

## 공정 Mg-Ni계 합금 분말의 제조 및 수소저장 특성

홍성현<sup>†</sup>, 배종수<sup>\*</sup>, 임창동<sup>\*\*</sup>, 나영상<sup>\*\*</sup>, 송명열<sup>\*\*\*</sup>

\*한국기계연구원 신기능재료연구본부, \*\*첨단재료연구본부, \*\*\*전북대 신소재공학부

### Fabrication and hydrogen storage property of eutectic Mg-Ni based alloy powder

SEONG-HYEON HONG<sup>†</sup>, JONG-SOO BAE<sup>\*</sup>, CHANG-DONG YIM<sup>\*\*</sup>, YOUNG-SANG Na<sup>\*\*</sup>,  
MYOUNG-YOUP SONG<sup>\*\*\*</sup>

*\*New Functional Materials Research Division, \*\*Advanced Materials Research Division, Korea Institute of Machinery and Materials, 66 Sannam, Changwon, Gyeongnam, 641-831, Korea  
\*\*\*Division of Advanced Materials Engineering, Chonbuk National University, 664-14, Deogjin, Jeonju, 561-756, Korea*

#### ABSTRACT

The eutectic Mg-23.5%Ni alloy was casted by melting and solidification. The powders of Mg-23.5%Ni and (Mg-23.5%Ni)-10% iron oxide were prepared by mechanical grinding of casted Mg-Ni alloy and casted Mg-Ni alloy+oxide, respectively. As milling time increases, hydriding and dehydriding rates of Mg-Ni and Mg-Ni-oxide alloy powders increase. The additions of iron oxide to Mg-Ni alloy and Mg-Ni-oxide increase hydriding rates and slightly decrease dehydriding rates.

**KEY WORDS** : H<sub>2</sub>-sorption properties of Mg(Mg의 수소흡장특성), iron oxide addition(철산화물 첨가), spray drying(분무건조), reactive mechanical grinding(반응 기계적 분쇄), hydriding and dehydriding rates(수소화 및 탈수소화 속도)

#### 1. 서론

수소의 저장기술 방법으로는 압축기체 저장법, 액체수소 저장법 및 고체 수소저장소재를 이용한 저장법 등이 있다. 지금까지 제안된 수소저장소재로서는 Mg계, La계, Zr계와 같은 금속계의 수소 저장합금 뿐만 아니라, NaAl과 같은 complex

hydride 및 탄소나노튜브 등이 있다<sup>1)</sup>. 금속계 수소저장합금의 경우 수소 흡수-방출에 대한 우수한 가역성, 안정성 및 높은 체적당 저장밀도 등으로 많은 관심을 유발하고 있다. 이 중에서도 Mg<sub>2</sub>Ni로 대변되는 Mg계 수소저장합금은 다른 여타의 수소저장합금보다 수소저장용량이 크고, 금속계 수소저장합금의 가장 큰 단점인 무게당 저장밀도가 상대적으로 높기 때문에 활용가능성이 매우 크다 할 수 있다. 특히 순수한 Mg의 수소저

<sup>†</sup>Corresponding author : shhong@kmail.kimm.re.kr

장밀도는 7.6 wt.%에 이르며 이러한 이론 밀도에 도달할 경우 다른 여타의 수소저장소재보다 우수한 저장특성을 기대할 수 있다. 그러나 Mg의 수소흡수속도는 매우 낮으므로 마이크론 급의 마그네슘 분말들을 고에너지 밀링을 하여 미세한 분말을 제조하여 특성을 개선하고 있다<sup>2)</sup>. 최근 Mg 분말에 금속 산화물을 첨가하여 수소 저장 특성을 향상시킨 연구 결과가 보고되고 있다<sup>3-5)</sup>. 고에너지 밀링 공정은 밀링시 밀링 용기나 불에서 불순물이 오염되기 쉽고 제조되는 분말 양이 소량인 단점이 있다.

