

## 금속의 특성 및 금속수소화물의 팽창에 관한 수치해석

정영관<sup>†</sup>, 박규섭<sup>\*\*</sup>

\*국립금오공과대학교 기계공학부, 경북 구미시 신평동 188, 730-71

\*\*橫濱國立大學 生産工學科, 日本 橫濱市 保土ヶ谷區 常盤臺79-5

## Numerical Study on Properties of Metals and Expansion of Metal Hydrides

Y.G. Jung<sup>†</sup>, K.S. Park<sup>\*\*</sup>

\*School of Mechanical Engineering, Kumoh National University of Technology 188  
Shinpyung-dong Kumi Kyongbuk, 730-701, Korea

\*\*Dept. of MechMechanical Engineering and materials science,  
79-5 Tokiwadai Hodogaya-ku Yokohama, Japan

### ABSTRACT

Numerical analysis, as EAM(Embedded Atom Method), in the atomic level is necessary to analyze the relation between the hydrogen and hydrogen absorption metals. EAM established on density functional theory was developed as a new means for calculating various properties and phenomena of realistic metal systems. In this study, we had constructed the EAM program from constitutive formulae and parameters of the hydrogen, nickel and palladium for the purpose of predicting the expansion behavior on hydrogen absorbing. In result, not only the ground state properties of metals but also lattice constants and the volume expansion ratio of metal hydrides show good agreement with Daw's data and experiment data.

**주요기술용어** : Embedded Atom Method(EAM), Density Functional theory(밀도범함수론), Periodic Boundary Condition(주기경계조건), Nickel(Ni, 니켈), Palladium(Pd, 팔라듐), Embedding Energy(임베딩에너지), Pair Interaction(2체상호작용), Electron Density(전자밀도), Energy Minimization Method(에너지최소화법), Lattice constant(격자상수), Hydrogen(수소), Hydrogen absorption metal(수소저장금속), Hydride(수소화물)

### 1. 서론

화석에너지의 급격한 사용증가에 따른 주 에너지원의 고갈 및 환경오염을 해결하기 위하여 세계 각국은 대체-청정에너지(Alternative clean energy)원의 개발에 사활을 걸고 있다. 그중 수소

<sup>†</sup>Corresponding author :jyg@kmut.kumoh.ac.kr

용, 발전용 연료로 주목을 받고 있는 수소에너지를 생산, 저장하고 이용하기 위한 연구 개발이 선진국을 중심으로 활발하게 이루어지고 있다. 특히 유해한 배출가스가 거의 발생하지 않는 수소에너지를 사용하는 내연기관, 하이브리드자동차(Hybrid car) 그리고 연료전지자동차(Fuel cell car)의 개발과 같은 수송분야에서 연구가 활발하게 진행되어지고 있다. 수소의 안전한 저장을 위하여 침입형의 수소화물(Hydride)형태로 구성 원자간에 수소를 저장하는 형태로 다양한 종류의 수많은 수소저장금속(Hydrogen absorption metals)에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

금속에 수소의 침투 및 방출에 의한 금속의 변형<sup>1)</sup>과 파괴, 미분화 그리고 수소저장열화를 규명하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있으나, 수소와 금속과의 관계를 이해하기 위해서는 원자-분자수준의 연구가 필수적이다. 구조 및 기능성 재료의 대부분을 차지하는 금속재료의 연구에도 실험적인 방법이외에 다양한 종류의 수치해석법을 이용한 연구가 활발하게 진행되어지고 있으며, 또한 원자-분자수준의 수치해석방법들도 연구되어지고 있다<sup>2~4)</sup>. 원자-분자들 사이의 에너지 관계를 예측하는 방법에는 원자간 상호작용을 경험적으로 구성한 포텐셜을 이용하는 계산방법과 양자화학적 계산방법이 있으며, 전자는 이론적 근거가 없으며 계산정도를 유지하기가 용이한데 반하여 후자는 이론적인 배경에서 출발하는 반면에 원자간 상호작용이 전자밀도분포에 의해 기술되어지므로 원자수가 증가할수록 계산정도를 유지하기가 매우 어렵다. 이와 같이 이론적인 뒷받침과 더불어 계산정도를 유지하는 해석방법으로서 개발되어진 분자동력학적인 방법이 Embedded Atom Method이다.

