

기계적합금화에 의해 제조된 $Ti_{0.7}Mg_{0.3}Ni$ 합금의 수소화반응특성에 관한 연구

김을수, 안효준, 김기원

경상대학교 금속재료공학과
진주시 가좌동 900, 660-701

A Study on the Hydrogenation Properties of Mechanically Alloyed $Ti_{0.7}Mg_{0.3}Ni$

Eul-Soo Kim, Hyo-Jun Ahn, and Ki-Won Kim

Department of Metallurgical and Materials Engineering
Gyeongsang National University
Gazwa-Dong 900, Chinju, Kyong-Nam, 660-701, Korea

Abstract

The Mechanically Alloyed $Ti_{0.7}Mg_{0.3}Ni$ was investigated as a function of milling time by X-ray diffraction, SEM(scanning electron microscope), EDS(energy dispersive spectrometer), P-C-Isotherm curves. After 10hrs milling, mixed $Ti_{0.7}Mg_{0.3}Ni$ powders were changed to amorphous phase. And amorphous $Ti_{0.7}Mg_{0.3}Ni$ alloys became TiNi phase crystalline after heat treatment at 873K in a vacuum for 1 hour. The hydrogen absorption capacity of the annealed $Ti_{0.7}Mg_{0.3}Ni$ alloy increased as a function of mechanical alloying time.

1. 서론

수소저장합금은 니켈-수소전지의 전극, 화학열 펌프, 수소저장, 수소정제 등에 응용될 수 있으며, LaNi₅계, Mg₂Ni계, FeTi계, TiNi계, Zr based Laves계 등이 활발히 연구되어 왔다¹⁾. 특히, 마그네슘계 수소저장합금은 높은 수소저장용량을 가지고 있으며, 값이 저렴하다는 장점을 가지고 있으나, 수소화합물의 생성-분해속도가 느리며, 평탄압력(plateau pressure)이 낮으므로 고온(약 300℃ 정도)에서만 사용될 수 있는 단점을 지니고 있다²⁾. 그래서 수소저장용량이 큰 마그네슘계 수소저장합금을 저온에서 사용하려는 연구가 많이 진행되어 왔다. Aoyagi 등³⁾은 Mg₂Ni를 1.8ks 동안 볼밀링하여 283K에서 0.2H/M의 수소흡수량을 가진다고 보고하였고, Zalu Ski 등⁴⁾은 Mg₂Ni에 Pd분말을 첨가하여 고에너지 볼밀링함으로써 상온에서 2H/M까지 수소를 흡수한다고 보고하였다. Sun 등⁵⁾은 Mg₂Ni를 기계적합금화함으로써 400mAh/g의 방전용량을 나타낸다고 보고하였다. 그리고 Orimo 등은 Ti_{0.6}Zr_{0.4}Mn_{0.8}CrCu_{0.2}에 10wt%Mg 분말을 혼합하여 100MPa로 compacting한 후 973K에서 열처리함으로써 상온에서 20% 정도의 수소저장용량의 증가를 나타낸다고 보고하였다⁶⁾. 또한 Mandal 등은 Mg-40wt% FeTi를 제조함으로써 상온에서 3.6wt%의 수소흡수용량을 나타내는 합금계를 제조하였다⁷⁾. 최근 안 효준⁸⁾ 등은 기계적합금화가 용이하고, MH전지의 전극재료로 활용이 가능한 TiNi계 합금에 Mg를 첨가하여 기계적합금화한 후 Mg의 조성변화에 따른 Ti_{1-x}Mg_xNi(x=0, 0.1, 0.3, 0.5)합금의 수소화 반응 특성을 조사하였다. 그 결과 Ti_{0.7}Mg_{0.3}Ni의 수소화 반응 특성이 가장 우수하다고 보고하였으나 P-C-Isotherm 측정에 의한 수소화 반응 특성에 관한 조사는 이루어지지 않았다.

따라서, 본 연구에서는 기계적합금화 시간에 따른 Ti_{0.7}Mg_{0.3}Ni합금의 수소화 반응 특성과 열처리 전후의 수소화 반응 특성변화를 P-C-Isotherm 곡선을 측정하여 조사하고, 기계적합금화 시간 및 열처리 전·후의 분말의 결정구조와 분말 형상을 XRD, SEM, EDS 등으로 조사하고자 한다.