본 연구에서는 대량 생산이 가능한 주조법으로 Mg-Ni계 공정합금을 제조하여 공정조직을 이루는 상들 간의 계면적을 최대화하여 수소흡수 및 방출시 빠른 확산 경로를 제공함으로써 수소흡수 및 방출 속도를 증가시키고자 하였다. 또한, 합금 분말의 밀링에 의하여 비표면적을 증가시켜 수소흡수 및 방출 속도의 증가가 가능한 지를 연구하였다. 또한, 순수한 Mg 분말에 나노 산화물이 수소흡수속도를 증가시키는 본 연구팀의 연구결과가 보고한 바 있으므로<sup>5)</sup>. 본 Mg-Ni 공정 합금계의 경우, 나노 철산화물이 첨가시 수소 흡수 및 방출 속도에서 어떠한 변화가 있는지를 조사하였다.

## 2. 실험 방법

공정조성의 Mg-23.5%Ni(중량%)합금을 주조법으로 준비하였다. 주조재를 제조하기 위하여 순수한 Mg(99.99%) 잉고트를 적당한 크기로 절단하여 스테인레스강 도가니에 장입하고 900 °C까지 승온하여 용해한 후 순수한 Ni(99.99%)을 미리 정한 합금 조성에 맞추어 첨가하였다. 이 때, Mg와 Ni의 융점 차이로 인하여 벌크 형태의 Ni를 첨가할 경우 Ni이 Mg 용탕 내로 잘 용해되지 않는다. 따라서 벌크 상태의 Ni를 탄소 도가니에 장입하고 고주파 유도 용해로를 이용하여 bar 형태로 주조한 후 절삭 가공하여 제조한 칩 형태로 Mg 용탕에 첨가하였다. Mg 용탕을 고온에서 장

시간 유지할 경우 Mg의 높은 증기압으로 인하여 증발에 의한 손실이 크므로, 첨가된 Ni이 Mg 용탕 내로 빨리 용해되도록 교반을 행하였다. Mg 용탕의 발화에 의한 손실을 방지하기 위하여 CO<sub>2</sub>와 SF<sub>6</sub> 가스를 혼합한 보호가스를 용탕 표면에 고르게 도포하였다. 첨가한 Ni 칩이 완전히 용해된 후 200 °C로 예열된 몰드 내에 용탕을 주조하여 Mg-23.5%Ni 이원계 합금 주조재를 제조하였다.

이와 같이 주조한 합금으로부터 적절한 크기의 시험편을 절단하여 경화성 수지로 마운팅한 후 에머리 페이퍼 및 다이아몬드 페이스트를 이용하여 기계적 연마를 행한 후 광학현미경을 이용하여 미세조직을 관찰하였다.

공정 조성(Mg-23.5%Ni)의 주조된 주괴에서 칩을 얻고 유발 분쇄한 분말 및 본 실험에서 얻은 나노구조형 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(208 nm)을 초기 원료로 사용하여<sup>5)</sup> 수평식 볼밀링 장치에서 분쇄하였다. 길이 63.6 mm, 내경 38 mm인 스테인리스 밀링 용기(내용적 63.64 cc)를 사용하였고, 볼은  $\Phi$  4.74 mm의 초경 구를 사용하였다. 내용적 63.64 cc인 스테인리스 용기에 장비 원료가 총 15 g이 되도록 Mg-Ni계 합금 90% 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10%를 장입하였다. 초경 볼은 밀링의 용기의 절반을 차지하도록 150 g 장입하였으며 분말 산화 및 폭발 방지를 위하여 핵산을 밀링 용기의 나머지 부분에 가득 채워지도록 30 cc을 장입하였다. 밀링자의 임계 회전속도  $N_c = 42.3D^{-0.5}$ 으로 계산되며<sup>6)</sup> 여기서  $N_c$ 는 임계 회전속도(분당 회전수, rpm), D는 밀링자의 직경 0.055 m이다. 임계 회전 속도의 약 90%의 속도인 162 rpm에서 밀링 하였으며 12시간, 24시간 및 36시간 밀링 후 시료를 약 3 g씩 채취하여 분말의 특성을 비교하였다.

한편 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가가 안 된 Mg-Ni계 합금도 동일한 방법으로 밀링하여 밀링 시간별 분말을 얻었고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 첨가된 분말과 밀링시간별 분말 특성 및 수소 저장특성도 평가하였다.

