

Ni 첨가량에 따른 중력 주조 Mg-Ni 합금의 수소화 반응 특성의 변화

임창동[†], 문용민, 유봉선, 니영상*, 배종수

한국기계연구원 재료연구부, 한국기계연구원 표면연구부*

Change of Hydriding Properties of Gravity Cast Mg-Ni Alloys with Ni Content

C. D. Yim[†], Y. M. Moon, B. S. You, Y. S. Na*, J. S. Bae

Materials Technology Department, Korea Institute of Machinery & Materials
Surface Engineering Department, Korea Institute of Machinery & Materials*
(Sangnam 66 Changwon Gyeongnam 641-010, Korea)

ABSTRACT

Magnesium and its alloys have the high potential as hydrogen storage materials because of their highest hydrogen storage capacity, low density and abundant resources. But poor kinetic properties of hydriding and dehydriding and high working temperature have limited their practical applications. In this study, the Mg-Ni binary alloys with different amount of Ni were produced by gravity casting and characterized in order to investigate the relationship between the microstructures and hydriding properties. The maximum hydrogen absorption capacity decreased, but the absorption kinetics increased with Ni content. The difference in the absorption kinetics was resulted from the differences in the sort and shape of primary solid phases and eutectic microstructure.

주요기술용어 : Magnesium alloys(마그네슘합금), Hydriding properties(수소화 특성), Microstructure(미세조직), Absorption capacity(흡수용량), Absorption kinetics (흡수속도)

1. 서론

수소는 무게 대비 에너지 밀도가 높을 뿐 아니

라 공해가 없고 최종 부산물의 재사용이 가능하다는 점에서 대체 에너지원으로 크게 각광받아왔다. 수소를 대체 에너지원으로 사용하거나 기타 산업 분야에서 응용하기 위한 기술은 크게 수소 제조기술, 저장 및 운송기술, 응용기술로 세분화

[†] Corresponding author : cdyim03@kmail.kimm.re.kr

할 수 있다. 수소는 상온·상압에서 기체로 존재하기 때문에 체적당 에너지 밀도가 낮고 저장·운반이 불편하다는 문제점을 가지고 있기 때문에 사용하기 편리하고 경제적인 수소저장기술을 개발하기 위한 연구가 지속적으로 수행되어 왔다. 수소저장기술로는 압축기체 저장법, 액체수소 저장법 및 수소저장소재를 이용한 저장법 등이 있다. 압축기체 저장법의 경우 상대적으로 체적당 저장밀도가 낮고 고압의 가스 용기를 사용함으로써 위험성이 큰 단점이 있다. 액체수소 저장법의 경우 체적당 저장밀도는 압축기체 저장법보다 크지만 수소의 액화점인 -235°C 이하로 유지해야하기 때문에 특수 단열 시스템이 요구되고 장시간의 저장에 부적합하다. 이에 비해 수소저장소재를 이용하는 저장법은 체적당 저장밀도가 크고 저장시의 에너지 손실이 상대적으로 적어 장시간 저장이 용이하며 고압 저장이 필요하지 않아 안전한 저장법이다.

수소저장재료 중 마그네슘은 상용 금속 중 가장 가벼우며 수소저장용량 또한 매우 커서 경량 수소저장재료로 적용 가능성이 가장 큰 재료이다. 그러나 수소 흡·방출 속도가 느리고, 반응온도가 높으며, 고온에서 수소 흡·방출 cycle 수가 증가함에 따라 급격한 열화 현상이 발생하여 실용화를 저해하는 요소로 남아 있다¹⁾. 이러한 마그네슘의 수소 흡·방출 특성을 개선하기 위하여 기계적 합금화법, 연소합성법 등과 같은 제조공정의 개선²⁻⁴⁾과 Ni과 같은 전이원소 치환⁵⁻⁷⁾, micro-encapsulation 등의 표면개질⁸⁾, 다원계 합금 설계⁹⁻¹¹⁾등에 대한 연구가 활발하게 진행되어 왔다. 그러나 마그네슘 기지 수소저장합금에 관한 많은 연구가 진행되었음에도 불구하고 합금의 미세조직과 수소화 반응 특성과의 상관관계에 대한 체계적인 연구는 매우 미미하다. 본 논문에서는 Ni 첨가량을 달리하여 초정 고상의 종류 및 형상, 공정 조직의 형상을 변화시킨 중력 주조 Mg-Ni 이원계 합금의 수소화 반응 특성을 평가하고 미세조직과 수소화 반응 특성과의 상관관계에 대해 서술하고자 한다.

