

Ti-M-V 합금의 기지 및 제 2상의 수소화 특성

조성욱

*한국지질자원연구원 자원활용연구부

Hydrogenation Characteristics of the Matrix and the Second Phases of Ti-M-V Alloys

Sung-Wook Cho

*Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources
30, Gajeong-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-350, KOREA

ABSTRACT

The structural transitions of the matrix and the second phases of $Ti_{1.0}Mn_{0.9}V_{1.1}$ and $Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7}$ alloys upon hydrogenation have been investigated at 293K. The effect of hydrogen isotope on their crystal structures has been also discussed. The crystal structures, phase abundance and lattice parameters of the hydrides were determined by the Rietveld method using X-ray diffraction data. At the experimental temperature, the $Ti_{1.0}Mn_{0.9}V_{1.1}$ alloy and $Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7}$ alloy revealed different structural transition processes upon hydrogenation although the crystal structures of these two alloys are both BCC at room temperature. The second phases such as Ti-rich phase with $NiTi_2$ structure and α -Ti with HCP structure absorbed hydrogen at relatively low hydrogen pressures and the phase abundance remained almost constant. This means that it is desirable to decrease the amount of the second phases as far as possible in order to increase the effective hydrogen storage capacities of the alloys. The crystal structures of corresponding isotope hydrides, the phase abundance and the lattice parameters did not depend on the kind of hydrogen isotope, but only on the hydrogen content.

주요기술용어 : Hydrogen storage alloy(수소저장합금), BCC alloy(BCC 합금), Isotope effect (동위체 효과), Crystal structure(결정구조), Structural transition(구조전이)

1. 서 론

수소저장합금은 전지재료, 연료전지용 수소탱크, 히트 펌프 등 여러 분야에서 이미 실용화되었

거나, 실용화를 위한 연구가 진행중이다. 또한 수소저장합금의 동위체 효과를 이용한 수소 동위체의 분리회수 기술도 핵융합로의 연료가 되는 중수소와 삼중수소의 회수, 저장, 분리농축의 면에

서 주목 받고 있다. 따라서 수소저장합금의 키 및 슈인 저장용량을 증가시키거나 수소 동위체 효과를 이해하는데 있어 수소화, 탈수소화에 따른 결정구조의 변화와 동위체 수소화물 간의 결정구조 차이를 파악하는 것은 대단히 중요하다. 특히 Ti-V계로 대표되는 BCC 합금은 수소저장용량이 약 4 mass% 이나 오로지 약 60%만이 가역적 거동을 보인다¹⁾. 이들 BCC 합금의 유효(가역) 수소저장용량을 증가시키기 위해서는 극히 저압까지도 방출하지 않는 잔류 수소의 원인을 밝힐 필요가 있다.

본 연구에서는 293K에서 $Ti_{1.0}Mn_{0.9}V_{1.1}$ 합금과 $Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7}$ 합금의 수소화에 따른 기지 및 제 2 상의 결정구조 변화와 수소 동위체가 그들의 결정구조에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

진공 고주파 유도로에서 1 kg 단위로 준비된 시료 합금을 열처리 없이 대기중에서 기계적 분쇄에 의해 300 μm 이하의 분말로 만든 후 사용하였다. Table 1에 ICP emission spectrometer에 의해 분석된 시료 합금의 화학조성을 나타내었다.

합금 분말의 활성화 처리는 다음과 같이 행하였다. 10g의 합금 분말을 반응기에 장입하고 773K에서 확산 펌프에 의해 1시간 동안 진공 배기한 후 실온에서 5 MPa의 수소를 유입하였다. 수소의 흡수가 충분히 이루어진 후 상기와 같은 가열, 진공배기 및 수소의 유입을 3번 반복하였다. P-C 등온선 측정전 탈수소를 위하여 773K에서 다시 1시간 동안 진공 배기하였다.

Table 1. Chemical compositions of the alloys analyzed by ICP (at%)

| Sample | Ti | Mn(Cr) | V | Chemical Formula |
|---------------------------------|------|--------|------|---------------------------|
| alloy $Ti_{1.0}Mn_{0.9}V_{1.1}$ | 33.3 | 30.7 | 36.0 | $Ti_{1.0}Mn_{0.9}V_{1.1}$ |
| alloy $Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7}$ | 24.0 | 36.0 | 40.0 | $Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7}$ |

P-C 등온선 측정은 293K에서 체적 측정법에 의해 행하였다. 측정 중 수소 평형압이 소정 압력에 도달하면 수소가스를 배기한 후 즉시 피독을 위하여 0.3 MPa의 산소와 48시간동안 접촉시켰다. 시판되는 중수소는 순도 및 압력(99.5% min., 3 MPa)이 충분하지 않으므로 $MmNi_5$ 로 구성된 Autoclave를 사용하여 승압, 정제하였고 탈수소 시 이를 회수하였다. 그 후 시료 수소화물을 꺼내어 XRD 측정을 행하였고 XRD 측정과 수소분석은 시료 채취로부터 2시간 이내에 동시에 이루어졌다.

