

## Pd 코팅된 Zr기 비정질 합금의 수소취성 및 표면특성

석 송\*, 이덕영\*, 김기배\*<sup>†</sup>

\*한국과학기술연구원 기능금속연구센터

## Hydrogen Embrittlement and Surface Properties of Pd-coated Zr-based Amorphous Alloys

SONG SEOK\*, DOCK-YOUNG LEE\*, KI-BAE KIM\*<sup>†</sup>

\*Advanced Functional Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology(KIST), P.O. BOX 131, Cheongnyang, Seoul 130-650, Korea

### ABSTRACT

Zr<sub>30</sub>-Ni<sub>27</sub>-Nb<sub>18</sub>-Co<sub>5</sub> amorphous alloys ribbon was prepared by a single-roller melt-spinning technique. In order to improve the hydrogen kinetics Pd-coating were carried out on each side of the amorphous ribbon. Pd prevents oxidation of Zr and catalyses the dissociation of molecular hydrogen to atomic hydrogen. In this work, the hydrogen embrittlement and surface properties on Zr-based amorphous alloys were investigated. The Zr-based amorphous alloys were characterized by X-ray diffractometry(XRD) and differential scanning calorimetry(DSC). The morphology of surface and roughness was observed by using scanning electron microscopy(SEM) and atomic force microscopy (AFM). A lattice parameter of both Pd and Zr-based amorphous alloy was increased after hydrogen permeation at 473 K. After hydrogen permeation at 473 K, some cracks were observed on the surface of Pd, which was the cause for the hydrogen embrittlement. The crystallization temperature of Zr-based amorphous alloy was decreased due to the permeated hydrogen.

**KEY WORDS** : amorphous alloys(비정질재료), melt-spinning(멜트스피닝), metal membrane(금속분리막), hydrogen embrittlement(수소취성)

### 1. 서 론

오늘날 주된 에너지원으로 사용하고 있는 화석

연료가 점차 고갈되고, 지구온난화 등의 환경문제로 인해 대체에너지 개발이 시급한 실정이다. 뿐만 아니라 온실가스가 발생하지 않는 친환경 에너지 개발이 향후 대안으로 떠오르면서 바이오, 수소, 태양에너지 등 대체에너지 개발에 중점을 두고 있

<sup>†</sup>Corresponding author : kibaekim@kist.re.kr

다. 특히 수소는 연소 시 극소량의 NO<sub>x</sub>를 제외하고 공해물질이 생성되지 않으므로 화석에너지가 갖고 있는 환경오염문제를 해결할 수 있어 궁극적인 대안으로 각광받고 있다.

이러한 수소에너지는 크게 제조, 이용 및 저장 분야로 응용이 가능하다. 수소를 제조하는 기술은 물로부터 수소를 제조하는 방법<sup>1)</sup>과 화석연료로부터 수소를 제조하는 방법<sup>2)</sup>이 있다. 특히, 화석연료로 수소를 제조하는 방법 가운데 합성가스는 코크스, 석탄 등 고체연료를 사용하는 수성가스법, 천연가스나 석유가스(메탄, 에탄, 프로판, 부탄 등)를 원료로 수증기개질을 이용하는 방법 등이 공업적으로 널리 사용되고 있다<sup>3)</sup>.

일반적으로 고순도 수소를 얻는 방법으로는 흡착법, 불순물을 초저온에서 흡착·제거하는 심냉분리법, 활성탄, 분리막(membrane)에 의한 분리정제법 등이 있다<sup>4)</sup>. 그 중 수소분리 정제기술로 가장 잘 알려진 압력스윙흡착법(PSA)<sup>5)</sup>은 고온사용이 불가능하고, 기체 분리막 공정은 수소선택도가 떨어진다 단점을 가지고 있다.

