

기계적 합금화한 Ni-W(WC)의 미세구조 및 특성

신 수 철 · 장 건 익

충북대학교 공과대학 재료공학과

Microstructure and Characteristics of Mechanically Alloyed Ni-W(WC)

Su-cheol Sin and Gun-ik Jang

Department of Materials Engineering, Chungbuk National University San 48, Gesin-dong Cheongju, Chungbuk 360-673

(1998년 8월 3일 받음, 1998년 10월 27일 최종수정본 받음)

초 록 MCFC(Molten Carbonate Fuel Cell) 작동온도인 650°C에서 Ni 음극의 Creep 및 소결에 대한 저항성을 개선하고자 Ni-W(WC) 복합재료를 기계적 합금법으로 제조하였다. 기계적 합금화한 분말의 XRD분석결과 밀링시간이 증가함에 따라 재료의 규칙적인 결정이 파괴되어 비정질화 되어가는 경향을 보였다. 소결은 1280°C의 수소분위기에서 10시간 행하였다. 소결된 시편의 dot-mapping 및 TEM 분석결과 Ni-W 계면에서의 2차상은 관찰되지 않았으나 0.1 μ m 이하의 W이 Ni 기지내에 미세하고 균일하게 분포되어 있는 것으로 나타났다. 이와같이 미세하고 균일하게 분포되어 있는 W은 고용강화 및 분산강화 효과를 통하여 Ni 음극의 기계적 특성을 향상시킬 것으로 기대된다.

Abstract By the mechanical alloying method Ni-W(WC) composite materials were prepared to improve the resistance for creep and sintering of Ni-anode at the operating temperature of 650°C. Amorphization was observed from the XRD analysis of mechanically alloyed powder caused by the destruction of ordered crystals. Sintering was performed at 1280°C for 10 hours in H₂ atmosphere. From the result of dot-mapping and TEM analysis the second phase was not observed at Ni-W interface while W particles of less 0.1 μ m were distributed finely and uniformly in Ni matrix. This finely and uniformly distributed W in Ni matrix is expected to enhance the mechanical properties of Ni-anode through the dispersion and solid solution hardening mechanisms.

1. 서 론

차세대 전력시스템의 하나인 MCFC는 셀적층으로 인한 수 kg/cm²의 압력조건과 650°C의 고온에서 작동되어지고 있다. 이와같은 고온고압의 작동환경 하에서 음극에서는 소결에 의한 기공율 감소 및 Creep에 의한 음극두께감소로 재료의 구조적 변형이 발생하고 있으며 장기운전시 전지전체의 성능저하의 요인이 되고 있다.¹⁾ 위와 같은 문제점들을 개선하기 위해 여러 방면으로 연구가 진행되고 있는바 Johnson은 Al₂O₃, LiAlO₂, SrTiO₃같은 refractory oxide의 소결방지 효과를 연구했으며²⁾ Iacovangelo는 Cr과 Al₂O₃의 함유량과 이들의 입자크기, 제조온도에 따른 소결과 기공분포와 기공율의 변화를 연구하였다.^{3,4)} 또 Takenchi, Okada는 Al, Al₂O₃, NH₄Cl 등의 확산으로 Ni전극을 강하게 만들어 주는 실험을 한 결과, 높은 온도에서 확산을 시킬수록 소결과 creep효과를 줄일 수 있다고 보고했고⁵⁾ Yamusu, Kakihara는 Ni-(Al-Cr) 전극의 creep 감소 효과를 보이기도 했다.⁶⁾

기계적 합금법은 고속으로 회전하는 고에너지 볼밀 속에서 액상의 등장없이 고상만의 반응으로 합금화를 행하는 방법으로 산화물, 금속간 화합물등의 미세한 분산상의 조합으로 인한 분산 강화, 볼과 분말사이의 충돌에 의한 심한

변형으로 기인되는 가공경화, 합금원소의 강제적 고용으로 인한 고용강화, 결정립 미세화에 의한 강화 등 모든 강화기구를 조합할 수 있는 잇점이 있다.⁷⁻⁹⁾ 본 연구에서는 기계적합금법을 이용하여 고용강화를 통한 재료의 용융점 상승과 분산강화를 통한 연료전지용 음극의 기계적 특성을 향상시키고자 하였다.

