

TiMn₂계 수소저장합금의 수소화에 따른 부피팽창

박충년[†]

전남대학교 신소재공학부

Volume Expansion of TiMn₂-type Hydrogen Storage Alloy with Hydrogenation

CHOONG-NYEON PARK[†]

School of Materials Science and Engineering, Chonnam National University, 33 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 61186, Korea

[†]Corresponding author :
cnpark@jnu.ac.kr

Received 26 August, 2017
Revised 24 October, 2017
Accepted 30 October, 2017

Abstract >> The volume expansions of Ti_{0.95}Zr_{0.05}V_{0.4}Mn_{1.45}Fe_{0.1}Cr_{0.05} alloy during hydrogenation with various conditions have been investigated. The theoretical volume expansion measured with XRD for this alloy with hydrogenation was 21%. The apparent volume expansion of this alloy ingot with hydrogenation was composed of two effects. One is a hydrogenation and the other is a pulverization. The apparent volume of free alloy powder was 1.8 times greater than that of an ingot, implying the pulverization effect on the apparent volume expansion is 80%. The apparent volume expansion of the alloy ingot with hydrogenation under a unconstrained condition was about 80 (±15)%, much smaller than that of free alloy powder which expected as 118%. In addition, The apparent volume expansion of the alloy ingot with hydrogenation under a constrained condition(Al container) was about 50%, much smaller than that of the unconstrained. This reduced apparent volume expansion of the alloy ingot could be attributed to an arrangement of alloy powder keeping its original shape of the ingot even after hydrogenation.

Key words : Hydrogen storage alloy(수소저장합금), AB₂ alloy (AB₂ 합금), Volume expansion(부피 팽창), XRD (X선회절), Hydrogenation(수소화)

1. 서론

AB₂계 수소저장합금은 수소저장 용량이 크고¹⁻⁴⁾, 활성화가 매우 용이하며⁵⁾, 합금 가격도 비교적 저렴한 편이어서 잠수함 수소연료전지의 수소저장 용으로 많이 사용되고 있다. 그런데 잠수함처럼 대량의 수소저장 합금을 사용하는 수소저장 용기

에 있어서는 열전달 문제와 함께 합금의 수소화에 따른 부피팽창도 안전과 관련한 매우 중요한 설계 요소가 된다. 실제 수소저장 용기 설계시 고려해야 할 부피팽창은 이론적 부피팽창보다 겉보기 부피팽창이 더 중요하다고 할 수 있고, 겉보기 부피팽창은 용기의 설계 또는 합금의 수소화 조건에 따라 다를 수 있다.

본 연구에서는 잠수함용 수소저장합금인 Ti_{0.95}Zr_{0.05}V_{0.4}Mn_{1.45}Fe_{0.1}Cr_{0.05} 합금을 택해 수소화시 수반되는 이론적 부피팽창과 수소화 조건에 따른 겉보기 부피팽창을 조사 분석하였다.

2. 실험

2.1 시료의 준비

시료는 국내 D사에서 제공한 것으로 성분은 Ti_{0.95}Zr_{0.05}V_{0.4}Mn_{1.45}Fe_{0.1}Cr_{0.05}이고, 진공유도용해로에서 제조한 대형 ingot형 합금이었다. 이로부터 bulk 시료와 분말 시료를 채취하여 실험에 사용하였다.

합금 분말은 상온에서 유발을 이용하여 300 mesh 이하의 분말을 만들어 준비하였고, 수소화 합금 분말은 합금을 수소화한 후 dry ice를 이용하여 반응기의 온도를 -50℃ 정도로 유지한 채, 공기를 서서히 유입시켜 합금의 표면을 산화시킴으로써 대기 중에 노출해도 가능한 수소가 합금으로부터 방출되지 않도록 한 상태에서 XRD pattern 조사에 들어갔다.

2.2 수소화 반응 장치

시료의 수소화에는 본 연구실에서 제작한 PCT 자동측정 장치(Fig. 1)를 이용하였으며, 실험에 따라 반응 용기를 별도 제작하여 PCT 자동측정 장치에 부착하여 실험하였다.