한편, 금속 분리막은 수소 확산기구를 통해 수소분리정제를 실시하므로 고온고압인 석탄합성가스 적용시 수소생산속도가 높고, 고순도 수소 선택성이 우수하다. 그러나 기존에 개발된 팔라듐계 금속 분리막은 가정용이나 이동용, 연료전지 개발 장치에 적용시 고압이 요구되고, 고가인 문제로 실용화에 많은 어려움이 있다. 이를 위해 팔라듐과 유사한 수소 투과율을 보이는 비정질 재료를 이용하는 방법이 있다. Zr, Ni, Cu, Al 등의 저가 원소로부터 제조가 가능하고 우수한 강도 특성과 free volume 등의 장점이 있지만, 수소 취성에 대한 문제점은 아직 해결되지 않고 있다<sup>6,7)</sup>.

본 연구에서는 팔라듐 박막화를 한 후, 수소 투과를 측정하였으나 균열의 발생으로 투과도 값은 산출하지 못하였다. 따라서 수소 투과 후 균열이 발생한 시편의 상분석과 표면분석을 통해 수소 취성을 해석하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

Zr(99.9%), Ni(99.9%), Nb(99.9%), Co(99.9%)의 원소들을 비정질 합금 조성(Zr<sub>50</sub>-Ni<sub>27</sub>-Nb<sub>18</sub>-Co<sub>5</sub>)에 준하여 약 30 g으로 정량화한 후, Cu몰드를 사용하여 고순도 Ar분위기에서 아크 용해하였다. 이때, 합금 성분의 균질화와 편석제거를 위해 5회 이상 반복 용해를 실시하였다. 본 연구에서 요구되는 리본을 제조하기 위해 자체 제작한 석영관에 적당한 크기의 모합금을 잘라 넣고 약 10<sup>-5</sup>~10<sup>-6</sup> torr 정도의 진공을 유지한 후, 고주파 유도가열에 의해 용해하였다. 용탕을 약 40 m/s로 회전하고 있는 Cu롤 표면에 분출시켜 두께 약 40 μm, 폭이 15 mm인 리본 형태로 제조하였다.

제조된 리본의 수소투과 실험을 위해 DC-마그네트론 스퍼터링을 사용하여 팔라듐 코팅을 실시하였다. 이 때, DC power는 100 W로 인가하였고 2×10<sup>-7</sup> Torr의 고진공 상태로 만든 후, 아르곤 분위기에서 약 150 nm의 두께로 코팅하였다.

팔라듐 코팅 전후와 수소화처리 후의 상분석을 위해 XRD(Bruker, D8 advance)를 측정하였다. 표면의 형상 및 조도를 관찰하기 위해 FE-SEM(Hitachi, S-48000)과 AFM(PSIA, XE-100)를 사용하였다. DSC(Perkin-elmer)을 통해 비정질 합금의 상변화 온도 및 열역학적 특성을 알아보았다. 99.9999%의 고순도 아르곤 분위기에서 0.67 K/min로 973 K까지 승온하였다.

## 3. 이론 및 결과

### 3.1 수소투과 이론

수소 원자는 팔라듐에서의 높은 용해도와 이동도로 인해 치밀한 막의 표면을 통해 화학적 흡착, 확산, 탈착이 연속적으로 일어나므로 선택적 분리가 뛰어나고, 팔라듐 계의 막 촉매들은 수소에 대하여 고 선택적이기 때문에 탈수소반응, 탈수소산화반응, 수소화 반응, 수증기 개질반응에 사용되고 있다. 수소 투과는 Fig. 1에 나타난 것처럼 기체 투과 거동은 일반적으로 용해 확산 메카니즘(solution-diffusion mechanism)으로 해석 할 수

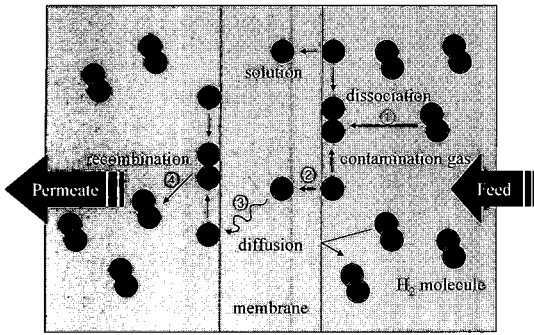


Fig. 1 Permeation mechanism of dense metallic membrane (solution-diffusion model)