수소화물내의 수소분석은 LECO RH-402 분석기를 사용하였다.

XRD 측정에는 30 μm 이하의 분말을 사용하였으며 수소화물의 결정구조, 격자상수, 각 상의 존재량 등은 X선 회절 데이터로부터 Rietveld 분석에 의해 결정되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1과 Fig. 2는 각각 경수소와 중수소를 사용하여 293K에서 측정된 $Ti_{1.0}Mn_{0.9}V_{1.1}$, $Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7}$ 합금의 P-C 등온선을 나타낸다. 그림의 X축, H(D)/M은 금속원자에 대한 경수소(중수소)원자의 비를 의미한다. 수소화물의 X선 회절 데이터는 그림 중 open circle로 나타낸 시료에 대하여 측정되었다. 측정 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 이들 Fig. 3과 Fig. 4의 Y축, H(D)/M의 값은 LECO RH-402로 측정된 수소량으로부터 계산에 의해 구하였고 그 결과를 Table 2에 요약하였다.

Fig. 3으로부터, $Ti_{1.0}Mn_{0.9}V_{1.1}$ 합금의 BCC상의 회절 피크가 수소 흡수후(H(D)/M = 0.00-0.30) 왼쪽으로 이동하고 넓어졌음을 볼 수 있다. 그 후 BCT 구조를 가진 상이 생성되고 그 양이 증가하였으며(H(D)/M = 0.42-0.82), 더욱 수소화가 진행됨에 따라 FCC 상이 생성되고 그 양이 점차 증가하였다(H(D)/M = 0.95-1.29). 여기서 한가지 지적해야 할 것은 경수소와 중수소의 P-C 등온선은

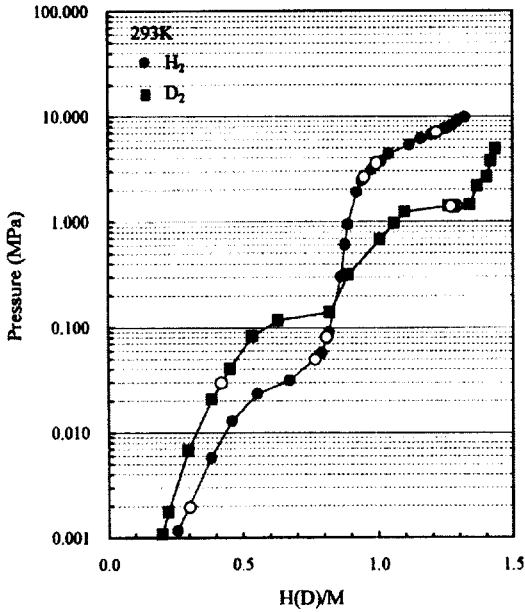


Fig. 1. Absorption isotherms of deuterium and protium for alloy $Ti_{1.0}Mn_{0.9}V_{1.1}$.

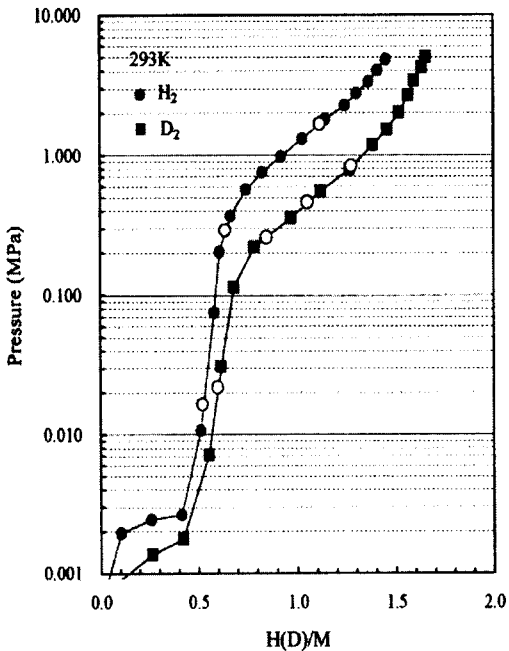


Fig. 2. Absorption isotherms of deuterium and protium for alloy $Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7}$.

