

## 알루미늄 합금의 수소취화 방지를 위한 경질양극산화 및 플라즈마이온질화의 영향

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  
(2023년 1월 05일 접수, 2023년 1월 13일 수정, 2023년 1월 14일 채택)

### Effects of Hard Anodizing and Plasma Ion-Nitriding on Al Alloy for Hydrogen Embrittlement Protection

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

(Received January 05, 2023; Revised January 13, 2023; Accepted January 14, 2023)

Interest in aluminum alloys for the hydrogen valves of fuel cell electric vehicles (FCEVs) is growing due to the reduction in fuel efficiency by the high weight. However, when an aluminum alloy is used, deterioration in mechanical characteristics caused by hydrogen embrittlement and wear is regarded as a problem. In this investigation, the aluminum alloy used to prevent hydrogen embrittlement was subjected to surface treatments by performing hard anodizing and plasma ion nitriding processes. The hard anodized Al alloy exhibited brittleness in which the mechanical characteristics rapidly deteriorated due to porosity and defects of surface, resulting in a decrease in the ultimate tensile strength and modulus of toughness by 15.58 and 42.51%, respectively, as the hydrogen charging time increased from 0 to 96 hours. In contrast, no distinct nitriding layer in the plasma ion-nitrided Al alloy was observed due to oxide film formation and processing conditions. However, compared to 0 and 96 hours of hydrogen charging time, the ultimate tensile strength and modulus of toughness decreased by 7.54 and 13.32%, respectively, presenting excellent resistance to hydrogen embrittlement.

**Keywords:** Hydrogen embrittlement, Aluminum alloy, Hard anodizing, Plasma ion nitriding, Tensile test

### 1. 서론

전세계적으로 친환경 에너지에 대한 관심이 고조되고 있는 가운데, 수소 연료전지 자동차는 탄소배출 저감을 위한 하나의 방안으로 고려되고 있다 [1]. 특히, 수소 연료전지는 수소와 산소의 화학적 반응을 통해 전기에너지를 생성하며, 오직 물(H<sub>2</sub>O)만을 배출하기 때문에 미래의 친환경 동력원으로 각광받고 있다 [2].

수소 연료전지 자동차는 매우 다양한 시스템으로 이루어져 있다. 이 중 수소 공급시스템(Hydrogen processing system)은 수소탱크로부터 수소가스를 연료전지로 공급

하는 시스템을 의미하며, 고압의 수소가스를 안전하고 원활하게 공급하는 기능을 한다 [3]. 특히, 수소밸브는 수소가스의 공급 및 차단 역할을 수행한다. 이러한 기능과 역할을 수행하기 위하여 화학적·기계적으로 우수한 스테인리스강을 사용하여 왔다. 그러나 스테인리스강은 상대적으로 고중량이기 때문에 수소 연료전지 자동차의 효율을 저하시킨다. 따라서 경량화의 대표적 소재인 알루미늄 합금을 적용하기 위한 연구가 필요하다. 알루미늄 합금은 가볍고 내식성이 우수하기 때문에 다양한 산업군에 적용되고 있다 [4]. 그러나 알루미늄 합금이나 상대적으로 연성적인 특성을 나타내는 강의 경우 수소의 침투 및 분자화가 잘 되어 수소취화가 발생할 수 있다 [5].

<sup>†</sup>Corresponding author: ks@mmu.ac.kr

신동호: 박사과정, 김성종: 교수

그리고 수소취화된 알루미늄 합금은 기계적 특성의 현저한 감소로 인하여 안전상 문제를 야기시킬 수 있다 [6]. Watson et al.은 알루미늄 합금에 대하여 수소장입이 기계적 특성 연구결과, 수소취화에 의해 알루미늄 합금은 인장실험 시 파단시간이 감소되는 취성적인 특성을 나타내는 것으로 보고하였다 [7].

이러한 문제 해결을 위해 알루미늄 합금에 대하여 다양한 표면처리를 실시하여 수소취화 저항성을 연구하였다. E. Serra et al.의 연구결과, 알루미늄 합금 표면에 형성된 산화피막은 수소 침투를 감소시켜 수소취화 방지 효과를 나타냈다 [8]. 또한, S.W. Cai et al.은 7050 알루미늄 합금에 마이크로 아크 산화 기술로 산화피막을 형성시켰으며, 형성된 산화피막은 수소의 투과를 방지하고 코팅층에 기인한 압축응력이 모재의 수소취화를 억제시킨다고 보고하였다 [9]. 그리고 Y. Chen et al.에 따르면, 다양한 표면코팅 및 처리기술 중 질화처리는 매우 균일하고 조밀한 층을 형성시키기 때문에 수소의 침투를 효과적으로 방지하는 장벽 역할을 하는 것으로 보고하였다 [10].

이와 같이 알루미늄 합금의 표면처리로 수소취화를 감소시킬 수 있다. 그러나 대부분의 연구자들은 표면처리층 두께 또는 수소장입 시간에 따른 수소취화 특성을 연구하였다. 수소배트의 경우, 사용자 및 작동 환경에 따라 매우 가혹한 환경이 조성될 수 있어, 장시간 사용하는 자동차의 특성을 고려한 가속화 및 수소취화 후 기계적 특성 평가에 의한 내구성 연구가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 수소장입 시간에 따른 가혹한 조건에서 재료의 수소취화 특성을 연구하였다.

본 연구는 H.K. Hwang et al.이 수행한 알루미늄 합금의 수소취화 조건 선정 및 수소취화특성 연구 [11]를 바탕으로 수행하였다. 선행연구에 따르면, 알루미늄 합금은 인가전위 3 V에서 수소취화 48시간 이후 수소취화에 의한 기계적 특성이 감소하였다. 또한 인가전위 5 V인 경우, 결합부에서 수소에 의한 균열이 촉진되어 취성적인 특성을 나타내었다. 따라서 본 연구에서는, 알루미늄 합금의 수소취화 저항성 개선을 위하여 경질양극산화 및 플라즈마이온질화 처리 후 기계적 특성 및 수

