

아크용해법에 의한 Ti-Cr-Nb합금의 제조와 수소화 특성 평가

이영근*, 홍태환[†]

*충주대학교 신소재공학과

Evaluation of Hydrogenation Properties on Ti-Cr-Nb Alloys Manufactured by Arc Melting

YOUNG GEUN LEE*, TAE-WHAN HONG[†]

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

ABSTRACT

Ti-Cr alloys consist of BCC solid solution, C36, C14 and C15 Laves phase at high temperature. Among others, the BCC solid solution phase was reported to have a high hydrogen storage capacity. However, activation, wide range of hysteresis at hydrogenation/dehydrogenation, and degradation of hydrogen capacity due to hydriding/dehydriding cycles must be improved for its application. In this study, to improve such problems, we added a Nb. For attaining target materials, Ti-10Cr-xNb(x=1, 3, 5wt.%) specimens were prepared by arc melting. The arc melting process was carried out under argon atmosphere. As-received specimens were characterized using XRD(X-ray diffraction), SEM(Scanning Electron Microscopy) with EDX(Energy Dispersive X-ray) and TG/DSC(Thermo Gravimetric Analysis/Differential Scanning Calorimetry). In order to examine hydrogenation behavior, the PCI(Pressure-Composition-Isotherm) was performed at 293, 323, 373 and 423K.

KEY WORDS : Hydrogen storage alloy(수소저장합금), Arc melting(아크용해), Ti-Cr alloy(티타늄 크롬 합금), Laves phase(라베스상)

1. 서 론

화석연료를 기반으로 성장한 현대산업사회가 에너지자원의 고갈과 지구온난화와 같은 환경문제가 첨예화됨에 따라, 청정하고 재생가능한 수소에너지를 개발과 이용에 관한 연구가 활발하게 진행

되고 있다. 그러나 수소에너지는 가격효율성과 안정성을 저해하는 다양한 극복과제들을 가지고 있으며 선진 각국은 수소사회를 실현하기 위해 수소의 생산, 이송, 저장, 응용분야에 대한 연구에 박차를 가하고 있다. 특히, 수소저장분야에 있어서 고압수소저장법과 액화수소저장법은 저장효율, 취급성 및 안전성을 확보 하여야 한다. 수소저장합금을 이용한 수소저장법은 체적 당 수소저장량이 크고

[†]Corresponding author : twhong@cjnu.ac.kr

상온상압 하에서 금속수소화물을 만들어 안전성이 높다. 하지만, 수소저장합금을 실용화하기 위해서는 수소의 저장능력을 좀 더 개선해야 하며, 상온 및 1~10기압(0.1~1MPa)압력 하에서도 수소 저장·방출 속도가 빠르고 용이하여야 한다.

Ti 및 Ti계 합금은 수소와의 친화력이 강하고, 열역학적으로 안정한 수소화물을 형성하기 때문에 매력적인 수소저장합금으로 주목 받아왔다. 하지만, 수소가 분해되어 방출되기 위해서는 1기압 이상의 압력과 1000K 이상의 고온을 필요로 하기 때문에 산업적 응용에 제약을 받아왔다. 따라서 이러한 단점을 개선하기 위해 Cr, Mn, Co 등의 전이원소 첨가와 같은 합금설계 등의 연구가 다양하게 진행되고 있다¹⁻³⁾. 특히, AB₂-type의 라베스상 합금의 경우 수소저장량이 크고, 수소의 저장·방출 특성이 비교적 우수하기 때문에 2차전지용 전극재료로 활발한 연구가 진행되고 있다²⁾.

