[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 12, No. 12 (2002)

이상점성 처리된 Mg-3, 6wt%Ni합금의 수소화 특성평가

이성곤† · 하원 · 홍태환* · 김영직
성균관대학교 대학원 신소재공학과
*국립충주대학교

Evaluation of Hydrogenation Properties of Thixotropic Mg-3, 6wt%Ni Hydrogen Absorbing Alloys

Sung-Gon Lee†, Won Ha, Tae-Whan Hong* and Young-Jig Kim
Dept. of Advanced Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Gyeonggi-do, 440-746
**Dept. of Mat. Sci & Eng/Nano Technology Lab. Chungju Nat'l Univ., 123 Kundan-ri, Iryu-myun, Chungju, Chungbuk, 380-702*

(2002년 9월 11일 받음, 2002년 12월 16일 최종수정본 받음)

Abstract Magnesium-3, 6wt% Nickel alloys were fabricated by Rotation-Cylinder Method(RCM) in ambient atmosphere. The alloys were divided into two different heat-treating conditions, as-cast and thixotropic treated. Thixotropic heat treatment enhances the separation of primary hydride former of Mg and the catalytic phase of Mg_2Ni. Hydrogenation properties of the each alloy were evaluated and compared by PCI(Pressure-Composition Isotherm) measurement. The maximum hydrogen capacity and the reversible capacity of as-cast Mg-6wt%Ni alloy were 5.2wt% and 3.8wt% at 623K, respectively.

Key words : Thixotropic, PCI, hydrogen capacity, Rotation-Cylinder Method

1. 서 론

무한청정의 대체 에너지로 평가 받고 있는 수소를 저장하기 위한 연구는 연료 전지의 활용뿐만 아니라 운송수단에 있어 환경 친화성, 고효율 및 고성능 등의 여러 우수한 장점들과 수소의 정제, 냉난방 시스템의 이용 및 화학공업 등의 광범위한 적용 가능성으로 인하여 활발한 연구활동이 계속 진행 중에 있다. 특히, Mg계 합금을 이용하여 수소를 저장하려는 노력들은 Mg의 높은 수소저장능, 경량 합금이라는 장점 때문에 적극적으로 추진되고 있다. 또한, 단점으로 지적되고 있는 고온에서의 수소 흡/방출 및 급격한 재료의 열화거동, 수소화/탈수소화 과정에서의 낮은 반응속도 등 실용화를 저해하는 여러 요인의 개선을 위한 많은 연구들도 함께 수행되고 있다.[1,2]

현재 Mg계 수소저장합금의 실용화를 위한 주된 연구방향은 Mg를 기지로 하여 Ni, Co, Fe와 같은 촉매원소를 첨가하는 합금설계와 다양한 제조 방법을 이용한 공정제어 등이다.[3,4]

Akiyama, Friedlmeier 등은 연소합성법 및 melt-spun 법을 적용하여 기존의 합금생산에 적용된 여러 방법과 차별화를 시도하여 Mg-Ni계 수소저장합금의 제조를 가능하게 하였고[5,6], Song 등은 10wt%의 Ni을 첨가한 합금에 기계적 합금화법을 적용시켜 탈수소화 과정에서의 반응속도를 향상시킨바 있다.

이에 본 실험에서는 Reilly[7] 이후 가장 유력한 합금계로 주목 받아온 Mg-Ni계 합금의 우수한 특징과 함께 경량화라는 목표에 보다 근접하기 위하여 Ni의 첨가량을 아 공정영역으로 제한하였다. 또한, 양산형 공정을 제안하기 위해 기존에 수소저장 재료의 제조법으로 주류를 이루어 왔던 기계적 합금화법, 연소합성법과 진공 용해법 등을[5,6,8,10] 지양하였고 대기중에서 제조가 가능하고 저 융점인 Mg과 고 융점인 Ni을 단시간동안 합금화 시킬 수 있는 교반관(Rotation-Cylinder Method) 법을 택하여 제조하였다.[11]

Fig. 1의 상태도에서와 같이 상호 고용한이 없는 Mg-Ni계에서의 실질적인 수소저장능을 좌우하고 있는 α 고상 영역(저장계)과 그 주위를 에워 쌓아 촉매적 거동을 보이고 있는 Mg_2Ni 등의 공정상 확보를 통해 보다 원활한 수소화 반응을 기대할 수 있을 것이다. 또한, 선행연구를 통해 AZ91HP, AM60B의 Mg합금에 이상점성 공정을 첨가 시켜 우수한 수소저장합금의 가능성을 보고한 결과를[12] 토대로, 주방상태의 Mg-3, 6wt%Ni합금에 이상점성 공정을 첨가하여 이상점성 처리에 따른 수소화 특성의 변화를 고찰하고자 하였다.

