

## 팔라듐에서의 변형 및 수소흡수거동에 미치는 형상 및 가공의 영향

정영관, 김경훈, 김세웅  
국립금오공과대학교 기계공학부, 경북 구미시 신평동 188, 730-71

### Effect of Geometrical shape and Cold work on Deformation and Hydrogen absorption behaivor in Palladium

Y.G. Jung, K.H. Kim, S.W. Kim  
School of Mechanical Eng., Kumoh National University of Technology  
188 Shinpyung-dong Kumi Kyongbuk, 730-701, Korea

#### Abstract

The relation between the deformation and the geometrical shape, and the effect of cold work on the hydrogen absorption behavior in palladium were investigated. The Pd specimens used were plates and wires as cold worked and annealed states. The palladium plates and wires were loaded with hydrogen by electrochemical method. Experimental analyses were carried out through X-ray diffraction, micrometer measurement and decimal balance measurement. As the results, it is found that the effect of cold work on hydrogen absorption capacity was relatively small. The deformation of the palladium plates in thickness direction is larger than in other lateral directions whereas the palladium wires showed the same deformation ratio in all radius directions because of the circular distribution of coexisting  $\alpha$  and  $\beta$  phases. The products of plastic deformation such as slip lines and voids etc. were observed abundantly in all specimens although the specimens had undergone only once of a hydrogen absorption and desorption.

## 1. 서론

에너지원의 대부분을 차지하고 있는 화석연료의 급격한 소비증가로부터 발생하는 대량의 배출가스로 인한 환경오염 및 매장에너지원의 고갈의 문제점을 해결하기 위하여 청정에너지 및 대체에너지의 개발이 주목을 받고 있다. 지구표면적의 71% 차지하는 해양의 해수로부터 얻을 수 있고, 공기중의 산소와의 반응으로 공해물질의 배출이 없이 다시 물로 돌아가는 수소에너지 및 다량의 수소를 안전하게 저장할 수 있는 수소저장금속에 대한 관심과 연구개발이 활발하게 진행되어지고 있다. 최근, 수소와 수소저장금속의 다양한 특성을 기초로 하여 수소연료 내연기관, 2차 전지 그리고 연료전지자동차(Fuel cell car)의 개발이 활발하게 진행되어지고 있다.

구조용 강재의 수소로 인한 수소취성메카니즘의 연구로부터, 최근의 수소와 금속과의 관계에 대한 연구로써 수소저장금속재료에서 수소의 저장-방출에 따른 금속의 미분화과정의 제안<sup>1)2)3)</sup>, 수소저장재료의 수소저장성능열화를 방지<sup>4)5)6)</sup>하기 위한 연구 그리고 수소저장특성에 관한 기계적인 가공의 영향<sup>7)</sup>에 관한 연구가 진행되었으나, 수소저장에 관한 각종특성을 명확하게 이해하기에는 연구가 아직 불충분한 상태이다.

저자들은 본지에 대표적인 수소저장금속으로써의 팔라듐(Palladium)냉간압연가공판재에 1회의 수소 저장과 방출을 수행하여 수소저장에 따른 팔라듐냉간압연판재의 팽창거동에 관한 연구<sup>8)</sup>를 통하여 수소저장금속의 표면으로부터 수소의 확산에 의하여 성장한  $\beta$ 상과 내부의 순수금속부인  $\alpha$ 상과의 공존으로 인한 소성변형의 가능성을 보고하였다. 계속하여 본 연구에서는 수소저장에 따른 수소저장금속과 변형거동과의

관계를 좀더 명확하게 규명하기 위하여, 팔라듐냉간압출선재에 1회의 수소저장-방출을 수행하여 팔라듐냉간압출선재에서의 변형을 조사한 후에 팔라듐냉간압연판재<sup>8)</sup>와의 비교를 통하여 수소저장에 의한 수소저장금속의 기하학적형상과 변형에 대한 관계를 조사하여 보았다. 아울러 수소저장과 수소저장금속의 가공과의 관계를 조사하기 위하여, 냉간압연판재 및 냉간압출선재와 가공의 영향을 제거한 폴리열처리 판재 및 선재에 1회의 수소저장-방출을 수행하여 수소저장금속에서의 수소저장에 대한 냉간가공의 영향을 조사하여 보았다.