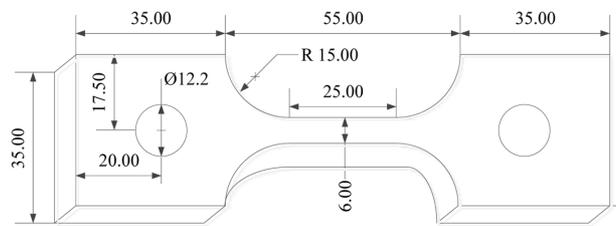
소취화 저항성에 관하여 연구하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 수소배트용 재료로 고려되는 알루미늄 합금을 사용하였으며, 화학적 조성은 Table 1에 나타내었다. 수소취화 및 기계적 특성 연구를 위해 인장실험을 실시하였으며, 인장시험편의 치수는 ASTM E8/E8M-09 (Standard Test Methods for Tension of Metallic Materials)에 준하여 제작하였다. 인장시험편의 상세한 형상과 치수는 Fig. 1과 같다. 가공된 시험편은 표면 거칠기 1 μm 까지 연마하였으며, 아세톤과 증류수로 세척 후 진공 건조기에서 1일 동안 건조하였다. 그 후 표면에 경질양극산화 및 플라즈마이온질화를 실시하였으며, 자세한 공정은 Table 2와 3에 제시하였다. 경질양극산화와 플라즈마이온질화 처리된 시험편의 표면과 단면은 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM)으로 관찰되었으며, EDS 분석을 통해 시험편의 성분을 분석하였다. 그리고 표면처리된 시험편의 경도 측정을 위하여 마이크로인덴테이션을 사용하였으며, 각 시험편마다 하중 0.01, 0.05, 0.1 N으로 10초 동안 비커스경도값을 측정하였다. 또한, 시험편을 인위적으로 수소취화시키기 위하여 전원공급기로 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 g/L Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 수용액에서 가속화를

Table 1. Chemical composition of Al alloy

Mg	Si	Fe	Cr	Cu	Al
0.82	0.31	0.44	0.18	0.2	Balanced



Scale: mm

Fig. 1. Schematic diagram of tensile test specimen

Table 2. Condition of hard anodizing process

Processing	Electrolyte	Temperature	Current	Time
Hard anodizing	9.8 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 °C	15 A	40 mins

Table 3. Condition of plasma ion nitriding process

Processing	Bias	Gas	Chamber pressure	Temperature	Time
Etching	300 V	25% N <sub>2</sub> 75% H <sub>2</sub>	300 Pa	250 °C	60 mins
Plasma ion nitriding	350 V	25% N <sub>2</sub> 75% H <sub>2</sub>	350 Pa	250 °C	240 mins

위해 인가전위 5 V에서 각각 0, 12, 48 및 96 시간 동안 실시하였다. 수소취화 후 저변형률 인장실험 장비를 사용하여 변형속도 0.05 mm/min으로 인장실험을 실시하였으며, 획득된 응력-변형률 곡선을 이용하여 다양한 기계적 특성을 분석하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 경질양극산화 처리된 알루미늄 합금의 표면 및 단면을 전계방출형 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 알루미늄은 대기 중 산소와의 높은 친화력으로 표면에 얇은 알루미늄 산화피막( $Al_2O_3$ )을 쉽게 형성하여 상대적으로 우수한 내식성을 나타낸다. 그러나 이러한 산화피막은 두께가 얇고 일정한 배열을 이루지 못하여 산업 현장에 적용하기에는 매우 제한적이다. 이러한 문제를 해결하기 위해 인위적인 방법으로 양극산화를 실시하여 두껍고 균일한 배열의 양극산화피막을 형성시킬 수 있다. 특히, 인위적으로 형성된 알루미늄 산화피막은 일반적으로 두께를 기준으로  $25\ \mu m$  보다 얇을 경우 연질양극산화, 두꺼울 경우 경질양극산화로 구분된다 [12]. 산화피막 형상에 따라 장벽형과 기공형으로 나뉜다.

본 연구에서 실시한 경질양극산화 시험편의 표면 관찰 결과, 기공형 양극산화피막에서 나타나는 일정한 배열의 기공은 관찰되지 않았다. 또한, 측면 관찰 결과 약  $39.5\ \mu m$  두께의 양극산화피막이 형성되었다. 이러한 결과는, 경질양극산화 공정으로 인해 장벽형의 경질양극산화피막이 형성된 것으로 사료된다. 이러한 공정 결과는 M. Remesova *et al.*이  $10^\circ C$ 의 15%  $H_2SO_4$  수용액에서 30분동안 양극산화 후 나타난 결과와 유사한 경향을 나타내었다 [13]. 특히, J. Qin *et al.*은 수용액이 저온일 경우 상대적으로 더 두꺼운 장벽층이 형성된다고 보고하였다 [14]. 또한, 경질양극산화피막 표면에 크랙과 핀홀과 같은 결함이 관찰되었다. 이는 양극산화 공정 중 인위적으로 가해지는 외부 전류에 의해 양극산화피막이

$Al^{3+}$  이온으로 용해되는 FAD (Field assisted dissolution) 현상이 나타난 결과로 사료된다 [15,16]. 특히, FAD 현상은 외부 전류 또는 공정 시간이 증가할수록 더욱 뚜렷하게 나타난다 [17].

Fig. 3은 경질양극산화 시험편의 측면에 대한 EDS 분석 결과이다. 일반적으로 양극산화피막은  $Al_2O_3$ 의 결정 구조가 형성된다. 그러나 EDS 분석 결과, 산화피막은 산소(O)와 황(S)이 지배적으로 나타났다. 이러한 결과는  $H_2SO_4$  수용액에서 양극산화 공정을 수행하여 알루미늄 산화물( $AlOx$ )과 황산화물( $SOx$ )이 동시에 형성되었기 때문으로 사료된다 [18,19]. 특히, 황산화물은 알루미늄 산화물보다 기공 및 크랙과 같은 결함 형성을 증가시키는 요인으로 알려져 있다 [20].

Fig. 4는 플라즈마이온질화 시험편의 표면 및 단면 관찰 결과이다. 플라즈마이온질화는 질소를 재료 표면에 흡착 및 확산시켜 표면에 질화물로 이루어진 피막이 형성되어 기계적·화학적 특성을 개선시키는 표면처리 방법이다 [21]. 특히, 알루미늄 합금에 플라즈마이온질화