Murray S. Daw, Stephen M. Foiles and Michael I. Baskes에 의해서 개발된, Embedded Atom Method<sup>5)</sup>(이하EAM)는 밀도범함수론<sup>2,6)</sup>(Density functional theory)을 근간으로 금속계의 총에너지의 계산을 통하여, 원자수준에서의 금속 및 합금의 기저상태물성치(Ground state

properties), 금속 및 합금의 파괴, 표면현상, 결정립의 구조, 그리고 수소와의 상호작용 등을 계산할 수가 있으므로 금속 중에서 수소에 의한 다양한 현상의 해석이 가능한 수치해석법으로 연구가 진행되고 있다<sup>5-10)</sup>.

본 논문에서는 금속에 수소의 저장에 따른 금속의 변형거동을 해석하기 위하여, 니켈(Nikel, Ni) 및 팔라듐(Palladium, Pd)과 수소에 관한 EAM구성방정식 및 구성방정식의 인자들을 사용한 EAM프로그램을 구성하여, 수소저장전인 금속의 기저상태물성치 및 1회 소저장 후인 금속수소화물(Metal hydride)의 미시적, 거시적인 팽창을 해석하고, 그 해석결과를 Daw의 EAM해석결과 및 실험결과와의 비교를 통하여 본 EAM프로그램구성의 신뢰성을 검토하여 보았다.

## 2. EAM구성식 및 해석

본 절에서는 관련 연구논문들로부터 니켈 및 수소에 관한 EAM구성식 및 인자들을 나열하고 간략하게 설명을 한다.

EAM은 밀도범함수 근사에 의한 이론으로부터 유도되어 어느 정도 물리적인 의미를 가지면서, 효율적이고, 정확하게 다원자계의 에너지를 계산가능한 방법으로, 2체상호작용 에너지 항 이외에 금속모재에 원자를 삽입하기위해 필요한 Embedding에너지 항을 추가한 방법이다. 여기서 Embedding에너지 항은 비경험적으로 결정을 하며, 2체상호작용 에너지 항은 경험적으로 결정을 하므로, EAM을 반경험적인 방법이라고 부르고 있다.

금속계에 대한 총에너지의 식(8) 9)은 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 N는 구성된 원자의 총 개수, i와 j는 원자의 번호, Rij는 원자i와 j사이의 거리이며,  $\rho_{h,i}$ 는 i번의 원자를 제외한 주위원자에 의한 전자밀도이고 그리고  $F_i$ 는 전자밀도가  $\rho_{h,i}$ 인 위치에 원자를

Table 1. Parameters for the atomic density of nickel(6).

i	ni	ζi	Ci
4s			
1	1	54.88885	-0.00389
2	1	38.48431	-0.002991
3	2	27.42703	-0.03189
4	2	20.88204	0.15289
5	3	10.95707	-0.20048
6	3	7.31958	-0.05423
7	4	3.9265	0.49292
8	4	2.15298	0.61875
3d			
1	3	12.67582	0.4214
2	3	5.43253	0.70658

삽입하는데 필요한 Embedding energy 항이다. ϕij는 거리 Rij만큼 떨어져 있는 원자간의 2체 상호작용 포텐셜이다.

2체 상호작용 항(9)11)은 유효전하(Effective charge)의 기하학적평균으로 적용되었으며 식(2)과 같다.

Table 2. Parameters for the atomic density of palladium(6).

i	ni	ζi	Ci
4s			
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
4d			
1	3	29.86560	-0.08721
2	3	16.80195	-0.23876
3	4	9.02038	0.57074
4	4	4.67147	0.58201

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

여기서 Rij은 원자간거리이다. 니켈과 팔라듐에 관한 유효전하(9)11)는 식(2-1)과 같다.

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

여기서 Rij은 원자간거리이며, 니켈의 계수값은 Z0=10, α=1.295, β=0.0595, v=1이며, 팔라듐의 경우 Z0=10, α=1.8633, β=0.8957, v=1과 같다. 또한 수소에 관한 유효전하(9)10)는 식(2-2)와 같다.

