

교반관법에 의한 Mg 기지 수소저장합금의 대량제조와 반복적 수소화 반응에 따른 수소화 특성 및 열화특성 평가

하 원·, 이성곤·, 흥태환·, 김영직··

*성균관대학교대학원, **성균관대학교 신소재공학과

Mass Production of Mg based Hydrogen Absorbing Alloys and Evaluation of Hydrogenation and Degradation Properties by Hydriding/Dehydriding Cyclic Test

Won Ha·, Sung Gon Lee·, Tae Whan Hong· and Young Jig Kim··

*Grad. School of Sunkkyunkwan Univ.

**Dept. of Advanced Materials Engineering, Sungkyunkwan Univ.
300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi-do, 440-746, Korea

ABSTRACT

Hydrogenation properties of Mg-Ni and Mg-Ti-Ni alloys were investigated by Pressure-Composition Isotherm (PCI) test. Those alloys were fabricated by a new alloying method, Rotation-Cylinder Method (RCM). The as-cast microstructure of Mg-10 mass% Ni alloy consists of an island-like hydride forming α -Mg phase and the eutectic structure.

After 350 cyclic tests, Mg-10 mass % Ni alloy was pulverized into fine particles of 100 nm. The fine particles, which have a large specific surface area, are highly reactive with hydrogen. However, extreme pulverization can separate Mg from Mg₂Ni in the eutectic structure, so Mg₂Ni of the eutectic structure cannot behave as a dissociated hydrogen supplier.

주요기술용어 : Mass production(대량생산), Mg-Ni, Mg-Ti-Ni, Hydrogen absorbing alloy (수소저장합금), Degradation(열화)

1. 서 론

신 대체에너지로 각광받고 있는 수소에너지를 효율적이고 안전하게 저장할 수 있는 매체로서

수소저장합금에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다. 마그네슘은 실용적으로 사용이 가능한 수소저장합금 중 가장 많은 수소를 저장하고, 가격이 저렴하며, 비중이 $1.74\text{g}/\text{cm}^3$ 로 낮아 수소를

원료로 하는 원동기관에 적합한 재료로 받아들여지고 있다¹⁾. 마그네슘을 기지로 한 수소저장합금에 대한 연구는 Reilly등의 연구²⁾를 시초로 하여 마그네슘의 높은 수소 저장량을 유지하면서 느린 수소화 반응, 높은 탈수소화 온도 등을 개선하기 위해 합금설계, 공정제어 등을 중심으로 이루어지고 있고, 어느 정도 가시적인 결과도 보고되고 있다. 합금 설계적 측면에서는 수소화 반응특성의 향상에는 기여하지만 수소저장량의 감소를 초래하는 Ni의 첨가량을 줄이는 방향으로 연구가 진행되고 있다. Song 등³⁾은 기계적 합금화법을 이용하여 Ni를 10 mass% 정도만 첨가하여도 양호한 수소화 거동을 보인다고 보고한 바 있다. Friedlmeier 등⁴⁾은 Ni의 첨가량을 13-55%로, Yang 등⁵⁾은 0-45%로 변화시켜 그 수소화 특성을 고찰하여, 350°C에서 5.8 mass% H₂, 305°C에서 4.8 mass% H₂의 우수한 수소저장량을 각각 보고하였다. 공정 제어적 측면에서는 우수한 수소화 특성을 가지는 수소저장합금의 대량 생산을 위해 연소합성법⁶⁾, melt-spinning⁴⁾, induction melting⁷⁾등의 다양한 공정이 시도되고 있다. 그러나, 대기 중에서 대량생산이 가능한 공정에 대한 연구는 미비한 실정이다.

현재 수소저장합금의 제조에 있어서 가장 널리 이용되는 방법은 기계적 합금화법 (Mechanical Alloying)이다. 기계적 합금화법은 제조시간, 합금화 분위기, BPR(Ball to Powder Ratio)등 공정변수의 변화에 의해 나노 또는 비정질 결정구조에 기인한 우수한 수소화특성을 갖는 재료의 제조가 가능하다. 또한, 마그네슘과 같이 액체상태에서 대단히 활성인 금속을 고체 상태에서 합금화시킬 수 있다는 장점이 있다. 그러나, 기계적 합금화법에 사용되는 원료는 분말상으로 고가이며, 합금화에 장시간이 필요한 반면 생산량은 적고, 제조된 분말은 합금화공정 중 Ball에 의해 심한 응력을 받아 반복적인 수소화/탈수소화 반응시 불안정한 단점이 있다⁸⁾.