따라서, 본 연구에서는 Ti계 합금 중 다량의 수소를 저장할 수 있는 AB₂-type의 라베스상을 포함하고 있는 Ti-Cr 합금에 주목하였다⁴⁾. 일반적으로 Ti-Cr합금의 최대 수소저장량은 상온에서 0.8wt.% 정도로 비교적 우수하고 안정한 수소화물을 형성하지만, 활성화처리가 어려운 단점이 있는 것으로 알려져 있다. Okada 등은⁴⁻⁹⁾ Ti-Cr 이원계 합금의 경우, 상온에서 수소저장이 가능한 라베스상이 불안정하나 V, Nb, Mo, Ta 등의 원소를 첨가하여 3원계 합금을 만들어 라베스상을 안정화시켰다. 특히, Nb, Ta 첨가 시에는 라베스상의 형성이 용이해지면서 수소가 방출되는 압력이 낮아지고 비교적 낮은 온도인 40℃ 부근에서 2.8mass%의 높은 수소저장량을 보여준 결과를 보고한바 있다.

본 연구에서는 Ti 및 Ti합금에 전이금속을 치환하여 수소화 특성을 개선하려는 다양한 선행연구^{7, 11)}를 참고하여 금속수소화물에 안정한 BCC계 수소저장상을 형성하는 원소로 알려진 Nb를 첨가하여 수소저장 및 방출에 용이한 라베스상⁴⁾을 만들고 활성화금속의 효과적인 용해와 대량생산성 검토가 용이하며 불순물 제어에 효과적인 아크용해법을 사용하여 Ti-Cr-Nb합금을 제조한 후 수소화

특성을 평가 하였다.

2. 실험방법

2.1 아크용해에 의한 시료의 제조

본 실험의 모합금으로는 Ti, Cr, Nb(99.9%, ALDRICH)의 입상 소재를 사용하여 각 조성에 맞는 합금을 제조하였다. 아크용해로의 용해는 고진공(10^{-3} torr 이하)으로 배기한 후 99.99%의 순수 알곤을 7bar의 압력으로 용해 챔버 내에 장입한 후 텅스텐 전극과 시료에서 발생되는 알곤 아크를 사용하여 금속을 용해하였다. 아크의 안정성과 열적효율을 극대화하고자 원자 비 1%의 수소를 첨가하였다. 한 번 용해가 끝난 잉곳은 합금의 균질화를 위해 3회 반복 용해하였다. 조성별로 (Ti-10Cr-xNb, x=1, 3, 5wt.%) 획득한 소재는 drilling machine을 이용하여 절삭분 형상으로 가공한 후 초음파 탈지하였다.

탈지 세척한 절삭분은 기계적 합금화법 (Mechanical Alloying, MA)인 유성형 볼밀

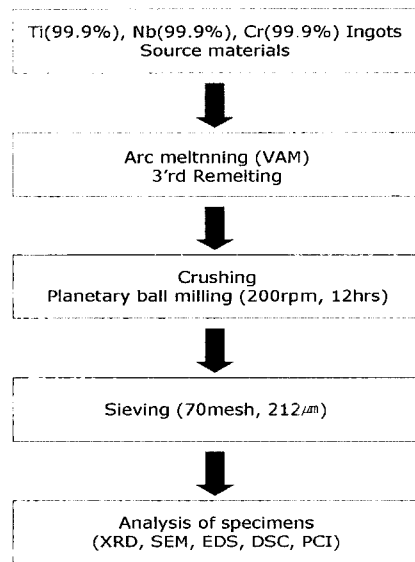


Fig. 1 Schematic diagram of experimental procedure

(Planetary Ball Milling, FRITSCH, pulverisette-5)을 이용하여 200rpm에서 12 시간 파쇄한 후 70mesh의 체(sieve)를 사용하여 균일한 크기의 합금시료를 수소화특성 평가에 사용하고자 하였다. 아크용해법으로 제조한 Ti-Cr-xNb합금의 제조공정은 Fig. 1과 같다.

2.2 Ti-Cr-Nb합금의 특성 평가

분쇄한 시료의 결정구조 분석을 위해 X선 회절 분석기(X-ray Diffractometer, RIGAKU, RINT 2000, XRD)를 사용하였고, 20~120°의 조사범위와 1deg/min의 주사속도 그리고 target은 1.5405Å의 CuKα를 사용하였다. 또한, 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, HITACHI, S2400, SEM)을 통해 제조된 시료의 표면 및 분말의 크기 형상을 관찰하였으며 조성별 파쇄분말 시료는 X-선 분산분석기(Energy Dispersive X-ray, FRISONS, KEVEX 3866-0718, EDX)를 통해 성분 분포가 목적 조성에 부합하는지를 확인하였다.

