

Melt-spinning 공법에 의한 Mg-33.5%Ni 수소 저장 합금 제조 및 수소저장 특성

홍성현[†], 임창동^{**}, 배종수^{*}, 나영상^{***}

*한국기계연구원 부설 재료연구소 분말재료연구부,

신금속재료연구부, *신뢰성평가 연구부

Fabrication and Hydrogen Storage Property of Mg-33.5%Ni Alloy Powder Prepared by Melt-Spinning Process

SEONG-HYEON HONG[†], CHANG-DONG YIM^{**}, JONG-SOO BAE^{*}, YOUNG-SANG Na^{***}

*Powder Materials Research Division, **New Metal Materials Division, ***Reliability Evaluations Division, Korea Institute of Materials Science, Korea Institute of Machinery and Materials, 531 Changwondaero Changwon Gyeongnam 641-831, Korea

ABSTRACT

The hyper-eutectic Mg-33.5%Ni alloy was rapidly solidified by melt spinning process. The melt-spun Mg-33.5%Ni has amorphous structure and crystallization occurred above 162°C. The hydriding and dehydriding rates of melt-spun Mg-33.5%Ni increased with cycle and high rate of hydrogen storage occurred at 3rd cycle. The maximum hydrogen amount absorbed in melt-spun Mg-33.5%Ni at 300°C is about 4.5%.

KEY WORDS : H₂-sorption properties of Mg(Mg의 수소흡장특성), melt-spinning(용융-스피닝), Mg-Ni alloy(Mg-Ni 합금), crystallization(결정화), hydriding and dehydriding rates(수소화 및 탈수소화 속도)

1. 서 론

현재 연구되고 있는 수소저장소재로서는 Mg계, La계, Zr계와 같은 금속계의 수소저장합금 뿐만 아니라, NaAl과 같은 complex hydride 및 탄소나노튜브 등이 있다¹⁾. 금속계 수소저장합금의 경우

수소 흡수-방출에 대한 우수한 가역성, 안정성 및 높은 체적당 저장밀도 등으로 상용화가 기대되고 있다. 이 중에서도 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 수소저장밀도는 7.6 wt.%에 이르며 이러한 이론 밀도에 도

[†]Corresponding author : shhong@kims.re.kr

달할 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 있다²⁾. 최근 Mg 분말에 금속 산화물을 첨가하여 수소 저장 특성을 향상시킨 연구 결과가 보고되고 있다³⁾. 한편, Mg-Ni계 합금을 제조하거나 Mg-Ni계 분말을 불밀링하여 수소흡수특성을 향상시키려는 연구가 진행되었다⁴⁻⁶⁾.

본 연구에서는 Ni 함량이 많은 Mg-33.5%Ni계 과공정합금을 급속 응고법으로 제조하여 비정질 리본을 제조하고 열처리 특성을 평가하였고 비정질 리본을 분말로 분쇄하여 수소저장 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

과공정조성의 Mg-33.5%Ni(중량%)합금을 주조법으로 준비하였다. 주조재를 제조하기 위하여 순수한 Mg(99.99%) 잉고트를 적당한 크기로 절단하여 스테인레스강 도가니에 장입하고 900℃까지 승온하여 용해한 후 순수한 Ni(99.99%)을 미리 정한 합금 조성에 맞추어 첨가하였다. 이 때, Mg와 Ni의 용점 차이로 인하여 벌크 형태의 Ni를 첨가할 경우 Ni이 Mg 용탕 내로 잘 용해되지 않으므로, 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 장시간 유지할 경우 Mg의 높은 증기압으로 인하여 증발에 의한 손실이 크므로, 첨가된 Ni이 Mg 용탕 내로 빨리 용해되도록 교반을 행하였으며, Mg 용탕의 발화에 의한 손실을 방지하기 위하여 CO₂와 SF₆ 가스를 혼합한 보호가스를 용탕 표면에 고르게 도포하였다. 첨가한 Ni 칩이 완전히 용해된 후 200℃로 예열된 몰드 내에 용탕을 주조하여 Mg-33.5%Ni 이원계 합금 주조재를 제조하였다.

