

## 기계적 합금법을 이용한 Ni-W 합금제조

신수철 김효영 장건익  
충북대학교 공과대학 재료공학과

### Abstract

MCFC(Molten Carbonate Fuel Cell) Ni anode의 기계적 특성을 개선시키기 위해서 Ni-W복합재료를 기계적 합금법으로 제조하였다. 기계적 합금화한 분말을 XRD, SEM으로 관찰한 후 두께 1mm, 직경 8mm의 원반형으로 성형하였다. 소결은 1200°C의 수소 분위기내에서 10시간 행하였다. 이렇게 제조한 시편의 절단된 면을 연마하여 SEM 및 EDX로 관찰하였으며 XRD로써 성분분석 하였다. 기계적 합금화 시간이 증가함에 따라 불충격에 의한 결정립 미세화가 이루어졌으며 80시간 기계적 합금시 재료의 규칙적인 결정이 파괴되어 비정질화 되었다. 기계적합금으로 Ni 기지내에 균일하게 분포된 W은 분산강화효과를 통해 Ni anode의 기계적 특성을 개선시킬 것으로 기대된다.

### 1. 서 론

고온작동 연료전지인 MCFC는 현재 미국, 일본, 네덜란드를 비롯한 여러나라에서 개발에 참여하고 있으며 21세기에 상용화가 가능할 것으로 예상되는 전력시스템이다. 이러한 MCFC의 작동온도인 650°C에서 Anode에서 발생하는 문제점으로 Creep과 Sintering에 의한 기공율 감소, anode두께감소로 인한 재질의 구조적 변형 및 그로인한 전극 성능 저하와 전극 수명단축을 들 수 있다.<sup>(1)</sup>

MCFC anode에서의 위와 같은 문제점들을 개선하기 위해 여러방면으로 연구가 진행되고 있는바 Johnson<sup>(2)</sup>은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiAlO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>같은 refractory oxide의 소결방지 효과를 연구했으며 Iacovangelo<sup>(3,4)</sup>는 Cr과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함유량과 이들의 입자크기, 제조온도에 따른 소결과 기공분포와 기공율의 변화를 연구하였다. 또 Takenchi, Okada<sup>(5)</sup>는 Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl등의 diffusion으로 Ni전극을 강하게 만들어 주는 실험을 한 결과, 높은 온도에서 diffusion을 시킬수록 소결과 creep효과를 줄일 수 있다고 보고를 했고 Yamusu, Kakihara<sup>(6)</sup>는 Ni-(Al-Cr)전극의 creep감소 효과를 보이기도 했다. 반면 Plomp, Van Berkel<sup>(6)</sup>등에 의하면 Ni-Al전극의 cell

test에선 Ni-Cr에 비해 성능저하에 좋은 효과를 보이지는 않음을 밝혔다.

본 연구는 MCFC anode에서의 문제점을 개선하기 위한 방법으로 위에 열거한 여러 가지 방법과는 전혀 새로운 방법으로 Ni 합금을 제조함으로써 MCFC anode의 기계적 내구성 및 전극성능을 개선하고자 하였다. 이를 위한 구체적인 방법으로 MCFC작동온도인 650°C에서 Ni anode의 Creep 과 Sintering에 의한 변형이 일어나지 않도록 하기 위해 Mechanical alloying법을 도입하였다. Ni과 W(WC)를 합금화 함으로써 Ni matrix내에 W(WC)가 미세하고 균일하게 분산되어 있는 분산상을 유도하며 이때 생성되는 금속간 화합물, 산화물, 기타 2차상들의 재료내에서의 역할을 규명함으로써 Ni anode의 재질을 향상시키고자 하였다.

## 2. 실험 방법

기계적 합금은 내용적 1 l의 Attritor( $Al_2O_3$  ball,  $ZrO_2$  jar)를 사용하였다. 분말은 Ni( $> 5\mu m$ )과 W( $10\mu m$ )분말을 사용하여  $Ni_{0.6}W_{0.4}$ ,  $Ni_{0.6}WC_{0.4}$ 의 조성에 맞게 칭량하였으며 볼과 분말의 비는 10:1로 하였다. 기계적합금화 시간은 1, 10, 20, 40, 80시간 실시하였다. 제조된 분말은 XRD, SEM을 통하여 특성을 분석하였다. Milling이 완료된 복합분말은 두께 1mm, 직경 8mm의 원반형으로 성형한 후 수소 분위기 중 1200°C에서 10시간 소결하여 소결체를 제조하였다. 이상과 같이 준비된 소결체는 XRD, SEM, EDX를 통해 상형성과 성분을 분석하였으며 SEM, TEM에 의해 형상을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 가. XRD 분석 결과

