[논문] 수소에너지
*J. of the Korean Hydrogen Energy Society*
*Vol. 12. No. 2(2001)*

# 압연가공판재의 수소저장과 팽창거동과의 관계

정영관, 김경훈, 이근진*
국립금오공과대학교 기계공학부, 경북 구미시 신평동 188, 730-71
*양산대학 전자정보통신과, 경남 양산시 명곡동 922-2번지, 626-740

# The Relation between Hydrogen absorption and Expansion behavior in the Rolled Plate

Young-Guan Jung, Kyoung-Hoon Kim, Keun-Jin Lee*
School of Mechanical Engineering,
Kumoh National University of Technology
188 Shinpyung-dong Kumi Kyongbuk,730-701,Korea
*Dept. of Electronic Information Communication, Yangsan College
*922-2 Myunggok-dong Yangsan Kyungnam,626-740, Korea

## Abstract

In order to study the relation between expansion of the specimen and the hydrogen absorption rate, thin palladium plates with cold rolling were used. Thin palladium plates were hydrogenated in the 0.1mol $H_2SO_4$ electrolyte by electrochemical method. The expansion behavior on hydrogen absorbing can be obtained by X-ray diffraction analysis and by micrometer measurement. It is noted that the expansion rate of Palladium specimens in thickness direction is larger than in length and width direction. The lattice constants increase quickly with increasing hydrogen absorbing rate up to 0.5, but above the rate they keep constant. Also the clues for plastic deformation, such as slip lines and voids, were observed in abundantly even though the plates were hydrogenated once.

## 1. 서론

세계각국의 경제개발에 따른 산업활동의 증가 및 생활수준의 향상으로 인하여 각종 에너지의 소비가 큰 폭으로 늘어나고 있다. 이와 같이 증가하고 있는 소비에너지의 대부분이 석유와 같은 화석연료에 기초를 두고 있으며, 에너지원에서 차지하는 화석연료의 비율이 점점 증가하고 있다.

그러나 화석연료의 연소로부터 배출되어지는 막대한 양의 각종유해가스 등으로 인한 환경오염 및 이상기후와 같은 자연재앙 등으로 인간의 생명을 위협하는 수준에 이르고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 청정에너지(Clean energy)원의 하나로써 주목을 받고 있는 것이 수소에너지이며, 수소 및 수소저장금속에 대한 관심이 날로 높아지고 있다. 수소에너지를 사용하는 내연기관 그리고 하이브리드자동차(Hybrid car) , 연료전지자동차(Fuel cell car) 그리고 2차전지등의 제품개발이 활발하게 진행되어지고 있다.

현재까지의 수소에 대한 연구로써 주로 수소로 인한 금속의 취성 문제를 밝혀내기 위한 수많은 연구가 수행되어져 왔으며, 금속조직내에 침투한 고용수소가 전위 및 결함 등에 침투(Drop)하여 재료의 파괴를 촉진시키는 수소취성 메카니즘의 연구가 이루어지고 있다1)-3). 또한 수소저장 금속재료에서 수소의 저장-방출에 따른 금속의 팽창-수축변형으로 인한 재료의 미분화과정이 제안되어지고 있다4)-6). 이러한 재료의 미분화로 인한 재료의 수소저장 성능열화를 방지하기 위하여 새로운 원소의 첨가, 구성원소의 치환, 조직구조의 변경 등의 연구7)-9)가 진행되고 있으며, 이것에 관한 원인으로써 수소의 저장에 의한 재료의 급속한 열화를 생각할 수 있다.

재료의 열화는 수소저장에 의한 재료의 변형, 미분화 등에 의해서 일어나지만, 이러한 열화의 기본적이고 구체적인 원인이 아직 밝혀지지 않고 있어, 수소저장재료의 내구성 향상에 장해요인이 되고 있다. 본 연구에서는 수소저장재료로써의 팔라듐(Palladium, 이하Pd)압연가공판재를 사용하여, 1회의 수소저장-방출에 따른 재료의 팽창거동, 내부-외부에서의 변형을 조사하여 보았다.