이와 같이 주조한 합금으로부터 적절한 크기의 시험편을 절단하여 경화성 수지로 마운팅한 후 에

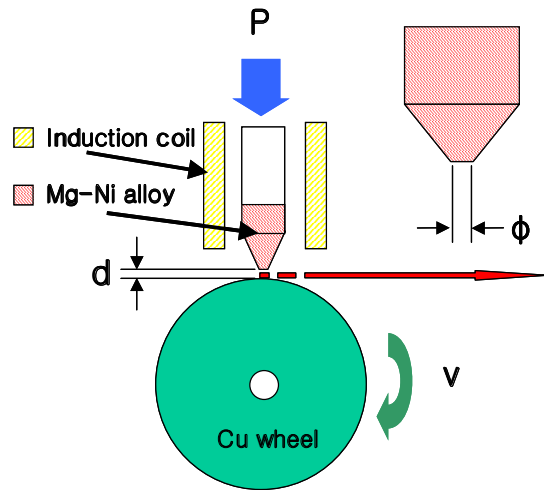
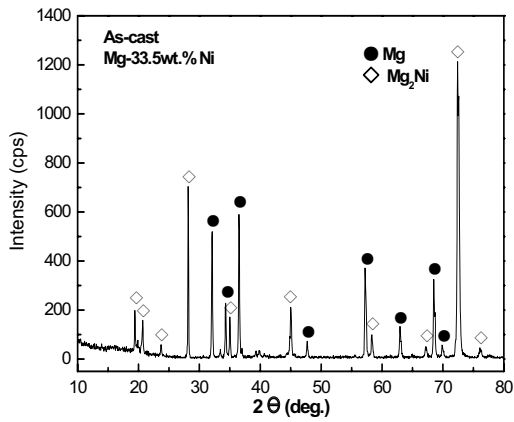


Fig. 1 Schematic diagram of melt-spinning apparatus(P: gas pressure 0.5kg/cm², d: distance between Cu wheel and nozzle 1.5 mm, φ: diameter of nozzle 2.5 mm, V: wheel velocity 35 m/sec)

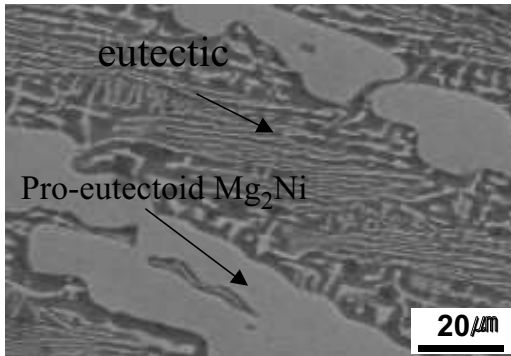
머리 페이퍼 및 다이아몬드 페이스트를 이용하여 기계적 연마를 행한 후 광학현미경을 이용하여 미세조직을 관찰하였다.

급속 응고재는 중력주조한 Mg-33.5%Ni 이원계 합금을 적당한 크기로 절단한 후 고주파 유도로 내에 장입하고 Ar 분위기에서 용해한 후 chill mold인 구리 휠에 압력 0.5 kg/cm²로 분사하여 리본 형태로 제조하였고 저온에서 결정화 열처리를 실시하였다. 이와 같이 제조한 Mg-Ni 이원계 급속응고 된 리본을 수 mm이하로 절단하여 스펙스 불밀에 장입하여 약 15분 동안 불밀링하였다.

