

## 팔라듐에 관한 수소저장과 팽창거동에 관한 수치해석

김 세웅\*, 황 철민\*\*, 장태익\*\*\*, 정 영관\*<sup>†</sup>

\*국립금오공과대학교 기계공학부  
\*\*국립금오공과대학교 기계공학부 대학원  
\*\*\*세명대학교 건축설비시스템공학과

## Numerical Study on Hydrogen Absorption and Expansion Behavior on Palladium

S. W. Kim\*, C. M. Hwang\*\*, T. I. Jang\*\*\*, Y. G. Jung\*<sup>†</sup>

\*School of Mechanical Engineering, Kumoh National University of Technology  
\*\*Grad. School of Mechanical Engineering, Kumoh National Univ.,  
1 Yangho-dong Gumi-si Kyongbuk 730-701, Korea  
\*\*\*Dept. of Building Equipment System Engineering, Semyung Univ.  
San 21-1 Sinwol-dong Jecheon-si Chungbuk 390-711, Korea

### ABSTRACT

In order to calculate the relation between the hydrogen and the hydrogen absorption metals in the atomic level, Embedded Atom Method(EAM) is recommended. In this study, we had constructed the EAM programs from constitutive formulas and parameters of the hydrogen and palladium for the purpose of predicting the expansion behavior on hydrogen absorbing in the geometric shape of hydrogen absorption metals, as palladium bars and plates. And the EAM analyses data were compared with the experiment data by using electrochemical method. As results, it is note that the expansion rate in thickness of the palladium plate model by EAM analyses is about 4 times larger than width and length, be similar to experiment results. Also, in the microscopic and macroscopic level the expansion behavior through EAM analyses show good agreement with experiment data.

**KEY WORDS** : Embedded Atom Method (EAM), palladium(팔라듐), hydrogen(수소), hydride(수소 화물), density function theory(밀도범위함수론), energy minimization method(에너지 최소화법), electrochemical method(전기 화학적 방법), expansion rate(팽창률)

### Nomenclature

E : energy

F : Embedding energy

$\Phi$  : pair interaction

R : distance

$\rho$  : electron density

Z : effective charge

<sup>†</sup>Corresponding author : jyng\_kr@kumoh.ac.kr

**Subscripts**

N : total number of atoms  
 i, j : atom number  
 tot : total

**1. 서 론**

최근, 대체 청정에너지(Alternative clean energy) 원인 수소에너지를 안전하게 저장하기 위한 연구의 일환으로 고압수소저장탱크, 금속수소화물 수소저장탱크 등에 관한 개발계획이 구체화 되고 있다<sup>1)</sup>.

수소화물(Hydride) 형태로 금속의 단위격자 내의 수소저장좌(Hydrogen site)에 수소를 대량으로 안전하게 저장하기 위해 필요한 다양한 종류의 수소저장합금(Hydrogen absorption alloys)의 개발이 활발하게 진행되고 있다<sup>2)</sup>. 이러한 수소저장합금에 수소의 저장 및 방출에 따른 금속의 변형<sup>3)</sup>, 파괴, 미분화 그리고 수소저장열화 등이 일어나는 구체적인 원인은 아직 밝혀지지 않고 있으나, 그 근본적인 원인은 수소원자와 금속원자 사이의 관계로써 원자-분자수준의 연구가 필수적이다.

다양한 구조 및 기능성 금속재료의 연구에도, 종래의 실험적인 방법 이외에, 원자-분자수준의 수치해석 등 각종 수치해석 연구가 진행되고 있다<sup>4-6)</sup>. 원자-분자들 사이의 에너지 관계를 예측하는 방법에는 원자 간 상호작용을 경험적으로 구성한 포텐셜을 이용하는 계산방법과, 양자화학적 계산방법이 있다. 전자의 경우 이론적 근거는 없으나 계산정도를 유지하기가 용이하며, 후자의 경우 이론적인 배경에서 출발하나 원자 간 상호작용이 전자밀도의 분포로 기술되어 원자수가 증가할수록 계산정도를 유지하기가 매우 어렵다.