2.3 Al 용기 내 합금 수소화에 따른 부피팽창 실험

수소저장합금이 처음 ingot에서 구속된 상태로 수소화가 진행될 때 자유팽창 시에 비해 어느 정도 부피팽창이 억제되는지를 조사하기 위해 Al 용기 안에 수소저장합금을 넣고, Al 용기를 용접한 다음, 이 Al 용기를 강철 실린더 용기에 넣고 수소화 실험을 하였다. Al 용기의 두께는 1 mm이고, 크기는 Fig. 2와 같으며, 실제 형상은 Figs. 3 and 4와 같다.



Fig. 1. Equipment for a hydrogenation of alloy

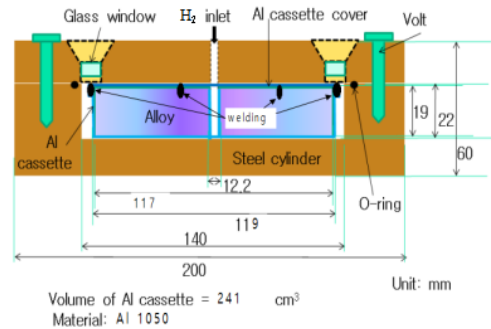


Fig. 2. The welded Al container with alloy in it

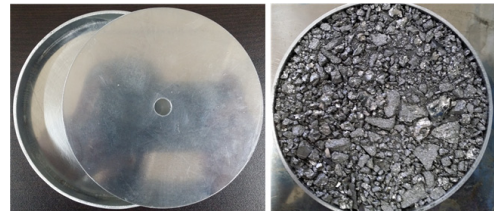


Fig. 3. Specification of the Al container



Fig. 4. Al container and alloy

Al 용기에 장입한 수소저장 합금량은 9.04 kg으로 대형 ingot로부터 채취한 큰 덩어리가 대부분이었으나 상부와 빈공간은 비교적 작은 조각으로 채워 넣었다. Al 용기 내 부피 대비 합금의 부피(용적률)는 0.714로서 이 용적률은 수소화에 따라 합금이 40% 정도 부피팽창하였을 경우 합금의 부피와 Al 용기의 부피와 동일하게 되는 값으로 수소화시 합금의 부피팽창으로 Al 용기가 심하게 변형되는 것을 방지하기 위함이다. 실험시 Al 용기 안에 수소저장합금을 넣고, Al 용기의 뚜껑과 Al 본체 접촉부 8군데를 spot 용접한 다음, 이 Al 용기를 강철 실린더 용기에 넣고, 강철 실린더 뚜껑과 Al 용기 뚜껑 사이의 틈새가 거의 없도록 강철 실린더 뚜껑과 강철 실린더 본체를 볼트로 고정하였다. 수소화시 부피팽창에 따른 Al 용기의 치수 변화를 관찰하기 위해 강철 뚜껑에 4개의 구멍을 내고 유리를 부착한 관찰구를 설치하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 XRD 분석 결과

합금 분말 및 수소화한 합금 분말의 XRD 측정 결과를 Figs. 5 and 6에 나타내었다.

Figs. 5 and 6으로부터 구한 합금과 수소화물의 XRD 분석 결과를 Table 1에 실었다.