합금 분말을 반응관 내에 장입한 후 Sievert's type의 PCI 측정 장치를 이용하여 시간에 따른 수소 흡수 및 방출량의 변화를 측정하였다. 수소저장 합금의 안정적인 특성을 평가하기 위하여 우선 수소 저장합금 분말을 1차로 300℃, 20기압의 수소분위에서 수소를 20시간 동안 흡수시키고 350℃에서 진공 중 20시간 동안 수소방출처리를 한 후 다시 2차로 300℃, 10기압의 수소분위에서 2시간 동안 수소를 흡수시키고 350℃에서 진공 중 2시간 동안 수소방출처리를 하였다. 이렇게 활성화 처리된 분말을 3차로 300℃, 10기압의 수소분위에서



(a)



(b)

Fig. 2 (a) X-ray diffraction pattern and (b) SEM micrograph of gravity-casted Mg-33.5%Ni specimen

2시간 동안 수소를 흡수시키면서 시간에 따른 흡수된 수소의 양을 조사하여 수소흡수거동 곡선을 얻었다. 이렇게 수소가 흡수된 분말을 350℃에서 진공을 유지하여 2시간 동안 시간에 따른 수소 방출량의 변화를 나타내는 곡선을 얻었다.

제조된 시편들을 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) 및 TEM으로 제조된 시편의 미세조직을 분석하였다.

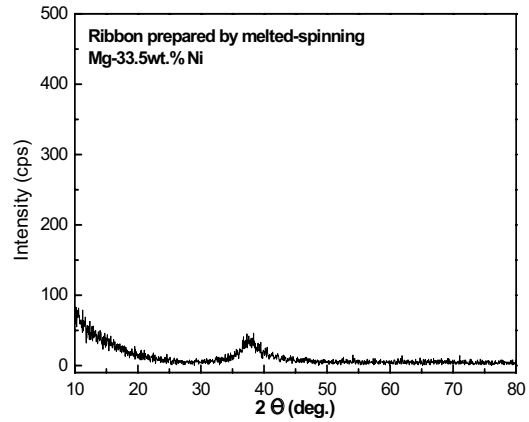


Fig. 3 X-ray diffraction pattern of melt-spun Mg-33.5%Ni ribbon

3. 실험 결과

3.1 Mg-33.5% Ni합금의 미세 조직

Fig. 2(a) 및 (b)는 과공정 조성(Mg-33.5%Ni)으로 중력 주조된 시편의 SEM 사진 및 XRD 결과이다. Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 Mg상 및 Mg₂Ni상으로 이루어진 미세한 공정 층상조직(lamella)을 이루고 있고 일부는 초정 Mg상들이 조대하게 석출되어 있음을 석출되어 있음을 알 수 있다⁵⁾.

Fig. 3은 급속 응고된 리본의 X-선 회절 패턴으로 전형적인 비정질 패턴을 보여준다. Fig. 4(a), (b) 및 (c)는 각각 급속 응고된 리본의 광학현미경 조직, TEM 사진 및 회절 패턴으로, 중력 주조된 경우에 존재하는 Mg상 및 Mg₂Ni상으로 이루어진 라멜라형 조직이나 조대한 Mg상이 관찰되지 않는 비정질 조직 및 회절 패턴을 나타낸다. 즉, 채용되어 급속 응고하여 결정질 상들이 정출할 시간적 여유가 없어서 비정질 상을 유지하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 급속 응고된 리본의 DSC 분석(scan rate : 10℃/min.) 결과를 나타낸 것으로, 비정질상이 결정화되는 반응에 대한 peak이 162℃에서 관찰되었다. Fig. 6은 DSC 분석 결과를 토대로 선정한 여러 열처리 온도에서 각각 1시간 동안 등온