2. 실험방법

-300mesh의 티타늄분말과 니켈분말, 마그네슘분말을 조성비대로 정량하였다. 이 혼합분말과 볼의 중량비를 1:50으로 Attritor내에 장입한 후, 교반자의 속도를 300rpm으로 유지하여, 각각 1시간, 10시간, 20시간동안 합금화하였다. 합금화 과정 중 발생하는 분말의 산화방지를 위해 용기내부를 아르곤가스 분위기로 유지하였고, 용기의 온도 상승에 의한 과잉압력을 방지하기 위하여 용기주위에 냉각수를 흐르게 하였다.

제조된 시료의 수소화 반응 특성을 조사하기 위하여 개량형 시버트 장치를 사용하여, 90℃에서 P-C-Isotherm 곡선으로 측정하였다. 시료내에 흡수되는 수소의 양은 일정 부피내에서 수소압력의 감소로부터 알 수 있었으며, 스트레인 게이지형의 압력트랜스듀서를 사용하여 압력을 측정하였다.

수소화 반응특성 실험 후, 600℃에서 1시간동안 진공 열처리하였다. 열처리시 진공상태를 유지하기 위하여 로터리 진공 펌프를 사용하였다.

합금화 시간 및 열처리 여부에 따른 분말의 결정구조, 분말 형상 및 화학성분 분포는 X-선 회절기, SEM(scanning electron microscope), EDS(energy dispersive spectrometer) 등을 이용하여 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 기계적합금화 시간에 따른 Ti_{0.7}Mg_{0.3}Ni

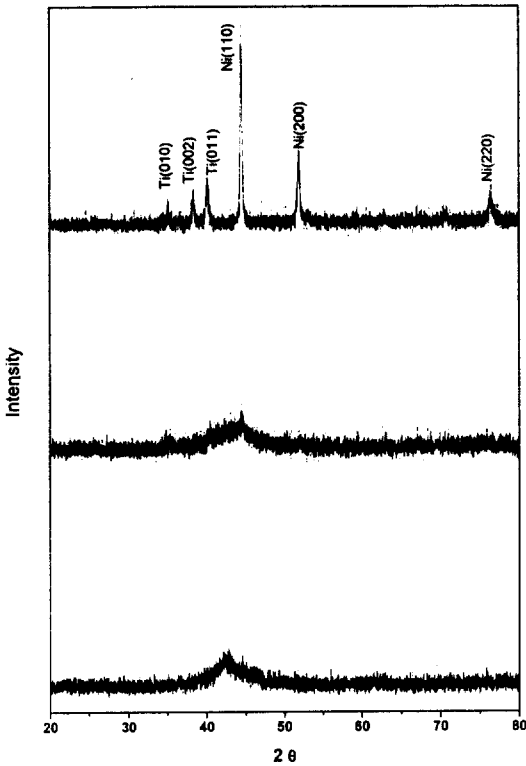


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Ti_{0.7}Mg_{0.3}Ni after different mechanical alloying time (a) 1hr, (b) 10hr, (c) 20hr

합금의 X-선 회절 패턴의 변화를 보여주고 있다. 기계적합금화 시간이 1시간일 경우 티타늄과 니켈에 해당하는 결정질 피크가 나타났으나, 10시간 이상일때에는 결정질에 해당하는 피크가 나타나지 않았다. 1시간동안 기계적합금화한 시편은 티타늄과 니켈분말이 혼합되어 있었다. 또한 10시간 이상인 시료는 결정질이 나타나지 않은 결과로부터 10시간 이상 합금화함으로써 Ti_{0.7}Mg_{0.3}Ni 합금이 비정질화 한 것으로 생각된다. 비록 Ti-Ni-Mg 합금에 대한 연구결과는 발표된 것이 없지만, TiNi 합금에서 기계적합금화에 의하여 비정질이 형성되는 것은 매우 잘 알려진 사실이다⁹⁻¹¹⁾. 각 시료의

