한국수소 및 신에너지학회 논문집(2005.9), 제16권 제3호
Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society (2005.9), Vol. 16, No. 3, pp. 244~252

수소유기에 따른 Pd-Co합금들의 상 분리 현상에 대한 열역학적 고찰

송도민*, 박중년*, 최전†**
*전남대학교 신소재공학부, **한려대학교 신소재공학과

Thermodynamics of Hydrogen-Induced Phase Separation on Pd-Co Alloys

D. M. SONG*, C. N. Park* and J. Choi†**
**Department of Materials Science Engineering, Chonnam National University ,Kwang-ju*
*** Department of Advanced Material Engineering, Hanlyo University, Dokryeri 199-4, Kwangyang, Chonnam*

ABSTRACT

It is very interesting and important in the academic point of view and in practical use the hydrogen-induced phase separation(HIPS) which appears during hydrogen heat treatment. Since hydrogen can be removed very fast by pumping it out the hydrogen-induced new lattice phase which can not be obtained without hydrogen can be preserved as meta-stable state. In this study it has been investigated whether the HIPS appear in Pd-Al, Pd-Co, Pd-Cr, Pd-Ti, Pd-V and Pd-Zr alloys and discussed thermodynamic representation of the HIPS. The Pd alloys were arc-melted under argon atmosphere and remelted 4 or 5 times for homogenization. The alloys were annealed at 600 ℃ under vacuum for 24 hrs and then subjected to pressure-composition isotherm measurements at 100 ℃. The hydrogen heat treatment(HHT) of samples was carried out at 600 ℃ under hydrogen pressure of 70 bar for 6 days and PC isotherms at 100 ℃ were measured. By comparing the PC isotherms measured before and after HHT, occurrence of phase separation was determined.

The experimental results showed that the HIPS appeared only in Pd-0.05Co alloy. For Pd-Co alloys with various composition the PC isotherms were measured. By adopting Park-Flanagan model for ternary thermodynamics the Gibbs free energy change for Pd-Co-H solid solution was calculated and subsequently with this the HIPS in Pd-Co alloy was explained fairly.

주요기술용어 : Phase separation (상분리), Hydrogen heat treatmen (수소열처리), PC isotherms (압력조성등온), Pd-Co alloys (팔라듐-코발트합금), Gibbs free energy (깁스자유에너지)

† Corresponding author :jchoi@hlu.hanlyo.ac.kr

1. 서 론

최근 Flanagan 등[1,2]은 Pd-Pt, Pd-Rh, Pd-Ni 및 Pd-Mn 합금과 같은 전율고용체(complete solid solution)를 이루는 Pd계 합금에 수소를 가하면 수소유기 상 변화(hydrogen-induced phase change)가 448°K 및 5.0 MPa 같이 그리 높지 않은 온도와 수소압력에서도 일어난다고 보고하였다. 초고압 및 고온 상태에서 Pd-Pt, Pd-Ni 합금의 상 분리 현상을 발견하였다. 이 두 결과의 차이는 전자의 경우 상당히 온화한 수소 열처리 조건에서도 상 분리가 일어난다는 것이며 이는 매우 놀라운 일이다. 왜냐하면 그 때까지 448°K와 같은 온화한 조건에서는 금속원자는 부동적(frozen)이라 여겨져 왔고 따라서 그 합금 계는 단지 금속과 수소의 아2원계(psuedo-binary)로 간주되어 왔기 때문이다. 그러나 최근의 연구 결과는 만일 448°K보다 높은 온도에서 충분한 시간이 주어진다면, 특히 합금 내에 고용된 수소원자에 의해 금속원자의 이동성이 향상된 상태에서는 그와 같은 아2원계는 더 이상 적용이 어렵다는 것을 보여주고 있다. 따라서 Pd 합금-수소 계는 이러한 조건에서 3원계로 취급해야 한다. 한편, Pd-Ag 합금 계에서는 그러한 조건에서 상 분리 현상이 나타나지 않았다.[1]

Park과 Flanagan[4,5,6]은 Pd 합금의 수소 열처리 시에 나타나는 상 분리 현상을 처음으로 열역학적으로 설명하였다. 즉, 이들은 Pd-Pt, Pd-Ni과 같은 합금이 수소가 존재하지 않는 상태에서는 ΔG 곡선이 전율고용체를 형성하는 형태를 가지고 있으나 수소가 존재하게 되면 ΔG 곡선이 상 분리를 일으킬 수 있는 형태로 전환되는 것을 실험적인 열역학 자료를 이용하여 계산해 보였다. 또한 이들은 Pd-Ag 합금 계에서는 수소열처리에 의한 상 분리 현상이 나타나지 않는 원인도 ΔG 곡선으로 보여주고 있다.

