

Ti-Zr-Cr-V 합금의 수소저장 특성

조성욱, 한창석, 박충년

전남대학교 금속공학과
광주광역시 북구 용봉동 300, 500-757

The Hydrogen Storage Characteristics of Ti-Zr-Cr-V Alloys

Sung-Wook Cho*, Chang-Suck Han, Choong-Nyeon Park

Dept. of Metallurgical Eng., Chonnam National University
300 Yongbong-Dong, Puk-Ku, Kwangju 500-757, KOREA
*Inorganic Sythesis Lab., Dept. of Inorganic Materials,
National Institute of Materials and Chemical Research,
1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki, 305-8565 JAPAN

Abstract

The change of hydrogen storage characteristics by substituting zirconium for a portion of titanium in Ti-Cr-V alloys has been studied. The zirconium substitution decreased the plateau pressure and hysteresis of the PC isotherm. However, it decreased the hydrogen storage capacity and increased slopping in PC isotherm by forming Cr_2Zr phase. By modifying the composition ratio of titanium to chromium, thereby suppressing the formation of Cr_2Zr phase, we got an alloy having very high hydrogen storage capacity. The heat treatment of the alloys improved the flatness of plateau very much without a decrease in the maximum and the effective hydrogen storage capacities.

Ti-Cr-V합금에서 Ti의 일부를 Zr으로 치환하는 것에 의한 수소저장 특성의 변화에 대하여 연구하였다. Zr의 치환은 평탄압력과 히스테리시스를 감소시키나 생성된 Cr₂Zr상은 평탄성을 악화시키며 수소저장량의 저하를 초래하였다. 그러나, Ti/Cr의 조성비를 조절하여 Cr₂Zr상의 생성을 억제함으로써 수소저장용량이 매우 큰 합금을 얻을 수 있었다. 또한, 열처리에 의해 수소저장량과 유효수소저장량의 감소없이 평탄성을 크게 향상시킬 수 있었다.

1. 서론

우리는 전보¹⁾에서 BCC 고용체 Ti-Cr-V 3원계 합금에 대한 수소저장특성에 대하여 보고하였다. 본 연구에서는 이 Ti-Cr-V합금의 Ti 일부를 Zr으로 치환하는 것에 의한 수소저장특성의 변화에 대하여 보고하고자 한다.

Zr은 863°C 이상의 고온에서 bcc구조를 가지며, MnNi_{4.7}Al_{0.3}계 합금에서 히스테리시스를 감소시키는데 가장 효과적인 원소로 알려져 있다²⁾. 또한 Plateau폭을 증가시키는 원소로 알려져 있으며, 원자반경은 1.771 Å으로서 Ti의 1.614 Å보다 크고, 전기음성도는 1.4로서 Ti의 1.5보다 작다. 따라서 Zr의 첨가에 의해 히스테리시스의 감소, 평탄폭의 증가, 격자체적 증가에 따르는 평형수소압의 감소 및 수소저장량의 증가효과가 기대되었다.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 합금의 조성은 전보에서 최대 유효수소저장량을 얻기 위한 조성 영역으로 나타난 Fig. 1의 빗금친 영역중에 존재하는 3개의 조성합금 Ti_{0.33}Cr_{0.47}V_{0.20}, Ti_{0.27}Cr_{0.36}V_{0.37}, Ti_{0.20}Cr_{0.25}V_{0.55}을 대상으로 각 조성에 있어서 Ti의 0.05, 0.10, 0.15를 Zr으로 치환하였다. 실험에 사용한 합금의 조성을 Table 1에 나타내었다.

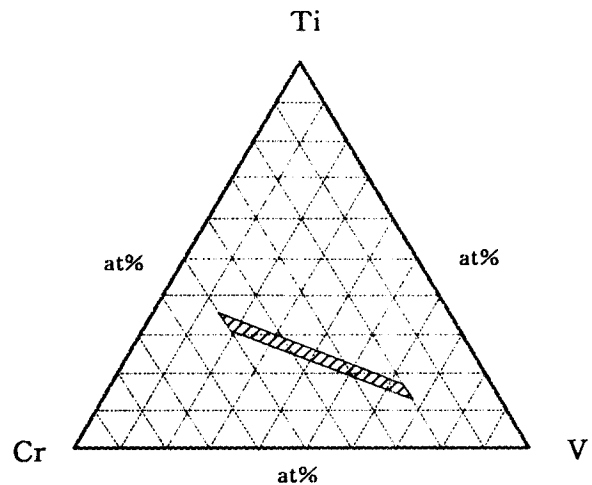


Fig. 1 Desirable compositional range of Ti-Cr-V alloy for the maximal available amount of hydrogen absorption

Table 1. Experimental compositions of Ti-Zr-Cr-V

Sample No.	Composition
B-1	Ti _{0.28} Zr _{0.05} Cr _{0.47} V _{0.20}
B-2	Ti _{0.23} Zr _{0.10} Cr _{0.47} V _{0.20}
B-3	Ti _{0.18} Zr _{0.15} Cr _{0.47} V _{0.20}
B-4	Ti _{0.22} Zr _{0.05} Cr _{0.36} V _{0.37}
B-5	Ti _{0.17} Zr _{0.10} Cr _{0.36} V _{0.37}
B-6	Ti _{0.12} Zr _{0.15} Cr _{0.36} V _{0.37}
B-7	Ti _{0.15} Zr _{0.05} Cr _{0.25} V _{0.55}
B-8	Ti _{0.10} Zr _{0.10} Cr _{0.25} V _{0.55}
B-9	Ti _{0.05} Zr _{0.15} Cr _{0.25} V _{0.55}

합금의 용해, 분쇄, 수소저장량 측정(반응기의 부피측정/활성화처리 및 수소저장량 측정) 및 XRD측정 등 실험방법은 전보에서 상세하게 설명하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)~(b)는 시료분말의 XRD결과를 나타낸 것이다. Zr에 의한 소량 치환만으로도 Ti-Cr-V합금과 달리 bcc구조를 나타내지 않았으며, 각 조성에 대해 Zr의 양이 증가할수록 Cr₂Zr의 피크가 우세해짐을 알 수 있다.