2. 실 험 방 법

2.1 사용재료 및 시료의 제조

Mg 잉고트(XUZHOU CHANGHONG MAGNESIUM Co.LTD)와 Ni 잉고트(INCO. Co. LTD, 99.92%)를 원

† E-mail: gons75@lycos.co.kr

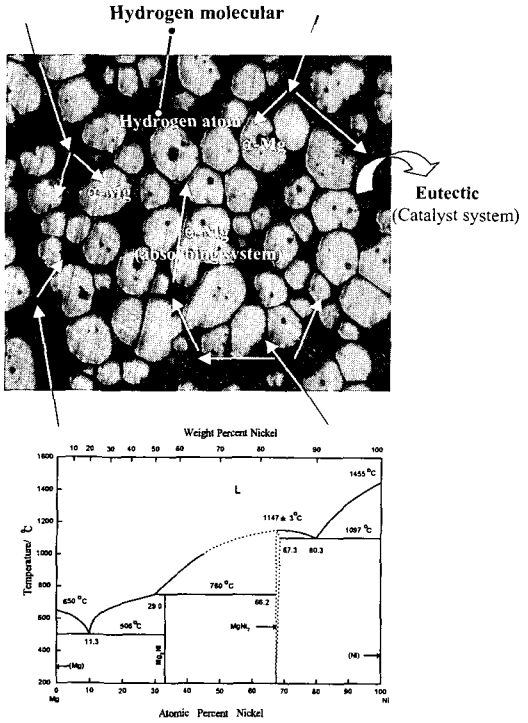


Fig. 1. Schematic illustration of hydrogen absorbing/catalyst system

재료로 사용하였다. Ni는 용탕과의 접촉면적을 최대화하여 빠른 합금화를 도모하기 위해 드릴링 머신을 사용하여 절삭유를 배제한 상태에서 chips로 가공하였다. 850g의 Mg를 주철제 도가니에 장입한 후 Mg의 산화방지를 위하여 SF_6+CO_2 혼합가스 분위기로 제어된 전기로를 이용하여 953K로 승온·용융시킨 후 교반관을 용탕 직상까지 하강하여 용탕과의 반응을 최소화 하고자 5분간 예열하였다. 교반관을 삽입하여 용탕을 교반시키며, 473K로 예열된 Ni를 교반관을 통해 분당 4g의 속도로 첨가하였다. 교반관은 회전 시 강한 교반 하에서도 넓고 안정한 U자형의 용탕표면을 유지하며 용탕표면의 난류형성에 의한 기포혼입 방지 및 활성금속인 Mg의 발화 방지를 가능케 한다. 교반관의 회전속도는 안정한 용탕표면 및 Ni chips의 빠른 합금화를 고려하여 800rpm으로 고정하고, 소정의 Ni 첨가가 완료된 후 Ø32×220㎜의 금형에 중력 주조하였다.

주조된 시료의 횡단면을 광학현미경을 통해 관찰하여 시료의 결함 및 합금화 정도, 미세조직을 살펴보았으며, 드릴링 머신을 이용해 chips를 채취하였다. 이후 초기 활성화 공정의 단축과 수소와의 접촉 면적을 극대화하기 위해 2MPa의 수소 분위기로 제어된 ball mill을 이용하여 4시간의 파쇄 공정을 통해 시료를 분말화 하였다.

2.2 이상점성 처리를 통한 Mg-3, 6wt%Ni 합금의 시료 제조

교반관법으로 제조된 bar 모양의 Ø32 billet을 20㎜씩 절단한 후 SF_6+CO_2 혼합가스로 제어된 전기로 안에서 이상점성 처리실험을 행하였다. Mg-3, 6wt%Ni 합금을 각각 913, 898K에서 1시간 동안 등온유지 하여 수냉 처리한 후 온도변화에 따른 조직의 상변화를 광학현미경을 통해 관찰하였다. 이상점성 처리 시 시료의 중량에 의한 형상 변화를 막기 위해 철제 튜브를 이용하여 시편의 외부에 위치하도록 하였으며, 정확한 온도영역을 확인하고자 열전대를 시편의 중앙에 위치시켜 전기로와 시편의 온도를 관찰하였다.

이상점성 처리된 합금의 조직은 Image-Pro® PLUS (Media Cybernetics)를 이용하여 고상의 크기 및 액상률의 변화 등을 분석하였다.

2.3 이상점성 처리를 위한 조직제어

본 연구에서 이루어진 이상점성 처리실험은 고/액 공존상태의 시료를 제조하는 방법으로서 교반관법으로 제조된 시편을 적당한 길이로 절단한 후 소정의 반용융 온도로 재가열하는 방식으로 이루어 졌다. 또한 위와 같은 조직제어를 통해 상분리에 의한 우수한 수소화 특성을 갖는 Mg계 수소저장합금의 가능성을 검토할 수 있을 것이다.