이처럼 수소를 가하지 않은 상태에서는 나타나지 않는 새로운 상이 수소를 가하면 즉 수소 열처리를 하면 나타나는 현상은 학문적인 측면에서 매우 흥미로울 뿐만 아니라 응용 측면에서도 매우 중요한 가치가 있다. 즉, 수소열처리 후 진공을 이용 수소를 합금으로부터 빠른 속도로 제거하고 이를 상온으로 냉각시키면 수소열처리에 의해 생성된 준 안정상은 수소를 함유하지 않은 상태에서 상온에 그대로 남게 된다. 이를 이용하면 지금까지 수소 없이 합금의 열처리만으로는 얻을 수 없었던 새로운 합금 상을 제조할 수가 있다.

따라서 본 연구에서는 이러한 수소 열처리의 중요성을 고려하여 수소 열처리 효과를 재확인하는 의미에서 Pd-Al, Pd-Co, Pd-Cr, Pd-Ti Pd-V 및 Pd-Zr 합금에서의 수소 유기 상 분리 현상의 존재 여부를 실험적으로 확인하고 상 분리 현상이 나타난 Pd-Co 합금을 택해 수소유기 상 분리에 대한 열역학적 고찰을 하였다.

2. 3원계(A-B-H) 고용체 합금 생성에 대한 열역학적 배경

3원계 합금(A-B-H)의 고용체 생성에 대한 깁스 자유에너지 변화(ΔG)를 계산하는 열역학적 이론[1,2]을 Pd 합금-수소 계에 적용하였다.

2.1 3원계 합금(A-B-H)의 고용체 생성에 대한 깁스 자유에너지변화(△G)

3원계 합금의 조성을 $A_{1-x}B_xH_r$라 하고, A는 Pd과 같이 안정한 수소화물을 형성하는 원소, B는 Co, Cr 등과 같은 천이 금속 또는 합금 원소라고 가정한다.

3원계 고용체 합금의 생성은 다음과 같이 두 가지 반응의 합으로 생각할 수 있다.

$$(1-x)A + xB = A_{1-x}B_x$$

$$\frac{r}{2}H_2 + A_{1-x}B_x = A_{1-x}B_xH_r$$

위 반응에 대한 Gibbs free energy 변화는 (ΔG)는 다음과 같다.

$$\Delta G = \Delta G_M + \Delta G_H \quad (1)$$

$$\Delta G_M = G_{A_{1-x}B_x} - [(1-x)G_A^0 + xG_B^0] \quad (2)$$

$$\Delta G_M = G_{A_{1-x}B_xH_r} - [G_{A_{1-x}B_x} + \frac{r}{2}G_{H_2}] \quad (3)$$

여기서 $\triangle G_M$ 은 A-B 고용체 합금의 깁스 자유에너지이고, $\triangle G_H$는 A-B합금-H 고용체 합금의 깁스 자유에너지이다.

여기서 다시 $G_{A1-xBxHr} = G_{A1-xBx}(r) + rG_H$ 이고, 일정한 온도와 수소압력에서

$$G_H = \frac{1}{2}G_{H_2} = \mu_H \ (chemical\ potential) \quad (4)$$

$$\therefore \Delta G_H = G_{A_{1-x}B_x}(r) - G_{A_{1-x}B_x} \quad (5)$$

즉, ΔG_H는 수소 농도가 r인 합금 $A_{1-x}B_x$의 깁스 자유에너지와 수소가 함유되어 있지 않는 합금 $A_{1-x}B_x$의 깁스 자유에너지의 차와 같다.