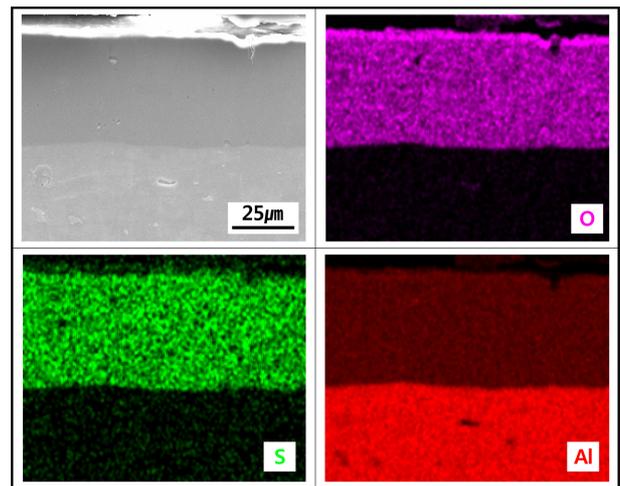


Fig. 3. EDS analysis of hard anodized Al alloy

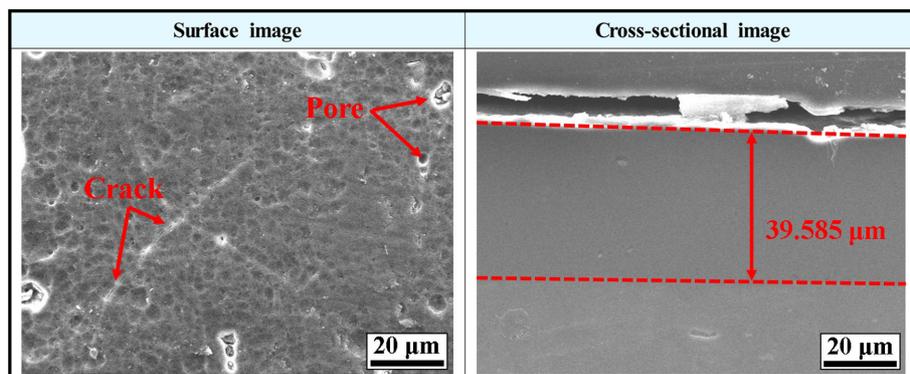


Fig. 2. FE-SEM images of hard anodized Al alloy

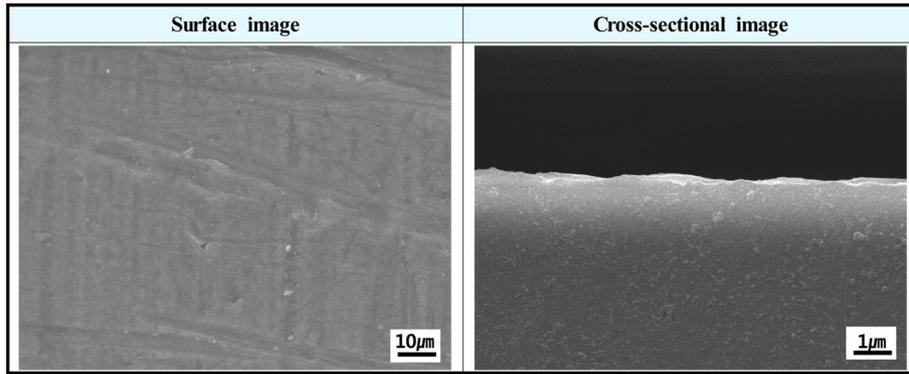


Fig. 4. FE-SEM images of plasma ion nitrided Al alloy

공정을 수행할 경우 표면에 높은 경도 및 열전도도를 가지는 질화알루미늄피막(AIN)이 형성된다 [22]. 그러나 알루미늄은 산화성이 매우 강하여 두꺼운 질화층을 형성시키기 매우 어렵다 [23]. 특히, C.A. Figueroa *et al.*은 플라즈마이온질화 처리 시 수소(H<sub>2</sub>) 가스를 사용한 경우 알루미늄 합금 표면의 질소를 수소가 제거하여 질화처리에 악영향을 미친다고 보고하였다 [24]. 플라즈마이온질화 시험편의 표면 및 측면 관찰 결과, 현저한 질화알루미늄피막이 형성되지 않은 것으로 사료된다. 일반적으로 플라즈마이온질화를 실시하여 알루미늄 합금 표면에 질화알루미늄을 형성시키기 위해서는 300 °C 이상의 공정온도가 필요하다고 알려져 있다 [25]. 그러나 본 연구에 사용된 알루미늄 합금은 300 °C 이상에 노출될 경우 인장강도의 급격한 저하를 유발한다 [26]. 결과적으로 모재의 인장강도 특성을 유지하기 위하여 본 연구에서는 250 °C의 공정온도에서 플라즈마이온질화를 수행하였으며, 이러한 원인으로 현저한 질화층은 형성되지 않은 것으로 사료된다.

Fig. 5는 플라즈마이온질화 시험편 측면의 EDS 분석 결과이다. 시험편 표면에서 질소는 측정되지 않았으나, 산소가 관찰되었다. 이러한 산화물은 표면에 질화층을 형성시키는데 방해요인으로 작용한다 [27]. 특히, 플라즈마 공정의 경우 상대적으로 낮은 에너지 밀도를 가지기 때문에 에칭공정을 통해 산화물을 완전히 제거할 수 없다 [28]. 또한, 공정 후 시험편을 서냉시키는 과정에서 표면에 상대적으로 두꺼운 산화물이 형성될 수 있다. 결과적으로 알루미늄 합금 표면에 형성된 산화물이 매우 상대적으로 치밀하기 때문에 질소의 확산에 의한 질화층 형성에 악영향을 미치는 것으로 사료된다 [29]. 이는 산소가 질소보다 알루미늄과의 친화력이 더 좋기 때문이다 [30].

Fig. 6은 경질양극산화 및 플라즈마이온질화 처리된 시험편 표면을 다양한 하중을 적용하여 비커스경도 측정 결과이다. 모든 경도 측정은 동일 조건에서 7회 수

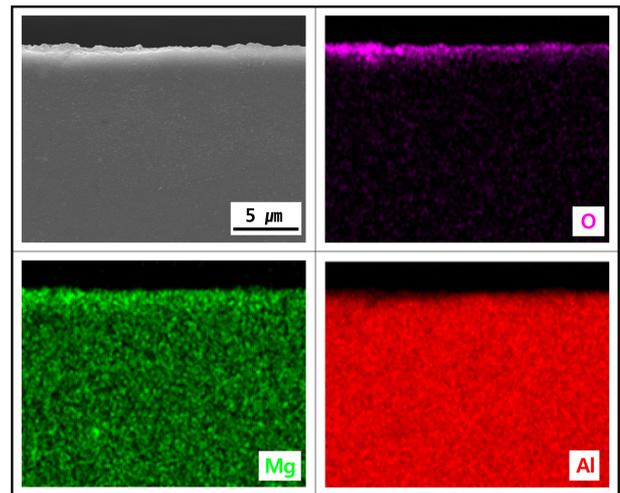


Fig. 5. EDS analysis of plasma ion nitrided Al alloy

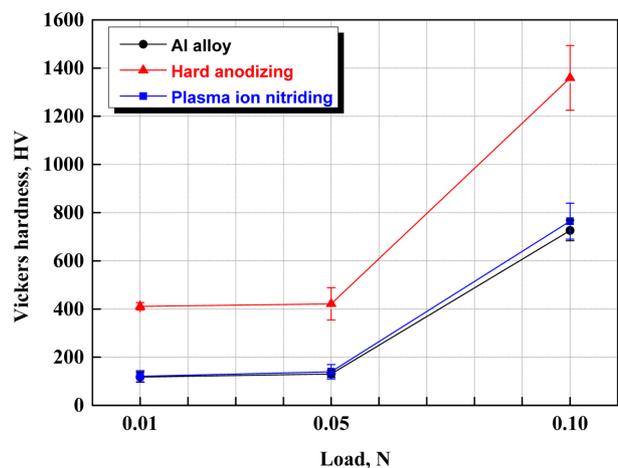


Fig. 6. Vickers hardness value for plasma ion nitrided and hard anodized Al alloy

