

수소-천연가스 혼합연료 차량 연료 공급시스템 수소영향 평가

강승규^{†*} · 김상렬^{**}

*한국가스안전공사 미래연구실, **한국산업기술시험원

(2017년 11월 11일 접수, 2017년 12월 1일 수정, 2017년 12월 5일 채택)

Hydrogen Effect Assessment of Fuel Supply Systems for Hydrogen Blended Natural Gas Vehicle

SeungKyu Kang^{†*} · SangRyul Kim^{**}

*Korea Gas Safety Corporation, Future Technology R&D Division, **Korea Testing Laboratory

(Received 11 November 2017, Revised 1 December 2017, Accepted 5 December 2017)

요 약

본 연구는 수소-천연가스 혼합연료 차량에 사용되는 금속 및 비금속재료에 대한 수소영향을 평가하였다. 수소가 30% 혼합된 HCNG 연료의 사용 조건(25MPa)에서 34CrMo강은 겨울철 조건에서는 수소 침투량이 0.0018ppm, 여름철 조건에서 5.3ppm으로 측정되었다. 일정하중시험(CLT)에 의한 임계 수소량이 1.03ppm으로 평가되어, 34CrMo 강은 HCNG 사용 조건에서 수소 취화에 의한 취성 파괴를 일으킬 수 있는 것으로 평가된다. 비금속재료에 대한 평가에서는 모든 재료가 시험 기준을 만족하였으나, Fluorocarbon 고무 재질의 경우 체적 변화가 크게 발생하여 사용에 각별한 주의가 요구된다.

주요어 : 수소-천연가스 혼합연료, 수소 지연 파괴, 고강도 강, 일정하중시험(CLT)

Abstract - This study evaluated hydrogen effect of metal and non-metallic materials used in the hydrogen blended natural gas vehicle. Hydrogen penetrated concentration of 34Cr-Mo steel(850MPa tensile strength) for winter driving conditions was measured 0.0018ppm and summer driving conditions was 5.3ppm. The critical hydrogen concentration of high strength metal used in this study was measured 1.03ppm by CLT. Therefore, 34CrMo steel can cause problems in the 30% HCNG(25MPa) environment. In case of the test for non-metallic materials, all materials met the criteria of the gas resistance test, but Fluorocarbon Rubber material had a significant change in the volume. So if it is used, extra care is needed.

Key words : Hydrogen blended natural gas, Hydrogen delayed fracture, High strength steel, Constant loading test

1. 서론

수소는 온실가스를 배출하지 않는 청정에너지로 각광을 받으면서 수소의 사용을 위한 기술개발 및 상용화가 시도되고 있다. 특히 수송부분에서 유가상승 및 대기오염 감축을 위해 수소를 차량연료에 사용하고자

하는 시도가 전 세계적으로 연구되고 있다. 그 중에서 수소연료전지자동차 기술은 상용화가 곧 실현될 단계에 다다르고 있고, CNG를 사용하는 대형차량에 수소를 혼합하여 사용하는 HCNG차량의 개발 및 상용화를 위한 연구가 진행 중에 있다. 이처럼 수소를 연료로 사용하는 차량의 수요가 증대되면서 차량연료공급 시스템의 수소사용에 대한 안전성을 검토하고자 하는 노력이 시도되고 있다. 수소를 사용하는 부품소재에 대한 수소사용 안전성 검토를 위한 국제기준들⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾이 운

[†]To whom corresponding should be addressed.

Tel : +82-43-750-1399 E-mail : skkang@kgs.or.kr

영되고 있고, 이에 대한 연구가 다각적으로 수행되어 왔다.^{(5)~(8)} 본 연구는 천연가스에 수소를 혼합한 새로운 연료의 형태인 HCNG를 연료로 사용하는 차량연료공급 시스템에 사용되는 금속재료 및 비금속재료에 대한 수소 사용 안전성을 평가하였다.

