

## 수소저장금속의 형상과 변형

정영관\* (금오공과대학교 기계공학부), 박규섭(일본요코하마국립대학 생산공학과),  
이근진(양산대학 전자정보통신과), 김경훈(금오공과대학교 기계공학부),  
김세웅(금오공과대학교 기계공학부)

### Shapes and Deformation of the Hydrogen Absorption Metal

Y. G. Jung\* (Mech. Eng. School, KNUT), K. S. Park(Dept. of Mech. Eng. & Mat.Sci., YNU),  
K. J. Lee(Elec. Info. & Com. Dept., Yangsan College), K. H. Kim(Mech. Eng. School, KNUT),  
S. W. Kim(Mech. Eng. School, KNUT)

#### ABSTRACT

Deformation on shapes of the hydrogen absorption metal in this paper was investigated on hydrogen absorption-desorption cycling. In order to study this problem, the cold rolled palladium plate and the cold extrusion palladium bar as specimens had been used. By using the electrochemical method, the palladium specimens were cyclically hydrogenated in the 0.1mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte. As results, it is noted that the thickness of the plate specimen gradually increased in increasing hydrogenation cycles whereas the width and the length decreased. But both the diameter and the length of the bar specimen increased with increasing hydrogenation cycles. Also, grains in the plate specimen were greatly deformed after hydrogenation cycling whereas internal grains in the bar specimen were pulverized. And deterioration of the hydrogen absorption rate of the bar specimen was lager than the plate specimen.

**Key Words** : Shape(형상), Deformation(변형), Hydrogen absorption-desorption (수소저장-방출), Hydrogenation cycles (수소화사이클), Electrochemical method (전기화학적방법), Palladium(Pd, 팔라듐), Grain(결정립), Cold rolled(냉간압연), Cold extrusion(냉간압출)

#### 1. 서론

최근 지구 각지에서 일어나고 있는 환경문제와 이상기후 현상의 주된 원인으로 산업용과 가정용 전기의 생산과정 및 수송기관의 동력발생과정에서 발생하는 다량의 이산화탄소 등과 같은 배출물질을 들 수가 있다. 또한 가전제품, 생산설비 그리고 자동차와 같은 운송수단의 급격한 보급증가로 주에너지원인 석탄과 석유와 같은 화석연료의 소비증가는 화석연료의 공급부족현상 및 가격상승을 유발시키고 있으며, 저가의 안정적인 화석연료를 확보하기 위한 강대국들의 노력은 정치문제화 되어 또 다른 재앙을 야기시키고 있다.

위와 같은 문제들을 해결하기 위해서는 무공해 청정에너지 및 대체에너지의 개발이 필수적이며,

이와 같은 대체-청정에너지원들 중에서 수소로부터 안정적으로 대량공급을 받을 수 있으며, 대기중의 산소와 결합하여 유해가스의 배출이 없이, 원래의 물로 환원되어지는 수소에너지가 주목을 받고 있다. 그리고 수소와 더불어 수소를 대량으로 안전하게 저장할 수 있는 수소저장금속, 수소와 수소저장금속의 다양한 반응특성을 이용하는 수소이용시스템, 수소를 연료로 사용하는 수소기관 등에 관한 연구가 활발하게 수행되어지고 있다.

수소와 수소저장금속과의 연구로서, 수소의 저장-방출에 따른 수소저장금속의 미분화에 관한 연구<sup>1-3</sup>, 수소저장금속의 수소저장성능열화의 지인에 관한 연구<sup>4-6</sup>, 그리고 수소저장성능열화에 영향을 미칠 수 있는 요인에 관한 연구로서 기계적 가공에 관한 연구<sup>7-8</sup>가 진행되어왔으나, 수소와 수소저장

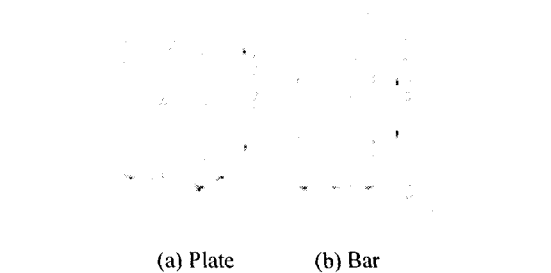


Fig.1 Schematic drawing on test specimens.

