

기계적합금법에 의해 제조된 TiNi합금의 수소화반응특성에 관한 연구

안효준, 김보수, 황진환, 안인섭, 김기원, 허보영
경상대학교 공과대학 금속재료공학과

A Study on the Hydrogenation Properties of TiNi Alloy Fabricated by Mechanical Alloying Method

Hyo-Jun Ahn, Bo-Su Kim, Jin-Hwan Hwang,
In-Shup Ahn, Ki-Won Kim, Bo-Young Hur

Department of Metallurgical and Materials Engineering
Gyeongsang National University

Abstract : The hydrogenation behavior of Ti-Ni powders prepared by mechanical alloying in a high energy ball mill have been investigated by P-C isotherm curves, DSC(differential scanning calorimetry), X-ray diffractometer, SEM(scanning electron microscope). Amorphous TiNi phase was formed after 10 milling hours. The hydrogen storage capacity gradually decreased as a function of mechanical alloying time. There appears the DSC endothermic peak due to hydrogen evolution of amorphous hydride phase.

1. 서 론

수소저장합금은 수소를 가역적으로 흡수·방출할 수 있으므로 수소저장용으로 활용이 가능하다. 또한 수소저장을 위한 목적이외에도 수소화합물 열펌프(metal hydride heat pump)를 이용한 냉난방장치¹⁾, 수소와 다른 혼합가스로 부터의 수소의 분리 및 정제, 수소동소체의 분리²⁾, 수소압축기, 축전지 및 연료전지의 전극³⁾ 등에 사용될 수 있다. 최근 니켈/금속수소

화합물 축전지가 실용화되어 양산되고 있으며, 우수한 성능으로 인하여 생산량이 급속히 늘고 있는 추세이다. 니켈/금속수소화합물의 전극물질인 수소저장합금의 특성에 대한 연구도 매우 활발히 진행되고 있다⁴⁾.

수소저장합금은 LaNi₅, FeTi, Mg₂Ni, TiNi, ZrCr₂ 계합금등이 개발되었으며^{5,6)}, TiNi계합금은 우수한 전기화학특성으로 인하여 니켈/금속수소화합물 축전지의 전극용재료로 활발히 연구되어 왔다⁷⁾. 그런데 수소저장합금은 합금의 종류뿐만 아니라 제조방법에

따라서도 수소화반응특성이 크게 변화한다고 보고되었다. Mishima등⁸⁾은 LaNi_5 계 합금을 melt spinning 방법에 의하여 제조하면 매우 미세한 결정립을 얻을 수 있었으며, 전극특성이 향상되었다고 보고하였다. Nakamura등⁹⁾은 $\text{LaNi}_{4.55}\text{Al}_{0.55}$ 합금을 melt spinning 방법에 의하여 제조한 시편은 plateau 영역은 좁아지고, 평탄도는 커진다고 보고하였다. E.Ivanov등¹⁰⁾에 의하면 기계적합금화법에 의하여 제조된 Mg_2Ni 합금은 용해된 합금에 비하여 수소화반응속도가 증가한다고 보고하였다. 또한 복합재료형태의 합금을 제조하려는 연구도 진행되고 있다^{11,12)}. 즉, 수소저장합금의 새로운 제조방법을 개발하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

이중 기계적합금화법은 용접이나 비중차에 의하여 재래의 방법으로 제조가 어려운 합금이나 비정질합금등의 제조가 가능하다고 알려져 있다. 특히 입자미세화 및 균일하고 미세한 석출효과를 나타내는 등 기존의 제조방법보다 특성이 우수한 합금의 제조가 가능하다고 보고되었다¹³⁾. 니켈/금속수소화합물 축전지의 전극재료로 사용이 가능한 TiNi계합금은 기계적합금화가 잘되는 합금계로서 많은 연구자들이 기계적합금화 거동에 대하여 연구하였다^{14,15)}. 그러나 기계적합금화법으로 제조된 TiNi합금에 대하여 수소화반응특성을 연구한 결과는 거의 없다. 따라서 기계적합금화법으로 제조된 TiNi계합금의 수소화반응거동을 조사하는 것이 필요하다고 생각된다.