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

여기서 Rij은 원자간거리이며, Z=1.211, α=2.32이다.

전자밀도함수(8)9)10)는 다음의 식(3)과 같다. 원자에 영향을 주는 주위 원자들의 전자밀도를 구하는 계산은 전자주변의 모든 원자에 대하여 수행하고 중첩시켜서 원자의 위치에 관한 전자밀도를 구한다.

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

Daw들은 니켈과 팔라듐의 s궤도와 d궤도에서의 전자의 전자밀도에 대하여 식(3-1)과 같이 제안하였다.

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

여기서 니켈의 경우 N=10, Ns=1.5166이고, 팔라듐의 경우 N=10, Ns=0.8478이며, 나머지 인자는 Table 1 및 Table 2과 같다. 임의의 원자 a로부터 Rij만큼 떨어진 곳의 전자밀도는 식(3-2)과 같다(8).

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

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

수소에 대한 전자밀도(9)12)는 양자역학으로부터 식(3-4)와 같이 구하여진다.

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

Embedding에너지 항은 함수9) 12)는 다음 식들과 같다. Embedding에너지는 등방성 고체의 Universal 함수8)를 이용하여 식(4)에서와 같이 구할 수 있다.

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

Rose들에 의해서 제안된 Universal 함수는 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  $E_i^a$ 는 Rose의 상태방정식8)이며,  $E_{sub}$ 는 승화에너지(Sublimation energy)이고,  $R^0$ 는 평형상태에 관한 최근접원자간거리이며, 그리고 상수  $B$ 는  $1.084 \times 10^{12} \text{dyne/cm}$ 이다. 니켈의 경우  $E_{sub} = 4.45 \text{eV}$ ,  $R^0 = 3.52 \text{\AA}$ 이며, 팔라듐의 경우  $E_{sub} = 3.915 \text{eV}$ ,  $R^0 = 3.89 \text{\AA}$ 이다. 수소에 대한 Embedding에너지8)9)는 Pusaka들에 의한 제1원리계산에 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. 그리고 니켈과 수소의 포텐셜에 관한 Cutoff거리는 니켈의 경우  $4.8 \text{\AA}$ 로, 팔라듐의 경우  $5.4 \text{\AA}$ 로 그리고 수소의 경우  $2.5 \text{\AA}$ 로 하였다<sup>9)</sup>.

대부분의 계산은 원자의 위치에 대한 총에너지를 최소화하는 방법인 Lattice-statics법14)을 사용하였으며, 공역구배법(Conjugate gradient method)<sup>15)</sup>을 사용하여 계의 총에너지가 최소화 되도록 원자의 최적위치를 결정하였다.

EAM의 경우 해석격자의 압력은 Virial15)로부터 구해지며 EAM 포텐셜의 Virial은 다음식과 같다.

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

원자의 배치가 평형상태일 경우, 에너지가 최소가 되는 평형조건<sup>8)</sup>은 아래의 식(7)과 같다.

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

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

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

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

평형상태에서의 탄성정수8)는 아래의 식(8)로부터 구할 수 있다.

$$C_{ijkl} = (B_{ijkl} + F'(\bar{\rho})W_{ijkl} + F''(\bar{\rho})V_{ij}V_{kl}) / \Omega_0 \quad (8)$$

$$B_{ijkl} = \frac{1}{2} \sum_m (\phi''_m(a^m) - \phi'_m(a^m)/a^m) a_i^m a_j^m a_k^m a_l^m / (a^m)^2 \quad (8-1)$$

$$W_{ijkl} = \sum_m (\rho''_m(a^m) - \rho'_m(a^m)/a^m) a_i^m a_j^m a_k^m a_l^m / (a^m)^2 \quad (8-2)$$

여기서  $\Omega_0$ 는 평형상태에서의 원자체적이며,  $\phi''_m, \rho''_m$ 는 2체포텐셜과 전자밀도함수의 거리에 관한 2차도함수의 제m번째 이웃원자에 대한 값이다. 육방정의 경우 대칭성에 의해  $C_{11}(C_{1111})$ ,  $C_{12}(C_{1122})$ ,  $C_{44}(C_{1212})$ 의 독립한 3개의 탄성정수가 된다. 그리고 체적탄성률B는  $C_{11} + (2/3)C_{12}$ 에 의하여 계산되며, 식(8)은 다음과 같이 표현할 수 있다.

