

# Pengaruh Penambahan 10at.%Ni dan Waktu Milling pada Paduan MgAl Hasil *Mechanical Alloying* dan *Sintering*

Ardi Kurniawan, Hariyati Purwaningsih

Jurusan Teknik Material dan Metalurgi, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)  
Kampus ITS Sukolilo, Surabaya 60111

*E-mail:* hariyati@mat-eng.its.ac.id

**Abstrak**—Paduan magnesium banyak dikembangkan sebagai **Hydrogen Storage Materials**. Penambahan unsur Al dan Ni dalam paduan magnesium berguna untuk mengurangi energi ketika proses hidrogenasi berlangsung. Sintesa paduan magnesium dilakukan dengan metode *mechanical alloying* menggunakan *Modification Horizontal Ball Mill*. Paduan Mg-Al akan didoping dengan menambahkan 10at.% Ni menggunakan variasi waktu milling selama 2, 5, 10, dan 20 jam. Paduan yang terbentuk hasil milling akan dilakukan proses sintering pada temperatur 600°C. Pengujian BET, Sieving, XRD, SEM/EDX, dan DSC/TGA dilakukan untuk menganalisa paduan yang terbentuk. Hasil pengujian menunjukkan bahwa variasi waktu milling selama 10 jam dengan temperatur sintering 600°C mampu membentuk paduan Mg-Al-Ni berupa larutan padat Mg, AlNi dan Mg<sub>3</sub>AlNi<sub>2</sub>.

**Kata Kunci**—Mg, Al, Ni, *milling time*, *sintering*, *mechanical alloying*, *hydrogen storage*.

*bulk mechanical alloying* [9], *arc melting* [10], *induction melting* [11] dan lain-lain. Sintesa paduan Mg-Al dengan penambahan doping 10at.%Ni akan menggunakan metode *mechanical alloying*. Metode ini memanfaatkan energi tumbukan bola yang mengakibatkan serbuk akan terdeformasi sehingga akan hancur menjadi partikel nano [12].

Beberapa faktor yang mempengaruhi hasil *milling*, diantaranya waktu *milling*, penambahan PCA, kecepatan *milling*, temperatur dan tekanan *milling*, ukuran *grinding ball*, komposisi serbuk, rasio *grinding ball* dengan serbuk. Pada penelitian ini akan difokuskan kepada faktor *milling time* dan proses *sintering* dalam metode *mechanical alloying*. Sehingga diharapkan dapat memberikan informasi mengenai pengaruh penambahan Ni pada paduan MgAl dan memberikan parameter yang ideal dalam pembentukan paduan berbasis Mg-Al-Ni.

## I. PENDAHULUAN

PADUAN magnesium (Mg) banyak dikembangkan sebagai aplikasi dalam bidang *hydrogen storage*. Perkembangan teknologi *fuel cell* banyak memacu penelitian untuk mengembangkan aplikasi paduan magnesium sebagai media penyimpanan hidrogen. Metode penyimpanan melalui benda padat ini dirasa lebih aman jika dibandingkan dengan metode penyimpanan dengan media cair maupun gas [1].

Magnesium murni mampu menyimpan hydrogen sebesar 7,6% wt [2]. Namun seringkali magnesium dipadukan dengan unsur lain, diantaranya dengan menambahkan unsur nikel (Ni), alumunium (Al), besi (Fe), chromium (Cr), titanium (Ti) [3]. Paduan Mg-Al merupakan salah satu paduan yang banyak digunakan sebagai *metal hydride*, karena paduan tersebut mampu menyerap hydrogen sebesar 3.02 wt.% [4].

Pada penelitian ini paduan MgAl akan didoping dengan menambahkan 10at.%Ni. Penelitian yang dilakukan oleh Parente [5] menyatakan paduan Mg-Al-Ni hasil *milling* selama 60jam dapat menyerap hydrogen pada temperatur 258°C. Sedangkan Qian, Li [6] mengatakan paduan Mg-Al-Ni dapat mengikat hydrogen sebesar 1,4wt.% pada temperatur 300°C. Pada penelitian yang dilakukan oleh Buoudina [7] penambahan Ni pada paduan MgAl yang dimilling selama 20 jam menggunakan *planetary ball mill* menghasilkan fasa  $\gamma$  – Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>.

Untuk mensintesa paduan Mg-Al dapat dilakukan dengan menggunakan beberapa metode seperti *electrodeposition* [8],

## II. URAIAN PENELITIAN

### A. Bahan

Penelitian menggunakan serbuk Mg (Merck) dengan kemurnian 99,7%, Al (Merck) 90%, dan serbuk Ni (Merck) 98%. Ethanol dengan kemurnian 90% digunakan sebagai PCA ketika proses *milling* berlangsung. PCA berfungsi untuk mengurangi efek *cold welding* ketika proses *milling* berlangsung.