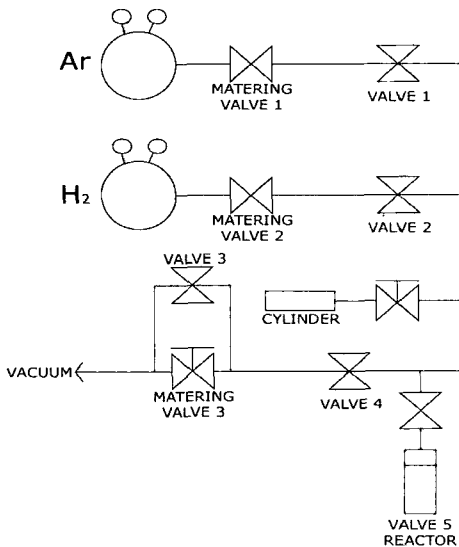


Fig. 2 Schematic diagram of Sievert's type automatic pressure-composition-isotherm apparatus

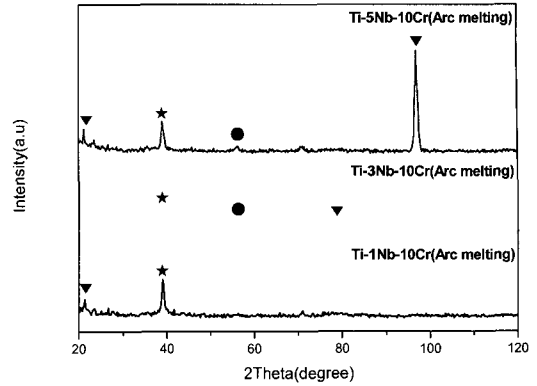


Fig. 3 XRD patterns for Ti-10Cr-xNb alloys after arc melting (★ : NbCr₂, ● : Ti₄Nb, ▼ : TiCr₂)

또한, 시차주사열량분석 (Differential Scanning Calorimetry, NETZSCH, STA409PC, DSC)을 사용하여 제조된 시편의 상변화 온도를 파악하였다. 1073K까지 5K/min으로 승온 시켰고 알곤 가스를 5ml/min으로 흘러줌으로써 분위기를 제어하였다. 수소화 특성평가는 Fig. 2 에서 보여주는 것과 같이 시버트형의 자동화된 PCT (Pressure-Composition-Temperature) 장치를 사용하였으며, 반응기에 시료를 장입하기 전 10ton Press로 약 1g의 분말을 압축한 뒤에 특성평가를 실시하였다. 수소화 특성 평가 시 측정 온도는 293, 323, 373, 423K로 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 아크용해법으로 제조한 Ti-10Cr-xNb 합금의 XRD 분석결과이다. 전체적으로 모든 시료에서 NbCr₂, TiNb₄ 금속간화합물 상이 검출되었고, AB₂-type의 전형적인 라베스상인 TiCr₂상도 검출되었다.

또한, Ti계 수소저장 합금의 활성화처리에 악영향을 미치는 산화물 피크들은 검출되지 않았다. 이는, 아크 용해 시 불활성 가스인 알곤으로 분위기를 제어하였기 때문으로 사료된다. 이러한 결과들은 M. Okada⁴⁻⁶⁾, A. Y. Esayed¹²⁻¹⁵⁾ 등이 보고한 바