이론적인 뒷받침과 함께 계산정도를 유지하기 위해 개발된 분자동력학적인 방법이 Embedded Atom Method<sup>7)</sup>(이하EAM)이다. EAM은 밀도 범함수론(Density functional theory)<sup>4,8)</sup>을 근간으로 금속계의 총에너지의 계 금속의 파괴, 표면현상, 결정립의 구조, 그리고 수소와의 상호작용 등을 계

산할 수가 있으며, 금속에서 수소에 의한 다양한 현상의 해석이 가능한 수치해석법으로 연구되고 있다<sup>7-12)</sup>.

본 연구에서는 금속에 수소의 저장에 따른 변형 거동을 해석하기 위한 연구의 일환으로, 팔라듐과 수소에 관한 EAM구성방정식 및 구성방정식의 인자들을 사용하여 개발된 EAM프로그램을 이용하여 팔라듐 관재와 봉재 수치해석모델에 수소저장에 따른 변형거동에 관한 수치해석을 수행한 후에, 전기화학적 방법으로 수소가 저장된 팔라듐 관재와 봉재의 시험편의 실험결과와 비교하여 본다.

**2. 수치해석 및 실험**

**2.1 EAM 프로그램 구성 및 수치해석**

본 절에서는 EAM은 밀도범함수 근사에 의한 이론으로부터 유도되어 어느 정도 물리적인 의미를 가지면서, 효율적이고, 정확하게 다원자계의 에너지를 계산 가능한 방법으로 알려져 있는 EAM에 관한 연구논문들로부터 팔라듐 및 수소에 관한 EAM구성식, 인자들 그리고 프로그램에 관하여 간략히 설명한다.

금속계에 대한 총에너지 식<sup>10,11)</sup>은 2체상호작용 에너지 항 이외에 금속모재의 원자들 사이에 원자를 삽입하기 위해 필요한 임베딩에너지 항으로 구성되며, 식 (1)과 같다.

$$E_{tot} = \sum_{i \neq j}^N F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{i \neq j}^N \phi_{ij}(R_{ij}) \quad (1)$$

여기서 N은 구성된 원자의 총 개수, i와 j는 원자의 번호,  $R_{ij}$ 는 원자와 j사이의 거리이며,  $\rho_{h,i}$ 는 i번의 원자를 제외한 주위원자에 의한 전자밀도이고 그리고  $F_i$ 는 전자밀도가  $\rho_{h,i}$ 인 위치에 원자를 삽입하는데 필요한 임베딩에너지(Embedding energy) 항이다.  $\phi_{ij}$ 는 거리  $R_{ij}$ 만큼 떨어져 있는 원자간의 2체상호작용(Pair Interaction)포텐셜이다.

2체상호작용에너지항<sup>11,13)</sup>은 유효전하(Effective

charge)의 기하학적 평균으로 적용되며, 식 (2)와 같다.

$$\phi_{ij}(R) = \frac{Z_i(R_{ij})Z_j(R_{ij})}{R_{ij}} \quad (2)$$

팔라듐에 관한 유효전하<sup>11,13)</sup>는 식 (2-1)과 같다.

$$Z(R_{ij}) = Z_0(1 + \beta R_{ij}^v) e^{-\alpha R_{ij}} \quad (2-1)$$

수소에 관한 유효전하<sup>11,12)</sup>는 식 (2-2)와 같다.

$$Z(R_{ij}) = Z e^{-\alpha R_{ij}} \quad (2-2)$$

여기서  $R_{ij}$ 은 원자간 거리이며, 팔라듐의 계수 값은  $Z_0=10$ ,  $\alpha=1.8633$ ,  $\beta=0.8957$ ,  $v=1$ 과 같고, 수소의 계수 값은  $Z=1.211$ ,  $\alpha=2.32$ 이다.

특정원자  $i$ 에 영향을 주는 주위 원자들의 전자 밀도를 구하는 계산은 원자  $i$ 주위의 모든 원자에 대하여 수행한 후에, 중첩시켜서 원자  $i$ 의 위치에 관한 전자밀도를 구하며, 전자밀도함수<sup>10-12)</sup>는 식 (3)과 같다.

$$\rho_i = \sum_{j \neq i}^N \rho_j(R_{ij}) \quad (3)$$

팔라듐의 전자밀도는 Daw들이 s궤도와 d궤도에서의 전자밀도에 대하여 제안한 식 (3-1)과 같다.