## 2. 시험편 및 실험방법

본 실험에 사용한 시험편은, 순도 99.95mass%의 두께1mm의 Pd냉간압연가공판재(일본㈜Nilaco)를, Fig.1에서 알 수 있듯이 길이(압연방향)20mm과 폭10mm의 크기로 절단가공을 하여 사용하였다. Fig.1의 (a)와 (b)는 시험편의 외형사진과 그의 모식도를 나타내고 있다. 여기서 A, B 그리고 C는 각각 길이와 폭, 길이와 두께, 폭과 두께에 의하여 형성되어지는 면이다. Fig.2(a), (b)는 압연가공을 한 시험편의 A면과B면의 조직사진을 보여주고 있다. 이들 단면에서 보여지는 결정립은 압연가공을 받아서 압연가공방향으로 편평화 되어졌음을 알 수가 있다. 또한 가공에 의해 발생되어진 것으로 보여지는 보이드(Void)와 같은 결함이 관찰되어졌다. Table 1에는 금속의 결정 입도 시험방법중의 절단법(lineral analysis)에 의해서 구한 결정립의 크기를 나타내었다. 길이방향으로의 결정립의 크기$G_L$은 두 표면에서 근사한 값을 가지지만, 두께방향$G_T$(63μm)와 폭방향Gw(135μm)에서는 2배정도, $G_T$와 $G_L$(297μm)에서 5배정도의 차가 있다. 결국 결정립의 크기는 길이방향 : 폭방향 : 두께방향이 5:2:1비로써 편평화 되어졌음을 알 수가 있다. 한편 X선 회절에 의한 분석결과, 압연가공에 의해서 9%의 잔류변형(Residual strain)을 가지고 있는 것으로 나타났다.

Pd시험편에 대한 수소저장은, Fig.3에 보여지는 것과 같은 전해실험장치를 사용하는, 다음과 같은 전기화학적(electrochemical)방

법10)11)을 이용하였다. 음극으로써 Pd시험편을 사용하고, 전류밀도를 균등하게 하기 위하여 음극의 주위를 양극인 직경 1mm의 백금선을 이용하여 나선형으로 둘러싼 형태로써 구성된다. 전해액으로는 0.1mol의 황산수용액을 사용하여, 전류밀도 100mA/cm$^2$를 인가해서 Pd음극표면에 수소를 발생시켰다. 전해온도는 25°C, 대기압하에서 실험을 수행하였고, 전해시간은 30분, 1시간, 2시간, 4시간, 12시간, 36시간, 72시간을 7단계를 적용하였다.

전해종료 후, 시험편의 표면부근의 결함등에 저장되어진 수소가 전해중지에 의한 화학퍼텐셜의 변화에 의해서 포상의 기체가 되어, 왕성하게 배출되어지기 때문에 수소방출이 완전히 멈출 때까지 충분한 방치 후에, 시험편에 저장된 수소의 질량을 천칭을 이용하여 측정하였다11).

수소질량 측정 후, 수소에 의한 시험편의 거시적인 변형을 검토하기 위하여 마이크로미터를 사용하여, 길이, 폭 그리고 두께방향의 크기를 측정하였다. 시험편의 미시적인 거동인 수소저장상태에서의 격자상수의 변화를 측정하기 위하여, CuK선을 이용하고, Ni필터를 부착, 50kV-200mA의 전압-전류에서 X선 회절 실험을 수행하였다.

한편 질량 측정으로부터 구해진 수소질량은 Pd시험편중의 Pd원자 1개에 대한 저장되어진 수소원자수의 비 n(H)/n(Pd)로써 나타내었다11)(이하 수소저장비 0.6은 H/Pd 0.6으로 표기한다. 그리고 Pd에서의 수소저장비 H/Pd는 1.0이 최대치가 된다.).

## 3. 결과

Fig.4는 전해시간에 대한 H/Pd의 관계를 보여준다. H/Pd는 전해시간 2시간까지 급격하게 증가하고, 그 이후에는 약0.7로써 일정한 값을 유지한다.