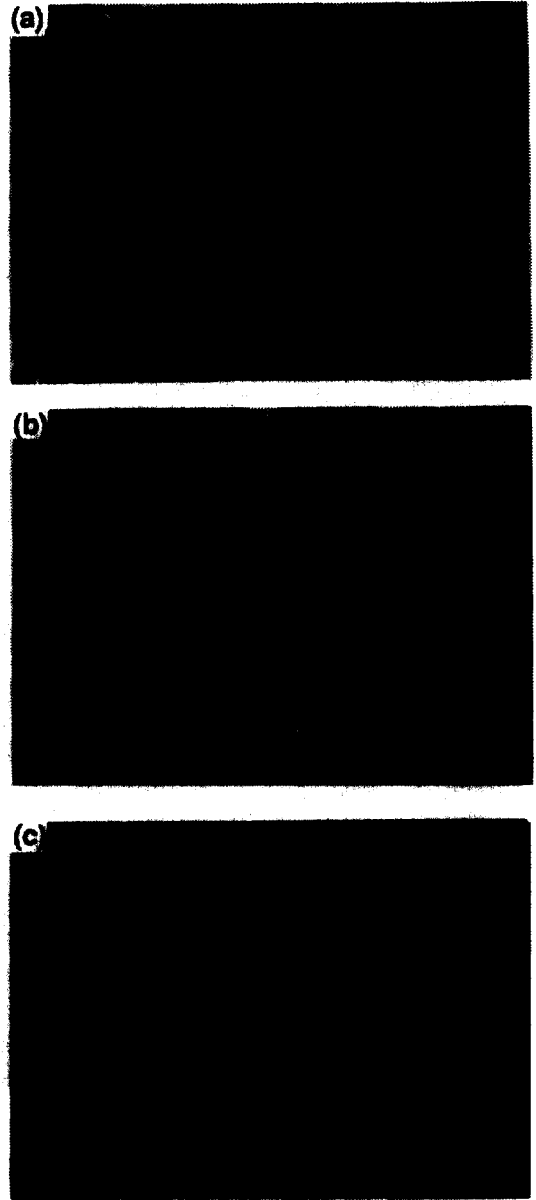


Fig. 2 SEM micrographs of Ti_{0.7}Mg_{0.3}Ni with different mechanical alloying time (a) 1hr, (b) 10hr, (c) 20hr

