

수소연료전지 자동차의 수소밸브용 알루미늄 합금의 수소취화에 의한 기계적 특성에 미치는 CrN과 TiN 코팅의 영향

허호성¹ · 신동호¹ · 김성종^{2,†}

¹목포해양대학교 대학원, 전라남도 목포시 해양대학로 91
²목포해양대학교 기관시스템공학부, 전라남도 목포시 해양대학로 91
(2023년 1월 13일 접수, 2023년 2월 01일 수정, 2023년 2월 01일 채택)

Effects of CrN and TiN Coating by Hydrogen Embrittlement of Aluminum Alloys for Hydrogen Valves of Hydrogen Fuel Cell Vehicles on Mechanical Properties

Ho-Seong Heo¹, Dong-Ho Shin¹, and Seong-Jong Kim^{2,†}

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

²Division of marine engineering, Mokpo national maritime university, 91, Haeyangdaehak-ro, Mokpo-si, Jeollanam-do, 58628, Republic of Korea

(Received January 13, 2023; Revised February 01, 2023; Accepted February 01, 2023)

The mechanical properties of the hydrogen valve responsible for supplying and blocking hydrogen gas in a hydrogen fuel cell electric vehicle (FCEV) were researched. Mechanical properties by hydrogen embrittlement were investigated by coating chromium nitride (CrN) and titanium nitride (TiN) on aluminum alloy by arc ion plating method. The coating layer was deposited to a thickness of about 2 μm , and a slow strain rate test (SSRT) was conducted after hydrogen embrittlement to determine the hydrogen embrittlement resistance of the CrN and TiN coating layers. The CrN-coated specimen presented little decrease in mechanical properties until 12 hours of hydrogen charging due to its excellent resistance to hydrogen permeation. However, both the CrN and TiN-coated specimens exhibited deterioration in mechanical properties due to the peeling of the coating layer after 24 hours of hydrogen charging. The specimens coated at 350 °C presented a significant decrease in ultimate tensile strength due to abnormal grain growth.

Keywords: Hydrogen embrittlement, Aluminum alloy, CrN, TiN, Arc ion plating

1. 서론

모빌리티 산업에서 탄소배출 저감을 위해 기존의 내연기관을 대체할 친환경 에너지에 대한 관심이 고조되고 있다. 특히, 전기 자동차와 수소 연료전지 자동차는 탄소배출을 저감할 수 있어 타 친환경 에너지 기술과 비교하여 효율이 높은 장점이 있다 [1]. 그러나 전기 자동차는 주행거리가 짧고, 충전시간이 긴 단점이 있다. 반면에 수소 연료전지 자동차는 주행거리가 길고, 수소 탱크 압력을 700 bar까지 약 5분에 충전 가능하다 [2]. 이러한 이유로 수소 연료전지 자동차는 모빌리티 산업에서 더 매력적인 대안이 될 수 있다. 그러나 수소 연

료전지 자동차를 상용화하기 위해 다양한 구성품의 단가와 무게 절감은 필수적이며 다양한 작동 환경에서 우수한 내구성이 필요하다 [3,4].

수소 연료전지 자동차의 구성품 중 수소밸브는 고압의 수소가스를 연료전지로 공급 및 차단하는 중요한 기능을 수행한다. 초기의 수소밸브는 수소취화 및 마찰마모 방지를 위해 스테인리스강으로 제작하였다. 316L 스테인리스강은 면심입방구조이므로 수소확산이 상대적으로 느려서 수소취화 저항성이 높다 [5]. 그러나 수소는 피로균열 성장을 가속화시켜 스테인리스강의 기계적 특성 및 내구수명을 감소시킨다 [6]. 따라서 수소취화 방지를 위해 표면코팅 기술 적용이 필요하다.

수소침투 저항성 향상을 위해 다양한 표면코팅 기술이 연구되어 왔다. B. S. Yilbas *et al.*은 TiN 코팅을 통해 수소확산 속도를 연구한 결과, TiN 코팅은 수소확산

[†]Corresponding author: ksj@mmu.ac.kr

허호성: 석사과정, 신동호: 박사과정, 김성종: 교수

을 감소시켜 수소취화 저항성을 개선시키는 것으로 보고하였다 [7]. K. S. Forcey *et al.*은 316L 스테인리스강에 증착된 알루미늄 코팅층은 수소 투과율 감소에 매우 효과적이며, 이는 알루미늄 코팅층 표면에 형성된 알루미늄 산화피막이 수소 침투를 방지하는 장벽 역할을 하는 것으로 보고하였다 [8]. L. Liu *et al.*은 마그네트론 스퍼터링 증착법으로 CrN 코팅된 시험편으로 수소확산 계수에 대해 연구하였으며, 코팅되지 않은 모재와 비교하여 수소확산계수는 약 52배 작아진 것으로 나타났다 [9].

이와 같이, 표면코팅으로 수소취화 저항성을 개선시킬 수 있다. 그러나 수소밸브의 경량화 목적으로 알루미늄 합금을 고려할 경우 표면코팅 공정에 의한 기계적 특성이 문제 시 된다 [10]. 따라서, 알루미늄 합금에 표면코팅 기술 적용 후 수소취화 저항성에 대한 연구가 필요하다.

본 연구는 수소밸브의 경량화 목적으로 알루미늄 합금을 선정하였으며, 기 수행된 알루미늄 합금의 수소취화 및 기계적 특성 연구를 바탕으로 수행하였다 [11]. 또한, 알루미늄합금의 수소취화 저항성 연구를 위하여 공정온도 변수로 CrN 및 TiN 코팅 실시 후 수소취화 저항성을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 시험편 준비

본 연구에서는 알루미늄 합금의 수소취화에 의한 기계적 특성에 미치는 CrN과 TiN 코팅의 영향을 연구하기 위해 아크 이온 플레이팅(Arc ion plating, AIP)법을 적용하였다. AIP법은 PVD (Physical vapor deposition) 방식으로 밀착성이 뛰어나고 생산성이 우수하여 박막