2. 실험 방법

순수한 Mg(99.99%) 잉고트를 적당한 크기로 절단하여 스테인레스강 도가니에 장입하고 900°C 까지 승온하여 용해한 후 순수한 Ni(99.99%)을 미리 정한 합금 조성에 맞추어 첨가하였다. 이 때, Mg와 Ni의 용점 차이로 인하여 벌크 형태의 Ni을 첨가할 경우 Ni이 Mg 용탕 내로 잘 용해되지 않는다. 따라서 벌크 상태의 Ni를 탄소 도가니에 장입하고 고주파 유도 용해로를 이용하여 bar 형태로 주조한 후 질삭 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 행하였다. 그리고 Mg 용탕의 발화에 의한 손실을 방지하기 위하여 CO_2 와 SF_6 가스를 혼합한 보호가스를 용탕 표면에 고르게 도포하였다. 첨가한 Ni 칩이 완전히 용해된 후 200°C 로 예열된 몰드 내에 용탕을 주조하여 Mg-Ni 이원계 합금 중력 주조재를 제조하였다. 이와 같이 주조한 합금으로부터 적절한 크기의 시험편을 절단하여 경화성 수지로 마운팅한 후 에머리 페이퍼 및 다이아몬드 페이스트를 이용하여 기계적 연마를 행한 후 광학현미경 및 주사전자현미경을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 또한 응고중에 형성된 상의 종류를 분석하기 위하여 XRD 및 SEM-EDS 분석을 행하였다.

Ni 첨가량에 따른 Mg-Ni 이원계 중력 주조재의 수소화 반응 특성의 변화를 평가하기 위하여 주조재를 기계적으로 분쇄한 후 분급하여 $75\mu\text{m}$ 이하의 분말만을 채취하였다. 분쇄 및 분급한 분말을 반응관 내에 장입한 후 Sivert's type의 PCT 측정장치를 이용하여 300°C 에서 수소의 압력을 30atm까지 증가시키면서 조성에 따른 평형압의 변화를 측정하였다. 또한 합금 분말의 수소 흡·방출 특성을 평가하기 위하여 수소 흡수시에는 300°C , 30atm하에서, 수소 방출시에는 300°C , 1atm의 조건하에서 시간에 따른 수소 흡·방출량