본 연구에서는 합금설계적 측면에서 수소 해리반응의 촉매원소로서 거동하는 Ni의 첨가량을

최소화하여 마그네슘의 수소저장량을 유지하면서, 공정제어를 통해 Ni의 수소해리반응을 극대화 시켜 수소화 반응특성을 최대화하였다. 동시에 대량생산이 가능한 교반관법을 적용하여 시료를 제조하고 그 수소화 특성 및 열화특성을 평가하였다. 또한, 높은 수소저장량과 낮은 수소화 반응온도를 나타내는 TiFe에 착안하여 Ti를 Mg-Ni 수소저장합금에 첨가하고 그 수소화 특성을 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 교반관법

비중이 8.9 g/cm³로 Mg보다 5배 이상 높고 융점이 1453°C로 높은 Ni를 Mg와 합금화시키기 위해 대기 중에서의 입자강화 금속기지 복합재료 제조법으로 제안되어 전 교반관법을 적용시켰다. 교반관법은 단시간 내에 강력한 교반력을 용탕에 가함으로써 기화로 인한 Mg의 합금화 공정 중 손실을 줄여 목적조성에 맞는 합금의 제조가 가능하며, 융점이 높은 Ni의 빠른 합금화가 가능하다. Fig. 1에 교반관 회전시 용탕표면의 형상을 나타내었다. 교반관이 회전하면서 중력과 원심력의 합력방향으로 힘이 작용하여 강력한 교반력 하에서도 U자 형태의 안정한 용탕

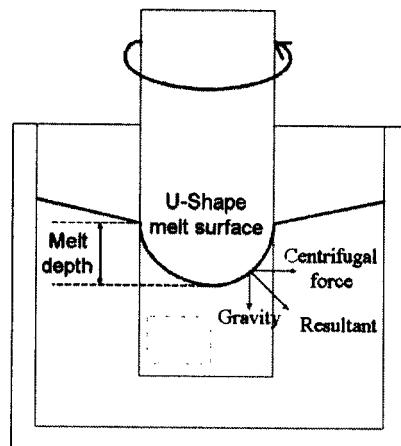


Fig. 1. A U shaped melt surface.

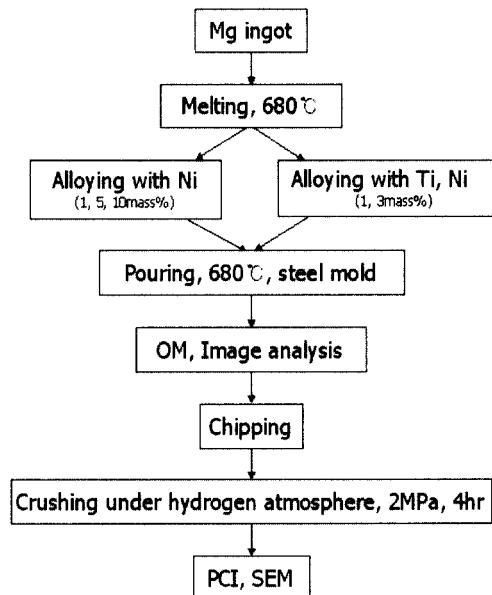


Fig. 2. Flow chart of the experimental procedure.

표면을 형성한다. 이로 인하여 활성금속인 Mg의 발화를 방지하고 단시간 안에 강화상이 고르게 분산된 건전한 복합재료의 제조가 가능한 것으로 보고되고 있는 공정이다⁹⁾.

2.2 시료의 제조

본 연구에서의 실험과정을 Fig. 2에 나타내었으며 구체적인 시료제조조건은 다음과 같다. XUZHOU CHANGHONG MAGNESIUM Co. LTD에서 제조한 순도 99.93%의 Mg 잉고트와 INCO. Co. LTD의 순도 99.92% Ni 잉고트, sponge Ti를 원재료로서 사용하였다. 첨가된 Ni는 고가의 분말사용을 지양하면서 용탕과의 접촉 면적을 최대화하여 빠른 합금화를 도모하기 위해 범용 드릴링 머신을 사용하여 절삭유를 배제한 상태에서 Fig. 3과 같은 형상의 chips로 가공하였다. 넓은 표면적을 가진 sponge Ti는 별도의 가공 없이 합금화에 사용하였다. 약 850g의 Mg를 SF₆+CO₂ 혼합가스 분위기의 전기로 내에서 주철제 도가니를 이용하여 680°C로 승온하여 용융시킨 후 Fig. 4의 장치를 교반관이 용탕 직상

Fig. 3. Ni chips.

- (1) motor (2) Ni or Ti chips
- (3) controller (4) rpm sensor
- (5) SF₆+CO₂ gas (6) stirrer
- (7) rotation-cylinder
- (8) electric resistance furnace
- (9) crucible

Fig. 4. Schematic illustration of rotation-cylinder apparatus.

까지 오도록 하강하여 용탕과의 반응을 최소화하고자 3분간 예열하였다.

