

## 수소연료전지 자동차의 수소밸브용 알루미늄 합금의 저변형율인장실험에 의한 수소취화특성 연구

황현규<sup>1</sup> · 신동호<sup>1</sup> · 김성종<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>목포해양대학교 대학원, 전라남도 목포시 해양대학로 91

<sup>2</sup>목포해양대학교 기관시스템공학부, 전라남도 목포시 해양대학로 91

(Received December 09, 2022; Revised December 21, 2022; Accepted December 21, 2022)

### Hydrogen Embrittlement Characteristics by Slow Strain Rate Test of Aluminum Alloy for Hydrogen Valve of Hydrogen Fuel Cell Vehicle

Hyun-Kyu Hwang<sup>1</sup>, Dong-Ho Shin<sup>1</sup>, and Seong-Jong Kim<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>Graduate school, Mokpo national maritime university, 91, Haeyangdaehak-ro, Mokpo-si, Jeollanam-do, 58628, Republic of Korea

<sup>2</sup>Division of marine engineering, Mokpo national maritime university,

91, Haeyangdaehak-ro, Mokpo-si, Jeollanam-do, 58628, Republic of Korea

(2022년 12월 09일 접수, 2022년 12월 21일 수정, 2022년 12월 21일 채택)

As part of eco-friendly policies, interest in hydrogen vehicles is growing in the automotive industry to reduce carbon emissions. In particular, it is necessary to investigate the application of aluminum alloy for light weight hydrogen valves among hydrogen supply systems to improve the fuel efficiency of hydrogen vehicles. In this research, we investigated mechanical characteristics of aluminum alloys after hydrogen embrittlement considering the operating environment of hydrogen valves. In this investigation, experiments were conducted with strain rate, applied voltage, and hydrogen embrittlement time as variables that could affect hydrogen embrittlement. As a result, a brittle behavior was depicted when the strain rate was increased. A strain rate of 0.05 mm/min was selected for hydrogen embrittlement research because it had the greatest effect on fracture time. In addition, when the applied voltage and hydrogen embrittlement time were 5 V and 96 hours, respectively, mechanical characteristics presented dramatic decreases due to hydrogen embrittlement.

**Keywords:** Hydrogen valve, Hydrogen embrittlement, Aluminum alloy, SSRT, Cathodic polarization experiment

#### 1. 서론

기존의 화석연료를 대체하기 위해 친환경 에너지에 관한 다양한 연구가 진행되고 있다 [1]. 특히, 수소 에너지는 상대적으로 저장과 이송이 용이한 친환경 에너지로써, 탄소제로 달성을 위해 큰 역할을 수행할 수 있을 것으로 여겨지고 있다 [2]. 현재 수소 에너지는 자동차, 선박, 드론 및 발전설비 등에 적용하기 위해 다양한 연구가 진행 중이다 [3]. 이 중 자동차 산업 관련 분야에서 수소 연료전지를 동력원으로 대체하기 위한

연구가 활발히 진행 중이며 [4], 특히, 수소 연료 효율을 증가시키기 위해 구성품의 경량화에 대한 관심이 고조되고 있다 [5]. 다양한 구성품 중 수소공급시스템에 포함되어 있는 수소밸브는 마모특성과 수소 취성의 관점에서 스테인리스강을 사용하였다. 그러나 경량화 및 비용 절감을 위해 소재 변화가 필요하게 되었다. 알루미늄 합금은 상대적으로 가볍고 내식성이 우수하여 수소 연료전지용 수소밸브 소재로 적용 시 자동차의 경량화 및 효율 향상이 기대된다. 이를 위해 수소밸브의 작동 환경을 고려하여 수소취성 및 기계적 특성에 대한 연구가 필요하다.

E. Pouillier et al.는 열처리된 5083 알루미늄 합금에 대하여 수소취화 연구를 수행하였으며, 수소가 알루미늄

<sup>†</sup>Corresponding author: [ksj@mmu.ac.kr](mailto:ksj@mmu.ac.kr)

황현규, 신동호: 박사과정, 김성종: 교수

높은 합금 결정립계의 손상을 유발하여 기계적 특성을 저하시킨다고 보고하였다 [6]. 또한, M. Safyari et al.은 다양한 7000계열 알루미늄 합금에 대하여 수소취성 거동을 연구하였다. 연구 결과, 수소는 알루미늄 합금의 격자, 전위 및 공석 등에 존재할 수 있으며, 이로 인해 결정립계의 손상에 의한 입계파괴가 발생하였다 [7].

이와 같이, 수소밸브는 수소 연료전지 자동차의 운전 환경에 따라 수소에 의한 영향이 다양하며, 고압의 수소를 제어하기 때문에 기계적 특성은 매우 중요한 요인이다. 특히, 알루미늄 합금은 수소가 존재하는 환경에서 수소취화 특성에 의해 기계적 특성이 저하될 수 있다. 따라서 알루미늄 합금의 내구성과 수소취성 저항성을 향상시키기 위한 다양한 표면처리기술 적용은 매우 중요한 요인이다.

본 연구는 알루미늄 합금에 대하여 다양한 변위제어를 통한 인장속도 선정, 적용전위와 적용시간변수로 수소취화 후 저변형률인장실험에 의한 기계적 특성과 수소취화의 영향을 규명하였다. 본 연구 결과는 알루미늄 합금에 다양한 표면처리 후 수소취화특성 연구에 참고자료가 될 것으로 기대된다.

## 2. 실험방법

### 2.1 저변형률인장실험

본 연구에서 사용된 알루미늄합금의 화학적 조성은 0.8252 wt% Mg, 0.3104 wt% Si, 0.441 wt% Fe, 0.0069 wt% Mn, 0.1809 wt% Cr, 0.2086 wt% Cu, 그리고 나머지는 Al이다. 인장시험편의 치수는 ASTM E8/E8M-09(Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials)에 준하여 제작하였다. 가공된 시험편은 미세 버로 인한 기계적 영향을 최소화하기 위해 에머리페이퍼로 #600까지 단계적으로 연마하였다. 인장 시험편의 상세한 형상과 치수는 Fig. 1과 같다. 저변형률 인장시험은 수소취화 후 인장속도를 결정하기 위해 수소취화 전 모재에 대하여 공기 중에서 0.01, 0.05, 0.5 그리고 1.0 mm/min의 변위제어로 실시하였다.