이상점성 처리 온도에서 고상과 액상이 공존하게 되며 유지시간의 증가에 따라 액상률은 평형에 도달하게 되며, 고상입자는 조대화 하고 결정학적 방위에 따라 구형화 하는 것은 자발적인 과정이라 할 수 있다.

2.4 수소화 특성 평가

주방상태와 이상점성 처리된 시편들의 수소화 특성 평가는 각각 Automatic Sieverts type의 PCI(Pressure-Composition Isotherm) 측정 장비를 사용하였으며, 측정 시 시료의 무게는 1.0~1.5g이었다. 773K에서 수소화/탈수소화 반응을 3회 이상 반복하여 활성화된 시료는 523, 573, 623K에서 각각 수소화 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Mg-Ni 합금의 미세조직

Fig. 2는 교반관법으로 제조된 주방상태의 시료와 이상점성 처리된 시료의 미세 조직 이다. Ni 첨가량이 3wt%에서 6wt%로 증가함에 따라 초정 α 상의 미세화 현상을 육안을 통해 확인할 수 있었으며, α 고상 영역 주위를 에워쌓은 공정영역의 분율이 점차 증가하고 있음을 알 수 있었다(d).

3.2 Mg-Ni 합금의 상분석

Fig. 3, 4는 각 합금별 XRD 분석 결과이다. 대부분 Mg의 peak이 관찰되었으며 Ni의 양을 증가시킴에 따라 Ni peak 또한 증가함을 알 수 있었다. 6wt% 합금의 경우 Mg와 Ni peak이 주류를 이루어왔던 3wt% 합금과 달리 $Mg_2NiH_{0.3}$과 Mg_2NiH_4 등의 Mg_2NiH_x 수소화물들이 발견되는 것을 확인할 수 있었는데, 이러한 이유는 Ni양의 증가에 따라 α 상 주위에서의 공정상 내에 수소원자의 원활한 공급에 기여하고 있는 Mg_2Ni의 증가에 기인된 것이라 생각되어진다.

3.3 주방상태와 이상점성 처리된 Mg-3wt%Ni 합금의 수소화/탈수소화 특성 평가

Fig. 5는 523, 573, 623K에서 PCI 측정을 통한 주방상태(a)와 이상점성 처리된(b) 시편의 수소화/탈수소화 특성평가 결과이다.

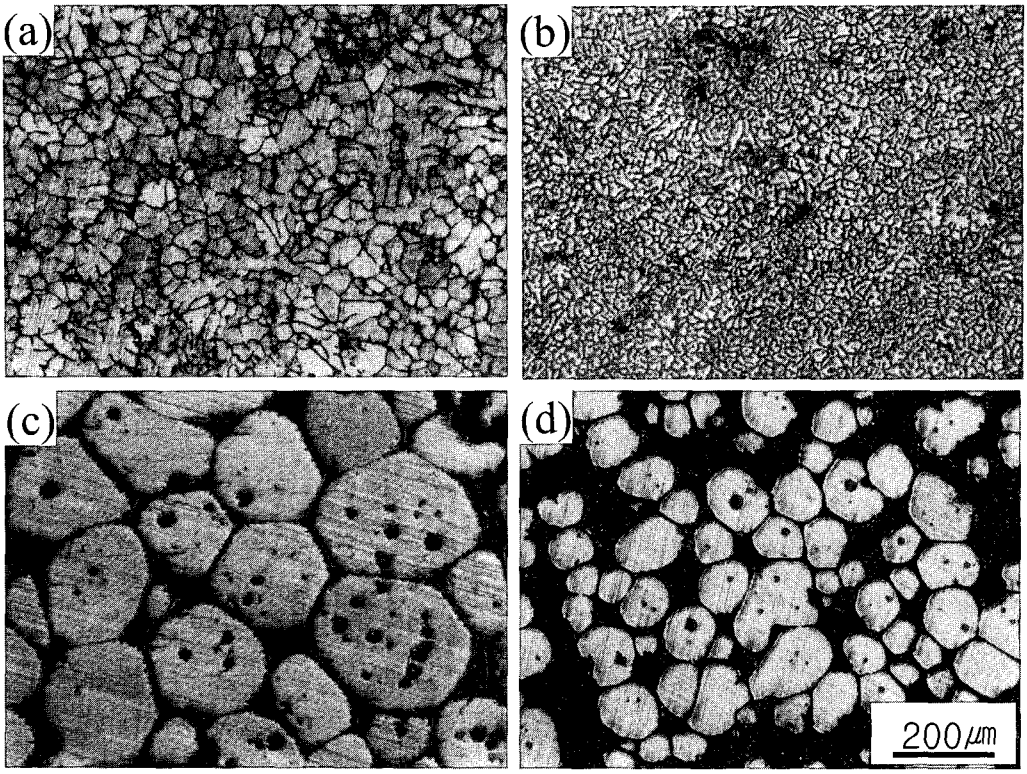


Fig. 2. The Microstructure of (a) Mg-3wt%Ni as-cast alloy (b) Mg-6wt%Ni as-cast alloy (c) Mg-3wt%Ni as-thixotropic alloy at 913K (d) Mg-6wt%Ni as-thixotropic alloy at 898K