금속에 관한 각종 특성을 명확하게 이해하기에는 기본적으로 구체적인 연구가 아직 미흡한 상태이다.

본 연구에서는 수소저장성능열화에 관한 연구로서, 수소저장금속재료로서의 팔라듐(Palladium) 재료의 냉간압연가공판재 및 냉간압출가공봉재 시험편을 사용하여, 다수의 수소저장-방출사이클에 따른 시험편의 내부와 외부에서 발생되어지는 변형 거동을 조사하여 보았다.

## 2. 시험편 및 실험방법

본 연구에 사용한 수소저장금속으로서의 팔라듐은, 순도 99.95mass%인 두께 1mm의 냉간압연(Cold rolled)가공판재와 지름 10mm의 냉간압출(Cold extrude)가공봉재를, Fig.1(a), (b)의 시험편의 모식도에서 알 수 있듯이, 냉간압연판재의 경우 압연방향인 길이 20mm와 폭 10mm의 크기로, 냉간압출봉재의 경우 길이 10mm로 절단가공을 하여 사용하였다. 여기서 A, B 그리고 C는 각각 길이(L)와 폭(W), 길이와 두께(T), 폭과 두께에 의하여 형성되어지는 면이며, E 및 F는 각각 봉재의 단면과 둘레면을 나타낸다.

Fig.2(a), (b)와 Table1은 냉간압출봉재 Pd 시험편의 E면과 F면에서 관찰한 조직사진과 단면법과 절단법을 사용해 구한 결정립의 크기를 보여주고 있다. 냉간압연판재 Pd 시험편의 경우에 A면과 B면에서의 조직관찰로부터 압연가공에 의하여, 공공(Void)과 같은 가공결함의 발생과 함께, 결정립이 길이방향:폭방향:두께방향이 5:2:1의 비율로써 편평화 되어진 것을 알 수가 있었다<sup>8</sup>. 한편 팔라듐 냉간압출가공 봉재시험편의 경우, Fig.2의 (a), (b)의 결정조직에 나타난 것과 같이 팔라듐 냉간압연가공판재 시험편에 비하여 다량의 공공 및 크랙과 같은 가공결함을 받고 있음을 알 수가 있으며, F 단면과 E 단면에서 표 1과 같이 나타난 것과 같이 결정립의 길이방향( $G_L$ ): 직경(폭)방향( $G_T, G_W$ ) 비율이 4:1 정도로 편평화 되어졌음을 보여주고 있다.

Pd 시험편에 대한 수소의 저장은 황산수용액 중에서, 전류를 인가하여, Pd 음극표면에 수소를 발

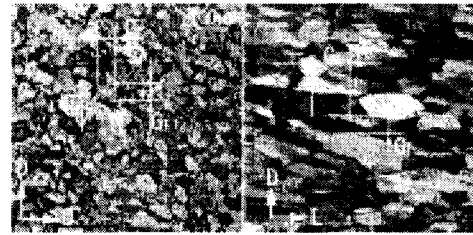


Fig.2 Morphologies of the cold extrusion Pd bar specimen.

Table1 Grain size of the cold extrusion bar Pd specimen by using of the lineal and the areal analysis.

Surface	Areal analysis	Lineal analysis	
		$G_L$ or $G_W$	$G_T$
E	42	38	37
F	77	151	39

생시키는 전기화학적 방법(Electrochemical method)<sup>7-9</sup>을 이용하였으며, 실험은 온도 25°C, 대기압 중에서 수행을 하였으며, 전해시간은 매회 30시간을 적용하여, 수소의 저장과 방출은 판재의 경우 20회, 봉재의 경우 10회를 실시하였다.

