

Al-Ni계의 기계·화학적 방법으로 제조된 Raney Ni의 미세 구조 분석

최재웅[†] · 이창래* · 강성군
한양대학교 신소재공학부
*한국기계연구원

Microstructure of Raney Ni fabricated by Mechanochemical Process in Al-Ni System

Jae Woong Choi[†], Chang Rae Lee* and Sung Goon Kang

Div. of Materials Science and Engineering, Hanyang Univ., Seoul, Korea, 133-791

*Korea Institute of Machinery & Materials, Changwon, Korea, 631-830

(2002년 12월 16일 받음, 2003년 1월 10일 최종수정본 받음)

Abstract The Raney Ni catalyst was fabricated by mechanochemical process(MC process) in the Al-Ni system. Intermetallic compound obtained by mechanical alloying was leached in an alkaline solution. The characteristics of the mechanically alloyed powder and Raney Ni catalyst were analyzed by XRD, ICP-AES and EXAFS. In Al-50wt.%Ni, the metastable intermetallic compound phase close to AlNi phase was obtained by mechanical alloying unlike Al-Ni equilibrium phase diagram. The metastable intermetallic compound was transformed into Al₃Ni₂ phase via the annealing at 750°C. The microstructure of Raney Ni fabricated by MC process was mainly bcc Ni including fcc Ni.

Key words Raney Ni, Mechanochemical process, Mechanical alloying, EXAFS

1. 서 론

일반적으로 Raney Ni 촉매는 용융·주조법이나 분말 소결법으로 Al-50 wt.%Ni 조성에서 Al₃Ni와 Al₃Ni₂ 금속간화합물을 제조한 후 분쇄, 화학적 용해(leaching) 공정을 통해 제조되어 진다.¹⁾ 물 전기분해, 전지 및 연료전지 등의 전기화학적 시스템에 이용²⁻⁵⁾되는 전극의 촉매는 분말형태로 사용되기 때문에 용융·주조나 열처리 소결법으로 제조된 합금은 반드시 분쇄공정을 거쳐 미세한 분말로 제조되어야 한다. 이러한 제조공정에 분말야금 분야에서 널리 이용되고 있는 기계적 합금화(Mechanical Alloying; 이하 MA) 방법 및 기계적 분쇄(Mechanical Grinding; 이하 MG) 방법과 같은 기계적 볼밀링법을 이용할 경우, 여러 공정을 단순화할 수 있을 뿐만 아니라 나노 결정립의 초미세 합금분말을 얻을 수 있다.⁶⁻⁹⁾

기존의 재료와 달리 100 nm 이하의 nanophase 또는 nanocrystalline 구조를 갖는 나노재료는 대략 50 vol.% 정도의 grain boundary 또는 phase boundary를 갖기 때문에 기존의 재료와는 다른 물리적, 화학적, 기계적 특성을 갖는다. 따라서, 전자재료 뿐만 아니라 구조용 재료 및 촉매 재료 등 다양한 응용분야에서 최근 이들 재료에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁰⁻¹²⁾

본 연구에서는 앞에서 살펴본 바와 같이 MA법으로 Al-Ni 합금의 제조할 경우에 제조공정의 단순화와 우수한 특성을 갖는 나노결정구조의 합금분말을 얻을 수 있을 것으로 예상되며 기존의 Raney Ni 촉매 제조법과 달리 MA 방법과 leaching 방법을 병행한 기계·화학적 방법(Mechanochemical process; 이하 MC법)에 의한 Raney Ni 촉매제조에 있어서 Al-Ni계의 합금화 특성 및 Ni 촉매의 미세 구조에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

2.1. Al-Ni계 합금의 MA/MG 공정

MA에 의한 합금 제조에는 원료분말로 99.9% 이상의 순도를 갖는 Ni 분말(Inco255)과 Al 분말(창성)이 사용되었다. MA 공정 조성은 기존 Raney Ni 제조시의 Al-Ni계 합금 조성과 동일한 Al-50wt.%Ni을 기본으로 하였다. MA 공정에서 얻어지는 금속간화합물상의 조성범위를 조사하기 위해 조성을 10~90wt.%Ni으로 변화시키며 MA가 진행되었다. 또한 MG 공정에서 얻어지는 합금상의 결정구조 변화를 조사하기 위하여 MA공정과 동일한 장치 및 분위기하에서 Al-50wt.%Ni(Aldrich) 금속간화합물(Al₃Ni₂ + Al₃Ni의 혼합상)이 100시간까지 MG되었다.

MA/MG는 공정중 분말의 과잉압축을 방지하기 위하여 공정제어제로 2wt.%의 스테아린산이 첨가되었다. 고에너

[†]E-Mail : altosjw74@hanmail.net

지의 Lab-Attritor(미국 Union Process)를 사용하여 MA/MG가 이루어졌으며 Ar 분위기하에서, 불과 분말의 중량비가 60:1, 회전속도 300 rpm의 공정조건에서 밀링시간을 100시간까지 변화시켰다.