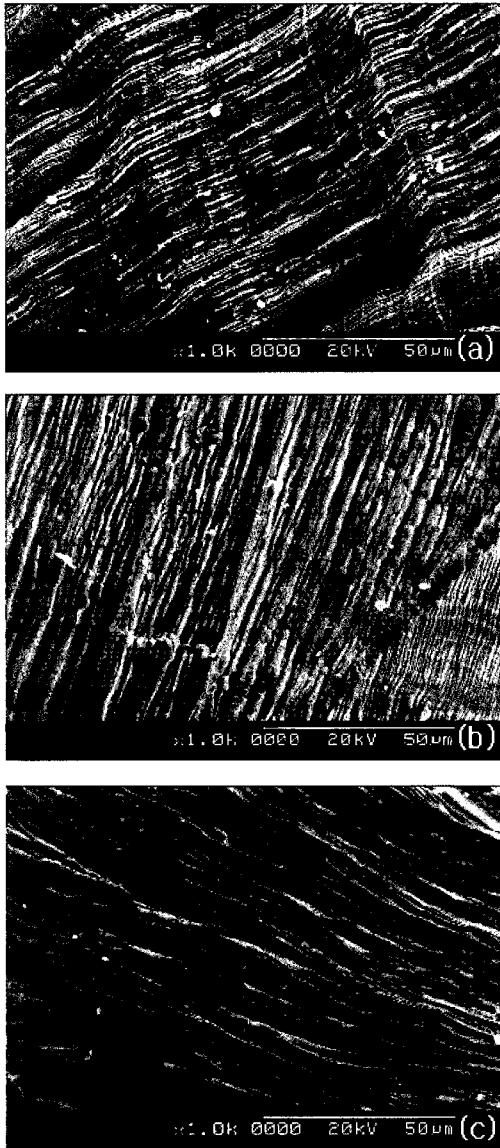


Fig. 4 Morphology of (a) Ti-10Cr-1Nb alloy, (b) Ti-10Cr-3Nb alloy and (c) Ti-10Cr-5Nb alloy

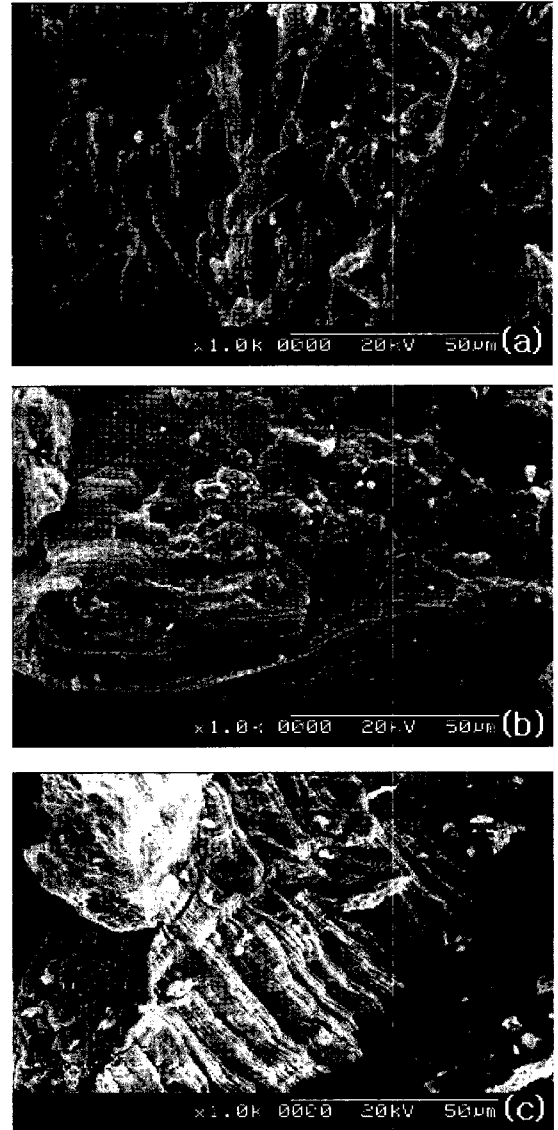


Fig. 5 Morphology of (a) Ti-10Cr-1Nb alloy, (b) Ti-10Cr-3Nb alloy and (c) Ti-10Cr-5Nb alloy after PCI tests

와 같이 AB_2 -type의 라베스상인 $NbCr_2$, $TiCr_2$ 급속간화합물이 합금 내에 성공적으로 형성되어 있음을 확인하는 것이며, Ti-Cr 이원계 합금에 Nb를 첨가할 경우에 일부 BCC상을 제외하고는 전 영역에 걸쳐 라베스상이 검출된다고 보고한 M. Okada의 분석결과와도 일치한다. 이러한 결과와