Fig. 3에 Ti_{0.33}Cr_{0.47}V_{0.20}합금에 대한 Zr치환량에 따른 P-C등온곡선의 변화를 나타내었다. Zr의 치환량이 0.05, 0.10, 0.15로 증가함에 따라 히스테리시스가 감소하고 평형수소압이 낮아지며 수소저장량 H/M이 약간 증가하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 유효수소저장량과 평탄성은 시료에 관계없이 악화되었다.

Fig. 4는 Ti_{0.27}Cr_{0.36}V_{0.37}합금의 Zr치환량에 따른 P-C등온곡선의 변화를 나타낸 것이다. Fig.3에서와 마찬가지로 Zr의 치환량이 증가할수록 히스테리시스가 감소하고, 평형수소압이 감소하는 경향을 보이고 있으며, 유효수소저장량과 평탄성은 악화되었다. 그러나, 수소저장량은 Fig. 3과는 달리 Zr의 치환량이 0.05일 때가 가장 큰 값을 나타내었는데, 이것은 Fig. 2(a)의 XRD결과로부터 유추할 때 Zr량이 0.05일 경우 V과 유사한 격자정수를 가진 bcc 고용체상이 주된 상으로 존재하기 때문이며, Zr량이 증가함에 따라 수소저장량이 큰 bcc상이 사라지고 Cr₂Zr의 면심입방 다이아몬드구조를 갖기 때문으로 생각된다.

Fig. 5에 나타낸 Ti_{0.20}Cr_{0.25}V_{0.55}합금의 경우도 Zr치환량이 증가함에 따라 히스테리시스는 감소하고, 유효수소저장량과 평탄성은

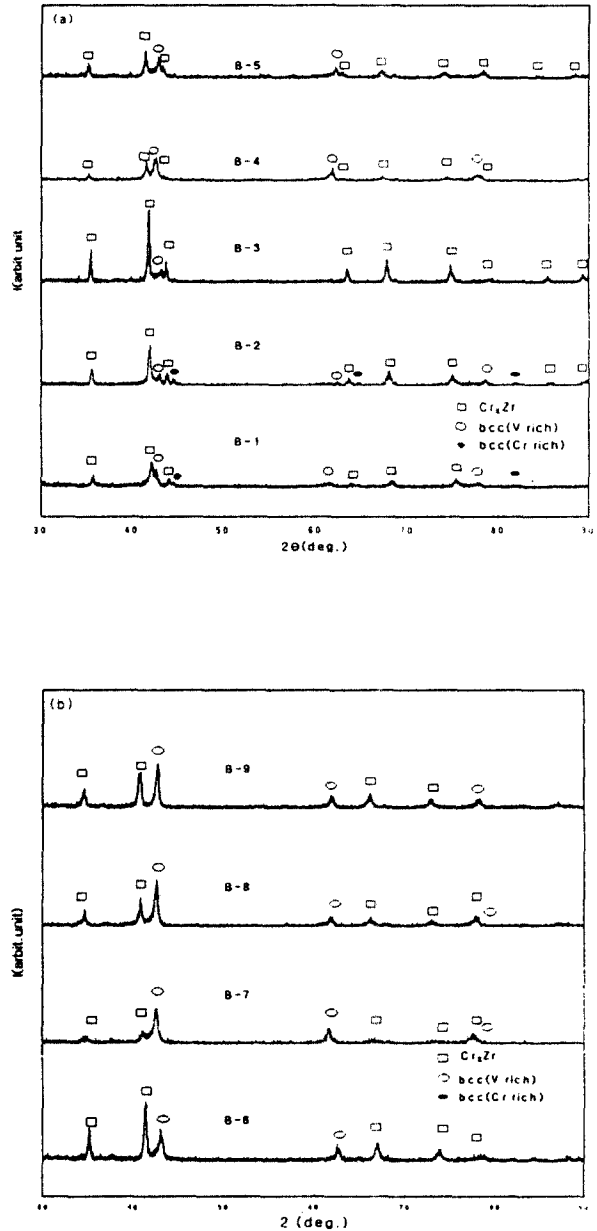


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Ti-Zr-Cr-V alloys

악화되는 경향을 보이고 있다. 또한, Zr치환량이 증가할수록 수소저장량이 현저히 감소함을 나타내고 있는데, 이것은 Fig. 2(b)에 나타낸 XRD결과에서 알 수 있듯이, Ti_{0.27}Cr_{0.36}V_{0.37}합금의 경우와 마찬가지로 Zr의 치환량이 증가할수록 V과 유사한 격자

정수를 가진 bcc 고용체 상이 감소하고 Cr₂Zr 상의 분율이 증가하기 때문으로 생각된다.