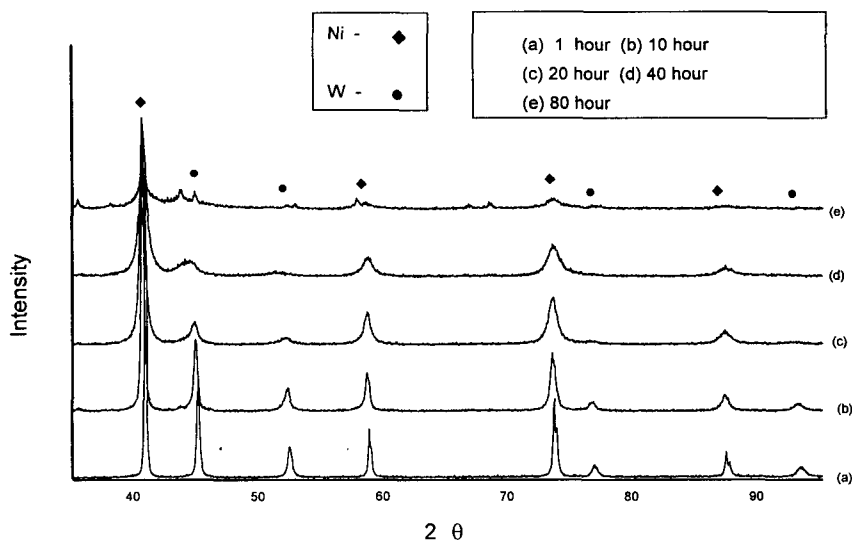


Fig.1  $Ni_{0.6}W_{0.4}$  조성에서의 milling time에 따른 XRD pattern

Fig.1에  $Ni_{0.6}W_{0.4}$  조성에서의 milling time에 따른 XRD pattern을 나타내었다. Milling time이 증가함에 따라 볼 충격에 의한 결정립 미세화와 분말내부의 불균일 변형으로 인하여 회절 peak의 강도가 작아지고 폭이 넓어지는 것이 나타남을 볼 수 있다. 80시간 milling시 대부분의 peak가 거의 사라지고 폭이 넓어지는 것으로 보아 재료의 규칙적인 결정이 파괴되어 비정질화 된 것으로 보이며 금속간 화합물, 산화물 및 기타 2차상의 peak는 나타나지 않고 있다.