합금 분말을 반응관 내에 장입한 후 Sievert's type의 PCI 측정 장치를 이용하여 시간에 따른

수소 흡수 및 방출량의 변화를 측정하였다. 수소 저장합금의 안정적인 특성을 평가하기 위하여 우선 수소 저장합금 분말을 1차로 300 °C, 20기압의 수소분위기에서 수소를 흡수시키고 진공중 수소 방출처리를 하였다. 그 후 다시 2차로 300 °C, 10기압의 수소분위기에서 수소를 흡수시키고 진공중 수소방출처리를 하였다. 이렇게 활성화 처리된 분말을 3차로 300 °C, 10기압의 수소분위기에서 수소를 흡수시키면서 시간에 따른 흡수된 수소의 양을 조사하여 수소흡수거동 곡선을 얻었다. 이렇게 수소가 흡수된 분말을 350 °C에서 진공을 유지하여 시간에 따른 수소 방출량의 변화를 나타내는 곡선을 얻었다.

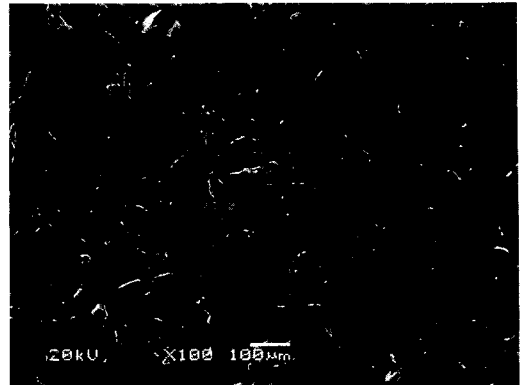
제조된 분말들을 X-선 회절 분석기(X-Ray Diffractometer, Rigaku Co., D/MAX-2200)를 이용하여 90°(2θ)까지 분당 5°의 스캔속도로 X-선 회절시험을 하였다. 또한, 주사전자현미경 (Field Emission-Scanning Electron Microscopy, Phillips Co., XI30 SFEG)으로 밀링된 분말 크기 및 형상을 분석하였다.

비표면적 측정기 (Micromeritics ASAP 2000)를 이용하여 밀링시간에 따른 분말의 비표면적을 측정하였다. 비표면적으로부터 구상의 입자로 가정하여  $6/[(\text{specific surface area}) \times \text{alloy density}]$ 으로 밀링된 합금분말의 분말크기를 계산하였다.