SEM사진을 Fig. 2에 나타내었다. 1시간 합금화한 시편은 판상의 분말형상을 나타내었다. 10시간 이

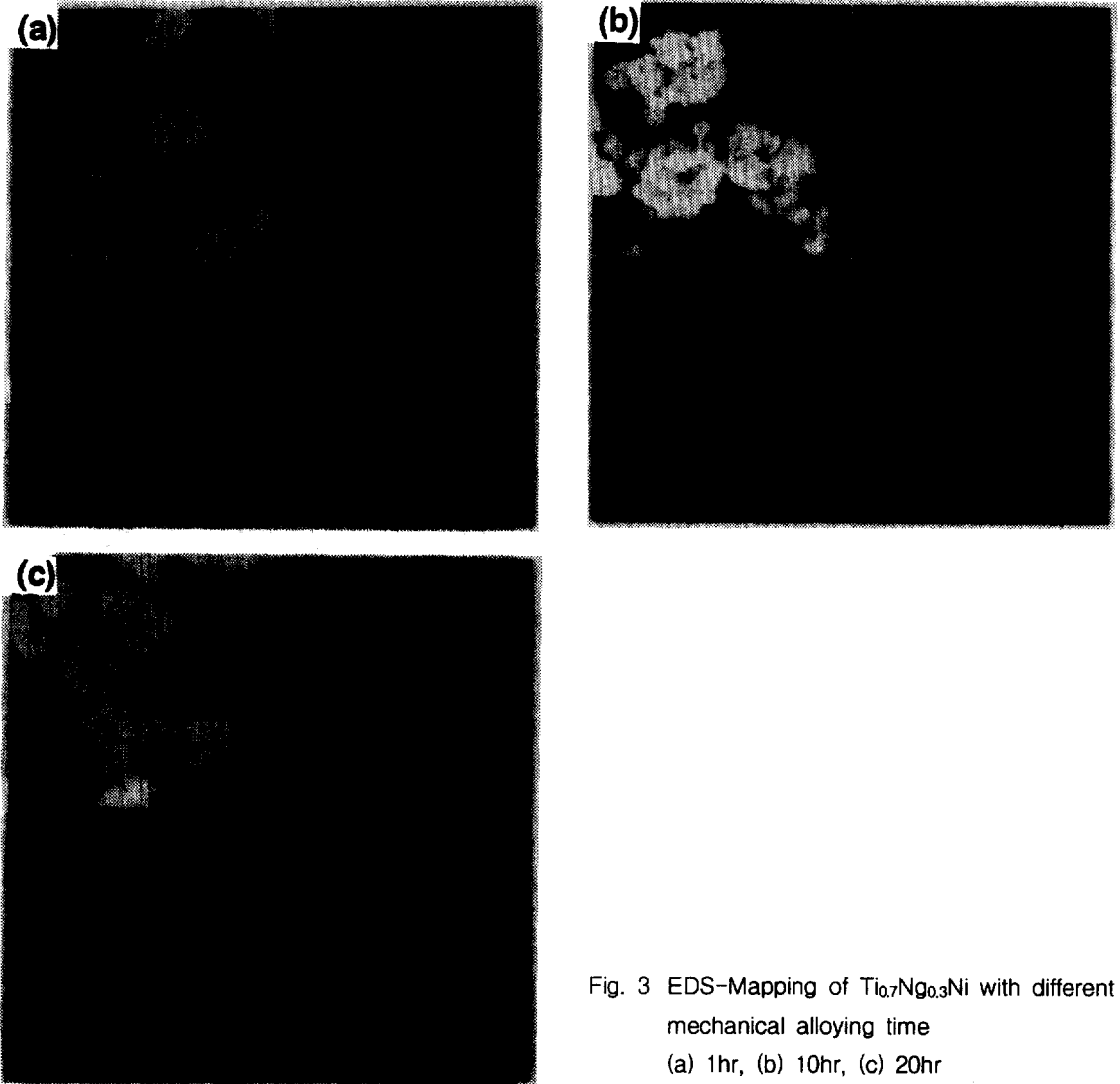


Fig. 3 EDS-Mapping of $Ti_{0.7}Ng_{0.3}Ni$ with different mechanical alloying time
(a) 1hr, (b) 10hr, (c) 20hr

상 합금화한 시편의 경우 1시간 합금화한 시편보다 분말의 크기가 크게 감소하였으며, 구형의 분말형상을 보이고 있다. 기계적합금화시에는 압접 지배단계인 판상의 입자에서 미세한 구형분말로 변화하는 것은 일반적인 현상으로 알려져있다¹²⁾.

Fig. 3은 각각의 시편에 대한 입자내의 티타늄,

마그네슘, 니켈의 분포를 관찰하기 위해 SEM 시편을 EDS-mapping 한 것을 나타낸다. 1시간 합금화한 시편은 판상의 입자내에 티타늄, 마그네슘, 니켈이 각기 다른 위치에 분포되어 있다. 즉 티타늄, 마그네슘, 니켈 분말이 기계적합금화 동안 압접현상이 나타나 판상의 한 분말내에 속해있다고

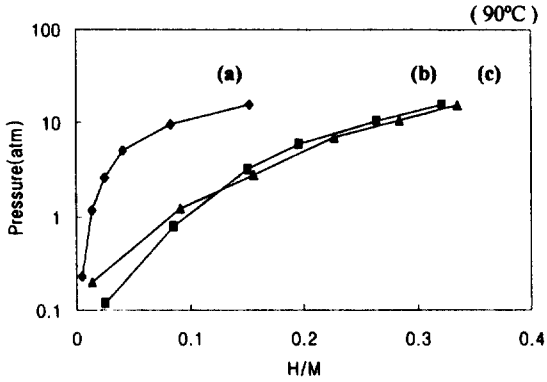


Fig. 4 The change of P-C-Isotherm of $Ti_{0.7}Mg_{0.3}Ni$ with different mechanical alloying time (a) 1hr, (b) 10hr, (c) 20hr

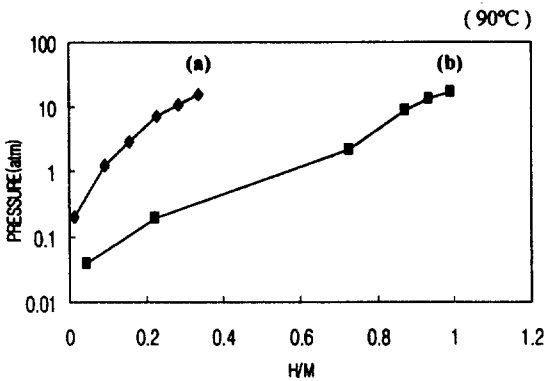


Fig. 5 The change of P-C-Isotherm of 20hr mechanical alloyed $Ti_{0.7}Mg_{0.3}Ni$ (a) original, (b) after heat treated for 1hr in a vacuum