## 2. 시험편 및 실험방법

본 실험에 사용한 시험편은 두께1mm의 팔라듐냉간압연판재의 600 °C, 2시간 폴리열처리(이하 열처리)판재와 직경1mm의 팔라듐압출가공선재 그리고 그것의 열처리선재를, Fig.1(a),(b)의 모식도와 같이 판재의 경우는 길이(가공방향)20mm, 폭10mm의 크기로, 선재의 경우는 길이 50mm로 절단가공을 하여 사용하였다(일본주)Nilaco, 순도 99.95mass%).

팔라듐냉간가공재의 열처리온도인 600 °C는, Fig.2의 가공률 90%인 냉간압출선재에 대한 열처리온도별 결정성장사진에서 알 수가 있듯이 냉간가공에 의해 변형된 결정립의 회복정도와, Fig.3의 가공률 90%인 냉간압출선재에 대한 열처리온도와 비커스경도(Vickers hardness)와의 관계에서 나타난 것과 같이 가공경화의 연화정도, 그리고 Fig.4의 냉간압연판재에 대한 열처리온도와 X선회절분석에서 구한 결정격자영역에서의 잔류변형의 회복정도로부터 결정되었다.

Fig.1의 (a)와 (b)는 시험편의 모식도를

나타내고 있으며, A, B 그리고 C는 각각 길이와 폭, 길이와 두께, 폭과 두께에 의하여 형성되어지는 면이며, E와 F는 선재의 직경 둘레와 직경방향단면에 의해서 형성되는 면이다.

냉간압연판재 시험편의 A면과 B면에서의 조직관찰로부터 압연가공에 의하여 결정립이 길이L방향 : 폭W방향 : 두께T방향이 5:2:1의 비율로써 편평화 되어진 시험편8)을 600 °C, 2시간 열처리를 수행하면, Fig.5의 (a), (b)에서 알 수가 있듯이 길이L방향 : 폭W방향 : 두께T방향이 1:1:1로 회복되어졌음을 알 수가 있으며, 가공에 의한 공공(Void)과 같은 결함이 열처리에 의해서 제거되어졌음이 관찰되어졌다. 또한 Fig.4의 X선회절시험결과를 Holl의 방법11)12)에 의하여 분석한 결과, 압연가공판재에서의 9%의 잔류변형(Residual strain)이 열처리에 의해 0%로 완전 해방된 것을 알 수가 있다. 한편 팔라듐냉간압출가공선재 시험편의 경우, Fig.6의 (a), (b)의 결정조직에 나타난 것과 같이 팔라듐냉간압연가공판재 시험편8)에 비하여 다량의 공공 및 크랙과 같은 결함을 받고 있음을 알 수가 있다. 냉간압출가공선재의 F단면과 E단면에서 조직사진인 Fig.6(a), (b)에 나타난 것과 같이 결정립의 길이L방향 : 직경D방향 비율이 7:1로써 편평화 되어졌으며, 이를 600 °C, 2시간 열처리결과, Fig.7(a), (b)에서와 같이 길이L방향 : 직경D방향 1:1로 회복되어졌음을 알 수가 있다. 아울러 가공결함이 열처리에 의해서 제거되어졌음이 관찰되었다.

팔라듐시험편에 대한 수소저장은, 음극으로써 팔라듐시험편과 직경1mm의 백금양극선을, 0.1mol의 황산수용액중에서, 전류밀도 100mA/cm<sup>2</sup>를 인가하여 팔라듐음극표면에 수소를 발생시켜 저장하는 전기화학적방법(Electrochemical method)7)8)을 이용하였다. 전해시간은 대기압, 25 °C에서, 열처리판재

의 경우 냉간압연판재와의 비교를 위하여 30분, 1시간, 2시간, 4시간, 12시간, 72시간의 6단계를 적용하였으며, 팔라듐선재의 경우 전해시간 30분, 72시간의 2단계를 적용하였다.

전해종료 후, 전해중지에 의한 화학페텐셜의 변화에 의해서, 시험편의 표면부근의 결합등에 저장되어진 수소의 방출이 완전히 멈출 때까지 충분히 방치 후에, 시험편에 저장된 수소의 중량을 천칭을 이용하여 측정하였다7)8).