2. 재료의 수소영향

2.1 금속재료의 수소취성

인장강도가 100~120 kgf/mm²(980MPa~1200MPa) 이상의 고강도 강은 수소취성 민감도가 강도가 높아질수록 증가하는 경향을 보인다. 강의 고강도화를 이루는 방법에는 탄소 함량을 높이거나 열처리를 통하여 강도를 높이는 방법 P, S 등의 합금원소를 첨가하여 높이는 방법, grain size를 조절하는 방법 등이 있다. 하지만 이러한 방법을 통하여 강의 강도를 높이면 필연적으로 수소취성이 문제가 된다. 수소취성은 수소를 함유한 금속이 외력을 받았을 때 입계와 수소간의 상호작용에 의해 내부의 압력이나 전위 슬립현상으로 인해 항복강도, 파단강도, 연신율 등 기계적 물성이 저하되는 현상을 의미한다. 수소 분위기 상에서 강재는 음극 반응을 통해 수소가 발생되게 되며 이에 대한 대표적인 예로 금속이 외부에서 힘을 받는 상태로 부식 환경 또는 수소사용 환경에 노출될 시, 흡착된 수소가 H⁺로 해리됨과 동시에 금속 내부로 확산되어 들어가는 현상을 들 수 있는데 이렇게 확산된 수소는 응력이 집중되는 균열첨단 또는 금속의 내부에 존재하는 전위나 결정립계, matrix/carbide 계면 등의 구조결함 등에 응집되어 내압(Internal Pressure)으로 인한 Blistering 현상을 보이거나 지연파괴를 발생시키는 것으로 알려졌다.

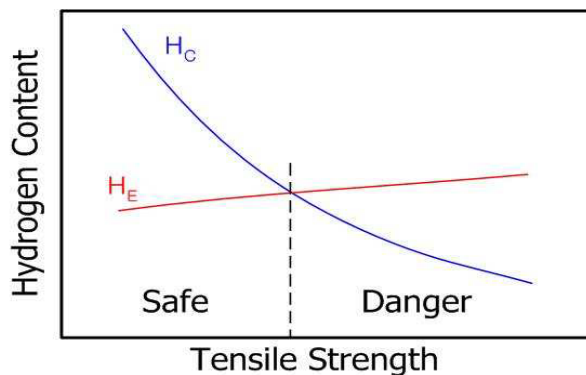


Fig. 1. Critical hydrogen contents with increasing tensile strength

이러한 수소 취화로 인한 파괴 기구는 1950년대부터 연구가 진행되어 왔지만 수소취화의 발생 원리에 대한 학설은 연구자의 관점에 따라 다르게 설명되어왔다.

일반적으로 재료 내부에 존재하는 수소의 평균 농도는 취성을 야기할 만큼 크지는 않으나 응력이 가해지는 동안 수소가 확산되어 재료의 국부 영역에 수소분자가 형성되거나 입계에 도달될 경우 갑작스런 취성 파괴가 일어날 가능성이 높아지게 된다. 수소 취성 파괴에 영향을 미치는 주요한 세 가지 요소로는 재료가 노출되는 외부환경, 재료 자체적인 특성, 재료에 부과되는 응력으로 볼 수 있다.⁽⁶⁾ 외부환경에서 침투되는 수소량(H_E)과 재료 미세구조 형태에 따른 입계량(H_C)은 수소 취성에 대하여 사용 안전성을 판단할 수 있는 중요한 지표로 여겨진다. 이러한 강도와 입계 수소농도의 관계를 Fig.1에 나타내었다.

2.2 비금속재료의 수소영향 평가

비금속 재료에 대한 수소손상에 관하여는 ISO/TR15916⁽³⁾을 참조한다. 이 기준에 의하면 기체수소상태에서 테플론(Teflon), NBR 등 오링 및 패키징재료로 주로 사용되는 재질들이 모두 안전한 것으로 파악된다. 다만 Fluorocarbon Rubber 재질을 사용하는 바이톤(Viton) 같은 경우는 사용조건에서 수소손상 여부를 확인한 후 사용하도록 하고 있다. 사용 가스 및 압력에 대한 내가스성 검증이 되지 않은 제품을 사용할 경우 안전을 보장할 수 없다. 본 연구에서는 차량 연료공급장치 및 충전시스템에 사용되는 비금속재료에 대하여 NGV기준⁽⁴⁾에(Table 1) 따라 내가스성 시험용 장치(Fig.2)를 이용하여 HCNG 내가스성 실험을 수행하였다.