이후 Fig. 5과 같은 조건으로 교반관을 삽입하여 용탕을 교반시킨다. 교반관은 회전시 강한 교반 하에서도 넓고 안정한 U자형의 용탕표면을 유지

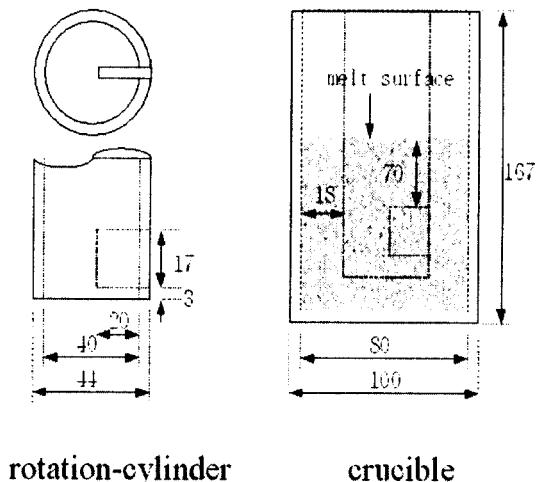


Fig. 5. Schematic illustration of rotation-cylinder and crucible.

하여 혼입된 Ni 및 Ti의 빠른 합금화와 용탕표면의 난류형성에 의한 기포혼입 방지, 활성금속인 Mg의 발화 방지가 가능하다. 교반관의 회전속도는 안정한 용탕표면 및 Ni, Ti의 빠른 합금화를 고려하여 800 rpm으로 고정하였다. Ni와 Ti는 첨가시 용탕과의 온도차를 최소화하기 위해 270 °C로 예열하였으며, 교반관을 통해 분당 4g의 속도로 첨가하였다. Mg-Ni 합금의 경우 첨가된 Ni의 양은 1, 5, 10 mass%로 변화시켰다. Mg-Ti-Ni의 경우 첨가된 Ti 및 Ni의 양을 1:1비율로서, 총 첨가량이 3, 5 mass%가 되도록 합금화하였다. 소정의 Ni 및 Ti-Ni첨가가 완료된 후 직경 32 mm, 높이 220 mm의 금형에 중력 주조하였다.

2.3 시료의 상분석

제조된 시료는 광학현미경으로 관찰 후 Image-Pro[®] PLUS (Media Cybernetics.)를 사용하여 image analysis를 행하였다. 그리고 수소화 특성 평가를 위해 파쇄공정을 행한 후 분말화된 시료는 Macscience사의 M18XHF-SRA XRD를 이용하여 상분석을 실시하였다. 분석 조건으로 target은 1.5405 Å의 CuKα, 조사 범

위는 10~70°, 조사속도는 10 deg/min. 이었다.

2.4 수소화특성 및 열화거동 평가

수소화특성 평가는 Automatic sievert type의 static device를 사용하였다. 측정시 시료의 무게는 1.0~1.5g, 본 측정에 앞서 활성화처리로는 350 °C에서 10회의 수소화/탈수소화반응을 반복하였다. 반복적 수소화 반응에 따른 합금의 열화거동은 Mg-10 mass% Ni 합금에 대하여 350°C에서 350회의 수소화/탈수소화 반응에 따른 수소화 특성의 변화를 관찰하였다. 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy)으로 시료의 형상변화를 관찰하였다. 실험에 사용한 수소는 extrinsic degradation의 영향을 최소화 하기 위해 99.999%의 초고순도수소 ($O_2: <1.0\text{ppm}$, $H_2O: <1.0\text{ppm}$, $CO_2: 0.1\text{ppm}$, $THC: <0.1\text{ppm}$)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Mg-Ni 및 Mg-Ti-Ni 합금의 미세 조직 및 상분석

Fig. 6은 Mg 잉고트 (a), Mg-1 mass% Ni (b), Mg-5 mass% Ni (c), Mg-10 mass% Ni (d), Mg-1 mass% (Ti-Ni) (e), Mg-3 mass% (Ti-Ni) (f)의 조직사진이다. Image-Pro PLUS를 이용한 image analysis 결과 Mg-Ni 합금의 경우, Ni첨가량이 1, 5, 10 mass%로 증가할수록 공정영역의 분율이 19.96, 30.45, 47.58%로 증가함을 확인할 수 있었다. Mg의 MgH_2 형성에 있어서 촉매거동을 하는 것으로 알려진 Mg_2Ni 가 Mg와 lamellar structure를 이루는 공정영역이 증가함으로써 Mg_2Ni 에 의해 해리된 수소원자가 보다 쉽게 Mg와 MgH_2 를 형성할 수 있음을 예상할 수 있다. Mg-Ni 합금의 경우 Ni 첨가량의 증가에 따라 초기 Mg의 평균입경이 감소하는 경향을 보였으나, Mg-Ti-Ni 합금의 경우 Ti와 Ni의 첨가에 따라 Mg의 평균입경에 큰 변화가 없

음을 관찰할 수 있었다. 전체적인 조직의 차이가 크지 않아 Mg-Ni 합금과 달리 조직적 차이에 따른 수소화 특성의 변화는 크지 않을 것으로 사려 된다.