Gibbs-Duhem 식으로부터

$$X_A dG_A + X_B dG_B = 0 \quad (6)$$

$$dG_A = -\frac{X_B}{X_A}dG_B$$

여기에 A : $A_{1-x}B_x$, B : H, X_B/X_A = r을 대입하면

$$dG_{A_{1-x}B_x} = -rdG_H = -rd\mu_H \quad (7)$$

따라서

$$\int_{r=0}^{r=r} dG_{A_{1-x}B_x} = -\int_{-\infty}^{\mu H^{gas}} rd\mu H \quad (8)$$

$$\therefore G_{A_{1-x}B_x}(r) = G_{A_{1-x}B_x} - \int_{-\infty}^{\mu H^{gas}} rd\mu H \quad (9)$$

$$\triangle G_H = -\int_{-\infty}^{\mu H^{gas}} rd\mu H \quad (10)$$

μH^{gas}는 주어진 온도와 압력에서의 chemical potential.

$$\therefore \triangle G = \triangle G_M + \triangle G_H = \triangle G_M - \int_{-\infty}^{\mu H^{gas}} rd\mu H \quad (11)$$

2.2 $\triangle G_H$의 결정

$$\mu H(metal) = \frac{1}{2}\mu^0 H_2(g) + RTlnP^{\frac{1}{2}}$$

$$\triangle G_H = -RT\int_{-\infty}^{lnP^{\frac{1}{2}}(give)} rdlnP^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

위 식에서 $\triangle G_H$를 계산하기 어려우므로 아래의 식을 (12)식에 치환한 결과 (13)식을 얻을 수 있다.

$$d\mu H = RTdlnP^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}RTdlnP$$
$$= RTP^{-\frac{1}{2}}dP^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}RTP^{-1}dP$$

$$-\triangle G_H^m/RT = \int_{-\infty}^{P^{\frac{1}{2}}(give)} rdlnP^{\frac{1}{2}} = \int_0^{P^{\frac{1}{2}}(give)} rP^{-\frac{1}{2}}dP^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

2.3 $\triangle G$의 기준상태의 변화

$$\triangle G_H^m = \triangle G_H^m + \triangle G^L$$
$$= \triangle G_H^m - [(1-x)\triangle G_H^m(x=0) + x\triangle G_H^m(x=1)]$$

$$\triangle G^* = \triangle G_M^m + \triangle G_H^m$$
$$= \triangle G_M^m + \triangle G_H^m - [(1-x)$$
$$\triangle G_H^m(x=0) + x\triangle G_H^m(x=1)]$$
$$= G_{A_{1-x}B_x} - [(1-x)G_A^0 + xG_B^0]$$
$$+ G_{A_{1-x}B_x}(r) - G_{A_{1-x}B_x}$$
$$-(1-x)[G_A(r^0) - G_A^0]$$
$$-x[G_B(r^1) - G_B^0]$$
$$= G_{A_{1-x}B_x}(r) - [(1-x)G_A^0 + xG_B^0]$$

* The "m" refer to mixing.

	sta]=ndard state.
△G	pure metals without hydrogen
△G*	pure metals containing equilibrium a mounts of hydrogen in them at the given T and P

$$\triangle G = G_{A_{1-x}B_x}(r) - [(1-x)G_A^0 + xG_B^0]$$
$$= \triangle G_M^m + \triangle G_H^m$$
$$\triangle G^* = G_{A_{1-x}B_x}(r) - [(1-x)G_A(r_0) + xG_B(r_1)]$$
$$= \triangle G_M^m + \triangle G_H^M$$

2.4 $\triangle G_H^m$의 계산

$$\triangle G_H^m = \triangle G_H^m - [(1-x)\triangle G_H^m(x=0)$$
$$+ x\triangle G_H^m(x=1)]$$

$$= -RT\int_{-\infty}^{\mu_H^a} r d\mu_H$$
$$-[(1-x)(-RT)\int_{-\infty}^{\mu_H^a} r d\mu_H$$
$$+x(-RT)\int_{-\infty}^{\mu_H^a} r_1 d\mu_H]$$
$$= RT\int_{-\infty}^{\mu_H^a}[(1-x)r_0 + xr_1 - rx]d\mu_H$$
$$= RT\int_{-\infty}^{lnP^{\frac{1}{2}}give} \triangle d\ln P^{\frac{1}{2}}$$
$$= RT\int_0^{P^{\frac{1}{2}}give} \triangle r P^{-\frac{1}{2}} d\ln P^{\frac{1}{2}}$$

r_0, r_1, r_x : 주어진 T, P에서 순수금속 A(x=0), B(x=1), 합금$A_{1-x}B_x$의 수소농도

$$\triangle r = (1-x)r_0 + xr_1 - rx \quad \leftarrow \quad r_1 \ll r_0$$
$$\fallingdotseq (1-x)r_0 - rx$$