수소중량 측정 후, 수소에 의한 시험편의 거시적인 변형은 마이크로미터를 사용하여 팔라듐열처리판재의 두께와 폭 그리고 길이를 측정하였으며, 팔라듐선재의 경우 수소저장에 따른 시험편의 기하학적인 형상의 영향만을 조사하기 위하여 크기가 균등한 직경방향으로의 팽창거동만을 측정하였다.

시험편의 미시적인 거동을 측정하기 위하여, 냉간압연판재와 같이8), 열처리판재에 관한 수소저장상태에서의 격자상수를, Ni필터를 부착한 CuK선을 이용하여, 50kV-200mA의 전압-전류에서 X선 회절실험을 수행하여 측정하였다.

한편 중량 측정으로부터 구해진 수소중량은 Pd시험편중의 Pd원자 1개에 대한 저장되어진 수소원자수의 비  $n(H)/n(Pd)$ 로써 나타내었다7)8)9)(이하  $H/Pd=0.6$ 으로 표기한다.).

### 3. 결과 및 고찰

Fig.8은 전해시간과 H/Pd의 관계를 나타낸다. 열처리판재시험편의 경우, 냉간압연판재 시험편8)의 경우와 유사하게, H/Pd는 전해시간 2시간까지 급격하게 증가한 후, 냉간압연판재보다 약0.015정도 높은 값인 약 0.71을 일정하게 유지한다. 냉간압출 및 열

처리선재 시험편의 경우 전해72시간에서 판재시험편과 유사한 약0.7과 0.71값으로 열처리시험편의 경우가 무시할 수 있을 정도의 큰 값을 나타내었다. 이것은 Fig.4에서 알 수가 있듯이 냉간가공시험편의 잔류변형에 의한 수소확산속도의 저하, 그리고 냉간압연판재의 결정조직8) 및 Fig.6의 냉간압출선재에서의 미소크랙 및 공공(Void)과 같은 다량의 미소결함으로부터 예측할 수가 있는 냉간가공시험편 중의 격자결함(Vacancy)들이 수소저장비의 감소에 영향을 미치는 것으로 생각할 수가 있다. 그러나 냉간가공시험편과 열처리시험편 그리고 냉간압연판재시험편과 냉간압출선재시험편의 H/Pd에서 알 수가 있듯이 수소저장에 대한 냉간가공 및 냉간가공의 방법에 의한 영향은 무시할 수 있을 정도로 작다.

Fig.9은 전해시간 30분, 1시간에 관한 팔라듐열처리판재시험편의 B단면에서의  $\alpha$ 상과  $\beta$ 상의 분포를 보여주고 있다. 전해시간의 증가에 따라서  $\beta$ 상이 표면으로부터 내부로 균일한 깊이로 성장하여, 전해시간 1시간에서는 시험편두께의 2/3이상까지  $\beta$ 상이 성장했으며, 냉간가공판재시험편8)보다  $\beta$ 상의 성장이 약간 빠른 것을 볼 수 있다. 이는 가공재에서 잔류변형 및 공공과 같은 결함에서의 수소트랩(Trap)의 영향으로 수소확산속도가 감소한 것으로 생각할 수 있다.

Fig.10은 전해시간 30분에서 팔라듐선재시험편에 관한 F단면의 결정조직으로 표면으로부터 균등한 두께로  $\beta$ 상이 발달되어 내부의  $\alpha$ 상과 공존하는 것을 알 수가 있다. 그리고 팔라듐선재의 경우도 열처리시험편이 냉간압출시험편8)보다  $\beta$ 상의 성장이 약간 빠른 것을 알 수 있다.

Fig.11은 전해시간의 경과에 따른 팔라듐판재 및 선재시험편의 B, C단면에서 변형을 도식적으로 표현하고 있다. 판재의 경우 표면으로부터 일정한 두께로  $\beta$ 상이 발달을 하며, 판재중앙부에 잔류한  $\alpha$ 상이 판재의

중앙부에 길이 및 폭 방향으로 길게 분포한다. 한편 모든 직경방향으로 치수비가 동일한 팔라듐선재 F단면의 경우, 전선의 단면과 유사한 형태인, 중심에 원형의  $\alpha$ 상과 표면측에 균일한 두께로 발달한  $\beta$ 상이 분포한다. 따라서  $\alpha$ 상과  $\beta$ 상의 분포는 수소저장속의 기하학적 형상에 의존함을 알 수가 있다.