Fig.5는 전해시간에 따른 Pd시험편의 길이, 폭 그리고 두께방향으로의 팽창률을, 또한 수소를 방출시킨 후의 Pd시험편의 길이, 폭 그리고 두께방향의 잔류변형률을 보여주고 있다. Fig.4에서 보여졌던 H/Pd와 유사하게, Pd시험편의 팽창도 각각의 방향 모두 2시간까지 급격하게 증가하나, 이후에는 일정한 값을 나타낸다. 이것은 수소저장이 거의 완료되는 것과 동시에 재료의 거시적인 변형도 완료되는 것을 나타내고 있다. 그리고 두께방향으로의 팽창률이 길이 및 폭방향으로의 팽창률보다 아주 큰 값을 보여주고 있다.

시험편의 표면으로부터 수소가 침입하여 수소확산의 초기에는 수소농도가 비교적 낮은 $\alpha$상(실온 및 대기압하에서 H/Pd=0.008, 격자상수 0.3894nm)이 되며, 이후 시간이 지남에 따라서 Pd의 격자구성원자의 사이의 8면체공간인 O-site에 수소가 침입하여 수소원자의 밀도가 높은 $\beta$상(실온 및 대기압하에서 H/Pd=0.607, 격자상수 0.4025nm)이 된는 것12)이 알려져 있다. Fig.6에 전해전과 전해72시간후의 X선 회절그래프를 나타내었다. 전해에 의한 수소저장비가 증가하여 회절피크가 왼쪽으로 이동에 하였으며, 이는 Brag의 법칙13)14)에 따라서 격자간격이 증가함을 의미한다.

Fig.7는 H/Pd에 대한 격자상수의 변화를 나타낸다. X선 회절에 의해서 얻은 회절 파형으로부터 구한 격자상수를 보여준다13)14). 격자상수는 H/Pd 약0.5까지 급격하게 증가한 후에 일정한 값을 갖는다. 구해진 $\beta$상의 격자상수는0.4024nm로써, 이는 Lewis의 결과인 0.4025nm12)와 거의 일치한다. 또한 Fig.7로부터 알 수 있듯이 조직이 $\beta$상이 되면 한 방향에 대해 약3.5%의 격자팽창이 발생하고, 이를 체적으로 환산하면 약10.8%정도 증가하게 되는 것을 알 수 있다. 격자상수가 H/Pd 0.5까지 급속하게 커지고, 이후에 일정한 값을 갖는 이유는, X선 회절이 시험편의 표면에 관한 격자상수를 구하는 측정법이기 때문이다.

Fig.8는 체적팽창률과 전해시간과의 관계로써, 약 15%의 체적팽창이 발생한다. 이것

은 $\beta$상에 의한 체적팽창 예상치 10.8%보다 크다. 수소를 방출시킨 후에 약5%정도의 잔류체적팽창이 남으며, 수소방출전과 약10%의 차를 보인다.

Fig.9은 전해시간 30분, 1시간에 관한 Pd 시험편의 B단면에서 $\alpha$상과 $\beta$상의 분포를 보여주고 있다. 전해시간의 증가에 따라서 표면으로부터 내부로 균일한 크기로 $\beta$상이 성장하여, 전해시간 1시간에서는 시험편 두께의 2/3정도까지 $\beta$상이 성장하고 있다. 그리고 전해 2시간 이후에는 시험편 전체가 $\beta$상이 된다. 즉 시험편의 거시적인 변형은 이 $\beta$상의 성장에 기인하고 있다고 생각할 수 있다.

