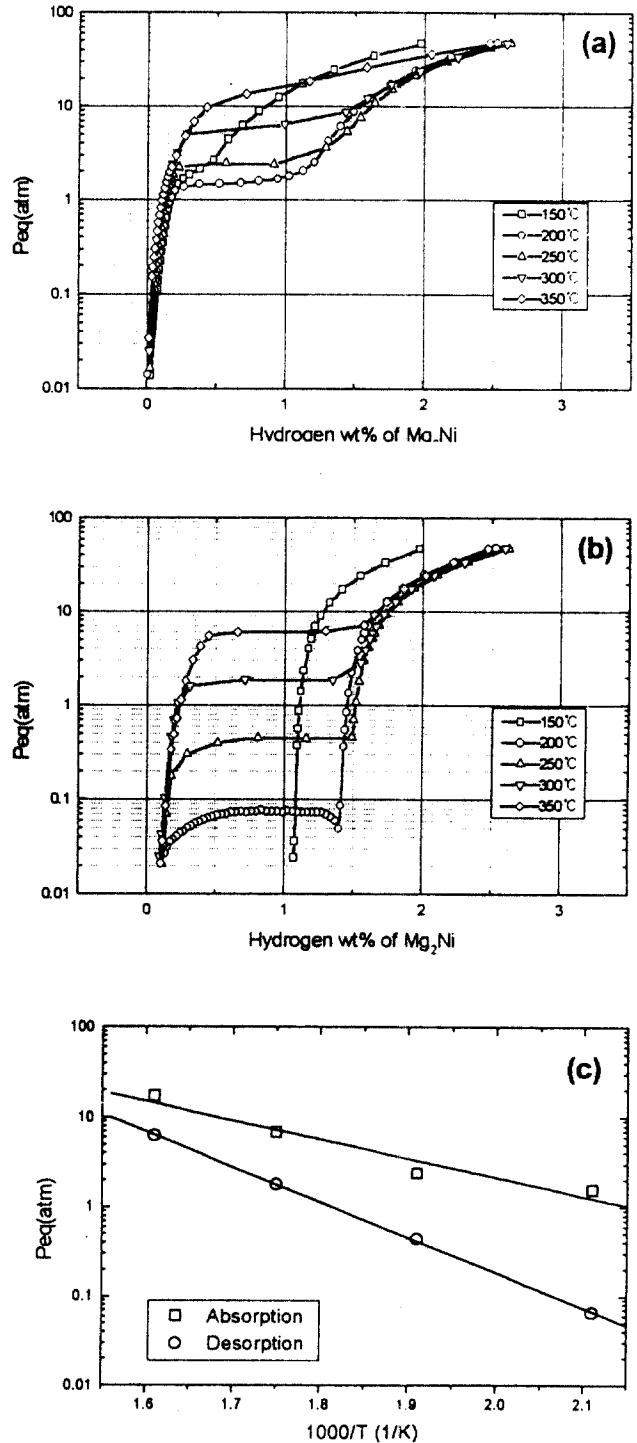


Fig. 7 P-C-T profiles of the Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub> after 72 hr M.A at several temperatures 150, 200, 250, 300, and 350°C  
(a) Absorption curves (b) Desorption curves (c) Van't Hoff plots