제작 시 널리 사용하는 방법이다. 본 연구에서는 크롬과 타이타늄을 타겟으로 사용하였다. 본 연구에서 사용된 알루미늄 합금의 화학 조성은 0.83 wt% Mg, 0.31 wt% Si, 0.44 wt% Fe, 0.007 wt% Mn, 0.18 wt% Cr, 0.21 wt% Cu, 그리고 나머지는 Al이다. 알루미늄 합금에 CrN 코팅을 적층시키기 위한 공정은 다음과 같다. 표면의 불순물과 산화물 제거를 위해 이온에칭을 10분간 실시하였다. 이후 CrN 코팅은 바이어스 전압 -100 V, N₂ 유량 300 sccm의 조건으로 10분간, -70 V, N₂ 유량 250 sccm의 조건으로 100분간 적층시켰다. 그리고, 알루미늄 합금에 TiN 코팅을 적층시키기 위해 이온에칭으로 표면의 불순물과 산화물 제거를 10분간 실시하였다. TiN 코팅은 바이어스 전압 -70 V, N₂ 유량 255 sccm의 조건으로 80분, -50 V, N₂ 유량 255 sccm 조건에서 10분간 적층하여 코팅층을 형성시켰다. CrN과 TiN을 적층시키기 위한 AIP 공정조건은 Table 1과 Table 2에 상세히 언급하였다. 그리고, CrN과 TiN을 적층시키는 온도에 의한 알루미늄 합금의 기계적 특성을 분석하기 위해 공정 온도는 250 °C와 350 °C로 설정하였다.

2.2 코팅층 분석

코팅층 두께는 시편 측면을 주사전자현미경(JEOL, JSM-6700F)으로 분석하였으며, EDS (INCA ENERGY, OXFORD, AZTec Energy)를 이용하여 코팅층의 원소를 정량적으로 분석하였다. 주사전자현미경은 가속전압 15 kV, 프로브 전류 12 nA, 방출전류 56.4 μA, 50 Pa의 진공에서 작동했다. 그리고, 코팅층에 존재하는 상의 종류와 구조적 특성을 분석하기 위해 XRD 분석(RIGAKU, Dmax-2500/PC)을 실시하였다. XRD 분석 시 측정 조건은 Cu K_α (λ = 1.546 Å)를 이용하였으며 step size는

Table 1. Details of deposition parameters of CrN

Process	Source	Current (A)	Voltage (V)	Substrate bias (-V)	N ₂ flow (sccm)	Time (min)	Temperature (°C)
Ion etching	Arc ion plating	80	17-20	200	300	10	250 or 350
CrN coating				100		10	
				70	250	100	

Table 2. Details of deposition parameters of TiN

Process	Source	Current (A)	Voltage (V)	Substrate bias (-V)	N ₂ flow (sccm)	Time (min)	Temperature (°C)
Ion etching	Arc ion plating	70	17-20	200	300	10	250 or 350
TiN coating				70	255	80	
				50	255	10	

0.02°, 스캔 시간은 1.0 sec/step, 2θ는 30° ~ 90°의 범위에서 측정하였다.

2.3 수소취화

수소취화는 알루미늄 모재, CrN과 TiN 코팅 시험편에 대하여 실시하였으며, 상세한 모식도는 Fig. 1에 나타내었다. 수소취화 시간 선정을 위해 노출면적이 큰 인장시험편에 장시간 5V의 전압을 인가하기 위해 전원공급장치를 사용하였다. 수소취화 조건 선정을 위한 선행연구를 기반으로 5V 전압에서 12, 24 시간 동안 수소취화를 실시하였다 [11]. 일반적으로 수소취화는 원자성 수소(H⁺)의 침투에 기인한 현상이며 분자성 수소(H₂)는 금속내로 침투하기 어렵다 [12]. 따라서, 본 실험용액은 원자성 수소를 유지하기 위한 수소 재결합 억제제로서 비소(As)와 황(S)을 포함시켜 수소취화를 촉진시켰다 [13]. 따라서, 2N의 H₂SO₄에 수소 재결합 억제제로서 1 g/L Na₂HAsO₄ · 7H₂O를 전해질로 사용하여 실온에서 실시하였다.

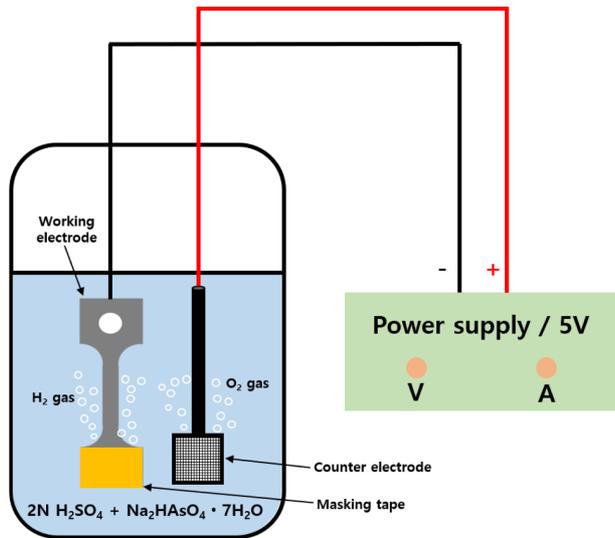


Fig. 1. Schematic diagram of hydrogen charging by power supply

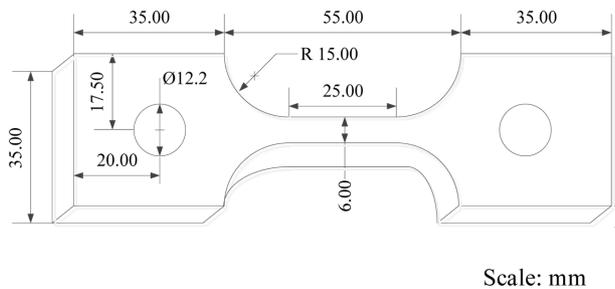


Fig. 2. Schematic diagram of tensile test specimen

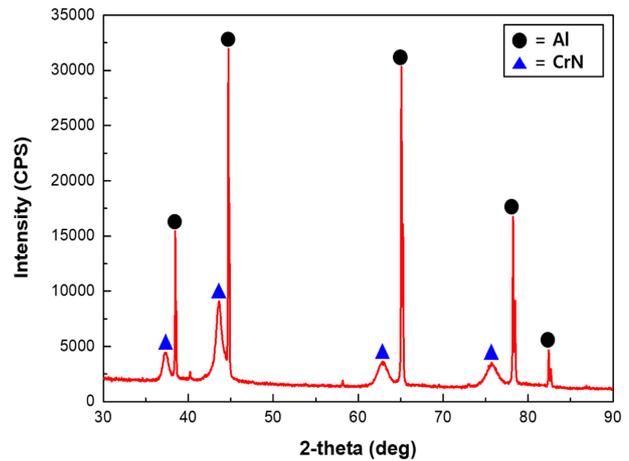
2.4 저변형률인장실험

인장시험편의 치수는 ASTM E8/E8M-09(Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials)에 준하여 제작하였다. 인장 시험편의 상세한 형상과 치수는 Fig. 2에 제시하였다. 수소취화된 시험편의 인장속도를 결정하기 위한 선행연구를 기반으로 공기 중에서 0.05 mm/min의 속도로 인장실험을 실행하였다 [11].