있다. 용해 확산 메카니즘은 막 양쪽에 일정한 압력차로 막이 기체로 접해 있을 때, 고압 측의 기체는 막 표면에서 해리되어 막 내부로 확산되어 들어간 다음 저압측 막 표면에서 탈착되어 정상류가 생기는 것으로 다음과 같이 다섯 단계로 나눌 수 있다.

- (1) 고압측 막 표면에서 기체의 흡착
- (2) 고압측 막 표면에서 막내부로 기체 용해
- (3) 막내에서의 기체의 확산
- (4) 저압측 막 표면에서 용해로부터 기체 이탈
- (5) 저압측 막 표면에서의 기체의 탈착

팔라듐과 같은 금속막에서의 수소 투과는 용해 확산 메카니즘이 적용되며 그림에서 보는 바와 같이 기체가 이온 또는 원자 형태로 분해되어 이동하기 때문에 다른 기체는 금속막을 투과하지 못하게 된다. 즉 수소 분자는 팔라듐 표면에서 흡착되어 해리되고, 프로톤(H+)과 전자(e-)로 전리해서 팔라듐 내를 확산한다. 막의 저압측에서는 프로톤이 각각의 금속으로부터 전자를 받아들여 흡착 수소 원자로 되고 원자는 분자로서 탈착된다. 따라서 팔라듐 합금막에서는 수소 기체만이 투과할 수 있으므로 무한대의 선택도를 갖게 되며 질소 기체와 같은 일반 기체는 단지 편향을 통해서만 투과할 수 있게 된다<sup>8)</sup>.

### 3.2 결과 및 고찰

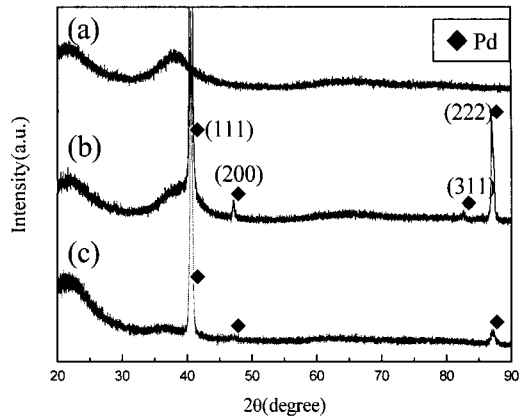


Fig. 2 XRD patterns of (a) melt-spun ribbon (b) before and (c) after hydrogen permeation of amorphous alloy(Pd-coated)

Fig. 2는 as-ribbon 상태와 수소 투과 전후의 XRD 결과이다. (a)는 정확한 회절 피크가 없는 전형적인 비정질 형태의 halo를 나타내었다. 수소 흡착을 빠르게 하기 위한 활성화처리의 한 방법으로 팔라듐을 양면으로 코팅하여 수소 투과를 실시하였다. 수소 투과 전후 모두 팔라듐 피크가 검출되어 실험조건에 맞는 적절한 코팅이 이루어졌다고 판단되었다. (c)는 473 K에서 수소압 0.2 MPa의 조건으로 수소 투과 한 후의 XRD 패턴이다. (a)의 halo 피크(약 38°)가 (c)에서 저각(약 36°)으로 이동한 것으로 나타났다. 이는 재료 내에 수소의 침입으로 비정질 재료가 팽창하여 나타난 것으로 설명할 수 있다<sup>9)</sup>.