$$\rho_j^a(r) = N_s \rho_s^a(R_{ij}) + (N - N_s) \rho_d^a(R_{ij}) \quad (3-1)$$

팔라듐의 경우  $N=10$ ,  $N_s=0.8478$  나머지 인자는 Table 1과 같다. 임의의 원자  $a$ 로부터  $R_{ij}$ 만큼 떨어진 곳의 전자밀도는 식 (3-2)와 같다<sup>10)</sup>.

$$\rho_{s,d}^a = \frac{1}{4\pi} \left| \sum_i C_i r_{ij}(R_{ij}) \right|^2 \quad (3-2)$$

Table1 Parameters for the atomic density of palladium<sup>9)</sup>

| i         | ni | ζi       | Ci       |
|-----------|----|----------|----------|
| <b>4s</b> |    |          |          |
| 1         | 1  | 89.21928 | -0.00071 |
| 2         | 1  | 61.90983 | 0.02424  |
| 3         | 2  | 40.12741 | 0.16808  |
| 4         | 2  | 38.42703 | -0.24234 |
| 5         | 3  | 26.92741 | -0.01686 |
| 6         | 3  | 18.39798 | 0.19178  |
| 7         | 4  | 10.68346 | -0.27759 |
| 8         | 4  | 7.24112  | -0.02257 |
| 9         | 5  | 4.20229  | 0.55209  |
| 10        | 5  | 2.33989  | 0.57052  |
| <b>4d</b> |    |          |          |
| 1         | 3  | 29.86560 | -0.08721 |
| 2         | 3  | 16.80195 | -0.23876 |
| 3         | 4  | 9.02038  | 0.57074  |
| 4         | 4  | 4.67147  | 0.58201  |

$$r_i(R_{ij}) = \frac{(2\zeta_i)^{n_i+1/2}}{[(2n_i)!]^{1/2}} R_{ij}^{n_i-1} e^{-\zeta_i R_{ij}} \quad (3-3)$$

수소의 전자밀도<sup>11,14)</sup>는 양자역학으로부터 식 (3-4)와 같이 구하여진다.

$$\rho_i^H = \frac{1}{\pi} \left( \frac{1}{a^{0,H}} \right)^3 e^{-\frac{2R_{ij}}{a^{0,H}}} \quad (3-4)$$

임베딩에너지 항의 함수<sup>11,14)</sup>는 다음 식들과 같으며, 임베딩에너지는 등방성 고체의 Universal 함수<sup>10)</sup>를 이용하여 구할 수 있으며, 식 (4)와 같다.

$$F_i^a = E_i^a(R_{ij}) - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \phi_{ij}(R_{ij}) \quad (4)$$

Universal 함수는 Rose들에 의해서 제안된 식 (4-1)과 같다.

$$E_i^a(R_{ij}) = -E_{sub}(1+a^*) e^{-a^*} \quad (4-1)$$

$$a^* = \alpha_i \left( \frac{R_{ij}}{R^0} - 1 \right) \quad (4-2)$$

$$\alpha_i = \sqrt{\frac{9(R^0)^3 B}{4E_{sub}}} \quad (4-3)$$

여기서  $E_i^u$ 는 Rose의 상태방정식<sup>10)</sup>이며,  $E_{sub}$ 는 승화에너지(Sublimation energy)로 3.915eV이고,  $R^0$ 는 평형상태에 관한 최근접 원자간 거리로 3.89 Å이며, B는 1.084×1012dyne/cm이다.

수소에 대한 임베딩에너지<sup>10,11)</sup>는 Pusaka들에 의한 제 1원리계산에 근거한 식 (5)를 이용하였다.

$$F_i^H = f_1 \rho_i + f_2 \rho_i^2 + \frac{f_3 \rho_i^{5/3}}{f_4 + \rho_i} \quad (5)$$

여기서 사용된 계수는  $f_1 = -77.68$ ,  $f_2 = -99.557$ ,  $f_3 = 432.440$ ,  $f_4 = 1.416$  이다.

팔라듐과 수소의 포텐셜에 관한 한계(Cutoff)거리는 팔라듐의 경우 4.8Å로, 수소의 경우 2.5Å로 하였다<sup>11)</sup>.

대부분의 계산은 원자의 위치에 대한 총에너지를 최소화하는 방법인 Lattice-statics법<sup>16)</sup>을 사용하였으며, 공액구배법(Conjugate gradient method)<sup>17)</sup>을 사용하여 계의 총에너지가 최소가 되도록 원자의 최적위치를 결정하였다.

