

## 수소저장-방출싸이클링과 냉간가공과의 관계

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

### The Relation between Hydrogen Absorption-Desorption Cycling and Cold Work

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

#### ABSTRACT

Deformation of the specimens was investigated on hydrogen absorption-desorption cycling. In order to study this problem, the cold rolled and the annealed palladium thin plate as specimens had been used. By using the electrochemical method, the palladium plate 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 specimens gradually increased in increasing hydrogenation cycles whereas the width and the length decreased. Also, Deformation of the cold rolled palladium specimen was larger than the annealed palladium specimen. And grains in the plate specimen were greatly deformed after hydrogenation cycling. But hydrogen absorption rate scarcely changed.

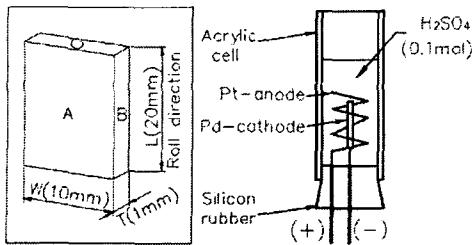
**Key Words :** Deformation(변형), Hydrogen absorption-desorption (수소저장-방출), Hydrogenation cycle (수소화싸이클), Electrochemical method (전기화학적방법), Palladium(Pd, 팔라듐), Grain(결정립), Cold rolled(냉간압연), Annealed(풀림열처리)

#### 1. 서론

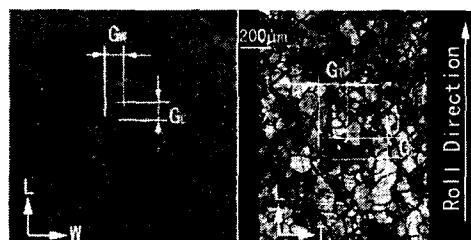
인류문명의 발달과 더불어 인류가 사용하는 에너지의 소비가 급격하게 증가하고 있다. 에너지소비의 증가는 주된 에너지원인 화석연료의 소비에서 발생되는 각종 오염물질의 배출로 인한 환경문제해결에 필요한 무공해 청정에너지 및 대체에너지의 개발을 절실히 요구하고 있다. 이와 같은 대체·청정에너지원중, 해수로부터 안정적이며 대량으로 공급을 받을 수 있고, 대기중의 산소와의 결합반응으로 유해가스배출이 없이, 원래의 물로 환원되어지는 수소에너지와 수소를 대량으로 안전하게 저장할 수 있는 수소저장금속, 수소와 수소저장금속의 다양한 반응특성을 이용하는 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 수소저장성능열화 지연연구<sup>4-6</sup>, 그리고 수소저장성능열화에 영향을 미칠 수 있는 근본적인 연구로서 기계적 가공 및 수소저장금속의 기하학적 형상에 관한 연구<sup>7-9</sup>가 진행되어왔으나, 수소와 수소저장금속에 관한 각종 특성을 명확하게 이해하기에는 기본적이고 구체적인 연구가 아직 미흡한 상태이다.

본 연구에서는 수소저장성능열화에 관한 연구로서, 수소저장금속재료로서 팔라듐(Palladium)재질의 냉간압연가공판재 및 풀립열처리판재를 사용하여, 다수의 수소저장-방출싸이클에 따른 팔라듐재질의 냉간압연가공판재 및 열처리판재 시험편의 내부와 외부에서 발생되어지는 변형거동, 냉간가공의 영향 등을 조사하여 보았다.



(a) Test specimen (b) Hydrogen absorption apparatus  
Fig.1 Schematic drawing.



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

Table1 Grain size of the anneal palladium plate specimen by using of the lineal and the areal analysis.  
(unit :  $\mu\text{m}$ )

Surface	Areal analysis	Lineal analysis	
		$G_L$	$G_W$ or $G_T$
A	66	56	57
B	65	57	55