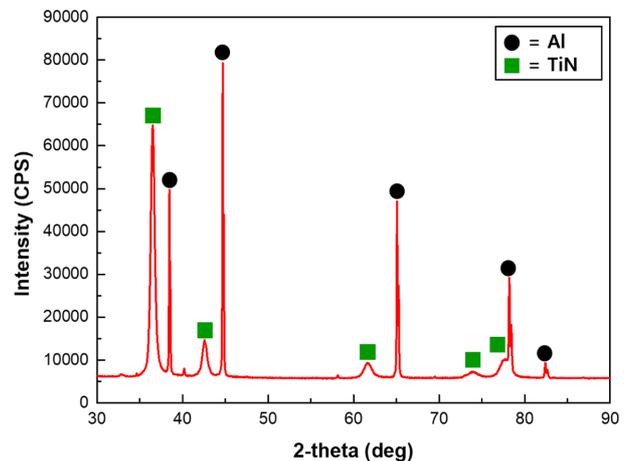
3. 실험결과 및 고찰

3.1 코팅층 분석

Fig. 3은 AIP 공정에 의해 적층된 CrN과 TiN의 코팅층의 XRD 분석결과이다. Fig. 3a의 CrN이 적층된 알루미늄 합금은 2θ의 값이 37.5°, 43.6°, 63.3°, 76.0°에 해당하는 (111), (200), (220), (311) 면에서 CrN에 대한 회절 피크가 관찰되었다. N. D. Nam et al.은 바이어스 전압



(a) CrN coated specimen



(b) TiN coated specimen

Fig. 3. XRD patterns of CrN and TiN coated Al alloy

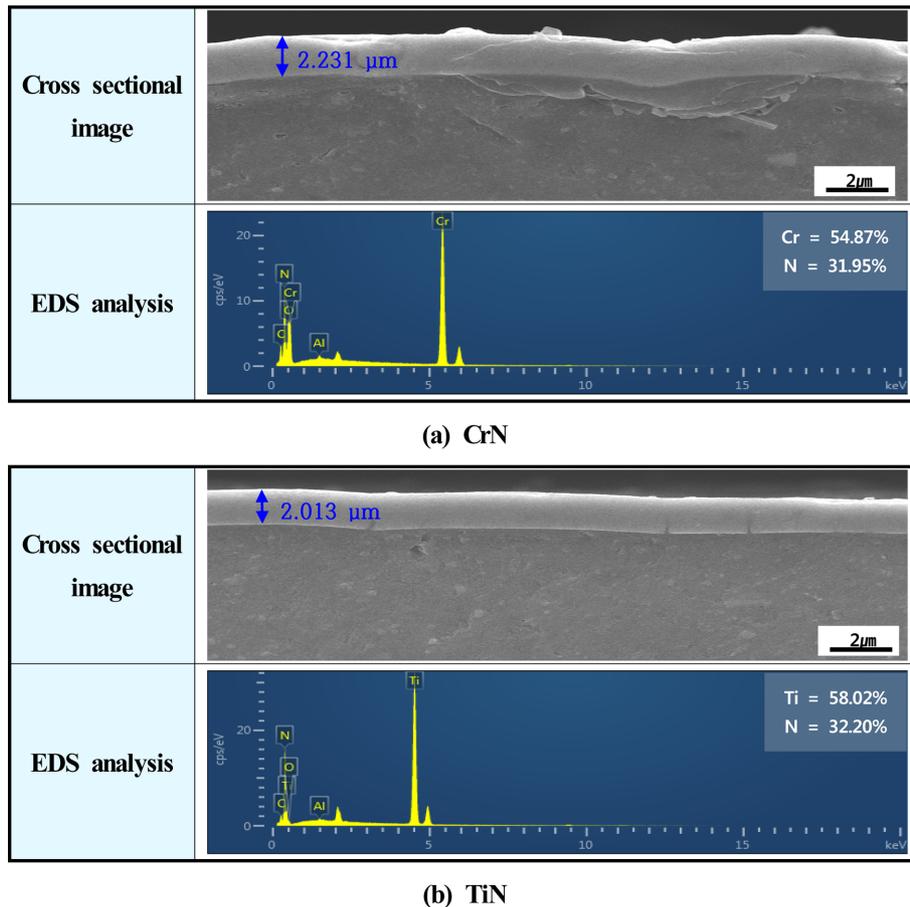


Fig. 4. Cross sectional images and EDS analysis of CrN and TiN coated Al alloy

을 변수로 하여 CrN을 적층시켰으며 -100V 보다 낮은 전압에서 CrN이 (200) 방향의 성장이 관찰되어 본 연구의 CrN 회절피크와 같은 경향을 나타냈다 [14]. Fig. 3b의 TiN이 적층된 알루미늄 합금은 2θ의 값이 36.4°, 42.3°, 61.4°, 73.5°, 77.4°에 해당하는 (111), (200), (220), (311), (222) 면에서 TiN에 대한 회절 피크가 관찰되었다. TiN은 (111) 면을 따라 성장 시 총 자유에너지가 감소되어 안정적인 상이 형성되며 이는 본 연구의 TiN 회절피크에서도 같은 결과를 나타내었다 [15].