3. 실험방법

3.1 시료의 준비

본 실험에 사용한 합금원소들은 수소유기상 분리현상을 보기 위해서는 고용체를 형성해야 하므로 상태도상에서 모두 fcc 고용체를 형성하는 조성범위인 5at% 합금원소 조성을 택하였다. 이들 합금의 용해는 아크로를 이용하여 아르곤 분위기에서 용해하였으며, 용해 후 합금의 균질화를 위해서 4~5 회 재용해를 하였다. 용해한 시편들은 연마지를 사용하여 표면의 얇은 산화층을 제거하고, 냉간 압연하여 약 0.05㎜ 두께의 판형으로 만들었으며 이를 3×3㎜ 정도로 절단하여 지름 5㎜의 석영관에 넣어 진공 봉입한 후,

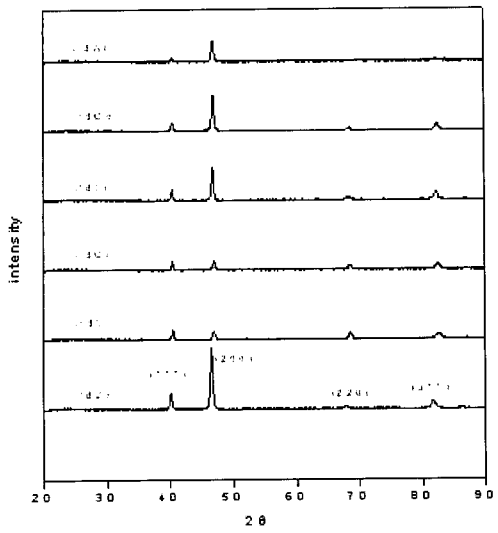

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of alloys.

873°K에서 24 시간 동안 열처리를 행하였다. 열처리 후 상온에서 시편을 꺼내 초음파 세척을 하였다.

3.2 X-선 회절분석 및 압력 조성 등온 곡선의 측정

제조한 Pd 합금들의 상분석을 위해 CuKα radiation을 이용한 X-선 회절 분석을 행하였다. Pd 합금의 압력-조성 등온 곡선(PC isotherm 또는 PCT curve)을 얻기 위해 본 실험실에서 자체 제작한 Sivert's형 PCT 자동측정장치를 이용하였다. 실험에는 99.999%의 고순도 수소를 사용

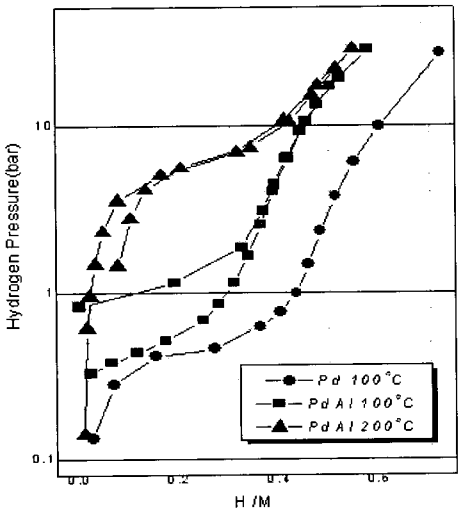

Fig. 2. P-C-T curves of Pd-Al alloy.

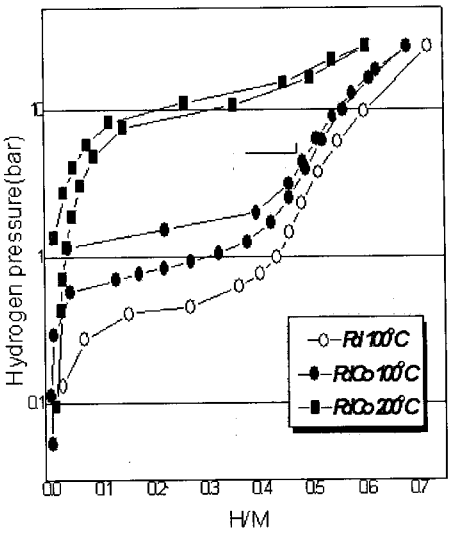

Fig. 3. P-C-T curves of Pd-Co alloy.