2.2. 금속간화합물의 미세구조 및 알칼리 화학적 처리

MA 공정에 따른 금속간화합물의 합금화에 의한 결정 구조변화는 XRD, EXAFS를 통해 조사되었다. EXAFS는 포항가속기연구소(Pohang Accelerator Lab.)의 PLS(Pohang Light Source) 3C1 EXAFS Beamline이 이용되었다.

Raney Ni 촉매는 MA법으로 Al-Ni 금속간화합물을 제조하고 이 금속간화합물을 알칼리 수용액에서 Al을 화학적으로 용해시키는 기계·화학적공정으로 제조되었다. 즉, MA를 통해 제조된 Al-Ni 금속간화합물은 60°C의 6N KOH 수용액에서 24시간동안 Al이 용해되었으며 에탄올과 증류수를 통해 수 차례 세척된 후, 진공오븐에서 건조되었다. 이와 같이 제조된 Ni 촉매내의 잔류하는 Al의 함유량은 ICP-AES를 통해 측정하였으며 XRD, EXAFS 등을 통해 결정상을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 금속간화합물의 형성

Al-50wt.%Ni의 공정조성은 Fig. 1의 평형상태도에서 알 수 있듯이 Al₃Ni와 Al₃Ni₂ 금속간 화합물의 혼합 영역이다.^{13,14} 이 조성에서 MA 공정시간에 따른 XRD 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. MA 공정시간이 증가함에 따라 Al 및 Ni의 원소에 해당하는 피크의 강도는 점차 감소하였으며 20시간 이후부터 Al 및 Ni이 아닌 새로운 상에 해당하는 피크가 관찰되었다. 30시간 이상의 MA에서는 Al 및 Ni의 원소에 해당하는 피크는 완전히 소멸되었다. 정상상태 이후의 상은 XRD 분석만으로 판단할 때, 평형상태도상의 Al₃Ni나 Al₃Ni₂ 금속간 화합물보다는 B2(CsCl) 구조¹⁵를 갖는 AlNi상의 피크와 더 잘

일치하였으며 Al₃Ni₂의 주 피크와도 중첩되었다. 평형상태도의 Al-50wt.%Ni 조성에서 존재하는 Al₃Ni 및 Al₃Ni₂ 금속간화합물이 아닌, Ni 함량이 높은 AlNi 상이 나타난 것은 MA 공정에서의 고상반응에 의한 합금화 과정이 용융·주조법과 다른 합금화 과정을 거치기 때문인 것으로 판단되었다. 30시간의 MA를 통해 얻어진 준안정상은 750°C, 30분간 열처리를 통해 안정상인 Al₃Ni₂이 형성되었으며 이는 평형상태도상에서의 안정상인 Al₃Ni와 Al₃Ni₂의 혼합상과는 다른 결과를 나타내었다(Fig. 3). E. Ivanov¹⁶ 및 S. Shiga¹⁷ 등의 연구결과에 의하면 Al-Ni계에서 MA 공정으로 넓은 조성범위에서 얻어지는 상은 B2 구조를 갖는 불규칙 AlNi를 형성하며 열처리를 통해 평형상태도에 존재하는 안정상으로 변태된다고 보고하였다. 그러나 MA 공정에서는 많은 결함을 갖는 준안정상이 형성될 수 있기 때문에 XRD 분석으로는 Al-50wt.%Ni 조성의 MA를 통해 형성된 합금상의 결정구조를 명확히 판단하기는 어렵다. Table 1은 Al-50wt.%Ni 조성의 MA 공정시 금속 원료 분말의 유실 및 불순물 등으로 인해 화학적 조성의 변화 여부를 확인하기 위해 측정된 ICP-AES 분석 결과이다. 공정시간의 증가에 따라 Al-50wt.%Ni 조성은 거의 유사하게 유지되었으며, 용기 및 불에서 혼입된 Fe 및 Cr이 소량 증가하였다. 이러한 결과를 볼 때, MA를 통해 형성된 합금상

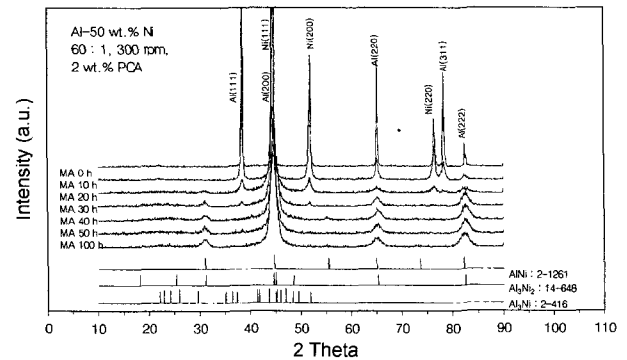


Fig. 2. XRD patterns of mechanically alloyed Al-50wt.%Ni with different milling time.