이들 결과로부터, Zr의 치환은 평탄압력과 히스테리시스를 감소시키나 생성된 Cr₂Zr 상은 평탄성을 악화시키며 수소저장량의 저하

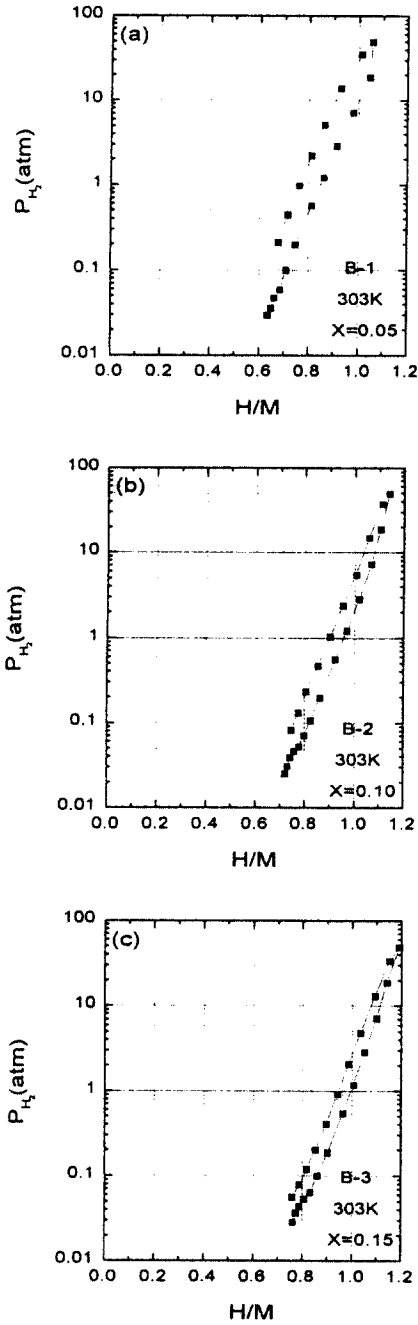


Fig.3 P-C isothermal Curves of Ti_{0.33-x}Zr_xCr_{0.47}V_{0.20}

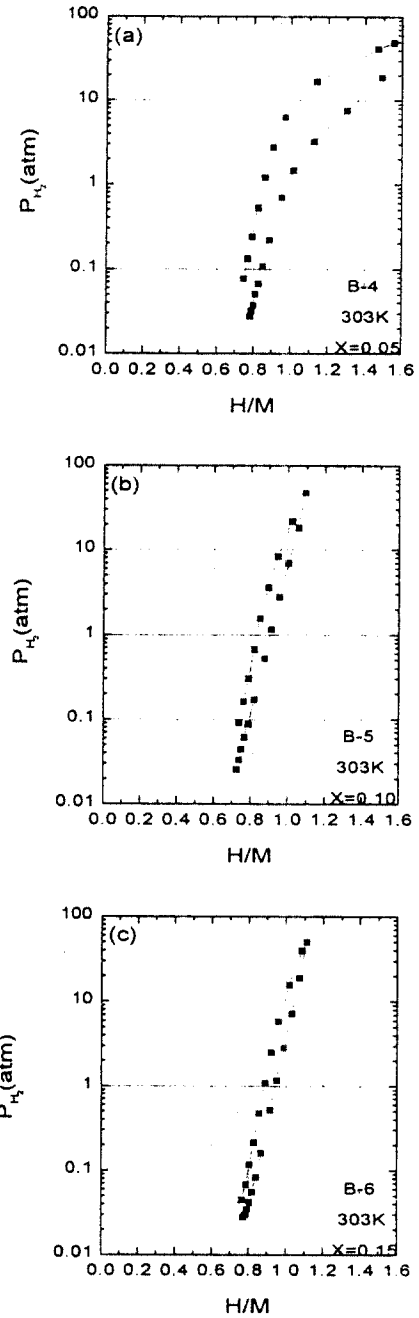


Fig. 4 P-C isothermal curves of Ti_{0.27-x}Zr_xCr_{0.36}V_{0.37} alloys at 303 K

를 초래함을 알 수 있다. 따라서 수소저장량의 증가를 위해서 Cr_2Zr 의 생성을 억제할 필요가 있다. 그런데, Cr_2Zr 은 용융온도인 1673°C 의 고온까지 $\gamma\text{-Cr}_2\text{Zr}$ 으로 존재하기 때문에 고온열처리에 의해서도 제거하기 어렵다. 따라서, 구성원소의 조성비를 조절하여 Cr_2Zr 의 생성을 억제하고자 하였다.

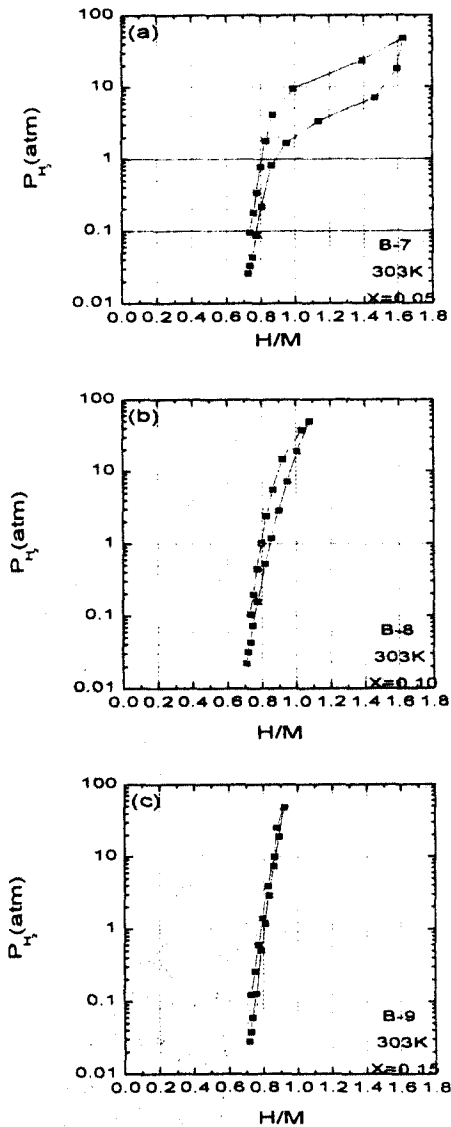


Fig. 5 P-C isothermal curves of $\text{Ti}_{0.20-x}\text{Zr}_x\text{Cr}_{0.25}\text{V}_{0.55}$ alloys at 303 K