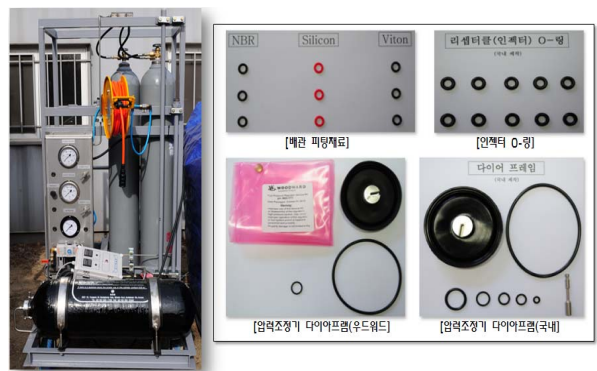


Fig. 2. Test equipment and non-metallic materials for the material immersion test

Table 1. Method of gas immersion test, ANSI NGV 1

실링 재료의 대표적인 시험용 샘플을 준비하여 부피와 중량의 초기 값을 측정한다. 그리고 이 시험용 샘플을 20°C 실온에서 압력이 24.8MPa의 천연가스에 70시간 동안 침지한다. 이 시간이 경과된 후에는 시험압력을 신속하게 대기압력으로 감소시킨다. 이 과정을 마친 후에 시험용 샘플은 찢김의 흔적을 나타내지 않아야 한다. 또한 샘플은 초기 측정값에 비해 25% 이상 부풀어 오르거나 1% 이상 줄어들지 않아야 한다. 중량 손실은 10% 이내이어야 한다.

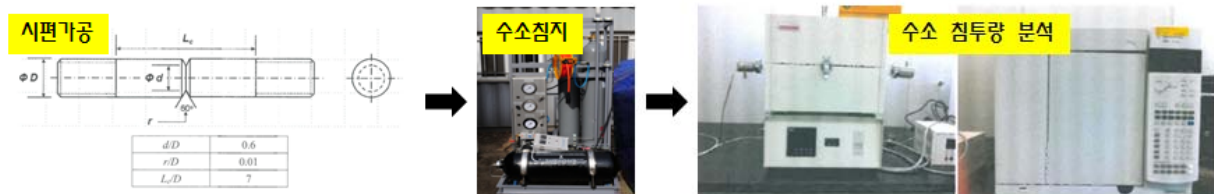
3. 실험결과

3.1 고강도강 수소취성 실험 방법

본 연구에서는 HCNG 저장용기의 수소취화 특성을 확인하기 위해 수소지연파괴 시험방법을 통하여 사용 적합성을 평가한다. 수소지연파괴시험방법은 아래 그림(Fig. 3)과 같은 절차에 따라 수행된다. 우선 저장용기 재료를 일반인장시험편과 노치가 있는 인장시험편으로 준비하여 시험편에 수소를 장입한다. 수소장입은 실제 사용환경과 같은 조건으로 가스압력을 가하여 고압가스 상태에서 장시간 방치하여 수소가 금속재료에 장입하도록 하는 방법과 염수분무를 하여 부식환경에 노출하여 수소가 침투하도록 하는 방법 그리고 음극화 현상을 이용한 전기화학적 장입방법의 세 가지를 활용하여 수소를 장입한다. 시험편에 수소가 장입되면 열탈

착방식(Thermal Desorption Analysis)으로 시험편에 장입된 수소의 양을 파악한다. 기계적 시험을 위한 수소 장입 시험편에 대해서는 장입된 수소가 방출되지 않도록 시험편 표면을 카드뮴코팅 처리한다. 준비된 시험편에 대하여 일정하중시험(Constant loading test)방법과 저변형율인장시험(Slow strain rate test)방법으로 수소장입 시험편에 대한 인장시험을 수행한다. 일정하중시험(Constant loading test)방법은 재료의 인장강도의 90%에 해당하는 하중을 가하여 파단이 발생하는 시간을 체크한다. 기준시간인 100시간 이상 파단이 발생하지 않을 경우 장입된 수소의 양은 임계수소농도 이하로 판단하고, 100시간 이전에 파단이 발생할 경우 금속재료가 임계수소농도 이상으로 수소가 침투하여 수소취화가 발생하는 것으로 판단한다. 저변형율인장시험(Slow strain rate test)은 수소확산속도를 고려해 인장속도를 0.005mm/