EAM의 경우 해석셀의 압력은 Virial<sup>11)</sup>로부터 구해지며 EAM 포텐셜의 Virial는 다음 식과 같다.

$$W = -\frac{1}{3} \left( \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{j \neq i} \frac{\partial \phi_{ij}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} r_{ij} + \sum_i \frac{\partial F(\rho(r_{ij}))}{\partial r_{ij}} r_{ij} \right) \quad (6)$$

원자의 배치가 평형상태일 경우, 에너지가 최소가 되는 평형조건<sup>10)</sup>은 아래의 식 (7)과 같다.

$$A_{ij} + F'(\bar{\rho}) V_{ij} = 0 \quad (7)$$

$$A_{ij} = \frac{1}{2} \sum_m \phi'_m a'_i a'_j / a^m \quad (7-1)$$

$$V_{ij} = \sum_m \rho'_m a'_i a'_j / a^m \quad (7-2)$$

여기서  $\bar{\rho}$ 는 평형상태에서의 전자밀도이며,  $F'$ 는 임베드함수의 1차도함수이며,  $\phi'_m, \rho'_m$ 는 2체포텐셜과 전자밀도함수의 거리에 관한 1차도함수의 제 m번째 이웃원자에 대한 값이며,  $a^m$ 는 원점의 원자와 제 m번째 인접한 원자와의 거리이며, 그리고  $a'_i$ 는 m번째 인접한 원자에 대한 위치벡터의 i번째 요소이다.

원자들의 이상적인 배치로부터 난수를 발생시켜 각 원자의 위치를 변형시킨 결정격자에, 체적의 변화를 가능하게 하였으며, 주기경계조건을 적용하고, 에너지최소화법을 이용하여 팔라듐과 수소 원자의 최적배치를 계산하였다.

분자동력학적인 수치해석의 경우 한정된 숫자의 원자 및 분자를 사용하여 계산을 수행하므로 표면 효과가 큰 영향을 미치게 되므로, 이를 보완하기 위하여 주기경계조건(Periodic boundary condition)<sup>10)</sup>을 적용하였다.

앞에서 팔라듐과 수소에 대한 구성방정식들로 구성된 EAM프로그램의 계산과정에 대한 신뢰성 검토를 위하여, 팔라듐의 기저상태물성치인 격자상수, 승화에너지, 체적탄성률 그리고 탄성정수에 관하여, 팔라듐 정육면체 모델에 대하여 수치해석을 수행한 후, 수치해석결과를 Daw들이 계산한 EAM결과 및 실험결과와 비교하여 수행하였다. 팔라듐의 기저상태물성치인 격자정수와 승화에너지 그리고 체적탄성률이 Daw들의 수치해석 및 실험값과 거의 일치하였으며, 이것으로부터 본 연구에서 사용된 EAM프로그램의 신뢰성과 타당성이 있음을 확인하였다<sup>18)</sup>.

본 연구의 EAM 수치해석에 사용된 면심입방격자의 팔라듐 관계 수치해석모델은, 두께와 폭 그리

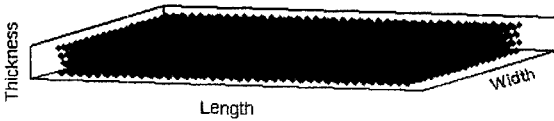


Fig. 1 The analysis model for palladium plate(array of  $2 \times 20 \times 40$  unit cells)

고 길이의 비가 1:10:20이 되도록, Fig. 1에서 나타낸 것과 같은  $2 \times 20 \times 40$ 의 단위면심입방격자 배열의 직육면체를 이용하였다. 팔라듐 봉재의 수치해석모델은, 두께와 폭 그리고 길이의 비가 1:1:1이 되도록, Fig. 2에서 보여지는 것과 유사한  $10 \times 10 \times 10$ 의 단위면심입방격자 배열의 정육면체를 이용하였다.

또한 팔라듐수소화물의 수소저장비의 경우, Fig. 3과 같이 팔라듐의 육면체좌(O-site)에 수소가 집중되지 않도록 난수를 발생시켜 균일하게 수소를 배치하였다.