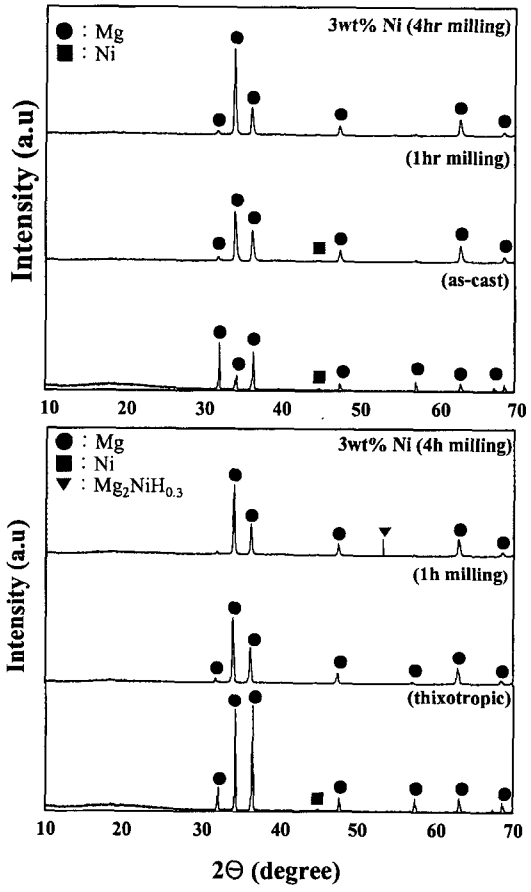


Fig. 3. XRD patterns of as-cast and as-thixtropic Mg-3wt%Ni alloy samples

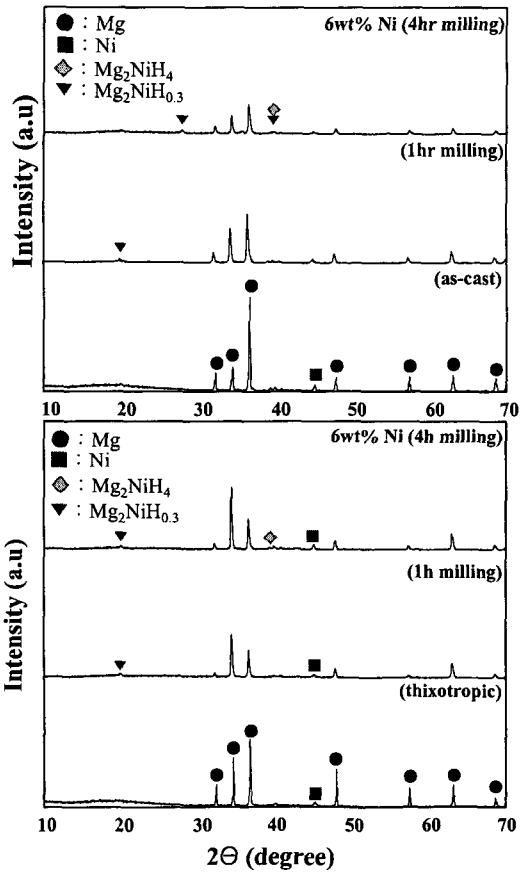


Fig. 4. XRD patterns of as-cast and as-thixtropic Mg-6wt%Ni alloy samples

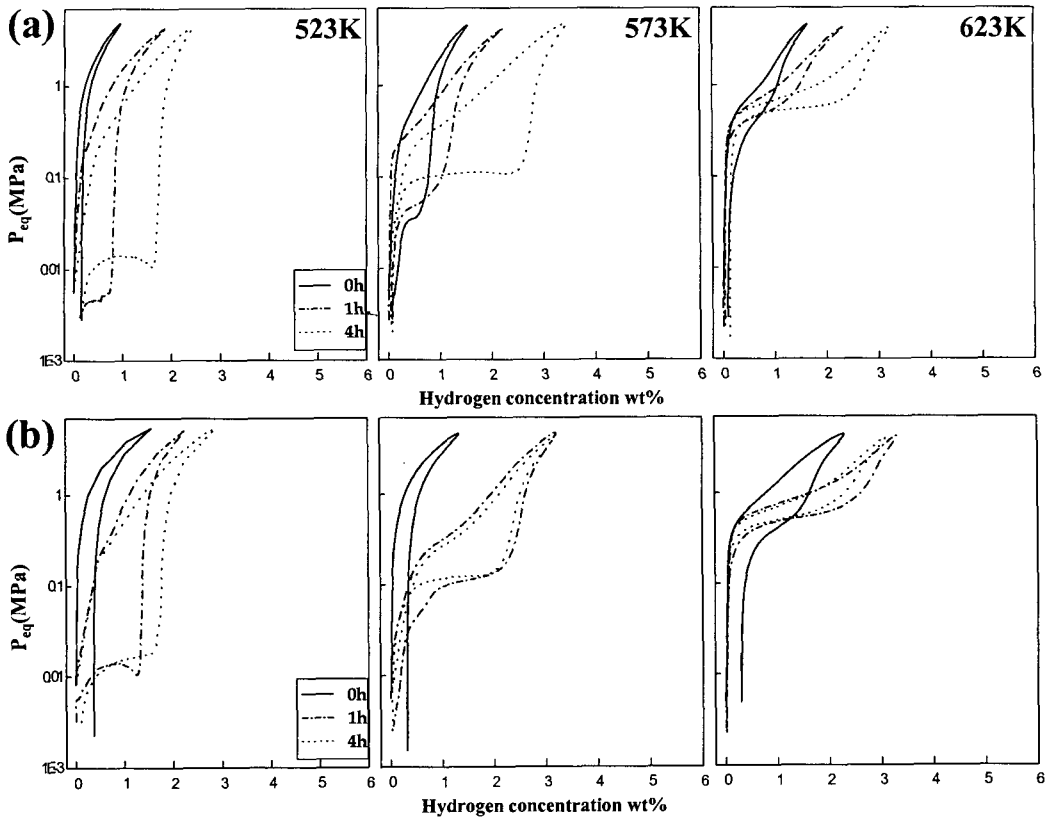


Fig. 5. The PCI curves in hydriding/dehydriding reaction on specimen of (a)as-cast and (b)as-thixotropic 3wt%Ni alloys

측정온도가 523K인 주방상태에서의 경우, 수소화 반응 시 단순흡착단계의 거동만이 관찰되었다. 특히 4시간의 파쇄 공정을 도입한 시편에서 지연반응(delayed reaction)을 관찰할 수 있었는데 이는 파쇄 시간의 증가로 인하여 나타난 입도 크기의 감소가 수소 확산에 따른 거리감소 및 표면 산화막을 제거하여 수소화 반응을 높일 수는 있었지만 고온 수소화물 형성상인 α 상이 탈 수소화 반응에 필요한 열적 에너지를 충분히 얻지 못하여 나타난 결과로 사려된다.

