

기계적 합금화와 열처리를 이용한 FeTi 수소저장합금의 제조에 관한 연구
(A Study on the Processing of FeTi Hydrogen Storage Alloy using Mechanical Alloying and Heat Treatment)

홍익대학교 금속-재료공학과 이중현, 김용석, 이용호

연락처 : 이중현

(121-791) 서울특별시 마포구 상수동 72-1

홍익대학교 공과대학 금속-재료공학과 K-419호

TEL : (02)320-1666, FAX : (02)322-0644

1. 서 론 :

FeTi 금속간 화합물은 원료의 가격에 비하여 우수한 수소 흡장/방출 특성을 가지고 있어 2차 에너지 시스템으로의 이용을 비롯한 다양한 응용 분야를 기대할 수 있는 수소저장합금이다. 그러나 ingot metallurgy로 합금을 제조할 경우 수소 흡장까지의 공정이 매우 복잡하고 에너지의 사용이 막대하므로, 이로 인한 가격의 상승은 실제 실용화에 있어서 가장 큰 문제점으로 작용할 수 있다. 따라서 고체 상태의 비평형 합금화 공정인 기계적 합금화(Mechanical Alloying)와 이의 열처리를 통하여 FeTi 수소저장합금의 효율적인 제조 공정을 수립하고 최적 상태의 합금 분말을 제조하기 위한 여러 실험을 실시하였다.

2. 실험방법 :

SUJ2 공구강 조성의 불과 바이알(vial)을 사용하여 불 무계의 1/10만큼의 혼합 원료분말을 아르곤 분위기에서 기계적 합금화 한 후 시간에 따른 생성상의 변화를 XRD(X-Ray Diffraction)로 분석하였다. 제조된 각각의 시료들을 DTA(Differential Thermal Analysis)와 DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 이용하여 발열 피크를 확인한 뒤, 첫 번째 발열 피크까지 시료를 가열하여 열처리에 따른 상의 변화를 조사하였다. 합금화의 양상과 발열의 원인을 분석하기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscope)과 TEM(Transmission Electron Microscope)을 통해 미세 구조의 변화를 분석하였으며, FeTi 금속간 화합물 성분에서 가깝게 합성된 시료를 사용하여 Sievert형 실험 장치에서 P-C-T 곡선을 측정하였다. 수소 흡장후의 crack 형상을 SEM을 통하여 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰 :

기계적 합금화를 60시간까지 실시한 결과, 합금화의 양상이 소성 변형에 의한 lamellar 구조 형성 단계, 압접 단계, 미세화 과정을 거쳐 진행됨을 확인할 수 있었다. 기계적 합금화 된 분말을 XRD 분석한 결과, FeTi 이외의 다른 상들이 생성되는 것이 관찰되었다. 기계적 합금화 된 분말을 DSC 분석한 결과, 495-530°C에서 첫 번째 발열 피크가 나타났다. 10시간 이상 기계적 합금화 한 시편은 열처리에 의하여 대부분이 FeTi 금속간 화합물로 변화하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 모든 생성상에서 과량의 Fe가 잔존함이 관찰되었는데 이는 장시간의 기계적 합금화에 의하여 불과 바이알로부터 Fe가 시료를 오염시켰기 때문이라 생각되어진다.

기계적 합금화 된 시료는 열처리 후 바로 수소 흡장 거동을 보였다.

P-C-T 곡선의 plateau 압력은 흡장시 15.5atm, 방출시 5.4atm으로 측정되었고, Fe contamination과 불완전한 단상 형성으로 인하여 수소 흡장량에서 소량의 감소가 나타났는데 흡장 후의 분말을 다시 XRD로 분석한 결과 Ti-rich상이 소량 생성되었음을 확인할 수 있었다.

이상의 결과를 요약하면 기존의 FeTi 제조 공정이 (1) 혼합된 원료의 용해, (2) (homogeneity 개선을 위한) 3-5회 재용해, (3) (응고시 포정반응으로 인하여) 단상의 FeTi 제조를 위한 950-1050°C에서의 50시간 이상의 진공 annealing, (4) 기계적 분쇄, (5) 수차례의 activation 처리, (6) 수소 흡장/방출의 여러 과정을 거치는 반면, 기계적 합금화 공정은 (1) 원료 혼합분말의 기계적 합금화(17hr정도), (2) (단 한 번의) 단상제조+activation 열처리, (3) 수소 흡장/방출의 매우 단순한 방법만으로도 FeTi 수소저장합금이 제조될 수 있었다.

4. 참고문헌 :

E. Hellstern and L. Schultz, Materials Sci. and Eng., 93, pp.213-216, 1987

K. Sumiyama, H. Ezawa and Y. Nakamura, Acta metall., Vol.35, No.6, pp.1221-1228, 1987