본 논문에서는 기계적합금화법으로 TiNi합금을 제조하고자 하며, 수소화반응특성을 P-C isotherm 곡선의 측정으로부터 조사하고, 합금화된 분말의 결정구조 및 열안정성등을 X-선회절기, DSC, SEM등을 이용하여 조사하고자 한다.

2. 실험방법

TiNi의 기계적합금화를 위하여 -100mesh의 Ti분말과 -230+270mesh의 입도분포를 가진 INCO사의 Ni분말을 사용하여 Ti-50at.%Ni조성의 혼합분말을 제조하였으며, 과잉압접을 방지하기 위하여 stearic acid를 미량 첨가하였다. Fig. 1은 고에너지 볼밀장치의 모형도로서, 탱크 및 교반자는 미국의 Union pro-

cess사의 O-1 Batch Attritor를 모델로 하여 스텐레스강으로 제작하였고 용량은 2700cc이다. 또한 분쇄

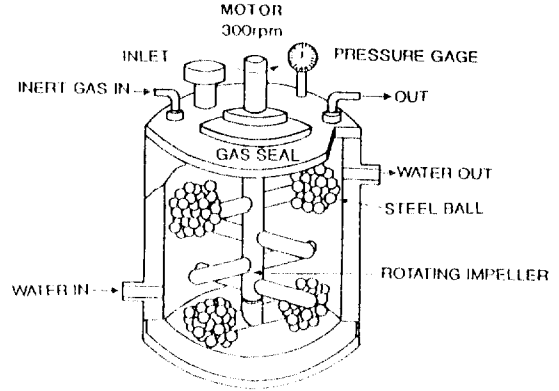


Fig. 1. Schematic diagram of a attritor

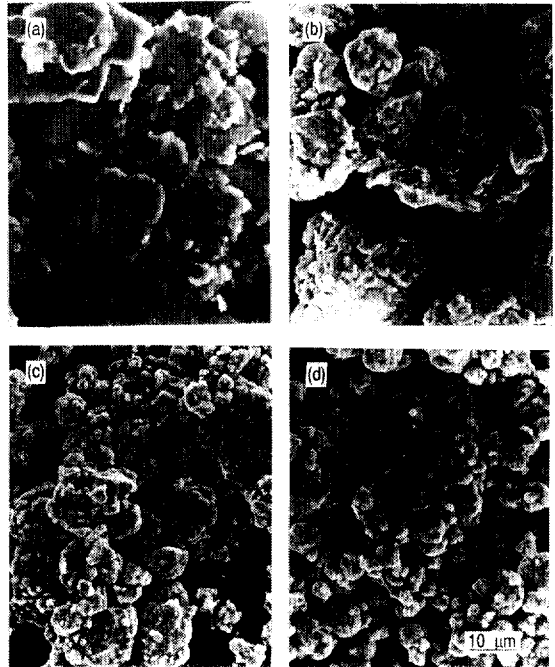


Fig. 2. Scanning electron micrographs of TiNi after different milling time (a) 1hr (b) 6hr (c) 10hr (d) 21hr

물로서 크롬볼을 사용하였다. 합금화과정중에 일어나는 분말의 산화를 방지하기 위하여 스텐레스 탱크내를 아르곤분위기로 유지하였으며, 장입구를 통하여 볼 2 kg을 장입한 후 혼합분말을 장입하였다. 교반자의 속도는 300rpm으로 유지하였고, 분말의 산화방지를 위하여 합금화도중에 시료를 채취하거나 뚜껑의 개폐는 피하였다. 기계적합금과정을 조사하기 위하여 합금화 시간에 따른 분말의 형상, 결정구조를 SEM, X-ray diffractometer를 사용하여 조사하였다. 기계적합금화된 TiNi의 수소화반응 특성은 개량형 시버트형 장치를

