

PEMFC 연료 공급관의 수소취성에 관한 연구

박광진* · 김정현* · 정재화** · 배중면†

Study on hydrogen embrittlement of fuel line for PEMFC

Kwangjin Park, Jung Hyun Kim, Jaehwa Jeong and Joongmyeon Bae

Key Words : Hydrogen embrittlement (수소취성), Iron tube (순철관), Crack (균열), Mechanical strength (기계적 강도)

Abstract

This study focuses on the hydrogen embrittlement of iron tube for fuel line of PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell). PEMFC is operated by feed of hydrogen as a reactant and steam for proton conductivity of membrane. However, the environment with hydrogen and steam occur the hydrogen-induced degradation in BOP system. When iron tube was exposed to hydrogen and steam condition for 24 hours, the oxide layer on the surface was decreased by reduction. When the ambient temperature was 90°C, micro cracks were found on the surface than any other temperature. The mechanical strength of iron tube was 3% lower than that of non-experiment tube. Maximum tensile stress was decreased 8%.

1. 서 론

화석 연료는 지구상에서 매장 지역의 편중이 심하고 매장량이 한정되어 있어 가격과 공급면에서 항상 불안정한 요소를 지니고 있다. 뿐만 아니라, 화석연료의 배기가스로 인한 환경오염의 문제가 날로 심각해짐에 따라 21 세기에 접어들면서 대체 에너지원에 대한 관심이 증가되고 있다. 태양열, 풍력, 그리고 조력 등의 대체 에너지에 대한 관심 속에서 최근에는 수소 에너지를 이용한 연료전지가 환경 친화적일 뿐만 아니라 고효율과 저소음, 저진동 등의 장점으로 관심을 받고 있다. 이러한 연료전지는 화석 연료를 대체하여 발전 시스템에서부터 휴대용 전력 시스템에 이르기까지 광범위하게 사용하기 위해 연구되고 있다. 그 중 연료전지 자동차(FCV:

Fuel Cell Vehicle)는 기존의 내연기관 자동차에 비하여 고효율과 저진동, 저소음 그리고 저 배기가스의 장점을 활용하여 향후 내연기관 자동차를 대체할 목적으로 많은 연구가 진행 중에 있다[1-2]. 하지만, 연료전지 자동차에 사용되는 연료전지인 고분자 전해질 연료전지는 앞서 말한 장점에 반하여 물 문제, 불안정한 장기 운전특성, 그리고 성능 저하의 기술적인 문제를 가지고 있다[3]. 뿐만 아니라 고분자 전해질 연료전지는 전극의 촉매로 백금을 사용하기 때문에 99.99%이상의 고순도 수소를 연료로 사용해야 하며, 전해질로 사용되는 Nafion 의 특성상 항상 물을 함유하고 있어야 하기 때문에 공급되는 가스에 가습을 해야 한다. 따라서 수소가 공급되는 연료극(Anode) 라인에 수소에 의한 취성 균열과 물에 의한 부식으로 인하여 장시간 운전 시 쉽게 부서지고 강도를 잃게 된다. 수소에 의한 취성 균열 현상이라 함은 수소에 의해 취화 되어 임계 인장 응력이 감소하여 균열이 발생되어 파단 되는 것을 말하며 이러한 임계 응력은 수소 함유량이 증가함에 따라 저하되며 때로는 필요한 인장응력이 수소자체에 생기고 수소균열은 외부

† 회원, 한국과학기술원 기계공학과
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr
TEL : (042)869-3045 FAX : (042)869-8207

* 한국과학기술원 기계공학과

** 한국과학기술원 자동차 기술 대학원

부하에 관계없이 생긴다. 이러한 수소 취성 균열로 인하여 BOP(Balance Of Plant)의 장시간 수명을 보장하기 힘들게 된다[4-5].

따라서 본 연구의 목적은 수소에 의한 취성 균열 현상을 확인하기 위해 순철관을 이용하여 수소 취성에 의한 표면의 균열을 관찰하고 기계적 강도의 변화를 관찰하는 것이다.