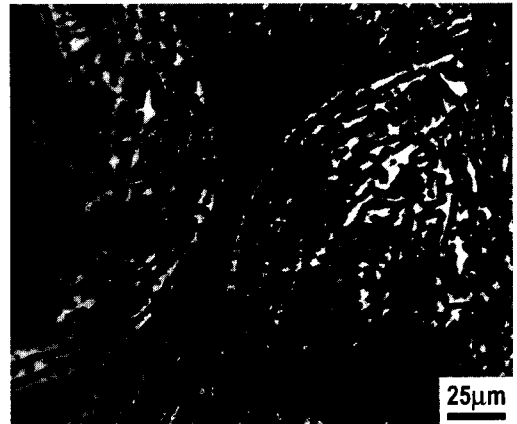
### 3. 실험 결과

#### 3.1 공정 Mg-Ni합금의 미세 조직 및 밀링 거동

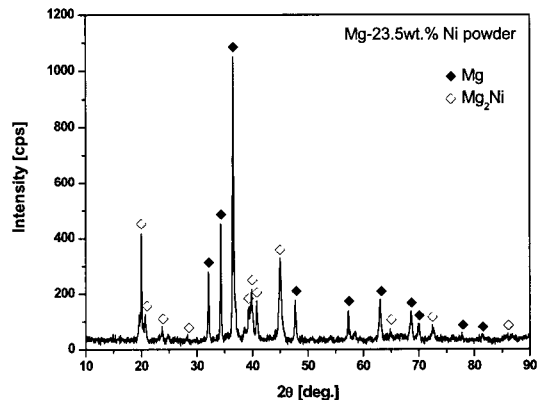
Fig. 1 (a) 및 (b)는 각각 공정 조성(Mg-23.5%Ni)의 주조된 주괴에서 칩을 얻고 파쇄한 분말의 SEM 사진 및 연마된 시편의 광학 현미경 조직이다. 파쇄된 분말은 약 100 μm이하의 크기를 갖고 있었으며 얇은 판상형태를 하고 있었다. Fig. 1 (b)의 미세 조직 및 Fig. 1 (c)의 XRD 결과에 제시된 바와 같이 Mg상 및 Mg<sub>2</sub>Ni상으로 이루어진 공정 층상조직(lamella)을 이루고 있어 상간 계면이 많음을 알 수 있다<sup>7,8)</sup>.



(a)



(b)



(c)

Fig. 1 (a) SEM micrograph, (b) Optical micrograph, and (c) X-ray diffraction pattern of Mg-23.5%Ni powder

## 공정 Mg-Ni계 합금 분말의 제조 및 수소저장 특성

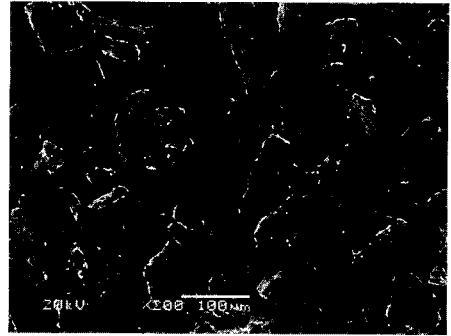
Table 1 Variations of BET surface area and powder size calculated from BET of Mg-Ni powder and Mg-Ni-oxide powder with milling time

Composition	milling time (h)	BET (m <sup>2</sup> /g)	Powder size (μm)
Mg-23.5%Ni	12	0.0788	34
	24	0.1903	14
	36	0.2349	11
Mg-23.5%Ni+10% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	0.1854	13
	24	0.2402	10
	36	0.5042	5

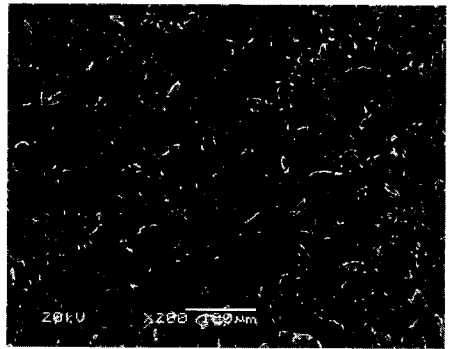
구조된 Mg-23.5%Ni 합금 칩 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가된 Mg-23.5%Ni 합금 칩을 볼밀링 시간이 변화에 따른 분말의 비표면적을 측정된 결과와 구형 분말로 가정하여 계산된 Mg-Ni계 분말의 입자 크기를 Table 1에 나타내었다.

밀링시간이 증가에 따라 Mg-Ni 및 Mg-Ni-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말의 비표면적이 다소 증가하는 경향을 보였다. 본 실험은 수평식 볼밀링을 하였으므로 나노크기가 아닌 마이크론 급으로 밀링 되었다. 같은 밀링시간에서 Mg-Ni-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말의 비표면적이 Mg-Ni 분말의 비표면적보다 다소 큰 것은 Mg-Ni-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말 중 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자가 미세하기 때문인 것으로 판단된다.

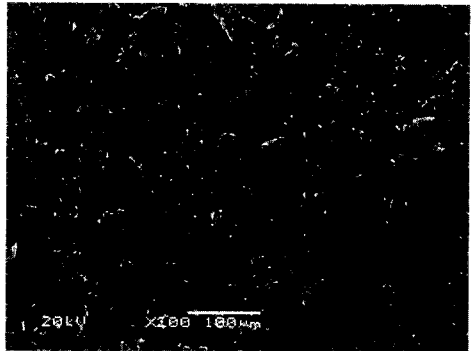
Fig. 2 (a), (b) 및 (c)는 Mg-Ni계 합금 분말을 각각 12시간, 24시간, 36시간 동안 밀링한 분말의 SEM 사진이다. 12시간 밀링하였을 때 약 100 μm 크기의 얇은 판상 형상을 하고 있었지만, 36시간 동안 밀링 하였을 때 약 50 μm 이하의 크기를 하고 있었다. Fig. 2 (c), (d) 및 (f)는 90% Mg-Ni계 합금 분말에 10% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 첨가하여 각각 12시간, 24시간, 36시간 동안 밀링한 분말의 사진이다. 12시간 동안 밀링 하였을 때 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 첨가하지 않은 분말과 유사한 크기의 얇은 판상 형상을 하고 있었지만, 36시간 동안 밀링 하였을 때 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 첨가하지 않은 분말보다 미세한 약 30 μm 이하의 크기를 하고 있었다.