Fig.12은 전해시간에 따른 팔라듐열처리판재시험편의 길이, 폭 그리고 두께방향으로의 팽창률과, 팔라듐선재 시험편의 직경방향으로의 팽창률을, 또한 수소를 방출 후의 시험편에 대한 각방향으로의 잔류변형을 나타내고 있다. 냉간압연판재시험편8)의 경우와 유사하게, 열처리판재시험편의 경우도 Fig.7의 전해시간에 대한 H/Pd거동에 따라서, 길이와 폭 그리고 두께방향으로 2시간까지 급격하게 팽창한 후 일정한 값을 유지한다. 이것은 수소저장이 거의 완료되는 것과 동시에 재료의 거시적인 변형도 완료되는 것을 나타내고 있다. 그리고 팔라듐열처리판재시험편의 경우도 냉간압연판재시험편과 같이 두께방향으로의 팽창률이 길이 및 폭방향으로의 팽창률보다 약6배의 큰 값을 보여주고 있으며, 이는 Fig.11으로부터 알 수가 있듯이 시험편내부의  $\alpha$ 상이 상하부의  $\beta$ 상에 대한 길이 및 폭방향의 구속으로 작용을 하여, 팽창률의 차이로 인하여 발생되는 응력의 이완(Relaxation)을 위하여 두께방향으로 변형을 시작하며, 길이 및 폭 방향으로의 변형이 억제되어진다. 이는 Fig.12에서 알 수 있듯이 전해시간 2시간이후에 경우에 수소저장-방출후의 차가 격자팽창률 3.5%8)10)보다 작은 약2.5%정도이며, 길이L, 폭W방향으로 변형구속 때문에 의해 변형이 억제되어지는 것으로 생각할 수 있으며, 두께방향으로의 팽창률이 길이와 폭 방향으로의 팽창률에 비해서 약6배정도의 크기를 나타내는 이유라고 생각할 수 있다. 그러나 모든

방향으로의 치수비가 동일한 팔라듐선재의 경우, 수소저장에 의한 직경방향으로의 팽창률이 냉간압출선재 및 열처리선재시험편 모두에서 약7%의 균일한 팽창률 값으로 냉간압연판재 및 열처리판재시험편의 두께방향과 길이 혹은 폭방향의 팽창률 합에 1/2정도의 크기를 나타내었다. 이는 Fig.11으로부터 알 수가 있듯이 표면측에서 발달한  $\beta$ 상이, 선재시험편 중앙의  $\alpha$ 상에 의해 법선방향으로 구속받지 않고, 모든 직경방향으로 팽창하는 것으로 볼 수 있다. 즉 수소저장금속의 기하학적 형상에 따라서 표면으로부터 발달한  $\beta$ 상에 대하여  $\alpha$ 상의 분포형태가  $\beta$ 상의 팽창에 대한 구속으로 작용을 하고 이때 발생하는 응력의 이완을 위하여 상대적으로 구속을 크게 받는 방향으로 변형하는 것으로 볼 수 있다.

Fig.11에서 도식적으로 나타낸 것과 같이 시험편의 표면으로부터 수소가 침입하여 수소확산의 초기에는  $H/Pd=0.008$ 과 격자상수 0.3894nm의  $\alpha$ 상이 되며, 이후  $H/Pd=0.607$ 과 격자상수 0.4025nm의  $\beta$ 상이 된다<sup>10)</sup>. Fig.13은 판재시험편의, X선 회절에 의해서 얻은 회절 과정으로부터 구한,  $H/Pd$ 에 대한 격자상수<sup>11)12)</sup>의 변화를 나타낸다. 격자상수는  $H/Pd$  약0.5까지 급격하게 증가한 후에 일정한 값을 유지한다.  $H/Pd$  약0.5까지는 열처리판재의 격자팽창이 큰 값을 나타내고 있으며, 이는 냉간압연가공판재의 가공경화와 잔류변형 그리고 가공결함들에 의한 수소확산속도저하가 표면에서의  $\beta$ 상발달의 경우 열처리판재가 빠른 것으로 생각할 수 있으며, 격자상수가  $H/Pd=0.5$ 까지 급속하게 커지고, 이후에 일정한 값을 갖는 이유는, X선 회절이 시험편의 표면에 관한 격자상수를 구하는 측정법이기 때문이다. 또한  $H/Pd=0.71$ 의 열처리판재시험편에서 구해진  $\beta$ 상의 격자상수는 0.4026nm로써  $H/Pd=0.70$ 의 냉간압연판재시험편의 0.4024nm<sup>8)</sup>와 근사한 값을 나타내었고, Fig.13으로부터

$H/Pd=0.6$ 인 경우 약0.4025nm로써 Lewis의 결과 0.4025nm<sup>10)</sup>와 일치한다.

