

수소저장-방출사이클링에 의한 압연판재의 변형

정영관* (금오공과대학교 기계공학부), 김경훈(금오공과대학교 기계공학부),
정선환(금오공과대학교 기계공학부), 김창덕(센추리㈜ 기술연구소)
이근진(양산대학 전자정보통신과), 박규섭(일본요코하마국립대학 생산공학과)

Deformation of the Rolled Plate with Hydrogen Absorption-Desorption Cycling

Y. G. Jung* (Mech. Eng. School, KNUT), K. H. Kim (Mech. Eng. School, KNUT),
S. H. Cheong (Mech. Eng. School, KNUT), C. D. Kim (RD Center, Century Inc.),
K. J. Lee (Elec. Info. & Com. Dept., Yangsan College), K. S. Park (Dept. of Mech. Eng. & Mat.Sci., YNU)

ABSTRACT

Deformation of the specimen was investigated on hydrogen absorption-desorption cycling. In order to study this problem, the cold rolled palladium thin plate as the specimen had been used. By using the electrochemical method, the palladium plate specimen was cyclically hydrogenated in the 0.1mol H₂SO₄ 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. Also, grains in the plate specimen were greatly deformed after hydrogenation cycling. But hydrogen absorption rate scarcely changed.

Key Words : Deformation(변형), Hydrogen absorption (수소저장), Hydrogenation cycle (수소화사이클), Electrochemical method (전기화학적방법), Palladium(Pd, 팔라듐), Grain(결정립), Cold rolled(냉간압연)

1. 서론

인간이 사용하는 에너지원의 소비는 산업혁명을 기점으로 급격하게 증가하였다. 이러한 에너지원의 대부분을 차지하고 있는 화석연료의 소비로부터 발생하는 대량의 배출가스 및 사용편중으로 인한 환경오염 및 매장에너지원의 고갈로 인한 문제점을 해결하기 위하여 무공해 청정에너지 및 대체에너지의 개발이 주목을 받고 있다. 이와 같은 대체-청정 에너지원으로서, 지표면의 약 3/4 을 점유하고 있는 해양의 해수로부터 안정적 및 대량으로 얻을 수 있고, 공기중의 산소와의 반응으로 공해물질의 배출이 없이 다시 물로 환원되는 수소에너지 및 이 수소에너지를 안전하게 대량으로 저장할 수 있는 수소저장금속에 대한 연구가 활발하게 진행되어져 왔다. 또한, 수소저장금속에 수소가 저장되고 방출될 때의 다양한 반응특성을 이용하여 냉난방시스템, 2 차 전지 그리고 센서 등에 관한 연구개발이 활발

하게 진행되어지고 있다.

최근의 수소와 금속과의 관계에 대한 연구로써 수소저장금속재료에서 수소의 저장-방출에 따른 금속의 미분화과정의 제안^{1,3}, 수소저장재료의 수소저장성능열화를 방지^{4,6} 하기 위한 연구 그리고 수소저장성능열화에 영향을 미칠 수 있는 기계적인 가공 및 형상의 영향^{7,9}에 관한 연구가 진행되었으나, 수소저장에 관한 각종특성을 명확하게 이해하기에는 연구가 아직 미흡한 상태이다. 재료의 열화는 수소저장-방출에 의한 재료의 팽창-수축의 반복으로부터 변형과 미분화 등에 의해서 일어나지만, 이러한 열화의 기본적인 구체적인 원인이 아직 밝혀지지 않고 있어, 수소저장금속의 성능과 내구성 향상에 장애요인이 되고 있다.

본 연구에서는 수소저장금속재료로서 팔라듐(Palladium)제의 냉간압연가공판(Cold rolled plate)을 사용하여, 1 회의 수소저장-방출에 따른 냉간압연판재의 변형거동연구⁸에 계속하여, 수소저장-방출사이

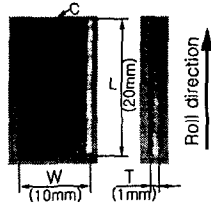


Fig. 1 Test specimen.

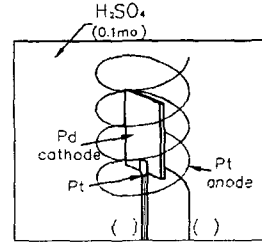
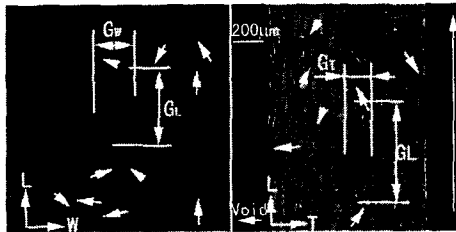


Fig. 3 Hydrogen absorption apparatus.



