

수소 사회에 요구되는 고무 개발 동향

한국신발피혁연구원 책임연구원 배종우

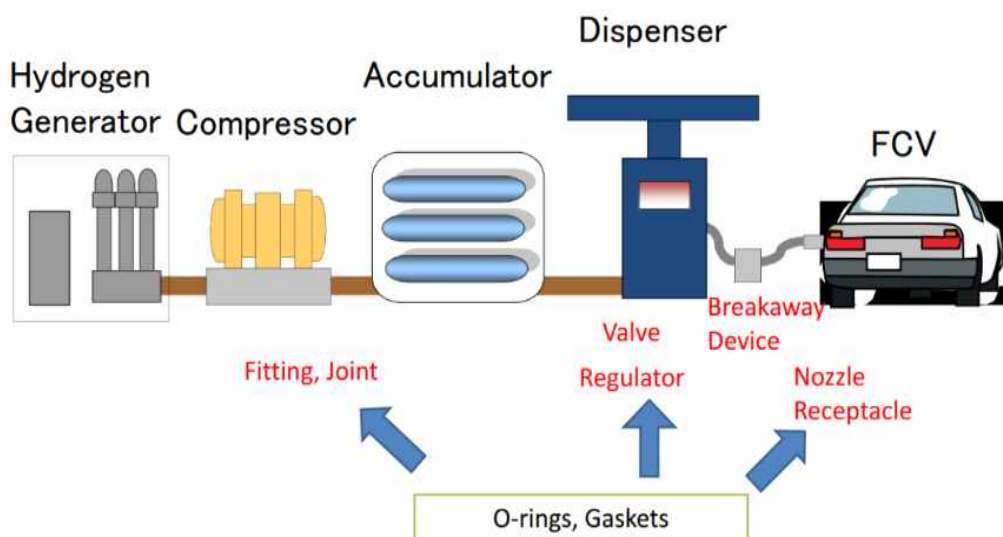


Fig. 1 Schematic diagram of hydrogen station and rubber seal application

1. 수소스테이션용 고무씰링재 개요

대기 중 이산화탄소 가스 농도로 인한 지구온난화 등의 환경문제와 석유, 천연가스 및 기타 화석연료 자원의 고갈에 직면하여 해양에 보유된 방대한 양의 물 분자내의 수소에너지를 이용하는 사회적인 모델에 대한 관심이 급증하고 있다. 그러나, 에너지로 사용할 수 있는 수소분자(H₂)는 천연가스에 미량 존재하며 개디 중 농도는 1ppm미만으로 자연적으로 발생하지는 않는 단점도 지니고 있다.

수소에너지는 기본적으로 전기와 같은 2차에너지이며, 소비자에게 직접 공급되는 화석연료나 자연에너지와 같은 에너지를 1차운송 및 공급하는 수단으로 사용하며, 수소 에너지 시스템은 분자수소를 에너지 캐리어로 사용하는 시스템이며, 전기를 수송 및 저장하는 방식으

로 사용하는 것이 가장 효과적이다. 따라서, 수송 및 저장을 통한 1차에너지 변환 프로세스를 위한 에너지로서 수소에너지를 사용하여야 하며 이를 위해서 안정적 운영이 가능한 신뢰성 높은 수소시스템이 필수적이다.

수소 연료전지 차는 2050년까지 80%이상의 온실가스 배출 감소를 목표로 하는 수소기반사회의 핵심요소이며, 이에 따라 연료전지 차와 수소스테이션의 확대가 필요하다. 일본 연료전지 상용화 위원회(FCCJ)에 따르