### B. Peralatan

Alat *Modification Horizontal Ball Mill* dengan kecepatan 700 rpm digunakan untuk *milling*. Sedangkan untuk proses *sintering*, digunakan *vacuum tube furnace* Carbolite. Pemanasan serbuk hasil *milling* dilakukan dalam lingkungan argon.

### C. Preparasi Sampel

Serbuk Mg dan Al dengan perbandingan Mg + 11,24at.% Al dimilling dengan variasi waktu 2, 5, 10, dan 20 jam. Kemudian setelah MgAl selesai dimilling, akan dimilling kembali dengan penambahan 10at.% Ni. Sehingga komposisi dalam paduan akan menjadi Mg + 10 at.% Al + 10 at.% Ni. Setelah serbuk selesai dimilling, kemudian dilakukan proses *sintering* pada temperatur 600°C dengan *holding time* selama 2 jam dalam lingkungan Argon.

D. Analisis

Untuk mengetahui distribusi partikel setelah *milling*, dilakukan pengujian *sieving*. Kemudian analisa *surface area* menggunakan BET (Brunauer, Emmett, Teller). Dan untuk mengetahui fasa paduan dan karakterisasi paduan hasil sintesa menggunakan XRD *Phillips X'Pert MPD System (X-Ray Diffraction)* dengan CuK $\alpha$  sebesar 1.54056 Å dan range sudut sebesar 15°-80°. *Software High Score Plus* digunakan untuk menganalisa hasil XRD secara kualitatif. Analisa morfologi serbuk hasil sintesa menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscope*) FEI INSPECT S50. Kemudian pengujian DSC/TGA (*Differential Scannig Calorimetry / Thermo Gravimetrik Analysis*) dilakukan pada serbuk degan *milling time* 20 jam untuk mengetahui temperatur perubahan fasa dan pembentukan paduan.

III. DATA DAN PEMBAHASAN

Serbuk hasil *milling* diambil beberapa sampel untuk dilakukan pengujian *sieving*. Tabel 1 memperlihatkan distribusi ukuran partikel pada serbuk hasil *milling*. Hasil pengujian *sieving* ini menunjukkan bahwa semakin lama waktu *milling*, ukuran partikel akan semakin mengecil.

Tabel 2 menunjukkan *surface area* pada serbuk hasil *milling* dengan variasi waktu *milling* selama 2, 5, 10, dan 20 jam. Dari hasil BET pada serbuk Mg-Al-Ni dapat diketahui bahwa telah terjadi pengecilan ukuran partikel ketika proses *milling* berlangsung sehingga luas kontak partikel semakin meluas. Namun ketika serbuk dimilling selama 20 jam, menyebabkan terjadi nya penurunan luas area permukaan yang disebabkan terjadinya penggumpalan pada serbuk. Dengan demikian *milling time* 10 jam merupakan waktu *milling* yang optimal untuk mendapatkan partikel dengan *surface area* yang paling baik [13].

Gambar 1 menunjukkan grafik XRD pada serbuk MgAlNi setelah dilakukan *milling*. Secara keseluruhan, sampel memiliki pola difraksi yang terlihat serupa, karena memang masih belum terlihat adanya peak yang dapat diidentifikasi sebagai fasa baru yang terbentuk akibat proses *milling*. Pada gambar memang tidak terlihat adanya perbedaan yang signifikan pada grafik XRD antara serbuk hasil *milling* 2, 5, 10, dan 20 jam. Namun ketika diidentifikasi lebih lanjut menggunakan *software*, perbedaan pola difraksi terlihat terjadi pada posisi 2 $\theta$  yang menunjukkan adanya interaksi selama proses *milling* berlangsung. Khususnya pada unsur Al dan Ni dengan perubahan posisi dan intensitas yang selalu berubah secara signifikan.

Perilaku Al dan Ni yang lebih sering berinteraksi ini dimungkinkan karena *enthalpy* pembentukan Al dan Ni yang lebih kecil [14]. Selain terjadi perubahan posisi 2 $\theta$ , pelebaran kurva juga terjadi pada setiap waktu *milling* yang dilakukan. Perubahan ini mengakibatkan struktur Kristal dari unsur pembentuk berubah. Tabel 3 menunjukkan perubahan ukuran Kristal berdasarkan perubahan posisi 2 $\theta$  dan lebar kurva (FWHM) yang terjadi.