생각된다. 10시간 이상의 경우 각 구성원소들이 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있었다. Fig. 1의 X-선회절결과를 고려해보면, 10시간이후에는 완전한 합금화가 되었다고 생각된다. 기계적합금화 시간에 따른 수소화 반응 특성 변화를 조사하기 위해 90°C에서 P-C-Isotherm 곡선을 측정한 결과는 Fig. 4와 같다. 1시간 합금화한 것보다 10

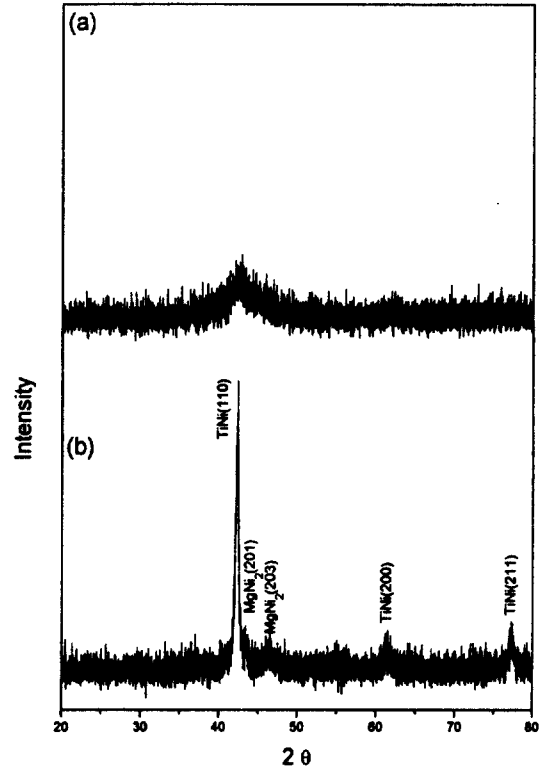


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of $Ti_{0.7}Mg_{0.3}Ni$ after 20hr mechanical alloyed (a) before, (b) after heat treated for 1hr in a vacuum

시간 이상 합금화한 시편의 수소흡수량이 더 많았으며, 10시간과 20시간동안 기계적합금화한 두 시편의 수소흡수거동은 유사하게 나타났다. 수소흡수 거동의 차이는 1시간 합금화한 경우 XRD결과에 나타난 Ti상만이 존재하고, 10시간, 20시간 기계적합금화 시편은 비정질로 존재하기 때문이라고 생각된다. 일반적으로 비정질합금의 P-C-T곡선이 압력증가에 따라 수소흡수량이 직선적으로 나타나는 것과는 다르게 나타났으며, 이에 대하여 좀 더 많은 연구가 필요하다고 생각된다.

Fig. 5는 수소흡수량이 가장 큰 20시간 합금화

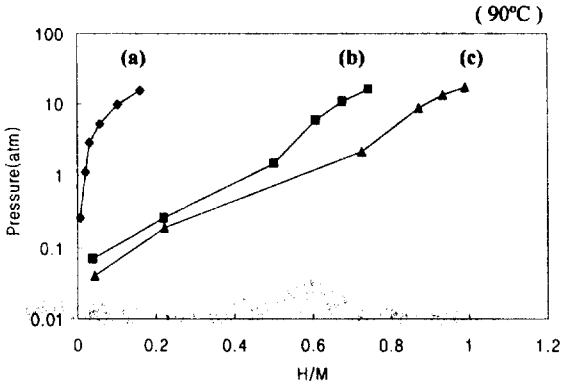


Fig. 7 The change of P-C-Isotherm of heat treated $Ti_{0.7}Mg_{0.3}Ni$ for 1hr in a vacuum after (a) 1hr MA, (b) 10hr MA, (c) 20hr MA