Fig. 6에 V-Cr-Zr, Ti-Cr-Zr, V-Ti-Zr, Ti-Cr-V의 3원계 상태도³⁾를 나타내었다. Fig. 6의 (a)에서 볼 수 있는 바와 같이 V-Cr-Zr의 3원계의 경우 약간의 Zr첨가(약 2 at%)로도 Cr_2Zr , V_2Zr 의 평형상을 생성시킨다는 것을 알 수 있다. 그러나, Fig. 6의 (b)에 나타낸 Ti-Cr-Zr의 상태도를 살펴보면 Zr이 첨가되더라도 Ti와 Cr의 조성비를 고용체 영역이나 고용체와 액상의 공존영역, 또는 액상영역으로 조절하여 급냉할 경우 Cr_2Zr 의 생성을 방지할 수 있을 것으로 생각된다.

V_2Zr 의 경우는 Fig. 6의 (c)에서 알 수 있듯이, Zr의 첨가량을 저농도측으로 제어하거나 V와 Ti의 조성비를 고용체 영역으로 조절함으로써 생성을 방지할 수 있다.

한편, Cr_2Ti 의 경우는 Fig. 6(d)와(온도가 상승할수록 고용체 영역이 확대됨) Ti-Cr-V 3원계 합금의 XRD결과(전보 Fig. 4(a),(b)참조)로부터 알 수 있듯이, 본 합금의 기본조성 영역에서는 문제가 되지 않는다는 것을 알 수 있다.

참고로 B그룹 시료의 Ti와 Cr의 조성비(Ti/Cr)를 Table 2에 나타내었으며, Fig.6의 (b)에 따라 각 Zr 치환량에 따른 바람직한 Ti와 Cr의 조성비(Ti/Cr)의 값을 1400°C 기준으로 표시하였다. 합금중의 Ti/Cr의 값이 고용체 또는 액상영역 밖에 있다는 것을 알 수 있으며, 이것이 다수의 Cr_2Zr 상을 생성시킨 원인으로 생각된다.

따라서, Ti-Zr-Cr-V합금에서 Zr의 치환량에 따른 바람직한 Ti/Cr의 조성비를 만족하도록 합금조성을 설정하였다. 설정된 합금 조성에서의 Ti/Cr값은 Fig. 6(b)에 나타낸 1400°C 에서의 Ti-Cr-Zr의 액상영역에 해당한다. Table 3에 그 합금조성과 Ti/Cr의 값 등을 나타내었다.

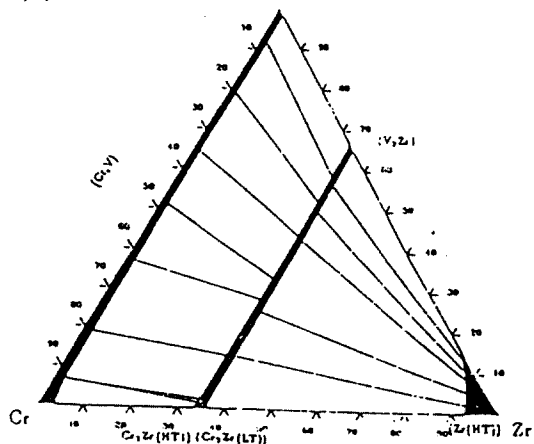
Table 2. Desirable Ti/Cr ratio of Ti-Zr-Cr-V alloy at 1400°C

Sample No.	Ti/Cr	Desirable Range of TiCr ratio
B-1	0.60	$0.69 \leq \text{Ti/Cr}$
B-2	0.49	$0.74 \leq \text{Ti/Cr}$
B-3	0.38	$0.73 \leq \text{Ti/Cr}$
B-4	0.61	$0.69 \leq \text{Ti/Cr}$
B-5	0.47	$0.74 \leq \text{Ti/Cr}$
B-6	0.33	$0.73 \leq \text{Ti/Cr}$
B-7	0.60	$0.69 \leq \text{Ti/Cr}$
B-8	0.40	$0.74 \leq \text{Ti/Cr}$
B-9	0.20	$0.73 \leq \text{Ti/Cr}$

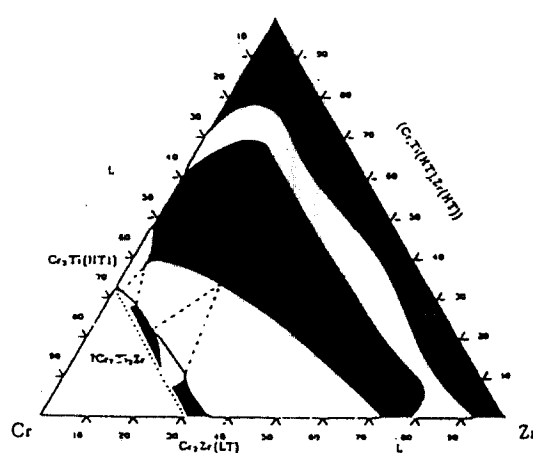
Table 3. Composition of the modified Ti-Zr-Cr-V alloys