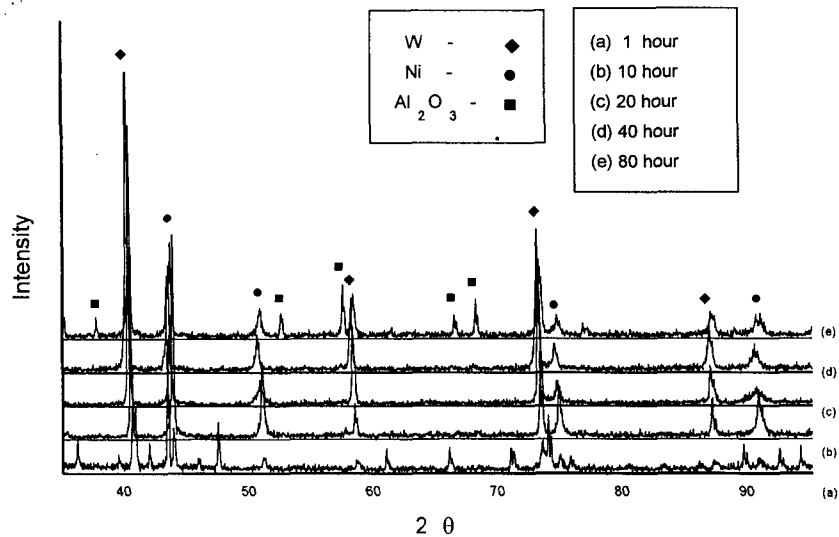


Fig.2 1200°C에서 10시간 소결한 소결체의 milling time에 따른 XRD pattern

Fig.2에 1200°C에서 10시간 소결한 소결체의 milling time에 따른 XRD pattern

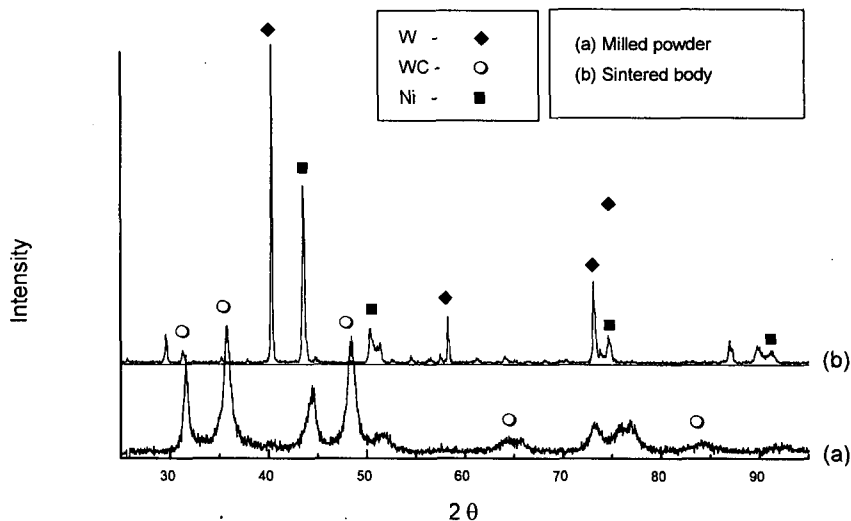


Fig.3 80시간 milling한  $Ni_{0.6}WC_{0.4}$  분말과 소결체의 XRD pattern

을 나타내었다. Ni, W peak외에  $Al_2O_3$  peak가 나타나는 것이 보이며 이것은 ball 의 분쇄로 인해 유입된 것으로 보인다. 소결을 거친 시편의 peak가 분명해 지기는 하지만 금속간 화합물, 산화물 및 기타 2차상의 peak는 나타나지 않았다.

Fig.3은 80시간 milling한  $Ni_{0.6}W_{0.4}$  분말과 소결체의 XRD pattern을 나타낸 그림이다.  $Ni_{0.6}W_{0.4}$ 에서의 80시간 milling한 시편과 같이 결정의 규칙성이 상당히 파괴되어있다. 소결체의 경우 WC의 peak가 사라지고 W peak가 나타나며 이것은 WC중의 C가 분위기중의 수소와 결합한 것으로 보인다.