다양한 선행연구들¹⁴⁻¹⁷⁾을 참고해 볼 때 아크용해로 제조한 목적 시료의 설계와 합성이 적절히 이루어진 것으로 판단된다. 수소화 특성 평가를 위해 실시한 MA를 12시간 수행한 시료에서는 전형적인 비정질/나노구조 피크의 특징인 퍼짐현상이 관찰되었다. Ti-10Cr-5Nb의 재료와 같은 경우 $TiCr_2$ 피크가 뚜렷하게 검출 되는 것으로 보아 아

직까지 다결정구조의 $TiCr_2$ 가 존재하는 것을 확인하였다. 따라서, 12시간 이상 MA를 실시해야, 비정질/나노구조화 된 AB_2 -type의 라베상의 제조가 용이할 것으로 판단되었다.

Fig. 4는 아크 용해로 제조한 Ti-10Cr-xNb 합금의 SEM 분석결과이다. 제조된 시료의 형상은 바늘형 입상을 띄었다. MA의 분쇄과정 중에 인가되는 가공 이력에 의해서 생성되는 물결무늬를 관찰할 수 있다. 이러한 무늬는 강구의 충격 분쇄 하중에 수직한 방향으로 집합조직에 의해 형성과 관계된 것으로¹⁸⁾ 분쇄시간을 보다 지속하거나 혹은 수소화 탈수소화 과정이 반복된다면 미분화의 주요 기점으로 작용할 것으로 보여 진다. 연성을 갖고 있는 Nb의 첨가량이 증가함에 따라서 가공경화에 의해 생성된 물결무늬의 간격이 증가됨을 볼 수 있다.

Fig. 5는 PCI 측정 후 얻어진 Ti-10Cr-xNb 합금의 표면 형상관찰결과이다. SEM 분석에서 고찰한 바와 같이 야금학적 결합 영역이며 분쇄과정 중 심화 형성된 집합조직 입계를 따라 미분화가 진행되어 합금에 균열이 생긴 것을 관찰할 수 있었다. 이는 수소화/탈수소화 과정 중에 발생하는 팽창과 수축의 변형과 더불어 가속진행된 것으로 판단된다¹²⁻¹⁵⁾. 또한 관찰시료의 전체적인 크기는 약 $100\mu m$ 미만으로 분석되었다. 한편, EDX로 분석한 결과 Ti-10Cr-1Nb을 포함한 모든 시료가 목적 조성에 준하는 시료가 제조되었음을 확인하였고 아크 용해 시 3회에 걸친 재용해가 균질화에 영향을 준 것으로 판단된다.

Fig. 6은 아크용해로 제조한 Ti-10Cr-xNb 합금의 DSC 분석결과이다¹⁹⁻²⁰⁾. 분석 전 합금에 423K에서 4MPa의 압력으로 1시간 수소화처리 후 실험을 하였다. 각 조성별 반응 개시온도는 Table 1에 나타내었다. Ti-10Cr-1Nb 합금의 경우 670.2K, 805.1K의 온도에서 흡열반응이 진행되었다. Ti-10Cr-3Nb 합금의 반응 개시온도는 630.4K, 800K의 온도에서 흡열반응을 나타내었다. 한편, Ti-10Cr-5Nb 합금에서는 665.1, 748.7, 796.5K의 온도에서 세 차례에 걸쳐 흡열반응을 일으켰다.