Sample No.	Composition	Ti/Cr	Desirable Range of Ti/Cr ratio at 1400°C
C-1	$\text{Ti}_{0.32}\text{Zr}_{0.03}\text{Cr}_{0.45}\text{V}_{0.20}$	0.71	$0.70 \leq \text{Ti/Cr}$
C-2	$\text{Ti}_{0.31}\text{Zr}_{0.05}\text{Cr}_{0.44}\text{V}_{0.20}$	0.71	$0.69 \leq \text{Ti/Cr}$
C-3	$\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.05}\text{Cr}_{0.40}\text{V}_{0.20}$	0.88	$0.69 \leq \text{Ti/Cr}$
C-4	$\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.03}\text{Cr}_{0.35}\text{V}_{0.37}$	0.71	$0.70 \leq \text{Ti/Cr}$
C-5	$\text{Ti}_{0.23}\text{Zr}_{0.05}\text{Cr}_{0.32}\text{V}_{0.40}$	0.72	$0.69 \leq \text{Ti/Cr}$
C-6	$\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.05}\text{Cr}_{0.30}\text{V}_{0.40}$	0.83	$0.69 \leq \text{Ti/Cr}$
C-7	$\text{Ti}_{0.19}\text{Zr}_{0.05}\text{Cr}_{0.26}\text{V}_{0.50}$	0.73	$0.69 \leq \text{Ti/Cr}$
C-8	$\text{Ti}_{0.16}\text{Zr}_{0.05}\text{Cr}_{0.22}\text{V}_{0.57}$	0.73	$0.69 \leq \text{Ti/Cr}$

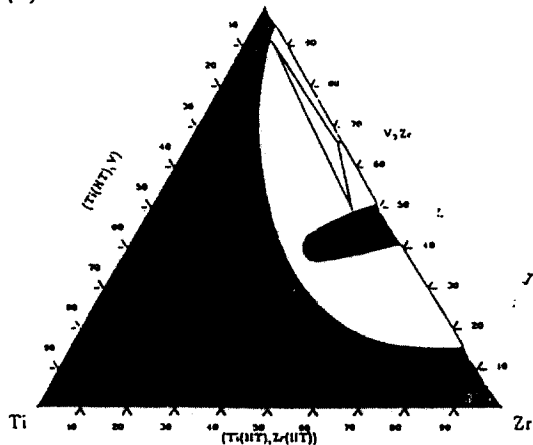
(a) solidus projection



(b) 1400°C (1173 K)



(c) 1300°C (1073 K)



(d) 1200°C (973 K)