전해종료 후, Pd 시험편 표면부근의 결함 등에 저장되어진 수소의 방출이 완전히 멈출 때까지 충분한 방치 후에, Pd 시험편에 저장된 수소의 중량을 천칭을 이용하여 측정하였다. Pd 시험편의 중량 측정으로부터 구해진 수소중량은 Pd 시험편중의 Pd 원자 1개에 대한 저장되어진 수소원자수의 비로써 나타내었다<sup>7-9</sup>(수소저장비 0.6은 H/Pd 0.6으로 표기한다.). 수소중량 측정 후, 수소에 의한 Pd 시험편의 거시적인 변형을 검토하기 위하여 마이크로미터를 사용하여 판재 Pd 시험편의 경우 길이 L, 폭 W 그리고 두께 T 방향 크기를, 봉재 Pd 시험편의 경우 직경 D와 길이 S를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig.3은 냉간압연판재 Pd 시험편과 냉간압출봉재 Pd 시험편의 수소화사이클과 수소저장비 H/Pd와의 관계를 나타내고 있다. 그림에서 알 수가 있듯이 냉간압연판재의 경우 수소화사이클의 횟수가 증가하지만 H/Pd의 변화가 아주 미소하게 감소하고 있으며, 수소화사이클 1회와 20회에서의 H/Pd의 감소율은 1.4%정도로 크지 않았다. 그러나 냉간압출봉재의 경우 수소화사이클 1회와 10회에서의 H/Pd는 4%정도 감소를 하였다. 이것으로부터 수소화사이클에 따른 수소저장능력의 열화는 수소저장

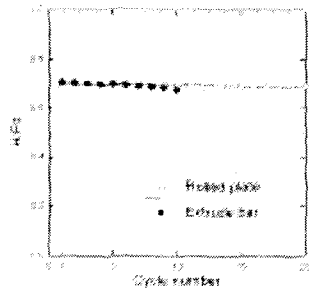


Fig.3 Dependence of hydrogen absorption ratio on hydrogenation cycles.

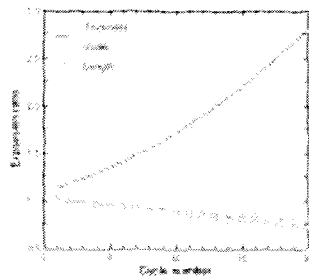


Fig.4 Expansion ratio of the palladium plate specimen on hydrogenation cycles

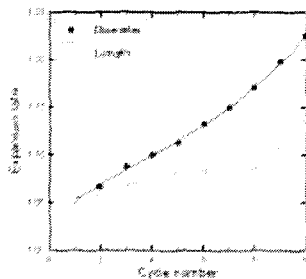
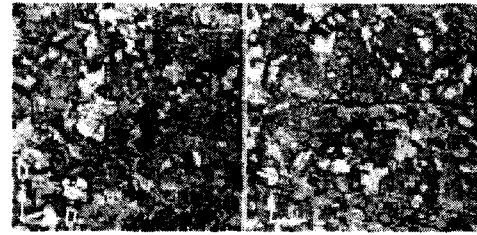


Fig.5 Expansion ratio of the palladium bar specimen on hydrogenation cycles.

금속의 형상에 영향을 받을 수 있다고 생각을 할 수가 있다.

Fig.4 와 Fig.5 는 수소저장-방출사이클 20 회 와 10 회까지의 냉간압연판재와 냉간압출봉재 Pd 시험편의 두께, 폭, 길이 그리고 직경, 길이에 대한 수소저장 후의 변형거동을 보여주고 있다. Fig.4 의 판재시험편의 경우 두께의 변형은 수소화사이클이 증가함에 따라서 변형량이 2 차곡선형태로 점점 증가하여 수소화사이클 20 회 후에는 두께 2.8 배로 팽창을 하였으나, 폭과 길이는 선형적으로 감소하여 폭과 길이는 각각 0.8 배와 0.73 배로 수축하였음을 알 수가 있다. 한편 Fig.5 의 봉재시험편의 경우 직경방향의 변형은 수소화사이클의 증가와 함



(a) Section E (b) Section F

Fig.6 Morphologies of the cold extrusion bar specimen after 10<sup>th</sup> hydrogenation cycles.