### 2.2 전기화학적 실험

시험편은 미세 절단기를 이용하여 노출 면적은 1 cm<sup>2</sup>로 가공하여 에폭시 레진으로 마운팅하였다. 시험편은 에머리페이퍼(Emery paper) #600까지 단계적으로 연마하였으며, 연마과정에서 발생한 이물질은 아세톤으로 탈지한 후 증류수에서 3분간 초음파 세척하였다. 가공한 작동전극은 건조기로 완전 건조(24 hours)시킨 후 실험을 수행하였다. 전기화학적 실험은 3-전극 부식셀을 이용하였으며, 전해질은 수소취화를 위한 용액으로

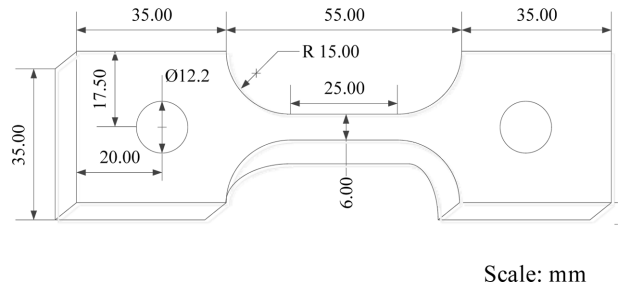


Fig. 1. Schematic diagram of tensile test specimen

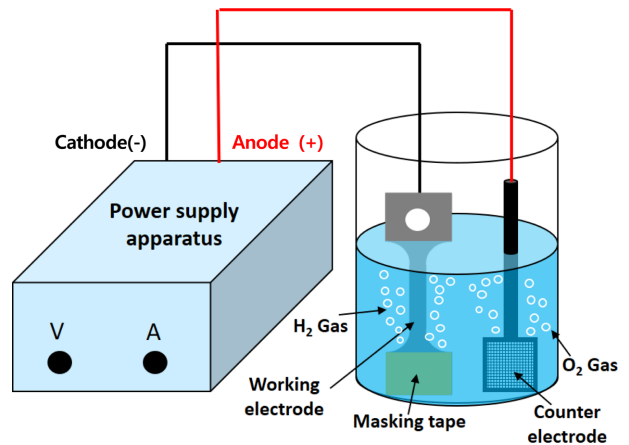


Fig. 2. Schematic diagram of hydrogen embrittlement using power supply

2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1g/L Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O를 사용하였다 [8]. 기준전극은 은/염화은(Ag/AgCl saturated 3.3M KCl)전극으로, 대응전극은 백금전극을 사용하였다. 동전위 음분극 실험은 안정화 시간을 15 분으로 선정하였으며, 분극전위는 작동전극의 개로전위를 기준으로 0 V에서 -3.7 V까지 1 mV/s의 주사속도로 수행하였다. 수소취화를 위한 정전류 실험은 10 mA/cm<sup>2</sup>를 인가하여 3시간 동안 수행하였다.

### 2.3 수소취화 시편의 저변형률인장실험

수소취화는 저변형률인장실험을 위해 알루미늄 합금에 대하여 실시하였으며, 상세한 모식도는 Fig. 2에 나타내었다. 수소취화 시간 선정을 위해 상대적으로 노출면적이 큰 인장시험편에 장시간 전류밀도(10 mA/cm<sup>2</sup>)를 인가해야 하므로 전원공급장치를 사용하였다. 인장시험편에 단위 면적당 10 mA를 인가하기 위해 전원공급장치의 전압은 3 V였다. 따라서 수소취화조건은 3 V로 0, 8, 48 그리고 68시간동안 인가 후 저변형률 인장실험을 수행하였으나, 수소취화의 영향이 미비하여 5 V에서 48시간과 96시간동안 수소취화 후 인장실험을 실시하여 3 V와 비교·분석하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 저변형률 인장실험 분석 결과

Fig. 3은 알루미늄 합금 시편에 대하여 공기 중에서 인장속도를 변수(0.01, 0.05, 0.5, 1.0 mm/min)로 인장시험 후 응력-변형률 곡선을 나타낸 것이며, 이에 대한 상세 기계적 물성 값은 Table 1에 제시하였다. 최대인장강도, 변형률, 파단시간 그리고 인성계수의 물성치는 인장속도 증가에 따라 감소하였으며, 항복강도와 항복비는 인장속도가 빠를수록 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 4는 인장속도에 따른 최대인장강도, 항복강도 그리고 항복비를 나타낸 것이다. Fig. 4a에서 보는 바와 같이, 최대인장강도는 인장속도 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 특히, 0.01 mm/min과 1.0 mm/min에서 최대인장강도는 각각 327 MPa와 297 MPa로 측정되어, 약 9.2% 감소하였다. 이러한 결과는 인장속도 증가에 따라 모재 내부에 존재하는 균열 성장속도가 파단면 내 응력이 최대인장강도에 도달하는데 소요되는 시간보다 더 빠르기 때문에 최대인장강도는 감소하는 것으로 사료된다 [9]. 반면에 항복강도는 인장속도에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 항복강도는 소성변형을 발생시키지 않고 재료에 가해질 수 있는 최

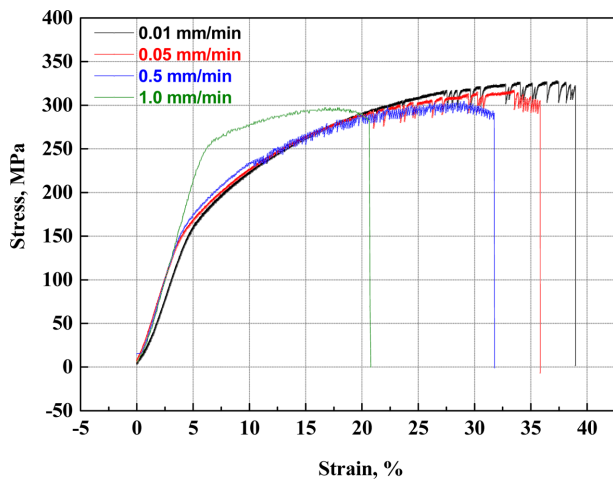
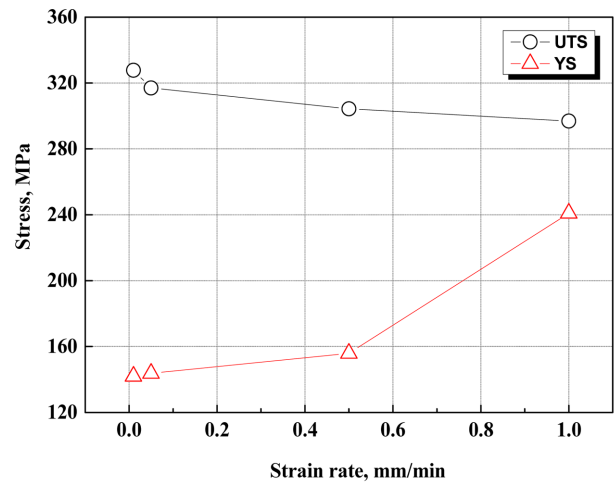


Fig. 3. Stress-strain curves with strain rate of Al alloy

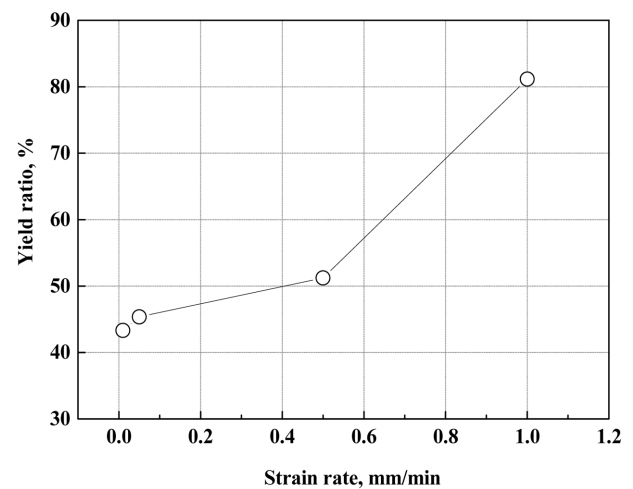
Table 1. Analysis result for stress-strain curves with strain rate