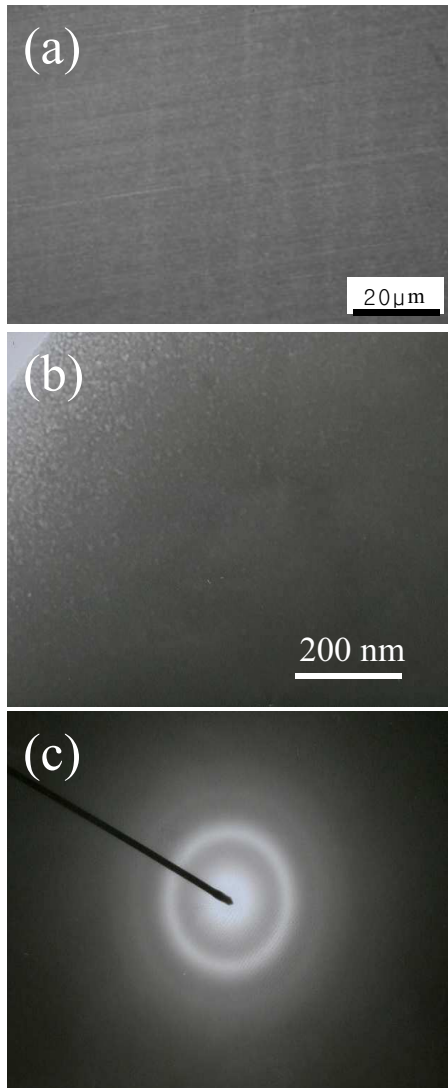


Fig. 4 (a) Optical micrograph, (b) TEM micrograph, and (c) diffraction ring pattern of melt-spun Mg-33.5%Ni specimen

유지한 후 측정된 과공정 합금 리본의 XRD 분석 결과를 나타낸 것으로, 162°C 이상의 온도인 170°C 및 250°C에서 1시간 동안 열처리시 결정질 Mg상 및 Mg₂Ni상의 peak들이 관찰되었다.

Fig. 7(a) 및 (b)는 각각 급속 응고된 리본을 350°C에서 12시간 유지 후 리본의 폭방향에 수직인 방향 및 두께 방향에 수직인 방향에서 관찰한 주사전자현미경 사진들이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 리본 표면에 결정질 상들이 석출되어 있음을

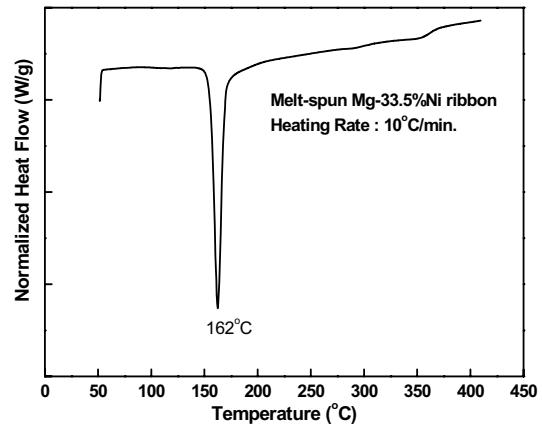


Fig. 5 DSC curve of melt-spun Mg-33.5%Ni specimen

알 수 있고 표면부터 결정화가 진행되어 내부 쪽으로 결정질 상들이 성장해가며 내부에는 아직 결정상이 아닌 비정질 상으로 보이는 영역이 관찰된다. Fig. 7(c)와 같이 48시간 동안 유지 후에는 내부까지 완전히 결정질 상들이 성장되어 있음을 알 수 있다.

3.2 급속 응고된 Mg-33.5%Ni 합금의 수소흡수 및 방출 특성

Fig. 8은 급속 응고된 Mg-33.5%Ni 합금 리본을

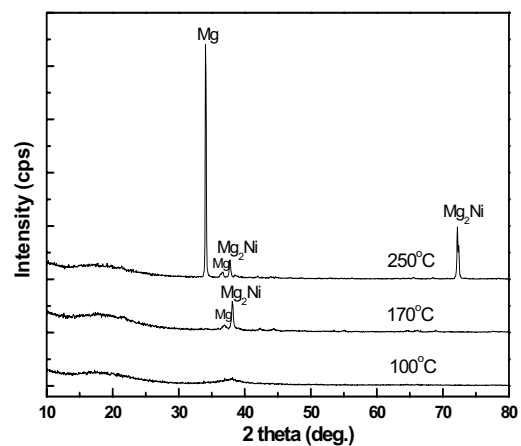


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of melt-spun Mg-33.5%Ni ribbons followed by heat-treating at different temperatures