Ni 음극내에 Creep과 소결에 대한 저항성을 향상시키기 위한 강화제로 내구성이 뛰어난 W(WC)를 선택하였다. Table 1.은 본 연구에 사용된 재료들의 물리적, 기계적 특성을 나타낸 도표이다. Fig. 1.은 Ni-W 이원계 상태로 약 15 atomic %의 W을 첨가시까지 반응의 공정 온도가 일반적인 이원계 상태에서 보여지는 공정온도 저하와는 달리 합금의 용융온도가 Ni의 용융온도 보다 훨씬 높아짐을 보여주고 있다. 이는 기계적 합금법에 의해 고용강화를 통한 합금 형성시 재료의 용융점 상승을 유도하는 가능성을 나타내고 있다.

2. 실험 방법

원료분말은 Ni(>5 μ m), W, WC(10 μ m)를 사용하였다. 기계적 합금을 위해 내부 용적이 1ℓ 되는 attritor를 사용하였으며 목적조성에 따라 혼합한후 혼합분말 60g과 직경 5mm의 WC구 60Kg을 장입하여 600rpm의 회전속도로

Table 1. Properties of raw materials

특성	Ni	W	WC
융 점(°C)	1453	3410	3173
밀도(g/cm ³)	8.90	19.3	15.8
Vicker 경도 (Kg/mm ²)			2400
탄성계수(psi)	30 × 10 ⁶	56.5 × 10 ⁶	97 × 10 ⁶

었다. 제조된 Pellet는 H₂/Ar = 1/10의 분위기 중에서 1, 200에서 1,280 °C까지 10시간 유지시켜 소결하였다. 제조된 분말과 소결체는 XRD, SEM, AES, TEM을 통해 결정 구조, 형상과 성분을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 Ni-W(WC)복합 분말 분석

밀링시간에 따른 복합분말의 XRD 패턴을 Fig. 2.와

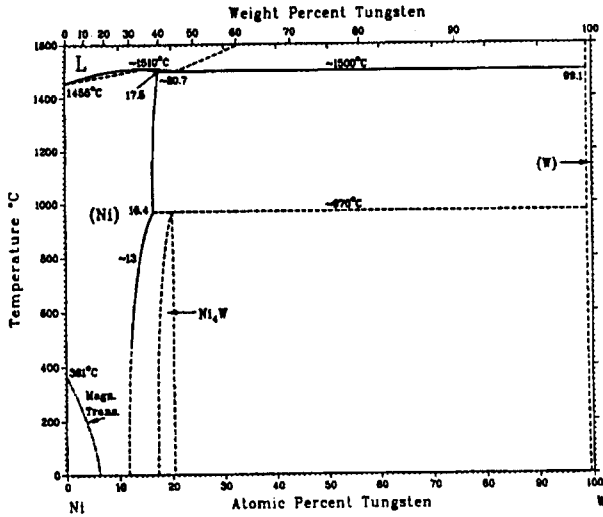


Fig. 1. Phase diagram of Ni-W system

기계적 합금화를 실시하였다. 기계적합금은 시간대별로 1, 10, 20, 40, 80시간 시행하였다. 기계적 합금화시 분말의 산화방지를 위해 Ar 분위기하에서 시행하였으며 용기와 구와의 과도한 압접을 억제하기위해 공정제어제(PVA)로써 2wt%의 메탄올을 첨가하였다. 각 시간대별로 제조된 분말을 이용하여 직경 0.8mm의 pelletizer에 분말과 결합제로써 PVA를 첨가한후 MCFC anode의 적당한 두께인 1mm가 되도록 Press에 넣고 1ton의 압력을 5분간 가해주

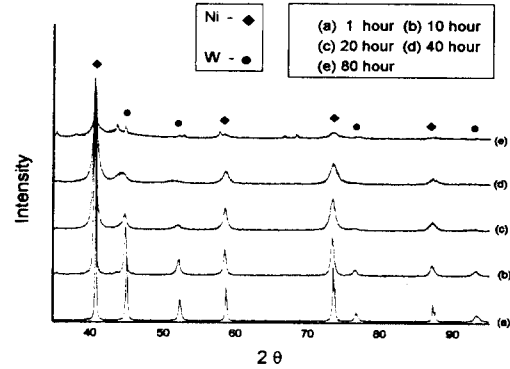


Fig. 2. X-ray diffraction (XRD) patterns of Ni_{0.6}W_{0.4} specimen as a function of milling time