배종우

한국신발피혁연구원 책임연구원
관심분야 : 열가소성탄성체 및 고무 재료, 발포소재
E-mail: jwbae@kiflt.re.kr

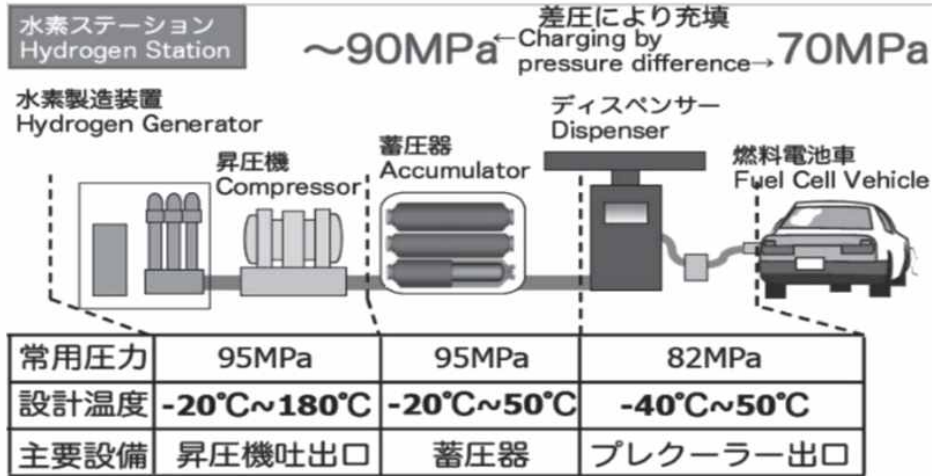


Fig. 2 designed pressure and Temperature of hydrogen station

면, 2015년 연료전지 자동차 도입하고 2020년에는 팽창 단계, 2025년에 완전한 상업화를 목표로 한다. 이를 위해 1,00개 이상의 수소스테이션 설치를 목표로 안정성과 경제성을 갖춘 장비 개발에 박차를 가하고 있다. 그림 1은 수소 스테이션의 개괄도와 설의 사용처이며, 수소연료전지차의 주행범위를 넓히기 위한 70MPa의 높은 수소에너지 압력을 차에 주입하는 목적으로 건설된다. 이러한 수소 스테이션의 주요 장치로는 고압탱크를 포함하여, 압력조절기 및 다양한 보조장치의 모든 요소에 고무씰이 사용된다. 고무 및 엘라스토머 소재는 현재 사용되고 있는 주요 금속제 배관의 비용과 무게를 줄이기 위해 미래소재로서 사용할 수 있으며 커넥트 밀봉, 유연 수소 디스펜스 호스등에 사용된다. 또한, 수소 스테이션 뿐만 아니라 수소연료전지차의 고압 탱크에서도 탄소섬유층이 포함된 폴리에틸렌 및 폴리아미드 복합 라이닝탱크에서도 고압수소가 노출되는 혹독한 환경에 견디는 O-ring, 개스켓 및 호스에서 고신뢰성 고무 및 엘라스토머의 개발이 요구된다.

수소 스테이션에 사용되는 고무 씰링제의 주요역할은 고압으로 압축된 수소연료의 손실 없이 이송하기 위한 각 부품간의 공간을 밀봉하는 것이며 compressor fitting, Joint, Dispenser Valve, Regulator, Breakway device, Nozzle receptacle 등에 사용된다.

그림 2는 수소 스테이션의 각 장치 단계별 상용압력과 설계온도를 나타내었으며, 이를 토대로 수소 스테이션용 고무씰의 최소 한계는 -50~80°C의 온도범위에서 최대 70MPa의 수소압력하에서 기밀성을 유지할 수 있

는 내구성과 안정성을 가지는 탄성소재의 개발이 필요하다.

일반적으로 고무재료는 고압의 이산화탄소, 질소, 아르곤 등에 노출시 블리스터파괴(blister fracture)라는 내부 파괴를 하는 것으로 알려져 있으며, 큐슈대 연구에서 고압 수소환경하에서의 고무 O-ring 노출시험에서도 유사한 파괴거동(Fig. 3)을 보여주고 있다.

고압 수소하의 O-ring 파괴는 블리스터 파괴외에 용해된 수소로 인한 과도한 부피팽창으로 그루브(홈) 밖으로의 취출(extrusion)로 나타나는 오버-플로우 파괴(overflow fracture)와 버컬링파괴(buckling fracture)도 주요 특징으로 나타난다.