Table2 Grain size of the cold extrusion bar specimen after 10<sup>th</sup> hydrogenation cycles by using of the lineal and the areal analysis. (unit :  $\mu\text{m}$ )

Surface	Areal analysis	Lineal analysis	
		G <sub>L</sub> or G <sub>w</sub>	G <sub>r</sub>
E	25	23	24
F	22	20	23

께 변형량이 약간씩 증가하여 수소화사이클 10 회 후에는 직경방향으로 1.2 배, 길이방향으로 1.1 배의 팽창을 하였음을 나타내고 있다. 두께방향과 길이방향으로의 팽창률 차이는 F 바깥측에서 내측으로 균일하게 발달하는  $\beta$  상의 체적팽창이 F 면의 접선방향으로 커다란 응력으로 작용을 하여 표면부근에서의 크랙을 발생시켜 내부로 빠르게 진전시킴에 따라서 길이방향으로의 팽창을 지연시킨 것으로 생각할 수가 있다(Fig.7 참조).

Fig.6 의(a), (b)는 10 회의 수소화사이클 후에 냉간압출봉재 Pd 시험편 E 와 F 단면에서의 조직사진으로서, Fig.2(a), (b)의 수소화사이클 이전의 조직과 비교하여, 결정립의 크기가 미세화 되었음을 보여주고 있으며, 크랙 및 공공과 같은 결함이 크게 증가하였음을 나타내고 있다.

Table 2 는 수소화사이클 10 회 후의 냉간압출봉재 Pd 시험편의 E 와 F 단면에서 결정립의 크기를 나타내고 있다. Table 1 의 결정법에 의한 결정립의 크기와 비교하여, 시험편의 결정립 크기인 길이방향( $G_L$ ) : 직경방향( $G_r, G_w$ )이 4:1 에 비하여, 수소화사이클 10 회 후에 1:1 로 변형이 되었으며, 수소화사이클 이전의 결정립의 크기인 Table1 과 비교하여, 직경방향으로는 수소화사이클 이전의 결정립 1 개가 2 개로, 길이방향으로는 8 개정도로 미분화 변형을 하였음을 알 수가 있다. 이것은 1 회와 수소저장-방출에 따른 변형거동연구<sup>8</sup>에서 보고한 바와 같이, 판재 시험편의 경우 수소저장에 의해 발생하는  $\beta$  상에 대하여  $\alpha$  상이 길이방향과 폭방향으로의 구속으로 작용을 하여  $\beta$  상의 팽창응력이

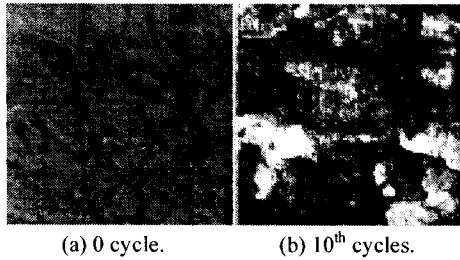


Fig.7 Surface photographs of the cold extrusion bar specimen on hydrogenation cycles.

두께방향으로 응력이완을 위한 슬립과 같은 소성변형을 일으키며, 이것이 반복적으로 중첩되어 결정립을 변형시킨 것이다. 그러나 봉재시험편의 경우 수소저장에 의해 바깥측에서 내측으로 균일하게 발생하는  $\beta$  상이 직경방향으로 방사팽창을 하고 방사팽창에 의하여 결함을 가진 결정립에 인장응력으로 작용을 하여 결정립을 미분화한 것으로 생각할 수 있다.

Fig.7 의(a), (b)는 수소-저장방출사이클의 시험편과 10 회 후에 냉간압출봉재 Pd 시험편에서의 표면관찰사진이다. 수소화사이클 10 회 후의 표면사진 Fig.7(b)에서 알 수가 있듯이, 수소화사이클 이전의 표면사진 Fig.7(a)와 비교하여, 표면의 변형과 크랙이 크게 발달하였음을 보여주고 있다. 이것은 1 회의 수소저장-방출에 의해 시험편의 표면에서 발생한 미끄럼선, 블리스타(Blister) 그리고 미세크랙 등의 소성변형<sup>8</sup>이 수소화사이클의 증가에 따라서 반복적으로 발생하고 중복이 되어, 표면이 미세한 입자상과 같은 변형과 기복이 심한 요철상태로 변형이 되며,  $\beta$  상의 발달에 기인한 체적팽창이 봉재시험편의 표면에 접선방향으로 커다란 응력으로 작용을 하여 표면부근에서의 크랙을 발생시켜 빠르게 진전시키고 있음을 나타내고 있다.