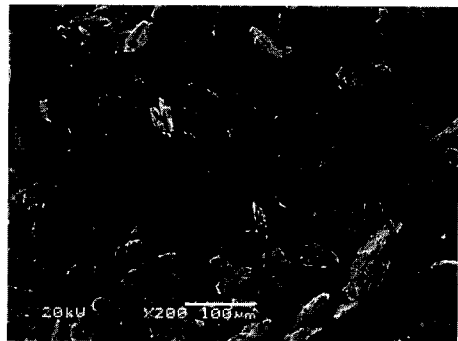
(a) Mg-Ni, 12 hr



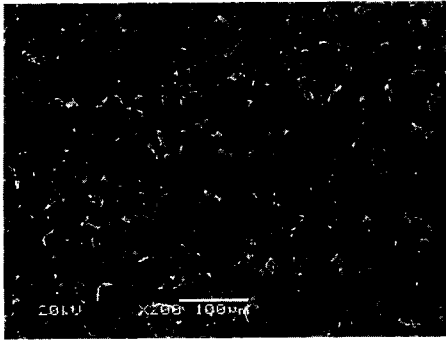
(b) Mg-Ni, 24 hr



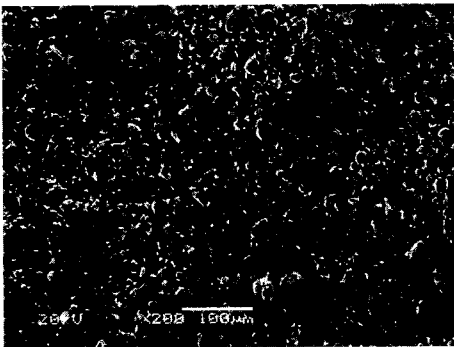
(c) Mg-Ni, 36 hr



(d) Mg-Ni+10% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12 hr



(c) Mg-Ni+10% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 24 hr



(f) Mg-Ni+10% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 36 hr

Fig. 2 SEM micrographs of Mg-23.5%Ni powder and Mg-Ni-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders milled for various times

Fig. 3 (a)는 Mg-23.5%Ni 합금 분말을 24시간 동안 밀링한 후 X-선 회절 결과이다. Mg상과 공정상인 Mg<sub>2</sub>Ni 피크가 관찰되었고 Mg계 합금 이외의 피크는 관찰되지 않았다. Fig. 3 (b)는 90% Mg계 합금에 10% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 첨가한 분말을 24시간 동안 볼밀링한 후의 X-선 회절 결과이다. Mg상과 Mg<sub>2</sub>Ni상 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 관찰되었고 Mg-Ni계 합금과 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 이외의 피크는 관찰되지 않았다.

### 3.2 공정 Mg-Ni합금의 밀링 및 철산화물 첨가에 따른 수소흡수 및 방출 특성

중력주조된 Mg-23.5%Ni계 분말 및 주조된 (Mg-23.5%Ni)된 분말과 나노 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 혼합한 90%(Mg-23.5%Ni)+10%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합분말의 수소흡

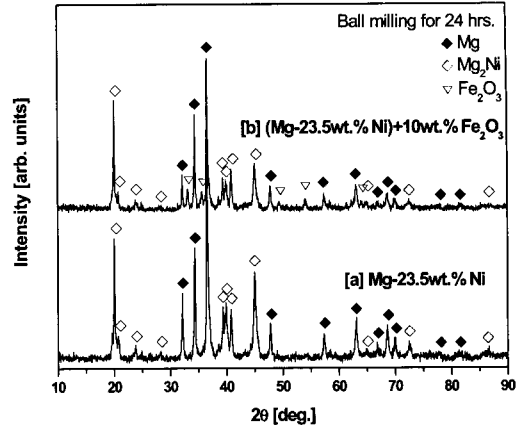


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Mg-Ni powder and Mg-Ni-oxide powder milled for 24 hours

장특성(300 °C)을 Fig. 4에 나타내었다.