온도의 증가와 함께 탈 수소화 반응 시 평행하고 보다 안정적인 plateau 가능성을 관찰할 수 있었으며, 573K온도에서 4시간의 파쇄 공정이 적용된 합금의 경우 약 2wt%의 가역용량을 0.09~0.1MPa에서 관찰할 수 있었다. 또한 고온의 623K에서 보다 좁아진 이력현상과 높은 탈 수소화 평형압력의 결과를 얻을 수 있었다.

Fig. 5(b)에 나타난 이상점성 처리된 시편의 경우, 주방상태 결과와 다르게 523K의 탈수소화 과정에서부터 plateau의 형성가능성과 지연현상을 1시간 파쇄 공정이 적용된 합금에서 관찰할 수 있었다. 그러나, 파쇄 시간의 증가에 따라 향상되어질 것으로 예상된 수소화 특성의 결과는 발견할 수 없었으며, 573K 주방상태의 4시간 파쇄 시편에서만 관찰되었던 대기압 근처의 가역용량이 동 온도영역의 1, 4시간 파쇄 시편 모두에게서 공통적으로 관찰됨을 확인할 수 있었다. 특히, 1시간 파쇄 공정이 적용된 합금의 경우 623K의 온도구간에서 약 3.3wt%의 최대수소저장량을 확인할 수 있었는데, 이러한 결과는 동 온도의 4시간 파쇄 공정 합금에 상응하는 값으로 나타났다. 파쇄 공정이 적용되지 않은 이상점성 처리된 시편의 경우, 623K에서 최대수소저장량이 약 2.3wt%로 측정되어 동일한 양의 Ni이 첨가된 주방상태보다 다소 증가한 결과를 나타냈지만, 넓은 이력현상과 약 0.3wt%의 수소가 잔류하는 등 확연한 특성의 차이를 발견할 수 없었다. 결과적으로 소량의 Ni이 첨가된 시편의 경우 충분하지 못한 공정영역의 분포와 이로 인한 촉매의 결여가 결국 두 시편 모두에게 있어 커다란 특성의 차이를 발견할 수 없게 한 것으로 사려 되어진다.