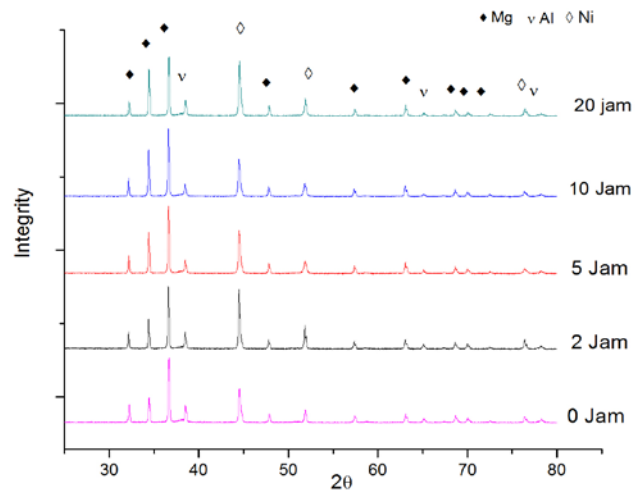
Pengukuran ukuran kristal dari setiap unsur dihitung menggunakan rumus Debye Scherrer pada persamaan 1 sebagai berikut.

Tabel 1. Distribusi Ukuran Partikel

Ukuran Partikel ( $\mu$ m)	Distribusi Ukuran Partikel (%)				
	0 Jam	2 Jam	5 Jam	10 Jam	20 Jam
>55	63,7	61,3	59,8	59,5	58,6
55-50	8,3	6,9	6,7	6,2	5,8
50-45	13,1	12,4	12,2	11,5	10,7
45-40	9,2	11,3	11,5	12,3	12,5
<40	5,7	8,1	8,2	10,5	12,4

Tabel 2. Hasil Pengujian BET

Milling Time	Luas Permukaan Serbuk
2	17.088m <sup>2</sup> /gr
5	20.304m <sup>2</sup> /gr
10	21.694m <sup>2</sup> /gr
20	15.112m <sup>2</sup> /gr



Gambar. 1. Hasil Uji XRD Pada Serbuk dengan *Milling Time*: a) 0 Jam, b) 2 Jam, c) 5 Jam, d) 10 Jam dan e) 20 Jam.

Tabel 3. Analisa Data XRD Hasil *Mechanical Alloying*

Sampel	Fasa	D (nm)
<i>As-Received</i>	Mg	48,75
	Al	40,70
	Ni	55,89
2 jam	Mg	48,57
	Al	44,37
5 jam	Ni	67,32
	Mg	50,11
	Al	42,55
10 jam	Ni	44,44
	Mg	49,17
	Al	37,86
20 jam	Ni	41,80
	Mg	49,50
	Al	39,54
	Ni	50,27

$$D = \frac{0,9 \lambda}{B \cos \theta} \dots\dots\dots (1)$$

dimana D adalah ukuran kristal (nm),  $\lambda$  adalah panjang gelombang yang digunakan dalam pengujian XRD yaitu 1.54056 Å, B adalah lebar setengah puncak (FWHM) dalam radian, dan  $\theta$  adalah posisi sudut terbentuknya puncak.

Morfologi partikel hasil *milling* dari Aluminium dan Nikel terlihat menyebar melapisi partikel Magnesium. Pada proses *Mechanical Alloying* ini belum terlihat adanya paduan baru. Hanya posisi  $2\theta$  dari masing – masing unsur pembentuk yang berubah. Hal ini disebabkan energy yang diberikan saat proses *milling* berlangsung tidak cukup untuk membentuk paduan baru. Namun perubahan posisi  $2\theta$  memperlihatkan adanya interaksi pada setiap unsur. Seperti terlihat pada hasil SEM untuk serbuk hasil *milling*, partikel aluminium terlihat menutupi partikel magnesium, dan partikel nikel lebih cenderung menyebar pada partikel aluminium. Hal ini juga didukung oleh hasil analisa XRD sebelumnya.

Penambahan nikel pada serbuk MgAl ini memunculkan peak baru yang teridentifikasi sebagai unsur Nikel. Perbedaan grafik hasil XRD antara serbuk MgAl dengan MgAlNi dapat dilihat pada Gambar 3.