한편, 팔라듐의 격자팽창 여부를 확인하기 위해 수소 투과 전후 팔라듐의 격자상수를 계산하여 비

Table 1 Lattice parameter of before and after hydrogen permeation(Å)

plane index	before permeation	after permeation
(111)	3.8465	3.8477
(200)	3.8528	3.8724
(222)	3.1653	3.1840
a <sub>0</sub>	3.1704	3.1901

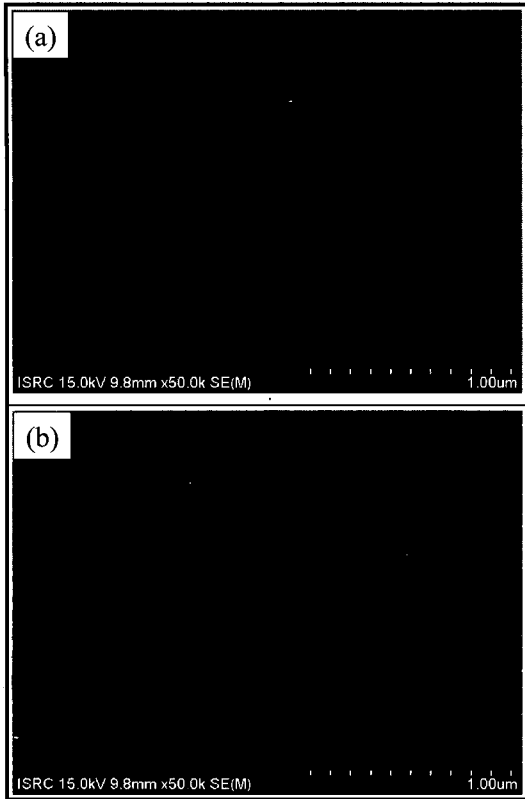


Fig. 3 SEM micrograph of Pd-coated Zr<sub>30</sub>-Ni<sub>27</sub>-Nb<sub>18</sub>-Co<sub>5</sub>, (a) before and (b) after hydrogen permeation at 473 K under 0.2 MPa hydrogen

교해 보았다. 입방정계에 속하는 결정에서는, (hkl) 면의 면간격  $d_{hkl}$ 과 격자상수  $a$  사이에 다음과 같은 관계가 있다.

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (1)$$

팔라듐은 상온에서 FCC구조를 가지고 있어 위의 식을 만족할 수 있다. Table 1에 팔라듐의 (111), (200), (222)면의 격자상수 값을 나타내었다. 수소 투과 후 모든 면에서 격자상수가 증가하는 경향을 볼 수 있었다.

격자상수를 측정하는 과정은 간접적이기는 하지만 높은 정밀도를 비교적 용이하게 얻을 수 있다. 입방정인 물질의 격자상수  $a$ 는 어떠한 격자면

Table 2 Average of surface roughness(Ra) on Pd coating(nm)

	average surface	wire surface
before	131.99	51.36
after	76.90	27.91

의 면간거리  $d$ 와도 직접 비례한다. 만일 이면에 대한 Bragg 각  $\theta$ 를 측정한다면 Bragg 법칙을 이용하여  $d$ 를 결정할 수 있고, 일단  $d$ 를 알게 되면  $a$ 를 계산할 수 있다. 격자상수의 정확한 측정법은 그림에서 외삽하는 방법에 따라서 부분적으로 달라진다.

따라서 그 정밀도는 우발적 오차에 의해서 산란되어 있는 측정치인 각 점을 지나도록 갖는 직선의 정확성에 따라서 달라지므로 측정점에 가장 적당한 직선을 그을 수 있도록 하는 최소자승법에 의해 계산되었다<sup>10)</sup>. 이때, 팔라듐이 입방구조를 갖기 때문에 외삽함수는  $\cos^2\theta$ 를 선택하였다.