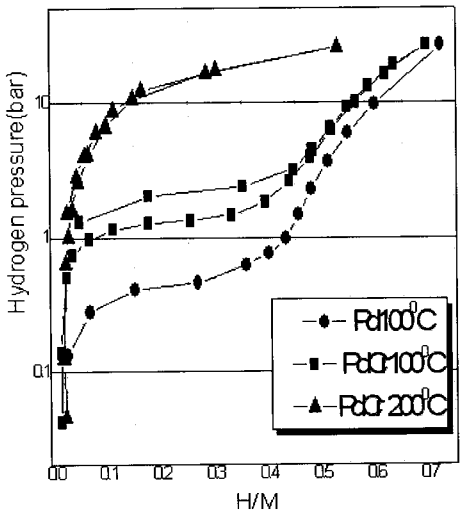

Fig. 4. P-C-T curves of Pd-Cr alloy.

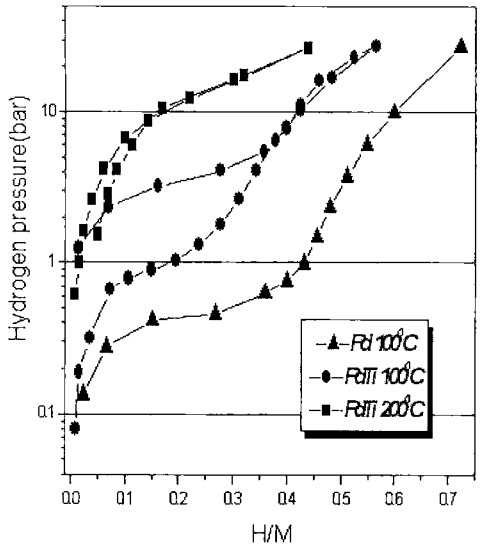

Fig. 5. P-C-T curves of Pd-Ti alloy.

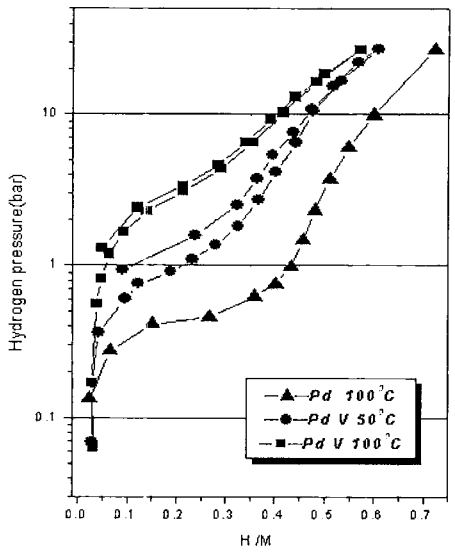

Fig. 6 F-C-T curves of Pd-V alloy

하였다.

3.3 수소 열처리

수소 열처리 실험을 위해서는 고압의 수소압력을 필요로 하므로 수소 열처리 실험을 위해 고압의 수소가스를 얻을 수 있는 수소열처리 장치를 별도로 제작하였으며 압력 측정을 위해 고압용과 저압용의 압력변환기를 설치하였으며, 희토류계 수소저장합금 분말을 넣은 reserver를 설치하고 이를 가열하여 고압의 수소가스를 이용 압력-조성 등온 곡선을 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 XRD 분석

제작한 시료들을 Cu Kα radiation을 이용하여 구한 XRD pattern을 그림 1에 나타내었다. 그림으로부터 모든 합금이 FCC 결정구조의 단일 상으로 이루어져 있음을 알 수 있었으며 이는 모든 합금이 주어진 조성에서 FCC 고용체를 형성하고 있음을 의미한다.

4.2 압력-조성 등온 곡선

Pd-0.05Al, Pd-0.05Co, Pd-0.05Cr, Pd-0.05, Ti Pd-0.05V 및 Pd-0.05Zr 합금에 대해 annealing한 상태에서의 압력-조성 등온 곡선을 100 ℃, 200 ℃에서 측정한 결과를 그림 2~7에 실었다. 이 합금들에서의 수소 유기 상분리 현상의 존재 여부를 확인하기 위해 각 합금을 온도 200 ℃, 수소압

