

## CNG 저장용기용 저합금강의 인장 특성에 미치는 고압 수소가스의 영향<sup>§</sup>

이해무<sup>\*†</sup> · 정인현<sup>\*</sup> · 박종서<sup>\*</sup> · 남승훈<sup>\*</sup> · 한정옥<sup>\*\*</sup> · 이영철<sup>\*\*</sup>

\* 한국표준과학연구원 재료측정표준센터, \*\* 한국가스공사 연구개발원

### Effect of Highly Pressurized Hydrogen Gas on Tensile Properties of a Low-Alloy Steel Used for Manufacturing CNG Storage Vessels

H. M. Lee<sup>\*†</sup>, I. H. Jeong<sup>\*</sup>, J. S. Park<sup>\*</sup>, S. H. Nahm<sup>\*</sup>, J. O. Han<sup>\*\*</sup> and Y. C. Lee<sup>\*\*</sup>

\* Center for Materials Measurement, Korea Research Institute of Standards and Science

\*\* R&D Division, Korea Gas Corporation

(Received December 24, 2010 ; Revised May 18, 2012 ; Accepted May 21, 2012)

**Key Words:** Hydrogen(수소), CNG(압축천연가스), Tensile Testing(인장시험), Low Alloy Steel(저합금강), Storage Vessel(저장용기), Hollow Specimen(중공시험편)

**초록:** 대체천연가스(SNG)는 에너지 안보 차원에서 에너지 수급 안정화 방안의 하나로 많은 관심을 받고 있다. 또한 HCNG (또는 H<sub>2</sub>CNG)는 배기가스 내의 유해 성분을 현저히 줄이고 열효율도 높일 수 있어서 내연기관이나 가정용 연료로 사용될 것으로 기대되고 있다. 그러나 SNG나 HCNG에 포함되어 있는 수소는 재료에 침투하여 그 재료의 역학적 특성을 크게 저하시키는 것으로 알려져 있다. 따라서 SNG나 HCNG를 안전하고 효율적으로 수송·공급하려면 이를 위해 운용되는 인프라의 안전성과 신뢰성 확보가 선결되어야 한다. 본 연구에서는 중공 시험편을 이용한 인장시험법을 통하여 CNG 저장용기용 저합금강이 나타내는 고압 수소 분위기에서의 인장 특성 변화에 대하여 조사하였다.

**Abstract:** SNG (synthetic natural gas or substitute natural gas) could contribute greatly toward energy security. In addition, HCNG (or H<sub>2</sub>CNG) is expected to be used as a fuel gas for internal combustion engines and home appliances because it has extremely low emissions and high thermal efficiency. However, the hydrogen contained in SNG or HCNG can deteriorate the mechanical properties of the materials used in existing natural gas infrastructure. Therefore, it is necessary to investigate the effect of hydrogen on the mechanical properties of such materials so that SNG or HCNG can be transported and distributed safely and reliably. In this study, the effect of highly pressurized hydrogen gas on the tensile properties of a low-alloy steel used for manufacturing CNG storage vessels was investigated using the so-called hollow tensile specimen technique.

### 1. 서 론

석탄이나 바이오매스로부터 제조되는 천연가스 즉 SNG(Synthetic Natural Gas or Substitute Natural Gas)는 에너지 안보 차원에서 에너지 수급 안정화 방안의 하나로 많은 관심을 받고 있다.<sup>(1)</sup>

또한 기존에 사용되던 CNG(Compressed Natural

Gas; 압축천연가스)에 수소를 혼합시킨 HCNG(또는 H<sub>2</sub>CNG라고도 함)를 내연기관이나 가정용 연료로 사용하고자 하는 노력도 이루어지고 있다. 이는 CNG만을 연소시킬 때보다 수소를 함께 연소시킴으로써 배기가스 내의 유해 성분을 현저히 줄이고 열효율도 높일 수 있기 때문이며, 장기적으로는 수소경제사회의 도래를 대비한 기술적 기반 및 경험을 확보할 수 있기 때문이다.

한편 SNG나 HCNG를 구성하는 수소는 재료에 침투하여 그 재료의 역학적 특성을 크게 저하시키는 것으로 알려져 있다. 따라서 SNG나 HCNG

§ 이 논문은 대한기계학회 2010년도 추계학술대회 (2010. 11. 3.-5., ICC제주) 발표논문임

† Corresponding Author, hmlee@kriss.re.kr

© 2012 The Korean Society of Mechanical Engineers

를 안전하고 효율적으로 생산/수송/저장/사용하려면 이를 위해 운용되는 인프라의 안전성과 신뢰성 확보가 선결되어야 한다.