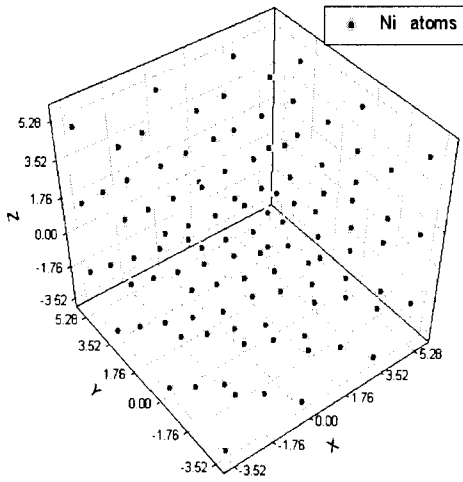


Fig.1 The analysis model on nickel. (an array of 3x3x3 unit cells by way of example)

승화에너지(8)9)는 Embedding에너지 및 2체포텐셜로부터 아래의 식(9)과 같이 산출한다.

$$E_{sub} = - \left( F(\bar{\rho}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij}(R_{ij}) \right) \quad (9)$$

여기서  $\bar{\rho}$ 는 평형상태에서의 니켈의 전자밀도이다.

원자의 이상적인 배치로부터 난수를 발생시켜

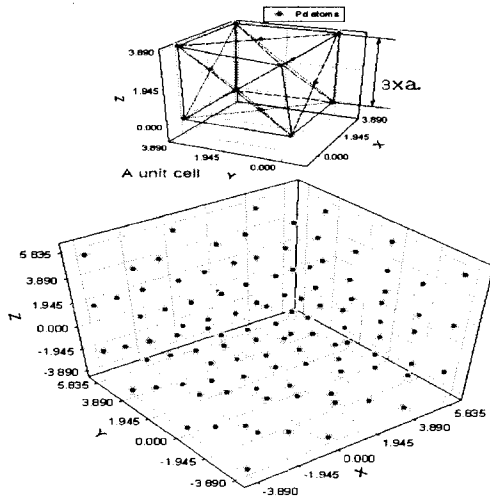


Fig.2 The analysis model on palladium. (an array of 3x3x3 unit cells by way of example)

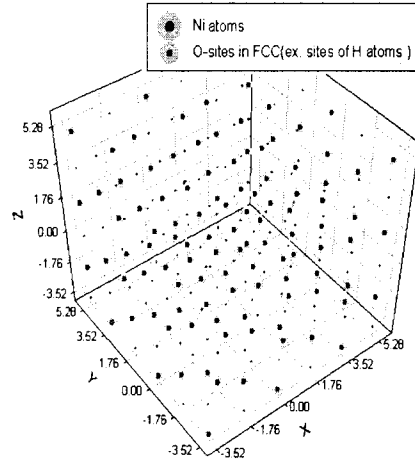


Fig.3 The analysis model on nickel hydride (an array of 3x3x3 unit cells by way of example)

각 원자의 위치를 변형시킨 결정에, 체적의 변화를 가능하게 하고, 주기경계조건을 적용하고, 에너지최소화법을 이용하여 원자의 최적배치를 계산하면, 격자상수와 승화에너지를 정확하게 구할 수 있다.

분자동력학적인 계산의 경우 한정된 숫자의 원자 및 분자를 사용하여 계산을 수행하므로 표면효과가 커다란 영향을 미친다. 이와 같은 표면효과 영향을 보완하기 위하여 각 경계에는 주기경계조건(Periodic boundary condition)을 적용하였다.