2. 실험

2.1 실험 방법 및 시편 제작

Fig. 1 은 본 실험을 위해 제작된 실험 장치의 개략도 및 실제 실험 장치이며, Table 1 은 실험 조건을 나타낸다. 실험 장치는 공급되는 가스의 온도를 조절하고 일정 온도를 장시간 유지하기 위해서 전기로(Furnace)를 설치하였고, 공급되는 수소 가습을 위하여 Bubbler 형태의 가습기를 이용하였다. 가습기 안의 물은 탈 이온수를 사용하였다. 공급되는 가스의 습도를 조절하기 위해서 가습기의 온도를 조절함으로써 습도를 조절하였다. 가습기를 통과한 가스가 연료전지로 공급되기 이전에 응축을 방지하기 위해서 가습기와 연료전지 사이의 가스관을 단열 처리 하였다. 전기로 안의 수소 라인인 SEM 촬영을 위한 시편 제작과 인장 실험을 동시에 할 수 있도록 2 개의 라인으로 제작하였다. 또한 수소의 공급 라인의 압력을 조절하기 위해 출구에 Relief 밸브를 설치하여 Table 1 과 같이 수소의 압력을 조절할 수 있도록 하였다. 실험 시 안전을 위하여 수소 센서를 설치하여 수소의 누출 시 즉각 차단할 수 있도록 하였고 수소의 출구에서 나오는 가스는 후드를 통하여 실외로 바로 배출될 수 있도록 하였다.

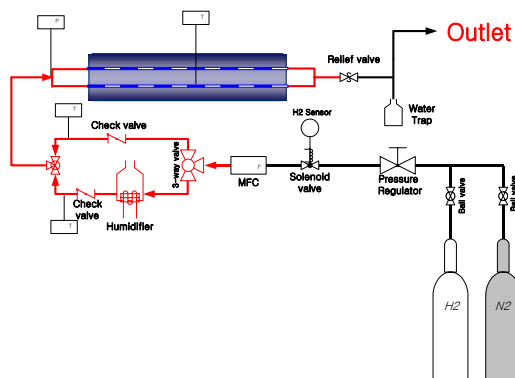


Fig. 1 Schematic of apparatus

Table 1 Experimental conditions

Furnace Temp	Line Temp	Flow rate	Pressure
85 °C	90 °C	3 l/min	2.5 atm

또한, 실험 전·후 관 내에 잔류한 수소를 제거하기 위해서 질소를 이용하여 약 10 분간 퍼징(Purging)을 하였다.

2.2 측정 방법

수소에 의한 관내의 취성 균열을 관찰하기 위하여 SEM(전자광학현미경) 촬영과 EDX 분석 장비를 이용하였다. 제작된 시편은 SEM 을 이용하여 수소에 의한 재료의 균열을 관찰하고 EDX 분석을 통하여 실험 전·후의 산화층 변화 및 재료의 조성 변화를 정성적으로 관찰하였다. 그리고 취성 균열에 의한 기계적 특성 변화를 관찰하기 위하여 인장 실험을 하였다. 인장 실험을 위해서 INSTRON 4206 만능시험기(Universal testing machine)를 이용하였다. 인장 실험을 위한 시편의 길이는 65mm 이고, 50mm 의 스트레인 게이지(Strain gage)를 장착하여 1mm/s 의 속도로 시편을 당겨 임계 인장 응력과 최대 인장 응력을 측정하였다.

3. 수소 취성 원리

수소 취성은 수소가 금속조직내부로 침투 및 확산돼 연성과 인장강도가 감소하는 현상을 말하며, 이로 인하여 수소 취성 균열이 야기된다. 수소 취성 균열의 발생원인은 정확하게 밝혀지지 않았지만 3 가지 가설로 설명하고 있다. 첫째는 수소 가스 압력설로써 금속 표면 내에 존재하는 작은 결함이나 격자 내로 침투한 수소에 의해 발생하는 높은 압력에 의해 금속이 파괴된다는 것이다. 둘째는 수소 흡착설이다. 수소 흡착설은 작은 결함에 수소가 흡착되어 금속의 표면 에너지를 감소 시켜 금속의 기계적 강도를 감소시킨다는 가설이다. 마지막은 격자 취화설로써 격자 결함 주위에 형성된 3 축 응력 지점에서 격자원자와 수소원자 사이의 상호작용으로 인해서 수소 취성 균열이 발생된다는 것이다. 3 가지 가설 중 수소 가스 압력설이 가장 지지를 받고 있다. 이러한 수소 취성 균열은 철계 강종(Fe-Alloy)에서 특히 많이 유발되는데, 이는 체심입방격(BCC)

조직 내에서는 Slip의 움직임이 제한되기 때문이다. 또한, 강의 경도가 높을수록 수소 취성 균열의 경향이 크다고 한다.