행하였으며, 최대값과 최소값을 제외하고 나머지 측정 결과를 이용하여 평균과 표준편차를 산출하였다. 모든

시험편은 하중 증가에 따라 경도가 증가하는 경향을 나타내었다. 특히, 경질양극산화 시험편은 적용 하중 0.05 N 과 0.1 N을 비교할 경우 각각 421 HV 및 1359 HV로 가장 큰 증가폭을 나타냈다. 이는 경질양극산화층에 존재하는 기공 및 결함에 의한 것으로 사료된다. 일반적으로 적용 하중이 증가함에 따라 경도는 감소한다 [31]. 그러나 적용 하중이 매우 작은 경우 마이크로 단위의 기공 또는 결함부에 인텐터가 접촉하면서 경도는 상대적으로 낮게 측정될 수 있다. T. Kikuchi *et al.*은 동일한 적용 하중에서 다양한 기공 크기를 변수로 경질양극산화피막에 대한 기계적 특성을 연구하였으며, 기공 크기가 작을수록 경도는 증가하는 것으로 보고하였다 [32]. 이러한 결과는 본 연구와 유사한 경향을 나타낸다. 즉, 적용 하중 증가에 따라 압입자의 영향을 받는 부위에서 기공의 영향이 상대적으로 작기 때문에 경도가 증가한 것으로 사료된다. 이러한 결과는 알루미늄 합금과 플라즈마이온질화 시험편에서도 유사한 경향을 나타냈다. 적용 하중에 따른 경도를 상호 비교하면, 경질양극산화, 플라즈마 이온질화 그리고 알루미늄 합금 순서로 나타났다. 특히 알루미늄 합금과 비교할 경우, 경질양극산화 시험편은 모든 적용 하중 조건에서 최소 1.8배 이상 크

게 측정되었으며, 플라즈마이온질화 시험편은 최소 1.03 배 크게 나타났다. 이는 본 연구에서 실시한 플라즈마이온질화 공정을 통해 알루미늄 합금 표면에 현저한 질화층이 형성되지 않아 알루미늄 합금 경도와 큰 차이를 나타내지 않았으나, 약간의 경도상승은 관찰되어 미미한 질화의 영향은 있는 것으로 여겨진다.

Fig. 7은 경질양극산화 및 플라즈마이온질화 시험편을 0, 12, 48, 96시간 동안 수소취화 시킨 후 인장시험에 의한 응력-변형률 곡선이다. 그리고 응력-변형률 곡선을 이용하여 최대인장강도, 항복강도, 항복비, 변형률, 파단시간, 인성계수를 Table 4에 상세히 나타내었다. 응력-변형률 곡선에서 보는 바와 같이, 플라즈마이온질화 시험편은 모든 실험 조건에서 경질양극산화에 비해 연성적인 특성을 나타내었다. 특히, 수소취화 48시간 이상에서 경질양극산화 시험편은 매우 취성적인 특성을 나타내었다.

Fig. 8은 경질양극산화 및 플라즈마이온질화 시험편의 수소취화 시간에 따른 최대인장강도, 항복강도 및 항복비를 나타낸 것이다.

최대인장강도는 수소취화 시간이 증가함에 따라 현저히 감소하는 경향을 나타냈다. 특히, 모든 수소취화 조건에서 플라즈마이온질화 시험편이 더 큰 최대인장강도

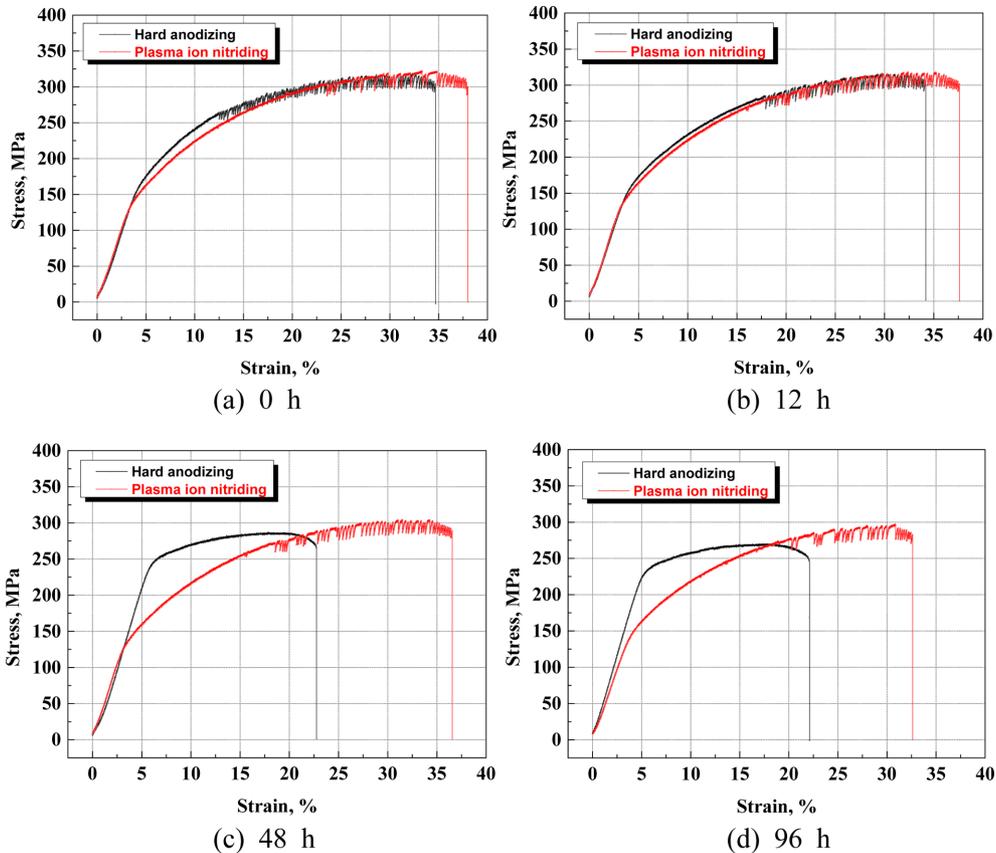
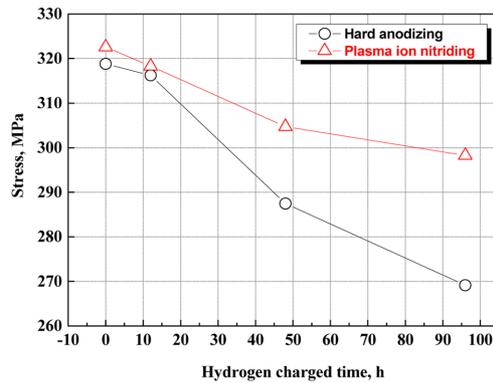