본 실험에 사용한 AB₂계 합금과 얻어진 수소화물은 모두 Laves Phase (C14, Hexagonal)로서 Table

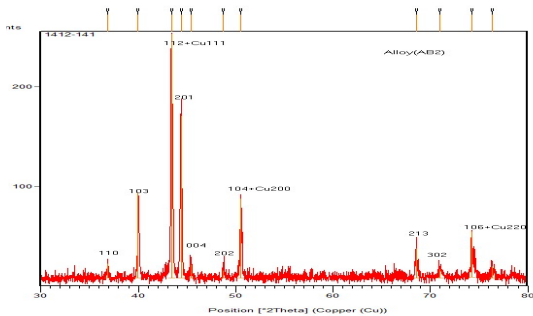


Fig. 5. XRD pattern of the alloy powder

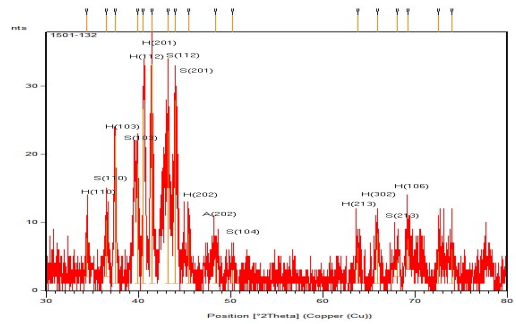


Fig. 6. XRD pattern of the hydrogenated alloy powder

Table 1. XRD analysis of the alloy and the alloy hydride

	Alloy	Alloy hydride
a (Å)	4.8693	5.1886
c (Å)	8.0223	8.5386
v (Å ³)	164.7	199.1
ΔV(%)	(199.1-164.7)/164.7 = 0.209= 20.9% (21%)	

1에서 알 수 있듯이 수소화에 따라 약 21%의 이론적 부피팽창이 일어남을 알 수 있다.

3.2 Ingot 수소저장합금의 분말화에 따른 겉보기 부피 팽창

Ingot 수소저장합금과 이로부터 채취해 200 μm 정도로 분쇄한 합금 분말의 밀도를 측정한 결과 ingot의 밀도는 6.3 g/cm³였고, 압축력을 가하지 않은 자유 합금분말의 밀도는 3.5 g/cm³였다. 이로부터 ingot 수소저장합금을 팽창을 억제하는 조건이 없는 자유조건에서 분말화에 따른 겉보기 부피팽창률은 약 80%임을 알 수 있었다.

3.3 Ingot 수소저장합금의 수소화에 따른 부피 팽창

Ingot 수소저장합금을 자유조건에서 분말화에 따라 약 80%의 겉보기 부피팽창이 일어나고 이를 수소화함에 따라 다시 21%의 부피팽창이 일어난

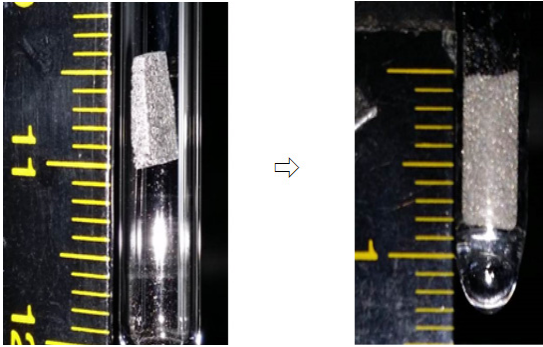


Fig. 7. Volume expansion upon change from alloy ingot to alloy hydride powder

다는 사실로부터 자유조건에서 ingot 합금을 수소화하여 수소화물 분말을 제조할 때의 겉보기 부피팽창률은 약 118% ($1.8 \times 1.21 = 2.18$)가 될 것이라 예상할 수 있다. 이를 확인하기 위하여 ingot를 수소화함에 따라 실제 겉보기 부피팽창이 어느 정도 일어나는지 조사한 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

겉보기 부피팽창률을 계산한 결과는 약 80 (± 15)%였으며, 이는 분말화에 의한 겉보기 부피팽창 효과와 수소화에 의한 부피팽창 효과로부터 계산한 118%에 비해 상당히 낮은 수치였다.

3.4 Al 용기 내에서 ingot 수소저장합금의 수소화에 따른 부피팽창

Ingot 수소저장합금이 Al 용기 내에서 구속된 상태로 수소화에 의한 팽창이 진행될 때의 Al 용기의 치수 변화를 Table 2에 실었다. 여기서 수소화 후 Al 용기의 직경은 교차하는 두 직경의 평균값이고, 높이는 가장자리와 중앙부 높이의 평균치를 취하였다.