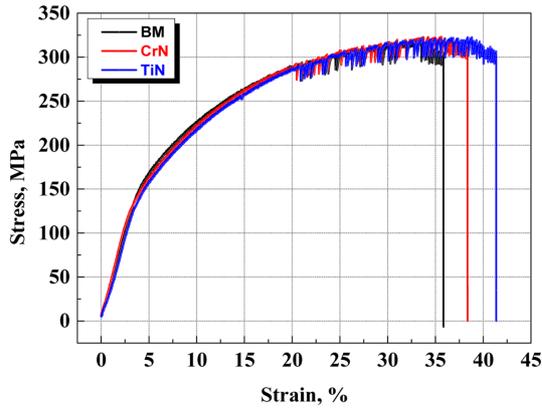
Fig. 4는 적층된 코팅층의 두께 분석과 EDS 분석 결과를 나타낸 것이다. CrN과 TiN 코팅층 모두 약 2 μm의 두께로 적층되었으며 코팅층과 모재 사이의 결합력이 조밀하게 형성되었음을 알 수 있다. 코팅층의 EDS 분석 결과, CrN은 크롬과 질소 함량이 각각 54.87 wt%, 31.95 wt%를 나타내었으며, TiN은 타이타늄과 질소의 함량이 각각 58.02 wt%, 32.2 wt%를 나타내었다. PVD 공정으로 질화물을 코팅할 경우 질소가스 유량이 높은 조건에서 Cr₂N과 Ti₂N 보다 CrN과 TiN 형성이 주로 관찰된다 [16]. 본 연구에서 적용한 AIP 방식은 높은 질소가스 유량으로 인해 CrN과 TiN이 형성되었고 그로

인해 질소의 무게분율이 높게 측정되어 타 연구자의 연구결과와 상응하는 결과를 나타내었다 [17,18].

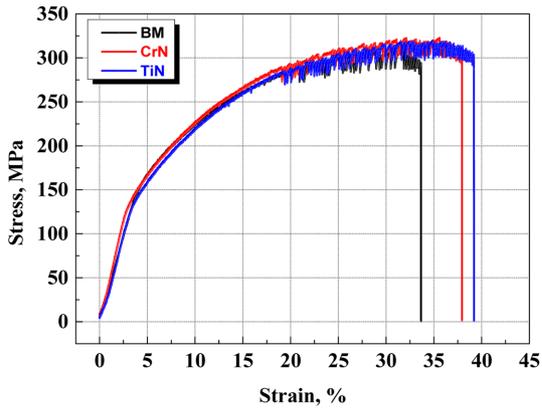
3.2 저변형률 인장실험

Fig. 5는 수소취화 전,후 알루미늄합금 모재와 250 °C 조건에서 적층된 CrN 및 TiN 시험편에 대한 저변형률 인장실험 결과이다. 최대인장강도, 항복강도, 변형률, 파단시간 그리고 인성계수의 물성치는 수소취화 시간 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 응력-변형률 곡선에 의해 얻어진 기계적 물성값은 Table 3에 나타내었다.

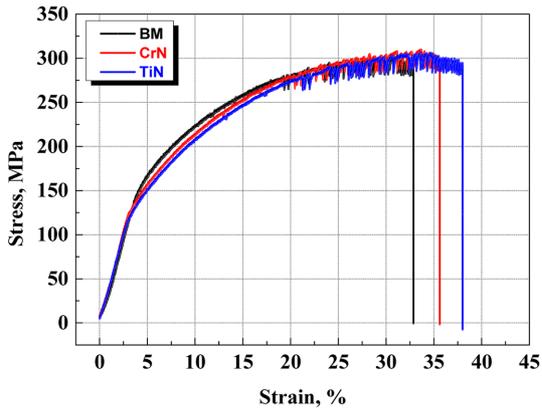
Fig. 6은 알루미늄합금 모재, CrN과 TiN이 적층된 시험편의 수소취화 시간에 따른 최대인장강도, 항복강도, 항복비를 나타낸 것이다. Fig. 6a의 알루미늄합금 모재, CrN과 TiN이 적층된 알루미늄 합금의 최대인장강도는 각각 317.0, 323.1, 322.7 MPa를 나타내었다. 12시간 수소취화 후 알루미늄합금 모재, CrN과 TiN이 적층된 알루미늄 합금의 최대인장강도는 각각 309.3, 322.7, 318.6 MPa로 수소취화 전과 비교하여 각각 2.4, 0.1, 1.3% 저하되었다. 알루미늄합금의 경우 합금 성분인 마그네슘과 결합 시 입계에 공극이 발생하여 수소취화에 의한



(a) Before hydrogen charging



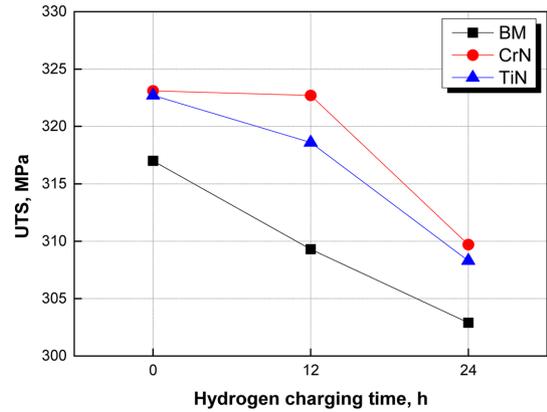
(b) 12h hydrogen charging



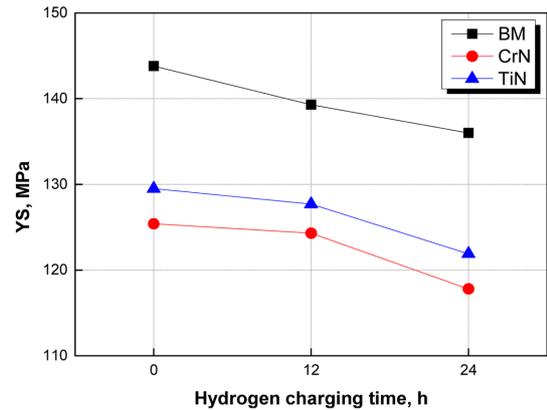
(c) 24h hydrogen charging

Fig. 5. Stress-strain curves of base metal, CrN and TiN coated specimens at 250 °C

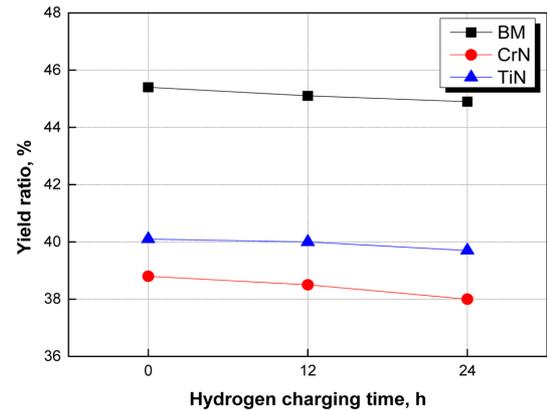
기계적 성능이 저하될 수 있다 [19]. 그러나, CrN과 TiN 코팅된 시험편의 수소취화에 의한 최대인장강도 저하율은 모재보다 낮은 값을 나타내었다. 이와같은 결과는 CrN과 TiN 코팅층이 수소이온 침투 저항성을 향상시킨 결과로 판단할 수 있다. Liu et al.은 탄소강에 CrN 코팅을 실시하여 수소침투 저항성을 향상시켰으며, M.