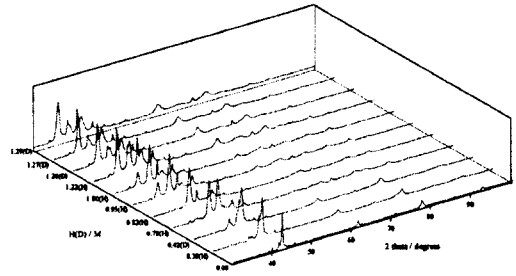


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $Ti_{1.0}Mn_{0.9}V_{1.1}H_x(D_x)$.

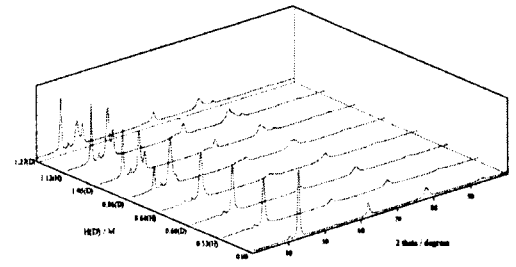


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7}H_x(D_x)$.

서로 큰 차이를 보였으나 그에 대응하는 X선 회절 데이터는 수소 동위체의 종류에 무관한 양상을 보인다는 점이다. 즉, 수소화에 따른 X선 회절 패턴의 변화는 수소 동위체의 종류에 무관하게 일관성을 나타내었다. 이것은 수소화물의 결정구조가 수소 동위체의 종류에 의존하지 않고 수소량에 의존하고 있음을 의미한다. 이와 같은 사실은 Rietveld 분석에 의해 수소화물 중의 각 상의 존재량 및 격자상수의 변화를 나타낸 Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9 및 Fig. 10에서 보다 상세히 확인할 수 있다.

Fig. 4는 $Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7}$ 합금의 수소화에 따른 결정구조의 천이를 나타낸 것이다. 수소를 흡수한 후 $(H(D)/M = 0.00-0.60)$ 피크의 형태는 $Ti_{1.0}Mn_{0.9}V_{1.1}$ 합금에서와 마찬가지로 왼쪽으로 이동하고 넓어졌음을 나타낸다. 그러나 결정구조의 천이는 $Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7}$ 합금이 $Ti_{1.0}Mn_{0.9}V_{1.1}$ 합금

과 같은 BCC 합금임에도 불구하고 다르게 나타난다. 즉, BCC 상이 중간상 BCT로의 천이 없이 곧 바로 FCC로 변화하였다. 그 후 수소화가 더욱 진행됨에 따라 FCC의 양이 증가함을 볼 수 있다 ($H(D)/M = 0.64-1.27$). 일반적으로 BCC 고용체 합금이 수소화가 진행되면 차례로 monohydrides (β phase)와 dihydrides (γ phase)가 생성되는^{2~5} 것으로 알려져 있음을 고려하면 이들 두 합금이 서로 다른 구조 천이를 나타낸다는 것은 흥미롭다. 이와 같은 차이는 다음과 같이 설명될 수 있다. 즉, monohydride (본 연구에서는 BCT 상) 천이에 대한 임계온도가 충분히 억제되어 monohydride 천이가 일어나지 않는다면 P-C 등온선에서의 제 1단 plateau는 사라질 수 있다는 것이다⁵. 실제로 몇몇 보고에서^{6~8} 임계온도의 억제가 실험적으로 관찰되었다. α (BCC) 상으로부터 γ (FCC, dihydride) 상으로의 직접 천이 또한 보고되었는데, 실온에서 20 at% Ti 이상의 V-Ti 계⁹가 그 예이다.