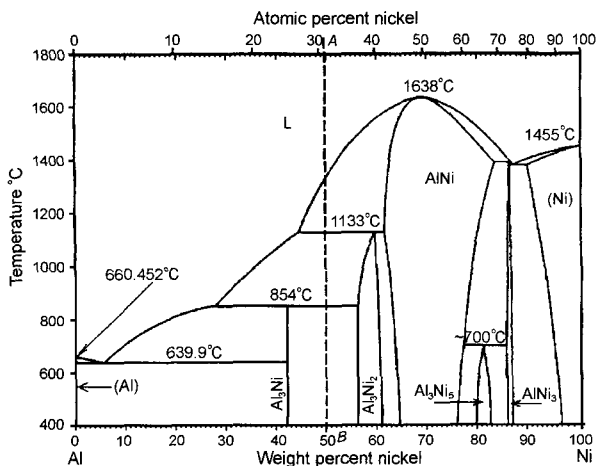


Fig. 1. Equilibrium phase diagram of Al-Ni system.

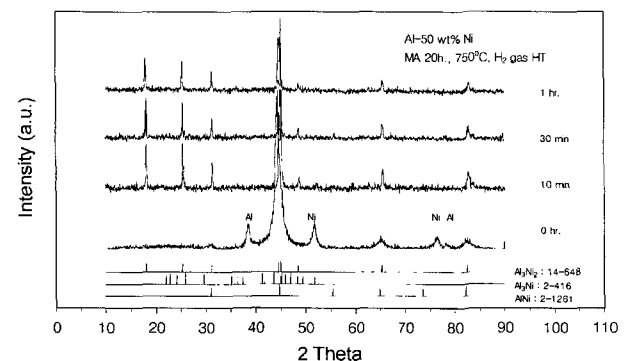


Fig. 3. XRD patterns of mechanically alloyed Al-50wt.%Ni for 20 h after annealing at 750°C.

Table 1. Chemical composition of the MA Al-50wt.%Ni powders.

(wt.%)

Compounds	Process time	Ni		Al		Fe		Cr	
		AVE.	SD.	AVE.	SD.	AVE.	SD.	AVE.	SD.
Al-Ni(50 wt.%)	20h MA	51.66	0.08	48.34	0.04	0.074	0.00	0.011	0.00
	30h MA	51.32	0.03	48.68	0.03	0.326	0.00	0.076	0.00
	50h MA	51.63	0.07	48.37	0.07	0.313	0.00	0.104	0.00
	100h MA	49.58	0.08	49.03	0.05	0.390	0.00	0.121	0.00

Samples were analyzed three times and averaged.("AVE.")

SD : Standard Deviation

은 B2 구조의 AlNi 구조와 유사한 구조를 갖는 준안정 Al_3Ni_2 또는 Al rich AlNi상이 형성된 것으로 판단되었다.

3.2. MA/MG 공정에서 합금의 결정 구조 변화

원료 분말을 이용하여 MA공정으로 얻어지는 합금상의 구조와 금속간화합물을 이용하여 MG공정중에 얻어지는 상의 구조변화를 비교하기 위하여 Aldrich Al-50wt.%Ni 합금 분말(Al_3Ni 및 Al_3Ni_2 혼합상)을 100시간까지 MG후 얻어진 분말의 XRD 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그러나 MA공정을 통해 얻어진 합금 분말과는 달리 MG공정을 통해 얻어진 합금 분말의 경우 저각에서 Al_3Ni_2 에 해당되는 피크도 관찰되었다.

MG 공정을 통해 얻어진 분말의 경우 동일한 공정시간에서 준안정 Al_3Ni_2 상이 유지되었으며 30시간의 MG 공정시간 이후 얻어지는 합금 분말은 B2 구조의 AlNi 상의 피크와 유사하였다. 따라서, MG공정에서는 초기 Al_3Ni 상이 준안정 Al_3Ni_2 상으로 변태되고 공정시간이 증가할수록 AlNi 구조를 갖는 준안정 Al_3Ni_2 또는 준안정 Al-rich AlNi으로 변태되는 것으로 판단되었다. 이 준안정 MG 합금 분말을 750°C에서 30분간 환원분위기에서 열처리시 Fig. 5에 나타난 것처럼 동일 공정시간에서 MA를 통해 얻어진 합금 분말과 동일하게 Al_3Ni_2 금속간화합물상으로 변태되었다.

금속간화합물이 저온에서 기계적으로 변형되면 전위의 이동에 의하여 격자원자들이 이동하여 antiphase boundary를 생성함으로써 장범위 규칙성이 사라지게 된다. 나노 결정립화를 수반하는 이러한 과정은 이온이나 전자의 조사에 의한 초격자의 파괴와 유사한 과정이다.¹⁸⁾ MG 공정에서 분말의 미세구조변화는 MA공정에서 원료 분말이 반복적인 압접/분쇄공정을 거치면서 균질화되어 금속간화합물상이 형성되는 것과는 달리 초기의 합금상이 기계적 에너지에 의하여 반복적인 압접/분쇄과정에서 미세화되어 많은 결함을 포함한 준안정상으로 된다. 따라서, 초기 거동은 달라도 충분한 공정시간 이후에는 MA 및 MG를 통해 얻어진 합금 분말의 미세구조는 유사하게 될 것으로 판단되었다.