## 2. 시험편 및 실험방법

본 연구에 사용한 수소저장금속으로서의 팔라듐은, 순도 99.95mass%인 두께 1mm의 냉간압연(Cold rolled)가공판재(일본 <sup>주</sup>Nilaco 제품)와 600°C, 2시간 풀립열처리<sup>9</sup>(Annealed, 이하 열처리)판재를, Fig.1(a)의 모식도에서 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)와 Table1은 풀립열처리를 한 Pd 시험편의 A 면과 B 면에서 관찰한 조직사진과 다면법과 절단법을 사용해 구한 결정립의 크기를 보여주고 있다. 냉간압연판재 Pd 시험편의 A 면과 B 면에서의 조직관찰로부터 압연가공에 의하여 결정립이 길이방향( $G_L$ ):폭방향( $G_W$ ):두께방향( $G_T$ )이 5:2:1

의 비율로써 편평화 되어진 시험편<sup>8,9</sup>에 600°C, 2시간 열처리를 수행하면, Fig.2(a), (b)의 조직사진과 Table 1의 결정립크기에서 알 수가 있듯이 길이방향( $G_L$ ), 폭방향( $G_W$ ), 두께방향( $G_T$ )이 1:1:1로 회복되어지며, 가공에 의한 공공(Void)과 같은 가공결함이 제거되어졌다. 또한 X 선회절시험결과의 분석에서, 압연가공판재에서의 9%의 잔류변형(Residual strain)이 열처리에 의해 0%로 완전 해방된 것을 알 수가 있었다<sup>9</sup>.

Pd 시험편에 대한 수소의 저장은, Fig.1(b)에 보여지는 것과 같이 전해실험장치를 사용하는 전기화학적 방법(Electrochemical method)<sup>7-10</sup>을 이용하였다. Pd 시험편을 음극으로써 사용하였으며, Pd 시험편의 음극주위에 전류밀도를 균등하게 하기 위하여 음극의 주위를 양극인 직경 1mm의 백금선을 이용하여 일정간격의 나선형으로 둘러싼 형태로써 구성된다. 0.1mol의 황산수용액 전해액 중에서, 전류밀도 100mA/cm<sup>2</sup>를 인가하여, Pd 음극표면에 수소를 발생시켰다. 온도 25°C, 대기압인 실험조건에서 실험을 수행하였으며, 전해시간은 매회 30시간을 적용하였으며, 수소의 저장과 방출은 20회를 실시하였다.

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

수소중량 측정 후, 수소에 의한 Pd 시험편의 거시적인 변형을 검토하기 위하여 마이크로미터를 사용하여 Pd 시험편의 길이 L, 폭 W 그리고 두께 T 방향 크기를 측정하였다.

한편 Pd 시험편의 중량측정으로부터 구해진 수소중량은 Pd 시험편중의 Pd 원자 1개에 대한 저장되어진 수소원자수의 비  $n(\text{H})/n(\text{Pd})$ 로써 나타내었다<sup>7-10</sup> (이하 수소저장비 0.6은 H/Pd 0.6으로 표기한다. 그리고 Pd에서의 수소저장비 H/Pd는 1.0이 최대치가 된다.).

단면조직사진의 경우, 팔라듐시험편에 경면가공을 한 후에, 왕수를 사용한 에칭(Etching)처리<sup>7-9</sup>를 하여 활용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig.3은 냉간압연 Pd 시험편 및 열처리 Pd 시험편의 수소화싸이클과 수소저장비 H/Pd 와의 관계를 나타내고 있다. 수소화싸이클의 횟수가 증가할수록 H/Pd 가 아주 미소하게 감소하고 있음을 알 수가 있다. 수소화싸이클 1회와 20회에서의 H/Pd 는 냉

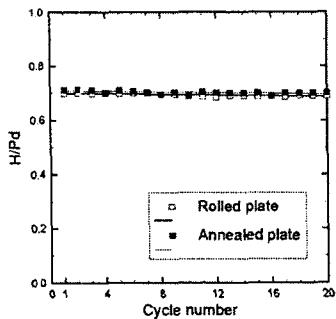


Fig.3 Dependence of hydrogen absorption ratio of palladium plate specimens.