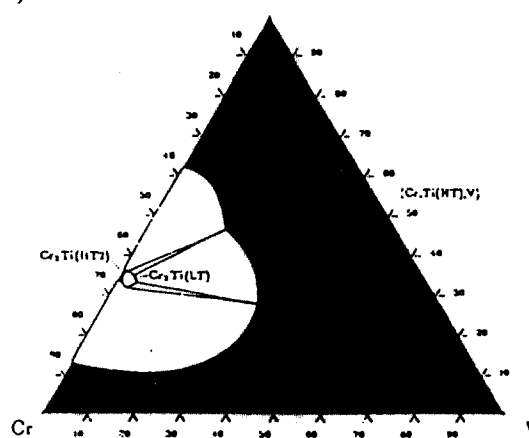


Fig. 6 Phase diagrams of V-Cr-Zr, Ti-Cr-Zr, V-Ti-Zr and Ti-Cr-V system

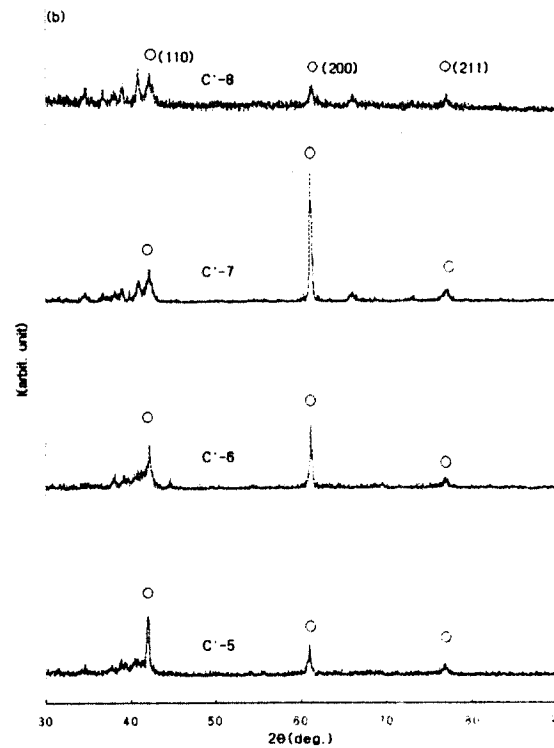
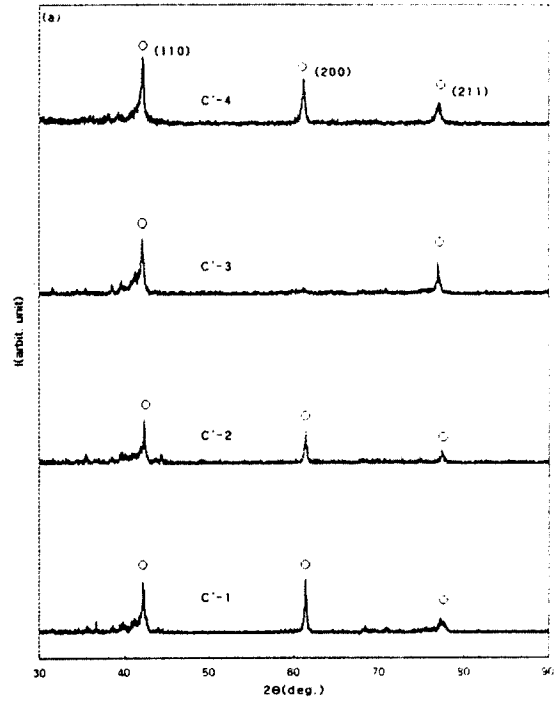
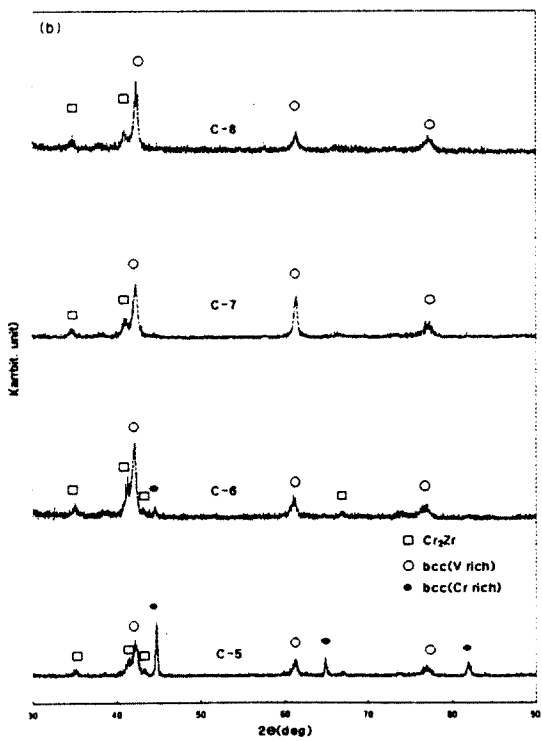
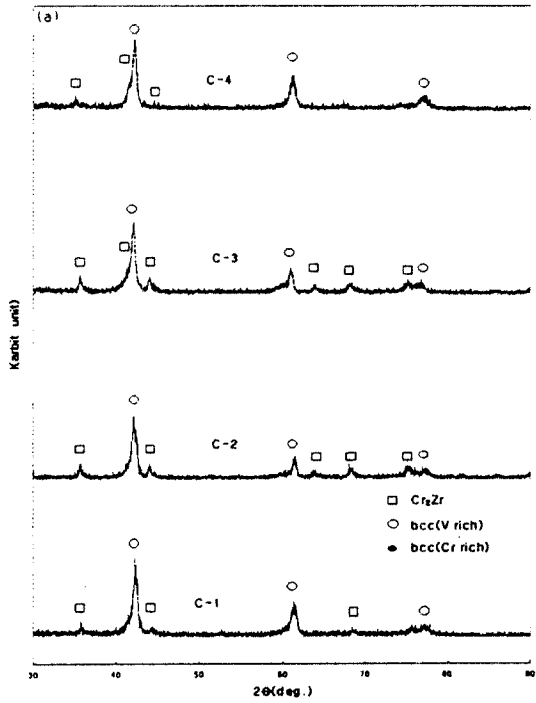


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of composition controlled Ti-Zr-Cr-V alloys

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of composition controlled and heat treated Ti-Zr-Cr-V alloy