Strain rate (mm/min)	UTS (MPa)	YS (MPa)	Yield ratio (%)	Strain (%)	Fracture time (min)	Toughness modulus (MJ/m <sup>3</sup> )
0.01	327.667	141.985	43.332	38.965	980	98.794
0.05	316.983	143.766	45.354	35.833	180	88.706
0.5	304.333	155.909	51.229	31.782	18	75.748
1.0	296.849	240.913	81.156	20.779	5	49.004

대 응력을 의미한다. 이는 재료가 영구 변형을 나타낼 때의 응력이며, 탄성한계의 근사 값이다. 결과적으로 인장속도가 증가할수록 알루미늄 합금이 소성변형 구간으로 진입하는데 더 큰 인장력이 소모되는 것을 나타내며, 이는 인장시험 중 모재 내부 균열의 성장이 미



(a) Ultimate tensile strength and yield strength



(b) Yield ratio

Fig. 4. Ultimate tensile strength, yield strength, yield ratio with strain rate of Al alloy

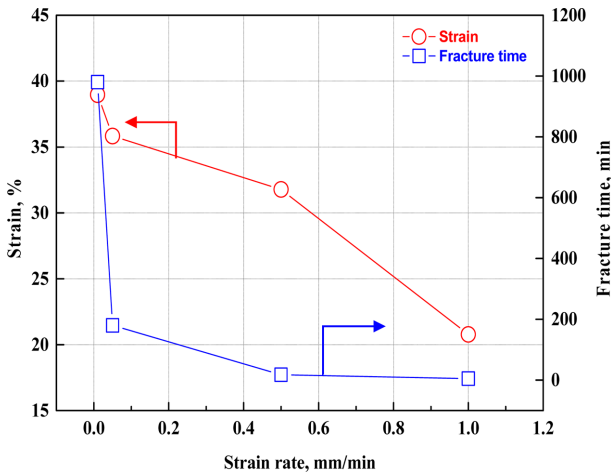


Fig. 5. Strain and fracture time with strain rate of Al alloy

치는 영향이 매우 작기 때문에 사료된다. Fig. 4b는 항복비로 항복강도를 인장강도로 나눈 값이며, 이는 재료의 손상이 시작될 때까지 구조물의 인장응력 여유도를 나타낸다 [10]. 인장속도 0.01 mm/min과 1 mm/min에서 약 43.3%와 81.2%를 나타내었다. 이러한 항복비는 탄성특성과 밀접한 관련이 있으며, 특히 원자들간의 결합력에 의존한다. 결과적으로 인장속도 증가에 따라 상대적으로 큰 인장력이 작용할 때 원자들 간의 결합이 끊어지면서 소성변형 구간에 진입하는 것을 알 수 있다 [11].

Fig. 5는 인장속도에 따른 변형률과 파단시간을 나타낸 것이다. 변형률은 단위길이 당 시험편의 변화된 길이로 정의되며, 단위는 일반적으로 퍼센트(%)로 표현된다. 인장속도 증가에 따라 변형률과 파단시간은 감소하는 경향을 나타내었다. 특히, 인장속도 0.01 mm/min과 1 mm/min에 해당하는 변형률을 상호 비교할 경우, 각각 39%와 21%로 약 46% 감소하였으며, 파단시간은 각각 980분과 5분을 나타내었다. 일반적으로 재료에 새로운 균열이 발생할 경우, 그 부위에 응력이 집중되어 균열은 더욱 진전되면서 파괴된다 [12]. 인장속도 증가에 따라, 균열부위에 집중되는 응력도 동일 시간동안 증가하여 파단시간이 단축되는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 인장속도에 따른 인성계수를 나타낸 것이다. 인성(Toughness)이란 재료가 파괴되기 전까지 흡수하는 총 에너지를 의미한다. 일반적으로 인성이 큰 재료는 기계적 파괴에 대한 저항성이 크다. 인성을 정량화하기 위해 인성계수(Toughness modulus)를 사용하며, 이는 실험 시작에서 파단까지의 응력-변형률 곡선 아래의 전체 면적(파괴되기까지 단위 체적당 흡수할 수 있는 최대 에너지량)으로 산출된다 [13]. 따라서 연성적인 거동특성을 나타내는 재료는 인성계수가 크고, 취성적인 거동특

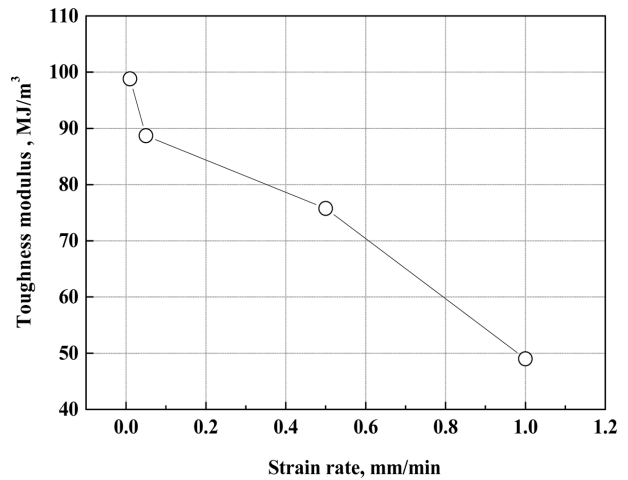


Fig. 6. Toughness modulus with strain rate of Al alloy

성을 나타내는 재료는 인성계수가 작다 [14]. 인장속도 0.01 mm/min과 1 mm/min에서 인성계수는 약 99 MJ/m³과 49 MJ/m³을 나타내어 약 50.5% 감소하였다. 결과적으로 인장속도 증가에 따라 알루미늄 합금은 취성적인 거동을 나타내어 단위 체적당 흡수할 수 있는 에너지가 감소하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 취성적인 거동을 보이는 경우는 인장속도가 빠른 경우, 주어진 환경의 온도가 낮은 경우 그리고 균열이나 노치가 존재할 경우에 발생하는데, 본 연구에서도 인장속도 증가에 따라 취성적인 거동이 뚜렷하게 관찰되었다.

따라서 변형률, 파단시간 및 인성계수는 인장속도에 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 추후 실험은 수소취화 후 저변형율인장실험을 실시하므로 파단시간 등을 고려하여 인장속도를 0.05 mm/min에서 실시하였다.

### 3.2 전기화학적 실험분석 결과

Fig. 7은 수소취화 용액으로 제조된 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1g/L Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 용액에서 알루미늄 합금의 음분극 곡선을 나타낸 것이다. 음분극 시 음전하는 재료표면에서 수소이온의 환원으로 수소기포가 형성(H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> + H → H<sub>2</sub>, H + H → H<sub>2</sub>)되며, 전류밀도 세기에 따라 음전하의 발생량이 달라져 수소이온의 환원반응에 영향을 미치게 된다. 결과적으로 수소생성 정도에 따라 금속내 수소 침입정도가 달라지므로 전류밀도의 세기는 수소취화에 영향을 미치는 요인이다 [15]. 개로전위에서 전위가 비방향으로 이행함에 따라 활성화 분극과 농도분극 후 다시 활성화 분극 구간이 관찰되었다 [16]. 알루미늄 합금의 개로전위는 -0.79 V로 나타났으며 이후 대략 -1.16 V까지 활성화 분극구간이 관찰되었다. 이 구간은 낮은 음극 과전압으로, 수소의 확산속도는 전자와 반응하기에 충분하여 전류밀도는 급격히 증가