Al 용기 상부와 강철 실린더 뚜껑과의 틈새가 거의 없기 때문에 높이 방향의 변형은 매우 작고, 수소화에 따른 부피팽창의 대부분은 Al 용기 직경방향의 변형에 의해 이루어졌음을 알 수 있다. 측정된 Al 용기의 겉보기 부피팽창률은 6.9%로서 합금용적률 0.714 (Al 용기내 빈 공간=합금 부피의 40%)를 고려하면 합금의 수소화에 따른 총 겉

Table 2. The changes of Al container size upon a hydrogenation

	Before hydriding	After hydriding	Change (%)
Diameter (mm)	117.3	121.0	3.14
Height (mm)	22.3	22.4	0.44
Volume	241.0	257.6	6.9

보기 부피팽창률은 약 50%이다. 이 수치는 ingot 수소저장합금의 자유팽창조건에서의 수소화에 따른 부피팽창률 약 80%보다 훨씬 낮은 수치이다. 즉, 수소화시 Al 용기에 의한 팽창 억제 효과가 매우 컸음을 의미한다. 실제 Al 용기의 재질 Al 1050은 Al 99.5% 순도 이상의 순수한 Al에 해당한다. 따라서 항복강도(σ_y)는 28 Mpa, 인장강도(σ_t)는 76 Mpa로 매우 낮다. 실린더형 용기에서의 내압(p)과 원주방향의 응력(σ_c)과의 관계식 (1)을 이용하여 Al 1050 용기가 소성변형을 일으키기 시작하는 내압(p_y)과 견딜 수 있는 최대 내압(p_t)을 구할 수 있다.

$$\sigma_c = pr/t \quad (1)$$

Al 용기의 반지름은 59 mm, 두께는 1 mm이므로 식 (1)에 의해 구한 $P_y=0.475$ Mpa, $P_t=1.288$ Mpa이다. 이처럼 Al 1050 용기의 매우 낮은 강도, 즉 매우 낮은 팽창 억제력에도 불구하고 수소저장합금의 수소화에 따른 겉보기 부피팽창이 Al 용기에 의해 크게 억제되었다는 것은 Al 용기의 강도에 의한 부피팽창 억제력 이외의 다른 큰 억제 효과가 있었음을 의미한다. 그 다른 억제 효과는 바로 분말 입자의 정렬 효과로 판단된다. Table 3에 각 조건에서의 겉보기 부피팽창률을 나타내었다.

Table 2에서 보면 자유 분말의 ingot 합금의 부피 대비 겉보기 부피팽창률은 80%이다. 그리고 ingot 합금의 자유팽창 조건에서 수소화에 따른 총 겉보기 부피팽창률 80%에서 순수 수소화에 의한

Table 3. The apparent volume expansion ratios for various hydrogenation conditions

Conditions	Total VER (% , t)	VER due to hydrogenation (% , h)	VER due to pulverization (% , p)
Ingot → ingot hydride	21	21	0
Ingot → free powder	80	0	80
Ingot → free hydride powder*	118	21	80
Ingot → unconstrained hydride powder	80 (±15)	21	48.8 (±15)
Ingot → constrained hydride powder	50	21	23.7

* : assumed

VER=apparent volume expansion ratio=(V-Va)/Va=V/Va-1

total volume=Va(1+h/100)(1+p/100)=Va(1+t/100)=Va(1+0.4)(1+y/100)

where Va=volume of alloy ingot, h=21, y=apparent volume expansion of Al container(%)