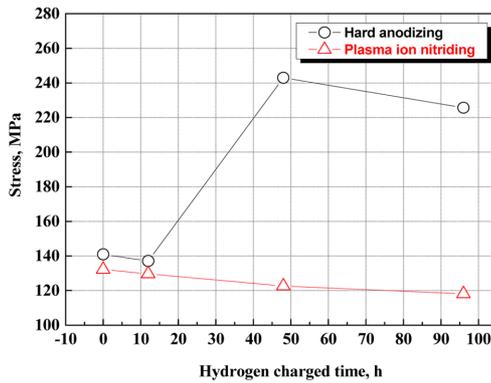
Fig. 7. Stress-strain curves for hard anodized and plasma ion nitrided Al alloy with hydrogen charging time at 5 V

**Table 4. Analysis results for stress-strain curve for hard anodized and plasma ion nitrided Al alloy with hydrogen charging time**

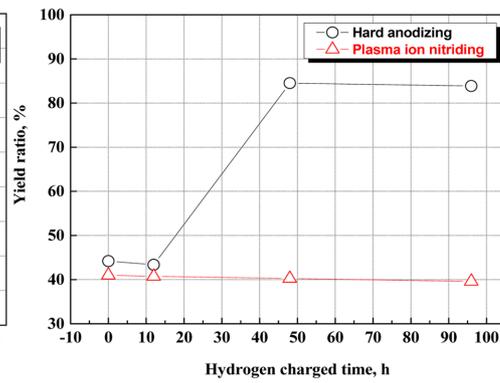
Surface coating	Hydrogen charged time	UTS (MPa)	YS (MPa)	Yield ratio (%)	Strain (%)	Fracture time (min)	Modulus of toughness (MJ/m <sup>3</sup> )
Hard anodizing	0h	318.827	150.758	47.285	34.683	174	87.106
	12h	316.213	137.083	43.351	34.203	171	84.445
	48h	287.462	242.953	84.516	22.776	114	53.379
	96h	269.136	225.676	83.852	22.108	111	50.074
Plasma ion nitriding	0h	322.587	132.237	40.993	38.003	191	96.008
	12h	318.288	129.631	40.728	37.617	189	93.959
	48h	304.733	122.633	40.243	36.567	183	87.446
	96h	298.261	118.113	39.601	35.869	180	83.212



(a) Ultimate tensile strength



(b) Yield strength



(c) yield ratio

**Fig. 8. Ultimate tensile strength, yield strength and yield ratio for hard anodized and plasma ion nitrided Al alloy with hydrogen charging time**

를 나타내었다. 수소취화 전 경질양극산화 및 플라즈마 이온질화 시험편의 최대인장강도는 각각 318 및 322 MPa 을 나타내었다. 일반적인 알루미늄 합금은 연성적인 특성을 나타내는 대표적인 재료이다. 그러나 알루미늄 합금 표면에 양극산화를 실시한 경우 양극산화피막에 존재하는 잔류응력 및 기공과 양극산화피막 자체의 취성

적인 특성으로 인해 연성이 저하하여 피로 수명을 감소시킨다 [33]. 이러한 특성은 일반적으로 플라즈마이온질화 시험편에서도 유사하게 나타난다. 플라즈마이온질화 처리된 알루미늄 합금은 표면에 질화알루미늄피막(AlN)을 형성시키며, 형성된 질화알루미늄 피막은 상대적으로 단단하고 취성적인 특성을 나타낸다 [34]. 그러나 본 연

구에 사용된 플라즈마이온질화 시험편은 온도에 따른 기계적 특성 저하를 최소화 시키기 위하여 공정온도를 250 °C로 수행하였다. 이러한 이유로 인해 알루미늄 합금 표면에 질화층이 제대로 형성되지 않았으며, 어닐링 효과에 기인하여 상대적으로 연성적인 특성을 나타낸 것으로 사료된다.

수소취화 후 경질양극산화 및 플라즈마이온질화 시험편의 최대인장강도는 수소취화 시간 증가에 따라 감소하였다. 특히, 경질양극산화 시험편은 수소취화 12시간까지 수소취화에 대한 저항성을 나타냈으나, 수소취화 48시간부터 급격히 감소하였다. 일반적으로 알루미늄 산화피막은 수소의 침투를 방지하는 장벽 역할을 수행한다 [35,36]. 특히, 산화피막의 기공 크기가 작을수록 수소 투과율은 현저히 저하한다 [37]. 그러나 수소환경에 노출되는 시간 증가에 따라 산화피막이 손상되어 모재의 수소취화에 의한 최대인장강도의 급격한 저하를 나타낸다 [38]. 이는 경질양극산화피막에 존재하는 기공으로 수소가 침투하기 때문으로 사료된다. 또한, 알루미늄 산화물은 자체적으로 다공성의 특성을 나타낸다. 특히, 황산화물이 함께 형성될 경우 표면에 결함을 증가시켜 수소 침투에 의한 기계적 특성 저하를 가속화시킨다 [20]. 결과적으로 경질양극산화피막은 수소환경에 장시간 노출될 경우 산화피막 파괴로 모재가 수소취화되어 내구수명이 감소할 것으로 사료된다.

반면에 플라즈마이온질화 시험편의 경우 수소취화 96시간까지 일정한 경향의 최대인장강도 감소를 나타내었다. 플라즈마이온질화 공정에 의해 표면에 형성된 질화알루미늄은 경질양극산화피막과 마찬가지로 수소의 침투를 방지하는 역할을 한다 [39]. 그러나 본 연구에 사용된 시험편의 경우 질화알루미늄피막이 현저하게 형성되지 않았으나 수소에 의한 영향은 상대적으로 작게 나타났다. 이는 플라즈마이온질화 공정 중 에칭에 의한 표면거칠기의 변화로 사료된다. A. Wasy *et al.*은 금속에

대하여 아르곤 가스 환경에서 플라즈마 에칭 공정을 수행하였으며, 이에 따른 표면거칠기 변화를 측정하였다. 결과적으로, 플라즈마 에칭 공정 전 금속의 표면거칠기는 1  $\mu\text{m}$  정도였으나, 플라즈마 에칭 후 표면 거칠기는 아르곤 주입 양에 따라 최대 21.4 nm까지 감소한 것으로 나타났다 [40].

일반적으로 재료의 수소취화에 영향을 미치는 다양한 요인 중 표면거칠기는 가장 작은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다 [41]. 그러나 J.W. Kim *et al.*의 연구에 따르면, 표면거칠기가 작을수록 표면 결함이 감소되어 수소의 침투 및 결함을 억제시켜 수소취화에 의한 영향이 감소한다고 보고하였다 [42]. 이와 같이 플라즈마이온질화 공정에 의해 완전한 질화층이 형성되지 않더라도, 에칭 효과에 의한 표면거칠기가 감소되어 수소의 영향으로 인한 최대인장강도의 감소폭이 상대적으로 작게 나타난 것으로 사료된다. 또한, 공정 후 냉각시키는 과정에서 표면에 형성된 알루미늄 산화물이 수소취화에 대한 저항성을 향상시킨 것으로 사료된다.