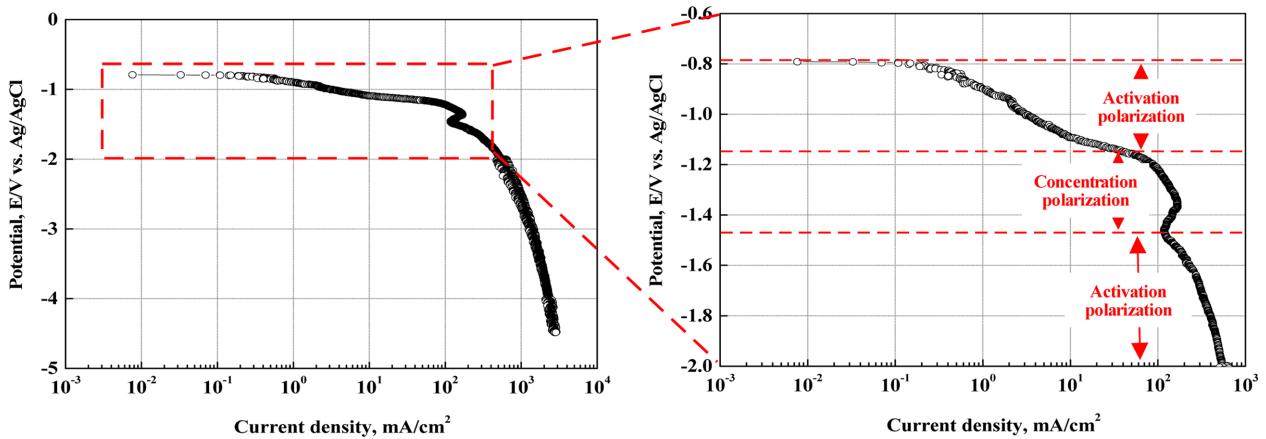


Fig. 7. Cathodic polarization curve of Al alloy in 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+1g/L Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O

하였다. -1.16 V부터 -1.48 V까지 수소의 확산속도는 한계에 도달하여 전류밀도가 정체되는 농도분극구간이 관찰되었다. 이후 -1.48 V부터 실험 종료 시까지 전류 밀도가 증가하는 활성화 분극 경향이 나타났으며, 이는 높은 음극 과전압으로 물과 수소이온이 음전하와 반응하여 수소와 수산화이온 생성( $H^+ + H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + OH^-$ )에 기인한 것으로 사료된다 [17]. 또 다른 연구결과에 따르면, 활성화분극의 경우, 수소반응은 원자성 수소의 반응( $H^+ + e^- \rightarrow H$ )과 분자성 수소의 반응( $H^+ + e^- + H \rightarrow H_2$ ,  $H + H \rightarrow H_2$ )이 동시에 발생하나, 분자성 수소에 의한 반응이 지배적으로 작용한 것으로 판단되며 [18], 실험 시에도 다량의 수소 가스를 육안으로 관찰할 수 있었다. 대부분 원자성 수소는 금속속대로 침투하거나 침투 전 서로 결합하여 분자성 수소가 되기도 한다 [19]. 수소취화는 원자성 수소가 금속속대로 침투하는 것으로 서로 결합한 분자성 수소는 금속속대로 침투하기 어렵기 때문에 [20] 본 실험용액은 원자성 수소를 유지하기 위해 비소(As)와 황(S)을 포함시켜 수소취화를 촉진시켰다 [21].

수소이온이 재료 내 침투 시 물리적 메커니즘은 알루미늄이 마그네슘과 결합하여 합금을 형성할 때, 입계를 따라 공극이 발생하며, 이 공극에 원자성 수소이온이 침투하면서 수소취화가 발생한다 [22].

활성화 분극 구간의 전류밀도는 1 ~ 70 mA/cm<sup>2</sup>을 나타냈다. 그러나 상대적으로 노출면적이 큰 인장시험편에 장시간동안 수소취화를 실시하여야 하므로 높은 전류밀도 적용은 장비에 한계가 있다. 따라서 이러한 사항과 보유중인 전원공급장치의 용량을 고려하여 단위면적당 10 mA/cm<sup>2</sup>으로 설정하였다.

### 3.3 수소취화 시편의 저변형률 인장실험 분석 결과

Fig. 8은 제조된 수소취화 실험용액에서 작동전극에

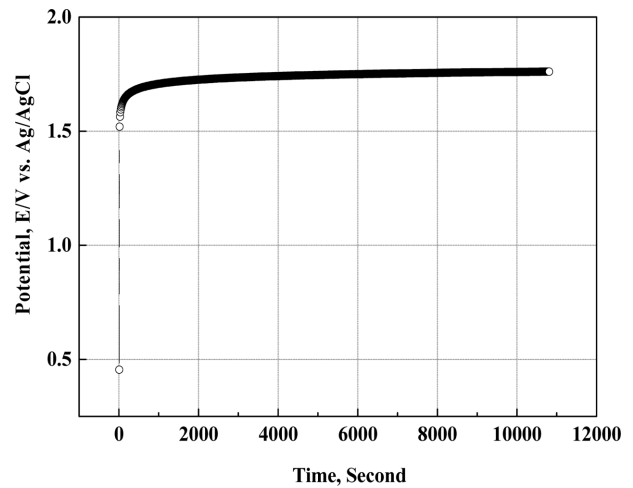


Fig. 8. Potential change during hydrogen embrittlement for 3 hours at 10 mA/cm<sup>2</sup>

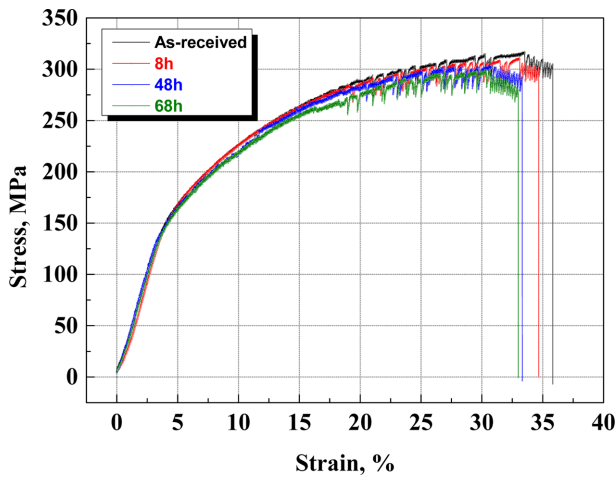
(-)극을, 대응전극에 (+)전극을 연결한 후, 10 mA/cm<sup>2</sup> 조건에서 3시간동안 정전류 실험 시 전위 변화를 나타낸 것이다. 초기 500 초까지 전위가 급격히 상승한 후 실험종료 시까지 약 1.7~1.8V로 안정적인 거동을 나타내었다. 전기화학실험 장비로 안정적인 전기화학적 거동 확인 후, 인장시험편 수소취화 시 고용량의 전원공급기로 변경하여 실험을 실시하였다. 이는 노출면적이 큰 인장시험편에 장시간동안 수소취화 시키기 위해서이며, 전원공급기의 전압은 단위 면적당 10 mA/cm<sup>2</sup>이 시 3 V를 나타냈다.