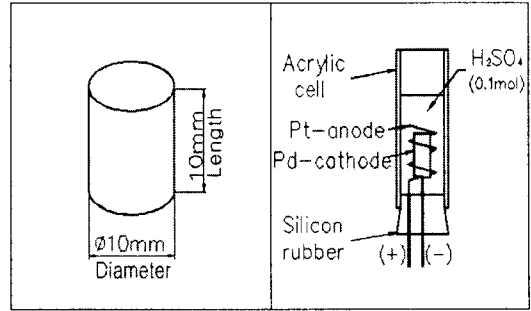
본 연구에 사용된 FCC 원자구조의 니켈과 팔라듐의 벌크(Bulk)모델은 Fig.1과 Fig.2에서 보여지는 것과 유사한 5x5x5단위격자배열의 육방체를 이용하였다. 또한 니켈과 팔라듐 금속수소화물의 경우 Fig.3 및 Fig.4의 금속수소화물 모델과 같이 니켈과 팔라듐의 수소좌(Hydrogen site)인 팔면체좌(O-site)에 수소를 배열하였다.

금속수소화물의 금속에 대한 수소의 저장비의 경우, 니켈과 팔라듐의 사면체좌에 배열된 수소 수소저장비에 따라서, 금속의 일부분에 집중이 되지 않도록 난수를 발생시켜 균일하게 배열하였다.

### 3. 시험편 및 실험방법

EAM해석과의 비교를 위하여 수행한, 본 실험에서 사용한 시험편은, Fig.5(a)의 모식도와 같이, 직경10mm와 길이10mm의 봉체를 사용하였다(일본(株)Nilaco, 순도 99.95mass%). 팔라듐시험편에 대한 수소저장은 25C, 대기압에서 Fig.5(b)에 보여지는 것과 같은 전해실험장치를 사용하여, 팔라듐 시험편을 음극으로, 전류밀도를 균등하게 하기 위하여 음극의 주위를 완전한 나선형으로 둘러싼 직경 1mm의 백금선을 양극으로하여, 0.1mol의 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)전해수용액중에서 100mA/cm<sup>2</sup>의 전류를 인가하는 정상전류전해에 의해서 Pd음극 표면에 수소를 발생시키는 전기화학적 방법<sup>1)16)</sup>을 이용하였다.

전해종료 후, 화학포텐셜의 변화에 의해서 배출되어지는 수소방출이 완전히 멈출 때까지 방치한 후에, 시험편에 저장된 수소의 중량을 칭칭을 이용하여 측정하였다. 중량 측정으로부터 구해진 수소중량은 Pd시험편중의 Pd원자 1개에 대한 저장되어진 수소원자수의 비 H/Pd로써 나타내었다<sup>17)</sup>. 수소중량을 측정 후, 수소에 의한 시험편의 거



(a) Test specimen (b) Test apparatus

Fig.5 Schematic drawing.

시적인 변형을 검토하기 위하여 마이크로미터를 사용하여 길이, 직경방향의 크기를 측정하였으며, 시험편 내부의 격자상수의 미세적인 변형을 측정하기 위하여, X선 회절 실험<sup>18,19)</sup>을 수행하였다.

### 4. 결과 및 검토

Fig.6은 니켈의 전자밀도에 대한 Embedding에너지의 계산결과를 나타내고 있다. 전자밀도가 높아질수록 Embedding에너지가 증가함을 알 수가 있다.

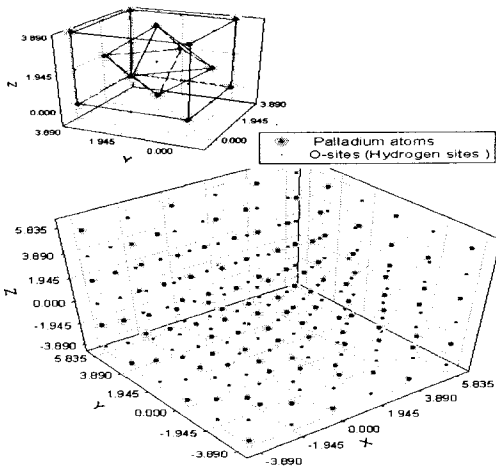


Fig.4 The analysis model on palladium hydride (an array of 3x3x3 unit cells by way of example)

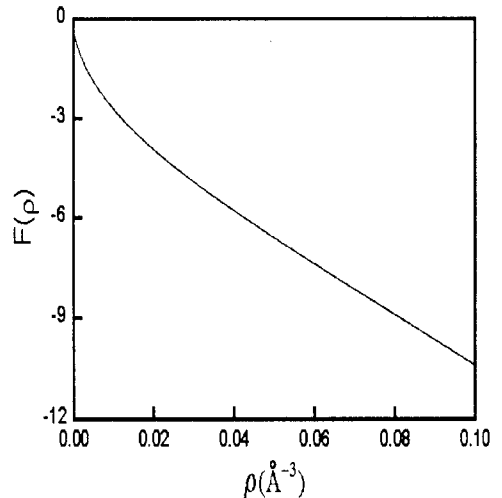


Fig.6 Embedding energy as a function of electron density on the nickel.