항복강도와 항복비는 모든 실험조건에서 경질양극산화 시험편이 더 크게 나타났다. 특히, 플라즈마이온질화 시험편은 수소취화 96시간까지 일정하게 감소하는 경향을 나타내었다. 반면에 경질양극산화 시험편은 48시간부터 항복강도 및 항복비가 급격히 증가하였다. 항복강도는 재료의 소성변형이 시작될 때의 강도를 의미하며, 항복비는 항복강도를 인장강도로 나눈 값으로, 소성변형된 재료가 파괴되는 시점까지의 저항력을 나타낸다 [43]. 항복비는 인장강도가 일정할 경우 항복강도에 의해 결정된다. 또한, 항복비가 높을수록 소성변형 구간이 짧아지기 때문에 취성적인 특성을 나타내는 재료이며, 낮을수록 연성적인 특성을 나타내는 재료이다. 결과적으로 경질양극산화 시험편은 수소취화 실험 시간 증가에 따라 산화피막의 수소취화 저항성이 감소하고, 이로 인해 모재의 취성적인 특성이 증가하여 항복강도와 항복비가

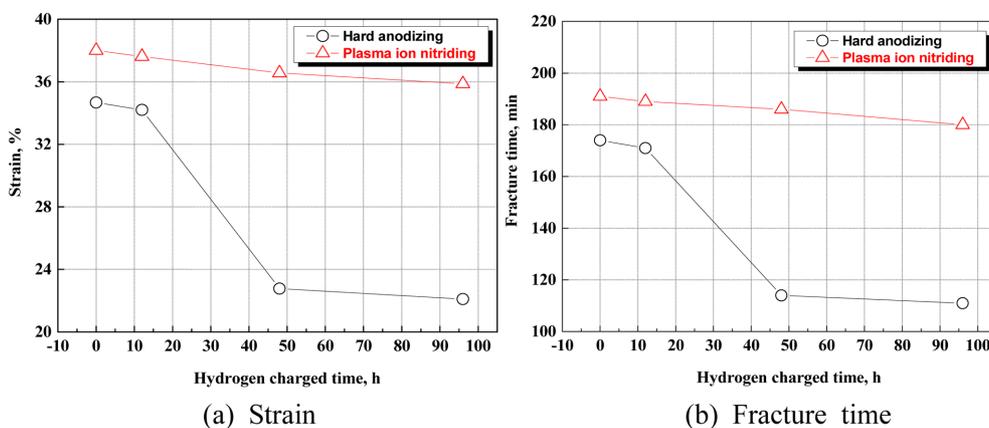


Fig. 9. Strain and fracture time for hard anodized and plasma ion nitrided Al alloy with hydrogen charging time

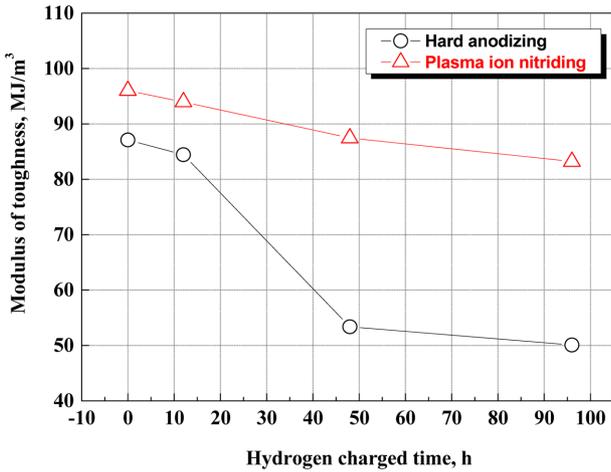


Fig. 10. Modulus of toughness for hard anodized and plasma ion nitrided Al alloy with hydrogen charging time

증가한 것으로 사료된다.

Fig. 9는 경질양극산화 및 플라즈마이온질화 시험편의 실험 조건에 따른 변형률과 파단시간을 나타낸 것이다. 수소취화 시간 증가에 따라 경질양극산화 및 플라즈마이온질화 시험편의 변형률 및 파단시간은 감소하는 경향을 나타내었다. 특히, 모든 실험조건에서 플라즈마이온질화 시험편은 경질양극산화 시험편보다 높은 변형률 및 파단시간 값을 나타내었다. 또한, 경질양극산화 시험편의 경우 수소취화 48시간부터 변형률 및 파단시간은 급격히 감소하였다. 반면에 플라즈마이온질화 시험편은 수소취화 시간에 따라 일정한 감소폭을 나타내었다. 이는 플라즈마이온질화 시험편이 상대적으로 수소에 의한 영향이 적고, 연성적인 특성을 나타내는 것을 의미한다. 특히, 경질양극산화피막은 상대적으로 다공성의 특성을 가지기 때문에 수소환경에 장시간 노출될 경우 수소의 침투에 의한 모재의 수소취화를 야기시킨다. 또한, 표면에 생성된 수소에 의해 양극산화피막의 손상 및 파괴로 인하여 재료의 두께가 감소하여 변형률 및 파단시간을 급격히 감소시킬 수 있다 [44].

Fig. 10은 경질양극산화 및 플라즈마이온질화 시험편의 실험 조건에 따른 인성계수 산출 결과이다. 인성은 인장시험 중 나타나는 응력-변형률 곡선의 소성영역에서 재료가 에너지를 흡수할 수 있는 능력으로, 파괴가 발생하는데 흡수한 총 에너지이다 [45]. 특히, 인성이 크다는 것은 재료가 파괴되는데 필요한 에너지가 크고 연성적인 특성을 나타낸다는 것을 의미한다 [46]. 이러한 인성을 정량적으로 평가하기 위해 사용되는 것이 인성계수이며, 응력-변형률 곡선의 면적으로 산출된다. 수소취화 전 경질양극산화 및 플라즈마이온질화 시험편의 인성계수는 각각 87.106 및 96.008 MJ/m<sup>3</sup>로 경질양극산화 시험편이 더 취성적인 특성을 나타내었다. 수소취화 후

경질양극산화 시험편은 수소취화 12, 48, 96시간에 따라 각각 84.445, 53.379 및 50.074 MJ/m<sup>3</sup>을 나타내었다. 반면에 플라즈마이온질화 시험편은 각각 93.959, 87.446 및 83.212 MJ/m<sup>3</sup>로 일정한 감소폭을 나타내었다. 인성계수 산출 결과, 경질양극산화 시험편은 양극산화피막이 가지는 취성적인 특성으로 인해 상대적으로 낮은 인성계수를 나타낸 것으로 사료된다. 또한, 플라즈마이온질화 시험편은 수소취화 12시간과 96시간을 비교하면 약 12%의 인성계수 감소를 나타냈으나, 경질양극산화 시험편은 41%로 매우 크게 감소하였다. 결과적으로, 경질양극산화피막은 수소취화를 방지할 수 있는 능력을 가지고 있으나 장시간 수소환경에 노출될 경우 저항성이 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 그러나 플라즈마이온질화 시험편은 공정 후 생성된 산화물 및 표면거칠기의 감소로 인해 수소취화에 대해 더 큰 저항성을 나타낸 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

수소밸브 경량화를 위하여 경질양극산화 및 플라즈마이온질화 처리된 알루미늄 합금의 수소취화 저항성 및 기계적 특성에 관한 연구결과는 다음과 같다.

