

수소 가압형 기계적 합금화법을 이용한 $Mg_9Ti_1-(10, 20 \text{ wt}\%)Ni$ 수소저장합금의 제조와 수소화 특성 (제 1보 : 합금제조와 특성 평가)

홍태환*, 김경범**, 김영직***

*국립충주대학교 재료공학과, **국립충주대학교 기계설계학과
***성균관대학교 신소재공학과

The Fabrication of $Mg_9Ti_1-(10, 20 \text{ wt}\%)Ni$ Hydrogen Absorbing Alloys by Hydrogen Induced Mechanical Alloying and Evaluation of Hydrogenation Properties (Part I : Preparations and Characterizations of Alloys)

Tae-Whan Hong*, Gyung-Bum Kim**, Young-Jig Kim***

*Dept. of Mater. Sci. & Eng., Chungju National Univ., 380-702, Korea

**Dept. of Mechanical Design, Chungju National Univ. Korea

***Dept. of Advanced Materials Eng., Sungkyunkwan Univ.

300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi-do, 440-746, Korea

ABSTRACT

The main emphasis of this study was to find a new hydrogen absorbing alloy such as Mg-Ti-Ni-H systems, and to investigate their hydrogenation properties. $(Mg_9Ti_x)_{-10, 20\text{wt}\%Ni-H_x}$ systems were prepared by hydrogen induced mechanical alloying(HIMA) using Mg and Ni chips and sponge Ti. The particles synthesized were characterized by X-ray diffraction, and their morphologies were observed by means of scanning electron microscopy(SEM) with energy dispersive spectrometry (EDS). In addition, the crystal structures were analyzed in terms of their bright-/ dark field images and the selected area diffraction pattern(SADP) of transmission electron microscopy(TEM).

주요기술용어 : $Mg_9Ti_x-10, 20\text{wt}\%Ni-H_x$, Hydrogen induced mechanical alloying(HIMA, 수소가압형 기계적합금화), X-ray diffraction(XRD, X선 회절), Scanning electron microscopy (SEM, 주사전자현미경), Selected area diffraction pattern(SADP, 제한시야회절)

1. 서 론

경량 수소 저장 재료로서 주목받고 있는 Mg계

수소저장합금을 상용화하기 위해서는 비교적 까다로운 제조 공정을 최적화 해야하고 높은 수소화/탈수소화 반응온도, 느린 반응속도, 초기 활성화처리의 어려움 등과 같은 요인들도 반드시 개선해야 한다. 특히, Mg는 수소와 더불어 이온성 수소화물을 형성하여 반응속도론적 문제를 야기하고 산소와의 친화력이 강해 초기활성화 및 열화현상을 초래하는 것으로 알려져 있다¹⁾. 최근에는 이와 같은 문제점들을 개선하기 위해 Ni, Fe, Co등 천이원소의 첨가와 같은 합금설계와 기계적 합금화법과 같은 공정제어 기술 개발들이 다양하게 연구되고 있다^{2~7)}.

본 연구에서는 수소침입형 금속수소화물을 형성하는 Ti와 수소화 거동 시 촉매 역할을 하는 것으로 알려진 Ni의 특성에 주목하여 Mg계 합금의 수소저장량 극대화를 도모하면서 동시에 합금의 반응속도론적 특성을 개선하고자 하였다.

Mg와 Ti는 두 원소간 원자 크기의 차가 10% 미만이며, 결정 구조가 조밀육방격자(hexagonal close-packed unit cell)로 동일하고 전기음성도 또한 같기 때문에 치환형 고용체를 형성할 수 있는 원소들이다. 그러나, Ti의 최외각 전자는 4개, Mg는 2개로서 상이하고 Mg의 끓는점(1363K)이 Ti의 용융점(1941K)보다도 현저하게 낮아 두 원소간에는 매우 높은 고용 장벽이 있는 것으로 알려져 있다^{8)~10)}. 또한 Mg, Ti 모두 대기 중 산소와 격렬한 반응을 나타냄으로써 전통적인 용융/주조 공정의 적용에는 한계를 갖고 있다.