외삽함수에 따른 수소투과 전과 후의 격자상수 값은 각각 3.1704, 3.1901 Å으로 나타났다. 그 결과, 수소투과 후의 격자상수가 증가하는 것을 입증해 주었고, 이로 인해 팔라듐의 격자팽창이 발생한 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 수소 투과 전후의 표면형상을 나타낸 결과이다. 수소 투과 전의 표면은 팔라듐 입자들로 결합 없이 팔라듐 층을 형성하는 것을 보여주고 있다. 그러나 수소 투과 후, 팔라듐 결정립 성장과 더불어 결정립계에서 균열이 발생된 것을 볼 수 있었다. 수소 투과 후, 시편이 연성 없이 파괴된 것으로 보아 팔라듐 결정립의 팽창으로 인한 균열의 발생으로 시편이 파괴되는 것으로 판단된다.

한편, 팔라듐 코팅된 Zr기 비정질 합금의 균열 발생이 팔라듐의 영향인지 Zr기 비정질 합금 자체의 문제인지 알아보기 위해, 팔라듐을 코팅하지 않은 as상태의 Zr기 비정질 합금을 팔라듐 코팅된 것과 동일한 조건(473 K, 0.2 MPa H<sub>2</sub>)에서 열처리를 실시하였다. 그 결과, Zr기 비정질 합금에서는 균열이 발생하지 않는 것을 확인하였다. 따라서 팔

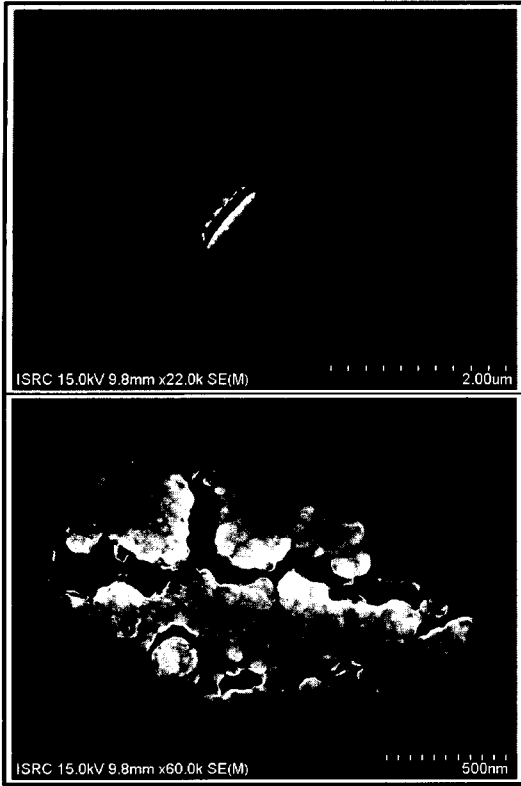


Fig. 4 SEM micrograph of crack area for hydrogen permeation at 473 K under 0.2 MPa hydrogen

라듬의 영향으로 균열이 발생한 것으로 예측할 수 있다.

수소로 인해 나타나는 재료의 취성현상은 수소가 재료 내에 침투하여 재료의 연성이 저하되고 소성변형 없이 파괴되는 현상을 말한다. 수소취성이 발생할 때 재료 내에 용해되어 있는 수소원자가 재료에 내부응력이나 외부응력이 가해지면 응력이 높은 곳, 즉 균열근처의 삼축응력장으로 확산하여 삼축응력장 내의 수소농도가 커지고, 또한 균열이 불연속적으로 성장한다고 보고된 바 있다<sup>11)</sup>.

수소 해리를 빠르게 하기 위한 방안으로 팔라듐 코팅을 실시하였으나, 팔라듐 결정립의 과도한 성장으로 인한 균열의 발생으로 Zr기 비정질 합금이 파괴되는 결과를 초래하였다. 이는 팔라듐 원자가 수소 원자를 흡수하는 과정에서, 팔라듐 표면에 수소 원자가 해리하여 분자상태로 내부에 침입하였