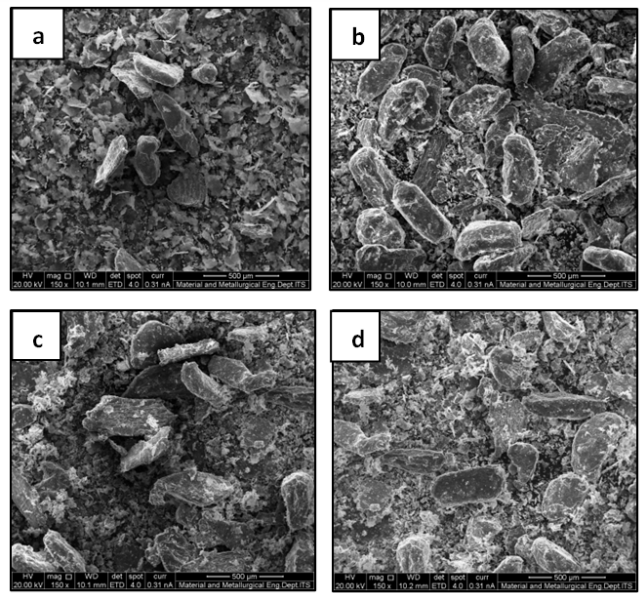
Komposisi awal paduan sebelum ditambahkan Ni adalah Mg + 11,24at.% Al. Hasil *milling* selama 20 jam menghasilkan *solid solution* Mg dan terbentuk nya fasa metastabil paduan Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. Pada komposisi tersebut memang dimungkinkan terbentuk fasa metastabil Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> [15]. Penambahan Ni dapat menstabilkan fasa paduan yang terbentuk, terlihat peak Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> menghilang yang menandakan bahwa penambahan unsur Ni pada paduan MgAl dapat menstabilkan paduan yang terbentuk.

Serbuk MgAlNi yang di *milling* ini memiliki komposisi Mg 80at.% + Al 10at.% + Ni 10at.%. Menurut diagram fasa *ternary* MgAlNi, pada temperatur 427<sup>0</sup>C paduan AlNi dan Mg<sub>3</sub>AlNi<sub>2</sub> akan terbentuk. Sistem MgAlNi tersebut ditandai dengan huruf X pada gambar 5.

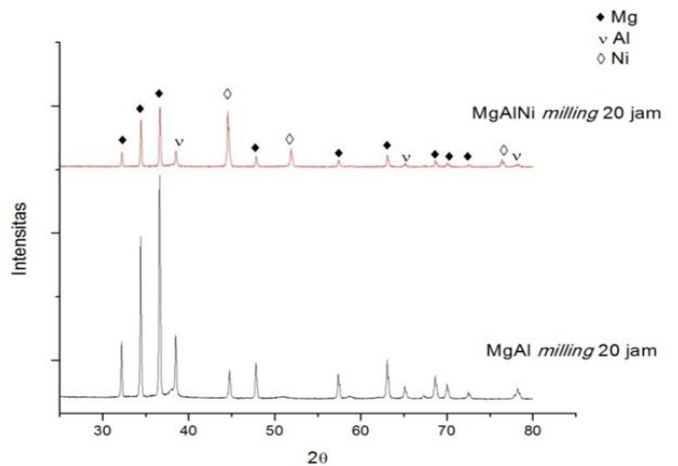
Sehingga sintering kemudian dilakukan pada temperatur 600<sup>0</sup>C agar dapat memunculkan paduan baru pada sistem MgAlNi. Sintering dilakukan dengan *holding time* selama 2 jam dalam lingkungan argon.

Gambar 6 menunjukkan grafik XRD untuk serbuk setelah mengalami *sintering* pada temperatur 600<sup>0</sup>C. Hasil *sintering* serbuk pada temperatur 600<sup>0</sup>C menunjukkan terbentuk nya fasa baru yaitu AlNi dan Mg<sub>3</sub>AlNi<sub>2</sub>. Serbuk dengan *milling time* selama 2 jam masih menyisakan fasa metastabil Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>.

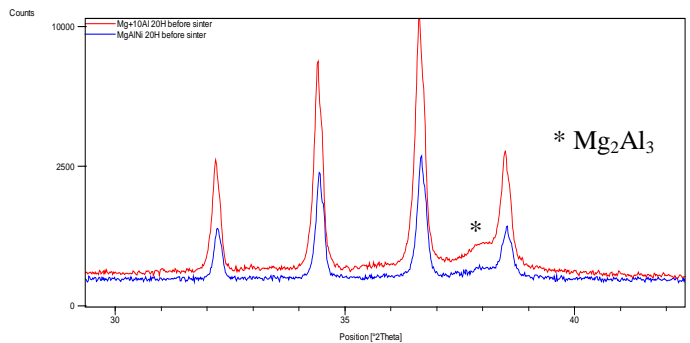
Sistem MgAlNi yang disinter pada temperatur 600<sup>0</sup>C ini menghasilkan paduan fasa Mg<sub>3</sub>AlNi<sub>2</sub> pada rentang sudut sekitar 40,5<sup>0</sup> yang teridentifikasi oleh software *High Score Plus* sebagai Mg<sub>3</sub>AlNi<sub>2</sub>, paduan tersebut sesuai dengan database ICDD 00-0530-0580. Dari Gambar diatas terlihat bahwa semakin lama waktu *milling* intensitas dari paduan yang terbentuk akan semakin meningkat. Dan jika dilihat dari pelebaran kurva yang terbentuk, proses *milling* dengan waktu *milling* selama 10 jam merupakan waktu *milling* yang paling ideal untuk membentuk paduan AlNi dan Mg<sub>3</sub>AlNi<sub>2</sub> karena pada *milling time* 10 jam sudah mampu membentuk paduan yang kristalin dengan kurva yang menyempit [16].