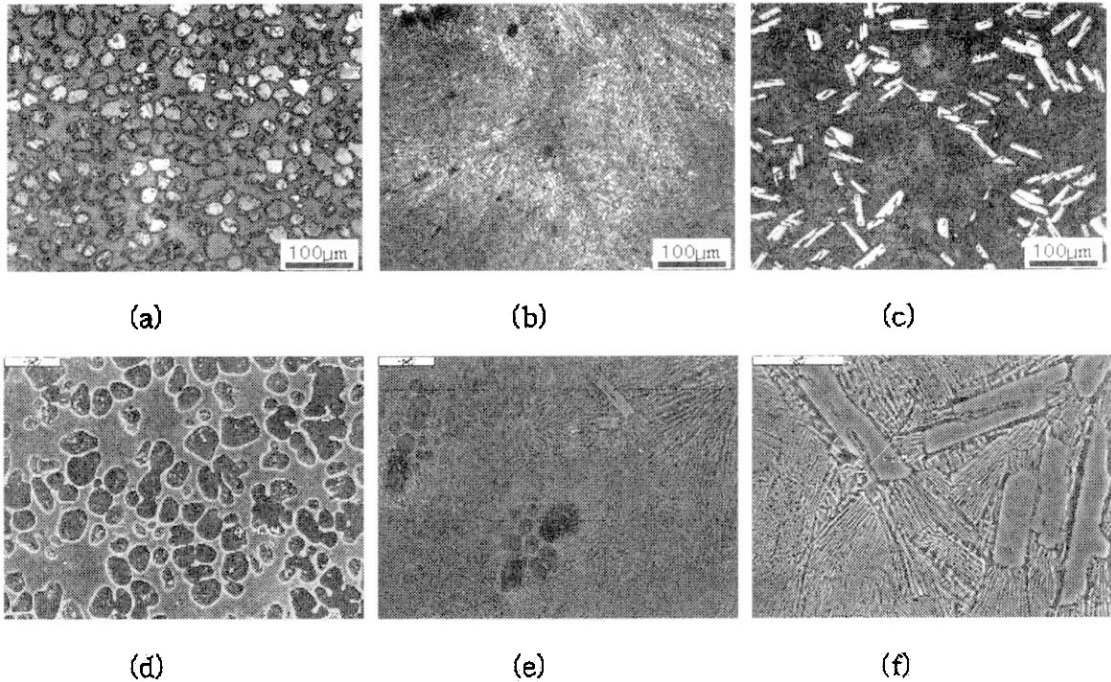


Fig. 1. Change in microstructures of gravity cast Mg-Ni alloys with Ni contents; (a) and (d) Mg-13.5wt.%Ni, (b) and (e) Mg-23.5wt.%Ni, (c) and (f) Mg-33.5wt.%Ni.

의 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Ni 첨가량에 따른 Mg-Ni 이원계 합금 중력 주조재의 미세조직의 변화를 나타낸 것이다. 아공정 합금(Fig. 1 (a)와 (d))의 경우에는 매우 미세한 공정 기지 내에 구형의 초정입자가 고르게 분산되어 있다. 공정 합금(Fig. 1 (b)와 (e))의 경우에는 서로 다른 배향을 갖는 colony 내에 공정상들이 lamellar 조직을 형성하고 있는 cell 구조를 나타내었으며, 응고시 국부적인 용질 원자의 편석에 의해 구형의 결정입자와 다각형의 결정입자가 형성되었다. 과공정 합금(Fig. 1 (c)와 (f))의 경우에는 조대한 다각형의 초정입자가 cell 구조를 갖는 공정 기지 내에 분산되어 있는 조직을 나타내었다. Fig. 2는 XRD를 이용하여 Ni 첨가량을 달리한 Mg-Ni 이원계 합금 중력 주조재

내에 존재하는 상들을 분석한 결과를 나타낸 것으로, Mg-Ni 이원계 합금의 응고시 형성되는 상들은 α -Mg와 Mg_2Ni 상이며, Ni의 첨가량이 증가함에 따라 Mg_2Ni 상의 peak intensity가 증가하였다. Fig. 3 및 표 1은 공정 합금 내에서 관찰되는 결정상들을 SEM-EDS로 분석한 결과를 나타낸 것으로 구형의 결정상은 Mg 내에 Ni이 고용되어 있는 α -Mg 상이며, 다각형의 결정상은 Mg_2Ni 상임을 알 수 있다. 일반적으로 합금이 응고하는 동안 초정고상의 형상, 즉 고액계면의 형상은 계면 에너지가 최소가 되는 형상을 나타낸다. Jackson 등은 고액계면의 형상이 각각의 상들의 용융잠열(latent heat of fusion, L_f)과 용융점(melting point, T_m) 온도의 상대적인 비율에 따라 결정되며, $L_f/T_m < 4R$ (R 은 기체상수)인 경우 고액계면은 곡면 형태를, $L_f/T_m > 4R$ 인 경우에는 평면 형태의 고액계면을 나타낸다고 주장하였다¹²⁾. 표 2는 α -Mg 및 Mg_2Ni 상의 용융잠열 및 용융점 온