Fig.14은 팔라듐판재시험편에서 전해시간에 대한 체적팽창률과 관계 그리고 수소방출 후의 체적잔류변형률을 보여준다. 열처리판재시험편의 경우도, 냉간압연판재시험편과 유사한 체적팽창거동을 나타내고 있으며, 수소저장 2시간 이후에 약 15.5%의 체적팽창이 발생하며, 이것은  $\beta$ 상에 의한 체적팽창 예상치 10.8%보다 크다. 수소를 방출시킨 후에 수소방출전과 약9.5%의 차를 보이며, 약6%정도의 잔류체적팽창이 남으며, 이 값은  $\beta$ 상의 체적팽창률 10.8%에 근사치이다. 즉 팔라듐에서는 수소저장에 따라 탄소변형이외에, 냉간가공판재<sup>8)</sup> 및 Fig.15의 열처리판재시험편의 표면A와 A면 방향으로의 단면에 대한 관찰에서 볼 수가 있듯이, 판재시험편 내부-외부에서 1회 수소저장-방출에 의한 미세크랙(Micro Ceack), 공공(Void), 블리스터(Blister), 미끄럼선(Slip line) 등과 같은 소성변형이 발생된 것을 알 수가 있다.

이와 같이 1회의 수소저장-방출과정에서, 2상의 공존으로 인한 소성변형의 발생은 수소저장금속의 기하학적 형상에 크게 의존하며, 그 이유는 표면층의  $\beta$ 상에 대한  $\alpha$ 상의 분포형태가 구속으로 작용을 하고, 이때 발생하는 팽창률차에 의한 응력을 이완하기 위하여 상대적으로 구속을 크게 받는 방향으로 변형한다. 또한 냉간압연판재<sup>8)</sup>와 열처리판재 그리고 냉간압출선재와 열처리선재의 수소저장비에서 알 수가 있듯이 수소저장에 따른 냉간가공 및 냉간가공방법에 의한 영향은 무시할 수 있을 정도로 작았다.

#### 4. 결론

냉간압연가공 팔라듐판재의 잔류변형 등을 제거하기 위한 풀립열처리 팔라듐판재와 냉간압출가공 팔라듐선재 그리고 이의 풀립열처리 선재에 1회의 수소저장-방

출을 수행하여, 수소저장-방출에 관한 수소저장재료의 변형을 조사하여, 냉간압연가공판재8)와의 비교를 통하여 수소저장과 변형에 대한 냉간가공의 영향과 수소저장재료인 시험편의 기하학적 형상과 변형과의 관계를 조사하여 보았다. 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

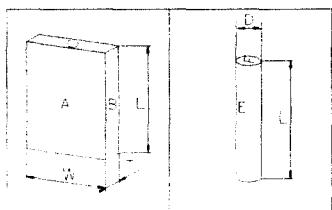
- (1) 1회의 수소저장-방출에 의해서, 금속재료 중에 미세균열, 보이드, 블리스터, 미끄럼이 고밀도로 발생하는 것을 알 수가 있다.
- (2) 시험편의 냉간가공 및 냉간가공방법은 수소저장에 커다란 영향을 미치지 않는 것으로 생각할 수 있다.
- (3) 시험편의 변형은  $\alpha-\beta$  상의 공존 및 수소저장만으로도 소성변형이 발생한다.
- (4) 수소저장재료의 변형은 시험편의 기하학적 형상에 따라 상이함을 알 수가 있다.

## 후기

본 연구는 2001년도 금오공과대학교 기계공학부 BK21사업지원에 의해 수행되었습니다.