(a) Ultimate tensile strength



(b) Yield strength



(c) Yield ratio

Fig. 6. UTS, YS, and Yield ratio with hydrogen charging time for base metal, CrN and TiN coated specimens

Tamura et al.은 UNS S31603에 TiN 코팅 기술을 적용하여 수소침투 저항성이 향상되는 결과를 얻었다 [20,21]. 본 연구에서도 CrN과 TiN 코팅층이 수소 장입에 의한 수소취화를 억제하는 효과를 나타내었다. 24시간 수소 취화 후 알루미늄합금 모재, CrN과 TiN이 적층된 알루미늄 합금의 최대인장강도는 각각 302.9, 309.7, 308.3

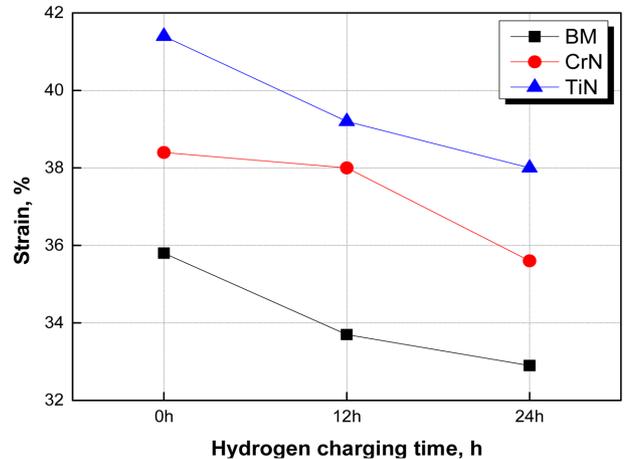
Table 3. Mechanical properties of base metal, CrN and TiN coated specimens at 250 °C

Surface coating	Hydrogen charging time	UTS (MPa)	YS (MPa)	Yield ratio (%)	Strain (%)	Fracture time (min)	Modulus of toughness (MJ/m ³)
BM	0h	317.0	143.8	45.4	35.8	180	88.7
	12h	309.3	139.3	45.1	33.7	171	80.7
	24h	302.9	136.0	44.9	32.9	165	77.1
CrN	0h	323.1	125.4	38.8	38.4	193	96.9
	12h	322.7	124.3	38.5	38.0	191	96.4
	24h	309.7	117.8	38.0	35.6	179	85.0
TiN	0h	322.7	129.5	40.1	41.4	208	104.7
	12h	318.6	127.7	40.0	39.2	197	97.9
	24h	308.3	121.9	39.7	38.0	191	90.3

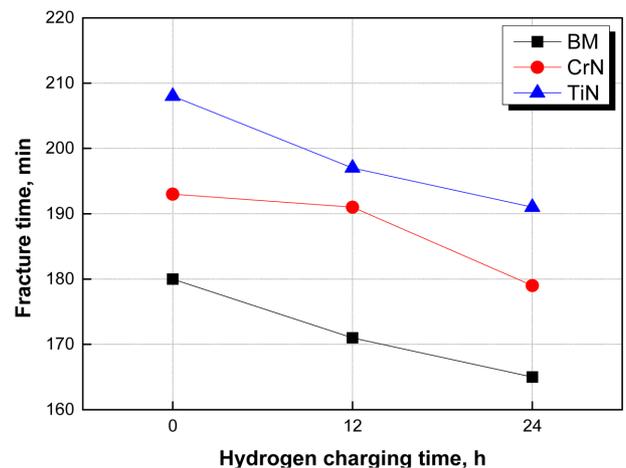
MPa로 수소취화 전과 비교하여 각각 4.4, 4.1, 4.5% 저하되었으며 CrN과 TiN 코팅된 시험편과 알루미늄합금 모재의 최대인장강도 저하율은 큰 차이를 나타내지 않았다. 이와같은 결과는 12시간 이후 수소취화에 의한 CrN과 TiN 코팅층의 파괴에 기인한 결과로 판단된다 [22]. 코팅층 파괴 시 원자성 수소나 수소 이온의 환원 반응($H^+ + e^- \rightarrow H$)으로 생성된 수소가 금속조직 내부로 침투하여 확산된다. 확산된 수소는 격자결함 주위에 집결하고 국부적으로 과포화되면서 압력이 증가하게 된다. 압력 증가 시 균열 성장이 촉진되어 최대인장강도가 감소하는 것으로 해석할 수 있다 [23].

Fig. 6b와 Fig. 6c의 항복강도와 항복비 또한 수소취화 시간이 증가할수록 감소하였다. 12시간 수소취화 후, 모재, CrN과 TiN이 적층된 시험편의 항복강도 감소율은 3.1, 0.9, 1.4%를 나타내었다. 그러나, 24시간 수소취화 후 항복강도 감소율은 각각 5.4, 6.1, 5.9%를 나타내어 최대인장강도 감소율과 같은 경향을 나타내었다. 이와같은 결과는 수소취화 시간이 증가할수록 금속조직 내부에 다량의 수소가 침입하여 원자간 결합으로 흡착되어 기계적 강도가 저하한 것으로 사료된다 [24].