Fig.10은 전해시간의 경과에 따른 Pd시험편 B, C단면에서의 변형을 모식적으로 나타내었다. 상은 표면으로부터 일정 두께로 발달을 시작하며, 모서리부는 2방향으로부터의 $\beta$상이 발달하기 때문에, 전해1시간에서는 아령과 유사한 형상이 된다. 이때 판재중앙부에 잔류한 $\alpha$상과, 상하부에 격자상수가 큰 $\beta$상이 공존하는 것에 의해서, 인장응력이 발생되며, 이 응력의 이완(relaxation)을 위하여 두께방향으로 변형을 시작하며, 전해2시간 이후에는 항아리와 유사한 형상이 된다. 한편, $\alpha$상이 판재의 중앙부에 길이, 폭방향으로 길게 분포하고, 이것이 인장변형에 대하여 구속으로써 작용하기 때문에 길이 및 폭 방향으로의 변형이 억제되어지며, Fig.5에서 알 수 있듯이 전해시간 2시간이후에 경우에 수소저장-방출후의 차가 격자팽창률 3.5%보다 작은 약2.5%정도이며, 길이 L, 폭W방향으로 변형구속 때문에 의해 변형이 억제되어지는 것으로 생각할 수 있다. 즉 두께방향으로의 팽창률이 길이와 폭 방향으로의 팽창률에 비해서 약6배정도의 크기를 나타내는 이유라고 생각할 수 있다.

한편, Fig.6의 전해시간 0시간 및 72시간의 시험편에 대한 X선 회절결과에 Holl의 방법13)14)을 적용하여 잔류변형을 구한 결과, 압연가공재인 시험편은 압축변형이 0.090의 초기잔류변형을 포함하고 있으며, 72시간전해 후, β상화에 의해서 초기변형이 0.032로 감소한다는 것을 알 수가 있었다. 박판형의 Pd에서는 β상화에서의 격자팽창이 일어나는 과정에서 두께방향으로 커다란 인장응력이 발생하기 때문에 압축형태의 초기 잔류변형이 이완 되어지는 경향이 있다. 그러나 이러한 변형은 소성변형이기 때문에 완전하게 이완이 되지는 않는 것으로 추정된다.

## 4. 검토

X선 회절 결과로부터 $\beta$상화에 의해 격자상수의 팽창률이 약3.5%이고, 이에 의한 체적팽창률은 10.8%로 추정할 수 있다. 이 결과에 비해 Fig.5에서 알 수 있듯이 두께T방향으로는 L, W방향과 다르게, 수소방출에 의해서 5%가 해방되고 약7%의 잔류변형이 발생했다. 즉 T방향으로는 탄성변형이외에 소성변형을 동반하는 것이 명백하게 된다. 또한 Fig.8에서는 수소방출에 의해서 10%정도가 해방되고 약5%의 잔류변형이 잔류하며, 미소균열, 보이드, 전위 등의 결함에 의한 것으로 생각할 수 있다. 이와 같이 소성에 의한 잔류변형은 Fig.11의 1회 수소저장-방출을 한 후에 시험편의 표면A와 A면 방향으로의 단면에 대한 2500배 관찰 사진에서 알 수 있듯이, 시험편의 내부-외부에서 수소저장-방출에 의하여 소성변형이 발생된 것을 알 수가 있다. 소성변형으로써는 미세크랙(Micro Ceack), 보이드(Void), 블리스터(Blister), 미끄럼선(Slip line)가 밀집 되어있는 것을 알 수 있다.

이와 같이 1회의 수소저장-방출과정에서, 2상의 공존으로 인하여 소성변형의 발생과, 이것이 반복되는 과정에 의해서 축척이 되어 파괴, 손상으로 발달되는 것이라고 생각할 수 있다.

## 5. 결론

압연가공 팔라듐판재를 사용하여, 전기화학적 방법에 의해서 수소를 저장 시켜서, 시험편의 변형을 검토했다. 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

(1) 압연가공재의 수소저장비와 재료의 변형은 비례적으로 증가하며, 판재의 두께방향의 팽창률이 길이와 폭 방향으로의 팽창률 보다 매우 큰 것을 알 수가 있다.

(2) 1회의 수소저장-방출에 의해서, 재료 중에 미세균열, 보이드, 블리스터, 미끄럼이 고밀도로 발생하는 것을 알 수가 있다.