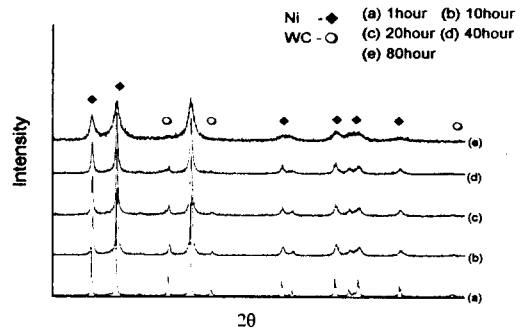


Fig. 3. X-ray diffraction (XRD) patterns of Ni_{0.3}WC_{0.7} specimen in terms of milling time

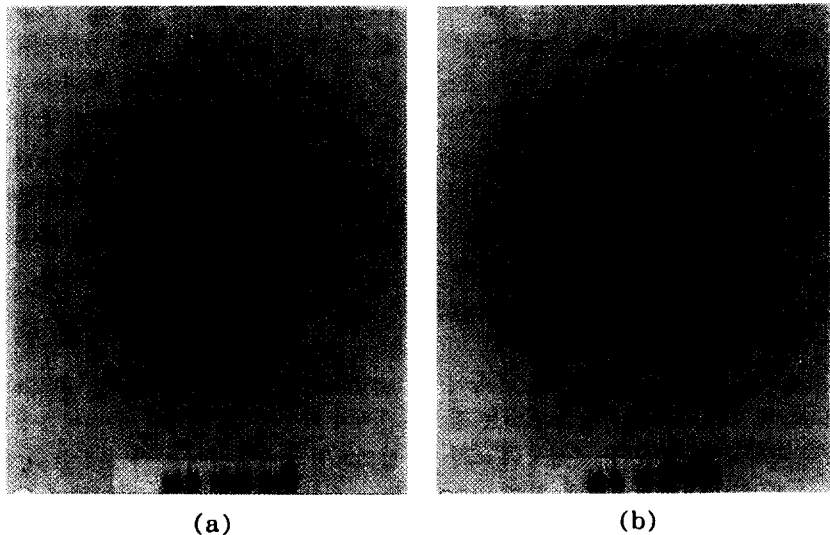


Fig. 4. Selected area diffraction (SAD) patterns of powder milled for 1h(a) and 80 hours(b).