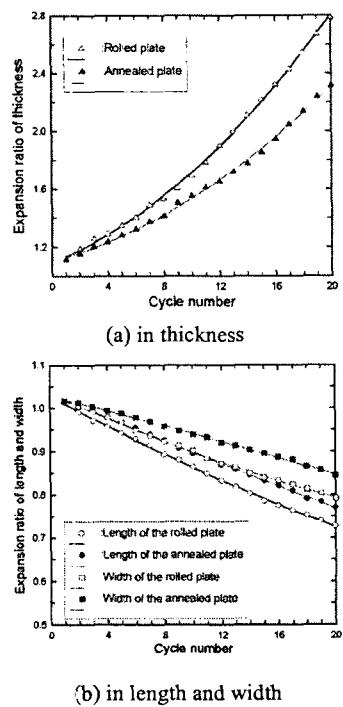


Fig.4 Expansion ratio of palladium plate specimens on hydrogenation cycles.

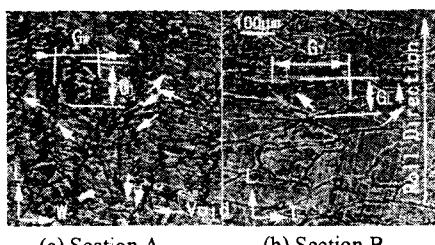


Fig.5 Morphologies of the annealed plate specimen after 20<sup>th</sup> hydrogenation cycles.

Table2 Grain size of the annealed palladium plate specimen after 20<sup>th</sup> hydrogenation cycles by using of the lineal and the areal analysis.

(unit :  $\mu\text{m}$ )

Surface	Areal analysis	Lineal analysis	
		$G_L$	$G_w$ or $G_t$
A	51	42	46
B	89	45	123

간압연 Pd 시험편의 경우 1.4%정도 감소하였으며, 열처리 Pd 시험편의 경우  $H/Pd=0.71$ 에서 1.5%정도 감소하였다. 냉간가공 및 열처리판재 Pd 시험편의  $H/Pd$ 는 각각 0.7과 0.71 정도로 열처리 경우가 약간 큰 값을 나타내었다. 이것은 X 회절시험분석에서 알 수가 있었듯이 냉간가공시험편의 잔류변형에 의한 수소확산속도의 저하, 그리고 냉간압연판재의 결정조직<sup>8,9</sup>과 Fig.2의 열처리판재의 결정조직의 비교에서 알 수가 있었듯이 냉간가공에 의한 공공(Void)과 같은 다량의 가공결함들이  $H/Pd$ 의 감소에 영향을 미치는 것으로 생각할 수가 있으나, 그 영향은 작다고 할 수가 있다.

Fig.4의(a), (b)는 수소저장-방출사이클 20회까지의 냉간압연과 열처리 Pd 시험편의 두께, 폭과 길이에 대한 수소저장 후의 변형거동을 보여주고 있다. Fig.4(a)에 나타난 것과 같이 두께의 변형은 수소화싸이클이 증가함에 따라서 변형량이 점점 증가하는 2차곡선형태의 변형거동을 나타내고 있으나, Fig.4(b)에 보여주는 것과 같이 폭과 길이는 선형적으로 감소하고 있음을 알 수가 있다. 냉간압연 Pd 시험편의 경우, 수소화싸이클 20회의 수소저장 후에 두께는 2.8배로 크게 팽창하였고, 폭과 길이는 0.8배와 0.73배로 수축하였다. 열처리 Pd 시험편의 경우, 수소화싸이클 20회의 수소저장 후에 두께는 2.3배로 팽창하였고, 폭과 길이는 0.85배와 0.77배로 수축하였다. 여기서 냉간압연 Pd 시험편의 변형이 열처리 Pd 시험편의 변형보다 큰 이유는 냉간가공에 의해 시험편의 내부에 발생되는 공공(Void), 마이크로크랙(Micro Crack) 등과 같은 소성결함부의 수소석출에 의해 발생하는 강한 압력에 의한 영향<sup>9</sup>으로 생각할 수가 있다.

Fig.5의(a), (b)는 20회의 수소화싸이클 후에 열처리 Pd 시험편 A와 B 단면에서의 조직사진으로서, Fig.2(a), (b)의 수소화싸이클 이전의 조직사진과 비교하여 보면 결정립의 종횡비가 크게 변하였음을 알 수 있다. 즉 시험전의 길이방향( $G_L$ ), 폭방향( $G_w$ ), 두께방향( $G_t$ )으로 균일한 크기를 보이던 결정립이, 수소화싸이클 20회 후에는, 냉간압연 Pd 시험편과 유사하게, 두께방향으로 늘어난 것처럼 결정립이

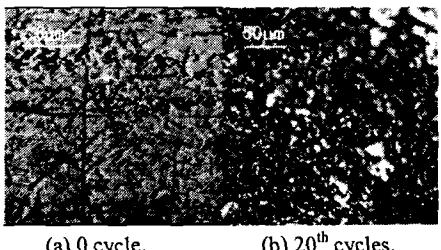


Fig.6 Surface photographs of the Annealed plate specimen on the hydrogenation cycle.