Zhou 등은¹¹⁾ 위와 같은 Mg-Ti 간의 고용한을 확대하고자 기계적합금화법(mechanical alloying, MA)을 이용하여, Mg-rich phase 영역의 free energy를 증가시키는 고용도 확장 방안을 제안하고, 그와 같은 현상을 phase free energy의 변화로 설명한 바 있다. 고용도 증가를 확인하는 방법으로서 X-ray 회절분석을 통하여, 색인 불가능한 새로운 상의 출현과 격자상수의 변화를 고찰한 바 있다. 또한, Liang 등도¹²⁾ MA 공정을 채택하여, 10 wt% Ti를 첨가하

면 나노 구조화된 분말 합금의 열적 안정성(thermal stability of nanocrystalline structure)이 더욱 증가함을 밝혔다. Small 등¹³⁾은 Ti에 미치는 기계적 합금화 공정의 영향이 oxide-free surface의 획득과 결정 구조의 나노화에 따른 격자결합의 증가 등으로 나타나며, 그 결과 수소분자의 원자로의 해리를 촉진시키며 확산거리의 감소와 확산율의 증대 등으로 Ti의 수소화 특성을 팔복할 만큼 개선할 수 있다고 보고한 바 있다.

따라서 본 연구에서도 수소가압형 MA 공정을^{14~16)} 채택하여 나노 및 비정질 구조의 결정 특성을 갖는 Mg₉Ti₁-(10, 20 wt%)Ni-H_x 수소저장합금을 제조하고자 하였으며, 경제성을 고려하여 고가의 원료분말대신 Mg 및 Ni의 chips과 sponge Ti를 사용하였다. 기계적 합금화 과정에서 고순도의 수소로 분위기를 제어하여 합성 시료의 수소화 특성을 평가하기 위한 초기 활성화공정을 개선하고자 하였다.

2. 실험방법

Mg(99.93%)와 Ni(99.92%) chips은 드릴링 기계를 사용하여, 질삭유를 배제한 상태에서 가공하였다. 밀링 용기는 STS304 재질로 니들형 벨브를 장착하여 진공 및 가압 분위기를 유지할 수 있도록 설계, 제작하였다. 강구는 AKS(日)사의 1/2" 크롬강구를 사용하였다. Mg와 Ti의 상호 고용한이 작은 것을 고려하여(Fig. 1)¹⁷⁾¹⁸⁾ 분말간 접촉면적의 극대화 및 상호 확산거리의 최소화를 도모하기 위해 각 재료를 24시간동안 pre-milling하였다. 회수된 분말을 Mg:Ti의 중량비율이 9:1이 되도록 혼합하고 chips형상의 Ni를 각각 10, 20 wt% 첨가하였다. 강구와 재료의 중량비(balls to raw materials weight ratio)가 30:1이 되도록 장입하였다. 로터리 펌프를 이용하여 5×10^2 torr까지 진공 탈기한 후 초기활성화 공정을 배제할 수 있는 금속수소화물을 얻고자 순도 99.9999%의 수소를 2.0MPa로 가압하였

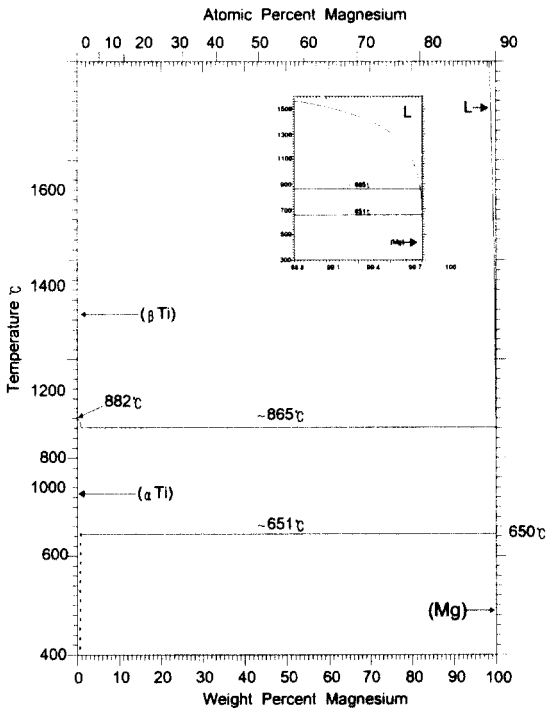


Fig. 1. Binary phase diagram of Mg-Ti systems.