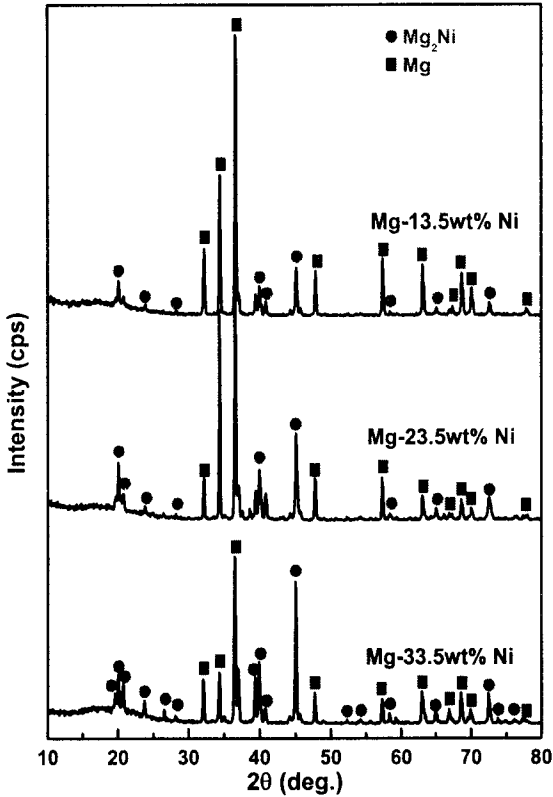


Fig. 2. Change in XRD patterns of gravity cast Mg-Ni alloys with Ni contents.

도를 나타낸 것으로, $Lf/Tm < 4R$ 인 α -Mg의 경우에는 구형에 가까운 형상을, $Lf/Tm > 4R$ 인 Mg_2Ni 상의 경우에는 다각형의 형상을 나타낼 것으로 예측되며, 이는 Fig. 1 및 Fig. 3의 결과와 잘 일치한다. 앞서 언급한 바와 같이 아공정 합금의 경우 구형의 α -Mg 초정입자가 미세한 공정 기지 내에 분산되어 있는 미세조직을 나타내며, 공정 기지는 rod 형태의 Mg_2Ni 상과 공정 α -Mg 상으로 이루어져 있다. Mg_2Ni 상이 fiber 형태 대신 rod 형태를 나타내는 것은 공정 조직 내에 α -Mg 상의 부피분율이 Mg_2Ni 상의 부피분율에 비하여 상대적으로 매우 적기 때문이다. 공정 조직을 구성하는 각각의 구성상들의 형상은 각각의 구성상들의 상대적인 부피분율과 계면에너지에 의하여 결정되며, 계면에너지의 이방성이 없고 하나의 구성상의 부피분율이 상대적으로 낮은 경우 다른 구성상의

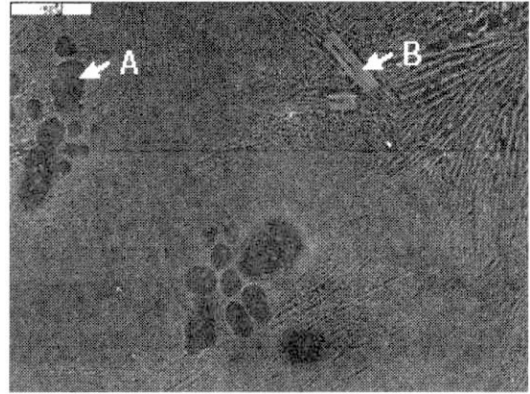


Fig. 3. Results of EDS analysis of gravity cast Mg-23.5wt.%Ni alloy.

형상이 fiber 대신 rod 형태일 때 전체 계면에너지는 최소가 된다. 실제로 계면에너지는 결정학적 방위에 따라 변화하는 이방성을 가지며, rod 형태의 구성상이 안정하게 되는 임계 부피분율은 이러한 계면에너지의 이방성에 의존하게 된다¹³⁾.

Fig. 4는 Ni 첨가량을 변화시키면서 제조한 Mg-Ni 이원계 합금 중력 주조재를 기계적으로 분쇄한 후 $75\mu m$ 이하의 분말만 분급하여 $300^\circ C$ 에서 평형수소압력과 수소흡수량의 변화를 측정된 결과를 나타낸 것으로 P-C-T 곡선의 형상은 Ni 첨가량에 따라 큰 차이를 나타내지 않았으나, Ni의 첨가량이 증가함에 따라 유효수소저장용량은 감소하였다. 이는 Ni의 첨가량이 증가함에 따라 α -Mg 상보다 수소저장용량이 작은 Mg_2Ni 상의 부피분율이 증가하기 때문이다. 다른 연구자들이 보고한 Mg-Ni 합금의 P-C-T 측정 결과와는 다

Table 1. Results of phase analysis by EDS.

Position	Weight Percent (%)		Atomic Percent (%)	
	Mg	Ni	Mg	Ni
A	99.1	0.9	99.6	0.4
B	44.6	55.4	66.0	34.0

Table 2. The latent heats of fusion and melting temperature of α -Mg and Mg_2Ni phases.