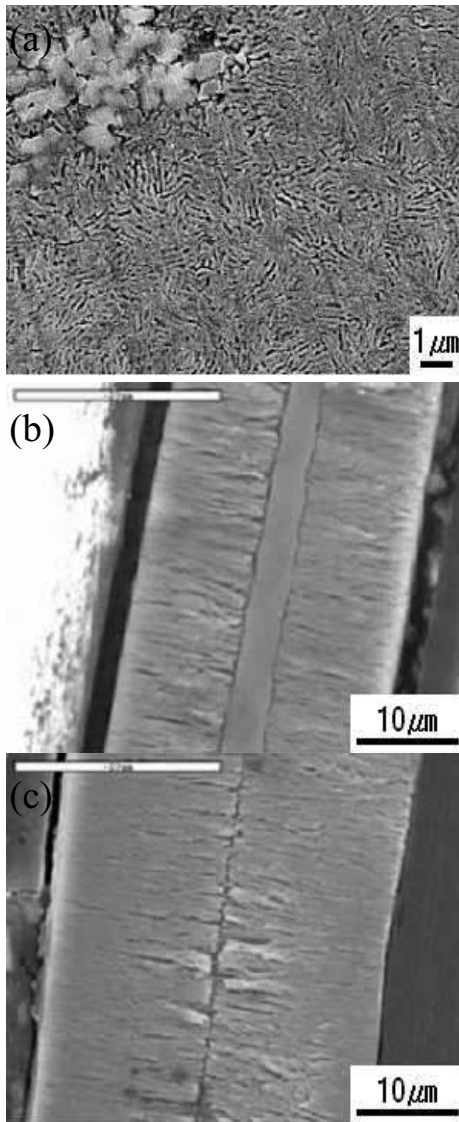


Fig. 7 SEM micrographs of melt spun Mg-33.5%Ni specimen followed by heat-treated at 350°C for 12-48 hours
 (a) 12 hours, perpendicular to ribbon width direction,
 (b) 12 hours, perpendicular to ribbon thickness direction and (c) 48 hours, perpendicular to ribbon thickness direction

스펙스 밀링 후 얻어진 분말의 입도 분석 결과이다. 평균입도가 60 μm이며 약 100 μm이상의 분말들도 존재한다. 본 연구에서는 상기 분말을 200 메쉬체로 채질하여 75 μm이하의 분말만을 얻어 수

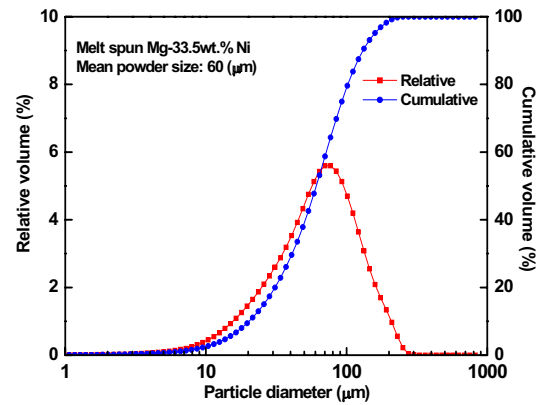


Fig. 8 Particle size distribution of melt-spun Mg-33.5%Ni specimen followed by spex milling

소저장 특성 평가를 실시하였다.

Fig. 9는 급속 응고된 Mg-33.5%Ni 합금 리본의 수소 흡수·방출량의 변화를 시간에 따라 측정된 결과를 나타낸 것이다. 300°C에서 첫 번째(1st) 사이클에서 가압 수소 분위기 중 가열시 초기 단계에서는 분말 표면에 산화막이 존재하면 수소 기체의 수소 원자로의 해리 반응이 늦어지거나 수소와 Mg상간의 접촉면적이 적으므로⁷⁻⁹⁾ 수소화 반응 속도가 매우 작다. 약 100분 이후에는 초기 마그네슘계 수소 화합물이 형성되면서 산화막 층이 파괴되어 수소화 반응이 활발히 발생하여 약 400분까지 합금중 수소의 함량이 점차적으로 증가한다. 400분에서 1200분까지는 수소 화합물이 충분히 형성되어 매우 완만하게 수소함량이 증가하여 1200분후 4.1%까지 수소가 흡수하게 된다. 첫 수소화 반응이 완료된 후 350°C에서 진공을 유지한 첫 번째(1st) 탈수소 사이클에서는 Fig. 10에서와 같이 급격하게 수소화합물이 분해되어 30분 이내에 3.7%까지 수소가 방출하게 된다.