➤ 1단계: 수소 침투량 분석



➤ 2단계: 임계 수소 농도 측정

**Fig. 3.** Process of critical hydrogen contents measurement test

min으로 설정하여 수소량에 따른 파단강도 감소 경향성을 분석하게 된다. 실사용조건 수소장입을 위해 고압가스침지시험 장치를 이용하여 HCNG 버스의 저장용기 최대압력 사용조건인 250MPa 압력까지 100%수소와 30%HCNG 가스를 가압한 저장용기 안에 시험시편을 100시간, 500시간, 1000시간 동안 방치하여 수소침투량을 분석하고 일정하중시험(Constant loading test)과 저변형율인장시험(Slow strain rate test)을 실시하여 수소 침투에 의한 금속소재의 영향을 분석한다. HCNG 저장용기 재료의 임계수소농도를 측정하기 위해 전기화학적방법으로 다양한 농도의 수소를 시편에 침투시켜 일정하중시험을 통해 임계수소농도를 측정하게 된다.

3.2 수소지연파괴 시험 결과

수소침투량 분석 결과 금속내부에 침투된 수소량이 겨울철 조건에서는 상당히 미량(0.0018ppm)으로 측정되었고, 여름철 조건에서는 500시간 이상 경과하면서 3.7~5.3ppm의 농도가 측정된다.(Table 2) 이 결과는 수소침지 시험 기간 동안 기온이 매우 낮은(평균기온 -10℃)

상태에서는 수소가 금속내부로 침투되는 활동이 활성화 되지 못한 것으로 보이고, 기온이 높은(평균기온 25℃) 상태에서는 수소의 침투가 활발하게 진행되는 것으로 보인다.

Fig.4는 수소 장입량에 따른 고강도강의 SSRT 파단강도 측정 실험 결과이다. 수소 장입량이 증가하면서 파단강도가 감소하는 현상을 확인할 수 있으며, Fig. 5는 일정하중시험(CLT)을 통한 임계수소농도 측정결과이다. Fig. 5에 따라 시험에 사용된 640 Tempered 34CrMo 강(국내CNG버스용저장용기)의 임계 수소량은 1.03 mass ppm으로 평가된다. CLT에 의한 임계 수소농도 측정결과를 통해 볼 때 34CrMo강의 경우 250MPa의 HCNG 연료 사용에 있어, 겨울철 조건에서는 수소취화에 영향이 없으나, 여름철의 고온 조건에서는 500시간 이상 장시간 사용 시 수소취화에 의한 취성 파괴가 발생할 수 있는 것으로 판단된다.

3.3 비금속재료 수소영향 평가 결과

내가스성 시험장치의 침지시험용 저장용기에 Fig. 2

Table 2. High pressure gas immersion test results

Immersion time	Diffusible Hydrogen contents (mass ppm)	
	Winter(about -15℃)	Summer(about 25℃)
HCNG 100hr	0.0012	0.8
HCNG 500hr	0.0012	3.7
HCNG 1000hr	0.0012	5.3