Fig. 7은 알루미늄 합금의 수소취화 시간에 따른 변형률과 파단시간을 나타낸 그래프이다. 변형률의 경우 수소취화 12시간에서 알루미늄 합금모재, CrN 과 TiN이 적층된 시험편의 경우 5.87, 1.04, 5.31%의 변형률 감소를 나타내었다. 그리고 수소취화 24시간 후 변형률 감소율은 각각 8.10, 7.29, 8.21%를 나타내어 CrN이 적층된 시험편이 파단시간과 변형률 감소율이 가장 적게 나타났다. 알루미늄 합금의 파단시간은 수소취화 0시간 및 24시간에서 각각 180분 및 165분으로 약 8.33%의 감소를 나타냈다. 그러나 CrN 및 TiN 코팅된 시험편의 경우 각각 193분, 179분 및 208분, 191분으로 약 7.25%



(a) Strain



(b) Fracture time

Fig. 7. Strain and Fracture time with hydrogen charging time for for base metal, CrN and TiN coated specimens

및 8.17%의 감소율을 나타냈다. 결과적으로 CrN 및 TiN

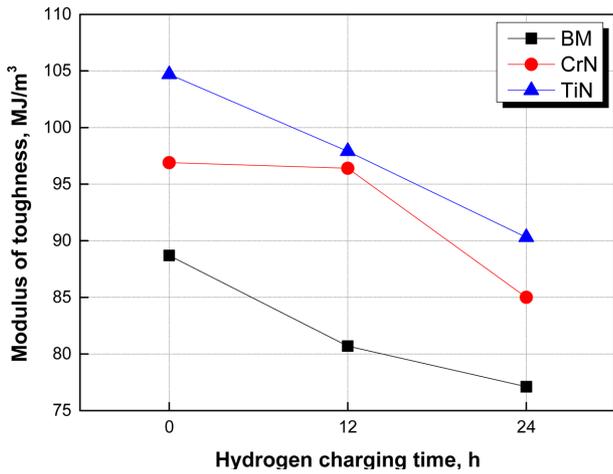
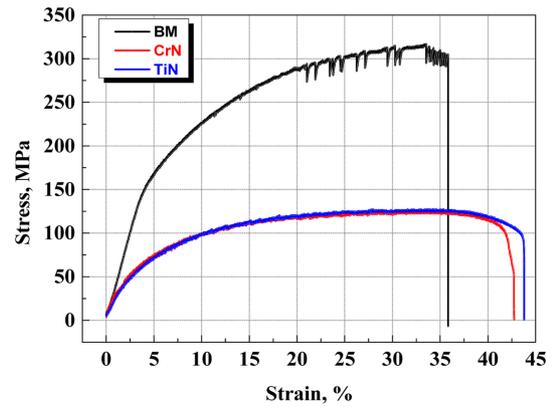


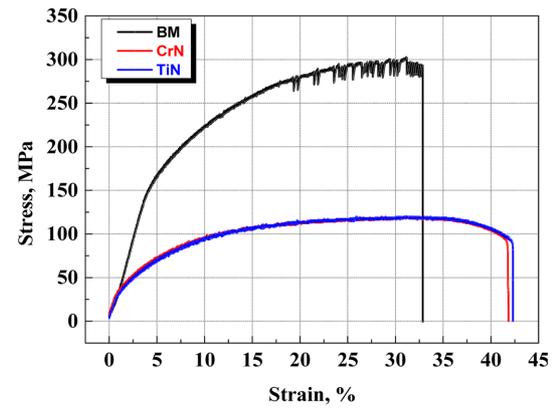
Fig. 8. Modulus of toughness with hydrogen charging time for base metal, CrN and TiN coated specimens

코팅된 시험편은 알루미늄 합금보다 수소취화에 대한 저항성이 더 크게 나타났다. 특히, TiN 코팅된 시험편은 CrN 코팅된 시험편보다 수소취화에 의한 변형률 감소율과 파단시간이 더 크게 나타나서 CrN 코팅이 가장 우수한 수소취화 저항성을 나타냈다. 일반적으로 수소는 금속 내부의 국소부위에 침입하여 전위(Dislocation)의 이동저항을 감소시킨다. 전위의 이동이 증가하여 소성변형이 촉진되고 변형된 부위의 응력 집중으로 인해 변형률과 파단시간이 감소한 것으로 사료된다 [25].

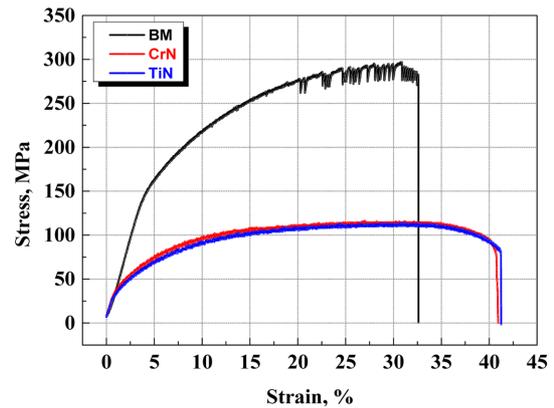
그리고, Fig. 8은 수소취화 시간에 따른 인성계수를 나타낸 그래프이다. 인성(Toughness)은 재료의 파단까지 소성 변형으로 흡수하는 에너지의 총합을 의미한다. 응력-변형률 곡선 아래의 면적을 적분하여 파괴되기까지 단위 체적당 흡수 에너지로 계산할 수 있고 이를 인성계수(Modulus of toughness)로 나타낸다 [26]. 일반적으로, 연성적인 특성을 나타내는 재료가 취성적인 재료보다 인성계수 값이 크다 [27]. 모든 시험편은 수소취화 시간이 증가함에 따라 인성계수가 감소하여 취성적인 거동을 나타내었다. 수소취화 12시간까지 알루미늄 합금의 인성계수는 각각 88.7 MJ/m³에서 80.7 MJ/cm³으로 약 9%의 감소율을 나타냈다. 반면에 CrN 및 TiN 코팅된 시험편의 인성계수 감소율은 각각 0.5% 및 6.5%로 알루미늄 합금보다 우수한 수소취화 저항성을 나타내었다. 그러나, 수소취화 24시간의 경우 알루미늄 합금, CrN 및 TiN 코팅의 인성계수 감소율은 각각 13.1%, 12.3% 및 13.8%로 CrN 코팅된 시험편이 가장 작은 감소율을 나타냈다. 결과적으로, 수소취화 시간 증가에 따라 단위 체적당 흡수할 수 있는 에너지가 감소하여 취성적인 특성을 나타냈다. 특히, 수소취화 12시간까지 CrN 및 TiN 코팅된 시험편은 알루미늄 합금보다 상대