3.2 Mg-(1, 5, 10mass%) Ni 합금의 수소화 특성

Fig. 7, 8 및 9의 (a), (b)는 250, 300, 350°C에서 PCI 측정을 통한 Mg-1 mass% Ni, Mg-5 mass% Ni, Mg-10 mass% Ni 합금의 수소화/탈수소화 특성평가 결과이다. 350°C에서 측정된 각 합금의 최대 수소저장량은 약 4.5, 6, 6.3 mass%로 측정되어 Ni 첨가량의 증가에 따른 수소저장량의 상승을 확인할 수 있었다. 1 mass% Ni가 첨가된 시료의 경우 수소 해리반응의 촉매 원소인 Ni 양이 부족하여 수소 해리반응에 고압이 요구되고 수소 해리반응 및 확산통로의 역할을 하는 Mg_2Ni 가 부족하여 주된 수소화물형성상인 α 상까지 해리된 수소원자를 원활히 공급해 주지 못하여 plateau의 기울기가 급하거나(300, 350

Fig. 6. Microstructure of as - cast specimens, (a) Mg ingot, (b) Mg-1 mass% Ni alloy, (c) Mg - 5 mass% Ni alloy, (d) Mg-10 mass% Ni alloy, (e) Mg-1 mass% (Ti-Ni) and (f) Mg-3 mass% (Ti-Ni).

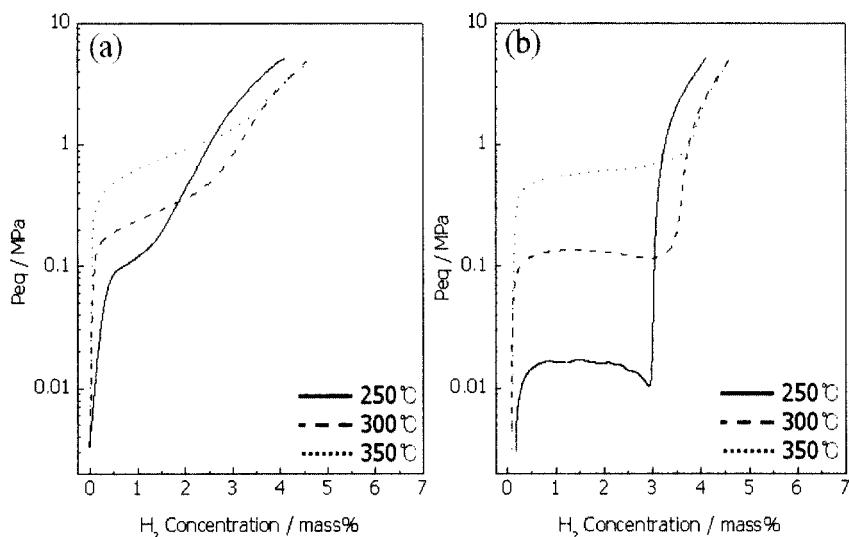


Fig. 7. PCI profiles of Mg - 1 mass% Ni specimen (a) hydriding, (b) dehydriding

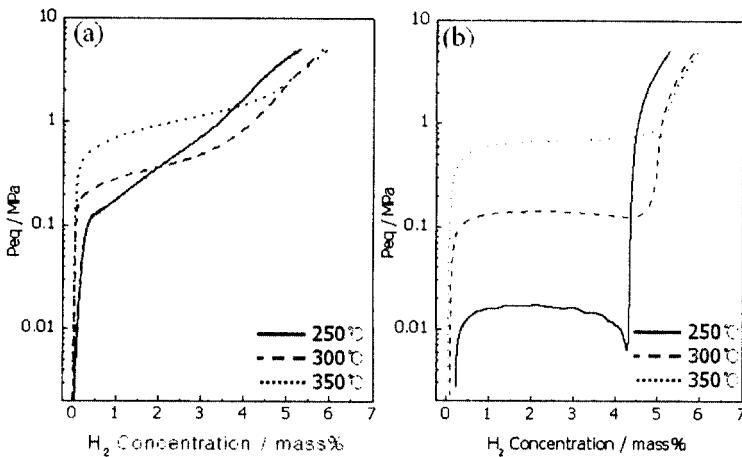


Fig. 8. PCI profiles of Mg - 5 mass % Ni specimen (a) hydriding, (b) dehydriding.

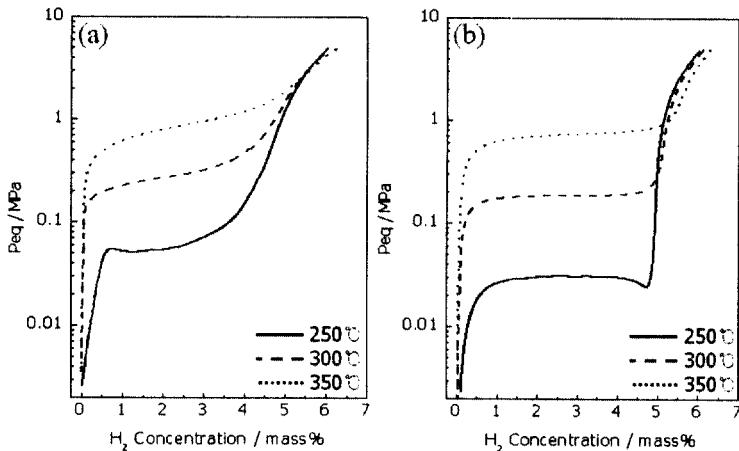


Fig. 9. PCI profiles of Mg - 10 mass% Ni specimen (a) hydriding, (b) dehydriding.