한 시편에 대하여 진공으로 $600^{\circ}C$ 에서 1시간 열처리한 후 수소흡수량 변화를 $90^{\circ}C$ 에서 측정된 결과이다. 열처리 전의 수소흡수량은 $90^{\circ}C$, 10기압에서 $0.3H/M$ 이었으나, 열처리후에는 약 3배 증가한 $0.9H/M$ 의 수소흡수량을 나타내었다. 열처리 후 수소흡수량이 증가한 원인을 조사하기 위해 X-선 회절 시험을 한 결과는 Fig. 6과 같다. 열처리에 의하여 비정질이었던 시료가 $TiNi$ 및 $MgNi_2$ 결정질상으로 변화하였다. 이는 열처리에 의하여 비정질보다는 열역학적으로 안정한 결정질화합물이 형성된 것이라고 생각된다. 또한 $TiNi$ 상등은 가역적으로 수소를 흡수 할 수 있는 상으로 알려져 있으므로, Fig. 6의 수소 흡수량의 증가는 이같은 상들의 형성에 기인된다고 생각된다.

Fig. 7은 기계적합금화 시간에 따른 열처리후의 수소흡수량 변화를 조사한 결과이다. 1시간 합금화한 경우 열처리 전·후의 수소흡수량 변화는 거의 없었으며, 10시간 이상의 경우 수소흡수량 크게 증가하였다. 또한 열처리전에 비슷한 수소흡수량은 나타내었던 10시간과 20시간 합금화한 시편

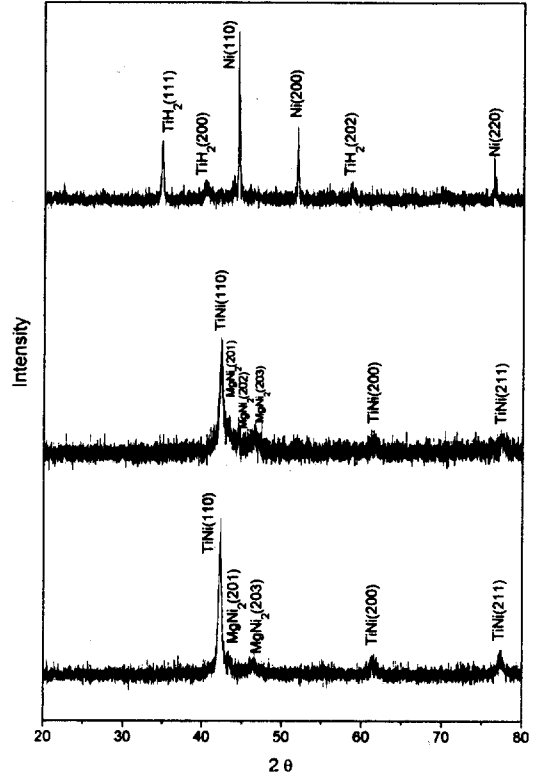


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of different mechanical alloyed $Ti_{0.7}Mg_{0.3}Ni$ after heat treated for 1hr in a vacuum (a) 1hr, (b) 10hr, (c) 20hr

은 열처리후 20시간 합금화한 것이 더 많은 수소흡수량을 나타내었다. 각각의 시편에 대한 열처리후의 X-선 회절시험을 한 결과는 Fig. 8에 나타내었다. 1시간 합금화한 시편은 TiH_2 피크가 나타났으며, 10시간 합금화한 시편의 경우에는 20시간 합금화한 시편과 마찬가지로 $TiNi$, Mg_2Ni 상의 결정질 피크가 나타났다. 그러나 20시간 합금화한 경우의 $TiNi$ 피크의 강도가 10시간합금화한 시편보다 크게 나타났으며, 이것은 20시간 합금화 한 시편이 10시간 합금화한 시편보다 더 많은 양의 수