나. 미세구조 분석

○ Milling한후 분말의 morphology

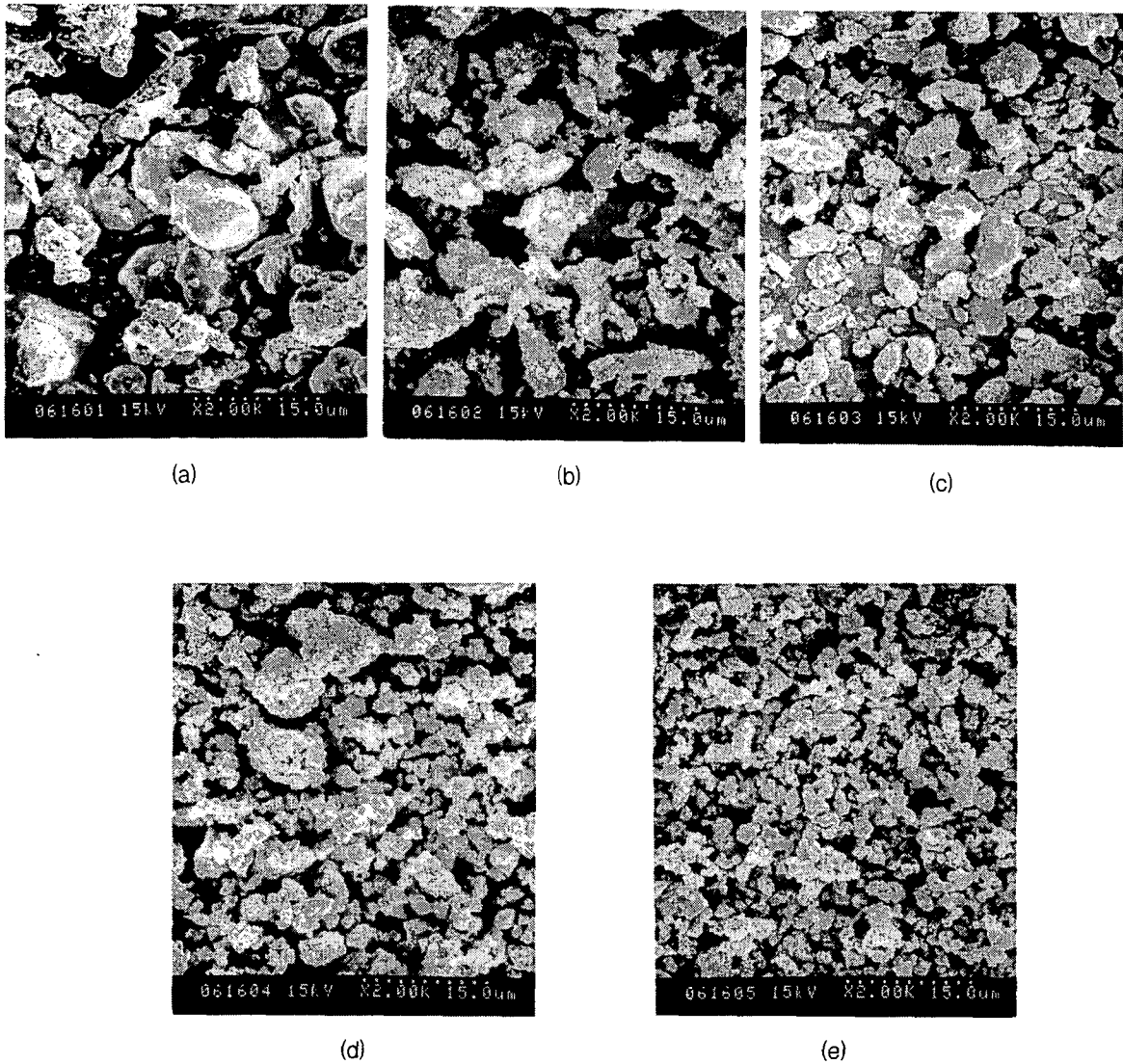


Fig.4 Milling후 분말 형상( $Ni_{0.6}W_{0.4}$ )

- (a) 1 h milled powder
- (b) 10h milled powder
- (c) 20h milled powder
- (d) 40h milled powder
- (e) 80h milled powder

Fig.4는 Milling이 완료된 후 분말의 SEM 형상( $Ni_{0.6}W_{0.4}$ )을 나타낸 그림이다. 1시간 milling시까지 원형을 그대로 유지하던 W분말이 10시간 milling후 파괴되어 판상의 입자가 나타는 것이 보인다. 20시간 milling시 까지 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 Mechanical alloying과정에서 나타나는 일반적인 분말형상 변화단계인 조대화 및 milling시간 경과에 따른 미세화의 경향을 그대로 나타내고 있다.