Fig. 9는 알루미늄 합금에 대하여 시간변수(8, 48, 68 h)에 따라 3V를 인가하여 수소취화 시킨 후 0.05 mm/min의 인장속도로 실험한 결과를 나타낸 것이다. 인장 실험 후 기계적 물성값은 Table 2에 나타내었다. 최대 인장강도, 항복강도, 항복비, 변형률, 파단시간 그리고 인성계수의 물성치는 수소취화시간에 따라 감소하는 경

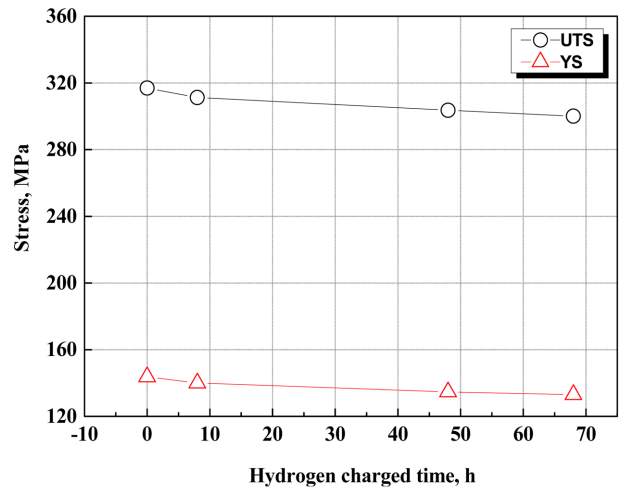


**Table 2. Analysis result for stress-strain curves with hydrogen embrittlement time at 3 V**

Hydrogen charged time (hour)	UTS (MPa)	YS (MPa)	Yield ratio (%)	Strain (%)	Fracture time (min)	Toughness modulus (MJ/m <sup>3</sup> )
0 h	316.983	143.766	45.354	35.833	180	88.706
8 h	311.238	139.978	44.975	34.685	174	83.971
48 h	303.597	134.663	44.356	33.319	167	79.078
68 h	300.087	133.081	44.348	32.987	165	76.472



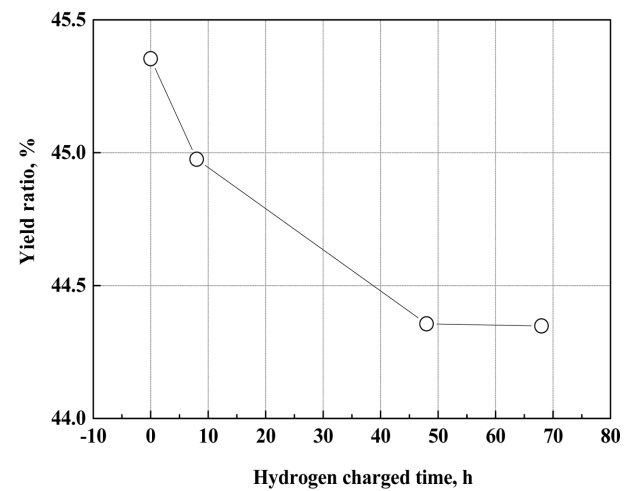
**Fig. 9. Stress-strain curves with hydrogen embrittlement time at 3 V**



**(a) Ultimate tensile strength and yield strength**

향을 나타내었다.

Fig. 10은 3 V에서 수소취화시간에 따른 최대인장강도, 항복강도 그리고 항복비를 나타낸 것이다. Fig. 10a에서 수소취화 전 알루미늄 합금의 최대인장강도는 약 317 MPa이며, 68시간동안 수소취화 후 300 MPa을 나타내어, 약 5% 감소하였다. 수소취화 시간이 길수록 시편표면과 내면에 마이크로크랙(Micro-crack)들이 성장하여 최대인장강도는 감소한 것으로 사료된다 [23]. 모재의 항복강도는 약 144 MPa이며, 68시간동안 수소취화한 경우, 133 MPa을 나타내어 약 7% 감소하였다. Fig. 10b에서 모재의 항복비는 약 45.3%이며, 68시간동안 수소취화한 경우, 44.3%을 나타내어 항복비는 약 2.2% 감소하였다. 항복강도와 항복비는 원자들 간의 결합력에 기인하며, 수소취화 시간이 길수록 수소는 모재내부에 다량으로 침입한 후 원자간 결합에 흡착으로 결합력 및 강도를 약화시켜 모두 낮아진 것으로 사료된다 [24].



**(b) Yield ratio**

**Fig. 10. Ultimate tensile strength, yield strength, yield ratio with hydrogen embrittlement time at 3 V**

Fig. 11은 3 V에서 수소취화시간에 따른 변형률과 파단시간을 나타낸 것이다. 수소취화 전 모재의 변형률과 파단시간은 각각 약 36%와 180분이며, 68시간동안 수소취화 후, 각각 33%와 165분을 나타내어 변형률과 파단시간 모두 8.3%감소하였다. 알루미늄합금은 소형

변형된 후 파단되므로 변형률과 파단시간은 소성변형에 기인한다. 수소취화에 따라 금속내 국소부위에 침입한 수소는 전위 이동 저항을 감소시키는 역할을 하여 금속 내 전위(Dislocation)의 이동도가 증가하여 소성변형은 촉진되기 때문에 변형된 부위에 응력이 집중

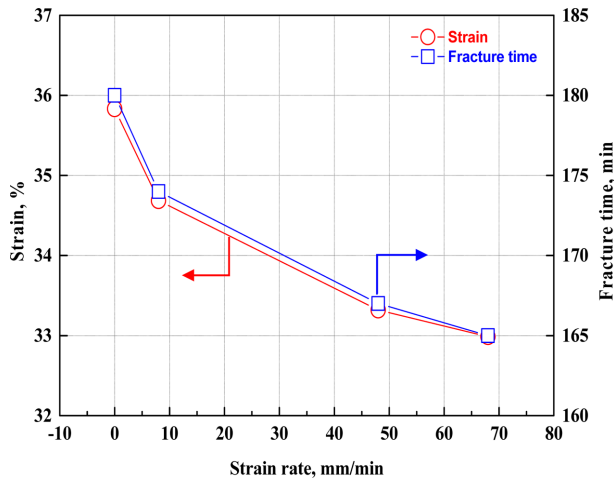


Fig. 11. Strain and fracture time with hydrogen embrittlement time at 3 V

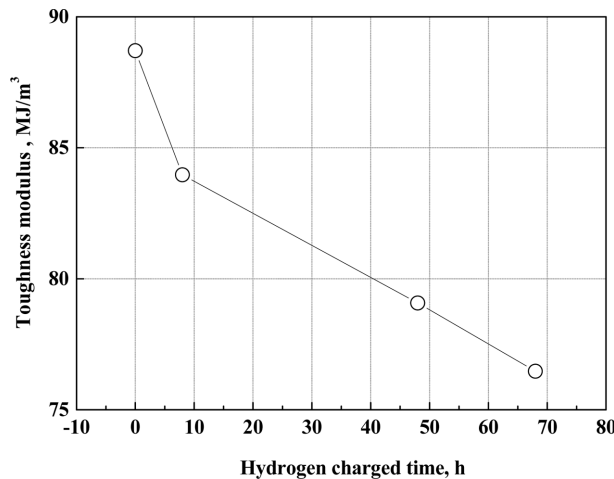
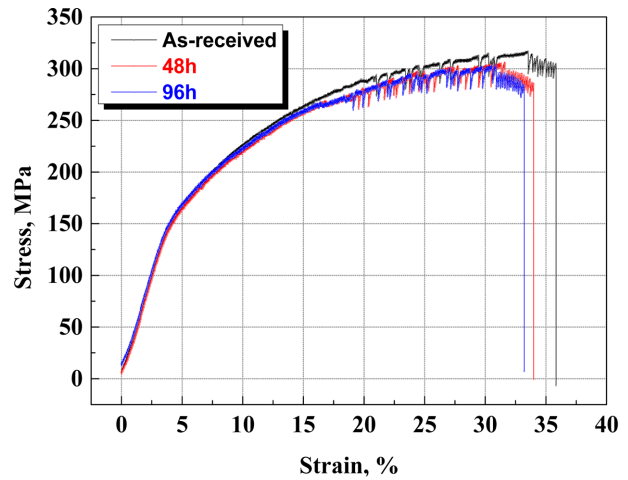