4. 결과 및 고찰

수소 취성 균열을 실험적으로 확인하기 위해서 순철관을 이용하였다. 수소 취성 실험을 수행하기 이전 수소에 의한 산화층 변화를 관찰하기 위해서 수소 취성 실험 전·후의 표면 산화층을 관찰하였다. 순철관 시편은 일정한 크기로 절단하여 마운팅을 한 후 SiO₂ 현탁액을 사용하여 마이크로 폴리싱을 하여 제작하였다. 그림 2는 수소 취성 실험 전·후의 표면 EDX 분석 및 SEM 이미지를 나타낸다. 실험은 순철관을 PEMFC의 작동 온도와 유사한 25℃에서 2.5 atm으로 24h 시간 수소를 노출시켰다. 그림 2을 통해 순철관의 표면 균열이 발생하지 않은 것을 확인하였다. 또한 EDX를 통한 성분 분석에서는 순철관에서는 Fe 성분이 대부분을 차지하고 있지만 Cu가 첨가된 합금형태라는 것도 확인 가능했다. 실험 전·후의 결과를 비교해보면 표면의 산소 비율이 실험 전 16%에서 0.1% 이하로 감소했음을 알 수 있다. 이는 수소에 의한 환원 반응에 의해 순철관의 산화층이 감소되었음을 나타낸다. 실험 후 표면에서 부분적으로 균열이 발생한 것을 관찰하였으나 이는 수소 취성 균열이 아닌 압출 성형법에 의한 거친 표면이다. 하지만 이런 거친 표면이 수소 취성 균열의 가설에 나타난 것과 같이 수소 취성 균열의 주요 발생장소임을 예측할 수 있다.

순철관의 온도에 따른 수소 취성 균열은 그림 3에서 나타내고 있다. PEMFC의 경우 80℃에서 최대의 효율을 발생시킬 수 있으나 수소를 공급해주는 BOP의 경우 이보다 높은 온도를 유지한다는 점에서 실험조건은 90℃를 중심으로 상온과

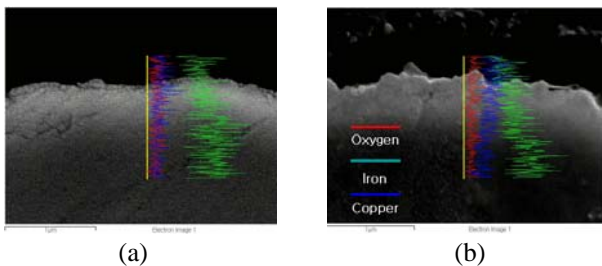
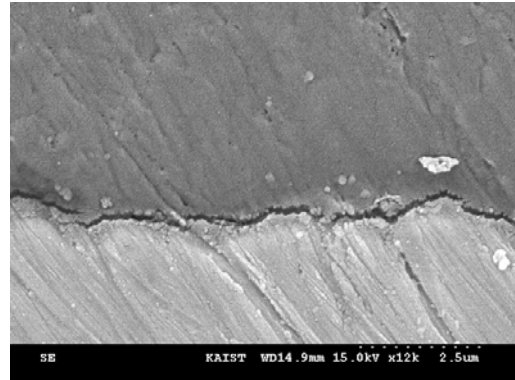
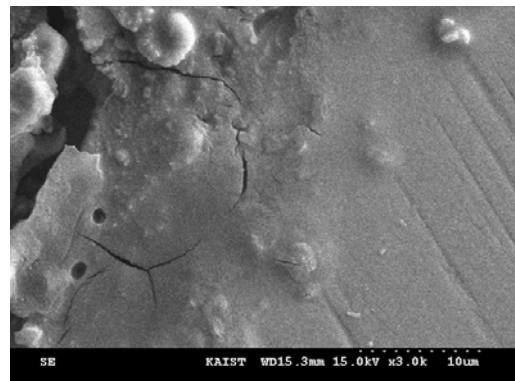


Fig. 2 The EDX analysis in cross section of iron tube (a) before experiment (b) after experiment
300℃로 나누어 수소 취성 균열에 대한 실험을