따라서, 수소스테이션에 적용될 수 있는 고 신뢰성 고무는 고압환경하에서 과도한 내부 압력이 발생하거나, 용해되지 않는 소재의 선정 및 개발이 중요하다.

2. 수소스테이션용 고무씰링재 개발 동향

1) 수소가스 압력에 따른 고무종류별 기계적 특성 연구

미국의 산디아국립연구소(Sandia National Laboratories)의 수소가스압력에 따른 고무종류별 기계적 거동 연구 결과(표 1)에 따르면, 고무의 종류에 관계없이 수소압력이 증가함에 따라서 인장강도와 탄성모듈러스는 증가하는 경향을 보였으며, 특히 NBR, EPDM, FKM 등이 고압 수소 분위기하에서 우수한 기계적 물성을 나타내었다.

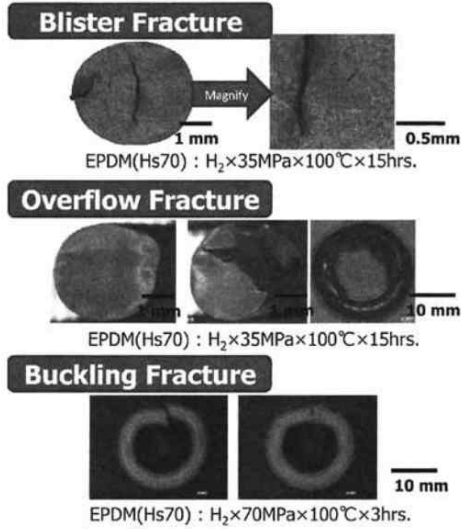


Fig. 3 fracture mode of EPDM O-ring by high-pressure hydrogen gas

2) 고무종류에 따른 고압수소하에서의 고무거동 연구

일본의 NOK사는 다양한 고무종류에 따른 고압수소의 감압시 고무 파괴거동을 연구하였는데, 사용된 고무의 종류와 특성은 표2와 같다. 표2에 나타난 바와 같이 저경도 EPDM, 고경도 EPDM, 실리콘고무(VMQ), 수첨 니트릴고무(HNBR)를 사용하였으며 90MPa, 100°C에서 110분간 방치후에 감압하여 감압시에 발생하는 O-ring 내부의 수소분자 기포의 거대화로 발생하는 초기크랙을 관찰하였다. 결과적으로는 다른 고무에 비하여 저경도 EPDM이 가장 많은 파괴가 일어났으며 실리콘이 가장 낮은 기계적 강도를 가짐에도 불구하고 가장 우수한 크랙저항성을 나타내었다. 또한 HNBR과 EPDM의 수소화산도가 비슷함에도 불구하고 HNBR의 우수한 기계적 특성으로 인하여 다소간 크랙저항성이

(표1) Physical properties of variable rubber increased by hydrogen gas pressure

Material	Description	Strain rate (min ⁻¹)	Pressure medium	Pressure (MPa)	Tensile strength ^a (MPa)	Elongation at max stress (%)	Modulus of elasticity (MPa)
CR	—	0.7	petroleum ether	0.1	—	—	5.8
				100	—	—	10
				200	—	—	55
EPDM	—	1.65	glycerol	0.1	14	—	—
				35	24	—	—
				69	26	—	—
				170	31	—	—
Fluoro-silicone	Silastic LS 53	0.3	petroleum ether	0.1	—	—	5.0
				100	—	—	5.6
				200	—	—	6.6
IIR	—	1.65	glycerol	0.1	18	—	—
				34	21	—	—
				64	22	—	—
				140	23	—	—
				200	24	—	—
NBR	—	1.65	glycerol	0.1	13	—	—
				31	24	—	—
				64	27	—	—
				140	31	—	—
				200	30	—	—
	Low nitrile content	0.3	petroleum ether	0.1	—	—	8.9
100	—	—	—	—	11		
200	—	—	—	—	16		
Silicone	—	1.65	glycerol	0.1	7.4	—	—
				30	10	—	—
				60	11	—	—
				130	11	—	—
Viton	—	1.65	glycerol	0.1	11	—	—
				32	16	—	—
				64	22	—	—
				140	26	—	—
				200	31	—	—
	—	0.3	petroleum ether	0.1	—	—	6.3
100	—	—	—	—	11		
200	—	—	—	—	630		

^aStrength at yield unless otherwise indicated.