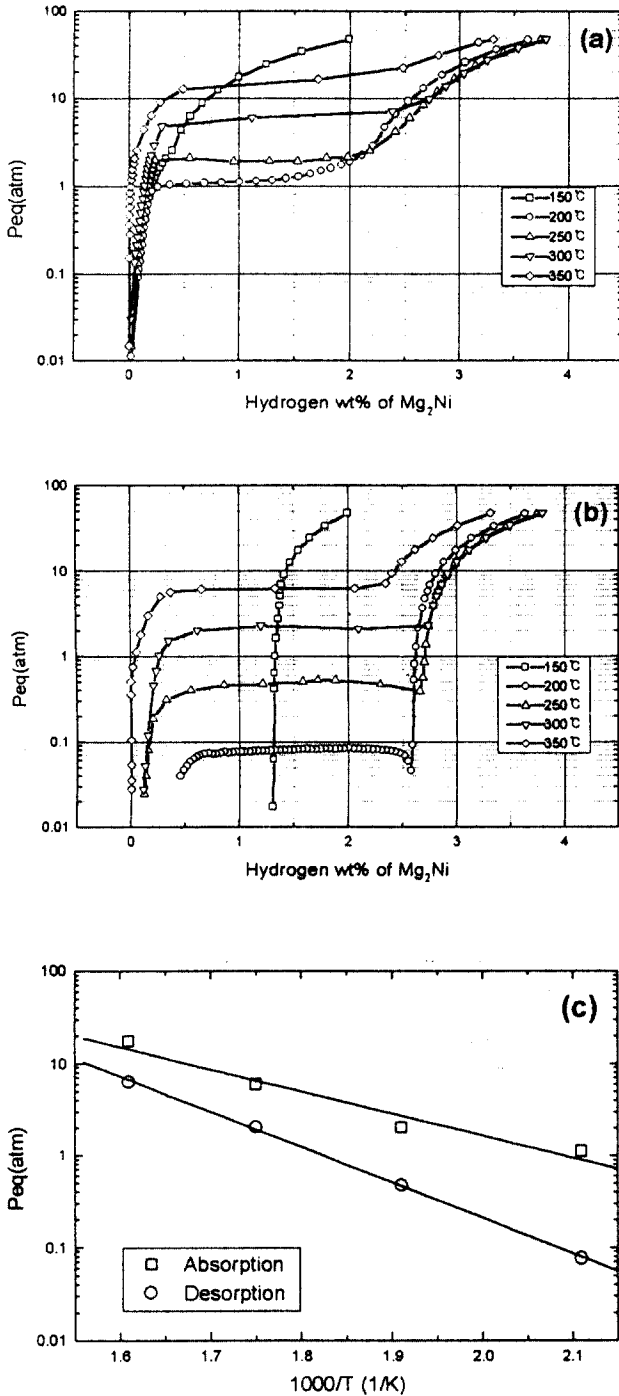


Fig. 8 P-C-T profiles of the  $Mg_2NiH_x$  after 96 hr M.A at several temperatures 150, 200, 250, 300, and 350°C  
 (a) Absorption curves (b) Desorption curves (c) Van't Hoff plots

추는 연구가 필요하며 3.62 wt%의 최대 수소저장량과 2.33 wt%의 유효 수소저장량 및 우수한 평탄성 등을 보인 250°C의 P-C-T 측정의 경우도 첨가원소 또는 원소치환에 의해 수소가 침입되는 침입형 자리를 작게 변화시켜 평형압력을 상승시킴으로써 문제점을 개선할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 200°C의 P-C-T 측정에서도 수소의 저장과 방출 및 평탄성 등 수소화거동을 나타냈으나 수소방출시 낮은 평형압력과 느린 수소와의 반응속도 및 hysteresis에 의한 에너지 손실이 심해 개선해야 할 문제점을 보였다. 150°C의 경우는 여전히 수소를 저장, 방출하는데 필요한 열용량이 적어 평형압력이 없고 수소가 방출되지 않는 특성을 보여 수소화거동을 하는 온도로는 적합하지 않았다.

Table 1에서 수소저장과 방출시 M.A시간에 따른 엔탈피와 엔트로피 변화를 나타내었다. P-C-T 측정온도가 저온에서 고온으로 갈수록 또는 M.A시간이 증가함에 따라 수소의 저장과 방출시 엔탈피 차가 감소하여 hysteresis폭을 감소시켰으며 이는 M.A에 의한 입자미세화와 나노구조의 형성으로 원자들의 보다 용이한 확산에 기인한 것으로 판단된다.