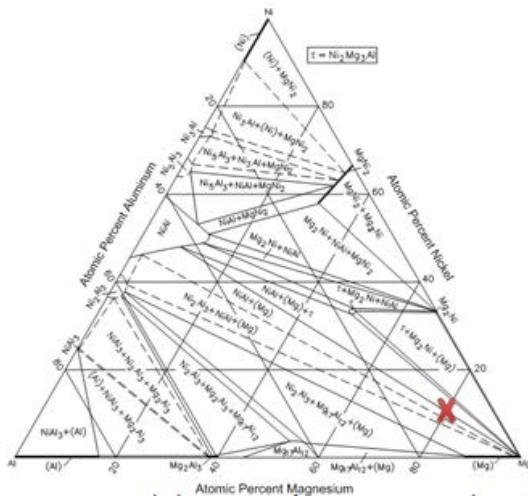
Gambar. 2. Hasil Uji SEM Dengan Perbesaran 600X Serbuk hasil *Milling* a). 2 Jam, b). 5 Jam c). 10 Jam d). 20 Jam.



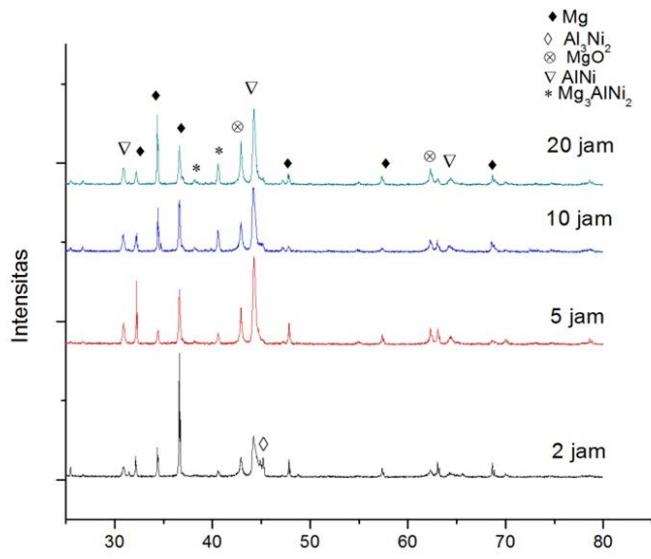
Gambar. 3. Hasil Uji XRD Pada serbuk MgAl dan MgAlNi dengan *milling time* selama 20 Jam.



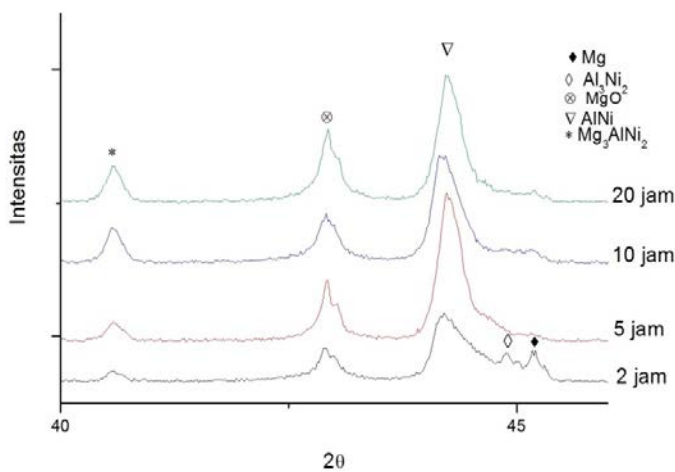
Gambar. 4. Komparasi grafik XRD MgAl dengan MgAlNi



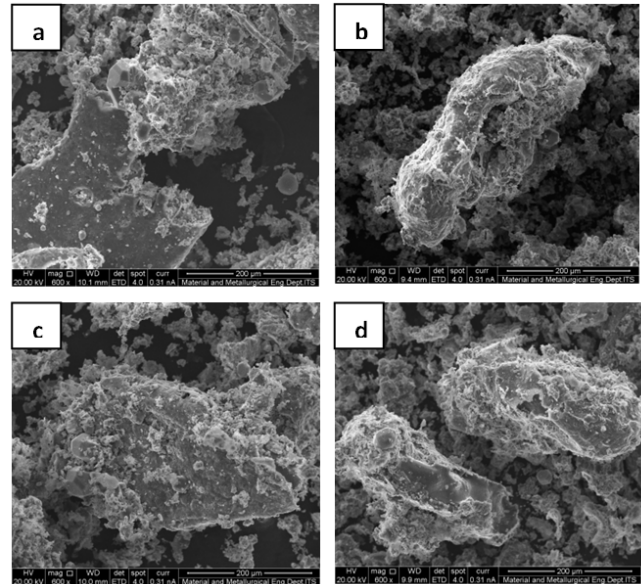
Gambar. 5. MgAlNi Ternary Phase Diagram Pada 427°C