사용하여 측정하였다¹⁶⁾. 시편내에 흡수되는 수소의 양은 일정 부피내에서 수소압력의 감소로부터 알 수 있었으며, 스트레인 게이지형의 압력트랜스듀서를 사용하여 압력을 측정하였다. 생성된 수소화합물의 결정구조 및 형상을 조사하였으며, 특히 시편내에 존재하는 수소의 열안정성을 조사하기 위하여 DSC를 이용하였다. 아르곤분위기에서 시편을 일정한 가열속도로 가열시키면서 나타나는 열량변화를 DSC를 이용하여 조사하였다. DSC는 시편내에 발생하는 반응에 기인하는 열량변화를 측정하는 기기로서, 본 실험에

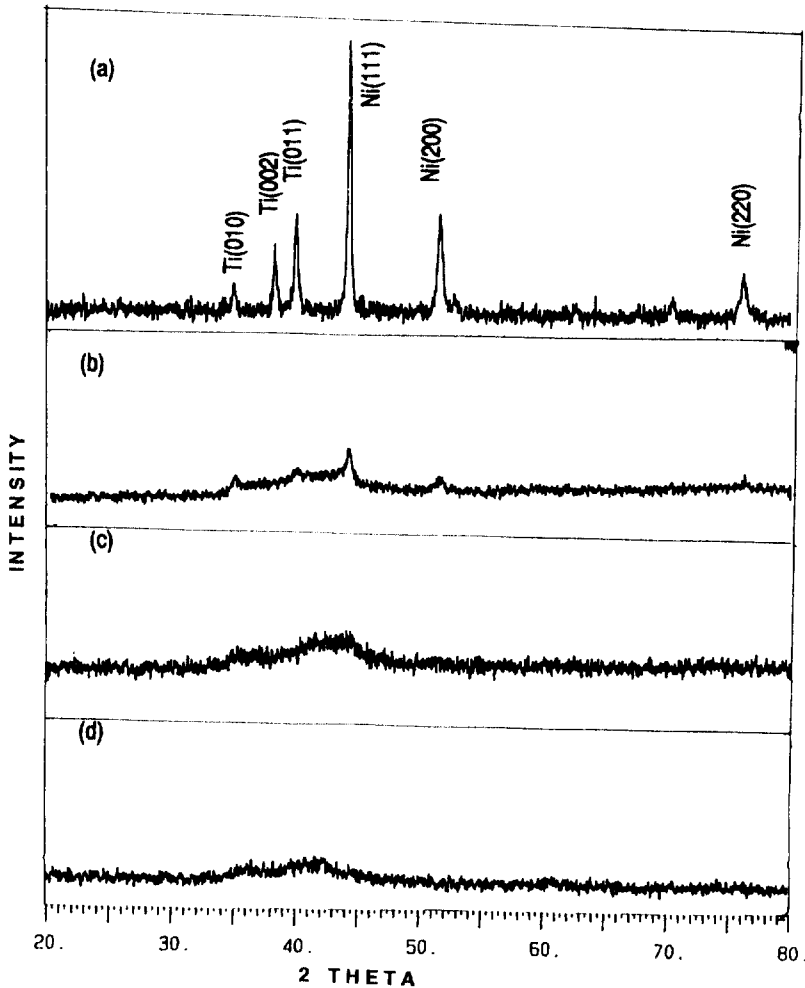


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of TiNi after different milling time (a) 1hr (b) 6hr (c) 10hr (d) 21hr

서는 Perkin - Elmer DSC VII를 사용하여 20℃/min로 가열하며 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

TiNi혼합분말 입자의 합금화시간에 따른 변형과정을 나타낸 SEM사진을 Fig. 2에 나타내었다. 1시간동안 합금화한 후에는 판상으로 변형된 대부분의 입자들이 서로 달라붙는 것을 알 수 있다. 이 상태는 Benjamin과 Bolin이 제시한^{17,18)} 바에 의하면 압접지배단계를 알 수 있다. 압접지배단계를 거친 분말들이 강구사이에서 압접과 파괴가 반복됨에 따라 6시간후에는 임의방향 압접지배단계에 도달한 것으로 생각된다. 21시간까지 합금화시간이 증가함에 따라 점차 입자크기가 감소함을 알 수 있다.