℃) plateau가 관찰되지 않았다 (250°C). 수소해리반응의 측면 역할을 하는 Ni 첨가량 증가에 따라 5 mass% Ni와 10 mass% Ni가 첨가된 시료의 경우 약 4 mass%에 달하는 높은 가역용량을 나타내고 수소화 평형압력이 감소하였다. 그리고, plateau 기울기가 감소함으로써 수소화 반응이 보다 원활히 진행되었음을 확인할 수 있다. 즉, α -고용체상에서 β -수소화물상으로의 상전이가 Ni 첨가량의 증가에 따라 용이해짐을 알 수 있다. 10

mass% Ni가 첨가된 시료의 경우 350°C에서 최대수소 저장량은 약 6.3 mass%로 증가하였다. 이는 Mg-10 mass% Ni 합금의 이론수소 저장량인 6.86 mass%의 약 92%에 달하는 값이다. 공정영역이 α 상을 포위하는 형상을 이룸으로써 해리된 수소원자가 주된 수소화물 형성상인 α 상 까지 원활히 도달하여 이론수소 저장량에 근접한 값을 나타낸 것으로 사려된다. 또한 1, 5 mass% Ni 첨가시료와 달리 수소화 반응시 250°C에서도

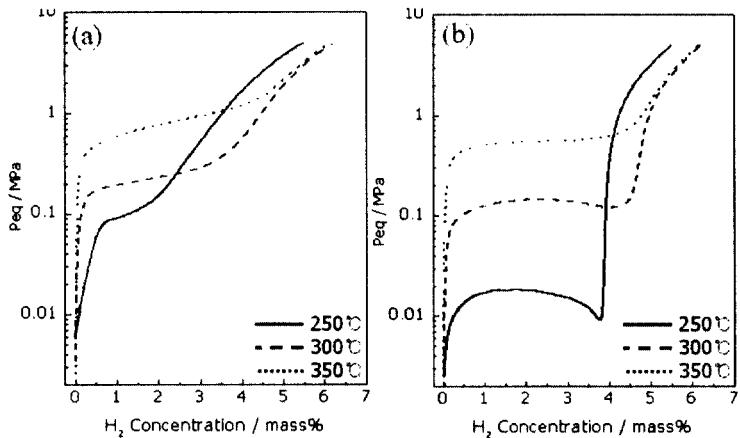


Fig. 10. PCI profiles of Mg - 1mass % (Ti-Ni) specimen (a) hydriding, (b) dehydriding.

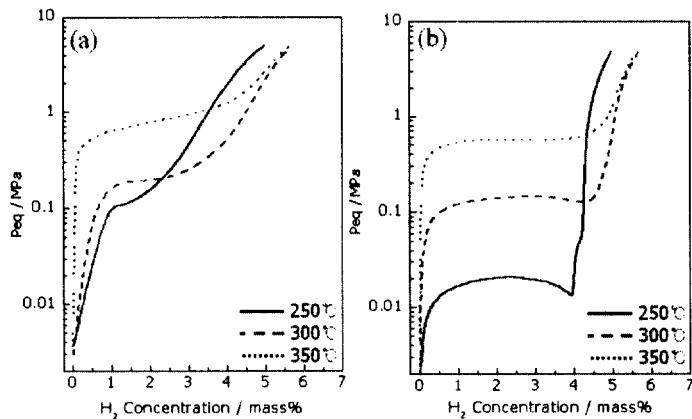


Fig. 11. PCI profiles of Mg-3 mass% (Ti-Ni) specimen (a) hydriding, (b) dehydriding.

plateau를 보이는데, 동일한 이유로 인해 비교적 저온인 250°C에서도 α-고용체상에서 β-수소화물상으로의 전이가 원활히 이루어짐을 수소화 반응시 plateau 생성을 통해 알 수 있다. 이것은 탈수소화 반응시에서도 250°C에서 1, 5 mass% Ni 첨가시료보다 안정적인 plateau 기울기를 보임으로써 확인할 수 있다. 300°C에서 탈수소화 평형 압력이 약 0.183 MPa로 측정되어 상암의 두 배에 가까운 높은 탈수소화 평형압력 값을 나타내

었다.