다.FRITSCH(獨)사의 PULVERISETTE-5 planetary ball mill을 사용하여 200rpm의 회전속도로 72시간동안 합금화하였다. 제조된 시료의 결정구조 분석을 위하여 Macscience Co.의 M18XHF-SRA X-ray diffractometer(XRD)를 사용하였다. target은 1.5405Å의 CuKα를 사용하였다. 주사속도는 10 deg/min. 이었으며 주사범위는 10~70°이었다. 시료의 입도 변화와 표면형상은 Gold Ion Sputtering한 시료를 JEOL. Co.의 JSM-35CF 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였으며 energy dispersive spectrometry(EDS) image mapping을 통해 성분분포도 관찰하였다. 고분해능 투과전자현미경(HITACHI, H-9000-NA)을 사용하여 고배율의 명시야상(brightfield image)을 획득, 미세구조를 관찰하였으며 제한시야 회절상(selected area diffraction pattern, SAD) 분석으로 결정구조를 확인하였다. 아울러 암시야상(darkfield image)를 이용하여 diffraction pattern을 이해하는데 도움을 얻고자

하였다. 관찰시료는 분말파쇄법(powder crushing method)으로 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 Mg₉-Ti₁ 및 10, 20 wt%의 Ni를 첨가하여 72시간 MA한 시료의 XRD 결과이다. Ni를 첨가하지 않고 Mg와 Ti만으로 합성한 시료의 경우, 고압의 수소 분위기 영향으로 MgH_x 및 TiH_x 등과 같은 수소화물들이 확인되었으며, peak의 양상이 broadening 하게 진행되어 있어 합성 시료의 결정 구조가 나노화 혹은 비정질화되어 있는 것으로 판단되었다. 첨가 Ni의 양을 10 wt%로 할 경우, Mg-Ni계 금속간화합물과 Ti-Ni계 금속간화합물을 바탕으로 하는 수소화물들의 peak이 등장하고 Ni가 20 wt%로 증대되면 Mg-Ni, Ti-Ni 계 수소화물들의 peak이 좀더 강해지는 것으로 나타났다. 10, 20 wt%의 Ni가

Fig. 2. Results of XRD patterns with respects to additive Ni after 72hr HIMA. (■ : Mg₂NiH_x, ▼ : MgH_x, ● : TiH_x, ◆ : Ni, ▲ : Ti₂NiH_x)

반응속도론적 특성이 Mg-Ni계에 비하여 우수하기 때문에 사료된다.¹⁹⁾

Fig. 3은 Mg_9Ti_{11} , $Mg_9Ti_{11}-10 \text{ wt\%Ni}$, $Mg_9Ti_{11}-20 \text{ wt\%Ni}$ 시료의 SEM을 이용한 morphology 관찰결과이다. Ni이 첨가되지 않은 시료의 경우 미세 다공질 표면을 갖고 있는 미세입자들의 작은 군집체가 관찰되었으며, 그 크기는 약 $10\sim 50\mu\text{m}$ 정도로 분석되었다. 이러한 군집체들은 약 $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ 크기의 초미세 입자들로 구성되어 있었다. 한편, 10, 20 wt%의 Ni가 첨가된 시료의 군집체는 약 $200\sim 400\mu\text{m}$ 정도의 크기를 갖는 것으로 나타났다. 이때의 군집체들은 약 $1\sim 20\mu\text{m}$ 크기의 입자들로 표면이 구성되어 있는 것으로 관찰되었다. 이는 연·전성이 풍부한 Ni가 첨가됨에 따라서 기계적 합금화 과정 중에 Ti-Ni, Mg-Ni계 공정상 혹은 금속간화합물이 합성되면서 비교적 큰 입자들이 관찰되는 것으로 사료된다. 한편, EDS image mapping 결과를 보면, Mg_9Ti_{11} , $Mg_9Ti_{11}-10 \text{ wt\%Ni}$, $Mg_9Ti_{11}-20 \text{ wt\%Ni}$ 합금계의 성분분포도 비교적 균일한 것으로 분석되어 72시간의 계적 합금화

Fig. 3. Morphology of the synthesized particles with respect to additive Ni.