○ 80h milling후 소결한  $Ni_{0.6}W_{0.4}$ 의 EDX분석 결과

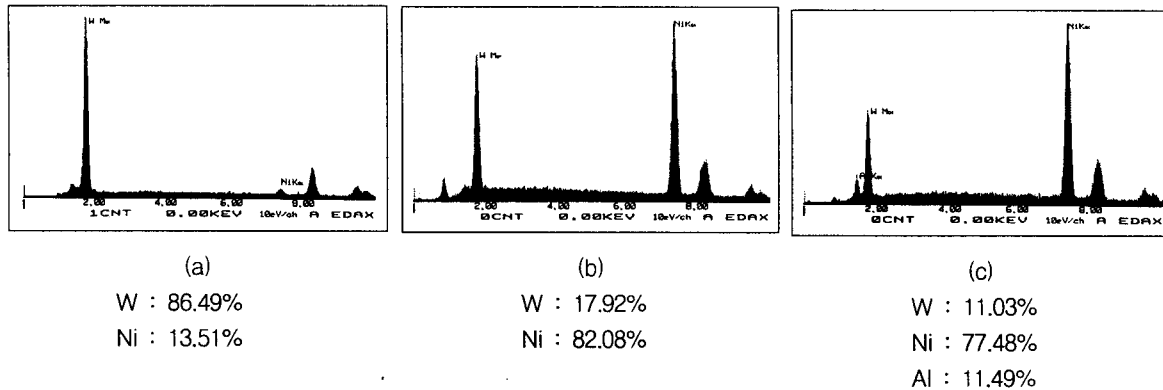
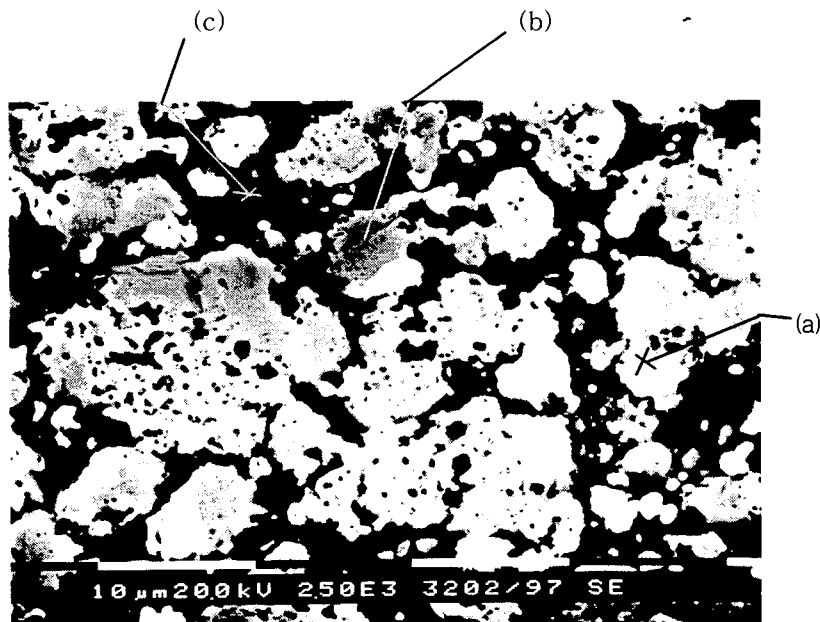


Fig.5 80h milling후 1200°C에서 10시간 소결한  $Ni_{0.6}W_{0.4}$ 의 EDX분석 결과

Fig.5는 80h milling후 1200°C에서 10시간 소결한  $Ni_{0.6}WC_{0.4}$ 의 EDX분석 결과를 나타낸 그림이다. 위에 나타난 바와 같이 밝은 부분과 회색부분 그리고 검은 부분으로 나누어 EDX분석한 결과 밝은 부분에서는 W이, 회색부분에서는 Ni이 주를 이루는 것으로 나타났으며 검은 부분에서는 ball로부터 유입된 Al과 함께 Ni이 우세한 것으로 나타났다. 이상과 같은 결과는 W가 Ni에 둘러싸여 시편 전체에 분포되어 있는 것으로 판단될 수 있다. 이에 관한 구체적인 연구는 현재 진행 중에 있다.

#### 4. 결 론

Ni 기지내에 W(WC)를 균일하게 분산, 분산강화효과를 통해 anode의 기계적 특성을 개선시키기 위하여  $Ni_{0.6}W_{0.4}$ ,  $Ni_{0.6}WC_{0.4}$  at% 조성에서 이상과 같이 실험한 결과

- 가. Milling 시간이 증가함에 따라 불충격에 의한 결정립미세화가 이루어졌으며 80시간 milling시 재료의 규칙적인 결정이 파괴되어 비정질화 되었다.
- 나. Milling시 분말간의 상호 확산에 의한 2차상은 나타나지 않았다.
- 다. EDX실험 결과 W(WC)가 미세하게 분산되어 Ni 기지내에 분포되어 있는 것으로 나타났다. 이와 같이 미세하게 분포된 W(WC)는 분산강화 효과를 통해 Ni anode의 기계적 특성을 개선시킬 것으로 기대된다.

#### 5. References

- (1) E. T. Ong and E. H. Camara, "Molten Carbonate Fuel Cell Research and Development", Final Report by Institute of Gas Technology, Research Project No. 1085-10, EPRI, 1991
- (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, Coutesy Associates, Phoenix, Arizona, 231(Nov. 1990)
- (6) Y. Yamamasu, Proceeding of the International Fuel Cell Conference, NEDO, Makuhari, Japan, 161(1992)
- (7) L. Plomp, 1990 Fuel Cell Seminar, Coutesy Associates, Phoenix, Arizona, 310(Nov. 1990)