Ni는 수소 해리반응의 촉매원소로서 거동하며 수소화물을 형성하지 않는다. 따라서 Ni의 양이 증가할수록 수소화 반응은 촉진되는 반면 전체 합금의 수소저장량은 감소하게 된다. Mg-Ni 합금에서도 Ni의 양이 1, 5, 10 mass%로 증가할수록 이론수소 저장량은 7.54, 7.23, 6.86 mass%로 감소한다. 그러나, 교반관법으로 제조된 합금의 실제 수소저장량은 350°C에서 4.5, 6.0, 6.3

mass%로 증가하는 경향을 보였다. 이는 Mg_2Ni 가 풍부한 공정영역이 수소화특성에 미치는 영향을 단적으로 보여주는 예이다. Ni가 1 mass%로 소량 첨가된 경우 공정영역의 Mg_2Ni 가 적어 수소 해리반응이 용이하지 못하고 해리된 수소원자가 주된 수소화물형성상인 α 상까지 미처 도달하지 못하여, 수소화물형성의 여지는 많지만 실제 형성된 수소화물은 적다. 그러나, image analysis 결과에서 보듯이 공정영역이 47.58%를 차지하고 있는 Mg-10 mass% Ni 합금의 경우, Mg_2Ni 가 풍부한 공정영역이 많고 이들이 주된 수소화물형성상인 α 상을 포위하고 있어서 수소 해리반응이 용이하고 해리된 수소원자가 α 상까지 원활히 도달하여 실제 형성된 수소화물이 많음을 알 수 있다.

Mg-1, 5, 10 mass% Ni 합금의 수소화 반응시 반응엔탈피는 각각 -53.98 ± 2.89 , -55.28 ± 0.00 , -67.31 ± 2.14 kJ/mol로 측정되어 Ni첨가량의 증가에 따라 수소화 반응이 보다 용이하게 일어남을 확인할 수 있었다. 이와 같은 반응엔탈피의 감소는 Ni첨가량의 증가로 인한 Mg_2Ni 의 증가와 상호 고용한이 없는 Mg-Ni 계에서 저장계, 촉매계의 상분리로 인한 수소화 반응의 촉진에 기인한 것으로 사려된다. Reilly 등²⁾은 유도가 열방식으로 제조한 Mg_2Ni 가 -64.5 kJ/mol의 반응엔탈피를 보였다고 보고된 바 있다. 그러나, 교반관법으로 제조한 Mg-10 mass% Ni 합금은 Ni의 양이 Mg_2Ni 에 비해 상대적으로 적음에도 불구하고, -67.31 kJ/mol의 엔탈피 값을 보여 우수한 수소화 반응특성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

3.3 Mg-(1, 3mass%) Ti-Ni 합금의 수소화 특성

Fig. 10과 11은 각각 Mg-1 mass% (Ti-Ni), Mg-3 mass% (Ti-Ni) 합금을 250-350°C에서 수소화 특성평가한 결과이다. Mg-1 mass% (Ti-Ni) 합금의 경우 300°C에서 최대 수소저장

Fig. 12. Morphology of the specimens after the given cycles of (a) 0 cycle, (b) 10 cycles, and (c) 350 cycles.

량이 6.2 mass%로 측정되어, Mg-1 mass% Ni, Mg-5 mass% Ni 합금보다 높은 수소저장량을 나타내었다. 탈수소화 반응시 모든 측정온도에서 plateau를 관찰할 수 있었으나, 250°C의 경우 탈수소화 반응이 원활히 일어나지 못하는 지연반응을 관찰할 수 있었다. 300°C에서의 탈수소화 반응시 평형압력은 약 0.133 MPa로 측정되어 상압보다 높은 압력으로 탈수소화 반응이 이루어짐을 확인할 수 있었다. Mg-3 mass% (Ti-Ni) 합금의 경우 최대 수소저장량은 Mg-1 mass% (Ti-Ni) 합금보다 오히려 작아 300°C에서 5.7 mass%로 측정되었다. 탈수소화 반응시

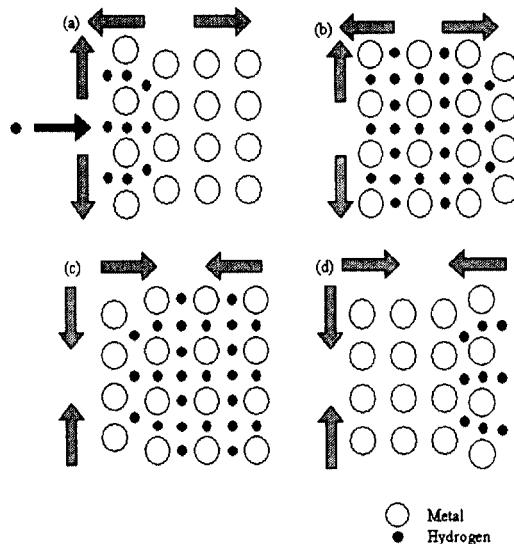


Fig. 13. Schematic illustration of volume expansion during hydriding and dehydriding reactions.