Phase	L_f ($kJ \cdot mol^{-1}$)	T_m (K)	L_f/T_m ($kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
α -Mg	8.48	923	9.18
Mg_2Ni	36.94	1033	35.78

소 다르게 300°C에서 α -Mg 및 Mg_2Ni 상의 평탄 압력(plateau pressure)이 뚜렷하게 구별되지 않고 수소흡수량이 증가함에 따라 평형수소압력이 서서히 증가하였는데, 이는 부분적으로는 격자 결합이나 수소화물형성 엔탈피가 수소농도에 따라 변화하는 것에 기인하나 주된 원인은 측정 중에 완전한 평형이 이루어지지 않았기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 5는 아공정 합금에 대하여 300°C의 일정한 온도에서 시간에 따른 수소 흡·방출량을 측정한 결과를 나타낸 것으로, 첫번째 사이클에서는 500분이 경과한 후 비로소 수소 흡수량이 증가하였으며 900분 동안 5.31wt.%의 수소를 흡수하였다. 또한, 170분 동안 흡수한 수소의 약 60%에 해당하는 3.23wt.%의 수소를 방출하였다. 이에 비하여 두번째 사이클에서는 20분 만에 3wt.%의 수소를 흡수하였으며, 120분 만에 3.3wt.%의 수소를 방출하였다. 세번째 사이클의 경우 수소 흡수속도는 두번째 사이클과 큰 차이를 나타내지 않았으나, 방출속도는 30분 만에 4.9wt.%의 수소를 방출할 정도로 크게 향상되었다. 이는 첫번째 흡·방출 사이클 동안 합금 분말 표면에 형성되어 있던 산화물이 효과적으로 분쇄되어 이후의 흡·방출 사이클에서 분말 표면에 흡착된 수소가 합금 내로 빠르게 확산되었기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 6은 중력 주조한 Mg-Ni 이원계 합금 분말에 대하여 300°C, 30atm의 수소압력에서 시간에 따른 수소흡수량의 변화를 측정한 결과를 나타낸 것으로, Ni의 첨가량이 증가함에 따라 수소 흡수속도 및 60분 동안의 수소 흡수량이 증가하