Fig. 3에서와 마찬가지로, Fig. 4에서도 $Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7}$ 수소화물의 결정구조는 수소 동위체의 종류에 무관하고 오직 수소의 양에 의존하고 있음이 나타난다. 즉, 동위체 수소화물이 같은 양

Table 2. Hydrogen contents in the hydrides analyzed by LECO RH-402

| $Ti_{1.0}Mn_{0.9}V_{1.1}H_x(D_x)$ | | $Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7}H_x(D_x)$ | |
|-----------------------------------|--------------|-----------------------------------|--------------|
| Hydrogen content (wt%) | Calc. H(D)/M | Hydrogen content (wt%) | Calc. H(D)/M |
| 0.59(2) | 0.30(H) | 1.06(1) | 0.53(H) |
| 0.83(2) | 0.42(D) | 1.191(7) | 0.60(D) |
| 1.538(9) | 0.78(H) | 1.28(1) | 0.64(H) |
| 1.62(2) | 0.82(H) | 1.72(2) | 0.86(D) |
| 1.88(1) | 0.95(H) | 2.10(2) | 1.05(D) |
| 1.973(6) | 1.00(H) | 2.24(2) | 1.12(H) |
| 2.40(2) | 1.22(H) | 2.539(9) | 1.27(D) |
| 2.48(1) | 1.26(D) | | |
| 2.50(4) | 1.27(D) | | |
| 2.54(2) | 1.29(D) | | |

* Numbers in parentheses stand for the standard deviations.

의 수소량을 갖고 있으면 비록 P-C 등온선 상의 평형압 차이가 클지라도 그들은 같은 결정구조를

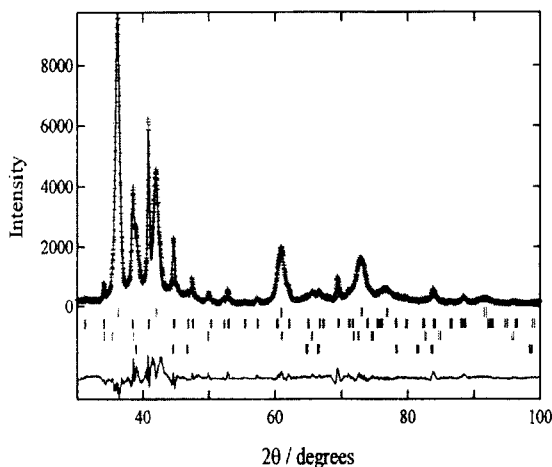


Fig. 5. Rietveld refinement for the $Ti_{1.0}Mn_{0.9}V_{1.1}D_x$ when $X=3 \times 1.29$ (i.e. $D/M=1.29$).

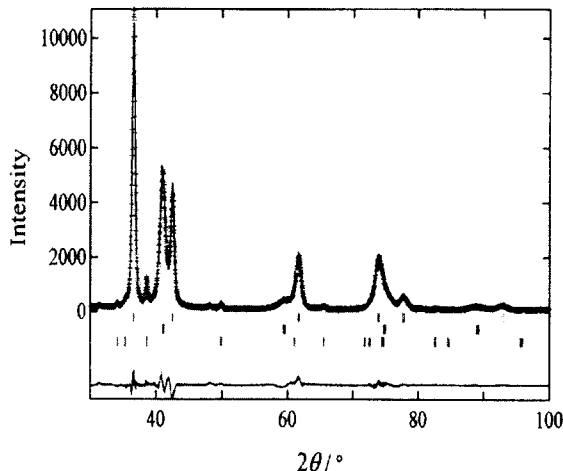


Fig. 6. Rietveld refinement for the $Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7}D_x$ when $X=4.2 \times 1.27$ (i.e. $D/M=1/27$).

Table 3. The parameters of the samples refined by the X-ray Rietveld analysis

| Sample | Phase | Space group (No.) | R_i | a (Å) | c (Å) | Phase abundance |
|-------------------------------------|----------------------------------|----------------------|-------|------------|-----------|-----------------|
| Fig. 5 $R_{wp}=13.3$ $S=3.36$ | FCC (Matrix) | $Fm\bar{3}m$ (225) | 3.37 | 4.307 (2) | - | 55.6 % |
| | NiTi ₂ type (Ti-rich) | $Fd\bar{3}m$ (227-1) | 5.74 | 11.486 (7) | - | 19.9 % |
| | HCP (α -Ti) | $P6_3/mmc$ (194) | 2.87 | 3.031 (7) | 5.066 (7) | 3.6 % |
| | BCT (Matrix) | $I4/mmm$ (139) | 3.69 | 2.873 (3) | 3.891(6) | 20.9 % |
| Fig. 6 $R_{wp}=8.47$ $S=1.86$ | FCC (Matrix) | $Fm\bar{3}m$ (225) | 1.72 | 4.2573 (7) | - | 58.4 % |
| | BCC (Matrix) | $Im\bar{3}m$ (229) | 0.77 | 3.1102 (6) | - | 37.7 % |
| | HCP (α -Ti) | $P6_3/mmc$ (194) | 6.49 | 3.038 (2) | 5.091 (2) | 3.9 % |

갖는다는 것이다. 따라서 P-C 등온선 상의 동일 H(D)/M에서 수소 동위체 효과의 출현은 동위체 수소화물간의 결정구조 차이 때문이 아님을 알 수 있다.