Fig. 12. Toughness modulus with hydrogen embrittlement time at 3 V

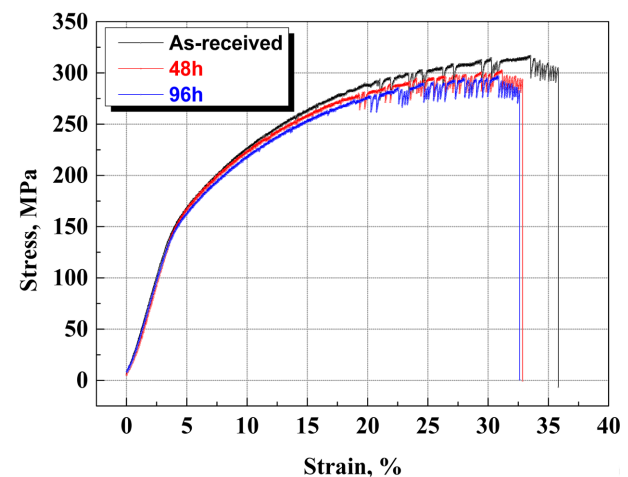
되어 파단이 빨라지는 것으로 사료된다 [25].

Fig. 12는 3 V에서 수소취화시간에 따른 인성계수를 나타낸 것이다. 모재의 인성계수는 약 88 MJ/m<sup>3</sup>이며, 68시간동안 수소취화한 경우, 약 76 MJ/m<sup>3</sup>을 나타내어 약 13% 감소하였다. 수소는 상대적으로 원자간 밀도가 낮은 입계에 침입하여 공극의 핵을 생성시킨다. 생성된 공극은 수소취화시간이 길어질수록 성장 및 확장되어 국부적으로 균열이 생기기 때문에 단위면적당 흡수할 수 있는 에너지가 감소하여 인성계수는 감소한 것으로 사료된다 [26].

지금까지 3 V에서 수소취화시킨 경우, 시간변수에 따라 기계적 특성은 큰 변화를 나타내지 않았다. 수소취화의 영향을 향상시키기 위해 시간은 96시간까지, 인가전압은 5 V로 증가시켜 비교·분석하였다.



(a) 3 V



(b) 5 V

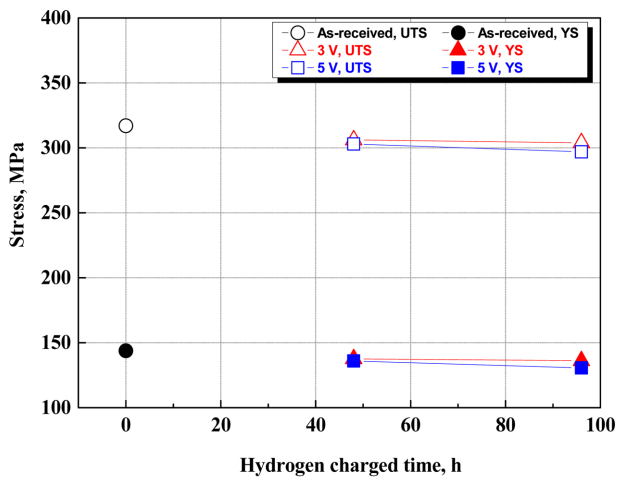
Fig. 13. Stress-strain curves with applied potential and hydrogen embrittlement time

Fig. 13은 3 V와 5 V에서 48시간과 96시간 수소취화 후 0.05 mm/min으로 인장실험한 결과, 응력-변형률 곡선을, Table 3은 이에 대한 기계적 물성값을 나타낸 것이다. 기계적 물성값은 높은 인가 전압일수록, 수소취화 시간이 길수록 감소하는 결과를 나타내었다. 기계적 특성이 감소하는 이유는 물의 환원반응( $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ ) 또는 수소의 환원반응( $H^+ + e^- \rightarrow H$ )으로 생성된 수소가 금속조직 내부로 침투하여 확산되며, 확산된 수소는 전위 이론에 의하여 격자결함 주위에 집결하여 국부적으로 과포화 상태로 인해 압력이 증가한다 [27]. 인가전압이 클수록, 수소취화 시간이 길수록 국부적으로 압력이 증가된 부위에 균열이 더 빨리 성장하기 때문에 기계적 특성이 감소한 것으로 사료된다 [28].

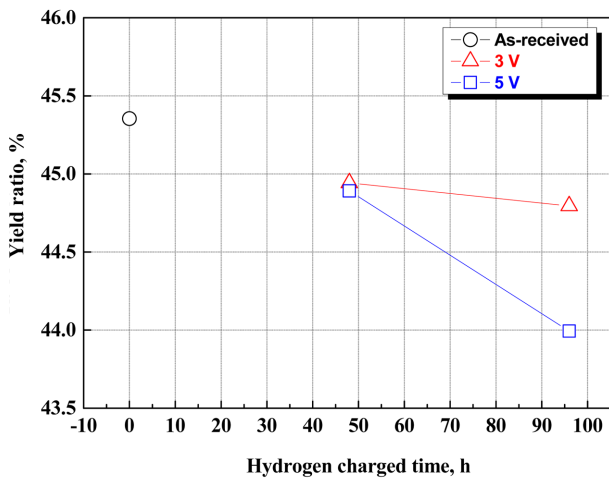
Fig. 14 ~ 16은 3 V와 5 V에서 각각 48h와 96h 수

**Table 3. Analysis result for stress-strain curve with applied potential and hydrogen embrittlement time**

Hydrogen charge voltage	Hydrogen charged time	UTS (MPa)	YS (MPa)	Yield ratio (%)	Strain (%)	Fracture time (min)	Toughness modulus (MJ/m <sup>3</sup> )
-	0 h	316.983	143.766	45.354	35.833	180	88.706
3.0 V	48h	306.087	137.564	44.942	33.987	172	80.364
	96h	303.904	136.134	44.795	33.208	167	78.564
5.0 V	48h	302.919	135.983	44.891	32.858	165	77.145
	96h	296.989	130.658	43.994	32.613	163	75.126