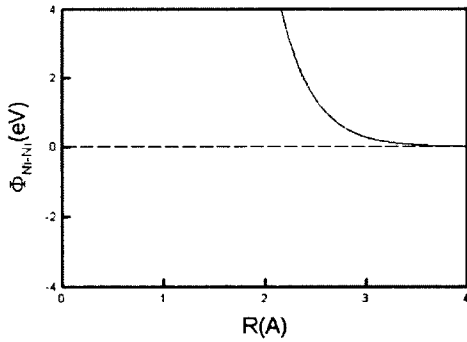


Fig.7 Pair interaction as a function of atomic separation between Ni and Ni.

Fig.7은 원자간 거리에 따른 니켈의 2체상호작용 포텐셜의 관계를 보여주고 있다. 원자간 거리가 3Å 이내에서 커다란 척력이 발생하는 것을 보여주고 있으며, 원자간 거리가 격자상수와 같은 3.52Å 부근에서부터 척력이 소멸하는 것을 나타내고 있다.

Table 3과 Table4에서는 수소를 저장하기전인 니켈과 팔라듐의 기저상태물성치인 격자상수(Lattice constant), 승화에너지(Sublimation energy), 체적탄성률(Bulk modulus) 그리고 탄성정수(Elastic constant)에 관하여, 본 EAM연구의 계산결과, Daw들의 EAM계산결과 그리고 실험결과를 나타내고 있다. 먼저 Table 3의 니켈에 관한 기저상태물성치의 계산결과에서 알 수가 있

Table.3 Properties of the nickel calculated from the EAM potential used in this study.

	Present study	Daw <sup>6)</sup>	Experimntal <sup>(11)</sup>
Lattice constant $a_0(\text{Å})$	3.52	3.52	3.52
Sublimation energy $E_{sub}(\text{eV})$	4.45	4.45	4.45
Bulk modulus $B(\text{ergs/cm}^3)$	1.81	1.8	1.804
Elastic constants			
$C_{11}(\text{ergs/cm}^3)$	2.34	2.33	2.465
$C_{12}(\text{ergs/cm}^3)$	1.55	1.54	1.473
$C_{44}(\text{ergs/cm}^3)$	1.27	1.28	1.247

Table.4 Properties of the palladium calculated from the EAM potential used in this study.

	Present study	Daw <sup>6)</sup>	Experiment <sup>(11)</sup>
Lattice constant $a_0(\text{Å})$	3.89	3.89	3.89
Sublimation energy $E_{sub}(\text{eV})$	3.91	3.91	3.91
Bulk modulus $B(\text{ergs/cm}^3)$	1.96	1.95	1.95
Elastic constants			
$C_{11}(\text{ergs/cm}^3)$	2.19	2.18	2.34
$C_{12}(\text{ergs/cm}^3)$	1.83	1.84	1.76
$C_{44}(\text{ergs/cm}^3)$	0.64	0.65	0.712

듯이, 격자상수와 승화에너지가 각각 3.52Å와 4.45eV로써 Daw들의 계산결과 및 실험결과와 정확히 일치하고 있음을 알 수 있다. 탄성정수  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ 의 경우 각각 2.34ergs/cm<sup>3</sup>, 1.55ergs/cm<sup>3</sup>, 1.27ergs/cm<sup>3</sup>의 값으로서, 실험값에 비교하여 5%정도의 오차로 근사한 값을 나타내었으며, Daw들의 계산결과와는 1%내에서 거의 일치하는 것을 알 수가 있다. 체적탄성률의 경우 1.81ergs/cm<sup>3</sup>로 실험결과 및 Daw들의 계산결과와 1%정도내에서 일치하였다. 또한 팔라듐에 관한 기저상태물성치의 계산결과인 Table 4에서 알 수가 있듯이, 격자상수와 승화에너지가 각각 3.89 Å와 3.91eV로써 Daw들의 결과 및 실험결과와 정확히 일치하였으며, 탄성정수의 경우 각각 2.19ergs/cm<sup>3</sup>, 1.83ergs/cm<sup>3</sup>, 0.64ergs/cm<sup>3</sup>의 결과를 얻을 수 있었으며, 실험값과 10%오차로, Daw들의 계산결과와는 1.5%내에서 근사하였다. 체적탄성률의 경우 1.96ergs/cm<sup>3</sup>로 실험결과 및 Daw들의 계산결과와 거의 일치하는 것을 알 수가 있다.