Mg-23.5%Ni계 분말의 경우, 볼밀링 시간이 12시간에서 36시간으로 증가함에 따라 수소 흡수 속도가 급격히 증가하였다. 이는 밀링에 따라 합금 분말의 비표면적이 증가하여 수소가 흡착될 수 있는 면적이 증가하고 분말 내부까지 수소 확산거리가 짧아지기 때문인 것으로 판단된다.

90%(Mg-23.5%Ni)+10%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우는 밀링시간이 12시간일 때 같은 시간 밀링된 (Mg-23.5%Ni)의 경우보다 수소 흡수 속도는 높았다. 이는 나노 철산화물이 수소분해의 촉매 역할 및 수소화합물 핵생성위치를 제공하기 때문인 것으로 사료된다. 90%(Mg-23.5%Ni)+10%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말의 밀링시간이 12시간에서 36시간으로 증가하면 수소 흡수 속도가 높아졌다.

90%(Mg-23.5%Ni)+10%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말의 경우가 (Mg-23.5%Ni)계 분말보다 수소 흡수 속도가 전반적으로 높고 안정적인 특성을 보여 주었다. 중력주조된 Mg-23.5%Ni계 분말 및 주조된 (Mg-23.5%Ni)된 분말과 나노 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 혼합한 90%(Mg-23.5%Ni)+10%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합분말의 수소방출특성(350 °C)을 Fig. 5에 나타내었다.

Mg-23.5%Ni계 분말의 경우, 볼밀링 시간이 12

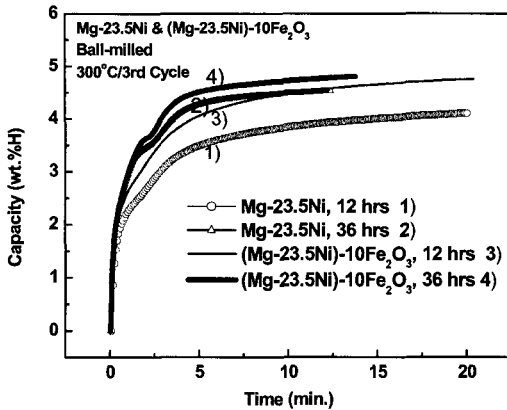


Fig. 4 Variations of  $H_2$  absorbed by ball-milled Mg-Ni and Mg-Ni- $Fe_2O_3$  powders with hydriding time  $t$  at  $300\text{ }^\circ\text{C}$

시간에서 36시간으로 증가함에 따라 수소 방출 속도는 증가하였다. 이는 분말이 미세할수록 금속 수화물이 분해 후 확산되어 나오는 거리가 짧아 지기 때문인 것으로 판단된다. 90%(Mg-23.5% Ni)+10% $Fe_2O_3$  분말도 밀링시간이 12시간에서 36 시간으로 증가함에 따라 수소 방출속도가 점차적으로 높아졌다. 90%(Mg-23.5%Ni)+10% $Fe_2O_3$  복합 분말의 수소방출속도는 초기 10분 이내의 구간에서 (Mg-23.5%Ni) 분말보다 약간 느린 것으로 측정되었다.