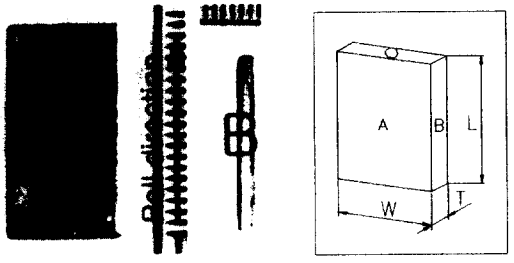
(3) 시험편의 변형은 $\alpha-\beta$상의 공존에 따라서 소성변형이 발생하는 것으로 생각할 수 있다.

## 후 기

본 연구는 2001년도 금오공과대학교 기계공학부 BK21사업지원에 의해 수행되었습니다.

## 참고문헌

1) K. Yamakawa : J. Soc. Mat. Sci., Japan, 25(1981), 1110.
2) S. Sonodo, S. Kurota, T.Mitui : J. Soc. Mat. Sci., Japan, 36(1982), 495.
3) O. Siro, S. Azano :J. Japan Inst. Metals, 58(1994), 1008.
4) H. Habaki, Y. Hayasi : J. Japan Inst. Metals, 49(1985), 327.
5) N. Ogino, M. Nagahama, A. Yamata: J. Japan Inst. Metals, 52(1988), 395.
6) T. Kabudomori, N. Ohnishi : Materia Japan, 36(1997), 4, 298.
7) H. Uenaka, Y. Shita, K. Kumashiro : Materia Japan, 36(1997), 104.
8) H. Miyamura, T. Sakai, N. Kuriyama, H. Nakayama, I. Uehara : BOUNDARY, 34(1994.11).
9) H. Miyamura, T. Sakai : Materia Japan, 34(1995), 189.
10) T. Goterazawa, K. Naita, R. Nagata, I. Yamata : J. Soc. Mat. Sci., Japan, 34(1985), 1057.
11) Y. Sakai, Y. Watanabe, K. Ohta, N. Kamiya, K. Mori : J. Soc. Mat. Sci., Japan, 46(1997), 532.
12) F. A. Lewis : "The Palladium Hydrogen System", Academic Press(1967).
13) M. M. Woolfson : "An Introduction to X-Ray Crystallography", Cambridge(1996).
14) B. D. Cullity, S. R. Stock : "Elements of X-Ray Diffraction", PrenticeHall(2001).




(a)Photograph (b)Schematic model

Fig. 1 Test specimen.

(a) Section A (b) Section B

Fig. 2 Morphologies of the rolled plate specimen.

Table 1. Grain size of the rolled Pd plate specimen by using of linearl analysis.

(Unit: μm)

| Surface | $G_L$ | $G_T$ or $G_W$ |
|---|---|---|
| A | 275 | 135 |
| B | 297 | 63 |

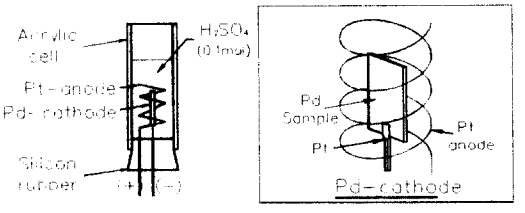



Fig. 3 Hydrogen absorption apparatus.

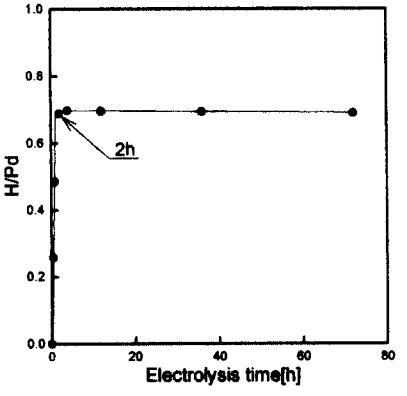



Fig. 4 Dependence of hydrogen absorption ratio of the rolled Pd plates on electrolysis time.