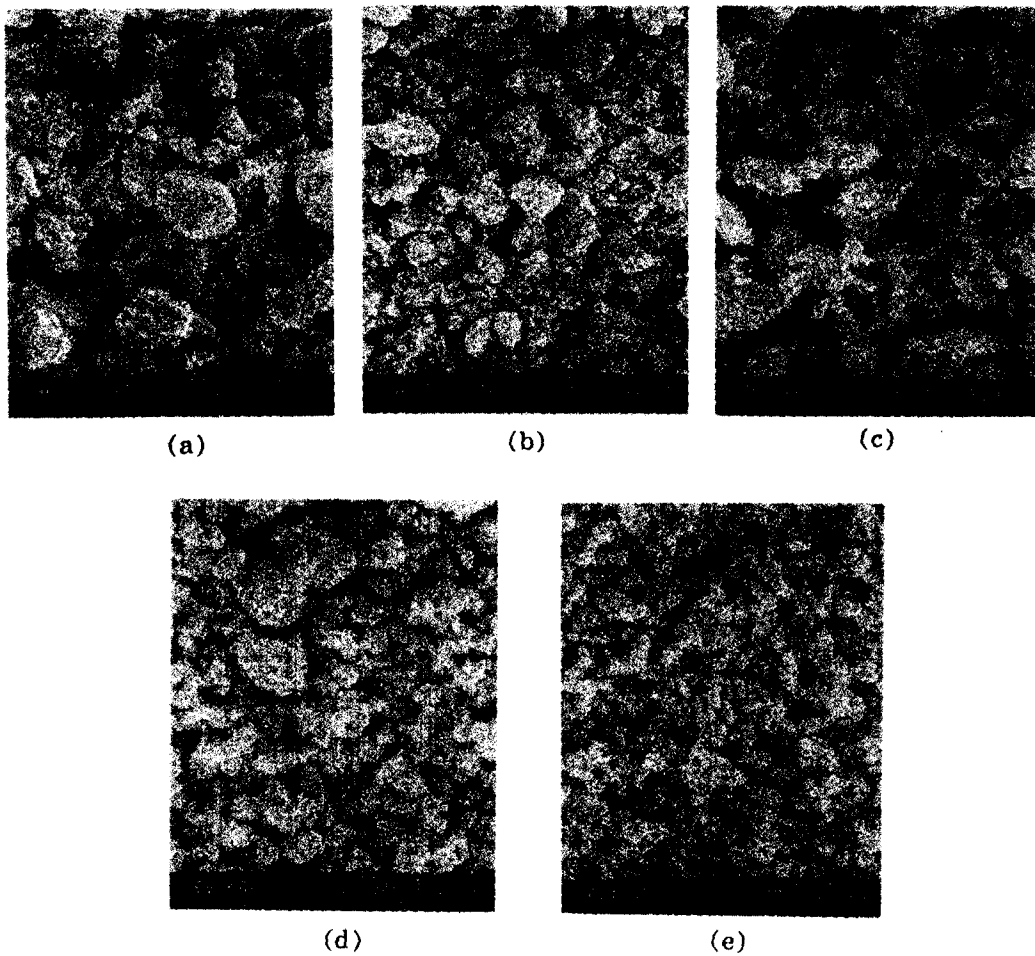


Fig. 5. Scanning electron microscopy (SEM) images of Ni₆₀W₄₀ milled powders for as a function of milling time

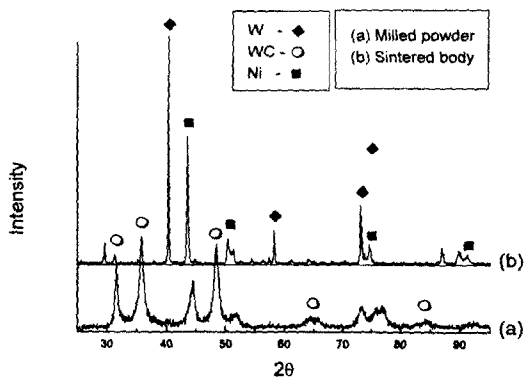


Fig. 6. X-ray diffraction (XRD) patterns of Ni₆₀WC₄₀ powder milled for 80 hours(a) and its sintered body(b).

Fig. 3.에 나타내었다. 밀링 시간이 증가함에 따라 볼 충격에 의한 결정립 미세화와 분말내부의 불균일 변형으로 인하여 회절 peak의 강도가 작아지고 폭이 넓어지는 것이 나타날 수 있다. 80시간 밀링시 대부분의 peak가 사라지고, 폭이 넓어지는 것으로 보아 재료의 규칙적인 결정이 파괴되어 비정질화 된 것으로 보인다. 이와 같은 비정질화 경은 Fig. 4.에 나타낸 TEM 이미지에서 볼 수 있는 바와 같이 80시간 밀링후 결정격자가 상당히 파괴되어 분산된

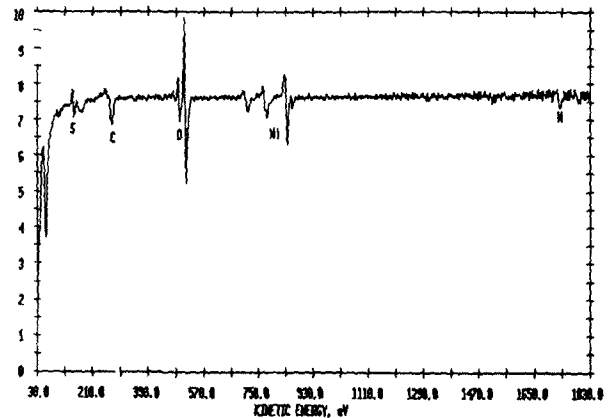


Fig. 7. Auger electron spectroscopy (AES) data taken from the sintered body

SAD 패턴을 보이는 것으로 확인될 수 있었다. Fig. 5.는 milling이 완료된 후 분말의 SEM 형상을 나타낸 그림이다. 1시간 milling시까지 원형을 그대로 유지하던 W분말이 10시간 milling후 파괴되어 판상의 입자가 나타나는 것이 보인다. 20시간 milling시까지 판상을 유지하던 분말이 milling 시간이 40시간에 이르면서 점차 등축형으로 변화하기 시작하는 것을 볼 수 있으며 80시간 milling한 시편의 경우

이전의 시편보다 훨씬 미세화 되어 있고 분말간의 응집현상도 상당히 감소된 것으로 보인다. 이러한 변화는 기계적 합금화과정에서 나타나는 일반적인 분말형상 변화단계인 조대화 및 milling시간 경과에 따른 미세화의 경향을 그대로 나타내고 있다.