결정구조, 격자상수 및 각 상의 존재량을 결정하기 위하여 RIETAN 97¹⁰⁾을 사용하여 각각의 X선 회절 데이터에 대하여 Rietveld 분석을 행하였다. Fig. 5와 Fig. 6에 $Ti_{1.0}Mn_{0.9}V_{1.1}$ (D/M = 1.29) 과 $Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7}$ (D/M = 1.27)의 분석결과를 각각 대표적으로 나타내었다. Fig. 5의 $Ti_{1.0}Mn_{0.9}V_{1.1}$ 중 수소화물에 대한 모델은 FCC 구조를 가진 기지, NiTi₂ 구조를 가진 Ti-rich 상, 그리고 HCP 구조를 가진 α -Ti 및 BCT 구조를 가진 또 다른 기지로 가정하였다. 분석 결과, 수소화에 따른 피크의 넓어짐과 피크 위치의 증폭에 기인하여 측정치와 모델로부터의 계산치가 매우 잘 일치하는 것은 아니지만 수용 가능한 결과를 나타내었다. Table

3에 그 결과를 요약하였다.

Fig. 6에 나타낸 $Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7}$ 합금의 중수소화물은 3개의 상, 즉 FCC 구조를 가진 기지, BCC 구조를 가진 또 다른 기지, 그리고 HCP 구조를 가진 α -Ti으로 가정하였다. 계산으로 구해진 회절 패턴은 측정치와 잘 일치하였다. 앞서 언급한 대로, 이 그림은 원래의 BCC 구조가 FCC 구조로의 결정구조 천이가 일어나고 있음을 나타내고 있다. 분석 결과 얻어진 각 parameter도 Table 3에 요약하였다.

Fig. 7은 수소화에 따른 $Ti_{1.0}Mn_{0.9}V_{1.1}$ 합금중의 각 상의 존재량의 변화를 Rietveld 분석으로부터 구하여 나타낸 것이다. Ti-rich 상과 α -Ti의 양은 수소화 과정 중 거의 일정한 반면, BCC 구조를 가진 원래의 기지는 H(D)/M = 0.30-0.82의 범위에서 BCT 구조로 변화하고 있음을 보이고 있다. H(D)/M = 0.82 이상으로 수소화가 더욱 진행함

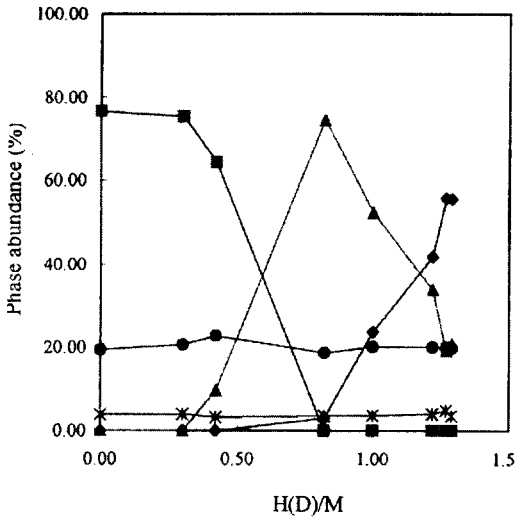


Fig. 7. Variation of the phase abundance of each phase in alloy $Ti_{1.0}Mn_{0.9}V_{1.1}$ with hydrogenation (■ BCC ● Ti-rich * α -Ti ▲ BCT ◆ FCC).

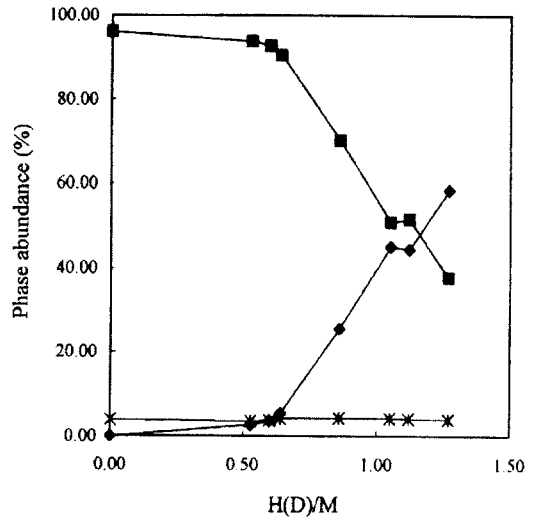


Fig. 8. Variation of the phase abundance of each phase in alloy $Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7}$ with hydrogenation (■ BCC * α -Ti ◆ FCC).