〈표2〉 Mechanical properties of rubber

Items	EPDM	VMQ	HNBR	EPDM (previous study)
Properties	Base material	Low TR10, and high permeability	High strength, and low permeability	Low hardness
Original properties [JISK6253, JISK6251]				
Hardness (Durometer A)	80	80	80	70
Tensile strength (MPa)	22.5	10.5	30.9	12.1
Elongation at break (%)	200	290	260	330
Compression set test [JISK6262], 120 °C / 70 h (EPDM), 150 °C / 70 h (VMQ and HNBR)				
Compression set (%)	6	13	20	18
Low temperature properties [JISK6261]				
TR10 (°C)	-48	< -70	-22	-47
Gas permeability test [JISK7126], Hydrogen gas / 30 °C / 0.6 MPa / 2 mm Sheet				
Permeability, Q_H ($\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$)	3.16×10^{-12}	38.2×10^{-12}	0.95×10^{-12}	3.54×10^{-12}
Time-lag method ⁽¹⁶⁾ , Hydrogen gas / 30 °C / 0.6 MPa / 2 mm Sheet				
Diffusivity, D_H (cm^2/s)	3.02×10^{-6}	36.5×10^{-6}	1.38×10^{-6}	8.13×10^{-6}
Solubility, S_H ($\text{cm}^3(\text{STP}) / (\text{cm}^3(\text{rubber}) \cdot \text{Pa})$)	1.05×10^{-6}	1.05×10^{-6}	0.69×10^{-6}	0.44×10^{-6}

〈표3〉 Chemical composition of rubber

Items	EPDM					NBR			
	CB50	CB25	SC60	NF	NFT	CB50	CB25	SC60	NF
EPDM	100	100	100	100	100	-	-	-	-
NBR	-	-	-	-	-	100	100	100	100
Stearic acid	1.0	1.0	1.0	1.0	-	1.0	1.0	1.0	1.0
Zinc oxide	5.0	5.0	5.0	5.0	-	5.0	5.0	5.0	5.0
Sulfur	1.5	1.5	1.5	1.5	-	1.5	1.5	1.5	1.5
1,3,5-triallyl isocyanurate	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-
Dicumyl peroxide	-	-	-	-	2.5	-	-	-	-
Carbon black	50	25	-	-	-	50	25	-	-
Silica	-	-	60	-	-	-	-	60	-
Hardness	A 79	A68	A91	A 54	A 52	A 77	A 67	A 85	A 52
Density, g/cm^3	1.093	1.016	1.136	0.928	0.857	1.191	1.123	1.248	1.035
Elastic modulus E, MPa	7.9	4.3	9.3	2.1	2.0	6.3	3.3	7.5	1.7
Nominal fracture stress a^a , MPa	19	11	13	1.3	1.0	24	14	28	2.0
Fracture stretch λ_F	3.6	3.9	3.6	2.3	1.9	4.0	4.7	7.5	4.3