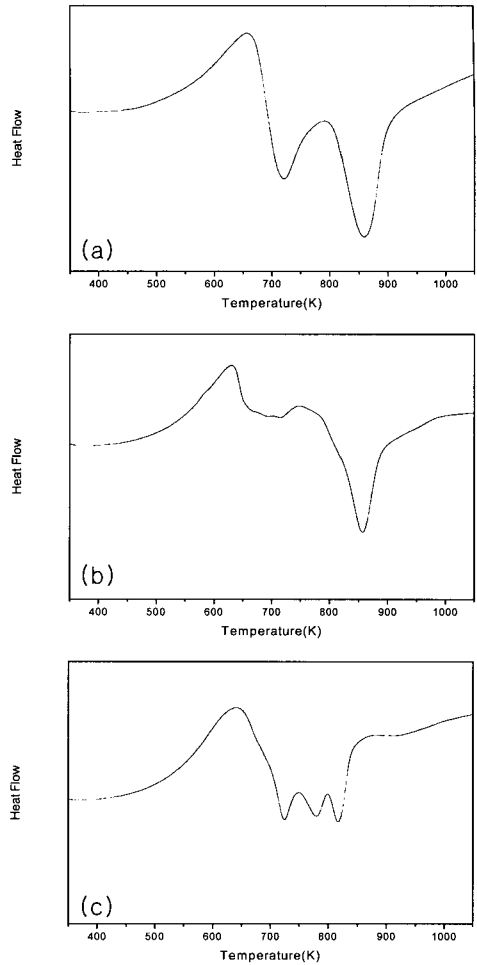


Fig. 6 DSC profiles of (a) Ti-10Cr-1Nb alloy, (b) Ti-10Cr-3Nb alloy and (c) Ti-10Cr-5Nb alloy

Table 1 Onset temperatures of Ti-10Cr-xNb alloys prepared by arc melting

		Onset temperatures(K)		
Temp. (K)		Ti-10Cr-1Nb	Ti-10Cr-3Nb	Ti-10Cr-5Nb
423K		670.2	630.4	665.1
		805.1	800	748.7
		-	-	796.5

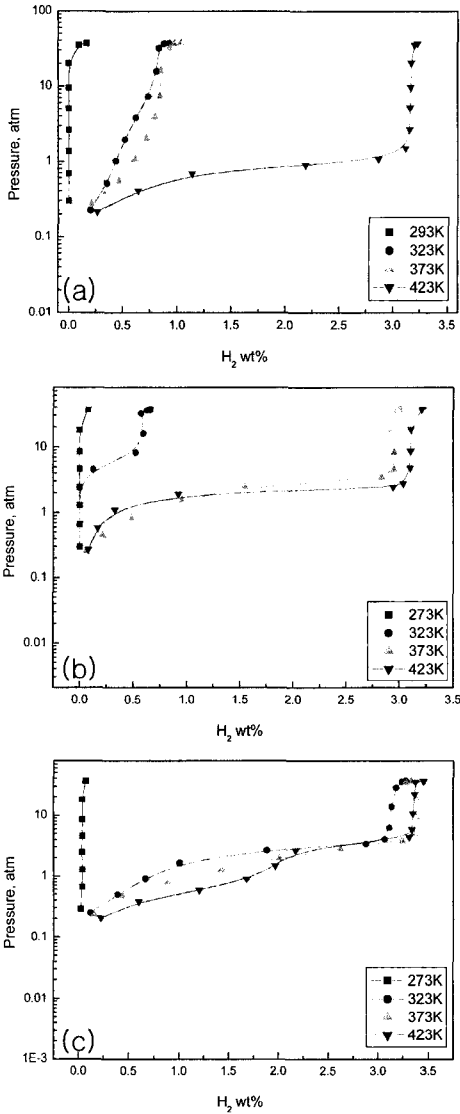


Fig. 7 PCI results of (a) Ti-10Cr-1Nb alloy, (b) Ti-10Cr-3Nb alloy and (c) Ti-10Cr-5Nb alloy

이러한 흡열반응은 합금 내에 존재하는 다양한 금속간 화합물기 수소화물($NbCr_2$, Ti_4Nb , $TiCr_2$)의 탈수소화 반응에 따라 형성된 것으로 판단한다.