(a)Section A. (b)Section B.
Fig. 2 Morphologies of the cold rolled plate specimen.

Table 1 Grain size of the cold rolled palladium plate specimen by using of the lineal and the areal analysis. (unit: μm)

| Surface | Areal analysis | Lineal analysis | |
|---------|----------------|-----------------|----------------|
| | | G_L | G_W or G_T |
| A | 179 | 267 | 137 |
| B | 121 | 290 | 69 |

이클링하에서 수소저장 및 방출에 따른 냉간압연가공을 받은 팔라듐판재 시험편의 내부 및 외부에서 발생하는 변형거동을 조사하여 보았다

2. 시험편 및 실험방법

본 실험에 사용한 수소저장금속으로서의 시험편은, 순도 99.95mass%인 두께 1mm의 냉간압연가공판재(일본 (주)Nilaco 제품)를 Fig. 1의 시험편 외형 사진에서 알 수 있듯이 압연방향인 길이 20mm과 폭 10mm의 크기로 절단가공을 하여 사용하였다. 여기서 A, B 그리고 C는 각각 길이(L)와 폭(W), 길이와 두께(T), 폭과 두께에 의하여 형성되어지는 면이다. Fig. 2(a), (b)는 압연가공을 한 시험편의 A면과 B면에서 관찰한 조직사진을 보여주고 있다. 이들 단면에서 보여지는 결정립은 냉간압연가공을 받아서 압연가공방향으로 편평화 되어졌음을 알 수가 있다. 또한 시료의 단면조직사진에 나타난 것과 같이 냉간압연가공에 의해 발생되어진 것으로 보여지는 보이드(Void)와 같은 결함이 관찰되어졌다. Table 1에는 금속의 결정입도 시험방법 중의 단

면법(Areal analysis)와 절단법(Lineal analysis)에 의해서 구한 결정립의 크기를 나타내었다. 절단법에 의한 길이방향으로의 결정립의 크기 G_L 은 두 표면에서 근사한 값을 가지지만, 두께방향 G_T (69 μm)와 폭방향 G_W (137 μm)에서는 2 배정도, G_T 와 G_L (290 μm)에서 5 배정도의 차가 있다. 결국 결정립의 크기는 길이방향(G_L): 폭방향(G_W): 두께방향(G_T)이 약 5:2:1 비로써 편평화 되어졌음을 알 수가 있다. 한편 X 선회절을 Holl의 방법에 의해 분석한 결과, 압연가공에 의해서 9%의 잔류변형(Residual strain)을 가지고 있는 것으로 나타났다⁸.

Pd 시험편에 대한 수소저장은, Fig. 2에 보여지는 것과 같은 전해실험장치를 사용하는, 다음과 같은 전기화학적 방법(Electrochemical method)⁷⁻¹⁰을 이용하였다. 파라듐판재시험편을 음극으로서 사용하였으며, 음극주위의 전류밀도를 균등하게 하기 위하여 음극의 주위를 양극인 직경 1mm의 백금선을 이용하여 일정간격의 나선형으로 둘러싼 형태로써 구성된다. 전해액인 0.1mol의 황산수용액 중에서, 전류밀도 100mA/cm²를 인가해서 Pd 음극표면에 수소를 발생시켰다. 전해온도는 25 $^{\circ}\text{C}$, 대기압하에서 실험을 수행하였고, 전해시간은 30시간을 적용하였으며, 수소저장-방출은 20회를 수행하였다.

전해종료 후, 시험편의 표면부근의 결합층에 저장되어진 수소가 전해중지에 의한 화학포텐셜의 변화에 의해서 포상의 기체가 되어 왕성하게 배출되어지기 때문에 수소방출이 완전히 멈출 때까지 충분한 방치 후에, 시험편에 저장된 수소의 중량을 천칭을 이용하여 측정하였다.

수소중량 측정 후, 수소에 의한 시험편의 거시적인 변형을 검토하기 위하여 마이크로미터를 사용하여 길이, 폭 그리고 두께방향의 크기를 측정하였다.