에 따라 BCT 구조는 다시 FCC 구조로 변화하였다. 한편 Fig. 8은 $Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7}$ 합금이 중간상 BCT로의 천이 없이 BCC 구조로부터 FCC 구조로 직접 천이하고 있음을 나타내고 있다.

$Ti_{1.0}Mn_{0.9}V_{1.1}$ 합금에서와 마찬가지로 α -Ti의 양은 일정하였다. Fig. 7과 Fig. 8의 결과는 각각 Fig. 1과 Fig. 2에서의 P-C 등온선의 물리적 의미를 잘 설명하고 있다.

Fig. 9는 수소화에 따른 $Ti_{1.0}Mn_{0.9}V_{1.1}$ 합금 중 각 상의 격자상수의 변화를 나타낸 것이다. BCC 상의 격자상수는 수소화에 따라 3.0183(1)Å ($H(D)/M = 0.00$)으로부터 3.0263(7)Å ($H(D)/M = 0.30$)으로 증가하였다. $H(D)/M = 0.42$ 에서는 $a = 2.914(5)$ Å 및 $c = 3.762(7)$ Å의 격자상수를 가진 BCT 상이 3.033(1)Å의 격자상수를 가진 BCC 상과 공존하였다. 여기서 한가지 지적할 것은 BCT 격자의 격자상수는 FCC 격자의 격자상수 $a' = 4.121$ Å과 $c' = 3.762$ Å (단 $c'/a' = 0.91$ 의 deformed FCC)로 변환시켜 나타낼 수도 있다는 점이다.

BCC 상이 BCT상으로 천이할 때 a축 방향으로 는 수축하고 c축 방향으로는 팽창했다는 점을 주

목할만하다. 또한 Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 수소화가 더욱 진행됨에 따라 BCT 상은 더욱 많아지고 동시에 $H(D)/M = 0.82$ 에서 BCT 상의 a와 c의 격자상수는 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 2.877(4)Å과 3.883(5)Å으로 초기 BCT 상의 격자상수 보다 a축으로는 더욱 감소하였고 c축으로는 더욱 증가하였다. 이들 격자상수의 값을 FCC 격자로 전환할 경우 $a' = 4.069$ Å과 $c' = 3.883$ Å (단 $c'/a' = 0.95$ 의 deformed FCC)으로 이 결과는 Y. Nakamura의 결과¹¹⁾와 잘 일치한다.

$H(D)/M > 0.82$ 에서는 BCT의 격자상수가 $a = 2.874(3)$ Å, $c = 3.89(1)$ Å으로 거의 일정하였다. 수소량이 더욱 증가함에 따라 생성되기 시작하여 그 양이 점차 증가하는 FCC 상은 수소화 과정 중 거의 일정한 격자상수(4.311(8)Å)를 나타내었다. BCT로부터 FCC로의 천이는 BCT 상이 a와 c의 양방향으로 팽창하여 $a = 3.048$ Å, $c = 4.311$ Å에 도달하면 격자상수 4.311Å의 FCC 격자에 해당됨을 고려하면 이해할 수 있다.

$NiTi_2$ 구조를 가진 Ti-rich 상과 HCP 구조를 가진 α -Ti의 격자상수($a_{Ti\ rich}$, $a_{\alpha\ Ti}$ and $c_{\alpha\ Ti}$)는 $H(D)/M = 0.00-0.82$ 의 범위에서 (즉 수소화 초기

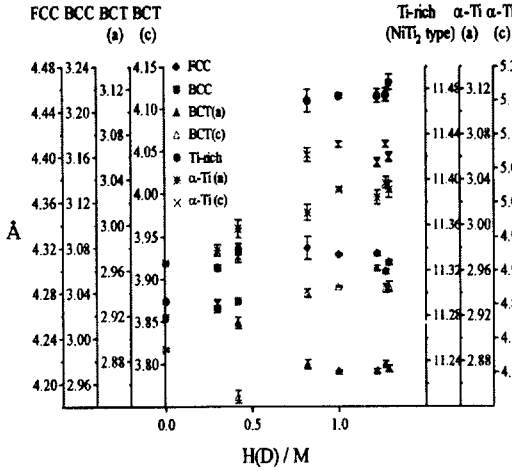


Fig. 9. Variation of the lattice parameter of each phase in alloy $Ti_{10}Mn_{09}V_{1.1}$ with hydrogenation.