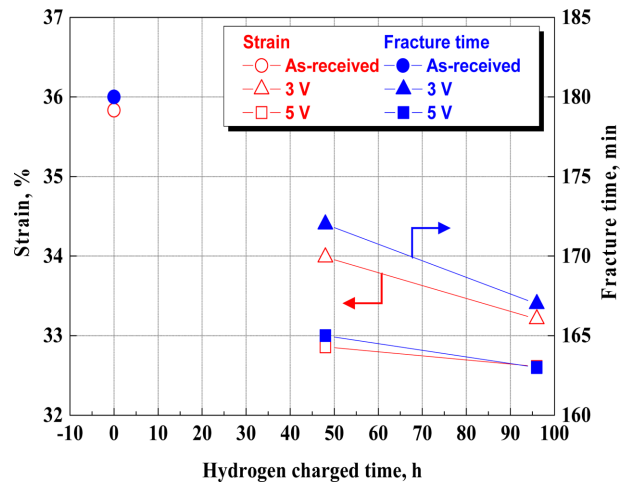
(a) Ultimate tensile strength and yield strength



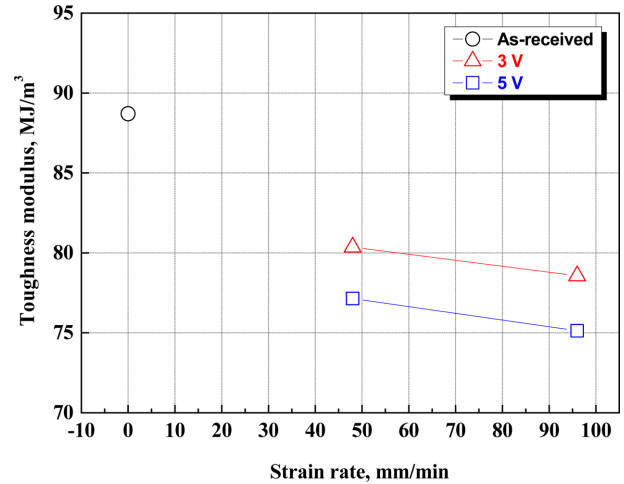
(b) Yield ratio

**Fig. 14. Ultimate tensile strength, yield strength, yield ratio with applied potential and hydrogen embrittlement time**

소취화 후 0.05 mm/min으로 인장실험 후 기계적 물성 (최대인장강도, 항복강도, 항복비, 변형률, 파단시간, 인성계수)을 비교한 그래프이다. 모든 기계적 물성의 감소비율은 5 V로 수소취화를 시킨 경우가 3 V의 조건보다 더 크게 관찰되었으며, 이는 높은 전압에 의해 알



**Fig. 15. Strain and fracture time with applied potential and hydrogen embrittlement time**



**Fig. 16. Toughness modulus with applied potential and hydrogen embrittlement time**

루미늄표면에 수소 발생량이 증가하였기 때문에 사료된다.

Fig. 17은 인가전압에 따른 수소취화의 모식도로 나타낸 것이다. 알루미늄 모재는 수소에 민감하지 않아 결함이나 석출물이 있을 경우, 수소취화가 발생한다.



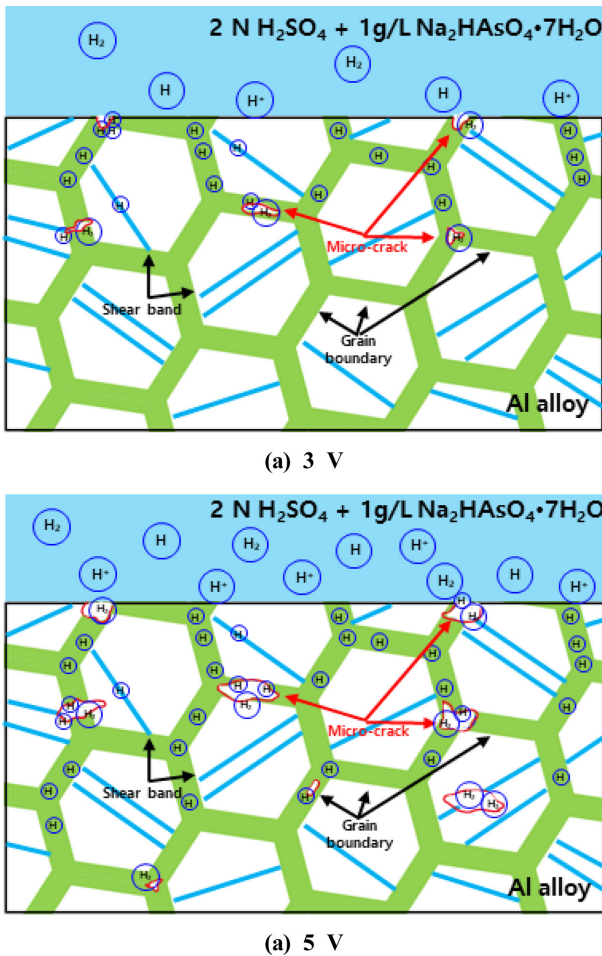


Fig. 17. Schematic diagram of hydrogen embrittlement with applied potential of Al alloy

이러한 석출물은 알루미늄 합금 공정과정에서 높은 밀도의 전위(Dislocation)인 입계와 입내 전단밴드(Shear band)에 존재한다. 일반적으로 수소 확산은 알루미늄 내 격자구조보다 입계와 전단밴드에서 빠르기 때문에 입계와 입내 전단밴드에 위치한 석출물에서 수소는 축적된다 [29]. 축적된 수소는 마이크로크랙(Micro-crack)의 핵을 생성하여 수소에 의한 균열이 성장한다. 5V는 3V보다 수소 발생량이 많기 때문에 상대적으로 마이크로크랙의 핵 부위에 다량의 수소가 축적되어 균열은 더 빠르게 성장하므로 더 가혹한 조건이 된다.

알루미늄 합금에 대하여 변위제어에 의한 인장속도 선정 및 적용전위와 적용시간변수에 따른 수소취화 후 저변형률 인장시험 결과, 수소취화용액에서 5V로 96시간동안 수소취화 후 0.05 mm/min으로 저변형률 인장시험을 수행하는 것이 적절할 것으로 사료된다. 시간변수에 따라 기계적 특성이 크게 변하지 않았으며, 3V에서 5V로 증가시킨 이유는 추후 다양한 표면처리

기술(PVD, 플라즈마이온질화, 양극산화 등) 적용 후 수소취화 연구를 수행할 예정이므로 더 가혹한 조건을 선정하였다.

#### 4. 결론

공기 중 저변형률인장시험 결과, 인장속도가 빠를수록 취성적인 거동을 나타내어 파단시간에 가장 크게 영향을 미쳤다. 추후 수소취화 후 파단시간 등을 고려하여 인장속도는 0.05 mm/min으로 선정하였다.

3V에서 수소취화시킨 경우, 기계적 특성은 큰 변화를 나타내지 않아 5V에서 96시간까지 증가시킨 결과, 수소취화의 영향으로 기계적 특성이 급격히 감소하였다. 그 이유는 5V의 수소 발생량이 3V보다 증가하여 마이크로크랙의 핵 부위에 수소가 상대적으로 더 빨리 축적되어 균열이 촉진되기 때문이다.

본 연구는 다양한 표면처리 기술(PVD, 플라즈마이온질화, 양극산화 등)이 적용된 알루미늄 합금의 수소취화 특성 개선을 위한 선행 연구이며, 추후 연구에 중요한 참고자료가 될 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

이 논문은 산업자원통상부 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(수소전기차용 고기밀 경량화 일체형 수소 밸브 모듈 개발).