(a) Before hydrogen charging



(b) 12h hydrogen charging



(c) 24h hydrogen charging

Fig. 9. Stress-strain curves of base metal, CrN and TiN coated specimens at 350 °C

적으로 우수한 수소취화 저항성을 나타냈으나, 수소취화 시간 증가에 따라 CrN 및 TiN 코팅층이 수소의 장입을 막는 장벽역할을 수행하지 못하여 알루미늄 합금의 인성계수 감소율과 유사한 결과를 나타낸 것으로 사료된다. CrN이 코팅된 시험편은 수소취화 12시간까지 최대인장강도, 항복강도, 연신율, 파단시간, 인성계수와

Table 4. Mechanical properties of base metal and CrN, TiN coated specimens at 350 °C

Surface coating	Hydrogen charging time	UTS (MPa)	YS (MPa)	Yield ratio (%)	Strain (%)	Fracture time (min)	Modulus of toughness (MJ/m ³)
BM	0h	317.0	143.8	45.4	35.8	180	88.7
	12h	309.3	139.3	45.1	33.7	171	80.7
	24h	302.9	136.0	44.9	32.9	165	77.1
CrN	0h	124.8	35.0	28.1	42.8	214	44.7
	12h	119.9	32.9	27.4	41.8	210	42.2
	24h	116.3	29.7	25.6	40.9	202	40.3
TiN	0h	127.4	31.9	25.1	43.8	220	46.6
	12h	120.5	29.2	24.2	42.3	212	42.6
	24h	118.0	28.5	24.1	41.2	207	39.4

같은 기계적 성능의 큰 변화가 발생하지 않아 TiN이 코팅된 시험편에 비해 수소취화 저항성이 우수한 특성을 나타내었다. S. C. Lee et al.과 T. Mizuno et al.은 CrN과 TiN 코팅을 연구하였으며 CrN이 TiN보다 수소투과 저항성이 우수한 결과를 나타내어 본 연구와 상응하는 결과를 나타내었다 [22,28].

Fig. 9는 수소취화 전,후 알루미늄 모재와 350 °C 조건에서 CrN 및 TiN 코팅된 시험편에 대한 저변형률 인장실험 결과이다. 코팅공정 온도가 기계적 성능에 미치는 영향을 연구하기 위해 실시하였으며 응력-변형률 곡선에 의해 얻어진 기계적 물성값은 Table 4에 나타내었다. 350 °C 조건에서 CrN과 TiN 코팅 시 최대인장강도와 항복강도가 현저히 감소하였다. 이와같은 결과는 알루미늄 모재의 어닐링 효과에 기인한 것으로 판단된다. 알루미늄 합금은 열처리 공정과정에서 제 2상 입자인 Mg₂Si가 형성된다 [29]. 이와같이, 열처리에 의해 형성된 제2상 입자는 입체에서 제너 피닝(Zener pinning) 효과로 결정립 성장을 효과적으로 제어하며 안정적인 미세 구조를 이끈다. 제너 피닝은 다결정 재료에서 저각 및 고각 입계의 움직임에 대한 미세입자 분산의 영향을 의미한다. 작은 입자는 경계를 밀어내는 힘에 대응하는 피닝 압력을 가하여 경계의 움직임을 방지하는 역할을 한다. 즉, 제2상 입자의 부피 분율과 크기는 결정립 성장의 효과적인 제어에 중요한 역할을 하게 된다. 입자를 포함한 결정립의 성장은 제너 드래그($P_z = K(f\gamma/r)$)와 결정립 성장($P_g = \alpha\gamma/D$)에 의한 압력에 지배를 받으며 f 는 입자의 부피분율, γ 는 단위 면적당 입계 에너지, r 은 입자 반경, D 는 결정립의 직경, α 는 기하상수, K 는 상수를 의미한다 [30]. 만약, $P_z = P_g$ 라면 평형상태를 의미한다. $P_z > P_g$ 가 되면 제 2상에 의한 제너 드래그가 발생하며 $P_z < P_g$ 의 상태가 되면 결정립이 성장한다. 350 °C

조건에서 결정립 성장에 의한 압력(P_g)이 입자에 의해 가해지는 제너 드래그(P_z)보다 지배적이기 때문에 CrN과 TiN 코팅 시 비정상적인 결정립이 성장하여 기계적 특성 저하를 야기한다 [31]. 350 °C 조건에서 알루미늄 합금에 PVD 방식으로 CrN과 TiN을 적층시킬 경우 코팅 공정 온도에 의한 영향은 수소취화보다 더 크게 나타났으며 기계적 성능을 결정하는 중요한 변수임을 알 수 있다.

4. 결론

수소밸브용 알루미늄 합금의 수소취화에 의한 기계적 특성에 미치는 CrN과 TiN 코팅의 영향에 관한 연구결과는 다음과 같다.

1. 주사전자 현미경으로 코팅층 측면 관찰결과, 알루미늄 모재와 코팅층이 조밀하게 증착되었으며 2.0 ~ 2.5 μm 두께의 코팅층이 형성되었다.

2. XRD 분석결과, $2\theta = 37.5^\circ, 43.6^\circ, 63.3^\circ, 76.0^\circ$ 에 해당하는 (111), (200), (220), (311) 면에서 CrN에 대한 회절 피크와 $2\theta = 36.4^\circ, 42.3^\circ, 61.4^\circ, 73.5^\circ, 77.4^\circ$ 에 해당하는 (111), (200), (220), (311), (222) 면에서 TiN에 대한 회절 피크가 나타났다.

3. 250 °C 조건에서 CrN과 TiN을 적층 시 수소투과 저항성이 향상되었다. 특히, 12시간의 수소취화 후 CrN 코팅된 시험편은 수소취화에 의한 기계적 특성이 모재와 TiN 코팅된 시험편에 비해 우수하였다. 그러나, 24시간의 수소취화 후 코팅층 박리로 인한 기계적 특성 저하가 발생하였다.

4. 350 °C 조건에서 CrN과 TiN을 코팅한 경우 비정상적인 결정립계 성장에 기인한 기계적 강도가 저하한 것으로 여겨지며 공정 온도가 기계적 성능을 결정하는 중요한 변수임을 알 수 있다.