Fig. 9에 제시된 바와 같이 300°C에서 두 번째(2nd) 수소흡수사이클에서 가압 수소 분위기 중 가열시 합금 중 수소의 함량이 30분 후 3.9%, 60분 후 4.1%, 120분 후 4.3%까지 급격히 증가하는데 이는 첫 사이클에서 분말 표면 중 산화막이 충분히 파괴되고 마그네슘 분말들이 수소화 반응 및 탈수소화 반응시 분말들이 보다 미세하게 분쇄되

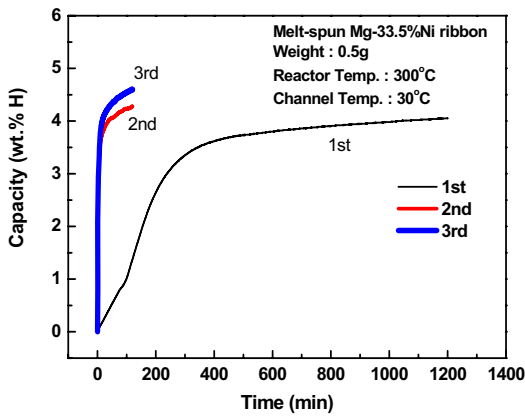


Fig. 9 Variations of hydrogen content absorbed in melt-spun Mg-33.5%Ni powder with hydriding time at 300°C

어 분말이 작아지므로 수소와 분말의 접촉면적이 커지고 분말내에서 수소확산 경로가 짧아지기 때문이다. 두 번째 수소화 반응이 완료된 후 350°C에서 진공을 유지한 두 번째 탈수소(2nd) 탈수소 사이클에서 Fig. 10에서와 같이 급격하게 수소화합물이 분해되어 30분 이내에 4.2%까지 수소가 방출하게 된다.

300°C에서 세 번째(Fig. 9의 3rd) 수소흡수 사이클에서 합금 중 수소의 함량이 더욱 급격히 증가하며 30분 후 4.2%, 60분 후 4.4%, 120분 후 4.6%

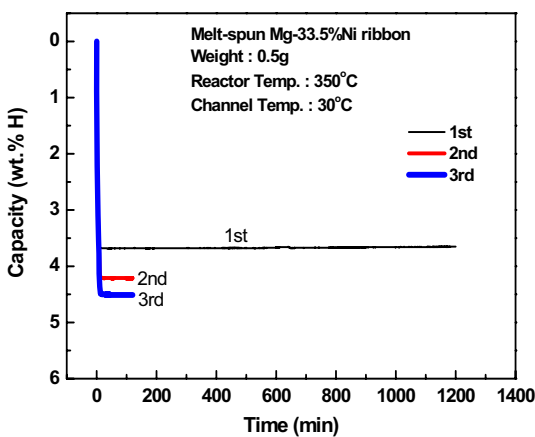


Fig. 10 Variations of hydrogen content desorbed in melt-spun Mg-33.5%Ni powder with hydriding time at 350°C

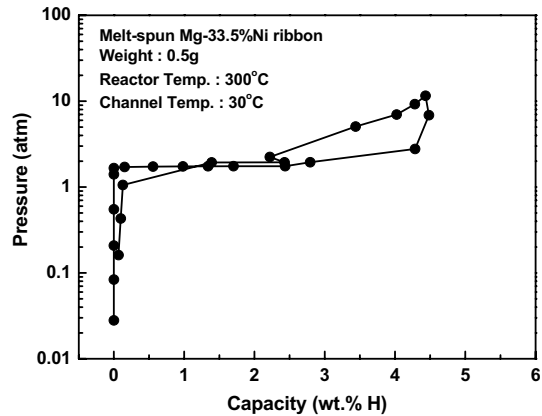


Fig. 11 PCI curve of melt-spun Mg-33.5%Ni powder at 300°C

까지 분말 중 수소저장량이 증가하게 된다. 세 번째 수소화 반응이 완료된 후 350°C에서 진공을 유지한 세 번째(Fig. 10의 3rd) 탈수소 사이클에서 급격하게 수소화합물이 분해되어 30분 이내에 4.5%의 수소가 방출하게 된다.