#### References

1. York, R. Do alternative energy sources displace fossil fuels?, *Nature Clim Change*, 2, 441 (2012). Doi: <https://doi.org/10.1038/nclimate1451>
2. S. Sharma, S. Agarwal, A. Jain, Significance of Hydrogen as Economic and Environmentally Friendly Fuel, *Energies*, 14, 7389 (2021). Doi: <https://doi.org/10.3390/en14217389>
3. I. Staffel, D. Scamman, A. V. Abad, P. Balcombe, P. E. Dodds, P. Ekins, N. Shah and K. R. Ward, The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system, *Energy & Environmental Science*, 12, 463 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1039/C8EE01157E>
4. S. K. Dash, S. Chakraborty, M. Rocotelli and U.K. Sahu, Hydrogen Fuel for Future Mobility: Challenges and Future Aspects, *Sustainability*, 14, 8285 (2022). <https://doi.org/10.3390/su14148285>
5. Y. Wu and H. Gao, Optimization of Fuel Cell and Supercapacitor for Fuel-Cell Electric Vehicles, *IEEE Transac-*

- tions on Vehicular Technology, 55, 1748, (2006). Doi: <https://doi.org/10.1109/TVT.2006.883764>
6. E. Pouillier, A. F. Gourgues, D. Tanguy and E. P. Busso, A study of intergranular fracture in an aluminium alloy due to hydrogen embrittlement, *International Journal of Plasticity*, 34, 139 (2012). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2012.01.004>
  7. M. Safyari, M. Moshtaghi, S. Kuramoto, On the role of traps in the microstructural control of environmental hydrogen embrittlement of a 7xxx series aluminum alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 855, 1 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157300>
  8. S. Charca, O. Uwakweh, V. Agarwala, Hydrogen Transport Conditions and Effects in Cathodically Polarized AF1410 Steel, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 38, 389 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1007/s11661-007-9241-3>
  9. T. Ohnishi and T. Ito, Effects of Cathodic Hydrogen Charging on the Mechanical Properties of an Al–Li–Cu–Mg–Zr Alloy, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 29, 642 (1988). Doi: <https://doi.org/10.2320/materials1960.29.642>
  10. M. Hershkovitz, I.A. Blech and Y. Komem, Stress relaxation in thin aluminium films, *Thin Solid Films*, 130, 87-93 (1985). Doi: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(85\)90298-6](https://doi.org/10.1016/0040-6090(85)90298-6)
  11. I. Chasiotis and W.G. Knauss, A new microtensile tester for the study of MEMS materials with the aid of atomic force microscopy, *Experimental Mechanics*, 42, 51 (2002). Doi: <https://doi.org/10.1007/BF02411051>
  12. K. H. So, J. S. Kim, Y. S. Chun, K.T. Park, Y. K. Lee and C. S. Lee, Hydrogen Delayed Fracture Properties and Internal Hydrogen Behavior of a Fe–18Mn–1.5Al–0.6C TWIP Steel, *ISIJ International*, 49, 1952 (2009). Doi: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.49.1952>
  13. W. M. Mook, J. D. Nowak, C. R. Perrey, C.B. Carter, R. Mukherjee, S.L. Girshick, P.H. McMurry and W.W. Gerberich, Compressive stress effect on nanoparticle modulus and fracture, *Physical Review*, 75, 898 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.214112>
  14. W. Gerberich, J. Michler, W. Mook, R. Ghisleni, F. Östlund, D. Stauffer and R. Ballarini, Scale effects for strength, ductility, and toughness in “brittle” materials, *Journal of Materials Research*, 24, 898 (2009). Doi: <https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0143>
  15. X. Li, J. Zhang, Y. Wang, B. Li, P. Zhang and X. Song, Effect of cathodic hydrogen-charging current density on mechanical properties of prestrained high strength steels, *Materials Science and Engineering A*, 641, 45 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.06.003>
  16. S. J. Lee, M. S. Han, S. K. Jang and S.J. Kim, Effect of Flow Velocity on Corrosion Rate and Corrosion Protection Current of Marine Material, *Corrosion Science and Technology*, 14, 226 (2015). Doi: <http://dx.doi.org/10.14773/cst.2015.14.5.226>
  17. M. d. J. Gálvez-Vázquez, V. Grozovski, N. Kovács, P. Broekmann and S. Vesztergom, Full Model for the Two-Step Polarization Curves of Hydrogen Evolution, Measured on RDEs in Dilute Acid Solutions, *The Journal of Physical Chemistry C*, 124, 3988 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11337>
  18. J. S. Kim, Effects of Heat Treatment on Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Al Alloy for ship, A thesis of doctorate, Mokpo maritime university, p. 47 (2010).
  19. T. Tsutsumi, T. Watakabe and G. Itoh, Behavior of Hydrogen in Electrolytically Charged Aluminum, *Advanced Materials Research*, 409, 84, (2011). Doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.409.84>
  20. Z. Zhang, X. Zhou, H. Zhang, J. Guo and Hua Ning, Hydrogen penetration and diffusion on Mg17Al12 (110) surface: A density functional theory investigation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 26013 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.176>
  21. S. M. Charca, O. N. Uwakweh, B. Shafiq, et al., Characterization of Hydrogen Permeation in Armco-Fe during Cathodic Polarization in Aqueous Electrolytic Media, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 17, 127 (2008). Doi: <https://doi.org/10.1007/s11665-007-9114-3>
  22. V.M. Polyanskii, Role of hydrogen embrittlement in the corrosion cracking of aluminum alloys, *Material Science*, 21, 301 (1986). Doi: <https://doi.org/10.1007/BF00726550>
  23. Y. Mine, Fatigue crack growth behavior and hydrogen penetration properties in austenitic stainless steels exposed to high-pressure hydrogen gas environment, *Tetsu-To-Hagane*, 93, 47 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1299/kikaia.74.1016>
  24. S. J. Kim, Theoretical Considerations of Numerical Model for Hydrogen Diffusion Behavior of High-Strength Steel Under Combined Action of Tensile Stress and H<sub>2</sub>S Corrosion, *Corrosion Science and Technology*, 18, 102 (2019). Doi: <https://doi.org/10.14773/CST.2019.18.3.102>
  25. J. Song and W. Curtin, Atomic mechanism and prediction of hydrogen embrittlement in iron, *Nature Mater*, 12, 145

- (2013). Doi: <https://doi.org/10.1038/nmat3479>
26. J. H. Huang, C. J. Altstetter, Internal hydrogen-induced subcritical crack growth in austenitic stainless steels, *Metallurgical and Materials Transaction A*, 22, 2605 (1991). Doi: <https://doi.org/10.1007/BF02851354>
27. S. J. Kim, and K. Y. Kim, An Overview on Hydrogen Uptake, Diffusion and Transport Behavior of Ferritic Steel, and Its Susceptibility to Hydrogen Degradation, *Corrosion Science and Technology*, 16, 209 (2017). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2017.16.4.209>
28. S. K. Dwivedi and M. Vishwakarma, Hydrogen embrittlement in different materials: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 21603 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.201>
29. Yingjie Yan, Yu Yan, Yang He, Jinxu Li, Yanjing Su, Lijie Qiao, Hydrogen-induced cracking mechanism of precipitation strengthened austenitic stainless steel weldment, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 2404 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.020>