1) 경질양극산화 시험편의 FE-SEM 및 EDS 분석 결과, 약 39.5 μm 두께의 장벽형 양극산화피막이 형성되었다. 특히, 공정조건에 의해 황산화물이 함께 형성되어 표면에 기공 및 크랙과 같은 결함이 존재하였다. 반면에, 플라즈마이온질화 시험편은 산화성 및 공정조건에 의해 현저한 질화층은 관찰되지 않았다.

2) 수소취화 후 인장실험 결과, 수소취화 시간 증가에 따라 최대인장강도는 감소하는 경향을 나타내었다. 특히, 모든 실험조건에서 플라즈마이온질화 시험편이 높은 최대인장강도를 나타냈다.

3) 항복강도 및 항복비의 경우, 모든 실험조건에서 경질양극산화 시험편이 높은 값을 나타내었다. 플라즈마이온질화 시험편은 수소취화 시간에 따라 항복강도 및 항복비는 일정하게 감소하는 경향을 나타냈다. 그러나 경질양극산화 시험편의 경우 수소취화 48시간부터 급격한 증가를 나타내었다.

4) 수소취화 시간 증가에 따라 변형률, 파단시간 및 인성계수는 감소하였다. 플라즈마이온질화 시험편이 상대적으로 연성적인 특성을 나타냈으며, 경질양극산화 시험편의 경우 수소취화 48시간부터 뚜렷한 취성적인 특성을 나타내었다. 이는 경질양극산화피막 자체의 다공성과 황산화물의 존재로 수소환경에 장시간 노출시 산화피막이 손상되어 수소취화가 발생한 것으로 사료된다.

추후 플라즈마이온질화 시 공정 변화에 따른 수소취화와 기계적 특성에 관한 연구를 수행할 계획이다.

## References

1. Y. Hung, K. M. El-Khatib, and H. Tawfik, Testing and evaluation of aluminum coated bipolar plates of pem fuel cells operating at 70 °C, *Journal of Power Sources*, **163**, 509 (2006). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.013>
2. S. Y. Cha and J. B. Lee, Evaluation of Electrochemical Characteristics on Graphene Coated Austenitic and Martensitic Stainless Steels for Metallic Bipolar Plates in PEMFC Fabricated with Hydrazine Reduction Methods, *Corrosion Science and Technology*, **15**, 92 (2016). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2016.15.2.92>
3. Y. Luo, Y. Wu, B. Li, T. Mo, Y. Li, S. P. Feng, J. Qu, and P. K. Chu, Development and application of fuel cells in the automobile industry, *Journal of Energy Storage*, **42**, 103124 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103124>
4. Y. Choi and C. Jeong, Growth Behavior and Corrosion Damage of Oxide Film According to Anodizing Time of Aluminum 1050 Alloy, *Corrosion Science and Technology*, **21**, 282 (2022). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2022.21.4.282>
5. J. Woodtli and R. Kieselbach, Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking, *Engineering Failure Analysis*, **7**, 427 (2000). Doi: [https://doi.org/10.1016/S1350-6307\(99\)00033-3](https://doi.org/10.1016/S1350-6307(99)00033-3)
6. S. G. Pantelakis, P. G. Daglaras, and C. A. Apostolopoulos, Tensile and energy density properties of 2024, 6013, 8090 and 2091 aircraft aluminum alloy after corrosion exposure, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, **33**, 117 (2000). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-8442\(00\)00007-0](https://doi.org/10.1016/S0167-8442(00)00007-0)
7. W. K. Jang, S. S. Kim, and K. S. Shin, Effect of cathodic hydrogen charging on mechanical properties of Al 8090, *Scripta Materialia*, **40**, 503 (1999). Doi: [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(98\)00472-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(98)00472-2)
8. E. Serra, P. J. Kelly, D. K. Ross, and R. D. Arnell, Alumina sputtered on MANET as an effective deuterium permeation barrier, *Journal of Nuclear Materials*, **257**, 194 (1998). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00473-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00473-5)
9. S. W. Cai, Y. Zong, T. S. Hua, and R. G. Song, Study on the inhibition of hydrogen embrittlement of 7050 aluminum alloy in humid air by MAO coating, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, **67**, 387 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1108/ACMM-12-2019-2237>
10. Y. Chen, S. Zhao, H. Ma, H. Wang, L. Hua, and S. Fu, Analysis of Hydrogen Embrittlement on Aluminum Alloys for Vehicle-Mounted Hydrogen Storage Tanks: A Review, *Metals*, **11**, 1303 (2021). Doi: <https://doi.org/10.3390/met11081303>
11. H. K. Hwang, D. H. Shin, S. J. Kim, Investigation on hydrogen embrittlement characteristics by slow strain rate test of aluminum alloy for hydrogen valve of hydrogen fuel cell vehicle, *Corrosion Science and Technology*, **21**, 503 (2022). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2022.21.6.503>
12. Military Specification MIL-A-8625F, Anodic Coatings for Aluminum and Aluminum Alloys, Naval Air Warfare Center Aircraft Division Lakehurst, Lakehurst, NJ (1993).
13. M. Remesova, S. Tkachenko, D. Kvarda, I. Rocnakova, B. Gollas, M. Menelaou, L. Celko, and J. Kaiser, Effects of anodizing conditions and the addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PTFE particles on the microstructure and the mechanical properties of porous anodic coatings on the AA1050 aluminum alloy, *Applied Surface Science*, **513**, 145780 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145780>
14. J. Qin and M. Curioni, Transitions in porous oxide morphologies on AA2024-T3 anodized under high currents and low temperatures: Impact on corrosion behaviour, *Electrochimica Acta*, **428**, 140927 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140927>
15. N. C. T. Martins, T. Moura e Silva, M. F. Montemor, J. C. S. Fernandes, and M. G. S. Ferreira, Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on aluminium alloy 6061-T6, *Electrochimica Acta*, **53**, 4754 (2008). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.01.059>
16. J. Oh and C. V. Thompson, The role of electric field in pore formation during aluminum anodization, *Electrochimica Acta*, **56**, 4044 (2011). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.002>
17. S. H. Mohitfar, S. Mahdavi, M. Etminanfar, and J. Khalil-Allafi, Characteristics and tribological behavior of the hard anodized 6061-T6 Al alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, **842**, 1 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155988>
18. I. C. Chung, C. K. Chung, and Y. K. Su, Effect of current density and concentration on microstructure and corrosion behavior of 6061 Al alloy in sulfuric acid, *Surface and Coatings Technology*, **313**, 299 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.114>
19. F. C. Garcia Rueda and J. T. Gonzalez, Electrochemical polymerization of polypyrrole coatings on hard-anodized coatings of the aluminum alloy 2024-T3, *Electrochimica Acta*, **347**, 136272 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/>