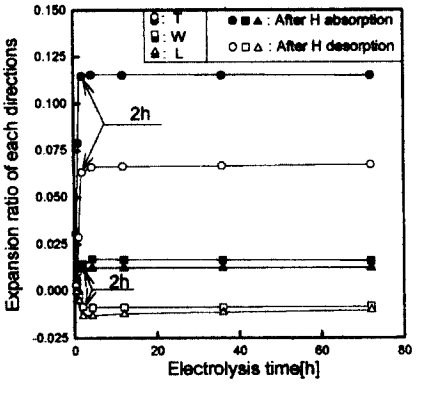
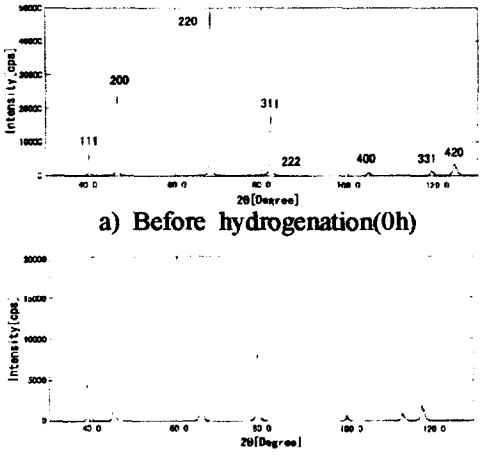



Fig. 5 Expansion ratio for each directions of the rolled Pd plate on electrolysis time.




a) Before hydrogenation(0h)

b) After hydrogenation(72h)

Fig. 6 RXD patterns for the Pd plates before and after hydrogenation..

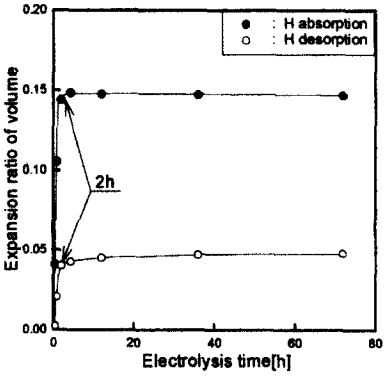



Fig. 8 Macroscopic volume expansion ratio of of the Pd plate on electroysis time.

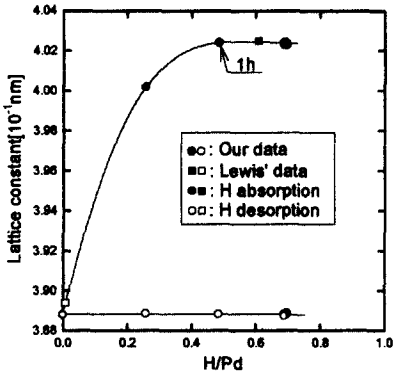



Fig. 7 Variation of lattice constants of the Pd plate after hydrogen absorption and desorption.

(a) 0.5h (b) 1h

Fig. 9 Section morphologies of the hydrogenated Pd plate depending on the electrolysis time.

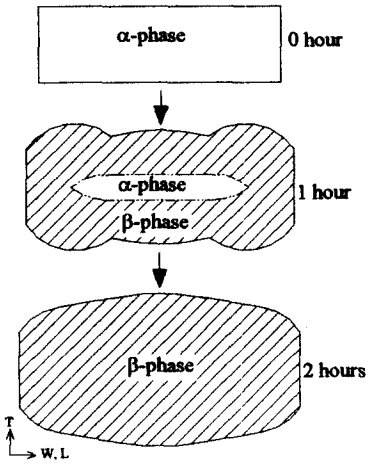
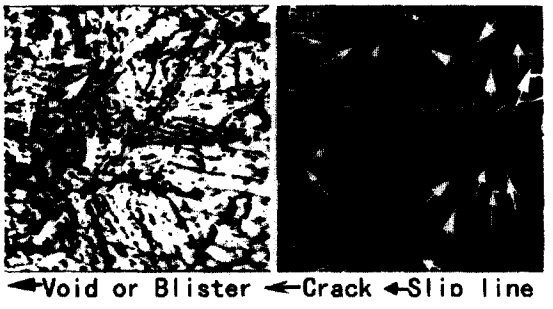



Fig. 10 Schematic illustration for deformation of the Pd plate during hydrogen absorption.




(a) Surface A (b) Section A

Fig. 11 Surface and section photographs of the Pd plate after hydrogen desorption.