3.3. 조성 변화의 영향

Al-50wt.%Ni계의 MA공정으로 얻어지는 준안정 합금

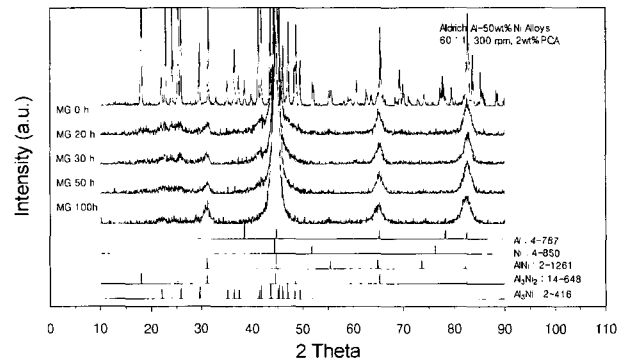


Fig. 4. XRD patterns of Al-50wt.%Ni(Aldrich) intermetallic compounds with different milling time.

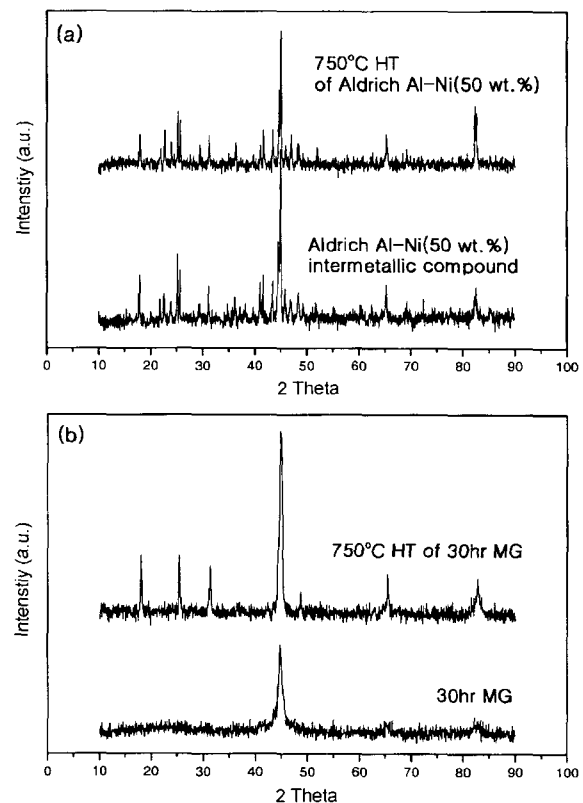


Fig. 5. XRD patterns of Al-50wt.%Ni(Aldrich) intermetallic compounds after annealing at 750°C(a) and mechanically grinded for 30 h and annealed at 750°C(b).

상을 열처리할 경우 평형상태도상의 동일 조성에서 관찰되는 두 안정상인 Al_3Ni_2 및 Al_3Ni 상이 아닌 Al_3Ni_2 가 형성되었다(Fig. 3). 그리하여 여러 조성의 Al-Ni계에서 20시간의 MA공정으로 얻어지는 합금상과 열처리에 따른 상변태가 조사되었으며 Fig. 6에 10~90wt.%Ni 조성 범위에서 MA를 통해 얻어지는 합금상들의 XRD 분석 결과를 나타내었다. Al-90wt.%Ni 조성에서는 Ni 고용체가 얻어졌으며 Al의 함량이 증가할수록 Ni의 주 피크는 고각으로 전이되었다. Al-80wt.%Ni 조성에서는 Ni 고용체뿐만 아니라 유사 $AlNi$ 금속간화합물도 관찰되었는데, 이 $AlNi$ 는 50~80wt.%Ni 조성 범위에 걸쳐서 얻어졌다. Al-50wt.%Ni 조성에서는 Ni 및 Al의 고용체도 일부 관찰되었는데, 이는 MA 공정시간이 정상상태에 도달되지 못해 완전한 합금화를 이루지 못하고 Al/Ni의 층상구조가 합금내부에 존재하기 때문이다. 40wt.% 이하의 Ni 조성에서는 대부분 Al 고용체가 관찰되었으며 일부 Ni 고용체도 관찰되었다. 그러나 10wt.%Ni 조성에서 얻어지는 상은 모두 Al 고용체였다. 20시간동안 MA를 통해 제조된 각 조성의 분말들을 750°C에서 1시간 열처리하여 XRD 분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Ni의 조성이 90wt.%에서는 α 상의 Ni 고용체였지만 Ni 함량의 감소에 따라 $AlNi$ 이 나타나기 시작했다. Ni 함량이 80wt.%일 때에는 $AlNi$ 이외에 소량의 Ni 고용체도 포함되어 있었지만 60~70wt.%Ni 조성에서는 $AlNi$ 상만이 관찰되었다. Ni 함량이 50wt.% 이하에서는 $AlNi$ 상을 확인할 수 없었으며 이 조성에서의 상은 Al_3Ni_2 금속간화합물이었다. 40wt.%Ni에서는 대부분이 Al_3Ni 상이었으나 일부 Al_3Ni_2 도 확인되었다. 30wt.%Ni에서는 Al_3Ni 만 얻어졌으며 20wt.%Ni 조성에서 얻어지는 상은 Al_3Ni 상과 Al 고용체이었다. 10wt.%Ni 조성에서는 대부분 Al 고용체이었으며 일부 Al_3Ni 상도 확인되었다. 이를 통해 MA로 제조된 준안정상의 조성은 평형상태도와 다른 조성의 합금화가 일어남을 알 수 있었다. MA된 합금의 경우 Table 2에 나타난 것처럼 대부분의 안정상은 Al의 함량이 과고용된 합금조성을 보였다. 특히 Al-50wt.%Ni MA합금은 불규칙한 준안정 $AlNi$ 상이었지만 열처리 후