Fig. 7은 873K, 3MPa의 수소분위기에서 5시간 동안 수소흡착반응을 수행한 후, 진공분위기에서 5시간 동안 수소탈착을 하는 활성화 처리과정을 1

회 거친, Ti-10Cr-xNb 합금의 수소화 특성평가결과이다. 수소화 반응곡선에서 $\alpha+\beta$ 상전이가 이루어지는 plateau 영역이 관찰되었다. Ti-10Cr-1Nb의 경우, 293K에서는 압력에 의한 변화만을 보였으며 온도가 증가할수록 저장량이 증가했으며, 최대온도인 423K에서 plateau 영역을 관찰할 수 있었다. 이는 아크 용해 시 고온에서 용융하여 합금이 균질화 되었으며, 또한 XRD 분석결과에서도 알 수 있듯이 $TiCr_2$ 및 $NbCr_2$ 인 라베스상이 영향을 미치지 않으므로 판단된다. 이 합금의 최대 수소저장량은 423K에서 약 3.2wt.%로 기계적 합금화법으로 제조한 시료¹⁸⁾보다도 우수한 저장능력을 나타내었다.

Ti-10Cr-3Nb과 Ti-10Cr-5Nb 합금도 273K에서는 압력에 의한 변화만을 보였고 293K부터 온도가 증가 할수록 저장량도 증가하는 경향을 나타내었다. Ti-10Cr-5Nb합금의 온도가 423K일 때에는 다상계 수소화물에서 발견되는 2중 plateau가 관찰되었다. 기계적 합금화법¹⁸⁾으로 제조한 Ti-Cr-xNb합금의 경우, 423K에서 유효수소저장량이 0.28~1.69wt.%를 보였는데, 아크용해를 이용하여 제조한 Ti-Cr-xNb 합금의 경우, 423K에서 1.72~2.23wt.%로 보다 개선된 수소저장능력을 보였다.

한편, Ti 및 Ti합금에 전이금속을 치환하여 수소저장특성을 개선했던 선행연구^{4, 6)}들의 Ti-Cr 이원계 합금 수소저장량과 비교해도 우수한 것으로 나타났다.

4. 결 론

아크용해법을 이용해 Ti-xNb-10Cr 합금을 제조하고 조직관찰, 상분석 및 수소화 특성평가를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) XRD 분석결과, 전체적으로 모든 시료에서 $NbCr_2$, Ti_4Nb 피크가 $40\sim 60^\circ$ 부근에서 검출되었고 AB_2 -type을 가지는 라베스상인 $TiCr_2$ 상도 검출되었다.

2) 수소화 반응곡선에서 $\alpha+\beta$ 상전이가 이루어지는 유효 수소저장 영역인 plateau가 관찰되었으며, Ti-10Cr-3Nb과 Ti-10Cr-5Nb 합금의 최대 수소저장량은 423K에서 각각 3.21, 3.45wt.%로 나타났다. 이 때, 유효 수소저장량은 Ti-10Cr-1Nb가 1.72wt.%, Ti-10Cr-3Nb는 2.23wt.%, Ti-10Cr-5Nb은 1.87wt.%로 나타났다. 따라서, 최대 수소저장량 및 유효 수소저장량을 고려할 때 상용화하기 용이한 합금으로는 Ti-10Cr-3Nb가 유력한 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 충주대학교 대학구조개혁지원사업비(교육과학기술부 지원)의 지원 및 지식경제부 산하 에너지관리공단의 신재생에너지센터의 지원을 받아 수행한 연구임.