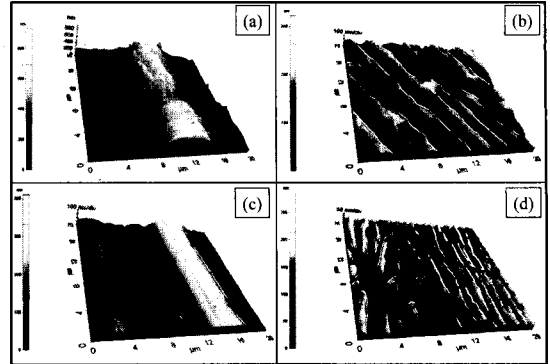


Fig. 5 AFM image of Pd-coated Zr-based amorphous alloy (a) free surface, (b) wheel surface before coating and (c) free surface, (d) wheel surface after Pd coating

다. 그러나 수소를 받아들일 수 있는 공간이 한정되어 있기 때문에, 수소 원자가 침입할 수 있는 공간이 부족하여 격자 팽창이 발생한 것으로 설명할 수 있다.

Fig. 4는 473 K에서 0.2 MPa의 조건으로 수소 투과한 시편의 균열 부분을 관찰한 것이다. 균열이 발생하면 거시적인 소성변형 없이 매우 빠른 속도로 전파하여 일어나는 취성파괴를 보여주고 있다. 이러한 취성파괴는 Griffith 이론으로 설명할 수 있다. Griffith 이론에서는 첫째, 모든 재료에는 고유의 미세한 균열이 존재하고 파괴는 미세한 균열

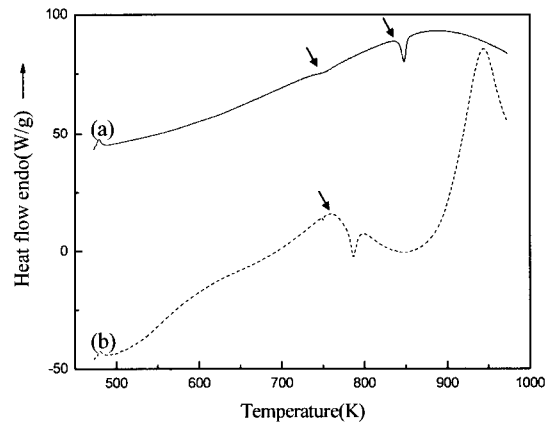


Fig. 6 DSC curves of Pd-coated Zr-based amorphous alloy (a) before hydrogen permeation(Pd-coated) and (b) after hydrogen permeation(Pd-coated)

을 기점으로 발생한다고 설명하고 있다. 둘째, 파괴가 일어나는 조건을 균열의 확대 또는 성장에 의해 해방되는 탄성변형에너지와 표면 형성에 소비되는 표면에너지와의 대소 관계에 의해 결정된다고 설명하고 있다<sup>12)</sup>. 향후 전산모사기법을 접목시켜 수소 취성에 대한 연구를 진행할 계획이다.

Fig. 5는 팔라듐 코팅 전과 후의 AFM 사진이다. 리본 제조 시 구리 휠의 사용으로 접촉면(wheel surface)과 반대면(free surface)의 조도 차이가 나타났다. 팔라듐 코팅 전의 표면 조도는 매우 거칠게 나타났지만, 코팅 후는 감소한 것으로 나타났다. 스퍼터링 공정을 진행하는 동안, 표면의 산화를 제거하기 위한 RIE(reactive ion etching) 처리를 실시함으로써 표면의 산화제거 효과로 표면 조도가 감소한 것으로 판단된다.

일반적으로 표면 조도는 비표면적과 깊은 관계가 있다. 비표면적이 크면 반응속도가 향상됨으로, 수소 투과에 영향을 미치게 된다. 이에 따라 비표면적의 제어도 중요한 요소로 작용할 것이라 판단된다.