평형압력도 300°C에서 0.125 MPa로 측정되어 Mg-1 mass% (Ti-Ni) 합금보다 낮은 것으로 나타났다. 반면, 250°C에서의 탈수소화 반응시 Mg-3 mass% (Ti-Ni) 합금의 지연반응이 Mg-1 mass% (Ti-Ni) 합금보다 감소되어 탈수소화 반응이 보다 용이하게 이루어 졌음을 확인할 수 있었다. Mg-Ni 합금과 달리 Mg-Ti-Ni 합금에서는 Ni 첨가량의 증가에 따라 수소화 특성이 전체적으로 향상되지 않고, 수소저장량이 약간 감소하거나, 지연반응이 감소하여 탈수소화 반응이 원활해지는 등 전체적으로 큰 변동이 없음을 관찰할 수 있었다. Ti 및 Ni의 첨가에 따른 수소화 특성의 변화에 대한 실험적 검증과 재고찰이 필요할 것으로 사려된다.

3.4 Mg-10mass%Ni 합금의 열화특성

Fig. 12는 주사전자 현미경을 이용한 0, 10, 350회의 수소화/탈수소화 cyclic test 후 시편의 형상변화를 관찰한 결과이다. (a)는 합금과 수소와의 접촉면적을 극대화하기 위해 4시간동안의 파쇄공정을 거친 시료이며, 날카로운 전단면과

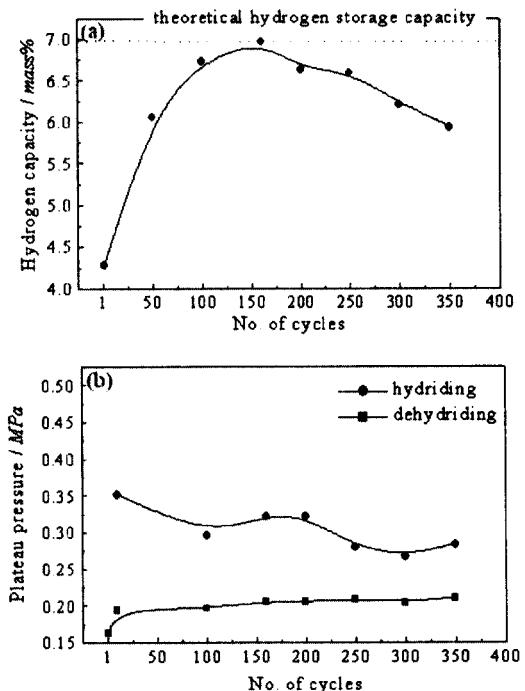


Fig. 14. Variations of hydrogenation properties of Mg-10mass%Ni alloy during cyclic test (a) hydrogen capacity and (b) plateau pressure.

매끄러운 표면을 관찰할 수 있다. (b)와 (c)는 각각 10회, 350회의 수소화/탈수소화 반응을 거친 후의 시료이다. 합금의 수소화물을 형성으로 인한 체적팽창으로 표면이 미분화되기 시작하며, 350회 cyclic test 후 시료는 약 100 nm까지 미분화가 진행되었다.

Fig. 13에 나타낸 개략도와 같이 수소화 반응은 합금의 표면으로부터 내부로 진행하고, 탈수소화반응은 합금의 내부로부터 표면으로 진행한다. 이에 따라 합금에는 매우 큰 응력이 발생하며 합금은 미분화된다¹⁰⁾. 그리고 표면이 산화되지 않은 새로운 면이 생기므로 수소와의 접촉 면적이 증가하여 초기 수소화 반응은 촉진되나 미분화가 심화될 경우 상분리, 결정구조의 변화 등으로 인해 수소화특성이 악화된다.

Fig. 14의 (a)는 PCI 측정을 통한 Mg-10 mass% Ni 합금의 최대수소 저장량변화이고 (b)

는 평형수소압의 변화이다. (a)에서와 같이 160 cycle까지는 수소저장량이 급격히 증가하여 6.97 mass%에 까지 이르고 이후 서서히 감소하여 350 cycle후에는 이론수소저장량의 80%까지 감소하였다. Mg-10 mass% Ni 합금의 이론수소저장량은 6.86 mass%이나 본 측정에서는 최대수소저장량이 6.97 mass%로 측정되었다. 이와 같은 결과는 시료의 불균질성에 기인한 것으로 판단된다. 수소화 반응시 평형수소압의 변화는 (b)와 같이 지속적으로 감소하며, 탈수소화반응시 평형수소압은 증가하는 것으로 측정되었다. 이것은 합금의 미분화로 인한 표면적의 증가와 합금내로의 수소확산거리의 감소 등이 원인인 것으로 판단된다. Cycle이 증가함에 따라 수소저장량은 감소하지만 수소화 평형압력이 감소하고 탈수소화 평형압력이 증가하는 것은 합금의 열화로 인한 저장계와 촉매계의 상분리에 기인한 것으로 사려된다. 저장계와 촉매계가 분리될 경우 비교적 고온에서 수소화물을 형성하는 α 는 수소화 반응이 원활히 진행되지 못하므로 합금의 총수소저장량은 감소한다. 그러나 분리된 촉매계는 α 에 비해 수소저장량은 상대적으로 적지만 풍부한 Ni의 촉매역할로 인해 수소화/탈수소화반응이 용이 하므로 수소화 평형압력은 감소하고 탈수소화평형압력은 증가하는 것으로 사려된다.