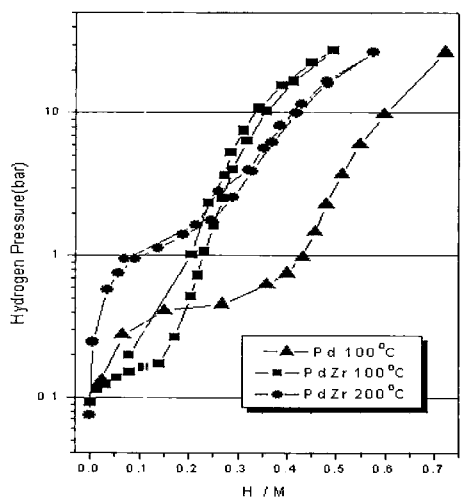

Fig. 7. P-C-T curves of Pd-Zr alloy.

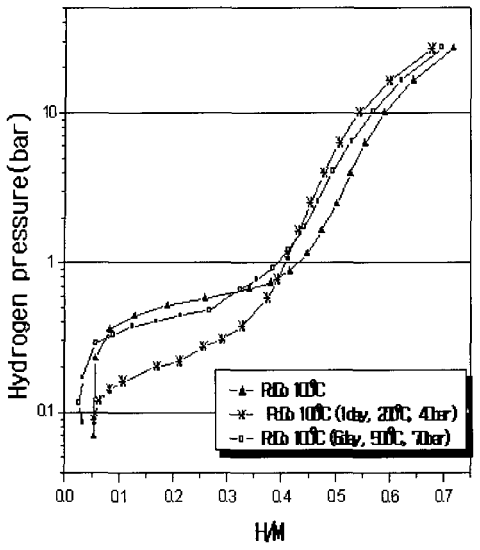

Fig. 8 P-C-T curves after Heat-treatment of Pd-Co alloy

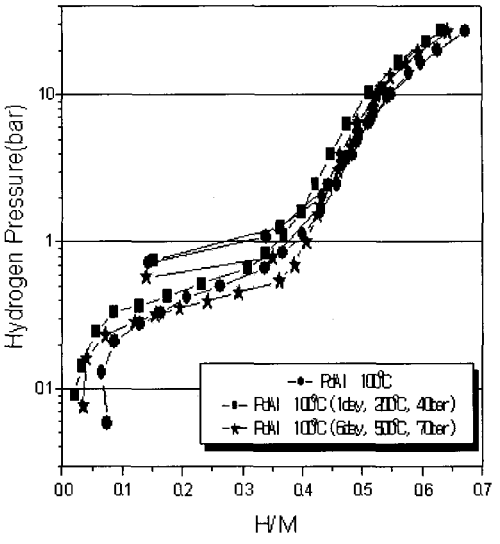

Fig. 9. P-C-T curves after Heat-Treatment of Pd-Al alloy.

력 40 bar에서 1일 동안 그리고 500 ℃, 수소압력 70 bar에서 6일 동안 수소열처리를 행하였다. 수소열처리 후 100 ℃에서 압력-조성 등온 곡선을 측정한 결과 Pd-0.05Co 합금을 제외하고는 수소열처리 전과 큰 차이를 발견할 수 없었다. 수소열처리 효과가 나타나지 않은 Pd-0.05Al 합금과 수소열처리 효과가 나타난 Pd-0.05Co 합금의 수소열처리 전후의 압력-조성 등온 곡선을 그림 8과 9에 나타내었다. Pd-0.05Al 합금의 수소열처리 전후 압력-조성 등온 곡선은 큰 차이를 보이지 않는 반면, Pd-0.05Co 합금의 경우 수소열처리 전후의 압력-조성 등온 곡선에 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 이는 열처리에 의해 상분리가 일어났음을 의미하며 Pd-rich상과 Pd-poor 상으로 상분리 현상이 발생하면 Pd-0.05Co 합금의 압력-조성 등온 곡선에 나타난 것처럼 평형수소압력의 감소와 수소저장용량의 감소 현상이 나타나게 된다.[7,8]

4.3 Pd-Co 합금의 수소열처리에 의한 상분리

Pd-Co 합금의 상분리 현상을 열역학적으로 설명하기 위해서는 먼저 수소열처리 온도에서 Pd-Co의 여러 조성에 대한 압력-조성 등온 곡선을 측정해야 한다.