첨가될 경우의 결정 특성은 2θ 값이 $44\sim 45^\circ$ 인 부근에서 Ti_2NiH_x 의 수소화물이 존재하고 있는 것으로 나타났고, 상대적으로 MgH_x , Mg_2NiH_x 와 같은 Mg계 수소화물의 peak은 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 XRD 분석 결과를 보면, Mg_9Ti_{11} 계의 경우 색인 불능의 peak의 존재를 통하여 새로운 상의 존재를 간접 확인 할 수 있으나, Ni가 첨가되고 그 양이 증대되면, 상대적으로 합성이 용이한 Mg-Ni 혹은 Ti-Ni 계열의 공정상 혹은 금속간화합물이¹⁷⁾¹⁸⁾ 우선적으로 만들어지고 그러한 상들을 기저로한 수소화물의 생성이 진행되어 가는 것으로 요약할 수 있다. 하지만, 수소화물의 생성 과정에서는 Ti-Ni계가 우선하여 Mg-Ni계 수소화물의 합성을 억제하는 것으로 나타났는데, 이는 Ti-Ni계 수소화물의

Fig. 4. TEM bright field image (a) and SAD pattern(b) of the Mg₉-Ti-H system.

시간이 적절함을 반증하였다.

Fig. 4 (a), (b)는 TEM을 이용하여 관찰한 Mg_9Ti_1 의 명시야상과 제한시야 회절상이다. XRD 결과를 참고하여 분석해 보면, 10 nm 미만의 나노 결정들과 비정질로 구성되어 있음을 확인 할 수 있으며 이때의 상 구성이 MgH_x 및 TiH_x 를 포함하는 것으로 관찰되었다. 제한시야

회절상의 분석 결과도 비정질/나노구조에서 전형적으로 나타나는 양상을 띠고 있는데, MgH_x 로 판단되는 primary broaden ring pattern과 TiH_x 로 사료되는 secondary sharp ring pattern으로 구성되어 있으며 미지의 diffraction ring도 확인되었다.

Fig. 5 (a), (b)는 $Mg_9Ti_1-10 \text{ wt}\%Ni$ 의 명시야

Fig. 5. TEM bright field image(a) and SAD patterns(b), dark field image(c) of the $Mg_9-Ti_1-10\text{wt}\%Ni-H$ system.

Fig. 6. TEM bright field image(a) and SAD patterns(b), dark field image(c) of the $Mg_9-Ti_1-20\text{wt}\%Ni-H$ system.

상과 제한시야 회절상을 나타낸 것이다. 또한, 명시야상의 보다 명확한 규명을 위하여 암시야상(darkfield image) 관찰 결과를 (c)에 나타내었다. XRD 분석 결과를 상기해 보면, 동 합성시료에서는 Ni의 첨가에 따라 Mg_2NiH_x , MgH_x , TiH_x , Ti_2NiH_x 등이 존재하며, 그 크기 또한 10 nm 미만인 것으로 나타났다. 그러나, 암시야상의 관찰 결과 Mg계와 Ti계가 양분되어 존재하는 것으로 나타났으며 Mg계 수소화물이 좀더 조대한 것으로 관찰되었다.

Fig. 6 (a), (b)는 Mg_9Ti_1-20 wt%Ni의 명시야상과 제한 시야 회절상 관찰 결과이다. Ni가 20 wt%로 늘어나면서 제한시야 회절 분석 결과에도 Ti-Ni계 수소화물의 ring pattern이 Mg-Ni계 수소화물의 ring pattern 보다도 뚜렷해 졌다. 한편, Ti-Ni 수소화물의 ring pattern 상에 존재하는 spot pattern의 경우 Ti-Ni 계열의 조대 입자 영향으로 판단되었으며, (c)와 같이 암시야상으로 분석해 보면, 길이 60 nm 이상, 폭 20 nm 이상의 크기를 갖는 것으로 나타났다. 이와 같이 조대한 입자가 부분적으로 관찰되는 것은 연·전성을 갖고 있는 Ni의 첨가에 따른 영향으로 사료된다.

4. 결 론

수소가압형 기계적 합금화법을 사용하여 $Mg_9Ti_1-(10, 20$ wt%)Ni-H_x 수소저장합금을 제조하고 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻게 되었다.