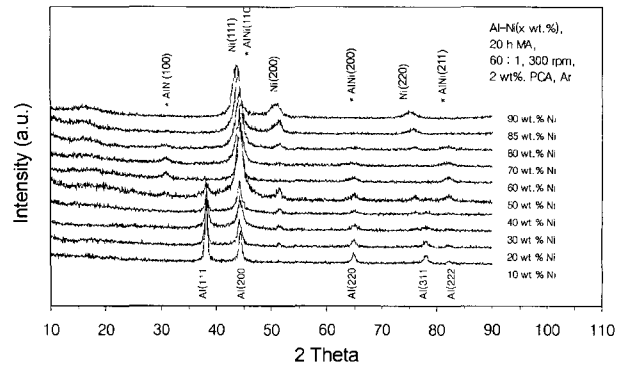


Fig. 6. XRD patterns of mechanically alloyed Al-(10~90wt.%Ni) for 20 h.

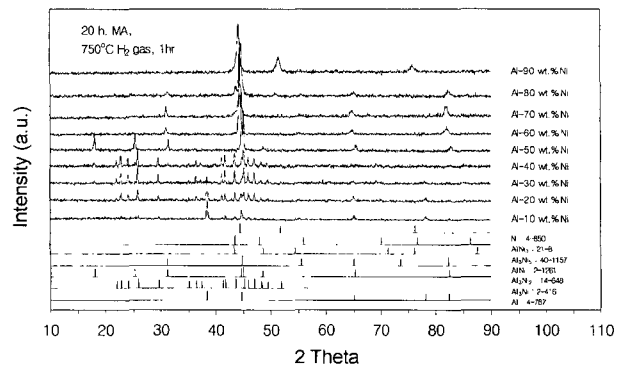


Fig. 7. XRD patterns of mechanically alloyed Al-(10~90wt.%Ni) after annealing at 750°C for 1 h under H_2 gas atmosphere.

Al_3Ni_2 상으로 변태되었다. 따라서, Al-Ni계에서 MA로 제조된 합금 분말의 상은 동일 조성에서 일반적인 용융·주조법이나 소결 열처리법으로 제조된 합금상과 달랐으며 이들 상의 조성 및 결정구조도 다름을 확인할 수 있었다.

3.4. EXAFS 분석

Al-50wt.%Ni에서의 MA 합금분말의 미세 결정구조의 변화를 확인하기 위해 여러 MA공정시간에 대하여 EXAFS

Table 2. Phase of Al-Ni manufactured by mechanical alloying.

Compound	Ni content wt.% (at.%)			
	Equilibrium Phase		MA/HT(20h/750°C, 1 h) Phase	
(Al)	< 0.24	(< 0.11)	10 wt.%	(Ni) SS
Al_3Ni	42	(25)	20 wt.%	$AlNi \gg (Ni)$
Al_3Ni_2	55.9 ~ 60.7	(36.8 ~ 40.5)	30 wt.%	$AlNi$
$AlNi$	61 ~ 83	(42 ~ 69.2)	40 wt.%	$AlNi$
Al_3Ni_5	79 ~ 82	(64 ~ 68)	50 wt.%	Al_3Ni_2
$AlNi_3$	85 ~ 87	(73 ~ 76)	60 wt.%	$Al_3Ni \gg Al_3Ni_2$
(Ni)	> 89	(> 78.8)	70 wt.%	Al_3Ni
			80 wt.%	$Al_3Ni + (Al) SS$
			90 wt.%	(Al) SS $\gg Al_3Ni$

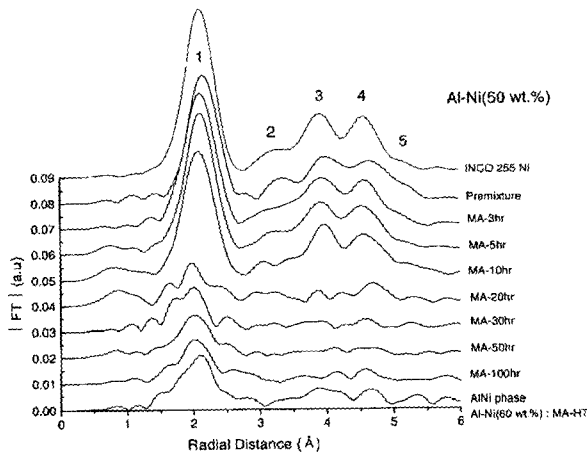


Fig. 8. EXAFS Fourier Transforms of Ni(K-edge, 8.33 keV) for mechanically alloyed Al-50wt.%Ni with different milling time.