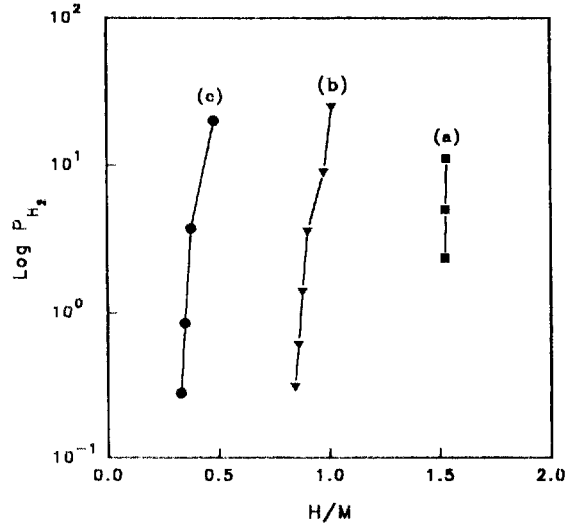


Fig. 4. P-C isotherm curves of TiNi after different milling time (a) 1hr (b) 6hr (c) 10hr

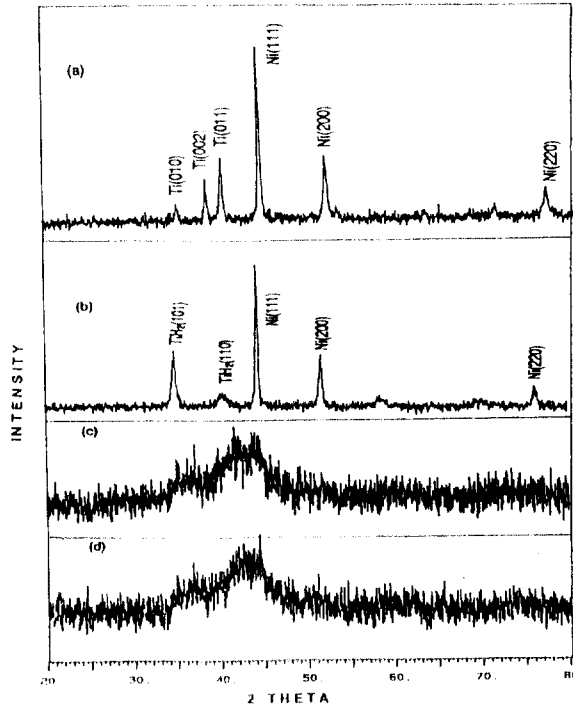


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of TiNi (a) mechanical alloyed for 1hr (b) after hydrogenation of sample (a) (c) mechanical alloyed for 10hrs (d) after hydrogenation of sample (c)

합금화시간에 따른 결정구조의 변화를 X-선 회절 실험을 통하여 조사하였으며, 그 결과는 Fig. 3과 같다. 1시간동안 합금화한 분말은 hcp구조의 Ti과 fcc 구조의 Ni이 공존함을 알 수 있다. 즉 합금화가 완전히 진행되지 않았음을 알 수 있다. 합금화시간이 증가함에 따라 Ti와 Ni의 peak intensity가 감소함을 알 수 있다. 10시간 이후에는 결정질 Ti, Ni상의 회절피크가 사라졌다. 즉 비정질상만 존재할 것이라고 추정된다. 이같은 결과는 Sun¹⁹⁾, Eckert²⁰⁾ 등이 TiNi는 기계적합금화에 의하여 비정질이 생성된다는 보고와 잘 일치한다.