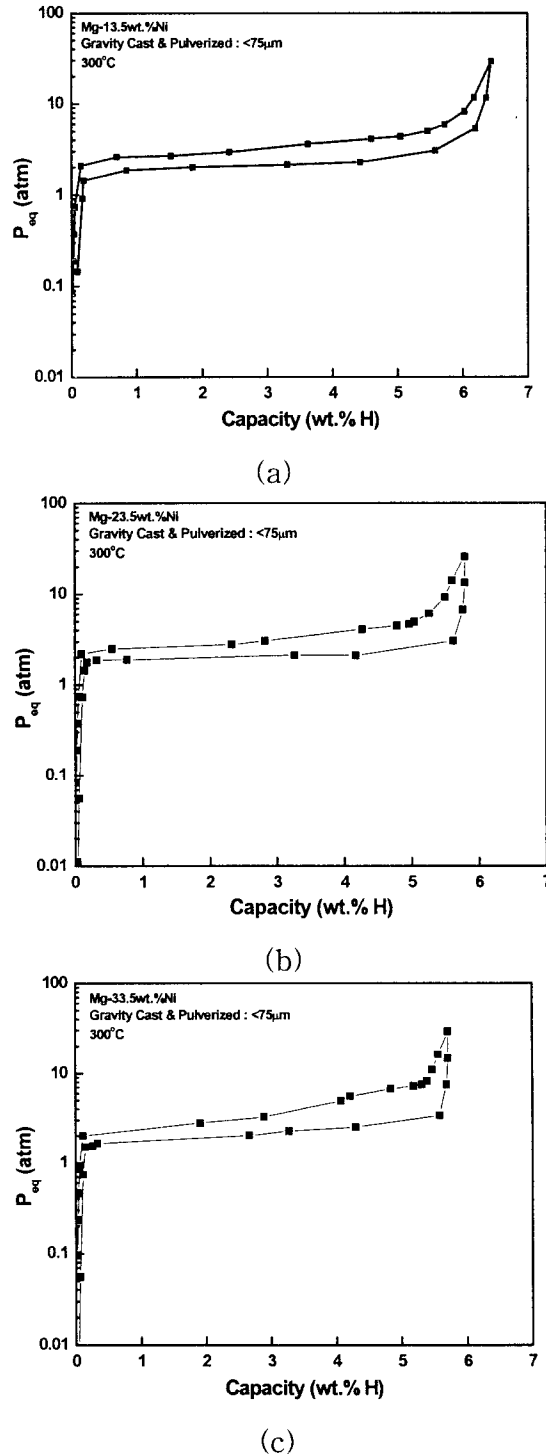


Fig. 4. P-C-T curves of gravity cast Mg-Ni binary alloys with Ni content; (a) Mg-13.5wt.%Ni (b) Mg-23.5wt.%Ni (c) Mg-33.5wt.%Ni.

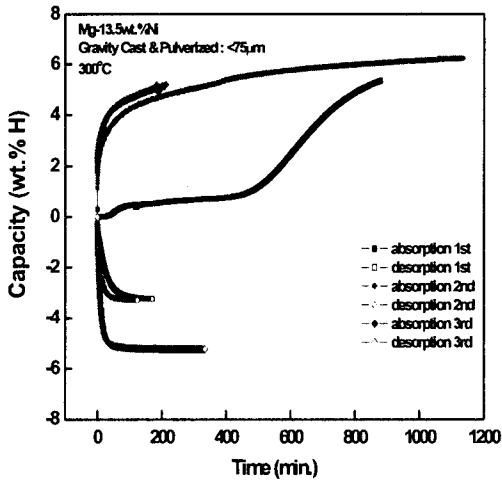


Fig. 5. Hydriding and dehydriding properties of gravity cast Mg-13.5wt.%Ni alloy.

였다. Fig. 4에서 나타낸 바와 같이 최대 수소흡수량은 Ni의 첨가량이 증가할수록 감소하나 Ni의 첨가에 의해 수소 흡·방출 속도가 증가함에 따라 60분 동안의 수소 흡수량은 Ni 첨가량의 증가에 따라 증가한 것으로 판단된다. Ni 첨가량의 증가에 따른 수소 흡·방출 속도의 증가는 미세조직의 변화에 기인한다. 현재까지 보고된 연구 결과에 의하면 합금 표면에 흡착된 수소는 확산을 통하여 합금 내부로 이동하며, 이 때 합금 내부의 결함, 즉 전위나 결정립계 또는 상경계 등이 수소 원자의 빠른 확산 경로를 제공하는 것으로 알려져 있다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 아공정 합금의 경우 구형에 가까운 초정 α -Mg 상들이 기지 내에 고르게 분산되어 있어 수소 원자의 빠른 확산 경로를 제공하는 α -Mg 상과 공정 기지간의 상경계가 내부까지 연속적으로 형성되어 있지 못한 반면에, 공정 합금 및 과공정 합금의 경우에는 공정 조직 내에 α -Mg 상과 Mg_2Ni 상이 lamellar 구조를 나타내기 때문에 상대적으로 확산 속도가 빠른 상경계 영역이 합금 내부에까지 연속적으로 형성되어 있을 뿐만 아니라 상경계 영역의 상대적인 면적비율 또한 아공정 합금에 비하여 크다.

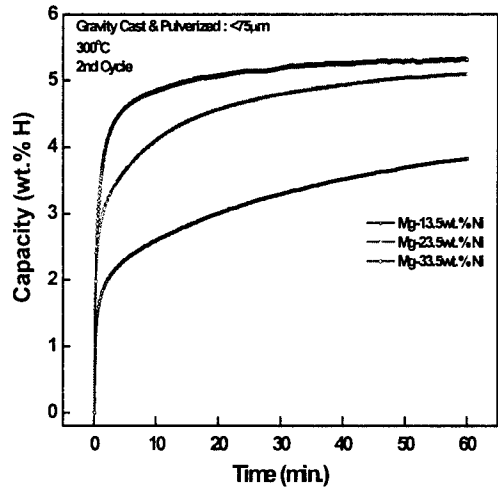


Fig. 6. Change in hydrogen absorption properties of Mg-Ni alloys with Ni content.

따라서 Ni의 첨가량이 증가함에 따라 수소 흡·방출 속도가 증가하는 것은 이러한 미세조직의 변화에 기인한 것으로 판단된다.