분석으로부터 Ni(K-edge, 8.33KeV)의 반경분포함수를 구하였다. Fig. 8은 Al-50wt.%Ni의 MA 공정시간에 따른 Ni K-edge의 EXAFS 함수의 FT(Fourier Transform)를 나타낸 것이다. 공정시간에 따른 Ni 원자 주변의 장범위 규칙성의 변화로서 MA 공정중의 합금화 및 미세 결정구조 변화가 발생한 것을 알 수 있는데 MA 20시간 전까지는 Ni의 규칙성이 유지되고 있었으나 제 2원자 위치의 변화가 관찰되었다. 20시간에서는 Ni의 규칙성이 급격히 파괴되었으며 MA 30시간 이후부터는 fcc Ni과는 다른 규칙성을 나타내었다. 이러한 결과는 앞의 Fig. 2에 나타낸 MA 공정시간에 따른 XRD 분석에서도 확인할 수 있었던 것처럼 공정 20시간에서 아직 합금화에 참여하지 않은 Ni과 새로운 합금상이 공존하기 때문이었다. 따라서 EXAFS 분석으로부터 얻어진 Ni의 규칙성은 fcc Ni와 새롭게 형성된 금속간화합물내의 Ni의 규칙성이 중첩되어 나타난 것으로 판단되었다. 이러한 EXAFS 분석 결과로부터 합금화과정 및 새로운 금속간화합물상의 형성을 확인할 수 있었다. 초기 공정시간에서 fcc의 Ni 규칙성이 파괴되고 20~30시간에서 형성된 금속간화합물상의 Ni의 규칙성과 중첩되지만, 그 이후 MA 공정에서는 최종적으로 얻어지는 금속간화합물상에서의 Ni 규칙성을 보였다.

Fig. 8의 EXAFS 결과 중에서 가장 아래에 나타낸 데이터는 Al-60wt.%Ni를 20시간동안 MA한 후 750°C에서 환원 열처리하여 측정된 것으로, MA 50시간 이후 분말의 반경분포는 60wt.% Ni 조성을 갖는 Al-rich AlNi 합금보다는 구조의 조밀성이 낮았지만 유사한 규칙성을 보였다.

Fig. 9는 Al-Ni계의 30, 50, 60, 70wt.%Ni의 MA 분말을 750°C, 환원분위기에서 열처리하여 얻어지는 Al₃Ni, Al₃Ni₂ 및 AlNi 금속간화합물들의 EXAFS 데이터를 비교한 것이다. MA 공정 50시간 이후에 얻어지는 Al-50wt.%Ni 조성의 MA 분말의 EXAFS 데이터는 Al₃Ni₂ 상의 결정구조보다는 AlNi 구조와 더 유사하였다. 이러

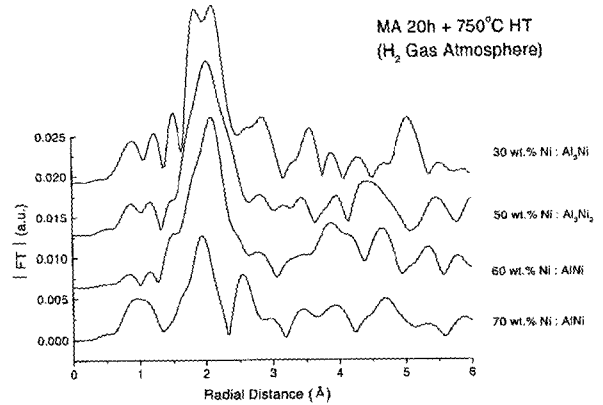


Fig. 9. EXAFS Fourier Transforms of Ni(K-edge, 8.33 keV) for mechanically alloyed Al-50wt.%Ni after annealing at 750°C for 1 h under H₂ gas atmosphere.

한 결정구조는 70wt.%Ni 조성의 Ni-rich AlNi 미세 결정구조보다는 60wt.%Ni 조성의 Al-rich AlNi 구조와 더 유사하였다.

MA/MG 공정으로부터 얻어진 분말의 경우 기존의 용융·주조 및 소결법으로 제조된 합금 분말에 비하여 구조의 조밀성이 낮고 격자의 불규칙성이 클 뿐만 아니라 많은 결함들을 포함하고 있기 때문에 Ni-Ni 및 Ni-Al의 원자 간격이 변화된다.¹⁹⁾ 이것은 Ni 및 Al의 원자환경이 MA분말의 경우 용융·주조법으로 제조된 합금분말과 차이가 생긴다는 것을 의미한다. 또한 볼 밀링 공정으로부터 얻어지는 나노구조의 합금은 결정 영역에 대하여 입계 부분의 vol.%가 최대 50% 정도까지 증가한다.²⁰⁾ 이로 인하여 Ni 결정위치는 피크 강도가 감소하기 때문에 EXAFS 분석 데이터에서 낮은 강도를 나타내었다. 따라서, Al-50wt.%Ni의 MA공정으로부터 얻어지는 합금상은 많은 결함을 포함하고 준안정 AlNi 구조를 갖는 나노결정의 금속간화합물임을 알 수 있었으며 열처리 후 얻어지는 안정상은 Al₃Ni₂ 금속간화합물상이었다.