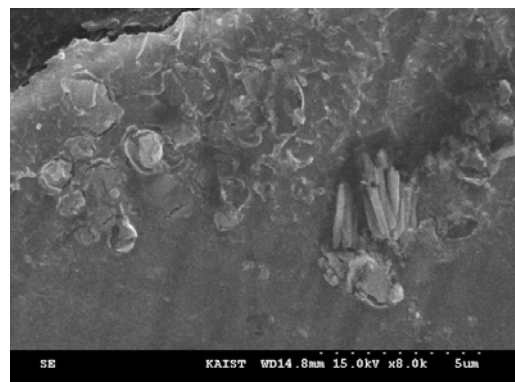
수행하였다. 수소의 압력은 2.5atm으로 유지하였고, 노출 시간은 24h으로 모두 동일하게 유지하였다. 이미지의 밝은 부분은 순철관이고 위의 검게 보이는 부분은 마운팅을 하면서 경화된 고분자를 나타낸다. 25℃의 수소에 노출된 순철관의 표면에서는 균열이 발생하지 않았다. 하지만 (b)의 90℃의 수소에 노출시킨 순철관의 표면에서 균열이 발생되었으며 표면이 부풀어 오르는 현상을 발견 하



(a)



(b)



(c)

Fig. 3 The SEM images in cross section of iron tube after hydrogen embrittlement experiment during 24h (a) 25℃ (b) 90℃ (c) 300℃
였다. 300℃에서 노출된 (c)에서도 (b)와 같이 미소

균열이 발견되었다. 하지만, 300°C에서 발생된 미소 균열은 90°C에서 발생된 균열과 차이를 보이며 90°C에서 발생된 균열이 더 크며 지배적인 것을 확인 할 수 있다. 또한 90°C에서 실험한 순철관의 표면에서는 표면뿐만 아니라 내부에서도 미소 균열이 발견 되었다. 따라서 90°C에서 수소취성 균열이 가장 두드러진 것을 확인할 수 있었다. 또한 내부의 미소 균열발견으로 수소 가스 압력설에 해당하며 고분자 전해질 연료전지의 구동온도와 유사한 온도에서 더 큰 많은 균열이 발생됨을 알 수 있다.

SEM 이미지에서 확인된 수소 취성 균열에 의한 기계적 강도 감소를 확인하기 위하여 취성실험을 거친 시편에 대한 인장실험을 하였다. 그림 4와 5는 라인의 온도와 압력에 따른 임계 인장 응력과 최대 인장 응력의 변화를 나타낸다. 그림의 붉은 점선은 같은 실험 조건에서 수소가 아닌 질소를 사용하여 실험한 라인의 인장 실험 결과를 나타낸다. 그림 4와 5에서 볼 때 온도가 상승하고 수소의 압력이 증가할수록 인장 응력 값이 감소함을 관찰할 수 있다. 특히 300°C에서는 급격하게 응력 값이 감소하는 것을 관찰할 수 있는데 이는 수소에 의한 영향 보다 온도에 의한 재료의 연화 현상 때문이다. 25°C와 90°C에서는 수소의 압력이 낮은 경우 인장 응력의 감소량이 매우 적지만 고압의 경우 응력 저하가 증가한다. 특히 90°C, 2.5 atm의 조건에서 질소를 사용한 실험과 비교할 때 임계 인장 응력은 약 3%, 최대 인장 응력은 약 8%정도 감소한 것을 관찰할 수 있다. 고온과 저온의 실험조건에서 수소 열화현상에

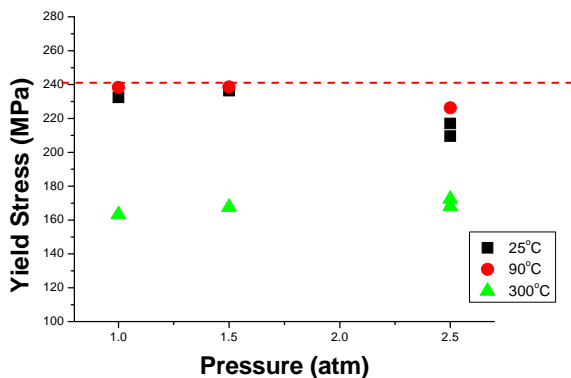


Fig. 4 The yield stress of iron tube after hydrogen embrittlement experiment during 24h

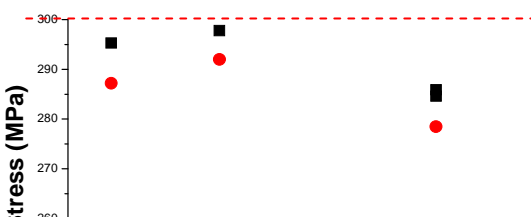


Fig. 5 The maximum stress of iron tube after hydrogen embrittlement experiment during 24h