3-2 Pellet 소결체 분석

Fig. 6.에 80시간 밀링한 $Ni_{10}WC_{0.4}$ 분말과 소결체의 XRD 패턴을 나타내었다. 소결을 거친 시편에서 금속간 화합물, 산화물 및 기타 2차상은 나타나지 않고 있으며 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 소결체의 경우 처음의 WC 피크가 사라지고 W 피크가 나타났다. 이것은 WC중의 C이 분위기중의 H_2 와 결합한 것으로 보인다. 이를 알아보기 위해 Fig. 7.에 나타낸 것과 같이 소결한 시편의 AES분석한 결과 소결체내에 C이 완전히 대기중으로 방출 되지않고 미량 남아 있음이 나타났다. 이와같은 C의 방출은 Fig. 8.의 SEM 분석을 통해서 볼 수 있는 바와 같이 그림중 원형을 유지하고 있는 미세한 기공은 C이 빠져나가면서 생긴 것으로 판단된다. 이와 같이 C에 의해 생긴 미세한 기공은 분위기중의 H_2 량 조절 및 소결 분위기 제어를 통하여 음극재의 기공률제어에 이용될 수 있을 것으로 보인다. 2차상 생성 여부 및 강화재로써 첨가된 W (WC) 의 분산정도를 확인하기 위해 dot-mapping 실험을 실시하였으며 그 결과는 Fig. 9.에 나타내었다. Fig. 9.의 dot-mapping 분석결과는 기계적 합금화를 거치면서 미세해진 W 입자가 Ni 기지내에 균일하게 분포되어 있음을 나타내고 있다. W의 Ni 기지내

에서의 미세분산 결과는 Fig. 10.에 나타낸 TEM 실험 결과에서도 잘 나타나고 있다. (a)에 나타낸 SAD 패턴은 역시 2차상은 생성되지 않았음을 보여주고 있으며 (b)에 나타낸 이미지에서 볼 수 있는 바와 같이 0.1 μm 이하의 미세한 W 입자가 Ni 기지내에 균일하게 분포되어 있는 것을 알

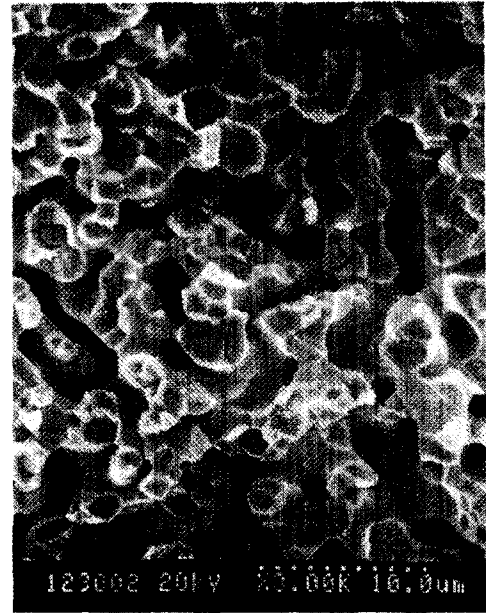
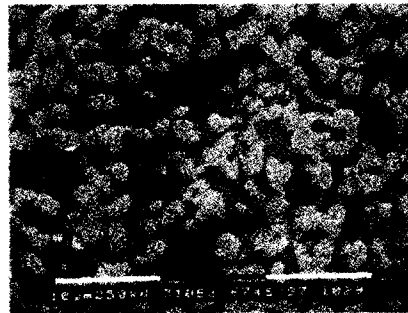
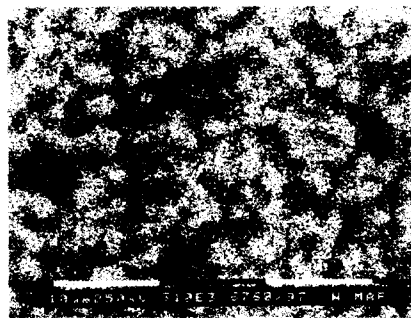