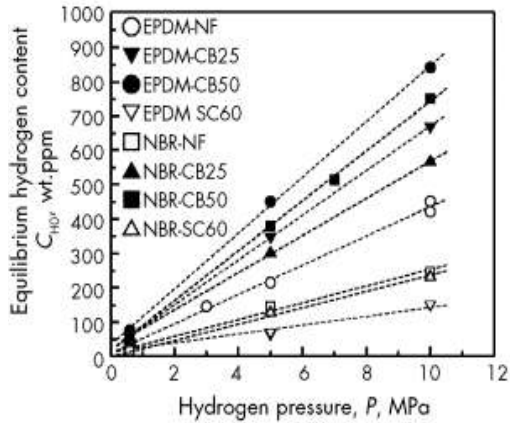


Fig. 4 Relationship between equilibrium hydrogen content and hydrogen pressure

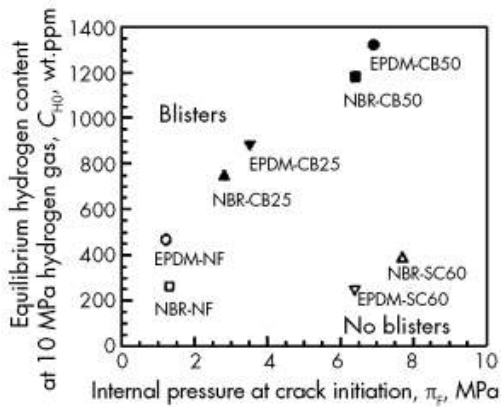


Fig. 5 Relationship between internal pressure and equilibrium hydrogen content

우수하게 나타났다.

3) 고무배합에 따른 고압가스하에서의 고무거동 연구

일본 큐슈대의 NISHIMURA 개발 팀은 JIS B2401에 준하는 EPDM과 NBR 오링 배합을 적용한 O-ring의 수소관련 특성 비교를 시험하였다. 표 1은 모델 고무 컴파운드의 배합을 표시하였으며, EPDM은 스미토모 화학의 Esprene 505, NBR은 일본 지온케미칼의 Nipol 1042, 카본 블랙은 TOKAI CARBON의 HAF, 실리카는 Tosoh Silica의 Nipsil VN3을 적용하였다.

그림 4는 모델 컴파운드의 수소노출 압력에 따른 용해 수소 농도를 나타낸 것으로, 10MPa까지 수소 압력을 높일 경우 Henry의 법칙을 따라서 선형적으로 용해 수소 농도는 증가하는 것을 보여준다. 또한, 보강제가 없는 컴파운드에 비하여 카본 블랙의 첨가에 용해 수소농도가 증가하고, 실리카 충전 컴파운드는 보강제가 없는 컴파운드보다도 낮은 용해 수소농도를 나타낸다. 따라서 보강제의 종류에 따른 수소의 용해도는 silica < non filler < carbon black 수준임을 알 수 있다.

고무의 종류에 따라서도 수소용해도도 차이가 나타나며 EPDM이 NBR보다 약간 높은 용해도를 나타내고 있으나, 고무 종류보다는 보강제의 종류에 따라서 더 큰 변화를 나타내는 것을 알 수 있었다. 이 실험을 통해서 카본 블랙은 수소흡수력이 매우 큰데 반하여 실리카는 수소 흡수력이 거의 없는 것을 확인 할 수 있었다.

실제로 O-ring을 제조하여 수소압력 10MPa, 30°C, 65시간 장착하여 오링의 내부압력증가로 인한 블리스

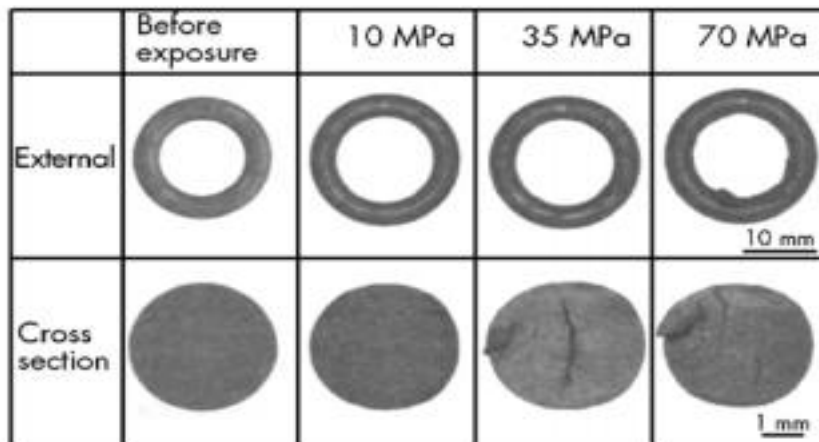


Fig. 5 O-ring after High pressure hydrogen pressurizing and decompression cycle test at 100°C