그런데 고압 수소 가스가 재료의 역학적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해서는 고압 수소 가스 분위기에서 시험할 수 있는 시험기가 필요<sup>(2-4)</sup>하다. 그렇지만 이러한 시험기는 그 자체가 상당히 고가일 뿐만 아니라, 시험 중 발생할 수 있는 만약의 수소 누출, 화재, 폭발 등에 대비하여 별도의 시험 공간에 각종 안전장치를 구비하여 설치하는 것이 일반적이므로 많은 재원이 필요하며 시험기 운용도 그리 간단하지 않다. 따라서 이러한 어려움을 해결하기 위하여 시험편에 중공을 가공하고 이 중공을 고압의 가스로 채워 시험하는 소위 “중공 시험편을

이용한 인장시험법”이 시도<sup>(5-7)</sup>된 바 있다.

본 연구에서는 기존 CNG 저장용기의 HCNG 환경에서의 사용 가능 여부를 검토하기 위한 노력의 하나로 중공 시험편을 이용한 인장시험법의 적용 가능성을 검토한 뒤, 이 방법을 이용하여 CNG 저장용기용 저합금강이 나타내는 고압 수소 분위기에서의 인장 특성 변화에 대하여 조사하였다.

### 2. 실험방법

CNG 저장용기 제작에 사용되는 외경 600 mm, 두께 30 mm인 SA-372 (J 70)의 파이프재(Fig. 1의 미세조직 참조: 길이 L, 원주 C, 반경 R)로부터 부하 방향이 L 및 C 방향과 일치하도록 하여 Fig. 2와 같은 중공 인장시험편을 가공하였다.

100 % N<sub>2</sub>, 100 % CNG, 30 % H<sub>2</sub> + 70 % CNG 및 100 % H<sub>2</sub>로 중공을 35 MPa의 압력으로 충전한 뒤, 1 시간 경과 후 30 kN 용량의 스크루 구동식 만능재료시험기를 사용하여 크로스헤드 속도 1 mm/min(약 4.0 × 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>에 상당)로 인장 시험하였다. 또한 가압에 의한 효과를 확인하기 위하여 어떤 가스도 사용하지 않은 대기 상태(0.1 MPa)에서의 시험도 병행 실시하였다. 모든 시험은 각각의 시험 조건에서 3개씩 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 가스 압력에 따른 강도 보정

본 시험에서 사용된 중공 인장시험편은 내경 4 mm, 두께 1 mm로 내경에 비해 두께가 무시할 만큼 작지는 않기 때문에 두꺼운 원통 쉘(thick cylindrical shell)로 가정하여야 할 것이다.

이 경우 반경 방향, 원주 방향 및 길이 방향의 응력을 각각  $\sigma_r$ ,  $\sigma_h$ ,  $\sigma_l$ 이라고 하고 길이 방향의 변형률을  $\epsilon_l$ 라고 하면 이들은 식 (1)~식 (4)와 같이 표시<sup>(8)</sup>된다. 여기에서  $p$ 는 내압,  $r_i$ 와  $r_o$ 는 각각 내경과 외경이며,  $E$ 와  $\nu$ 는 각각 탄성계수와 푸아송비이다.

$$\sigma_l = \frac{pr_i^2}{r_o^2 - r_i^2} \tag{1}$$

$$\sigma_h = \frac{pr_i^2}{r_o^2 - r_i^2} \left( \frac{r^2 + r_o^2}{r^2} \right) \tag{2}$$

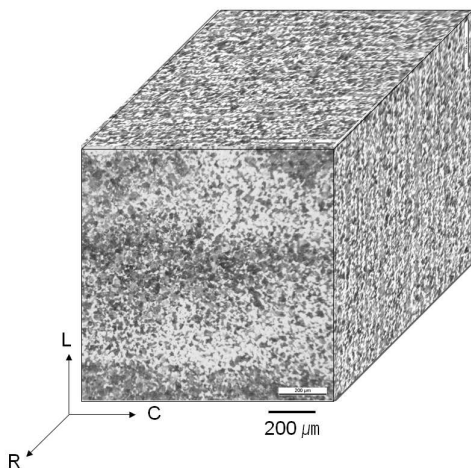


Fig. 1 Microstructure of SA-372 (J 70)