단계에서부터 BCT와 BCC의 공존 단계까지) 증가하였다. 특히 α -Ti의 c축으로의 증가가 현저하였다 ($a_{\alpha-Ti} = 4.784(2) \rightarrow 5.07(1) \text{ \AA}$; 6.0%팽창, $a_{Ti-rich} = 2.9669(9) \rightarrow 3.011(7) \text{ \AA}$ 1.5%팽창, $a_{Ti-rich} = 11.293(1) \rightarrow 11.47(2) \text{ \AA}$ 1.6%팽창). 현재로서는 이들 Ti-rich 상과 α -Ti 상이 얼마만큼의 수소를 흡수했는지 정량화 하는 것은 어렵다. 그러나 합금의 유효 수소저장용량을 증가시키기 위해서는 가능한 한 이들 제 2상의 출현을 억제할 필요가 있음을 알 수 있다. 왜냐하면 본 합금에서 Ti-rich 상과 α -Ti 상은 적은 양이 아니었고 (Ti-rich상 약 20%, α -Ti; 약 4%), 더욱이 두개의 상은 Fig. 9와 Fig. 1에서 추론할 수 있듯이 저압에서 수소를 흡수하므로 수소방출 시에는 극히 저압까지도 잔류 수소가 남을 것이기 때문이다. 또한 $H(D)/M > 0.82$ 에서는 두 상의 격자상수와 존재량이 거의 일정하다는 사실로부터 이 범위에서는 수소 흡수에 관여하지 않음을 알 수 있다.

$Ti_{10}Cr_{15}V_{1.7}$ 합금의 격자상수의 변화를 Fig. 10에 나타내었다. $Ti_{10}Mn_{09}V_{1.1}$ 의 경우와 마찬가지로 BCC의 격자상수는 수소화가 진행됨에 따라 $3.0212(9) \text{ \AA}$ ($H(D)/M = 0.00$)으로부터 $3.099(1) \text{ \AA}$ ($H(D)/M = 0.53$)으로 증가하였고 FCC 형성 초기 단계인 $H(D)/M = 0.86$ 에서 다시 $3.1119(4) \text{ \AA}$ 로

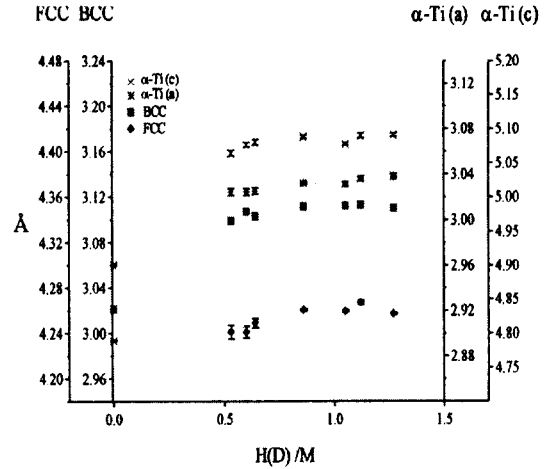


Fig. 10. Variation of the lattice parameter of each phase in alloy $Ti_{10}Cr_{15}V_{1.7}$ with hydrogenation.

약간 증가하였다. 이후 BCC의 격자상수는 거의 일정하였다.

앞서 기술한대로, $Ti_{10}Cr_{15}V_{1.7}$ 합금은 BCT로의 천이 없이 FCC로 직접 천이하였다. FCC의 격자상수 변화는 BCC의 격자상수 변화와 비슷하여, 생성 초기 $4.241(6) \text{ \AA}$ 으로부터($H(D)/M = 0.53$) $4.2604(8) \text{ \AA}$ ($H(D)/M = 0.86$)으로 약간 증가한 후 거의 일정하였다 ($4.261(4) \text{ \AA}$). $Ti_{10}Mn_{09}V_{1.1}$ 합금과 $Ti_{10}Cr_{15}V_{1.7}$ 합금의 수소화에 따른 결정구조 천이를 요약하면 다음과 같다 : $Ti_{10}Mn_{09}V_{1.1}$ 합금 ; BCC ($a = 3.0183(1) \text{ \AA}$) \rightarrow BCT ($a = 2.874(3) \text{ \AA}$, $c = 3.89(1) \text{ \AA}$) \rightarrow FCC ($a = 4.311(8) \text{ \AA}$), $Ti_{10}Cr_{15}V_{1.7}$ 합금 ; BCC ($a = 3.0212(9) \text{ \AA}$) \rightarrow FCC ($a = 4.261(4) \text{ \AA}$).