3.4 주방상태와 이상점성 처리된 Mg-6wt%Ni 합금의 수소화/탈수소화 특성 평가

Fig. 6은 523, 573, 623K에서 PCI 측정을 통한 주방상태(a)와 이상점성 처리된 (b) 시편의 수소화/탈수소화 특성평가 결과이다.

Fig. 6(a)에서의 주방상태 경우, 파쇄 공정이 적용되지 않은 모든 온도 구간에서 수소의 잔류현상을 관찰할 수 있었으나 초기에 나타났던 523K에서의 지연현상은 거의 확인할 수 없었다. 특히 4시간의 파쇄 공정이 적용된 탈 수소화 반응의 경우, 523K에서 약 3wt%의 높은 가역용량을 관찰할 수 있었다.

1시간의 파쇄 공정이 적용된 573K의 주방상태와 이상점성 처리된 합금의 경우, 약 2.9~3.2wt%의 높은 가역용량이 0.1~0.15MPa에서 관찰됨을 알 수 있었는데, 이는 증가된 공정영역과 Ni 첨가에 따른 활발한 수소화물의 형성

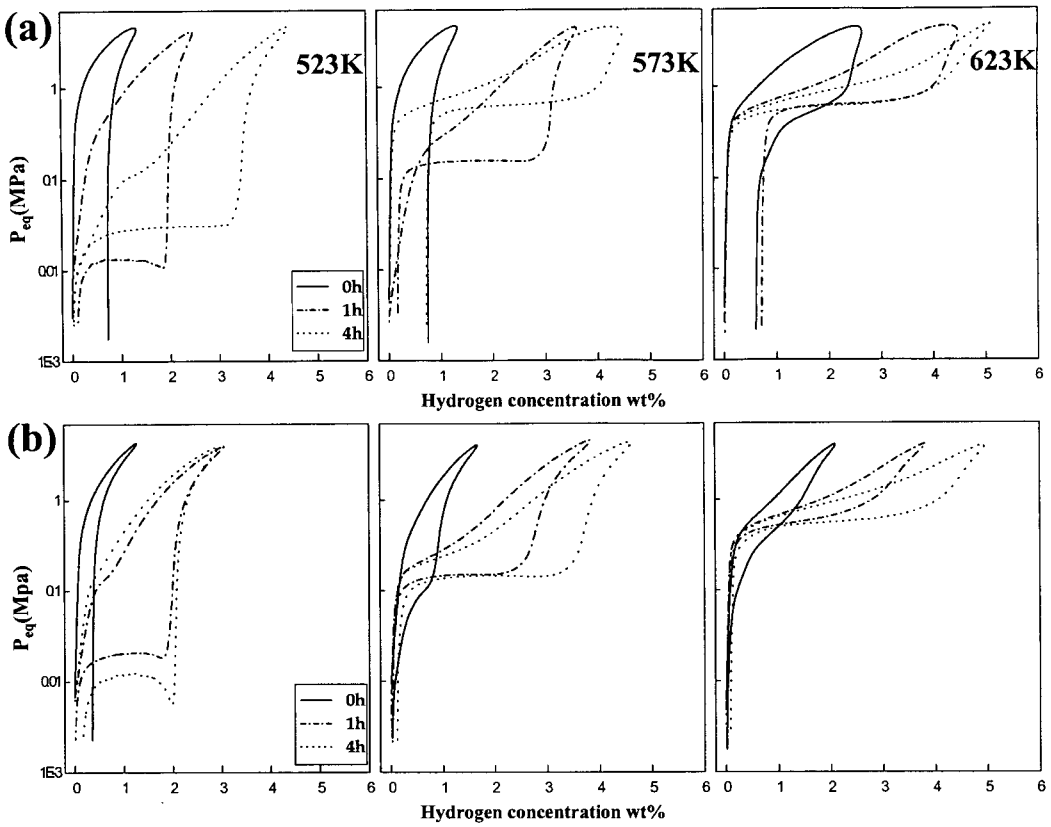


Fig. 6. The PCI curves in hydriding/dehydriding reaction on specimen of (a)as-cast and (b) as-thixotropic 6wt%Ni alloys

에 기인된 것으로 사려 되어진다. 또한, 동 온도에서 4시간의 파쇄 공정이 적용된 이상점성 처리된 시편의 경우 동 조건의 주방상태보다 다소 감소한 저압의 탈수소화 현상을 발견할 수 있었는데, 이와 같은 현상은 이상점성 처리 시 α 고상의 조대화 현상에 따라 수소확산거리가 증가하고 그 결과 수소원자의 이동에 따른 문제점으로 인해 나타난 결과라 생각되어진다.