3.5. Raney Nano-Ni 촉매

Fig. 10은 MC법으로 제조된 Ni의 MA 공정시간에 따른 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 또한, Aldrich Al-

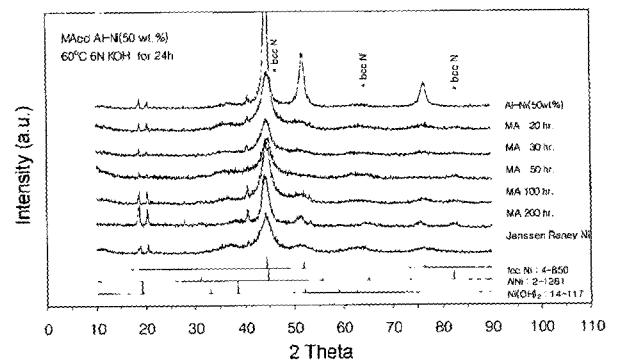


Fig. 10. XRD patterns of Ni fabricated by mechanochemical process.

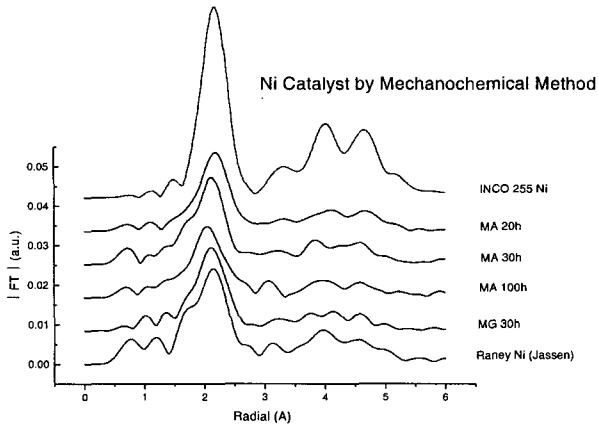
Table 3. Chemical composition of Raney Ni by MC method.

(wt.%)

Materials	Method	Ni		Al		Fe		Cr	
		AVE.	SD.	AVE.	SD.	AVE.	SD.	AVE.	SD.
Raney Ni	30 h MA	bal.	0.11	7.630	0.01	0.197	0.00	0.149	0.00

Samples were analyzed three times and averaged. ("AVE.")

SD : Standard deviation

**Fig. 11.** EXAFS Fourier Transforms of Ni(K-edge, 8.33 keV) fabricated by mechanochemical process.

50wt.%Ni 금속간화합물(Al_3Ni_2 과 Al_3Ni 혼합상)을 leaching한 후 수거된 Ni의 XRD 패턴 및 상품화된 Raney Ni(Janssen)의 XRD 패턴을 함께 나타내었다. MC 법으로 제조된 Ni의 경우에도 fcc Ni 이외에 부분적인 bcc Ni^{21,22)}이 함께 혼재되어 있음을 관찰할 수 있었으며, MA 공정시간이 증가할수록 용해후의 Ni은 bcc Ni에 더 가까운 특성을 보였다. MA를 통해 제조된 Ni내에 잔존하는 Al 및 MA 공정중 혼입된 불순물 Fe, Cr의 함량은 ICP-AES 분석을 통해 Table 3에 나타내었다. 30시간동안 MA한 합금분말로부터 얻어진 Ni의 경우 잔존 Al의 함량은 약 7~8wt.%였다. 또한, MA법으로 제조된 Al-Ni 합금은 공정시간이 증가할수록 Table 1에 나타난 것처럼 Fe, Cr 등의 혼입량이 증가하기 때문에 이러한 불순물들이 MA된 Al-Ni 합금의 결정구조 및 Ni 촉매의 구조와 특성에 영향을 미칠 것으로 예상된다.

보고된 바^{21,22)}에 의하면 고에너지 볼 밀링으로 제조된 B2(CsCl)형 결정구조를 갖는 Al-35at.%Ni 나노 결정 합금을 370 K의 20wt.% KOH 수용액내에 침적하여 Al을 용해시켜 bcc 구조를 갖는 Ni을 얻었다. 또한 저에너지 진동 볼 밀링으로 제조된 비정질 Al-40at.%Ni 합금에서는 비정질 Ni이 얻어진다고 보고하였다.