Fig. 6은 수소 투과 전과 후의 DSC 분석 결과이다. 투과 전의 곡선에서는 두 개의 발열피크, 즉 결정화 온도  $T_{X1}$ ,  $T_{X2}$ 가 각각 743.3 K, 837 K에서 나타나는 것으로 확인되었다. 수소 투과 후의 DSC 곡선에서 비정질 합금의 결정화 온도가 하나로 나타났고, 873 K에서 763 K으로 약 110 K 감소한 것으로 나타났다.

일반적으로 수소가 흡수된 비정질 합금에서는 수소의 흡수로 인하여 열적 안정성이 감소하므로 결정화 온도가 낮게 나타나는 것으로 알려져 있다. 수소 투과 후, 발열 피크 곡선의 면적이 넓게 나타나는 것은 탈수소화량을 나타내므로, 흡수된 수소의 양이 많다는 것을 의미한다. 따라서 비정질 합금이 수소를 흡수하여 결정화 온도가 감소한 것을 확인할 수 있다.

#### 4. 결 론

수소 투과 후 균열이 발생한 시편의 상분석과

표면분석을 통해 수소 취성을 해석하고자 하였다.

- 1) 수소 투과 후, XRD 분석으로 비정질 재료내의 수소 침입으로 인한 격자 팽창이 발생하였고, 팔라듐 또한 격자 팽창 일어난 것을 확인하였다.
- 2) SEM 형상 분석 결과, 팔라듐 원자내의 수소원자 침입으로 팔라듐 결정립이 성장하는 것을 볼 수 있었다. 이에 따라 결정립 내부에 균열이 발생하였고, 파괴가 일어나는 것을 알 수 있었다.
- 3) 수소 투과 전과 후의 DSC 분석 결과, 비정질 합금이 수소를 흡수하여 결정화 온도가 감소한 것으로 나타났다.

#### 후 기

본 연구는 산업자원부 산하 에너지관리공단의 신재생에너지 센터의 지원으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) P. Millet, F. Andolfatto and R. Durand : "Design and performance of a solid polymer electrolyte water electrolyzer", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 21, 1996, pp. 87-93.
- 2) W. Balthasar : "Hydrogen production and technology : today, tomorrow and beyond", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 9, 1984, pp. 649-668.
- 3) T. C. Huang, M. C. Wie, H. I. Chen : "Permeation of hydrogen through palladium/alumina composite membrane", Sep. Sci. Technol. Vol. 36, 2001, pp.199-200.
- 4) A. Yokozeki, M. B. Shiflett : "Hydrogen purification using room-temperature ionic liquids", Applied Energy Vol. 84, 2007, pp. 351-361.
- 5) Xianshe Feng, Chuen Y. Pan, John Ivory, Dave Ghosh : "Integrated membrane/absorption process for gas separation", Chemical

- Engineering Science, Vol. 53, 1998, pp. 1689-1698.
- 6) M. D Dolan, N. C. Dave, A. Y. Ilyushechkin, L. D. Morpeth, K G. McLennan : "Composition and operation of hydrogen-selective amorphous alloy membranes", Journal of Membrane Sci., Vol. 285, 2006, pp. 30-55.
- 7) Fernano Roa, J. Douglas Way, Rebert L. McCormick, Stephen N. Paglieri "Preparation and Characterization of Pd-Cu composite membranes for hydrogen separation", Chemical Engineering Journal, Vol. 93, 2003, pp. 11-22.
- 8) T. L. Ward, T. Dao : "Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes", J. Membr. Sci. Vol. 153, 1999, pp. 211-213.
- 9) S. Jayalakshmi, S. O. Park, K. B. kim, E. Fleury, D. H. Kim : "Studies on hydrogen embrittlement in Zr- and Ni-based amorphous alloys", Materials Science and Engineering A, Vol. 449-451, 2007, pp. 920-923.
- 10) 한봉희, "X선회절", 반도출판사, 1990.
- 11) Su-Woo Nam : "Hydrogen Embrittlement of Metals", Journal of the Korean Institute of Metals, Vol. 19, No. 11, 1981, pp. 45-47.
- 12) 이동영, "재료강도학", 문운당, 2004.