변형되었음을 보여주고 있으며, 또한 결정립의 내외부에서 공공(Void)과 같은 소성변형이 조금 증가하였음을 알 수가 있다.

Table 2는 수소화싸이클 20회 후의 열처리 Pd 시험편의 A와 B 단면에서 결정립의 크기를 나타내고 있다. Table1의 절단법에 의한 결정립의 크기와 비교하여 보면, 시험전의 결정립 크기인 길이방향 ( $G_L$ ) : 폭방향( $G_W$ ) : 두께방향( $G_T$ )이 약 1:1:1에 비하여, 수소화싸이클 20회 후에 1:1:3로써 두께방향으로 인장시킨 것과 같이 크게 변형을 하였음을 알 수가 있다. 이것은 1회의 수소저장-방출에 따른 변형거동연구<sup>8,9</sup>에서 보고한 바와 같이, 수소저장에 의해 발생하는 내부응력이 두께방향으로 슬립과 같은 소성변형을 일으키며, 이것이 반복적으로 중첩되어 결정립을 변형시킨 것이다.

Fig.6의(a), (b)는 수소-저장방출싸이클의 시험전과 20회 후에 열처리 Pd 시험편 A 면에서의 표면사진을 나타낸다. 수소화싸이클 20회 후의 표면사진 Fig.6(b)에서 알 수가 있듯이 수소화싸이클 이전의 표면사진 Fig.6(a)와 비교하여 보면 요철상태가 상당히 크게 발달하였음을 보여주고 있다. 이것은 1회의 수소저장-방출에 따른 시험편의 표면에서의 미끄럼선(Slip line), 블리스타(Blister) 그리고 미세크랙(Micro crack) 등의 소성변형이 수소화싸이클의 증가와 더불어 반복적으로 발생하고 중복되어서, 표면이 미세한 입자상과 같이 변하며, 또한 기복이 심한 요철상태로 변형된다.

수소저장에 의해 발생하는 소성변형에 의하여 냉간압연판재 및 풀립열처리판재 Pd 시험편의 경우 두께방향으로의 팽창이 우선적으로 일어났으며, 폭과 길이방향으로는 수축을 하였다. 수소저장-방출싸이클의 증가와 함께 두판재 Pd 시험편 내부의 결정립과 외형은 크게 변형되었으며, 가공결함에 수소석출에 의한 영향으로 냉간압연판재의 변형이 열처리판재보다 크게 발생하였다. 그러나 H/Pd의 변화는 시험편의 변형에 비하여 아주 미소하였으며, 이것은 시험편의 표면손상과는 대조적으로, 수소화

싸이클의 증가와 더불어 발생하는 소성변형에 의한 판재 Pd 시험편 내부에서의 조직손상이 적은 것으로 생각할 수 있다.

#### 4. 결론

냉간압연 및 풀립열처리 Pd 시험편에, 전기화학적인 방법에 의한 다수의 수소저장-방출을 수행하여, 시험편 내외부에서의 변형과 냉간가공의 영향을 검토하여 보았다. 다음과 같은 결과를 얻을 수가 있었다.

1. 수소저장-방출싸이클에 의해 발생하는 소성변형에 의하여 판재시험편의 경우 두께방향으로는 2차곡선적으로 팽창을 하였으나, 폭과 길이방향으로는 직선적으로 수축을 하였다.
2. 또한 수소화싸이클의 증가와 함께 열처리 Pd 시험편보다 냉간가공 Pd 시험편의 변형이 크게 발생하였다.
3. 수소저장-방출싸이클에 의한 소성변형의 반복으로 인하여 Pd 판재 시험편 내부의 결정립이 두께방향으로 크게 변형되었다.
4. 수소화싸이클에 의한 H/Pd의 감소는 시험편의 변형에 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.