MA법으로 제조된 Al-Ni 합금분말의 경우는 기존의 용융·주조법으로 제조된 분말에 비하여 구조의 조밀성이 낮을 뿐만 아니라 이들 합금의 용해를 통해 얻어진 Ni은 강자성 fcc Ni과는 다른 구조를 갖는 것으로 알려져 있다.²²⁾ Fig. 11은 MC법으로 제조된 Raney Ni 및 기존의 상품화된 Raney Ni(Janssen)의 미세 결정구조에 대한 EXAFS 결과이다. Fig. 11에서 알 수 있는 것처럼 MC

법으로 제조된 Ni은 완전한 fcc Ni 결정구조를 나타내지 않았지만 부분적으로는 fcc 구조를 유지하고 있었다. 이러한 결과는 Al-Ni 합금에서 Al을 leaching하는 과정에서 구조의 불안정으로 인하여 fcc Ni로 전환하려는 경향 때문에 Raney Ni 촉매의 결정구조가 MA된 Al-Ni 합금의 결정구조를 유지하고 있지만 부분적으로는 일부 안정한 fcc Ni 결정구조로 전환되었기 때문이었다.

4. 결 론

1) MA 공정 30시간 이후 얻어지는 Al-50wt.%Ni 합금상의 조성은 약 0.4wt.%Fe, 0.1wt.%Cr이 불순물로 혼입되어 있었지만 초기의 조성인 50wt.%Ni을 유지하였다.

2) EXAFS 분석 결과, Al-50wt.%Ni 합금은 30시간의 MA 공정에서 얻어지는 합금상은 B2 구조의 AlNi 결정구조와 유사한 준안정 Al_3Ni_2 상 또는 Al-rich AlNi상이었으며 MG 공정에서는 Al_3Ni_2 결정구조를 갖는 준안정상이었다.

3) MC법으로 제조된 Raney Ni은 fcc Ni 뿐만 아니라 부분적으로 bcc Ni이 함께 혼재되어 있었으며 MA 공정시간이 증가할수록 용해 후의 Ni은 bcc Ni에 더 가까운 특성을 보였다.

4) MC법으로 제조된 Raney Ni은 EXAFS 분석결과, 완전한 fcc Ni 결정구조를 나타내지 않았지만 부분적으로는 fcc 구조를 유지하고 있었다. 이는 알칼리 용해 후에도 MA 합금의 결정구조를 유지하고 있지만 부분적으로는 일부 안정한 fcc Ni 결정구조로 변태되었기 때문이었다.

감사의 글

본 연구의 EXAFS 분석은 포항가속기연구소의 빔라인을 이용하여 측정한 것이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. P. Fouilloux, Applied Catalysis, **8**, 1 (1983).
2. K. Mund et al., J. Electrochem. Soc., **124**, 1 (1977).
3. T. Kenjo, J. Electrochem. Soc., **132**, 383 (1985).
4. D. E. Hall, J. Electrochem. Soc., **132**, 41c (1985).
5. 이주성, 강성군, 문세기, 알칼리형 연료전지에 관한 연구, TEMD-410-970642, 국방과학연구소 (1997).
6. P. H. Shingu, Materials Science Forum, **88-90** (1992), "Mechanical Alloying"; Pro. Int. Symp. on Mechanical Alloying, Kyoto, Japan, May 7-10 (1991).

7. A. R. Tavari, *Materials Science Forum* Vol. **179-181** (1995), "Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials" ; Pro. Int. Symp. on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, Grenoble, France, June 27-July 1, 1994, TTP, Switzerland (1995).
8. L. Lu and M. O. Lai, "Mechanical Alloying", Kluwer Academic Publ., Boston (1998).
9. C. C. Koch, *Nanostructured Materials*, **2**, 109 (1993).
10. H. Gleiter, *Materials Science and Engineering*, **52**, 91 (1982).
11. J. S. Myung, H. J. Lim and S. G. Kang, *Oxi. of Metals*, **51**, 79 (1999).
12. A. N. Goldstein, "Handbook of Nanophase Materials", Marcel Dekker, NY (1997).
13. T. B. Massalski, "Binary Alloy Phase Diagram", Vol. 1, 2nd ed., ASM International, USA (1990).
14. H. Baker, "ASM Handbook Vol. 3 ; Alloy Phase Diagrams", ASM International, USA (1992).
15. C. J. Smithells, E. A. Brandes and G. B. Brook, "Smithells Metals Reference Book", 7th ed., Butter-Worths, London (1998).
16. E. Ivanov, T. Griorieva, G. Golubkova, V. Boldyrev, A. B. Fasman, S. D. Mikhailenko and O. T. Kalinina, *Materials Letters*, **7**, 51 (1988).
17. S. Shiga, T. Itsukaichi, M. Umemoto and I. Okane, *Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy*, **38**, 963 (1991).
18. M. Nastasi, *J. Less-Common Metals*, **168**, 91 (1991).
19. T. Nasu, C. C. Koch, A. M. Edwards and D. E. Sayers, *J. Non-Crystalline Solids*, **150**, 491 (1992).
20. R. Birringer, *Materials Science and Engineering A*, **117**, 33 (1989).
21. E. Ivanov, S. A. Makhlof, K. Sumiyama, H. Yamacuchi and K. Suzuki, *J. Alloys and Compounds*, **185**, 25 (1992).
22. S. A. Makhlof, K. Sumiyama, E. Ivanov, H. Yamauchi, T. Hihara and K. Suzuki, *Materials Science and Engineering A*, **181/182**, 1184 (1994).