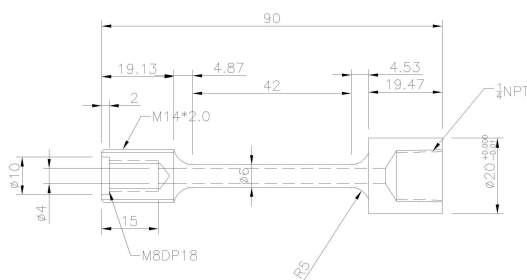


Fig. 2 Specimen geometry and dimensions

Table 1 Tensile properties of SA 372 (J 70)

		L-Orientation						C-Orientation					
		UYS (MPa)	LYS (MPa)	0.2 % YS (MPa)	UTS (MPa)	Elong (%)	Uni Elong (%)	UYS (MPa)	LYS (MPa)	0.2 % YS (MPa)	UTS (MPa)	Elong (%)	Uni Elong (%)
Air 0.1 MPa	Avg	444	434	439	720	17.7	12.0	420	413	415	703	18.1	12.0
	SD	10	9	11	8	1.1	0.7	12	15	15	16	0.6	0.1
N <sub>2</sub> 35 MPa	Avg	422	417	419	704	17.2	12.1	403	400	401	699	15.4	11.5
	SD	15	12	13	11	0.5	0.2	16	14	13	16	0.4	0.6
CNG 35 MPa	Avg	435	430	434	720	16.9	12.4	415	410	415	716	16.6	11.9
	SD	12	14	13	21	0.5	0.4	12	7	10	11	1.3	0.6
CNG + H <sub>2</sub> 35 MPa	Avg	424	415	423	698	16.0	11.7	409	404	406	704	15.0	11.7
	SD	6	10	6	8	1.8	0.8	5	7	6	9	0.2	0.2
H <sub>2</sub> 35 MPa	Avg	416	409	411	698	14.3	11.9	404	399	400	686	11.6	10.2
	SD	3	1	1	7	0.7	0.6	8	9	9	11	2.3	1.1

Remark: The gas-pressure adjustment has not been made.

$$\sigma_r = \frac{pr_i^2}{r_o^2 - r_i^2} \left( \frac{r^2 - r_o^2}{r^2} \right) \quad (3)$$

$$\epsilon_l = \frac{1}{E} [\sigma_l - \nu(\sigma_h + \sigma_r)] \quad (4)$$

따라서  $\epsilon_l$ 은 식 (5)로 표시되며, 결국 가압에 의해 식 (6)의 응력이 인장시험 시작 전에 이미 축 방향으로 시험편에 걸리게 된다.

$$\epsilon_l = \frac{\sigma_l}{E} (1 - 2\nu) \quad (5)$$

$$\Delta\sigma = (1 - 2\nu) \frac{pr_i^2}{r_o^2 - r_i^2} \quad (6)$$

본 연구의 경우에는  $r_o = 3$  mm,  $r_i = 2$  mm,  $p = 35$  MPa이며  $\nu = 0.3$  및  $E = 200$  GPa을 가정하면  $\Delta\sigma = 11$  MPa이며, 항복강도나 인장강도를 구하기 위해서는 측정치에 이 값을 더해줘야 한다.

Table 1의 결과 중 대기압의 공기 중에서 얻은 강도와, 불활성인 질소 가스로 35 MPa 가압한 경우의 강도 간의 차를 구해 정리하면 Table 2와 같으며, 이는 계산값과 잘 일치한다.

한편 ISO 인장시험 규격<sup>(9)</sup>에서는 봉상 인장 시

험편의 경우 직경 10 mm를 표준 시험편으로 규정하고 있으며, Büchenschütz와 Diesler<sup>(6)</sup>는 이에 맞추어 외경 10 mm인 중공 시험편을 사용하였다. 반면에 Ogata<sup>(7)</sup>는 본 연구와 유사하게 직경 6.25 mm인 소형의 중공 시험편을 사용하였다. 외경 10 mm의 경우 응력 보정값은 3 MPa로 무시할만하며, 기존 규격과의 조화를 위하여 앞으로는 시험기의 하중 용량만 허락한다면 표준 치수의 시험편의 사용이 보다 바람직할 것으로 생각된다.