고온의 623K 경우, 대기압 이상의 높은 탈수소화 평형압력과 폭이 좁은 이력현상이 관찰되었으며 동 온도의 Mg-3wt%Ni합금 결과와 비교하였을 때, 전반적으로 안정된 plateau의 특성과 증가된 수소저장량 등 향상된 수소화 특성의 결과를 확인할 수 있었다. 특히, 4시간의 파쇄공정이 적용된 주방상태와 이상점성 처리된 합금의 경우 최대수소저장량과 가역용량이 각각 5.2wt% 와 4wt%로 측정되어져 증가된 수소 용량을 확인할 수 있었으며, 이때 5.2wt%로 측정되어진 결과는 6wt%Ni 첨가 시료의 이론수소저장량 (Theoretical Hydrogen Storage Capacity, THSC) 인 7.23wt% 용량의 약 72%에 달하는 값이었다.[13]

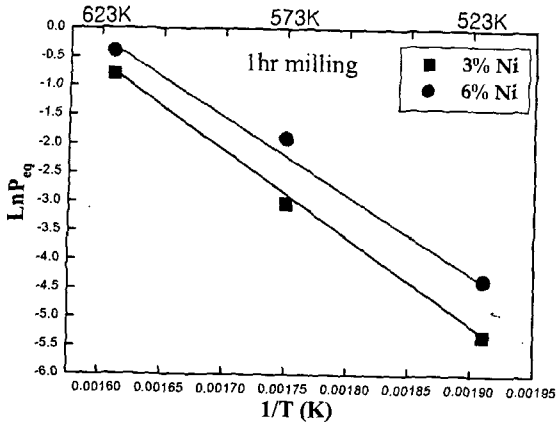
Fig. 7과 8은 523K~623K의 온도 영역에서 측정한 van't Hoff plot으로 본 실험에 사용된 두 종류의 합금에 관한 평형수소압 (해리압) 의 대수와 1/T관계를 나타낸 것이다. 직선의 기울기가 클수록 enthalpy (ΔH) 의 절대값이 큰 경우로서 보다 안정한 수소화물을 만들기 쉽고 그에 따라 수소화물이 금속과 수소의 해리반응을 얻기 위해 고온을 필요로 하게 된다. 또한, enthalpy (ΔH) 의 절대값이 작은 경우 수소화에 따른 발열량이 작게 되어 적은 열에 의해서도 쉽게 금속과 수소의 해리 반응을 얻을 수 있다. 전반적으로 Ni 첨가량이 증가한 6wt% 의 시편에서 우수한 특성을 관찰할 수 있었으며, 특히 주방상태의 Mg-6wt%Ni합금에 4시간 파쇄 공정이 적용된 시료에서 가장 우수한 생성엔탈피 (ΔH) -87.11 ± 0.1kJ/mol가 측정되어 Ni양의 증가와 함께 수소와에 따른 발열량이 감소하는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

1) 양산형 공정을 제안하기 위해 기계적 합금화법 과 진공 용해법 등을 지양하였고, 교반관 (Rotation-Cylinder Method) 법을 택하여 대기중 에서 건전한 수소저장 합금을 제조할 수 있었다.

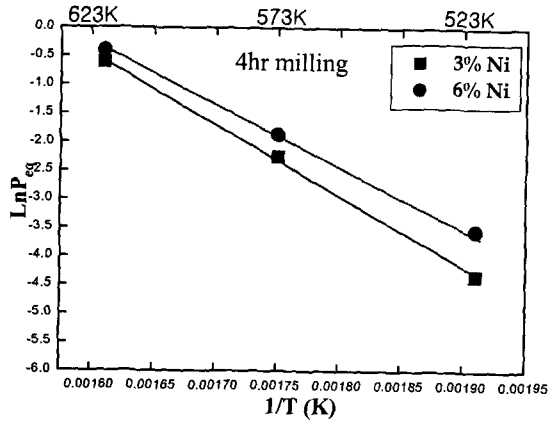
2) 4시간의 파쇄 공정이 적용된 Mg-6wt%Ni 합금의 경우, 최대 수소 저장량은 약 5.2wt%로 측정되었으며, 이러한 결과는 6wt%Ni 첨가시료의 이론수소저장량 (Theoretical Hydrogen Storage Capacity, THSC) 인 7.23wt%의 약 72%에 달하는 값이었다. 또한, 573K Mg-3, 6wt%Ni합금의 경우, 상압 근처의 평탄한 가역용량이 관찰되었으며 6wt%의 Ni이 첨가된 Mg합금에서 가장 넓은 약 3.8wt%의 가역용량을 보였다.