Fig. 11은 300°C에서 측정된 급속 응고 Mg-33.5%Ni 합금 리본의 평형수소압력과 수소흡수량을 나타낸 것이다. 수소 흡수시 약 2기압에서 평탄 압력이 발생하며 평탄 구간에서 약 2.3%까지 수소를 흡수하며 2.5 내지 20기압의 더 높은 압력이 가해져야 약 4.5%까지 수소가 흡수하게 된다. 약 2기압의 평탄 구간은 300°C에서 유지시 형성된 Mg상이 MgH₂와 같은 수소화합물을 형성에 관련된 것이며 Mg₂Ni상이 Mg₂NiH₄와 같은 수소화합물을 형성에 관련된 평탄 압력 구역은 약 2기압 이상에서 일부 완만한 기울기를 보여주나 뚜렷하게 나타나지 않았다¹⁰⁾. 수소 압력이 증가시킬 때 300°C에서 최대로 흡수된 수소량은 4.5%였다. 한편, 수소흡수 후 감압하면서 수소방출시 약 1 내지 2기압 사이에서 완만한 기울기의 평탄 압력이 발생하였다.

4. 결 론

급속 응고에 의하여 제조된 Mg-33.5%Ni 합금은 비정질 상을 보여주었으며 약 162°C이상에서 결정화가 발생하기 시작하며 170°C이상의 온도에

서 결정질 Mg₂Ni상과 Mg상들이 형성되었다. 급속 응고 후 분쇄된 Mg-33.5%Ni 합금 분말은 300℃에서 수소흡수시 첫 사이클에서는 느린 수소흡수 특성을 보여주었으나 두 번째 및 세 번째 사이클에서 급격한 수소 흡수 거동을 주어 30분, 60분 및 120분만에 각각 4.2%, 4.4% 및 4.6%의 수소가 흡수되었다. 또한, 350℃에서 탈수소시 30분만에 4.5%의 수소가 방출되었다.

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”, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, 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 CrO₃, Al₂O₃ and CeO₂", J. Alloys and Comp. Vol. 340, Issues 1-2, 2002, pp. 256-262.
- 4) Chang Dong Yim, Yong-Min Moon, Bong Sun

You, Young Sang Na, and Jong -Soo Bae, "Microstructural change of gravity cast Mg-Ni alloys with Ni contents", Metals and Materials International, Vol. 10, No. 6, 2004, pp. 605-608.

- 5) 임창동, 유봉선, 나영상, 배종수, "Ni 첨가량에 따른 중력주조 Mg-Ni 합금의 수소화 반응 특성의 변화", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 15, No. 3, 2004, pp. 250-256.
- 6) 홍성현, 배종수, 임창동, 나영상, 송명엽, "공정 Mg-Ni계 합금 분말의 제조 및 수소저장 특성", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 17, No. 2, pp. 174-180.
- 7) P. Selvam, B. Viswanathan, C. S. Swamy and V. Srinivasan, "Surface properties and their consequences on the hydrogen sorption characteristics of certain materials", Journal of the Less Common Metals, Vol. 163, No. 1, 1990, pp. 89-108.
- 8) A. Seiler, L. Schlapbach, Th. Von Waldkirch, D. Shaltiel and F. Stucki, "Surface analysis of Mg₂Ni-Mg, Mg₂Ni and Mg₂Cu", Journal of the Less Common Metals, Vol. 73, No. 1, 1980, pp. 193-199.
- 9) L. Schlapbach, D. Shaltiel and P. Oelhafen, "Catalytic effect in the hydrogenation of Mg and Mg compounds", Materials Research Bulletin, Vol. 14, No. 9, 1979, pp. 1235-1246.
- 10) 권호영, 강일구, “수소저장합금개론”, 도서출판 골드, 서울, 2003, pp. 219-235.