Table 5은 수소저장비 H/Ni=0.6인 니켈수소화물의 격자정수의 팽창을 나타내고 있다. 본 EAM 해석에서 계산된, 미시적 거동인, 격자상수의 변화는, 수소저장전의 격자상수 3.52Å로부터

H/Ni=0.6의 수소저장에 의하여 니켈금속의 격자 팽창이 약 3.7Å로 팽창하는 것을 나타내고 있다. 수소저장전과 비교하여 수소저장비 H/Ni=0.6의 수소저장후인 니켈수소화물의 경우 격자상수의 팽창률이 5%를 나타내었으며, 이는 실험에 의한 격자팽창률<sup>11)</sup>인 5%와 잘 일치하였다.

Table 6은 팔라듐붕개 시험편 및 수치해석모델 들을 이용하여 본 연구에서 수행한 실험 및 EAM 해석으로부터의 결과들을, 미시적 거동인 격자상수, 거시적 거동인 작경방향 및 길이방향으로의 팽창률 그리고 체적팽창률로 나타내고 있다. 팔라듐붕개 시험편에서의 격자상수의 변화는 H/Pd=0.0인 수소저장전과 H/Pd=0.5의 수소를 저장한 후에 대하여 각각 X선 회절시험으로부터 구한 격자상수는 수소저장전의 경우 3.89Å이며, H/Pd가 0.5의 수소저장후인 경우 4.026Å로 3.5%의 팽창률을 나타내었다. EAM해석에서의 격자상수는 H/Pd=0.0인 수소저장 전과 H/Pd=0.5인 수소저장 후의 경우 3.89Å과 4.025Å로 실험결과와 거의 일치함을 알 수가 있다. H/Pd=0.7의 수소저장 후의 팽창률은 수소저장 전에 비하여, 팔라듐시험편의 경우 직경방향과 길이방향으로 각각 5.3%와 5.2%의 팽창률로 거의 일치하는 것을 알 수가 있으며, 시험편의 기하학적 형상(18)에 따라서 직경방향과 길이방향으로 균등하게 β상이 발달하기 때문이다. EAM해석에서는 폭방향과 길이방향으로 4.9%와 5.0%의 팽창률로 실험결과와 거의 일치하는 해석결과를 얻을 수가 있었다. 또한 수소저장 후의 체적팽창률은 EAM해석의 경우 15.5%로 팔라듐붕개시험편의 실험결과인 15.7%와 거의 일치하는 결과를 나타내었다.

Table.5 EAM analysis and experiment data of lattice constants of the nickel on the hydrogen absorption ratio.

		Present study	Experiment <sup>11)</sup>
Lattice constant(Å)	H/Pd=0.0	3.89	3.89
	H/Pd=0.6	4.025	4.026

Table.6 EAM analysis and experiment data of expansion of the palladium on the hydrogen absorption ratio.

		Present study	Experiment <sup>11)</sup>
Lattice constant(Å)	H/Pd=0.0	3.89	3.89
	H/Pd=0.5	4.025	4.026
Expansion ratio (H/Pd=0.7)	Diameter	1.049	1.053
	Length	1.050	1.052
	Volume	1.155	1.157

위에서와 같이 니켈 및 팔라듐에 대한, 본 EAM해석 결과, 그리고 실험 및 Daw들의 EAM 해석에서 얻어진 기저상태물성치, 미시적이고 거시적 거동인 각종 팽창률들의 결과들이 거의 일치하고 있음을 알 수가 있다. 이러한 결과들로부터 본 연구에서 수소저장금속의 팽창거동을 해석하기 위하여 구성한 EAM해석과정이 신뢰할 수가 있다고 할 수가 있다.