## 참고문헌

- 1) H. Habaki, Y. Hayasi: J. Japan Inst. Metals, 49(1985), 327.
- 2) N. Ogino, M. Nagahama, A. Yamata: J. Japan Inst.Metals, 52(1988),395.
- 3) T. Kabudomori, N. Ohnishi: Materia Japan, 36(1997), 4, 298.
- 4) H. Uenaka, Y. Shita, K. Kumashiro: Materia Japan, 36(1997), 104.
- 5) H. Miyamura,T. Sakai,N. Kuriyama, H. Nakayama, I. Uehara: BOUNDARY, 34(1994.11).
- 6) H. Miyamura, T. Sakai: Materia Japan, 34(1995), 189.
- 7) Y. Sakai, Y. Watanabe, K. Otha, N. Kamiya, K. Mori : J. Soc. Mat. Sci., Japan, 46(1997), 532.
- 8) Y.G. Jung, K.H. Kim, K.J. Lee : J. Korean Hydrogen Soc, 12(2001), 121.
- 9) T. Goterazawa, K. Naita, R. Nagata, I. Yamata: J. Soc. Mat. Sci., Japan, 34(1985), 1057.
- 10) F.A. Lewis: "The Palladium Hydrogen System", Academic Press(1967).
- 11) M.M. Woolfson :"An Introduction to X-Ray Crystallography", Cambridge (1996).
- 12) B.D. Cullity, S.R. Stock: "Elements of X-Ray Diffraction",PrenticeHall(2001).



(a) Plate      (b) Wire

Fig.1 Schematic models on test specimens.

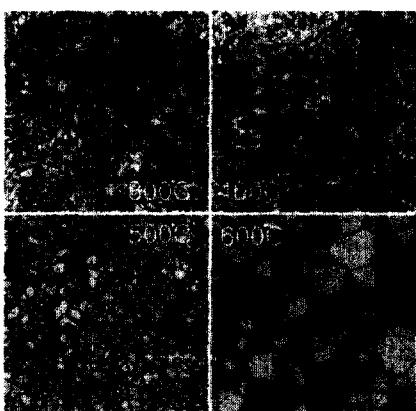


Fig.2 Morphology on grain growth of the wire for various annealing temperatures.

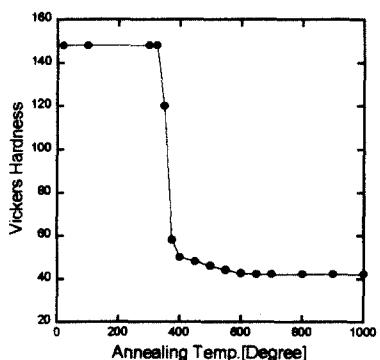


Fig.3 Relation between Vickers hardness and annealing temperature.

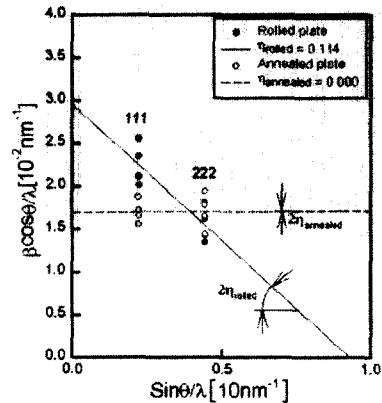


Fig.4 Residual strain analysis.

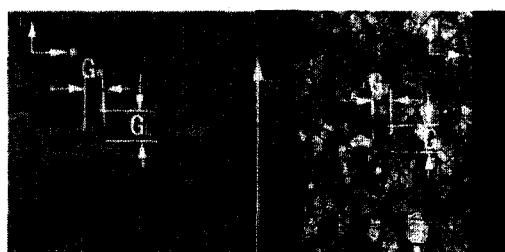


Fig.5 Morphology of the annealed Pd plate.  
(a)Surface A      (b)Surface B



Fig.6 Morphology of the reduction wire.  
(a)Surface F      (b)Surface E



(a)Surface F      (b)Surface E

Fig.7 Morphology of the annealed wire.

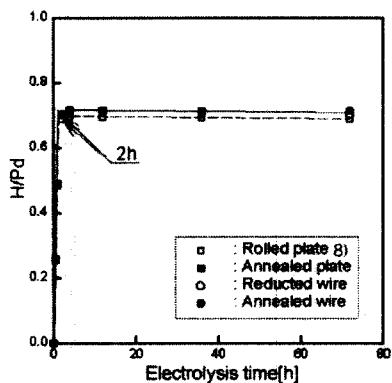


Fig.8 Dependence of hydrogen absorption ratio of Pd plates and Pd wires on electrolysis.