4. 결 론

교반관법으로 Mg-(1, 5, 10 mass%) Ni 합금과 Mg-(1, 3 mass%) Ti-Ni 합금을 제조하고 조직관찰, 상분석, image analysis, 수소화 특성 평가, 열화 거동평가를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다

- 1) 교반관법을 사용하여 Mg-Ni, Mg-Ti-Ni 수소저장합금을 제조함으로써, 대기 중에서 단시간 내에 목적조성에 준하는 건전한 수소저장합금의 대량 제조가 가능함을 확인하였으며, Mg-10 mass% Ni 합금의 경우 최대

수소저장량은 350°C에서 약 6.3 mass%, 가역용량은 약 4 mass%로 측정되어 이론수소저장량에 근접하는 높은 수소저장량을 나타내었다.

- 2) 조직관찰 및 image analysis 결과 Mg-Ni 합금의 경우 Ni 첨가량의 증가에 따라 초정 α 상이 미세화되고 공정영역의 분율이 증가하였으나, Mg-Ti-Ni 합금의 경우 Ti 및 Ni의 첨가에 따라 α 상의 미세화는 관찰되지 않았다. Mg-Ni 합금에서 Mg_2Ni 가 풍부한 정영역의 증가와 공정영역이 α 상을 포위하는 형상은 수소 해리반응 및 α 상으로의 수소확산에 기여하고, 이에 따라 수소화 반응이 촉진되는 것으로 사려된다. 또한, Ni 첨가량의 증가에 따라 반응엔탈피가 감소함으로써 수소화 반응특성의 향상을 확인할 수 있었다.
- 3) Mg-10 mass% Ni 합금의 열화거동 평가결과 수소화/탈수소화반응의 반복에 따라 합금이 미분화하여 350 cycle 후에는 100 nm까지 미분화되었으며, 저장계와 촉매계의 상분리로 인해 합금전체의 수소저장량은 감소하고 수소화 반응특성은 향상되는 것으로 사려된다.
- 4) Mg-Ti-Ni 합금의 경우 Ti 및 Ni 첨가량의 증가에 따른 수소화특성의 큰 변화는 관찰되지 않았으며, Mg-1 mass% (Ti-Ni)합금의 경우 최대수소저장량이 6.2 mass%로 측정되어 Mg-5 mass% Ni 합금보다 우수한 수소저장능을 나타내었다.

참 고 문 헌

- 1) L. Schlapbach: "Hydrogen in Intermetallic Compounds I", Springer - Verlag, Berlin, Germany, 1978, p. 193.
- 2) J. J. Reilly, R. H. Wiswall : "The Reaction of Hydrogen with Alloys of Magnesium and Nickel and the Formation of Mg_2NiH_4 ", Jr. Inorg. Chem., Vol. 7, 1968, p. 2254.

- 3) M. Y. Song, J. P. Manaud, B. Darriet : "Dehydriding kinetics of a mechanically alloyed mixture Mg-10wt.%Ni", *J. Alloys Comp.*, Vol. 282, 1999, p. 243.
- 4) G. Friedlmeier, M. Arakawa, T. Hirai, E. Akiba : "Preparation and structural, thermal and hydriding characteristics of melt-spun Mg-Ni alloys", *J. Alloys Comp.*, Vol. 292, 1999, p. 107.
- 5) J. Yang, M. Ciureanu, R. Roberge : "Preparation and hydrogen storage properties of $Mg_{1-x}Ni_x$ ($x=0.45$ wt.%) composites", *J. Alloys Comp.*, Vol. 287, 1999, p. 251.
- 6) L. Li, T. Akiyama, J. Yagi : "Activity and capacity of hydrogen storage alloy Mg_2NiH_4 produced by hydriding combustion synthesis", *J. Alloys Comp.*, Vol. 316, 2001, p. 118.
- 7) S. Nohara, H. Inoue, Y. Fukumoto, C. Iwakura : "Compositional and structural characteristics of MgNi alloy prepared by mechanical alloying for use as negative electrodes in nickel-metal hydride batteries", *J. Alloys Comp.*, Vol. 259, 1997, p. 183.
- 8) T. W. Hong, S. K. Kim, G. S. Park, Y. J. Kim : "Fabrication of Mg_2NiH_x from Mg and Ni Chips by Hydrogen Induced Planetary Ball Milling", *Materials Transactions, JIM*, Vol. 41, 2000, p. 393.
- 9) 이경태, 하홍수, 김영직 : "교반관법에 의한 AZ91HP/SiCp Mg복합재료의 제조", *대한금속학회지*, Vol. 34, 1996, p. 1651.
- 10) 권호영, 이갑호, 강길구: "신소재 시리즈 (IV), 수소저장합금의 응용기술", 원창출판사, 1998, p. 6.