참 고 문 헌

- 1) 권호영, 강길구 저, 수소저장합금 개론(물성과 이론), 월드, 2003, pp. 368-373.
- 2) 21세기 프론티어 사업단, 수소에너지, 아진, 2004, p. 2470.
- 3) 수소에너지사업단, 수소에너지정보, Hydrogen Information 제 9호, 2005, pp. 9-14.
- 4) M. Okada, T. Chou, A. Kamegawa, T. Tamura, H. Takamura, A. Matsukawa, S. Yamashita, Ti-Cr-X Protium Absorbing Alloys with High Protium Content for Fuel-cell, J. Alloys Comp, Vol. 356-357, 2003, pp. 480-485.
- 5) M. Okada, T. Kuriwa, A. Kamegawa, H. Takamura, Role of Intermetallics in Hydrogen Storage Materials, Mat. Sci. Eng, A329-331, 2002, pp. 305-312.
- 6) M. Okada, T. Kuriwa, T. Tamura, H. Takamura, A. Kamegawa, Ti-V-Cr BCC Alloys System with High Protium Content, Met. Mater. Int. Vol. 7, No. 1, 2001, pp. 67-72.
- 7) Y. Shudo, T. Ebisawa, H. Itoh, Characterization of Ti-Zr-Mn-V-based Laves Phase Alloys for MH Refrigeration System, J. Alloys Comp, Vol. 356-357, 2003, pp. 497-500.
- 8) Z. Dehouche., M. Savard, F. Laurencelle, J. Goyette, Ti-V-Mn based Alloys for Hydrogen Compression System, J. Alloys Comp, Vol. 400, 2005, pp. 276-280.
- 9) Satoshi Semboshi, Naoya Masahashi, Toyohiko J. Konno, Masaki Sakurai, Shuji Hanada, Composition Dependence of Hydrogen Absorbing Properties in Melt Quenched and Annealed TiMn₂ based Alloys, J. Alloys Comp, Vol. 379, 2004, pp. 290-297.
- 10) M. Uno, K. Takahashi, T. Maruyama, H. Muta, S. Yamanaka, Hydrogen Solubility of BCC Titanium Alloys, J. Alloys Comp. Vol. 366, 2004, pp. 213-216.
- 11) H. Itoh, H. Arashima, K. Kubo, T. Kabutomori, The Influence of Microstructure on Hydrogen Absorption Properties of Ti-Cr-V Alloys, J. Alloys Comp, Vol. 330-332, 2002, pp. 287-291.
- 12) Adel Y. Esayed, Absorption of Hydrogen by Nb_{1-x}Cr_x Solid Solutin Alloy, Int. J. Hydrogen energy, Vol. 25, 2000, pp. 357-362.
- 13) Adel Y. Esayed, Hysteresis and Thermodynamic Characterization of Nb_{1-x}Cr_x(x=0.03, 0.05, 0.1), Int. J. Hydrogen energy, Vol. 25, 2000, pp. 363-368.
- 14) A.Y. Esayed, D.O. Northwood, Thermodynamic Characterization of (Nb_{1-x}Fe_x)_{1-x}Cr_x-H Systems, Int. J. Hydrogen energy, Vol. 20, No. 11, 1995, pp. 893-896.
- 15) A. Y. Esayed, D.O. Northwood, Hysteresis in Metallic Solution and Intermetallic Compound-Hydrogen Systems, Int. J. Hydrogen energy, Vol. 22, No. 1, 1997, pp. 77-82.
- 16) P. Palade, S. Saritori, A. Maddalena, G.

- Principi, S. Lo Russo, M. Lazarescu, G. Schinteie, V. Kuncser, G. Filoti, Hydrogen Storage in Mg-Ni-Fe Compounds Prepared by Melt Spinning and Ball Milling, J. Alloys Comp, Vol. 415, 2006 pp. 170-176.
- 17) G. Saage, S. Sartori, J. Eckert, L. Schultz, Low Magnetostriction Crystalline Ribbons Prepared by Melt-Spinning and Reactive Annealing, Mat. Sci and Eng, A375-377, 2004, pp. 1125-1128.
- 18) Kyung Shin, Song Seok, Tae-Wan Hong, Fabrication and Evaluation of Hydrogenation Properties on Ti-Nb-Cr Alloys by Planetary Ball Milling, J Korea Inst. Met. Mater, Vol. 43, No. 11, 2005, pp. 708-713.
- 19) Shin-Ichi Yamamura, Hyang-Yeon Kim, Hisamichi Kimura, Akihisa Inoue, Yoshiaki Arata, Thermal stabilities and discharge capacities of melt-spun Mg-Ni-based amorphous alloys, J. Alloys Comp, Vol. 339, 2002, pp. 230-235.
- 20) 齊藤安俊, 物質科學のための熱分析の基礎, 共立出版, 1990, pp. 105-172.