O-rings for HYDROGEN STATION
Hydrogen-resistant EPDM
-40°C/90MPa EPDM70 EPDM90

Application

Model of Hydrogen Station



O-rings for HYDROGEN STATION
Hydrogen-resistant FKM
150°C/90MPa FKM90

Application

Model of Hydrogen Station

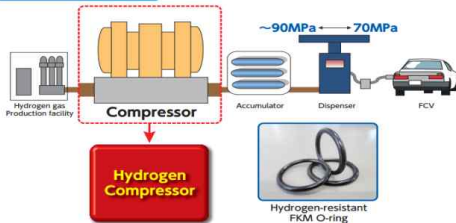


Fig. 6 commercial O-ring for hydrogen station

터 파괴를 조사하여 그림 5에 나타내었다. 그림 5에 나타난 바와 같이 카본블랙이 고충진된 EPDM, NBR에서 블리스터 파괴가 일어났으며, 그림 4의 용해 수소 함량의 결과와 동일한 경향을 보이는 것을 알 수 있었다.

고압 수소환경하에서 오링의 파괴 거동을 보기 위하여 실리카가 충전된 peroxide 경화형 EPDM O-ring을 장착하여 고압수소 주입 및 해제를 100°C 환경하에서 100 사이클 반복하여 고무 O-ring의 파괴거동도 관찰(그림 6) 하였는데, 그림 6에 나타난 바와 같이 35MPa의 압력에서 내부압력 증가로 인한 블리스터 파괴가 나타남을 알 수 있었다.

3. 수소스테이션용 고무소재 상업화 현황

일본에서 2013년부터 시작된 수소프로젝트인 NEDO (New Energy and Industrial Technology Development Organization)를 주관으로 다양한 수소에너지 소재 부품 개발사업의 결과로 수소스테이션용 고무씰링재와 고무 호스 등이 최근에 상업화 되고 있다. 일본의 다카시공업사(Takaishi Industry)는 breakway device용 고무O-ring 이중(경도 70, 90)과 수소 컴프레셔용 고내열 불소 O-ring을 상업화하여 2017년에 출시(그림 6)하였다.

또한, 일본의 요코하마고무는 Iwatani Industrial Gas Corp.와 공동으로 연구하여 개발한 고압수소가스호스인 ibar HG82를 2016년에 출시(그림 7)하였는데, 82MPa의 수소압력에서도 견딜 수 있게 설계되었다. 이는 2006년 35MPa급, 2010년 70MPa급의 성공으로 2013년 NEDO의 지원하에 개발을 진행한 결과이다.

4. 결론

향후 수소연료전지차의 상용화를 위해서는 고압수소 환경하에서 연결되는 모든 부위의 밀봉재로 사용되는 고신뢰성 고무 및 엘라스토머 소재의 개발은 필수적이



ibar HG82

Fig. 7 Hydrogen gas hose, "ibar 82"

다. 또한, 일본의 연구사례를 통해 알 수 있듯이 고압수소하에서 고무종류 및 배합에 따라서 내구성의 변화가 많음을 알 수 있었으며, 이에 대한 연구도 최근에 급격하게 증가하는 추세이다.

따라서, 국내에서도 고압수소하의 고무의 종류, 배합에 따른 내구성 시험을 통한 수소스테이션용 고성능 고무 소재 연구개발이 매우 필요한 시점이다.

5. Reference

1. S. Nishimura, Niipon gomu kyokaiishi, 360-366, No. 12(2013)

2. Hirotsada Fujiwara, S. Nishimura, Polymer journal, 832-837, 44(2012)
3. R. R. Barth, K. L. Simmons, C. San Marchi, Sandia Report(2013)
4. Richard P. Gangloff, Brian P. Somerday, Woodhead Publishing(2012)
5. A. Koga, K. Uchida, J. Yamabe, S. Nishimura, International Journal of Automotive Engineering, 123-129, 2(2011)