본 연구 실험결과에서 중력 주조한 Mg-23.5%Ni 합금을 36시간 동안 불밀링한 시편 및 중력주조된 합금에 10%  $Fe_2O_3$ 가 첨가되어 36시간 동안 밀링된 90%(Mg-23.5%Ni)+10% $Fe_2O_3$  시편이 우수한 흡수/방출 특성을 나타내었다. 밀링시간이 36시간에서 나노  $Fe_2O_3$  첨가 효과가 현격히 발현되지 않는 것은 중력 주조한 Mg-23.5%Ni 합금의 경우, 빠른 수소 흡수 속도를 가지는 상간계면이 많은 미세 조직을 가지고 분말 비표면적이 크기 때문인 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

중력 주조한 Mg-23.5%Ni 합금 및 90% (Mg-23.5%Ni)+10%  $Fe_2O_3$  합금의 불밀링 시간이 12시간에서 36시간으로 증가에 따라 입자미세화에 의하여

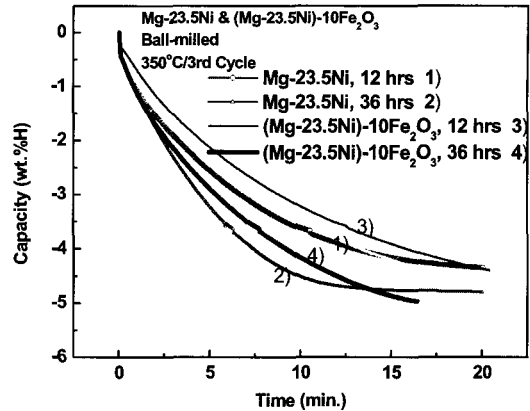


Fig. 5 Variations of  $H_2$  desorbed from Mg-Ni and Mg-Ni- $Fe_2O_3$  powders with dehydriding time  $t$  at  $350\text{ }^\circ\text{C}$

수소흡수 속도 및 방출속도가 증가하였다. 주조된 Mg-23.5%Ni 합금에 10%  $Fe_2O_3$ 가 첨가된 90% (Mg-23.5%Ni)+10% $Fe_2O_3$  시편은 주조된 Mg-23.5%Ni 합금보다 우수한 수소 흡수 방출 특성을 나타내었으며 수소방출속도는 다소 감소하였다.

## 후 기

이 논문은 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 연구개발사업(수소에너지 사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

- 1) 박충년, "수소저장합금", 재료마당, Vol. 15, No. 7, 2002, pp. 34-41.
- 2) 송명엽, 이동섭, "반응성분쇄에 의해 CoO를 첨가한 Mg의 수소저장특성", 한국 수소 및 신에너지학회, Vol. 14, No. 4, 2003, pp. 321-326.
- 3) MyoungYoup Song, Jean-Louis Bobet, and Bernard Darriet, "Improvement in hydrogen sorption properties of Mg by reactive mechanical grinding with  $CrO_3$ ,  $Al_2O_3$  and  $CeO_2$ ", J. Alloys and Comp. Vol. 340, Issues 1-2, 2002, pp. 256-262.
- 4) J. L. Bobet, F.J. Castro, and B. Chevalier,

- "Effects of reactive mechanical milling conditions on the physico-chemical properties of Mg+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixtures", *J. Alloys and Comp.* Vol. 376, Issues 1-2, 2004, pp. 205-210.
- 5) Myoung-Youp Song, Seong-Hyeon Hong, Ik-Hyun Kwon, Sung-Nam Kwon, Chan-Gi Park, and Jong-Soo Bae, Improvement of hydrogen-storage properties of Mg by reactive mechanical grinding with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 398, Issues 1-2, 2005, pp. 283-288.
- 6) 홍성현, 김병기, "안료용 알루미늄 플레이크 분말 제조", *한국분말야금학회지*, Vol. 10, No. 6, 2003, pp. 415-421.
- 7) Chang Dong Yim, Yong-Min Moon, Bong Sun You, Young Sang Na, and Jong oo Bae, "Microstructural change of gravity cast Mg-Ni alloys with Ni contents", *Metals and Materials International*, Vol. 10, No. 6, 2004, pp. 605-608.
- 8) 임창동, 유봉선, 나영상, 배종수, "Ni 첨가량에 따른 중력주조 Mg-Ni 합금의 수소화 반응 특성의 변화", *한국 수소 및 신에너지학회지*, Vol. 15, No. 3, 2004, pp. 250-256.
- 6) 홍성현, 김병기, "안료용 알루미늄 플레이크 분