References

1. H. B. Moon, S. Y. Park and J. R. Woo, Staying on convention or leapfrogging to eco-innovation?: Identifying early adopters of hydrogen-powered vehicles, *Technological Forecasting and Social Change*, **171**, 120995 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.techfore.2021.120995>
2. I. J. Kim, J. H. Kim and J. S. Lee, Dynamic analysis of well-to-wheel electric and hydrogen vehicles greenhouse gas emissions: Focusing on consumer preferences and power mix changes in South Korea, *Applied Energy*, **260**, 114281 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114281>
3. A. J. Appleby, Issues in fuel cell commercialization, *Journal of Power Sources*, **58**, 153 (1996). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)02384-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02384-1)
4. Q. Chen, G. Zhang, X. Zhang, C. Sun, K. Jiao and Y. Wang, Thermal management of polymer electrolyte membrane fuel cells: A review of cooling methods, material properties, and durability, *Applied Energy*, **286**, 116496 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.116496>
5. D. I. Seo and J. B. Lee, Comparison of hydrogen embrittlement resistance between 2205 duplex stainless steels and type 316L austenitic stainless steels under the cathodic applied potential, *Corrosion Science and Technology*, **15**, 237 (2016). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2016.15.5.237>
6. S. K. Dwivedi, 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>
7. B. S. Yilbas, A. Coban, R. Kahraman and M. M. Khaled, Hydrogen embrittlement of Ti-6Al-4V alloy with surface modification by TiN coating, *International Journal of Hydrogen Energy*, **23**, 483- (1995). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(97\)00087-6](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(97)00087-6)
8. K. S. Forcey, D. K. Ross and C. H. Wu, The formation of hydrogen permeation barriers on steels by aluminising, *Journal of Nuclear Materials*, **182**, 36 (1991). Doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(91\)90413-2](https://doi.org/10.1016/0022-3115(91)90413-2)
9. L. Liu, Q. Ruan, S. Xiao, X. Meng, C. Huang, Y. Wu, R. K. Y. Fu, P. K. Chu, Fabrication and hydrogen permeation resistance of dense CrN coatings, *Surface and Coatings Technology*, **437**, 128326 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128326>
10. T. Takahashi, K. Sasaki, Low cycle thermal fatigue of aluminum alloy cylinder head in consideration of changing metrology microstructure, *Procedia Engineering*, **2**, 767 (2010). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2010.03.083>
11. H. K. Hwang, D. H. Shin, S. J. Kim, 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. 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>
13. Y. Li, L. Zhao, W. Kan and H. Pan, Phase transformations and micro cracks induced by hydrogen in cold-rolled and annealed AISI 304 stainless steels, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 8724 (2012). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.083>
14. N. D. Nam and J. G. Kim, Electrochemical Behavior of CrN Coated on 316L Stainless Steel in Simulated Cathodic Environment of Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *Japanese Journal of Applied Physics*, **47**, 6887 (2008). Doi: <https://doi.org/10.1143/JJAP.47.6887>
15. T. Li, Z. Yan, Z. Liu, Y. Yan and Y. Chen, Surface microstructure and performance of TiN monolayer film on titanium bipolar plate for PEMFC, *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 31382 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.021>
16. M. A. Gharavi, S. Kerdsonpanya, S. Schmidt, F. Eriksson, N. V. Nong, J. Lu, B. Balke, D. Fournier, L. Belliard, A. I. Febvrier, C. Pallier and P. Eklund, Microstructure and thermoelectric properties of CrN and CrN/Cr₂N thin films, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **51**, 355302 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aad2ef>
17. S. K. Singh, S. Chattopadhyaya, A. Pramanik, S. Kumar, S. M. Pandey, R. S. Walia, S. Sharma, A. M. Khan, S. P. Dwivedi, S. Singh and S. Wojciechowski, Effect of alumina oxide nano-powder on the wear behaviour of CrN coating against cylinder liner using response surface methodology: processing and characterizations, *Journal of Materials Research and Technology*, **16**, 1102 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.12.062>
18. D. Zhang, L. Duan, L. Guo, Z. Wang, J. Zhao, W. H. Tuan and K. Niihara, TiN-coated titanium as the bipolar plate for PEMFC by multi-arc ion plating, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, 9155 (2011). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.123>

19. 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>
20. L. Liu, Q. Ruan, S. Xiao, X. Meng, C. Huang, Y. Wu, R. K. Y. Fu and P. K. Chu, Fabrication and hydrogen permeation resistance of dense CrN coatings, *Surface and Coatings Technology*, **437**, 128326 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128326>
21. M. Tamura, Hydrogen Permeation Characteristics of TiN-Coated Stainless Steels, *Journal of Materials and Engineering*, **5**, 204 (2015). Doi: <https://doi.org/10.17265/2161-6213/2015.5-6.002>
22. S. C. Lee, W. Y. Ho, C. C. Huang, E. I. Meletis and Y. Liu, Hydrogen embrittlement and fracture toughness of a titanium alloy with surface modification by hard coatings, *Journal of Materials Engineering and Performance*, **5**, 64 (1996). Doi: <https://doi.org/10.1007/BF02647271>
23. 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>
24. S. J. Kim, Theoretical Considerations of Numerical Model for Hydrogen Diffusion Behavior of High-Strength Steel Under Combined Action of Tensile Stress and H₂S 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. S. R. Dyer, L. V. J. Lassila, M. Jokinen and P. K. Vallittu, Effect of cross-sectional design on the modulus of elasticity and toughness of fiber-reinforced composite materials, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, **94**, 219 (2005). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2005.06.008>
27. 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>
28. T. Mizuno, M. Tamura, Y. Hibino and A. Nakayama, Effect of surface coating on H₂ permeation through Stainless Steel, *Proc. 3rd International Energy Conversion Engineering Conf.*, AIAA 2005-5568, American Institute of Aeronautics and Astronautics, San Francisco, CA (2012). Doi: <https://doi.org/10.2514/6.2005-5568>
29. B. L. Ou, J. G. Yang and M. Y. Wei, Effect of Homogenization and Aging Treatment on Mechanical Properties and Stress-Corrosion Cracking of 7050 Alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **38**, 1760 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1007/s11661-007-9200-z>
30. R. D. Doherty, Role of interfaces in kinetics of internal shape changes, *Metal Science*, **16**, 1 (1980). Doi: <https://doi.org/10.1179/030634582790427019>
31. P. N. 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>