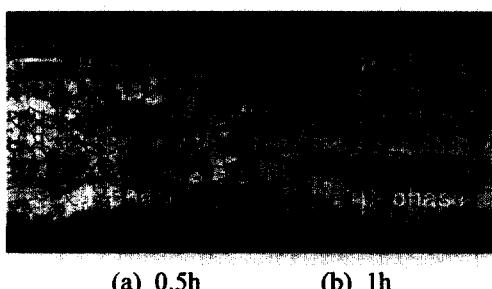


Fig.9 Morphology on hydrogenating of the annealed Pd plate on electrolysis.



(a) Reduction      (b) Annealed

Fig.10 Morphology on hydrogenating of the Pd wires on 30min electrolysis.

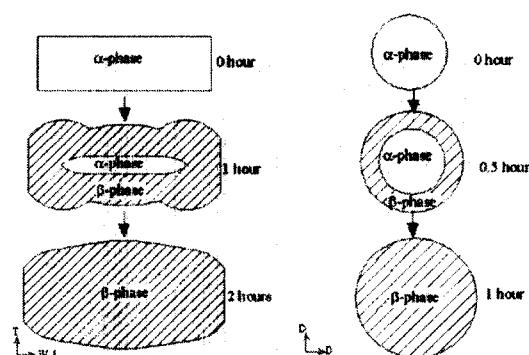


Fig.11 Schematic models on expansion process of the plate and the wire by hydrogen absorbing.

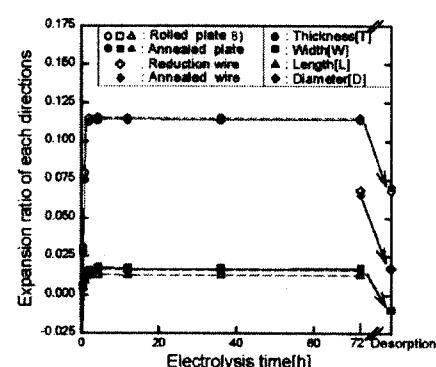


Fig.12 Expansion ratio of each directions of the plates and the wires on electrolysis time and after hydrogen desorption.

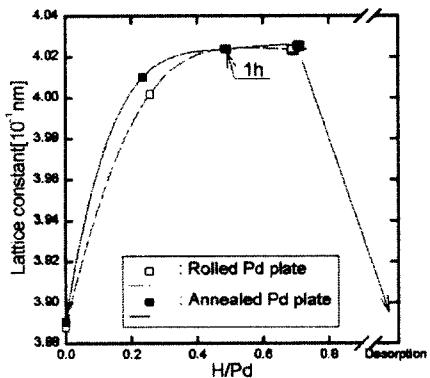


Fig.13 Variation of the lattice constant of Pd plates on electrolysis time and after hydrogen desorption.

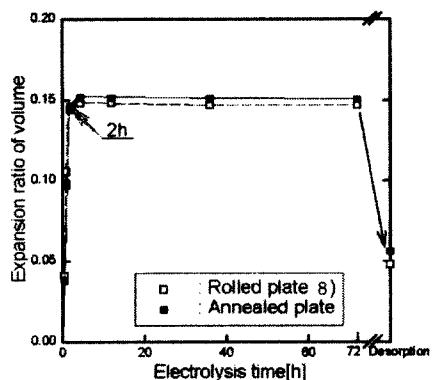


Fig.14 Expansion ratio of volume of the Pd plates on electrolysis time and after hydrogen desorption.

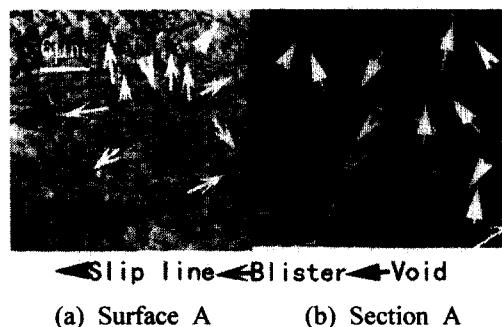


Fig.15 Surface and section photographs of the annealed Pd plate after hydrogen desorption