## 2.2 실험

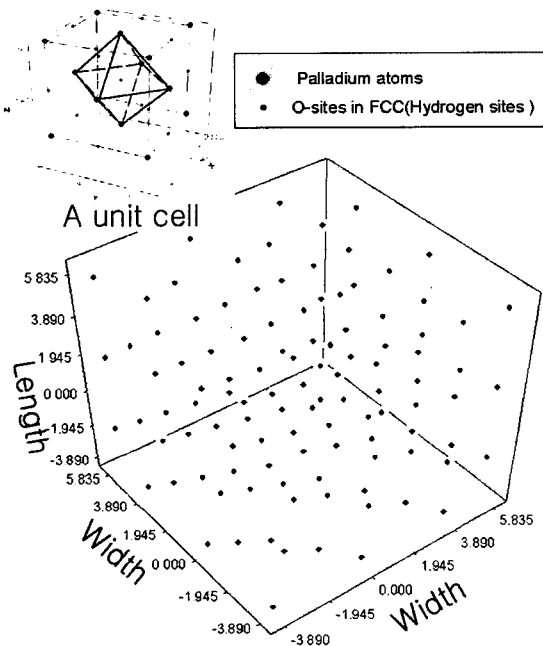


Fig. 2 The analysis model for palladium bar(array of  $3 \times 3 \times 3$  unit cells by way of example)

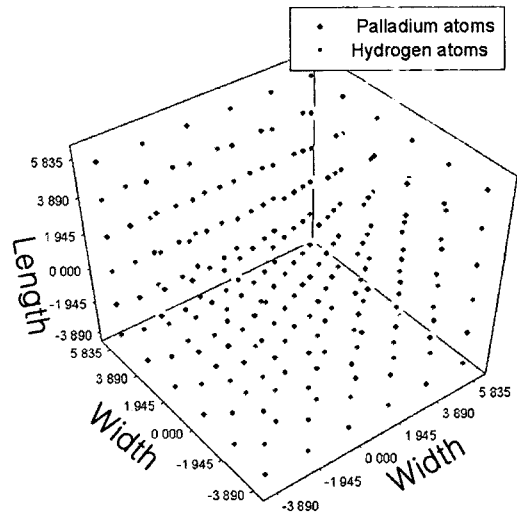


Fig. 3 The analysis model for palladium bar hydride(array of  $3 \times 3 \times 3$  unit cells by way of example)

본 연구에서, EAM 수치해석결과와의 비교를 위하여, 두께와 폭 그리고 길이의 비가 1:10:20이 되도록 Fig. 4에 보여지는 것과 같은 두께 1 mm와 폭 10 mm 그리고 길이 20 mm의 팔라듐 판재 시험편과 두께와 폭 그리고 길이의 비가 1:1:1이 되도록 Fig. 4에 나타낸 것과 같은 직경 10 mm와 길이 10 mm의 팔라듐 봉재(일본 (주)Nilaco, 순도 99.95 mass%)로 가공한 후에, 가공에 의한 영향을 없애기 위하여 시험편을 풀림열처리 하여 수소저장을 수행하였다.

팔라듐 시험편들에 대한 수소저장은 상온, 대기압에서 팔라듐 시험편을 음극으로 하며, 음극의 주위를 나선형으로 둘러싼 직경 1 mm의 백금선을 양극으로 하여, 0.1 mol의 황산( $H_2SO_4$ ) 전해수용액 중에서  $100 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류를 인가하여 팔라듐 음극표면에 수소를 발생시키는 전기화학적 방법<sup>3)</sup>을 이용하였다. 전해종료 후, 천칭을 이용하여 시험편에 저장된 수소의 중량을 측정하여 팔라듐 시험편의 팔라듐 원자 1개에 대한 저장된 수소원자 수의 비 H/Pd로써 나타내었다.

시험편의 미시적인 변형인 격자상수는 X선 회절을 수행하여, 시험편의 거시적인 변형은 마이크로

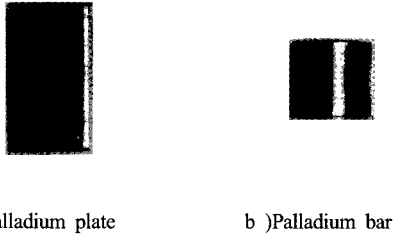


Fig. 4 Photographs of the palladium specimens

미터를 사용하여 측정하였다. X선 회절은, CuK  $\alpha$  선을 이용, Ni필터를 부착, 50 kV-200 mA의 조건에서 실험을 수행하였다<sup>3)</sup>.