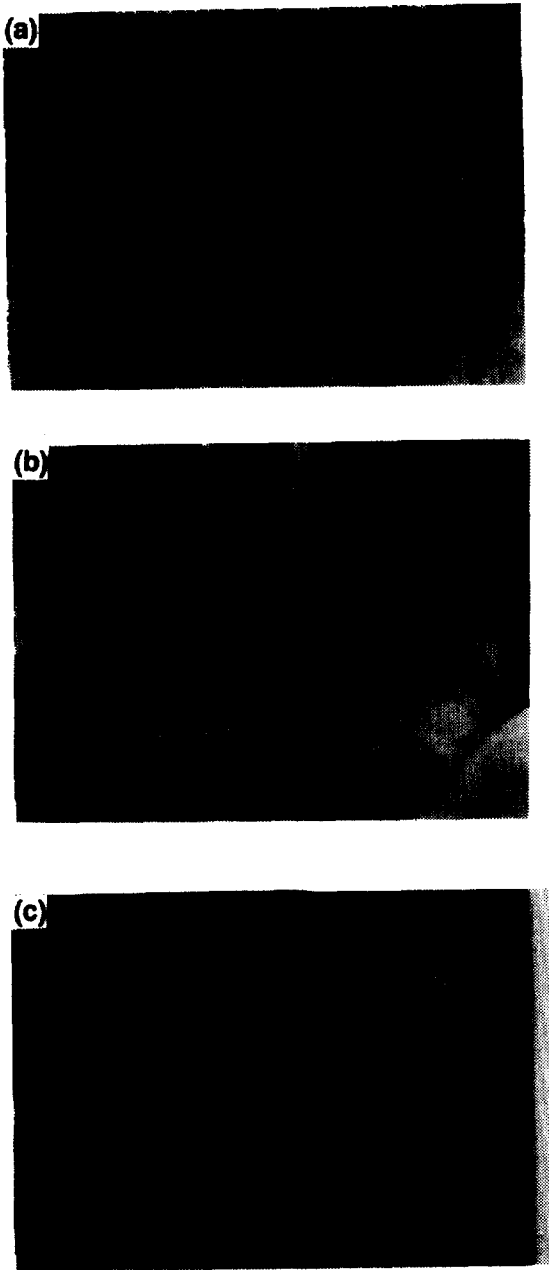


Fig. 9 SEM micrographs of heat treated $Ti_{0.7}Mg_{0.3}Ni$ for 1hr in a vacuum after (a) 1hr MA, (b) 10hr MA, (c) 20hr MA

소를 흡수하는 것과 관계된다고 생각된다. Fig. 9는 기계적합금화 시간에 따른 열처리후의 분말형상을 SEM 관찰한 결과이며, 열처리 전의 분말형상과 크기가 거의 유사함을 알수 있다.

4. 결론

1. 10시간 이상 기계적 합금화한 $Ti_{0.7}Mg_{0.3}Ni$ 분말은 비정질로 바뀌었으며, 진공 $600^{\circ}C$ 에서 1시간 열처리후에는 $TiNi$ 결정질상을 나타내었다.
2. 20시간 기계적 합금화한 $Ti_{0.7}Mg_{0.3}Ni$ 합금을 $600^{\circ}C$ 에서 1시간 진공으로 열처리한 결과 $90^{\circ}C$ 10기압에서 약 0.9 H/M의 수소흡수량을 나타내었고, 열처리전의 0.3H/M 보다 많은 양의 수소를 흡수하였다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 지정 수소에너지 연구센터의 지원에 의하여 수행된 연구결과의 일부로서, 이에 깊이 감사드립니다.

참고문헌

1. F.E. Lynch, J.Less-Common Met., 174 (1991) 943
2. P.S. Rudman, J.Less-Common Met., 89 (1983) 93
3. H. Aoyagi, K. Aoki, T. Masumoto, JALCOM., 231 (1995) 804
4. L. Zalu Ski, A. Zaluska, P. Tessier, J. O. Ströw-Osen, R. Schulz., JALCOM 217 (1995) 295
5. D. Sun, Y. Lei, W. Liu, J. Jiang, Ji. Wu,

- Wang, JALCOM 231 (1995) 621
6. S. Orimo, Mo. Tabata, H. Fujii, K. Yamamoto, S. Tonioka, T. Ogasawara, and Y. Tsushio, JALCOM 203 (1994) 61
7. P. Mandal and O. N. Srivastava, JALCOM 205 (1994) 111
8. H. J. Ahn, I. S. Ahn, K. W. Kim, B. Y. Hur, Proceeding of the 3rd Korea-Japan Joint Symposium, (1995) 249
9. 안효준, 김보수, 황진환, 안인섭, 김기원, 허보영, 한국수소에너지학회지, 5 (1994) 73
10. M. Zhu, M. Qi, A. Q. He, H. X. Sui and W. G. Liu, Acta Metall. Mater., 42 (1994) 1893
11. L. Battezzati, G. Cocco, L. Schiffni, and S. Enzo, Mater. Sci. Eng. 97 (1988) 121
12. J. S. Benjamin and J. E. Volin, Met. Trans., 5A (1974) 192