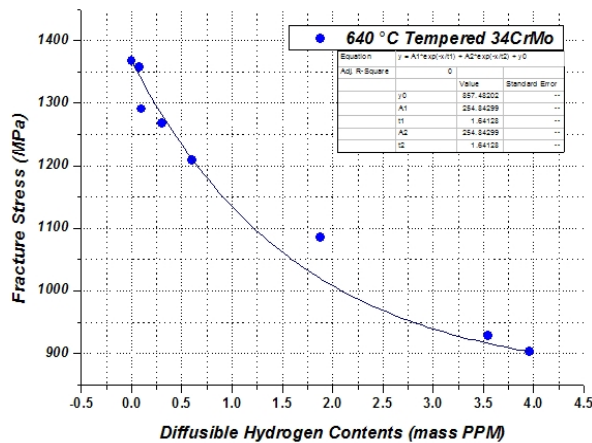


Fig. 4. Fracture stress degradation due to hydrogen contents

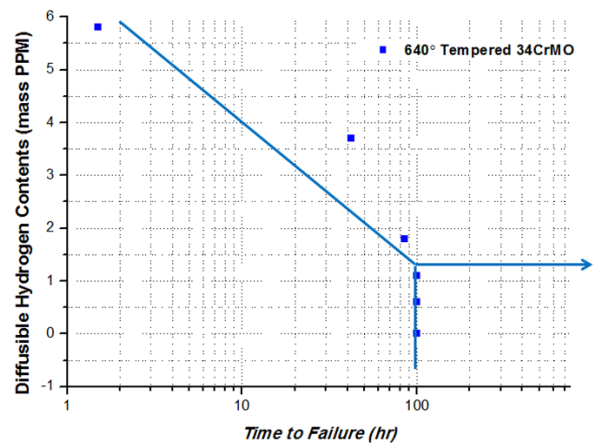


Fig. 5. Constant Loading Test for measuring critical hydrogen contents

시료명	시료번호	공기 중 (w1:시험 전)	액체 중 (w2:시험 전)	공기 중 (w3:시험 후)	액체 중 (w4:시험 후)	체적변화율
인젝터용 오링	1-1-①	0.6323	0.2894	0.6326	0.2730	4.8702
	1-1-②	0.6353	0.2919	0.6364	0.2819	3.2324
	1-1-③	0.6285	0.2884	0.6285	0.2884	0.0000
리셉터클 내부오링	1-2-①	0.2710	0.0686	0.2716	0.0654	1.8775
	1-2-②	0.2716	0.0680	0.2722	0.0641	2.2102
	1-2-③	0.2678	0.0680	0.2686	0.0641	2.3524
용기밸브 오링	1-3-①	1.1397	0.1976	1.1421	0.1318	7.2391
	1-3-②	1.1422	0.1972	1.1453	0.1281	7.6402
	1-3-③	1.1450	0.1974	1.1490	0.1336	7.1549
NBR	1-7-①	0.0896	0.0170	0.0895	0.0168	0.1377
	1-7-②	0.0881	0.0170	0.0887	0.0158	2.5316
	1-7-③	0.0920	0.0172	0.0921	0.0171	0.2674
실리콘	1-8-①	0.0820	0.0131	0.0817	0.0126	0.2903
	1-8-②	0.0830	0.0130	0.0826	0.0130	-0.5714
	1-8-③	0.0833	0.0130	0.0828	0.0128	-0.4267
VITON	1-9-①	0.1279	0.0580	0.1283	0.0424	22.8898
	1-9-②	0.1243	0.0567	0.1243	0.0444	18.1953
다이아프램 (국산)	1-10-1-①	8.2824	1.6089	8.2973	1.2340	5.8410
	1-10-1-②	3.6308	0.6671	3.6520	0.0973	19.9413
	1-10-1-③	0.4591	0.0884	0.4592	0.0748	3.6957
WOODWARD 다이아프램	1-10-3-①	8.9741	1.4783	8.9451	1.4181	0.4162
	1-10-3-②	3.5320	0.6927	3.5478	0.6844	0.8488
	1-10-3-③	0.1442	0.0272	0.1442	0.0274	-0.1709



Fig. 6. Results of non-metallic materials immersion test

의 비금속재 시험시료(배관피팅재료, 인젝터 오링, 압력조정기 다이아프램 등)를 삽입하고, 가압장치를 이용하여 30%HCNG를 250bar까지 가압하여 실온에서 70시간 동안 침지한 후 시료의 체적변화율을 측정하였다. NGV기준에 따르면 부피변화가 25% 이상 증가하거나 1% 이상 감소할 경우 부적합한 재료로 판정하게 된다. 본 시험에 사용된 시료에 대한 체적변화 및 상태를 Fig. 6의 표에 나타내었다. 시험에 사용된 모든 재질이 NGV의 내가스성 시험기준을 만족하였다. 인젝터용 오링의 경우 체적변화율이 3~4%대로 양호하고, 리셉터클 오링의 경우 1-2%로 매우 양호하였다. 용기밸브 오링은 7%대로 다소 높지만 양호한 수치이다. 압력조정기 다이아프램의 경우 대부분 양호하였으나 국산산 다이아프램 중 일부가 다소 체적변화율이 높은 20% 변화율을 보였지만 NGV 기준인 25%를 초과하지는 않았다. 재질별로는 NBR과 실리콘이 좋은 내가스성을 보였으며, Fluorocarbon 재질의 바이톤은 약 20%의 체적변화율을 보여 상대적으로 내가스성에 취약한 재질로 파악되었다. 이는 ISO/TR15916에서도 권고 하였듯이 사용조건에 따라서 사용적합성을 확인할 필요가 있음을 암시한다. 30%HCNG, 250bar 사용