그림 10은 373K에서 Pd-Co 합금의 Co 함량(5, 10, 15, 20 at%)에 따른 압력-조성 등온 곡선을 구한 결과이다. 이들 곡선으로부터 그림에서

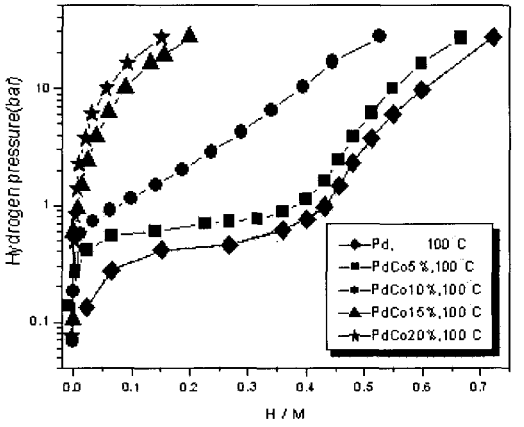

Fig. 10. P-C-T curves of Pd-Co alloy with Co contents in 373K.

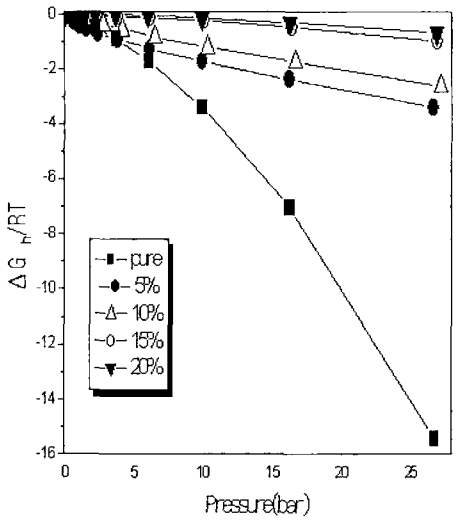

Fig. 11. △Gh/RT in Pd-Co alloys with variation pressure.

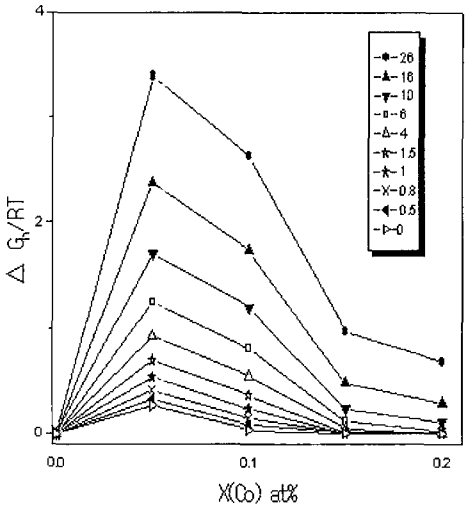

Fig. 13. △Ghnorm/RT in Pd-Co alloys with Co contents at constant pressure.

나타낸 것과 같이 여러 수소압력에서의 $\Delta G_h/RT$를 구하여 도시하면 그림 11과 같다. 그림 11에서 살펴보면 $\Delta G_h/RT$를 일정한 압력에서 Co 함량에 대해 도시하면 그림 12처럼 나타낼 수 있으며 이로부터 그림 12에 나타낸 바와 같은 방법으로 $\Delta G_h^{norm}/RT$를 구한 결과를 그림 13에 나타내었다. 한편, Pd-Co 고용체 합금에 대한 ΔGm은 고유값은 앞선 연구자들에 의해서 알려져 있다.[6,9,10] 따라서 이 $\Delta G_m/RT$에 그림 13의 $\Delta G_h^{norm}/RT$를 합하면 그림 14와 같이 $\Delta G^{norm}/RT$를 구할 수 있다.

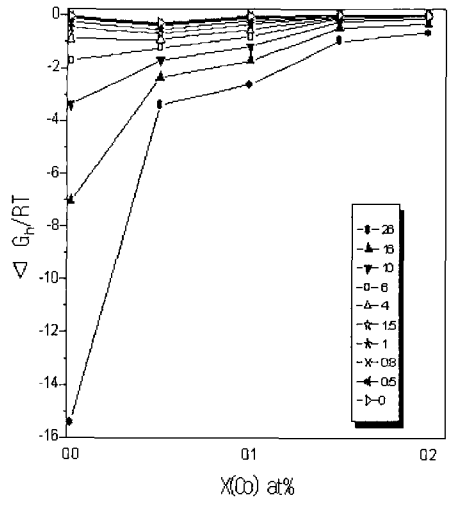

Fig. 12. △Gh/RT in Pd-Co alloys with Co contents at constant pressure.