### 3. 결과 및 검토

#### 3.1 미시적 변형

미시적인 변형인 격자상수의 변화는, H/Pd=0.0의 수소저장 전과 H/Pd=0.5의 수소저장 후에 대하여, Table 2에서와 같이, 수소저장 전후의 팔라듐 봉재 및 판재의 시험편과 수치해석 모델에 대하여, X선 회절과 EAM해석을 수행하여 얻은 격자상수들을 비교하였다.

시험편들에 대한 격자상수는 X선 회절로부터 얻은 회절각에 지수를 붙인 후에, 외삽법을 이용하여 구하였다.

H/Pd=0.0인 수소저장 전의 경우, 팔라듐 봉재와 판재의 시험편과 수치해석모델에 대한 실험결과와

수치해석결과의 격자상수는 모두 3.89Å을 나타내고 있음을 알 수 있다. H/Pd=0.5인 수소저장 후의 경우, 수치해석결과는 팔라듐 봉재와 판재 수치해석 모델에서 모두 4.026Å로 3.5%의 격자팽창을 하였다. 팔라듐 봉재와 판재 시험편의 실험결과는, 각각 4.024Å과 4.023Å로 거의 같은 결과인 3.4%의 격자팽창을 하였으며, 수치해석결과와 0.1% 이내로 일치하였다.

이상의 결과로부터 수소저장 전후의 팔라듐에서의 미시적인 변형은 EAM 수치해석을 통하여 예측이 가능하다고 볼 수 있다.

#### 3.2 거시적인 변형

거시적인 변형을 연구하기 위하여, 팔라듐 봉재 및 판재의 시험편과 수치해석 모델에서 직경과 길이 및 두께와 폭 그리고 길이의 변화를, H/Pd=0.0의 수소저장 전과 H/Pd=0.7의 수소저장 후에 대하여, 수치해석을 수행한 후, 시험편들에 대한 실험 결과들을 비교하였다.

Table 3은 수소저장 전후의 팔라듐 봉재 시험편과 수치해석 모델에 대한 수소저장 전후의 실험과 EAM수치해석을 수행하여 얻은 팽창률을 보여주고 있다. H/Pd=0.0의 수소저장 전에 대한 H/Pd=0.7의 수소저장 후의 팔라듐 봉재의 직경의 치수의 경우, 수치해석결과가 5.0%의 팽창률로 팽창하였

Table 2 Results of an experiment and an EAM analysis on palladium specimens in the microscopic level

| Specimens or Models | H/Pd | Lattice constant(Å) |              |
|---------------------|------|---------------------|--------------|
|                     |      | Experiment          | EAM analysis |
| palladium bar       | 0.0  | 3.89                | 3.89         |
|                     | 0.5  | 4.024               | 4.026        |
| palladium plate     | 0.0  | 3.89                | 3.89         |
|                     | 0.5  | 4.023               | 4.026        |

Table 3 Results of an experiment and an EAM analysis on a palladium bar in the macroscopic level

| Dimension | H/Pd | Expansion ratio |              |
|-----------|------|-----------------|--------------|
|           |      | Experiment      | EAM analysis |
| Diameter  | 0.0  | 1.0             | 1.0          |
|           | 0.7  | 1.053           | 1.050        |
| Length    | 0.0  | 1.0             | 1.0          |
|           | 0.7  | 1.052           | 1.050        |
| Volume    | 0.0  | 1.0             | 1.0          |
|           | 0.7  | 1.157           | 1.155        |

음을 알 수 있으며, 실험으로부터 얻은 5.3%의 팽창률 결과와 0.3% 이내로 일치한다. 팔라듐 봉재의 길이의 경우, 수치해석결과가 5.0%의 팽창률로, 직경방향의 팽창률과 거의 일치하였으며, 길이의 실험결과인 5.2%의 팽창률 결과와 0.2% 이내로 일치하고 있음을 알 수 있다. 팔라듐 봉재의 실험과 수치해석에 의한 직경과 길이의 팽창률이 0.3% 이내로 일치하고 있으며, 이는 시험편의 기하학적 형상에 따라서 직경과 길이로 수소의 저장에 의해서 균등하게 β상이 발달되기 때문이다<sup>3)</sup>. 또한 수소저장 전후의 수치해석에 의한 팔라듐 봉재 수치해석 모델의 체적팽창률은 15.5%로 팽창을 하였으며, 실험에 의한 팔라듐 봉재 시험편의 체적팽창률은 15.7%로 팽창하였음을 보여주고 있다. 팔라듐 봉재의 수치해석 모델과 시험편에 대한 수소저장 후의 체적팽창률은 0.2% 이내에서 거의 일치하고 있음을 알 수 있다.