Gambar. 6. Grafik hasil XRD serbuk yang dimilling selama 2, 5, 10 dan 20 jam dengan sintering pada temperatur 600°C



Gambar. 7. Pola difraksi serbuk MgAlNi sintering 600°C dan holding time 120 menit pada sudut antara 40° - 47°



Gambar. 8. Hasil SEM Setelah sintering 600°C pada serbuk a) 2 jam, b) 5 jam, c) 10 jam, d) 20 jam

Perubahan struktur akibat proses sintering terjadi dengan munculnya partikel AlNi yang berupa gumpalan dan menyebar merata. Sedangkan partikel Mg yang bereaksi dengan partikel Al dan Ni membentuk paduan Mg<sub>3</sub>AlNi<sub>2</sub>, tetapi beberapa partikel Magnesium tidak bereaksi, sehingga menyisakan larutan padat Mg pada paduan [17].

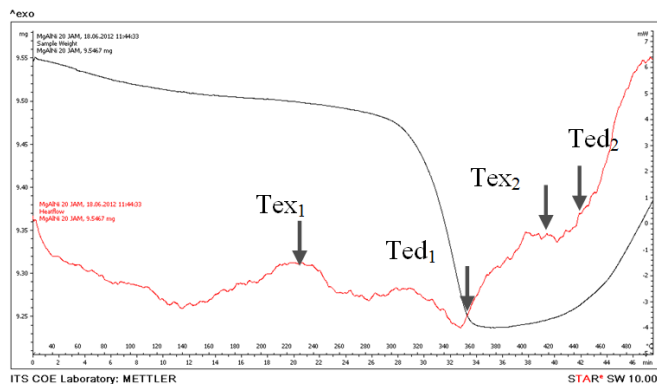
Pada proses sintering paduan yang terbentuk tergantung dari nilai enthalpy pembentukan (ΔH) paduan. Untuk menghitung enthalpy pembentukan paduan, A.R Miedema dkk (1980) [18] memberikan permodelan termodinamika untuk pembentukan paduan antara dua elemen non-logam transisi dengan menggunakan persamaan 4.2 sebagai berikut.

$$\Delta H_f = \frac{2f(C^s)(C_A V_A^{\frac{2}{3}} + C_B V_B^{\frac{2}{3}})}{(n_{WS}^A)^{\frac{1}{3}} + (n_{WS}^B)^{\frac{1}{3}}} \times \left[ -P(\Delta\phi^*)^2 + Q \left( \Delta n_{WS}^{\frac{1}{3}} \right)^2 \right] \dots(2)$$

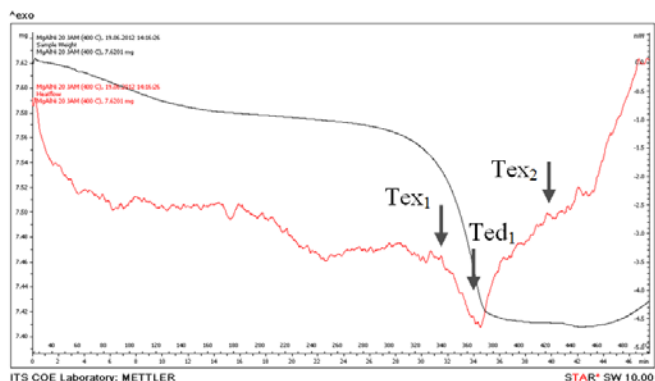
Dimana  $\Delta n_{WS}^{\frac{1}{3}} = (n_{WS}^A)^{\frac{1}{3}} - (n_{WS}^B)^{\frac{1}{3}}$  dengan  $(n_{WS}^A)$  dan  $(n_{WS}^B)$  menunjukkan densitas electron dari elemen A dan B. Untuk  $\Delta\phi^* = \phi_A^* - \phi_B^*$  menunjukkan perbedaan keelektronegatifan antara elemen.  $V_A$  dan  $V_B$  merupakan volum molar dari elemen, untuk  $C_A$  dan  $C_B$  merupakan konsentrasi atomik dari elemen. Untuk permodelan termodinamika antara logam transisi dengan non-logam transisi dapat menggunakan persamaan 3 sebagai berikut.

$$\Delta H_f = \frac{2Pf(C^s)(C_A V_A^{\frac{2}{3}} + C_B V_B^{\frac{2}{3}})}{(n_{WS}^A)^{\frac{1}{3}} + (n_{WS}^B)^{\frac{1}{3}}} \times \left[ -(\Delta\phi^*)^2 + \frac{Q}{P} \left( \Delta n_{WS}^{\frac{1}{3}} \right)^2 - \frac{R}{P} \right] \dots(3)$$