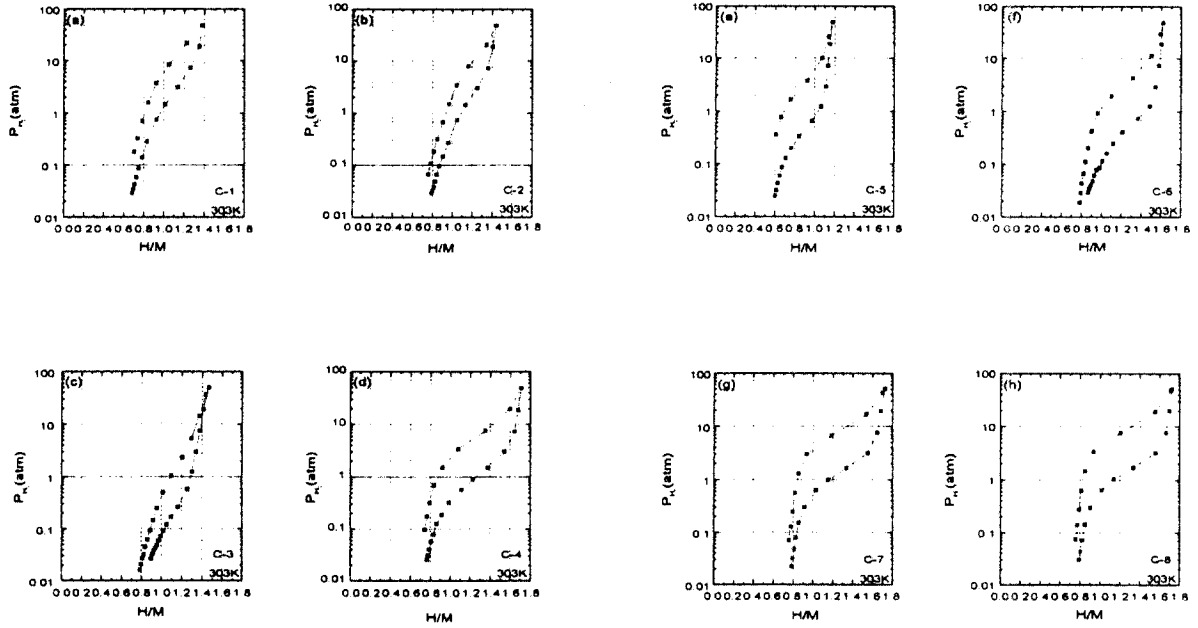


Fig. 8 P-C isothermal curves of composition controlled Ti-Zr-Cr-V alloys

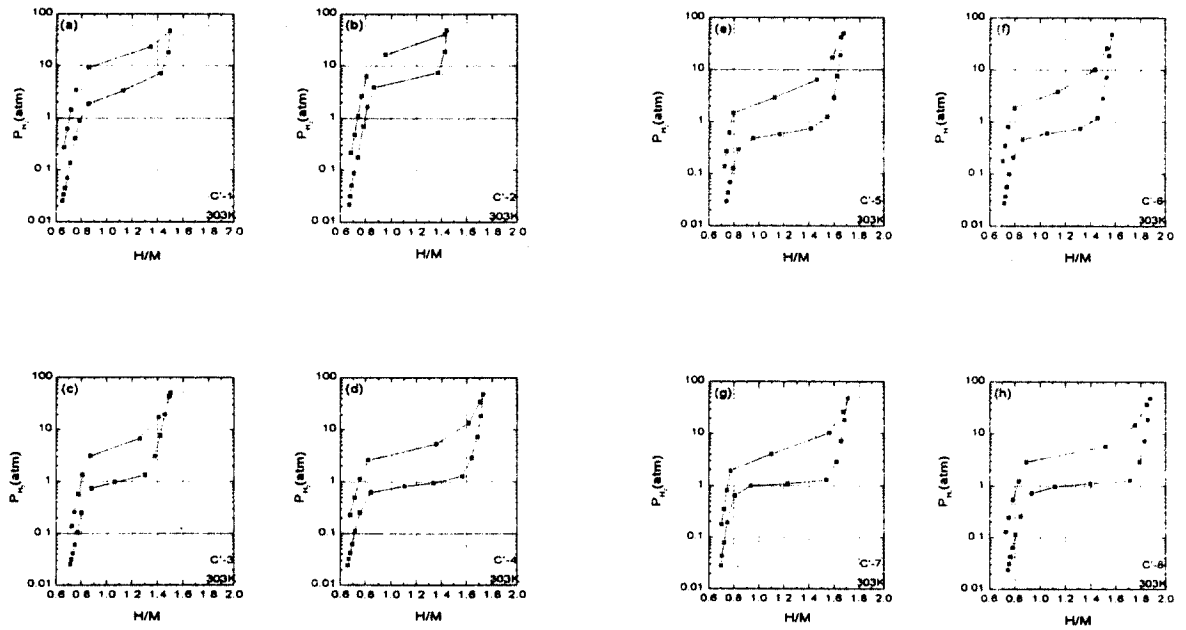


Fig. 10 P-C isothermal curves of Ti-Zr-Cr-V alloys

Fig. 7(a)~(b)에 시료분말의 XRD결과를 나타내었다. Cr₂Zr상의 피크가 일부 관찰되지만, Fig. 2(a)~(b)에 나타낸 B그룹의 XRD결과와는 달리 bcc구조를 가진 고용체상이 주상으로 존재함을 알 수 있다. 즉 Ti/Cr의 조성비를 조절함으로써 Cr₂Zr상의 생성을 상당히 억제하였음을 알 수 있다. 일부 Cr₂Zr상이 나타나는 이유는 용융합금의 냉각속도가 느리기 때문으로 생각된다. 따라서, 용융합금의 냉각속도를 보다 크게 할 경우 bcc구조의 고용체 단상으로 제어가 가능할 것으로 생각된다. C-5와 C-6의 경우는 Cr의 피크가 관찰되는데 이것은 합금용해시 생긴 편석에 기인한 것으로 보인다.

Fig. 8(a)~(h)에 이들 합금의 P-C등온곡선 측정결과를 나타내었다. B그룹에 비하여 전체적으로 수소저장량(H/M)이 증가하였음을 알 수 있다. 또한 이들 합금중에서도 Cr₂Zr상이 비교적 잘 제어된 C-4, C-7, C-8의 경우가 나머지 다른 시료에 비해 수소저장량(H/M or wt%)도 3.0~3.3 wt%로 클 뿐만 아니라 유효수소저장량도 약 1.8 wt%로서 월등히 크며, 평탄성도 비교적 우수함을 알 수 있다.

따라서, Cr₂Zr상의 제어와 bcc구조를 가진 고용체의 형성이 수소저장특성의 개선에 중요한 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있다.

그러나 아직도 평탄성은 만족할 만한 수준이 아니며, P-C등온곡선이 H/M≃0.7에서 시작되는 점(이것은 그림상에는 나타나 있지 않으나 저압측에서 제1의 Plateau가 존재하는데 기인함)과 히스테리시스가 비교적 큰 점 등은 아직 개선의 여지를 보이고 있다.

열처리 효과를 보기 위해 C그룹의 시료에 대하여 분쇄전 열처리를 실시하였다. 열처리는 1400°C에서 8시간 실시하였으며, 산화를 방지하기 위하여 Ar가스 분위기에서 행하였다. 또한, 열처리후 합금시료를 수중급냉함으로써 열처리효과를 유지하고자 하였다. Fig. 9(a)~(b)에 열처리된 시료분말의 XRD결과를 나타내었는데, Fig. 7(a)~(b)에 나타낸 미열처리 시료 분말의 XRD결과와 비교할 때 Cr₂Zr상이 대부분 소멸되었으며 편석도 사라졌음을 알 수 있다. 한편, 저각측에 나타난 다수의 피크는 열처리후 수중급냉시 까지의 경과시간 동안 공기중에서의 순간적인 산화로 인한 산화물에 기인한다.