Table 4는 수소저장 전후의 팔라듐 판재의 시험편과 수치해석모델에 대한 수소저장 전후의 실험과 EAM해석을 수행하여 얻은 팽창률을 보여주고 있다. 팔라듐 판재의 두께와 폭 그리고 길이에 대한 H/Pd=0.0의 수소저장 전인 실험결과에 대한 수치해석결과가 모두 일치하고 있다. H/Pd=0.7의 수소

저장 후의 팔라듐 판재의 두께의 팽창률은 수치해석결과가 10%의 팽창을 나타내고 있으며, 판재의 길이에 대한 실험결과인 11.5%의 팽창률과 1.5% 이내로 근사하고 있다. 수소저장 후 팔라듐 판재 폭의 팽창률은 수치해석결과가 2.3%로 실험결과인 1.7%와 비교하여 0.5% 이내로 거의 일치하고 있다. 수소저장 후의 팔라듐 판재의 길이 팽창률은 수치해석결과와 실험결과가 각각 2.4%와 1.3%로 1.1% 이내로 근사한 결과를 나타내고 있다. 팔라듐 판재의 체적팽창률은 수치해석결과가 15%로 실험결과인 14.7%와 0.3% 이내로 일치하고 있음을 알 수 있다.

팔라듐 판재의 두께:폭:길이에 대한 팽창률은 수치해석결과가 1.10:1.023:1.024로 길이의 팽창률이 폭과 길이에 비하여 두께가 4배 이상 큰 것을 알 수 있다. 이는 두께:폭:길이에 대한 팽창률의 실험결과인 1.115:1.017:1.013의 폭과 길이에 비하여

Table 4 Results of an experiment and an EAM analysis on a palladium plate in the macroscopic level

| Dimension | H/Pd | Expansion ratio |              |
|-----------|------|-----------------|--------------|
|           |      | Experiment      | EAM analysis |
| Thickness | 0.0  | 1.0             | 1.0          |
|           | 0.7  | 1.115           | 1.10         |
| Width     | 0.0  | 1.0             | 1.0          |
|           | 0.7  | 1.017           | 1.023        |
| Length    | 0.0  | 1.0             | 1.0          |
|           | 0.7  | 1.013           | 1.024        |
| Volume    | 0.0  | 1.0             | 1.0          |
|           | 0.7  | 1.147           | 1.150        |



a) Palladium bar                      b) Palladium plate

Fig. 2 Surface photographs of specimens before the hydrogen absorption



a) Palladium bar                      b) Palladium plate

Fig. 3 Surface photographs of specimens after hydrogen desorption

두께가 6배 이상 큰 팽창률을 나타내는 것과 유사하며, 판재의 경우 폭과 길이 방향에 비하여 두께의 팽창률이 매우 큰 것을 알 수 있다. 팔라듐 판재의 이와 같은 결과는 팔라듐 봉재의 직경:길이에 대한 팽창비 1:1의 실험결과 및 수치해석결과와 비교하여 커다란 차이를 나타내고 있으며, 팔라듐의 기하학적 형상으로부터 그 원인을 찾을 수 있다.

Fig. 2와 Fig. 3은 수소저장 전후의 팔라듐 봉재 시험편과 판재 시험편의 길이방향 표면과 두께방향의 표면의 변형을 보여주고 있다. Fig. 3에서 수소저장 후에 봉재 시험편의 길이방향 표면의 소성 변형에 비하여, 판재 시험편의 두께방향 표면의 소성 변형인 슬립(Slip) 등이 대량으로 발생하였음을 알 수 있다. 이는 수소저장의 결과로 발생하는 내부응력을 완화(Relaxtion)시키기 위하여 두께방향으로 소성변형이 발생된다는 것을 설명하고 있으며, EAM 수치해석에 의한 팔라듐 봉재와 판재의 팽창거동 해석이 신뢰성 있다는 것을 알 수 있다.