한편 시험편의 중량 측정으로부터 구해진 수소중량은 Pd 시험편중의 Pd 원자 1개에 대한 저장되어진 수소원자수의 비 $n(\text{H})/n(\text{Pd})$ 로써 나타내었다¹⁰(이하 수소저장비 0.6은 H/Pd 0.6으로 표기한다. 그리고 Pd에서의 수소저장비 H/Pd는 1.0이 최대

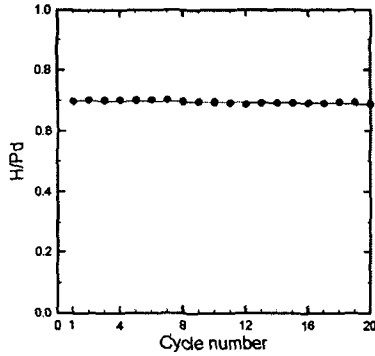
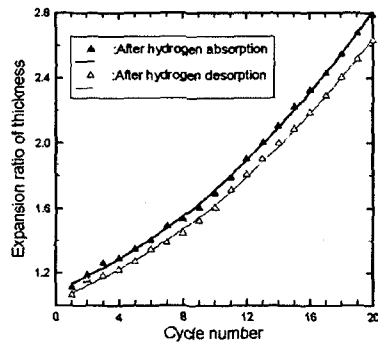
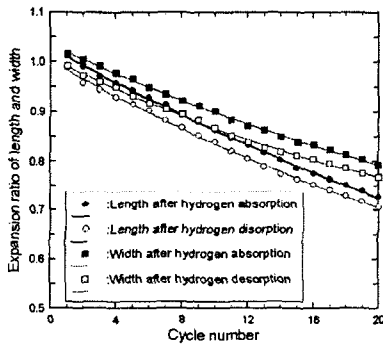


Fig.4 Dependence of hydrogen absorption ratio of the palladium plate specimen.



(a) in thickness

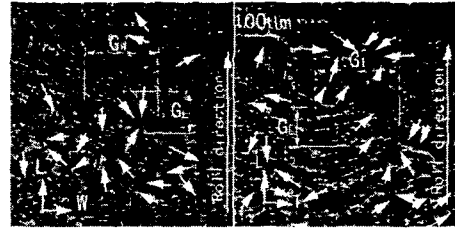


(b) in length and width

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

치가 된다.)

단면조직사진의 경우, 팔라듐시험편에 경면가공을 한 후에, 왕수를 사용한 에칭(Etching)처리를 하여 촬영하였다.



(a) Section A (b) Section B

Fig.6 Morphologies of the cold rolled plate specimen after 20th hydrogenation cycles.

Table2 Grain size of the cold rolled palladium plate specimen after 20th hydrogenation cycles by using of the lineal and the areal analysis.

(unit : μm)

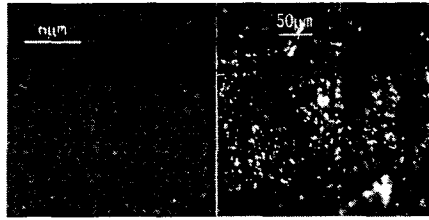
| Surface | Areal analysis | Lineal analysis | |
|---------|----------------|-----------------|----------|
| | | GL | Gw or Gr |
| A | 160 | 86 | 133 |
| B | 110 | 86 | 173 |

3. 결과 및 고찰

Fig.4 는 냉간압연시험편의 수소화싸이클에 대한 수소저장비의 관계를 나타내고 있다. 수소화싸이클의 횟수가 증가할 수록 수소저장비가 아주 조금씩 감소하고 있음을 알 수가 있다. 수소화싸이클 1 회와 20 회에서의 수소저장비는 0.70 과 0.69 로써 1.4%정도 감소하였다.

Fig.5 의(a), (b)는 수소화싸이클 20 회까지의 냉간압연시험편의 두께, 폭과 길이에 대한 수소저장과 방출 후의 변형거동을 보여주고 있다. Fig.5(a)에 나타난 것과 같이 두께의 변형은 수소화싸이클이 증가함에 따라서 변형량이 점점 증가하는 2 차곡선형태의 변형거동을 나타내고 있으나, Fig.5(b)에 보여주는 것과 같이 폭과 길이는 선형적으로 감소하고 있음을 알 수가 있다. 수소화싸이클 20 회에서 두께는 2.6 배로 팽창하였고, 폭과 길이는 0.77 배와 0.7 배로 수축하였다.