Fig. 8. Scanning electron microscopy (SEM) images of $Ni_{10}WC_{0.7}$ specimen



SEM image



W dot-mapping



Ni dot-mapping

Fig. 9. Dot-mapping image of $Ni_{10}WC_{0.7}$ specimen sintered at 1280°C after milling for 80 hours

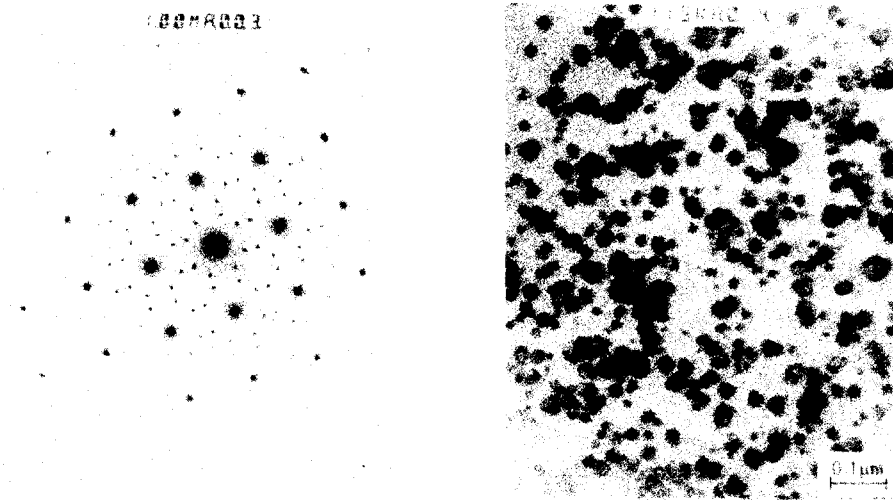


Fig. 10. Transmission electron microscopy(TEM) image of Ni₃WC₆ specimen sintered at 1280°C after milling for 80 hours

수 있다.

4. 결 론

Ni-W(WC) 복합분말을 기계적합금법으로 제조, 소결 분석한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) TEM과 XRD분석결과 밀링시간이 증가함에 따라 볼 충격에 의한 결정립 미세화가 이루어 졌으며 80시간 밀링한 분말은 결정의 규칙성이 상당히 파괴되어 비정질화 경향을 보였다.

2) Ni-W(WC) 복합분말을 성형하여 소결한 결과 분말에서 나타나던 WC 피크가 사라지고 W 피크가 나타났다. AES분석 결과 소결체내의 C이 완전히 사라지지 않고 미량 존재하는 것으로 나타났다. WC 피크가 사라진 원인은 C이 소결시 분위기중의 H₂와 결합하여 재료내에 미세 기공을 남기고 배출된 것으로 보인다.

3) dot-mapping분석결과 W(WC)가 Ni 기지내에 미세하고 균일하게 분포되어 있는 것으로 나타났다.

4) 소결체의 XRD와 TEM 분석결과 Ni-W(WC)계면에서 확산에 의한 2차상은 특별히 관찰되지 않았다. 하지만 미세하고 균일하게 분포된 W상이 Ni 기지내에서 기계적 합금법에 의한 분산 및 고용강화를 통하여 음극의 기계적 특성을 상당부분 개선시킬 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 한국전력 100KW급 외부개질형

MCFC 연구과제의 일환으로써 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. D. Iacovangelo, Proceedings of the Symposium on MCFC Technology, The Electrochem. Soc. Inc, Vol, 84-13, 397-416, (1982) Electrochem. Soc., 133, 410 (1986)
2. D. L. Johnson, EPRI, EM-624 Project 371-1 (March 1978)
3. C. D. Iacovangelo, J. Electrochem. Soc., 133, 410 (1986)
4. C. D. Iacovangelo, ibid, 133, 280 (1986)
5. M. Tackeuchi, H.Okada, 1990 Fuel Cell Seminar, Courtesy Associates, Phoenix, Arizona, 231 (Nov. 1990)
6. Y. Yamamasu, Proceeding of the International Fuel Cell Conference, NEDO, Makuhari, Japan, 161 (1992)
7. F. H. Froes and J. R. Pickens, J. Met, January 14 (1984)
8. J. S. Benjamin, Metall. Trans, October, 1 (1970) 2943
9. R. D. Shelleng, J. Met, January, (1989)32