- j.electacta.2020.136272
20. N. Tsyntsaru, B. Kavas, J. Sort, M. Urgan, and J. P. Celis, Mechanical and frictional behaviour of nano-porous anodized aluminium, *Materials Chemistry and Physics*, **148**, 887 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.08.066>
  21. J. S. Zamarripa-Pina, H. M. Hdz-Garcia, J. C. Diaz-Guillen, J. A. Aguilar-Martinez, E. E. Granda-Gutierrez, and M. A. Gonzalez, Increase in hardness and chloride corrosion resistance of 6061 aluminum alloy by pulsed plasma nitriding, *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, **3**, 348 (2013). [http://www.ijetae.com/files/Volume3Issue6/IJETAE\\_0613\\_59.pdf](http://www.ijetae.com/files/Volume3Issue6/IJETAE_0613_59.pdf)
  22. Y. K. Shim, Y. K. Kim, K. H. Lee, and S. Han, The properties of AlN prepared by plasma nitriding and plasma source ion implantation techniques, *Surface and Coatings Technology*, **131**, 345 (2000). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00807-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00807-0)
  23. K. Taherkhani and M. Soltanieh, Composite coatings created by new method of active screen plasma nitriding on aluminium alloy 6061, *Journal of Alloys and Compounds*, **741**, 1247 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.360>
  24. C. A. Figueroa and F. Alvarez, On the hydrogen etching mechanism in plasma nitriding of metals, *Applied Surface Science*, **253**, 1806 (2006). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.03.015>
  25. N. Renevier, T. Czerwiec, A. Billard, J. Von Stebut, and H. Michel, A way to decrease the nitriding temperature of aluminium: The low-pressure arc-assisted nitriding process, *Surface and Coatings Technology*, **116–119**, 380 (1999). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00209-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00209-1)
  26. P. Nageswara Rao, D. Singh, and R. Jayaganthan, Effect of annealing on microstructure and mechanical properties of Al 6061 alloy processed by cryorolling, *Materials Science and Technology*, **29**, 76 (2013). Doi: <https://doi.org/10.1179/1743284712Y.0000000041>
  27. M. Okumiya, Y. Tsunekawa, and T. Murayama, Surface modification of aluminum using ion nitriding and fluidized bed, *Surface and Coatings Technology*, **142–144**, 235 (2001). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01151-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01151-3)
  28. E. I. Meletis and S. Yan, Formation of aluminum nitride by intensified plasma ion nitriding, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **9**, 2279 (1991). Doi: <https://doi.org/10.1116/1.577309>
  29. R. A. Youngman and J. H. Harris, Luminescence studies of oxygen-related defects in aluminum nitride, *Electronic structure of Ceramics*, **73**, 3238 (1990). Doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06444.x>
  30. L. Rosenberger, R. Baird, E. McCullen, G. Auner, and G. Shreve, XPS analysis of aluminum nitride films deposited by plasma source molecular beam epitaxy, *Surface and Interface Analysis*, **40**, 1254 (2008). Doi: <https://doi.org/10.1002/sia.2874>
  31. W. Y. Chang, T. H. Fang, Z. W. Chiu, Y. J. Hsiao, and L. W. Ji, Nanomechanical properties of array TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Microporous and Mesoporous Materials*, **145**, 87 (2011). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.04.035>
  32. T. Kikuchi, A. Takenaga, S. Natsui, and R. O. Suzuki, Advanced hard anodic alumina coatings via etidronic acid anodizing, *Surface and Coatings Technology*, **326, Part A**, 72 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.07.043>
  33. M. Shahzad, M. Chaussumier, R. Chieragatti, C. Mabru, and F. Rezai-Aria, Influence of anodizing process on fatigue life of machined aluminium alloy, *Procedia Engineering*, **2**, 1015 (2010). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2010.03.110>
  34. R. J. Anton and G. Subhash, Dynamic Vickers indentation of brittle materials, *Wear*, **239**, 27 (2000). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(99\)00364-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(99)00364-6)
  35. Y. Yamada-Takamura, F. Koch, H. Maier, and H. Bolt, Hydrogen permeation barrier performance characterization of vapor deposited amorphous aluminum oxide films using coloration of tungsten oxide, *Surface and Coatings Technology*, **153**, 114 (2002). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01697-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01697-8)
  36. E. Serra, A. C. Bini, G. Cosoli, and L. Pilloni, Hydrogen permeation measurements on alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, **88**, 15 (2005). Doi: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00003.x>
  37. W. Song, J. Du, Y. Xu, and B. Long, A study of hydrogen permeation in aluminum alloy treated by various oxidation processes, *Journal of Nuclear Materials*, **246**, 139 (1997). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00146-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00146-3)
  38. M. Asadipoor, A. Pourkamali Anaraki, J. Kadkhodapour, S. M. H. Sharifi, and A. Barnoush, Macro- and microscale investigations of hydrogen embrittlement in X70 pipeline steel by in-situ and ex-situ hydrogen charging tensile tests and in-situ electrochemical microcantilever bending test, *Materials Science & Engineering A*, **772**, 138762 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138762>

39. J. Wang, Q. Li, Q. Y. Xiang, and J. L. Cao, Performances of AlN coatings as hydrogen isotopes permeation barriers, *Fusion Engineering and Design*, **102**, 94 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2015.11.043>
40. A. Wasy, G. Balakrishnan, S. H. Lee, J. K. Kim, D. G. Kim, T. G. Kim and J. I. Song, Argon plasma treatment on metal substrates and effects on diamond-like carbon (DLC) coating properties, *Crystal Research and Technology*, **49**, 55 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1002/crat.201300171>
41. H. S. Shin, J. Yeo, and U. B. Baek, Influence of specimen surface roughness on hydrogen embrittlement induced in austenitic steels during in-situ small punch testing in high-pressure hydrogen environments, *Metals*, **11**, 1579 (2021). Doi: <https://doi.org/10.3390/met11101579>
42. J. W. Kim, D. Hall, H. Yan, Y. Shi, S. Joseph, S. Fearn, R. J. Chater, D. Dye, C. C. Tasan, Roughening improves hydrogen embrittlement resistance of Ti-6Al-4V, *Acta Materialia*, **220**, 117304 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117304>
43. Y. Fukumoto, New constructional steels and structural stability, *Engineering Structures*, **18**, 786 (1996). Doi: [https://doi.org/10.1016/0141-0296\(96\)00008-9](https://doi.org/10.1016/0141-0296(96)00008-9)
44. J. Michalska, B. Chmiela, J. Łabanowski, and W. Simka, Hydrogen damage in superaustenitic 904L stainless steels, *Journal of Materials Engineering and Performance*, **23**, 2760 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1007/s11665-014-1044-2>
45. 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 effects on nanoparticle modulus and fracture, *Physical Review B*, **75**, 1 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.214112>
46. W. W. Gerberich, J. Michler, W. M. Mook, R. Ghisleni, F. Ostlund, D. 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>