### 3.2 분위기 가스에 따른 인장 특성 차이

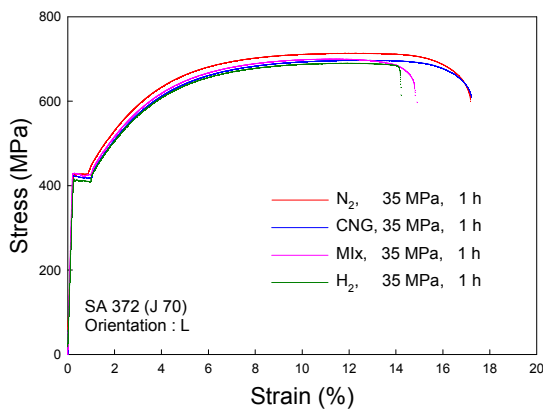
Table 1에 100 % N<sub>2</sub>, 100 % CNG, 30 % H<sub>2</sub> + 70 % CNG 그리고 100 % H<sub>2</sub>의 분위기에서 얻은 인장 시험 결과를, Fig. 3과 Fig. 4에는 각 조건에서의 인장 곡선의 예를 정리해 나타내었다.

항복강도와 인장강도의 경우 분위기 가스의 종류에 따른 인장 특성의 차이보다는 시험 반복에 따른 흐트러짐이 더 크게 나타나, 강도 측면에서는 L 및 C 방향 모두 분위기 가스에 따른 영향은 없었다.

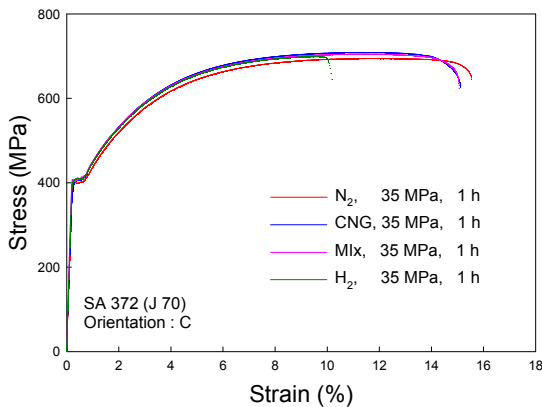
연성을 나타내는 척도인 파단연신율은 100 % N<sub>2</sub>, 100 % CNG 그리고 30 % H<sub>2</sub> + 70 % CNG의 경우에는 큰 변화가 없는 것으로 판단되었지만 100 % H<sub>2</sub>의 경우에는 파단연신율이 뚜렷이 감소하는 것으로 나타났다. 그렇지만 균일연신율

**Table 2** Difference in tensile properties due to gas-pressurization of hollow tensile specimens

	L-Orientation				C-Orientation			
	UYS (MPa)	LYS (MPa)	0.2 % YS (MPa)	UTS (MPa)	UYS (MPa)	LYS (MPa)	0.2 % YS (MPa)	UTS (MPa)
Strength(Air, 0.1 MPa) - Strength(N <sub>2</sub> , 35 MPa)	22	17	20	16	17	13	14	4



**Fig. 3** Tensile curves of SA-372 (J 70) (Orientation: L)



**Fig. 4** Tensile curves of SA-372 (J 70) (Orientation: C)

은 다른 조건에서와 마찬가지로 유사한 값을 나타내었기 때문에 수소에 의한 취화는 네킹 이후에 주로 발생한 것임을 알 수 있었다.

본 연구에서 사용한 것과 동등한 재질인 SCM 440강을 상온 45 MPa H<sub>2</sub> 분위기에서 시험한 Wada 등<sup>(10)</sup>도 강도의 변화는 없지만 파단연신율은 감소하는 것으로 보고하여 본 결과와 일치한다. 이들은 또한 시험 속도를 0.1, 0.01 및 0.001 mm/min로 변화시켜 인장 시험(시험편 직경 8 mm, 표점거리 50 mm) 하였는데, 속도가 빠를수록 파단연신율이 감소하여 H<sub>2</sub>에 의한 영향이 커지는 것으로 나타났다.

본 연구에서 시험편에 가해진 변형률 속도는 시험편의 표점거리를 고려할 때 Wada 등이 택한 최고 속도보다도 한 오더 이상 빠른데도 100 % H<sub>2</sub>를 제외하고는 인장 특성의 변화가 관찰되지 않았다. 따라서 Wada 등의 결과를 근거로 한다면 30 % 정도의 H<sub>2</sub>를 포함하는 HCNG 환경에서는 기존의 CNG 저장용기를 사용하여도 강도 측면에서 볼 때는 문제가 없을 것으로 판단되었다. 그러나 낮은 시험 속도는 수소 확산을 조장하여 취화 효과를 최대로 할 수 있고 실제로 X80강에서는 Wada 등의 결과와 상반된 결과<sup>(11)</sup>를 얻은 경우도 있어, 강종에 따른 시험 속도의 영향에 대해서는 앞으로 더 많은 연구가 이루어져야 할 것이다.