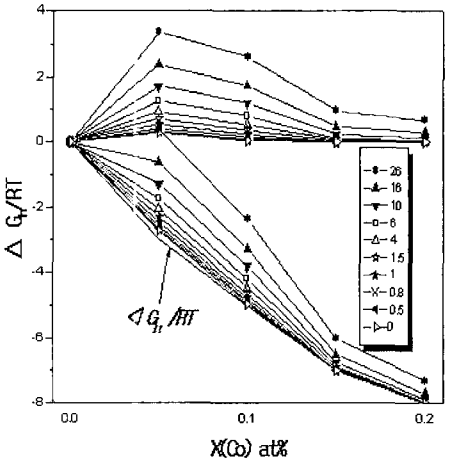

Fig. 14. $\triangle G_H^{m'}$ in Pd-Co alloys with Co contents at constant pressure

그림 14에서 나타난 것처럼 Pd-Co 합금은 수소열처리 시의 수소압력이 약 6 bar이상일 때 거의 순수 Pd과 Pd-0.15Co 조성의 합금으로 상분리가 일어날 수 있음을 보여주고 있다. 형상은 상분리에 대한 구동력은 수소압력이며 수소열처리 시의 수소압력이 증가함에 따라 증가하고 있다.

5. 결 론

Pd-0.05Al, Pd-0.05Co, Pd-0.05Cr, Pd-0.05Ti Pd-0.05V 및 Pd-0.05Zr 합금에 대해 200 ℃, 수소압력 70 bar에서 6 일 동안 수소열처리를 행한 결과 Pd-0.05Co 합금에서만 상분리 현상이 나타남을 확인하였다.

Co 함량이 다른 여러 Pd-Co 합금의 압력-조성 등온 곡선을 구하여 이로부터 Park-Flanagan model을 이용 깁스 자유에너지 변화를 계산함으로써 Pd-Co 합금의 수소열처리에 의한 상분리 현상을 열역학적으로 설명할 수 있었다.

참 고 문 헌

1) T. Flanagan, W.A. Oates : "The Effect of Hysteresis on The Phase Diagram of Pd-H", J of the Less-Common Metals, Vol. 92, 1983, pp. 131-142.
2) T. Flanagan, H. Noh, J. D. Clewley and John G. Barker : "Evidence from SANS and H2 solubilities for H-enhanced metal atom diffusion in Pd-Ni alloys", Scripta Materialia, Vol. 39, Issue 11, 3 November 1998, pp. 1607-1611.
3) V. E. Antonov, T. E. Antonova, I. T. Belash, E. G. Ponyatovsky, V. I. Raschupkin and V. G. Thiessen : "The Pd-Ni-H system at high pressures", J. of the Less Common Metals, Vol. 88, Issue 1, November 1982, p. 50.
4) C.-N. Park, T. Flanagan, "Thermodynamics of Phase Separation in A-B-H Alloy", Scripta Materialia, vol.37, No.11, 1997, pp. 1709-1714.
5) T. Flanagan, Choong-N.Park : "Hydrogen -induced Rearrangements in Pd-rich Alloys", J of Alloy and Compounds Vol. 293-295, 1999, pp. 161-168.
6) H. Noh, T. Flanagan : "Proc. 4th Japan-Korea Joint Symp. on Hydrogen Energy", Yokohama, Japan, Aug. 29, 1997, p. 173.
7) H. Noh, Ted B. Flanagan and Y. Sakamoto : "Hydrogen-induced segregation in Pd-Pt alloys", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 231, Issues 1-2, 15 December 1995, pp. 10-14.
8) Ted B. Flanagan and H. Noh : "A possible role for hydrogen-induced lattice migration in alloy materials processing", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 231, Issues 1-2, 15 December 1995, pp. 1-9.
9) T. Tabata and H. K. Birnbaum : "Direct observations of the effect of hydrogen on the behavior of dislocations in iron", scripta Metallurgica, Vol. 17, Issue 7, July1983, pp. 947-950.
10) T. Tabata and H. K. Birnbaum : "Direct observations of hydrogen enhanced crack propagation in iron", Scripta Metallurgica, Vol. 18, Issue 3, March 1984, pp. 231-236.