따른 응력의 경우 저온에서의 응력저하가 고온보다 더 지배적이다. 저온에서의 응력저하가 고온보다 더 큰 이유는 고온의 경우 온도가 올라감에 따라 재료의 연성이 함께 증가하므로 수소의 흡착에 의한 재료의 팽창과 수축이 용이하여 균열의 발생이 적어지게 되기 때문이다. 반면 저온의 경우 재료가 고온일 때와 비교하여 유연성이 적기 때문에 수소의 흡착에 의한 균열 발생이 쉽게 발생되어 균열에 의한 응력 감소가 더 크게 되는 것이다. 90°C에서 인장 응력의 감소가 3%~8%인 것은 실험 시간이 24시간임을 감안할 때 장시간 운전 시 응력 감소가 매우 심각해 질 수 있음을 알 수 있다. 또한, 연료전지 자동차에서 사용되는 고분자 전해질 연료전지의 작동온도가 80°C임을 고려하면 90°C에서 수소의 열화 현상에 의한 응력 감소가 가장 심각한 것은 매우 주목할 만하다. 앞선 연구에서 수소가 25ppm 재료에 포함 될 때 304 스테인레스틸에서 기계적 강도가 10%~20% 감소했고 60ppm의 경우 기계적 강도가 23% 감소했다고 한다[4]. 이러한 수소 취성 균열을 방지하기 위해서는 합금형태의 금속으로 제작하거나 취성 방지층을 입히는 방법이 있다. 현재 스테인리스 스틸이 많이 사용되고 있지만 상온 가공을 할 경우 수소 취성이 발생한다[5]. 따라서 향후 고분자 전해질 연료전지의 연료극 라인의 장시간 안정성을 위해서는 취성 방지층에 관한 연구가 진행되어야 할 것이다.

5. 결론

본 연구는 PEMFC의 연료공급 라인에서 수소에 의한 취성 균열현상을 확인하기 위해 순철관을 이용하여 수소 취성에 의한 표면의 균열을 관찰하고 기계적 강도의 변화를 관찰하였다. EDX 분석 결과

수소 취성 실험 후 시편 표면의 산화층이 수소에 의해 환원되어 감소되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 24 시간 2.5 기압의 수소에 의해 노출되었을 때 PEMFC의 작동온도와 유사한 90℃에서 시편 표면에 미소 균열이 발견되었으며, 이로 인한 기계적 강도가 임계 응력의 경우 약 3% 최대 인장 응력의 경우 약 8% 정도 감소 되었음을 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 산업자원부에서 지원하는 ‘차세대 성장동력산업 사업’ 중 “미래형자동차 기술개발사업인 열화현상 극복을 위한 신소재개발 및 표면 경화처리 기술개발” 과제의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- (1) K. Park, H. Ji and J. Bae, 2006, “Study of operation strategy for hybrid PEM fuel cell and supercapacitor”, *Trans. of the KSME (B)*, Vol. 30, No. 8, pp. 756~763.
- (2) J. Bae, B. Sc and M. Sc, 1996, "Properties of selected oxide cathodes for solid oxide fuel cell", *Ph. D thesis*, University of London and for the Diploma of Imperial college, London, UK
- (3) D. Lee, J. Bae and D. Ahmed, 2006, “Numerical study for the effect of inlet humidity condition at PEMFC channel”, *Trans. of the KSME (B)*, Vol. 30, No. 12, pp. 1228~1235.
- (4) M. Au, 2007, “High temperature electrochemical charging of hydrogen and its application in hydrogen embrittlement research”, *Materials Science and Engineering A*, 454, 564–569
- (5) D. Hardie a, E.A. Charles a and A.H. Lopez b, 2006, “Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels”, *Corrosion Science* 48, 4378–4385
- (6) D. Hardie, J. Xu, E. Charles and Y. Wei, 2004, “Hydrogen embrittlement of stainless steel overlay materials for hydrogenators”, *Corrosion Science* 46, 3089–3100.
- (7) A.M. Brass and J. Chen, 2006, “Hydrogen uptake in 316L stainless steel: Consequences on the tensile properties”, *Corrosion Science*, 48, 3222–3242.