수소저장 후, 팔라듐 봉재와 판재 시험편과 수치해석 모델에서의 실험과 수치체적 팽창률은 각각 15.7%, 15.5%, 14.7%, 15%로 1% 이내로 일치하고 있으며, EAM 수치해석에 의한 체적팽창률 계산이 신뢰성 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 논문은 금속에 수소의 저장에 따른 변형거동을 해석하기 위한 연구의 일환으로, EAM 프로그램을 이용하여 팔라듐 판재와 봉재의 수치해석 모델에 수소저장에 따른 변형거동에 관하여 수치해석을 수행하고, 팔라듐 봉재와 판재의 시험편의 실험결과와 비교하여, EAM 수치해석에 의한 수소저장에 따른 금속의 변형거동의 가능성을 검토하여 보았으며, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) 실험결과와 유사하게 수소저장 후 팔라듐 평판의 수치해석결과, 내부응력을 완화하기 위하여, 두께 변형률이 폭과 길이에 비하여 4배 이상

크게 변형하였다.

- 2) 수소저장 전후의 격자팽창에 관한 EAM 수치해석결과는 실험결과와 0.1% 이내로 일치하였다.
- 3) 수소저장 전후의 팽창에 대한 EAM 수치해석결과, 선팽창률은 실험결과와 1.5% 이내로 근사하였고, 체적팽창률은 1% 이내로 거의 일치하였으며,
- 4) 수소저장금속의 기하학적 형상에 따라서 두께, 폭, 길이방향으로의 선팽창률의 차이가 발생하며, 이것은 금속에서 발생하는 내부응력을 완화하기 위해서이다.
- 5) 이상의 결과로부터, 본 EAM 수치해석과정이 수소저장에 의한 금속의 변형거동을 해석할 수 있다고 생각할 수가 있다.

## 후 기

본 논문은 금오공과대학교 학술연구비에 의하여 연구되었습니다.

## 참 고 문 헌

- 1) NEDO技術開發機構 燃料電池・水素分野の技術開發ロードマップ(案), 2004.
- 2) 新エネルギー・産業技術總合開發機構, 水素利用國際クリーンエネルギー-システム技術(WE-NET)第II期研究開發タスク11水素貯藏材料の開發, 2003, 3.
- 3) 정영관, 김경훈, 이근진, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 12, No. 2, 2001, p. 121.
- 4) Ohno, Esfarjam, Kawazoe, "Computational Materials Science", Springer, 1999.
- 5) "組織形成課程の計算機シュミレーション", 日本金屬學會シンポジウム予稿, 1994.
- 6) "計算機シュミレーションを用いた材料開發の基礎と応用", 日本金屬學會seminar, 1998.
- 7) S. M. Foiles, M. I. Baskes, Mater. Sci. Rep., Vol. 9, No. 251, 1993.
- 8) R. Car, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett., Vol. 55, No. 22, 1985, p. 2471.



- 9) M. S. Daw, M. I. Baskes: Phys. Rev., Lett., Vol. 50, 1983, p. 1285.
- 10) M. S. Daw, M. I. Baskes, Phys. Rev., B, Vol. 29, No. 12, 1984, p. 6443.
- 11) 鈴木哲史, 大久保忠恒: 材料, 8, 1997, p. 36.
- 12) S. M. Foiles, M. I. Baskes, C. F. Melius, M. S. Daw, J. of the Less-Common Metals, Vol. 130, No. 465, 1987.
- 13) S. M. Foiles, M. I. Baskes, M. S. Daw, Phys. Rev., B, Vol. 33, 1986, p. 7983.
- 14) 長岡洋介, “物質の量子力學”, 岩波書店, 1995.
- 15) J. H. Rose, J. R. Smith, F. Cuinea, J. Ferrante: Phys. Rev., B, Vol. 29, No. 6, 1965, p. 2963.
- 16) J. D. Rittner, S. M. Foiles, D. N. Seidman, Phys. Rev., B, Vol. 50, No. 16, 1994, p. 12004.
- 17) Press, Teukolsky, Vetterling, Flannery, "Numerical Recipes", Cambridge, 1992, p. 301.
- 18) 정영관, 김경훈, 김세웅, 이성희, 이근진, 박규섭, 한국정밀공학회 춘계학술대회 논문집, 2002, p. 652.