수소저장에 의하여 발생하는  $\alpha$  상과  $\beta$  상의 기하학적인 분포에 의하여, 냉간압연판재 Pd 시험편의 경우 두께방향으로의 팽창이 우선적으로 발생이 되었고, 폭과 길이방향으로는 수축을 하였으나, 냉간압출봉재 Pd 시험편의 경우 수소저장-방출사이클의 증가와 함께 직경과 길이방향 모두 팽창을 하였다. 봉재 Pd 시험편 내부의 경우 다량의 결함을 갖고 있는 결정립에 수소저장에 따른 크랙전파 및 공공의 팽창과  $\beta$  상의 발달에 의한 팽창응력이 인장응력으로 작용하여 결정립의 미분화를 촉진시키며, 봉재시험편의 표면에서는  $\beta$  상의 팽창응력이 접선방향으로 큰 인장응력으로써 작용을 하여 미세크랙 등과 같은 가공결함부에서의 크랙 발생 및 진전을 촉진시키는 것으로 생각할 수가 있다. 그리고 시험편의 표면손상과는 대조적으로 내부조직의 손상이

적은 판재시험편의 경우 H/Pd 의 변화는 시험편의 변형에 비하여 아주 미소하였으나, 봉재시험편의 경우 판재시험편의 경우보다 크게 감소를 하였으며, 이것은 시험편의 표면손상과 더불어 내부에서의 미분화와 함께 크랙 등의 결함들의 증가의 영향으로 볼 수가 있다.

#### 4. 결론

냉간압연가공판재 및 냉간압출가공선재 팔라듐 시험편에, 전기화학적인 방법에 의한 다수의 수소저장-방출을 수행하여, 시험편의 형상에 따른 내외부에서의 변형에 대하여 검토하여 보았다. 그 결과로 다음과 같은 결론을 얻을 수가 있었다.

1. 수소화사이클의 증가와 함께 수소화물과 Bulk와의 기하학적 분포에 기인하여, 판재시험편의 경우 두께방향으로는 팽창을, 폭과 길이방향으로는 수축을 하였으나, 냉간압출봉재 Pd 시험편은 직경과 길이방향으로 모두 팽창을 하였으며,
2. 판재 Pd 시험편 내부의 결정립이 두께방향으로 크게 변형을 하며, 봉재 Pd 시험편의 경우 미분화 되어진다.
3. 시험편 내부의 조직손상이 거의 발생하지 않은 냉간압연판재 Pd 시험편의 H/Pd 의 감소에 비하여, 시험편의 내외부의 변형과 미분화 등이 크게 발생한 냉간압출봉재 Pd 시험편의 수소화사이클에 따른 H/Pd 가 크게 감소를 하였다.

#### 참고문헌

1. H. Habaki, Y. Hayasi: J. Japan Inst. Metals, 49, pp.327, 1985.
2. N. Ogino, M. Nagahama, A. Yamata: J. Japan Inst. Metals, 52, pp.395, 1988.
3. T. Kabudomori, N. Ohnishi: Materia Japan, 36, 4, pp.298, 1997.
4. H. Uenaka, Y. Shita, K. Kumashiro: Materia Japan, 36, pp.104, 1997.
5. H. Miyamura, T. Sakai, N. Kuriyama, H. Nakayama, I. Uehara: BOUNDARY, 34, 1994.
6. H. Miyamura, T. Sakai: Materia Japan, 34, pp.189, 1995.
7. Y. Sakai, Y. Watanabe, K. Otha, N. Kamiya, K. Mori: J. Soc. Mat. Sci., Japan, 46, pp.532, 1997.
8. Y.G. Jung, K.H. Kim, K.J. Lee: J. Korean Hydrogen Soc, 12, 2, pp.121, 2001.
9. F.A. Lewis: "The Palladium Hydrogen System", Academic Press, 1967.