4. 결론

Ni 첨가량을 변화시키면서 중력 주조한 Mg-Ni 이원계 합금에서 응고중에 구형의 α -Mg 또는 다각형의 Mg_2Ni 상이 초정 고상입자로 형성되었으며, 공정 합금 및 과공정 합금의 경우 잔류하는 액상으로부터 최종 응고시 서로 다른 방향으로 배열되어 있는 colony 내에 α -Mg 및 Mg_2Ni 상의 lamellar 조직이 형성된 공정 조직이 관찰되었다.

Ni의 첨가량이 증가함에 따라 최대 수소흡수량은 감소하였으나, 초기 60분 동안의 수소흡수량 및 수소 흡수속도는 Ni 첨가량이 증가함에 따라 증가하였다. 이는 Ni 첨가량이 증가함에 따라 초정 고상 입자의 종류 및 형상, 공정 조직의 형상 등이 변화하기 때문이며, 공정 합금 및 과공정 합금의 경우 수소의 빠른 확산 경로를 제공하는 상경계가 합금 내부까지 연속적으로 형성되어 있어

수소 흡·방출 속도가 증가한다.

후 기

이 논문은 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다. 또한 수소화 반응 특성을 평가해 주신 (주) TEMCO 박정건 박사님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) 홍태환, 김세광, 김영직 : "경량 수소저장 재료의 개발 동향", 대한금속학회회보, Vol. 12, 1999, pp. 597-603.
- 2) K. J. Gross, D. Chartouni, E. Leroy, A. Zuttel and L. Schlapbach : "Mechanically Milled Mg Composites for Hydrogen Storage : The Relationship between Morphology and Kinetics", J. Alloys and Compounds, Vol. 269, 1998, pp. 259-270.
- 3) L. Li, T. Akiyama and J.-I. Yagi : "Activity and Capacity of Hydrogen Storage Alloy Mg₂NiH₄ Produced by Hydriding Combustion Synthesis", J. Alloys and Compounds, Vol. 316, 2001, pp. 118-123.
- 4) L. Li, I. Saita, K. Saito and T. Akiyama : "Hydriding Combustion Synthesis of Hydrogen Storage Alloys of Mg-Ni-Cu System", Intermetallics, Vol. 10, 2002, pp. 927-932.
- 5) Z. Dehouche, J. Goyette, T. K. Bose and R. Schulz : "Moisture Effect on Hydrogen Storage Properties of Nanostructured MgH₂-V-Ti Composite", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 28, 2003, pp. 983-988.
- 6) N. E. Tran, M. A. Imam and C. R. Feng : "Evaluation of Hydrogen Storage Characteristics of Magnesium-Misch Metal Alloys", J. Alloys and Compounds, Vol. 359, 2003, pp. 225-229.
- 7) J. Wang, F. Wu and Zh. Q. Shan : "Effect of Addition of Mn and Co on the Hydrogen Storage Characteristics of Microcrystalline Mg", J. Alloys and Compounds, Vol. 359, 2003, pp. 315-319.
- 8) P. Hjort, A. Krozer and B. Kasemo : "Hydrogen Sorption Kinetics in Partly Oxidized Mg Films", J. Alloys and Compounds, Vol. 237, 1996, pp. 74-80.
- 9) M. Au, J. Wu and Q. Wang : "The Hydrogen Storage Properties and The Mechanism of the Hydriding Process of Some Multi-Component Magnesium-base Hydrogen Storage Alloys", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 20, 1995, pp. 141-150.
- 10) M. Khruassanova, E. Grigorova, I. Miltov, D. Radev and P. Peshev : "Hydrogen Sorption Properties of an Mg-Ti-V-Fe Nanocomposite Obtained by Mechanical Alloying", J. Alloys and Compounds, Vol. 327, 2001, pp. 230-234.
- 11) T. Kuji, S. Nakayama, N. Hanzawa and Y. Tabira : "Synthesis of Nano-structured b.c.c. Mg-Tm-V (Tm=Ni, Co, Cu) Alloys and Their Hydrogen Solubility", J. Alloys and Compounds, Vol. 356-357, 2003, pp. 456-460.
- 12) K. A. Jackson : "Liquid Metals and Solidification", ASM, U.S.A., 1958, p. 174.
- 13) M. C. Flemings : "Solidification Processing", McGraw-Hill, Inc., U.S.A., 1974, pp. 104-105.