Fig.6 의(a)와 (b)는 20 회의 수소화싸이클 후에 냉간압연시험편 A 단면과 B 단면에서의 조직사진으로서, Fig.2(a), (b)의 수소화싸이클 이전의 조직사진과 비교하여 보면 결정립의 중형비가 크게 변하였음을 알 수가 있다. 즉 시험전의 길이(압연)방향으로 결정립의 배열이 20 회 수소화싸이클 후에는 두께방향으로 배열이 크게 바뀌었음을 보여주고 있다. 또한 수소화싸이클에 의하여 결정립과 결정경계에서의 보이드(Void)와 같은 소성변형이 조금 증가하였음을 알 수가 있다.



(a) 0 cycle. (b) 20th cycles.

Fig.7 Surface photographs of the cold rolled plate specimen on the hydrogenation cycle.

Table 2 은 20 회 수소화사이클 후의 냉간압연시험편의 A 단면과 B 단면에서의 결정립의 크기를 나타내고 있다. Table 1 의 절단법에 의한 결정립크기와 비교하여 보면, 시험전의 결정립 크기인 길이방향(G_L) : 폭방향(G_w) : 두께방향(G_T)이 약 5:2:1 에 비하여 20 회 수소화사이클 후에 2:3:4 로써 회전한 것과 같이 변형을 하였음을 알 수가 있다. 이것은 1 회의 수소저장-방출에 따른 냉간압연판재의 변형거동연구⁸ 에서 보고한 바와 같이, 수소저장에 의해 발생하는 내부응력이 두께방향으로 슬립과 같은 소성변형을 일으키며, 이것이 반복적으로 중첩되어 결정립을 크게 변형시킨다.

Fig.7 의(a)와 (b)는 시험전과 20 회 수소화사이클 후에 냉간압연시험편 A 면에서의 표면사진을 나타낸다. 20 회 수소화사이클 후의 표면사진 Fig.7(b)에서 알 수가 있듯이 수소화사이클 이전의 표면 Fig.7(a) 과 비교하여 보면 요철상태가 상당히 크게 발달하였음을 보여주고 있다. 이것은 1 회의 수소저장-방출에 따른 냉간압연판재의 변형거동연구⁸ 에서 관찰된 바와 같이, 각 수소화사이클에서 발생하는 시험편의 표면에서의 미끄럼선(Slip line), 블리스타(Blister) 그리고 미세크랙(Micro crack) 등의 소성변형이 수소화사이클의 증가와 더불어 반복적으로 발생하고 중복되어서, 표면이 미세한 입자상과 같이 변하며, 또한 기복이 심한 요철상태로 변형된다.

수소저장에 의해 발생하는 소성변형에 의하여 판재시험편의 경우 두께방향으로의 팽창이 우선적으로 일어났으며, 폭과 길이방향으로는 수축을 하였다. 수소화사이클의 증가와 함께 팔라듐 냉간압연판재 시험편 내부의 결정립과 외형은 크게 변형되었다. 그러나 수소저장비의 변화는 시험편의 변형률에 비하여 아주 미소하였으며, 이것은 시험편의 표면손상과는 대조적으로, 수소화사이클의 증가와 더불어 발생하는 소성변형에 의한 시험편 내부에서의 조직손상이 거의 발생하지 않은 것으로 생각할 수가 있다.

4. 결론

냉간압연팔라듐판재를 이용하여, 전기화학적인 방법에 의한 수소화사이클을 실험을 수행하여, 수소화사이클의 증가에 따른 재료의 내부와 외부에서의 변형과 손상, 그리고 결정립의 변형거동을 검토하여 보았다. 다음과 같은 결과를 얻을 수가 있었다.

1. 수소화사이클에 의해 발생하는 소성변형에 의하여 판재시험편의 경우 두께방향으로는 2 차곡선적으로 팽창을 하였으나, 폭과 길이방향으로는 직선적으로 수축을 하였다.
2. 수소화사이클의 의한 소성변형의 반복으로 인하여 시험편내부의 결정립은 두께방향으로 크게 변형되었다.
3. 수소화사이클에 의한 수소저장비의 감소는 시험편의 변형률에 비하여 아주 작았다. 이것은 시험편의 표면손상과는 대조적으로, 시험편 내부의 조직손상이 거의 발생하지 않은 것으로 생각할 수가 있다.

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. Y.G. Jung, K.H. Kim, S.W. Kim : J. Korean Hydrogen Soc, 12, 4, pp.247, 2001.
10. F.A. Lewis: "The Palladium Hydrogen System", Academic Press, 1967.