기계적합금화된 시편의 수소화반응특성을 조사하기 위하여 P-C isotherm곡선을 측정하였으며 그 결과는 Fig. 4와 같다. 가역적인 수소흡수량이 적으며, 심한 슬로핑현상을 나타내고 있다. 기계적합금화를 1시간한 시편(a)의 경우에는 수소흡수량이 약 1.5H/M이었으며, 10시간합금화한 경우(b)에는 약 0.5H/M이었다. 즉, 기계적합금화시간이 증가함에 따라 수소흡수량이 감소함을 알 수 있다. Fig. 2의 결과와 비교하여 보면 비정질상이 형성되면 결정질 Ti, Ni혼합상보다 수소흡수량이 적은 것을 알 수 있다. 이 결과를 좀 더 알아보기 위하여 수소화반응에 따른 결정구조의 변화를 조사하여 Fig. 5에 나타내었다. 기계적합금화시간이 1시간인 시편(a)을 수소화반응한 결과(b) Ni상은 변화하지 않고 Ti상만이 TiH₂상으로 변화하였음을 알 수 있었다. 즉 Fig. 4(a)에서 나타난 수소흡수거동은 Ti이 TiH₂로 변화하는 것에 기인한다고 생각된다. 그런데 수소흡수량(H/M)이 2까지 도달하지 못한 것은 기계적합금화동안 Ti, Ni이외에도 일부분의 비정질이 형성되었음에 기인한다고 생각된다. 또한 10시간동안 기계적합금화한 경우에는 수소흡수 후에도 결정구조의 변화없이 비정질상만 존재함을 알 수 있었다. 즉 기계적합금화에 의하여 제조된 비정질수소화합물의 수소의 흡수량은 TiH₂보다 적었다. 따라서 기계적합금화시간에 따라 수소흡수량이 줄어드는 것은 수소흡수용량이 적은 비정질수소화합물의 양이 증가하기 때문이라고 생각된다. Mentzel²¹⁾ 등에 의하면 melt spinning법으로 제조한 비정질 TiNi계 합금 ribbon의 수소흡수량은 Ti함량이 많을 수록 증가하며, Ti_{0.6}Ni_{0.4}인 경우에는 1.06H/M의 수소를 흡수할 수 있다고

보고하였다. Poinsignon 등²²⁾에 의하면 일반적인 방법으로 제조된 결정질 TiNi합금의 수소흡수량은 1.2H/M이라고 보고하였다. 그런데 본 실험에서 기계적합금화법에 의하여 제조된 TiNi 비정질 수소화합물의 수소흡수량은 0.5H/M이었다. 기계적합금법으로 제조된 비정질 TiNi합금은 다른 방법으로 제조한 재료보다 수소저장용량이 적게 나타남을 알 수 있다. 이같은 차이는 실험방법의 차이와 조성의 차이 그리고 합금 제조방법의 차이에 기인하는 것으로 생각되며, 이에 대해서는 더욱 많은 연구가 필요할 것으로 생각된다.



Fig. 6. Scanning electron micrographs of TiNi (a) mechanical alloyed for 10hrs (b) after hydrogenation of sample (a)

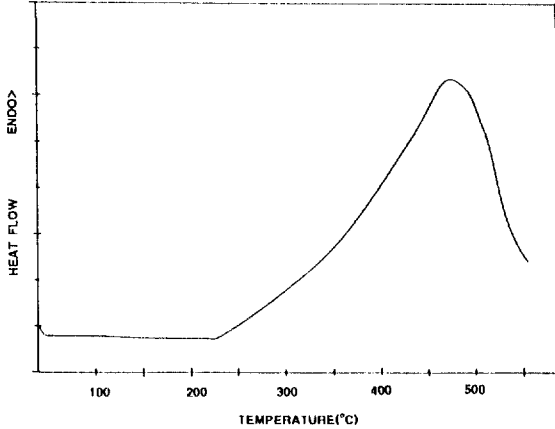


Fig. 7. DSC traces of TiNi after hydrogenation of mechanical alloyed sample

수소흡수후의 미세구조의 변화를 조사하기 위하여 SEM으로 관찰하였으며 그 결과는 Fig. 6과 같다.