Table 4. Hydrogen storage capacities of the composition controlled and heat treated Ti-Zr-Cr-V alloys

Sample No.	Composition	H-storage capacity		Effective H-storage capacity	
		H/M	wt%	H/M	wt%
C'-1	Ti _{0.32} Zr _{0.03} Cr _{0.45} V _{0.20}	1.50	2.90	0.85	1.65
C'-2	Ti _{0.31} Zr _{0.05} Cr _{0.44} V _{0.20}	1.44	2.74	0.77	1.47
C'-3	Ti _{0.35} Zr _{0.05} Cr _{0.40} V _{0.20}	1.50	2.87	0.79	1.51
C'-4	Ti _{0.25} Zr _{0.03} Cr _{0.35} V _{0.37}	1.73	3.34	1.07	2.07
C'-5	Ti _{0.23} Zr _{0.05} Cr _{0.32} V _{0.40}	1.67	3.18	0.93	1.77
C'-6	Ti _{0.25} Zr _{0.05} Cr _{0.30} V _{0.40}	1.57	2.99	0.86	1.63
C'-7	Ti _{0.19} Zr _{0.05} Cr _{0.26} V _{0.50}	1.71	3.24	1.02	1.92
C'-8	Ti _{0.16} Zr _{0.05} Cr _{0.22} V _{0.57}	1.87	3.55	1.13	2.14
C'-9	Ti _{0.21} Cr _{0.12} Fe _{0.10} V _{0.57}	1.58	3.11	0.94	1.86

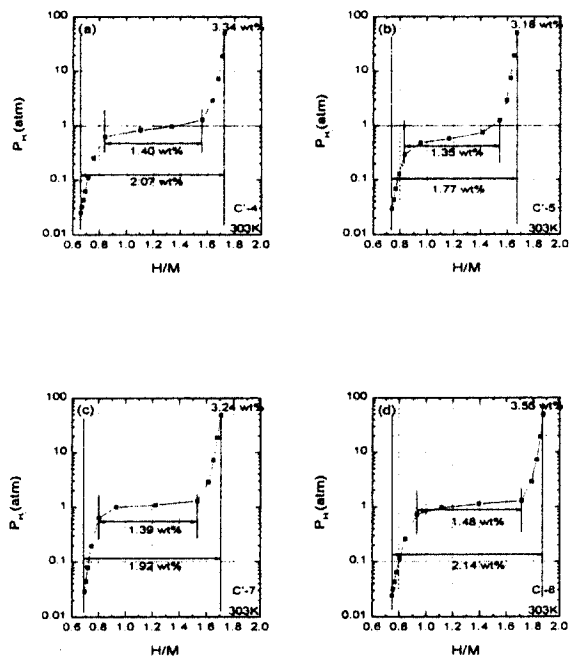


Fig. 11 Hydrogen storage capacities of the Ti-Zr-Cr-V alloys

Fig. 10(a)~(h)에 이들 시료분말의 30°C에서의 P-C등온곡선 측정결과를 나타내었다. 열처리를 실시하지 않은 경우와 비교할 때, 수소저장량과 유효수소저장량의 감소없이 평탄성이 매우 향상되었음을 나타내고 있다. 특히 방출시의 평탄성은 극히 이상적이고 방출량도 크며, 그때의 평형 압력도 1기압 내외로 매우 양호한 결과를 보이고 있다. Table 4에 이들 시료의 수소저장량 및 유효수소저장량에 대한 결과를 나타내었으며, 이들중 C'-4, C'-5, C'-7 및 C'-8의 수소방출곡선을 수소저장량 및 유효수소저장량과 함께 Fig. 11에 나타내었다. 그림 11에서 알 수 있듯이 열처리한 $Ti_{0.17}Zr_{0.05}Cr_{0.22}V_{0.57}$ 합금의 경우 최대수소저장량은 3.55 wt%, 유효수소저장량은 2.14 wt%로서 AB₅계나 AB₂계의 수소저장합금보다 수소저장용량이 훨씬 우수함을 알 수 있다.

앞으로 계속되는 연구를 통하여 저압측의 제1 Plateau에 대한 평형압력을 높임으로

써 실제 유효 평탄부의 확대효과를 꾀한다면 유효수소저장량을 더욱 증가시킬 수 있을 것으로 기대한다.

4. 결론

Ti-Cr-V합금에서 Ti의 일부를 Zr으로 치환하는 것에 의한 수소저장 특성의 변화에 대하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Zr은 평탄압력과 히스테리시스를 감소시키나 생성된 Cr₂Zr상은 평탄성을 악화시키며 수소저장량의 저하를 초래한다.
- 2) Ti-Zr-Cr-V 4원계 합금에서 Ti과 Cr의 조성비(Ti/Cr)를 조절함으로써 Cr₂Zr상의 생성을 억제할 수 있었다.
- 3) Ti-Zr-Cr-V합금을 열처리 함으로써 수소저장량과 유효수소저장량의 감소없이 평탄성이 매우 향상되었고 그때의 평탄압력도 1기압 내외로 매우 양호하였다.
- 4) 수소저장용량이 가장 큰 합금은 열처리한 $Ti_{0.17}Zr_{0.05}Cr_{0.22}V_{0.57}$ 합금으로 최대수소저장량은 3.55 wt%, 유효수소저장량은 2.14 wt%를 나타내었다.

참고 문헌

1. 조성욱, 한창석, 박충년, 수소에너지 9권 (1998) 1호, 31
2. Y. Osumi, H. Suzuki, A. Kato, K. Oguro, S. Kawai, M. Kaneko : J. Less-Common Met., 89 (1983), 287
3. P. Villars, A. Prince, H. Okamoto : Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, ASM International, (1995)