부피팽창률 21%를 제외하면 순수 분말화에 의한 겉보기 부피팽창률은 약 48.8%이며, Al 용기 내에 들어있는 ingot 합금의 수소화에 따른 총 겉보기 부피팽창률 50%에서 순수 수소화에 의한 부피팽창률 21%를 제외하면 순수 분말화에 의한 겉보기 부피팽창률은 약 23.7%로 크게 감소한다. 이처럼 분말화에 따른 겉보기 부피팽창률은 분말화 조건에 따라 크게 다르다. 분말의 입도와 형상이 유사하다고 가정할 때, 자유 분말의 경우 분말들이 입자의 불규칙한 배열을 하고 있기 때문에 분말 입자 사이의 공간이 가장 많다고 할 수 있다. 반면, ingot 합금으로부터 수소화되면서 분말화가 될 때는 분말들의 쌓임 형태가 초기 ingot 상태, 즉 가장 잘 배열되어 있던 상태로부터 균열과 함께 자리 이동이 일어남으로써 규칙 배열과 불규칙 배열이 함께 존재하는 상태여서 자유 분말에 비해서는 적은 공간이 존재할 것으로 보인다. 한편, Al 용기 등에 의한 팽창 억제인자가 존재할 경우, Al 용기 재료의 강도가 낮아 수소화에 의한 합금의 균열이나 부피팽창은 억제할 수 없다 해도 분말의 자리 이동은 크게 억제시킬 수 있을 것으로 보인다. 분말화 시 분말들이 ingot 상태의 초기 배열에서 크게 벗어나지 않으면 빈 공간의 생성에 기인하는 겉보기 부피팽창도 크지 않을 것이다. 따라서 수소화시 Al 용기에 의해 겉보기 부피팽창이 크게 감소한 것은 Al 용기가 분말들의 흐트러

짐을 억제하여 분말화에 따른 겉보기 부피팽창을 크게 감소시켰기 때문이라 해석할 수 있다.

4. 결론

여러 조건에서 $Ti_{0.95}Zr_{0.05}V_{0.4}Mn_{1.45}Fe_{0.1}Cr_{0.05}$ 합금의 수소화에 따른 겉보기 부피팽창을 조사하였다. Ingot 합금의 수소화에 따른 겉보기 부피팽창은 두 가지 효과, 즉 수소화에 의한 부피팽창과 분말화에 의한 겉보기 부피팽창으로 설명할 수 있었다. 이합금의 XRD 분석 결과 수소화에 따른 이론적 부피팽창률은 21%로 나타났다. 자유 분말의 ingot 합금에 대한 겉보기 부피팽창률은 80%였다. 이로부터 ingot 합금의 수소화에 따른 겉보기 부피팽창률은 118%로 산출되나 실제 실험 결과는 다르게 나타났다. Ingot 합금을 팽창에 대한 억제 조건이 없는 상태에서 수소화할 경우 약 80±15%의 겉보기 팽창률을 보였고, ingot 합금을 팽창에 대한 억제 조건이 있는 상태(Al 용기내)에서 수소화할 경우 약 50%의 겉보기 팽창률을 보였다. 이러한 겉보기 팽창률의 차이는 수소화시 수반되는 분말화 과정에서의 분말들의 정렬 상태의 차이에서 기인하는 것으로 해석되었다. 즉, 분말의 배열이 규칙적일수록 겉보기 부피팽창률이 낮았다.

References

1. O. Bernauer, J. Topler, D. Noreus, R. Hemplemann, and D. Richter, "Fundamentals and properties of some Ti/Mn based Laves phase hydrides", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 14, No. 3, 1989, pp. 187-200.
2. H. Cunmao, H. Degang, and L. Qiozju, "Characteristics of hydrogen absorption and reactivation of TiMn_{1.25}Cr_{0.25} alloy", *J. Less-Common Met.*, Vol. 172-174, 1991, pp. 1044-1051.
3. M. Au, F. Pourarian, S. G. Sankar, W. E. Wallace, and L. Zhang, "TiMn₂-based alloys as high hydrogen storage materials", *Materials Science and Engineering*, Vol. 33, No. 2-3, 1995, pp. 53-57.
4. H. Cunmao, Z. Yufen, and H. Degang, "Preparation and Characteristics of Microcrystalline Mg", *Zeit. für Physik. Chem.*, Vol. 183, 1994, pp. 169-174.
5. J. G. Park, H. Y. Jang, S. C. Han, P. S. Lee, and J. Y. Lee, "The thermodynamic properties of Ti-Zr-Cr-Mn Laves phase alloys", *J. Alloys and Compounds*, Vol. 325, 2001, pp. 293-298.