수소흡수후에도 큰 변화는 나타나지 않았다. 일반적으로 반복되는 수소 흡수에 의하여 입자크기가 감소하는데, 기계적합금화로 제조된 TiNi합금은 가역적으로 흡수할 수 있는 수소양이 적으므로 lattice strain의 변화가 적고, 따라서 분말입자 크기의 변화가 적은 것으로 생각된다.

비정질 수소화합물의 열안정성을 조사하기 위하여 DSC 실험을 행하였으며, 그 결과는 Fig. 7과 같다. 10 시간 합금화한 시편은 흡열반응 피크가 나타났다. 흡열반응 피크를 규명하기 위하여 DSC로 560°C까지 가열한 후 급냉시켜 결정구조의 변화를 조사하였다. Fig. 8은 X-선 회절결과를 나타낸다. 560°C까지 가열 후에는 결정질 TiNi에 해당하는 피크가 가장 크게 나타났으며, indexing할 수 없는 작은 피크가 있었다. 이같은 작은 피크에 대해서는 좀 더 연구가 필요하다. DSC 실험결과 비정질수소화합물에서 수소를 방출하였으며, 기지구조는 비정질에서 주로 TiNi상을 포함

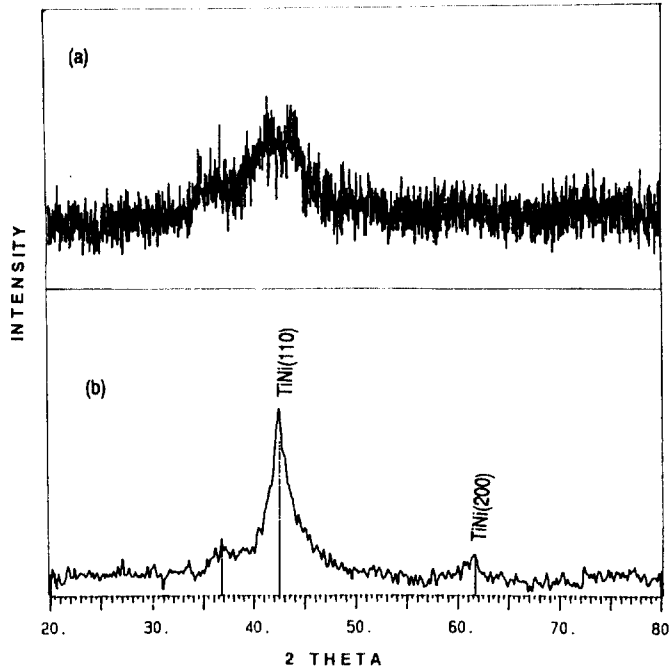


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of TiNi (a) mechanical alloyed for 10 hrs (b) heating up to 570°C in a DSC cell for a sample (a)

하는 결정질구조로 변화하였다는 것을 알 수 있다. 따라서 DSC 결과에서 나타난 흡열반응 피크는 비정질수소화합물에서 수소의 방출에 따르는 흡열반응에 기인한 것이라고 생각된다. L.Battezzati등²³⁾에 의하면 기계적합금화법에 의해 제조된 비정질 TiNi는 DSC 내에서 가열함에 의하여 결정질 TiNi상의 생성에 기인하는 발열반응 결정화피크가 나타났다고 보고하였다. 따라서 본 실험에서 TiNi 비정질 수소화합물이 결정질 TiNi로 된다는 결과와 유사하며, 단지 수소방출에 의한 흡열반응피크를 나타낸 것이 다르다. 이는 비정질수소화합물이 결정질 TiNi보다 열역학적으로 불안정한 상이기 때문에 가열에 의해 공급된 열에너지에 의하여 더욱 안정한 상인 TiNi로 변화하였다고 생각된다. 또한 수소화합물이었음에도 불구하고, 수소가 결정화도중에 기지의 결정구조를 변화시키지는 않았다.