Dengan menggunakan persamaan 2 dan 3 maka dapat diketahui bahwa enthalpy pembentukan dari AlNi lebih rendah yaitu -49,8 kJ/mol, untuk paduan MgAl sebesar -6,72 kJ/mol, sedangkan untuk paduan MgNi sebesar -2,023 kJ/mol. Dengan nilai enthalpy pembentukan AlNi yang lebih kecil, maka pembentukan paduan AlNi akan lebih stabil jika dibandingkan dengan paduan MgAl.



Gambar. 9. Hasil Pengujian DSC.TGA Pada Serbuk Dengan Milling Time 20 Jam.



Gambar. 10. Hasil Pengujian DSC/TGA Pada Serbuk 20 jam setelah sintering 6000C.

Grafik DSC/TGA pada serbuk hasil terlihat peak eksothermic pertama pada temperatur  $220^{\circ}\text{C}$  menunjukkan mulai terjadinya reaksi antara Mg dan Al yang pada diagram fasa ditunjukkan dengan membentuk paduan  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  dan *solid solution* Mg dengan entalpi sebesar  $-2,78$  J/mol. Kemudian pada temperatur  $352,66^{\circ}\text{C}$  terjadi dekomposisi pada *solid solution* Mg dan Al yang terdapat pada paduan dengan perubahan entalpi sebesar  $-5,81$  J/mol. Hal ini hampir sama dengan penelitian Scudino [19] yang mengatakan terjadinya reaksi antara Mg dan Al pada temperatur  $470\text{K}$  dan  $550\text{K}$ .

Kemudian rekristalisasi paduan terjadi pada temperatur  $404,5^{\circ}\text{C}$  yang ditunjukkan sebagai peak eksothermic dengan entalpi sebesar  $-7,48$  J/mol mengindikasikan mulai terbentuknya paduan AlNi, dimana Al yang bereaksi dengan Ni merupakan hasil dekomposisi *solid solution* Mg pada reaksi sebelum nya. Pada temperatur sekitar  $430^{\circ}\text{C}$ , terdapat peak endothermic yang menunjukkan terjadinya *melting* pada paduan  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  dengan perubahan entalpi sebesar  $-4,98$  J/mol. Paduan MgAl yang sudah *melting* dan terdekomposisi ini akan menyelubungi partikel Ni yang temperatur *melting* nya lebih tinggi dari pada unsur Mg maupun Al, sehingga akan terjadi reaksi antara Mg, Al dan Ni membentuk paduan  $\text{Mg}_3\text{AlNi}_2$  [20].

Sintering yang dilakukan pada temperatur  $600^{\circ}\text{C}$  menghasilkan paduan berupa *solid solution* Mg, paduan AlNi dan paduan  $\text{Mg}_3\text{AlNi}_2$ . Sehingga pada peak eksothermic pertama pada temperatur  $250^{\circ}\text{C}$  dengan entalpi  $-1,6$  J/mol mengindikasikan terjadinya transisi pada *solid solution* Mg yang tersisa pada paduan yang kemudian akan mengalami

rekristalisasi pada temperatur  $290^{\circ}\text{C}$  dengan perubahan entalpi sebesar  $-6,6$  J/mol sehingga paduan dapat menjadi lebih stabil dan dapat melakukan proses absorpsi gas pada temperatur  $300^{\circ}\text{C}$  yang ditunjukkan oleh kenaikan grafik TGA [16].

#### IV. KESIMPULAN

Hasil penelitian sintesa paduan Mg-Al-Ni menggunakan metode *mechanical alloying* yang telah dilakukan dapat ditarik kesimpulan, yaitu:

1. Penambahan unsur Ni pada paduan MgAl hasil *mechanical alloying* dengan menggunakan *Modification Horizontal Ball Mill* dapat menstabilkan fasa paduan yang terbentuk dimana hal ini dapat diketahui dari kurva XRD yang menunjukkan hilangnya fasa metastabil paduan MgAl.
2. *Milling time* hingga 20 jam berpengaruh terhadap *surface area* partikel serbuk, dengan *milling time* selama 10 jam merupakan yang paling optimal karena dapat menghasilkan serbuk dengan *surface area* yang paling luas yaitu  $21,694\text{m}^2/\text{gr}$ .
3. Paduan Mg-Al-Ni berupa *solid solution* Mg, paduan AlNi dan paduan  $\text{Mg}_3\text{AlNi}_2$  dengan struktur yang amorfus dapat terbentuk setelah serbuk hasil *milling* dipanaskan pada temperatur  $600^{\circ}\text{C}$  dan *holding time* selama 2 jam.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] Trygve, R. 2006. *Hydrogen Production And Storage R&D Priorities And Gasp*. Paris : International Energy Agency.
- [2] Imamura, H. Masanari, K. Kusuhara, M. Katsumoto, H. Sumi, T. Sakata, Y. "High Hydrogen Storage Capacity Of Nanosized Magnesium Synthesized By High Energy Ball-Milling". *Journals of Alloys and Compounds* 2005; 386:211–6.
- [3] Jain, I.P. Chagan, L. Ankur, J. 2009. "Hydrogen Storage in Mg: A Most Promising Material". *International Journal Of Hydrogen Energy* 35 (3-5) : 5133-5144.
- [4] Andreasen, A. 2008. "Hydrogenation Properties of Mg-Al Alloys". *International Journal Of Hydrogen Energy* 33 (2-4): 7489-7497.
- [5] Parente, A. Nale, A. Catti, E. Kopnin, P. Caracino. 2008. "Hydrogenation properties of  $\text{Mg}_2\text{AlNi}_2$  and mechanical alloying in the Mg-Al-Ni system". *Journal of Alloys and Compounds* 477 () : 420-424.
- [6] Qian, L. Kuo-Chih, C. Kuang-Di, X. Qinlin, Li-Jun, J. Feng, Z. 2005. "The Structural and Kinetics Characteristics of  $\text{Mg}_{1,9}\text{Al}_{0,1}\text{Ni}$  Alloy Synthesized by Mechanical Alloying". *Intermetallics* 14 () : 1386-1390.
- [7] Bououdina, M. Guo, Z.X. 2001. "Comparative Study of Mechanical Alloying of (Mg+Al) and (Mg+Al+Ni) Mixtures for Hydrogen Storage". *Journal of alloys and Compounds* 336 () : 222-231.
- [8] Tanniru, M. Darlene, K. Fereshteh. 2011. "A Study Of Phase Transformations During The Development Of Pressure-Composition-Isotherms For Electrodeposited Mg-Al Alloy". *International Journals of Hydrogen Energy* 36.639-647.
- [9] Tohru, N. Claude, J. Kuji. T. 2008. "Synthesis of Mg-Al Alloys by Bulk Mechanical Alloying (BMA) and Their

- Hydrogen Solubility*". Materials Transactions, Vol. 9, No. 11 (3) : 2679-268.
- [10] El-Amoush A.S. 2007. "An X-Ray Investigation Of Hydrogenated Mg- 30Al Magnesium Alloy". Journals of Alloys and Compounds. 441:278–83.
- [11] Zhang Q, Wu H. 2005. "Hydriding Behavior Of  $Mg_{17}Al_{12}$  Compound". Material Chemical and Physics. 94:69–72.
- [12] Suryanarayana, C. 2003. *Mechanical Alloying and Milling*. New York : Marcel Dekker.
- [13] Vincent, B. Greeg, R. Mildred, D. Gang, C. 2006. "Size Effects on the Hydrogen Storage Properties of Nanostructured Metal Hydrides: A Review". International Journal of Energy Research 637-663.
- [14] Chriffi-Alliou F.Z, M. Nasik, "Enthalpies of Formation of the Al-Ni Intermetallic Compounds". Journals of Alloys and Compound Journal of Alloys and Compounds 364 (2004) 121–126.
- [15] Suwarno, H. Adi, W.A. Insani, W.A. 2008. "The Mechanism of  $Mg_2Al_3$  Formation by Mechanical Alloying". Center for Nuclear Fuel Technology, BATAN.
- [16] Nale, A. *Synthesis and characterization of Mg-Al-Ni alloys and Li-Mg Borohydrides for Hydrogen Storage*. Universite degli Studi Milani. Bicocca.
- [17] Sheng-Long, L. Fu-Kai, H. Wen-Chi, C. Chih-Kuang, L. Jing-Chie, L. "Influence of  $Mg_3AlNi_2$  content on the cycling stability of  $Mg_3AlNi_2$  hydrogen storage alloy electrodes". Intermetallics 19:1953-1958.
- [18] Miedema, A.R. de Chatel, P.F. de Boer, F.R. 1979. "Cohesion In Alloys – Fundamentals of a Semi-Emphirical Model". Philips Research Laboratories, Univesity of Amsterdam: Netherland.
- [19] Scudino. 2009."Mechanical Alloying and Mechanical Milling of Al-Mg Alloys". Journal of Alloys and Compounds. 493(2009) 2-7.
- [20] Carlos, A. Assumpcao, C. 2003. "Influence of Ni Content on Physico-Chemical Characteristics of Ni, Mg, Al-Hydrotalcite Like Compunds". Instituto de Quimica. Brasil.