3) 4시간의 파쇄 공정이 적용된 573K의 이상점성 처리된 Mg-6wt%Ni 합금에서 동 조건의 주방상태보다 다소 낮은 압의 탈수소화 현상을 발견할 수 있었는데, 이와 같은



$\triangle H_{D\cdot plateau}$ = -124.67 ± 0.5kJ/mol

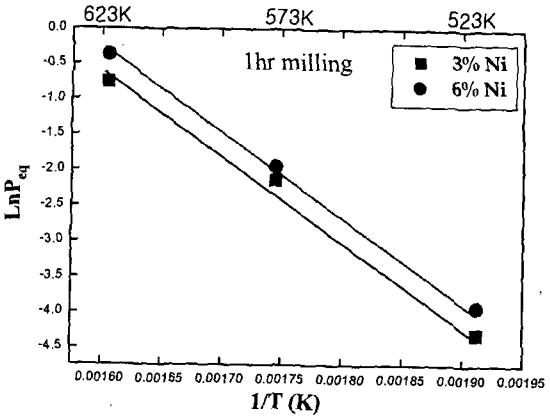
$\triangle H_{D\cdot plateau}$ = -109.71 ± 1.3kJ/mol



$\triangle H_{D\cdot plateau}$ = -103.24 ± 0.1kJ/mol

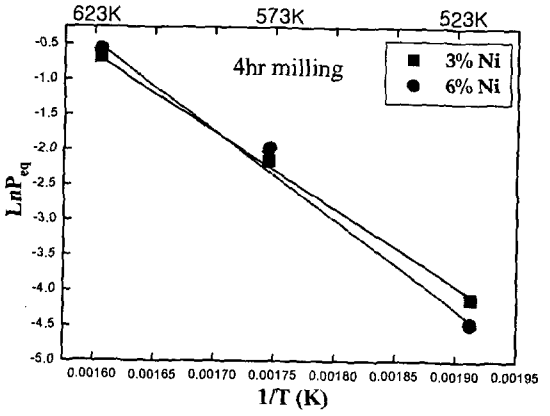
$\triangle H_{D\cdot plateau}$ = -87.11 ± 0.1kJ/mol

Fig. 7. The van't Hoff plots of dehydriding reaction on specimen of as-cast alloys



$\triangle H_{D\cdot plateau}$ = -96.2 ± 0.9kJ/mol

$\triangle H_{D\cdot plateau}$ = -95.6 ± 0.1kJ/mol



$\triangle H_{D\cdot plateau}$ =-93.1 ± 0.3kJ/mol

$\triangle H_{D\cdot plateau}$ = -94 ± 1.4kJ/mol

Fig. 8. The van't Hoff plots of dehydriding reaction on specimen of as-thixotropic alloys

현상은 이상점성 시 α 고상의 조대화 현상에 따라 수소 확산 거리가 증가하고 그 결과 수소원자의 이동에 따른 문제점으로 인해 나타난 결과라 생각되어진다.

4) Mg-3, 6wt%Ni합금의 PCI 측정결과 주방상태 와 이상점성 처리된 시편의 큰 특성의 차이를 발견할 수 없었으며, 이러한 결과는 고용한이 없는 Mg-Ni 합금의 경우 저장계와 촉매계로서의 분리가 이루어져 있기 때문이다.

참 고 문 헌

1. Myoung Youp Song, Jean-Pierre Manaud, Bernard Darriet, J. Alloys Comp., **282**, 243 (1999).
2. Myoung Youp Song, J. Mater. Sci., **30**, 1343 (1995).
3. *M. Terzieva, M. Khrussanova, P. Peshev*, J. Alloys Comp., **267**, 235 (1998).
4. Karl J. Gross, Daniel Chartouni, Eric Leroy, Andreas Zuttel, Louis Schlapbach, J. Alloys Comp., **269**, 259 (1998).
5. T. Akiyama, H. Isogai, J. Yagi, J. Alloys Comp., **252**, L1 (1997).
6. G. Friedlmeier, M. Arakawa, T. Hirai, E. Akiba, J. Alloys Comp., **292**, 107 (1999).
7. J.J. Reilly and R.H. Wiswall, Jr, Jr. Inorg. Chem., **7**, 2254 (1968).
8. Shin-ichi Orimo, Hironobu Fujii, Int. J. Hydrogen Energy., **24**, 933 (1999).
9. R.L. Holtz, M.A. Imam, J. Mat. Sci., **32**, 2267 (1997).
10. S.J. Ji, J.C. Sun, Z.W. Yu, Z.K. Hei, L. Yan, Int. J. Hydrogen Energy., **24**, 59 (1999).
11. W. Ha, T.W. Hong, M.G. Kim, S.K. Kim and Y.J. Kim. J. Kor. Inst. Met. & Mater., **39**(1),126 (2001).
12. T.W. Hong and Y.J. Kim, Proc. of The second KIM-JIM Joint Symposium on Hydrogen Absorbing Materials, 27 October 2000.
13. Jun Yang, M. Ciureanu, R. Roberge, J. Alloys Comp., **287**, 251 (1999).