4. 결 론

Ti-50at.%Ni 분말을 10시간이상 기계적합금화시켰을 때 분말은 비정질이 되었으며, 기계적합금화시간이 늘어남에 따라, 시편분말의 수소저장용량이 감소하였다. 10시간 기계적합금화하여 비정질이 된 경우에는 수소흡수량이 약 0.5H/M이었으며, 아르곤분위기에서 560℃까지 DSC로 열분석한 결과, 수소를 방출하며 TiNi를 포함하는 결정질상으로 변화하였다.

후 기

본 연구는 한국학술진흥재단 "1994년도 자유공모 과제 연구비" 지원에 의하여 수행된 결과의 일부로 이에 깊이 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K.N.Nomura, E.Akiba and S.Ono, J. Less-Common Met., 89 (1983), 551
2. J.F.Lynch, A.J.Maeland and G.G.Libowitz, Proc. 5th World Hydrogen Energy, Toronto Canada

- (1984), 427
3. J.J.Willemes, Philips Tech. Rev., 42 (1986), 1
4. S.Suda, Int. J. Hydrogen Energy, 12 (1987), 323
5. H.J.Ahn, S.M.Lee and J.Y.Lee, J. Less-Common Met., 142 (1988), 253
6. Hyo Jun Ahn and Jai-Young Lee, Int. J. Hydrogen Energy, 16 (1991), 93
7. S.Wakao, H.Nakano and S.Chubachi, J. Less-Common Met., 104 (1984), 385
8. R.Mishima, H.Miyamura, T.Sakai, N.Kuriyama, H.Ishkawa and I.Uehara, JALCOM, 192 (1993), 176
9. Y.Nakamura, H.Nakamura, S.Fujitani and I.Yonezu, Journal of Alloys and Compounds, 210 (1994), 299-303
10. E.Ivanov, I.Konstanchuk, A.Stepanov and V.Boldyrev, J.Less-Common Met., 131 (1987), 25
11. P.Mandal and O.N.Srivastava, JALCOM, 205 (1994), 111
12. S.Orimo, H.Fujii and M.Tavata, JALCOM, 210 (1994), 37
13. 안인섭, 제5회 분말야금기술강좌, 83
14. J.Eckert, L.Schultz and K.Urban, Acta Metall., 39 (1991), 1497
15. M.Zhu, M.Qi, A.Q.He, H.X.Sui and W.G.Liu, Acta Metall., 42 (1994), 1893
16. 안효준, 첨단소재, 3 (1993), 43
17. J.S.Benjamin, Metall. Trans., 1 (1970), 2943
18. J.S.Benjamin and R.D.Schelleng, Metall. Trans., 12A (1981), 1827
19. D.Z.Sun, L.Z.Cheng, Y.M Zhang and K.Y.Ho, JALCOM, 186 (1992), 33
20. J.Eckert, L.Schultz and K.Urban, Acta Metall., 39 (1991), 1497
21. D.Menzel, A.Niklas and U.Koster, Mat. Sci. Eng., 133 (1991), 312
22. C.Poinsigon, M.Forestier, M.Anne, D.Fruchart, S. Miraglia, A.Rouault and F.Pannetier, Zeit. Phys. Chemmie. N. F., 164 (1989), 1515
23. L.Battezzati, G.Cocco, L.Schiffmi and S.Enzo, Mat. Sci. Eng., 97 (1988), 121