조건에서는 체적변화율이 25%이내를 보이고 있어 부적합 소재는 아니지만 다른 재질에 비해 체적변화가 크게 발생하므로 사용하는데 있어 각별한 주의가 필요하다 하겠다.

4. 결론

수소-천연가스 혼합연료 차량의 차량연료 공급시스템에 사용되는 고강도강 및 비금속재료에 대한 수소영향평가 시험 결과는 다음과 같다.

- 1) HCNG 가스 25MPa의 분압 형성 시 시간에 따른 수소 주입 경향성을 분석 해 본 결과 겨울철 조건에서는 최대 0.0018 mass ppm, 여름철 조건에서는 5.3 mass ppm의 수소 침투를 보이고 있다.
- 2) 전기화학적 장입을 통한 SSRT 시험을 통해 640℃에서 Tempering 된 34CrMo의 수소 장입량에 따른 인장강도의 변화를 측정하였다.
- 3) Constant Loading Test를 통해 100시간동안 파단이 일어나지 않는 최대 임계 수소량은 1.03 mass ppm으로 평가되었다.

4) CNG 연료용 용기에 사용되는 34CrMo의 경우 겨울철 조건에서는 수소의 침투량이 임계 수소량이하이나, 여름철의 고온 조건에서는 임계 수소량 이상으로 측정되어 사용 시 수소취화를 일으킬 위험이 있는 것으로 평가된다.

5) 비금속재료의 수소영향 평가를 위한 내가스성 실험 결과 배관피팅재료, 인젝터 오링, 압력조정기 다이아프램 등에 사용되는 모든 재질이 NGV 시험기준을 만족하였다. 그러나 Fluorocarbon 계열의 바이톤 재질은 체적변화율이 시험기준의 임계치 근방에 도달하여 사용에 주의가 필요한 것으로 파악된다.

M., 2007, Study on hydrogen embrittlement of fuel line for PEMFC, Trans. of the KSME 2007 Spring Conference, pp.1992-1996.

8. Lee, H. W., Yang, H. T. and Kim S. T., 2002, The Characteristics of the hydrogen embrittlement for the Cr-Mo steels in use of pressure vessel, Trans. of the KSME, Vol.26, No.6, pp.1107-1113.

감사의 글

이 연구는 환경부에서 지원하는 글로벌탑 환경기술 개발사업(친환경자동차 기술개발사업단)의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

References

1. ASTM G142-98, 2004, Standard Test Method for Determination of Susceptibility of Metals to Embrittlement in Hydrogen Containing Environments at High Pressure, High Temperature, or Both, ASTM International.
2. ISO 11114-4, 2005, Transportable gas cylinders -- Compatibility of cylinder and valve materials with gas contents -- Part4: Test methods for selecting metallic materials resistant to hydrogen embrittlement, ISO International.
3. ISO/TR15916, 2004, Basic considerations for the safety of hydrogen systems, ISO International.
4. ANSI NGV1, 2006, Compressed Natural Gas Vehicle Fueling Connection Devices, American National Standard/CSA Standard.
5. C. San Marchi, B.P. Somerday, 2008, Technical Reference on Hydrogen Compatibility of Materials, Sandia National Lab., Sandia Report SAND 2008-1163.
6. Kim, J. S., 2009, Effect of Microstructures on the Hydrogne Delayed Fracture Behavior of High Strength Steels, Ph.D. Thesis, Postech.
7. Park, K. G., Kim, J. H., Jeong, J. H. and Bae, J.