1) XRD 분석 결과, Mg-Ti계의 경우 Mg 및 Ti계 수소화물 peak과 더불어 미지의 peak 이 발견되었으나, Ni의 양이 10, 20 wt%로 첨가 되면, Mg-Ni계 혹은 Ti-Ni계 수소화물이 등장하며 Mg계보다는 Ti계 수소화물의 강도가 우세하였다.

2) SEM에 의한 morphology 관찰 결과, 연전성

이 있는 Ni의 첨가로 인해 합성 균집체의 형상과 크기가 영향 받는 것으로 나타났으나 다공질의 표면 형상은 조성에 관계없이 고르게 관찰되었다.

3) TEM을 이용하여 미세구조를 살펴보면 합금 조성에 관계없이 10nm 미만의 나노 및 비정질구조를 확인할 수 있었으며, Mg_9-Ti_1-10 wt%Ni는 암시야상 관찰 결과 Mg계와 Ti계의 상분포가 이원화 되어있는 경향을 볼 수 있었으며, Mg_9-Ti_1-20 wt%Ni에서는 70~80nm 크기의 Ti-Ni계 입자가 국부적으로 관찰되었다.

참 고 문 헌

- 1) Ed. by F. A. Lewis, A. Aladjem., Hydrogen Metal System I, SCITEC PUB., Zuerich, 1996, pp. 37-54.
- 2) E. Akiba, “水素吸藏量の最も多い 合金” *Materia Japan*, 11, 1996, pp. 1191.
- 3) M. Y. Song, “Improvement in hydrogen storage characteristics of magnesium by mechanical alloying with nickel”, *J. Mater. Sci.*, 30, 1995, pp. 1343.
- 4) R. KIRCHHEIM et al., “Hydrogen in Amorphous and Nanocrystalline Materials”, *Mater. Sci. Eng.*, 99, 1988, pp. 457.
- 5) A. K. Singh, “On the synthesis of the Mg_2Ni alloy by mechanical alloying” *J. Alloys Comp.*, 217, 1995, pp. 63.
- 6) L. Zaluski et al., “Nanocrystalline metal hydride”, *J. Alloys Comp.*, 253-254, 1997, pp. 70.
- 7) C. Iwakura et al., “Hydriding and dehydriding characteristics of an amorphous Mg_2Ni-Ni composites”, *J. Alloys Comp.*, 285, 1999, pp. 246.
- 8) A. Beiser: CONCEPTS OF MORDEN

- PHYSICS, New York, McGraw-Hill, Inc., 1995, pp. 240-248.
- 9) Ed. by J. L. Walter et al., ALLOYING, ASM, 1988, pp. 6.
- 10) 木多本孝一 外, 材料組織學, 朝倉書店, 1991, ppp. 11-14.
- 11) E. Zhou et al., "Solid Solubility Extension of Magnesium in Titanium by Mechanical Alloying", Syn./Proc. of Lightweight Metallic Materials, F. H. Froes et al. (Ed.), TMS, 1995, pp. 43.
- 12) G. Liang et al., "Hydrogen storage properties of nanocrystalline $Mg_{1.9}Ti_{0.1}Ni$ made by mechanical alloying", J. Alloys and Comp., 282, 1999, pp. 286.
- 13) D. A. Small et al., "Hydriding reactions in ball-milled titanium", J. Alloys and Comp., 284, 1999, pp. 312.
- 14) T. W. Hong et al., "Formation of Mg_2NiH_x Hydrogen Absorbing Materials by Hydrogen Induced Mechanical Alloying", J. Kor. Inst. of Met. & Mater., 37, 1999, pp. 369.
- 15) T. W. Hong et al., "Fabrication of Mg_2NiH_x from Mg and Ni chips by Hydrogen Induced Mechanical Alloying" Mater. Trans., JIM, 41, 2000, pp. 393.
- 16) P. GOODWIN et al., "Mechanical Alloying of Titanium-Based Materials", Syn./Proc. of Lightweight Metallic Materials, F. H. Froes et al.(Ed.), TMS, 1995, pp. 53.
- 17) Ed. by T. B. Massalski et al., Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, 1986, pp. 1555.
- 18) Ed. by T. B. Massalski et al., Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, 1986, pp. 1528.
- 19) V. N. Fadeev and V. A. Syasin, "TiNi-H System at Elevated Hydrogen Pressure", Inorg. Mater., 32, 1996, pp. 1495.