#### 4. 결론

기존 CNG 저장용기의 HCNG 환경에서의 사용 가능 여부를 검토하기 위하여 중공 시험편을 이용한 인장시험법을 이용하여 CNG 저장용기용 저합금강이 나타내는 100 % N<sub>2</sub>, 100 % CNG, 30 % H<sub>2</sub> + 70 % CNG 및 100 % H<sub>2</sub>의 분위기에서의 인장 특성 변화에 대하여 연구하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

(1) 중공 시험편을 이용한 인장시험법은 고압 H<sub>2</sub> 가스에 대한 재료의 민감성을 평가하기 위한 간이 시험법으로 유용함을 보였다.

(2) 중공 시험편을 이용하여 고압에서 인장 시험할 경우 Δσ만큼의 강도 보정이 필요하였다.

$$\Delta\sigma = (1 - 2\nu) \frac{pr_i^2}{r_o^2 - r_i^2}$$

(3) 강도 측면에서는 L 및 C 방향 모두 분위기 가스에 따른 영향은 없었다.

(4) 파단연신율은 L 및 C 방향 모두 100 % H<sub>2</sub>의 경우에만 감소하는 것으로 나타났으며, 수소에 의한 취화는 네킹 이후에 주로 발생하였다.

(5) 30 % 정도의 H<sub>2</sub>를 포함하는 HCNG 환경에

서는 기존의 CNG 저장용기를 사용하여도 강도 측면에서 볼 때는 문제가 없을 것으로 판단되었다.

### 후 기

본 연구는 한국표준과학연구원의 연구비 지원(과제명: 수소의 전환/저장/이용을 위한 안전 측정기술 개발)에 의해 일부 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

- (1) Chandel, M. and Williams, E., 2009, "Synthetic Natural Gas (SNG): Technology, Environmental Implications, and Economics," Duke University.
- (2) Fujii, H., Ohmiya, S. and Kayama, T., 2006, "Comprehensive Research Facilities for Evaluation of Structural Materials Used in Hydrogen Environments," *16th World Hydrogen Energy Conference*, Lyon, France.
- (3) Han, G., He, J., Fukuyama, S. and Yokogawa, K., 1997, "Apparatus for Materials Testing in High-Pressure Hydrogen at Low Temperatures," *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 68, pp. 4232~4235.
- (4) Hammond, R. I. and Pargeter, R. J., 2007, "A Temperature Controlled Mechanical Test Facility to Ensure Safe Materials Performance in Hydrogen at 1000 Bar," *HYSAFE 2007*, San Sebastian, Spain.
- (5) Dodge, B. F., 1953, "High-pressure Research in Chemical Engineering Department of Yale University," *Trans. ASME*, Vol. 75, No. 3, pp. 331~343.
- (6) Büchsenschütz, R. and Diesler, K., 1983, "Investigation into the Hydrogen Susceptibility of Steels for Hydrogen Cylinders and Pressure Vessels," *Hydrogen as an Energy Carrier: Proceedings of the 3rd International Seminar*, pp. 388~394.
- (7) Ogata, T., "Hydrogen Embrittlement Evaluation in Tensile Properties of Stainless Steels at Cryogenic Temperatures," *Advances in Cryogenic Engineering Materials: Transactions of the International Cryogenic Materials Conference - ICMC*, Vol. 54, pp. 124~131.
- (8) Bhaduri, S., 2004, "Pressure Cylinders," *Standard Handbook of Machine Design*, 3rd Ed., McGraw-Hill, pp. 39.12~39.14.
- (9) ISO 6892-1:2009, 2009, "Metallic materials - Tensile Testing - Part 1: Method of Test at Room Temperature," International Organization for Standardization.
- (10) Wada, Y., Ishigaki, R., Tanaka, Y., Iwadate, T. and Ohnishi, K., 2005, "Hydrogen Environment Embrittlement of Low Alloy Steel at Room Temperature," *11th International Conference on Fracture*, Turin, Italy.
- (11) Moro, I., Briottet, L., Lemoine, P., Andrieu, E., Blanc, C., Odemer, G., Chêne, J. and Jambon, F., 2008, "Damage Under High-Pressure Hydrogen Environment of a High Strength Pipeline Steel X80," *Effects of Hydrogen on Materials, Proc. of 2008 International Hydrogen Conference*, pp. 357-364, 2009, ASM International.