## 5. 결론

본 논문은 니켈 및 팔라듐에 관한, 미시적이고 거시적인 팽창거동을 해석하기 위하여, EAM구성 방정식 및 구성방정식의 인자들로부터 EAM프로그램의 개발 및 해석을 수행하여, 수소저장 전의 니켈 및 팔라듐의 금속원자영역에서의 기저상태물성치인 격자상수, 탄성정수 및 승화에너지 그리고 1회의 수소저장 후의 각종 팽창률을 해석하였다. EAM해석에 사용된 해석모델은 5x5x5배열의 단위격자의 모델을 사용하였으며, 주기경계조건을 적용, 에너지 최소화법을 이용하여 원자의 최적위치를 결정하는 방법에 의한 EAM해석을 수행하였다. 본 EAM해석을 통하여 얻어진 해석결과를, Daw등의 수치해석결과 및 각종 실험결과와의 비교를 통하여 본 EAM프로그램의 신뢰성을 검토하였다. 다음과 같은 결론을 얻을 수가 있었다.

- 1) 본 EAM해석과정으로부터 수소저장 전의 금속에 대한 기저상태물성치인 격자상수,



- 탄성정수 그리고 승화에너지를 얻을 수 있었다
- 2) 또한 수소저장 후인 금속수소화물의 격자 팽창 및 체적팽창 등의 팽창거동을 해석할 수가 있었다.
  - 3) 본 EAM해석결과가 Daw의 계산결과 및 실험결과와 매우 근사한 값을 나타냈었으며, 이러한 결과로부터 본 EAM해석과정이 타당하다고 할 수가 있다.
  - 4) 본 EAM해석과정을 통하여 니켈 및 팔라듐과 같은 금속과 수소의 다양한 현상을 예측할 수 있다고 생각할 수 있다.

## 후 기

위 논문은 2003년도 금오공과대학교 학술연구비 지원을 받아 연구하였습니다.

## 참 고 문 헌

- 1) Y.G.Jung, K.H.Kim, K.J.Lee: J. Korean Hydrogen Energy Soc, 12(2001), 121.
- 2) Ohno, Esfarjam, Kawazoe: "Computational Materials Science", Springer, (1999).
- 3) "組織形成科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).
- 4) "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)
- 5) S.M. Foiles, M.I. Baskes: Mater. Sci. Rep., 9, 251, (1993).
- 6) R. Car, M. Parrinello: Phys. Rev. Lett. , 55-22, 2471, (1985).
- 7) M. S. Daw, M. I. Baskes: Phys. Rev. Lett., 50, 1285, (1983).
- 8) M.S. Daw, M.I. Baskes: Phys. Rev., B, 29-12, 6443, (1984).
- 9) 鈴木哲史, 大久保忠恒: 材料, 8(1997), 36.
- 10) S.M. Foiles, M.I. Baskes, C.F. Melius, M.S. Daw: J. of the Less-Common Metals, 130(1987), 465.
- 11) S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw: Phys. Rev. B, 33, 7983, (1986).
- 12) 長岡洋介: "物質の量子力學", 岩波書店, (1995)
- 13) J.H. Rose, J.R. Smith, F. Cuinea, J. Ferrante: Phys. Rev., B, 29-6, 2963, (1965).
- 14) J.D. Rittner, S.M. Foiles, D.N. Seidman: Phys. Rev., B, 50-16, 12004, (1994).
- 15) Press, Teukolsky, Vetterling, Flannery: "Numerical Recipes", Cambridge, (1992).
- 16) Y.G.Jung, K.H.Kim, K.J.Lee, Tran. Korean Hydrogen and New Energy Soc, Vol.14, No.3, 207(2003)
- 17) F. A. Lewis, "The Palladium Hydrogen System", Academic Press(1966)
- 18) M.M. Woolfson, "An Introduction to X-Ray Crystallography", Cambridge (1996)
- 19) B.D. Cullity, S.R. Stock, "Elements of X-Ray Diffraction", PrenticeHall(2001)