4. 결 론

293K에서 $Ti_{10}Mn_{09}V_{1.1}$ 합금과 $Ti_{10}Cr_{15}V_{1.7}$ 합금의 수소화에 따른 기지 및 제 2상의 결정구조 변화와 수소 동위체가 그들의 결정구조에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 동위체 수소화물의 결정구조, 격자상수 및 각 상의 존재량은 수소 동위체의 종류에 무관하였고 수소량에 의존하였다.

- 2) $Ti_{1.0}Mn_{0.9}V_{1.1}$ 합금과 $Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7}$ 합금은 실온에서 모두 BCC 구조를 갖고 있음에도 불구하고, 수소화에 따른 결정구조 변화는 서로 다른 천이를 보였다. 즉, $Ti_{1.0}Mn_{0.9}V_{1.1}$ 합금의 경우 BCC→BCT→FCC로 천이하였고 $Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7}$ 합금은 BCC→FCC로 직접 천이하였다.
- 3) $NiTi_2$ 구조를 가진 Ti-rich 상이나 HCP 구조를 가진 α -Ti과 같은 제 2상들은 상대적으로 낮은 수소압력에서 수소를 흡수하였고 이들 제 2상의 존재량은 수소화 과정 중 거의 일정하였다. 이와 같은 사실은 합금의 유효 수소저장용량을 늘리기 위해서 가능한 한 제 2상의 양을 억제할 필요가 있음을 의미한다. 왜냐하면 수소 방출시 제 2상중의 수소는 극히 저압 까지도 잔류 수소로 남을 것이기 때문이다.

참 고 문 헌

- 1) E. Akiba and H. Iba : "Hydrogen Absorption by Laves Phase Related BCC Solid Solution", *Intermetallics*, Vol. 6, 1998, pp. 461-470.
- 2) R.H. Wiswall Jr. and J.J. Reilly : "Inverse Hydrogen Isotope Effects in Some Metal Hydride Systems", *Inorg. Chem.*, Vol. 11, No. 7, 1972, pp. 1691-1696.
- 3) J.J. Reilly and R.H. Wiswall Jr. : "The Higher Hydrides of Vanadium and Niobium", *Inorg. Chem.*, Vol. 9, No. 7, 1970, pp. 1678-1682.
- 4) J.F. Lynch, J.J. Reilly and F. Millot : "The Absorption of Hydrogen by Binary Vanadium-Chromium Alloys", *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 39, 1978, pp. 883-890.
- 5) G.G. Libowitz and A.J. Maeland : "Hydride Formation by B.C.C. Solid Solution Alloys", *Material Science Forum*, Vol. 31, 1988, pp. 177-196.
- 6) M.A. Pick and D.O. Welch : "Hydrogen Absorption in the Niobium-Vanadium System", *Z. Phys. Chem.*, Vol. 114, 1979, pp. 37-43.
- 7) W. Fenzl and J. Peisl : "Hydrogen in Metallic Alloys as an Example of Lattice Gas with Random Field and Random Bonds", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 54, No. 19, 1985, pp. 2064-2067.
- 8) L. Lichty, J. Shinar, R.G. Barnes, D.R. Torgeson, and D.T. Peterson : "Composition-Dependent Hydrogen Motion in a Random Alloy, $V_xNb_{1-x}H_{0.2}$: From Localized Motion at V Atoms to Long-Range Hydrogen Diffusion", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 55, No. 26, 1985, pp. 2895-2898.
- 9) G.G. Libowitz, A.J. Maeland and J.F. Lynch : "Advanced Hydrogen Storage: Modified Vanadium Hydrides", *BNL 37866*, 1985, pp. 1-26.
- 10) F. Izumi : "Rietveld Analysis Programs RIETAN and PREMOS and Special Applications", in R.A. Young(Ed.), "The Rietveld Method", Oxford University Press, UK, 1993, pp. 236-253.
- 11) Y. Nakamura and E. Akiba : "New Hydride Phase with a Deformed FCC Structure in the Ti-V-Mn Solid Solution-Hydrogen System", *J. Alloys Comp.*, Vol. 311, 2000, pp. 317-321.