본 실험에서는 고가의 원료분말이 아닌 경제적인 chips을 사용하여 M.A에 의한 분말을 합성함으로써 기존 문헌의  $Mg_2Ni$ 나 고순도화학사의  $Mg_2Ni$  분말의 분석결과와 비교하여 우수한 특성의  $Mg_2NiH_x$  수소저장 합금을 합성할 수 있었고 M.A에 의한 입자미세화에 의한 나노결정구조의 형성과 엔탈피의 감소로 96시간 M.A한 분말의 경우 상당히 우수한 특성의 수소화거동을 나타내었다. 앞으로 계속되는 연구를 통하여 최대 수소저장량 및 유효 수소저장량의 감소없이 수소의 저장과 방출온도를 낮추고 동시에 평형압력을 1기압 내외로 유지하고 hysteresis를 감소시켜 보다 우수한 특성의



합금을 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

#### 4. 결론

수소인가형 M.A에 의해 합성된  $Mg_2NiH_x$  분말에 대해 수소화 거동특성을 분석한 결과 M.A공정이  $Mg_2NiH_x$ 에 미치는 영향에 대해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. M.A시간이 증가함에 따라  $Mg_2NiH_x$ 의 합금화가 활발하게 진행되었고 비교적 균질한  $Mg_2NiH_x$  합성은 48시간 이상 M.A를 필요로 하였다. TEM 확인결과, 96시간 M.A를 할 경우 입자의 나노화 및 비정질화가 이루어졌다.
2. M.A에 의해 합성된  $Mg_2NiH_x$  분말은 수소화물 생성반응열의 감소로 인해 탈수소화 반응온도가  $200^\circ C$  부근으로 개선되었으나 동일조건에서의 P-C-T 측정결과에서 큰 폭의 hysteresis 및 낮은 평형압력 등의 문제점을 나타냈다.
3.  $Mg_2NiH_x$  분말은 여러 차례의 활성화처리 과정을 거치지 않고 쉽게 수소를 저장, 방출하였고 P-C-T 측정결과 96시간 M.A한 분말의 경우가  $250^\circ C$  및  $300^\circ C$ 에서 상당히 우수한 수소화 거동특성을 보였고 수소의 저장과 방출시의 hysteresis를 감소시켰다.
4. 96시간 M.A에 의해 합성된 분말은 입자의 미세화에 따른 나노결정과 비정질의 복합구조 및 원자사이의 빠른 상호확산에 의한 균질한  $Mg_2NiH_x$ 의 형성으로 최대 수소저장량과 유효 수소저장량이 크고 hysteresis가 작으며 평탄성이 우수한 특성을 나타냈으나  $300^\circ C$ 라는 높은 반응온도 및  $250^\circ C$ 에서의 수소 방출시 다소 낮은 평형압력 등이 개선해야 할 문제점으로 나타났다.

#### 참고문헌

- 1) J. J. Reilly, R. H. Wiswall : Jr. Inorg. Chim., 7 (1968) 2254
- 2) M. H. Mintz, Z. Gavra, G. Kimmel : J. Less-Common Met. 74 (1980) 263
- 3) E. Ivanov, I. Konstanchuk, A. Stepanov, V. Boldyrev : J. Less-Common Met., 131 (1987) 25
- 4) L. Zaluski, A. Zaluska, P. Tessier, J. O. Strom-Olsen : J. Alloys Comp., 217 (1995) 295
- 5) F. G. Eisenberg, D. A. Zagnoli, J. J. Sheridan III : J. Less-Common Met., 74 (1980) 323
- 6) A. K. Singh, O. N. Srivastava : J. Alloys Comp., 227 (1995) 63
- 7) M. Y. Song, E. Ivanov, B. Darriet, M. Pezat, P. Hagenmueller : Int. J. Hydrogen Energy, 10 (1985) 169
- 8) J. S. Benjamin, T. E. Volin : Metall. Trans., 5 (1974) 1929
- 9) J. S. Benjamin : Mat. Sci. Forum, Vols 88-90 (1992) 1
- 10) L. Zaluski, A. Zaluska, J. O. Strom-Olsen : J. Alloys Comp., 217 (1995) 245
- 11) M. Y. Song, D. S. Ahn, H. R. Park : Met. & Mater., Vol. 3, No. 1 (1997) 26
- 12) S. Orimo, H. Fujii : J. of Alloys Comp., 232 (1996) L17
- 13) J. Hout, E. Akiba, T. Takada : J. Alloys Comp., 232 (1995) 815
- 14) T. W. Hong, J. W. Lim, S. K. Kim, Y. J. Kim, H. S. Park : J. Kor. Inst. of Met. & Mater., Vol. 37, No. 3 (1999) 369