

## 연료전지 차량용 고압기체수소 저장용기(Type4)개발(설계검증시험)

유 계형<sup>1)</sup>, 주 용선, 허 석봉, 전 상진, 김 종열, 이 중희

### Development of the High Pressure Hydrogen Gas Cylinder(Type4) for Fuel Cell Vehicle(Design Qualification Tests)

Gyehyoung Yoo, Yongsun Ju, Seokbong Heo, Sangjin Jeon, Jonglyul Kim, Joonghee Lee

**Key words** : Hydrogen Gas Storage(수소기체저장), Composite Pressure Vessel(복합재료 압력용기), Design Qualification test(설계검증시험), NGV2 Certification(NGV2 인증)

**Abstract** : We developed and tested the high pressure hydrogen gas cylinder(type4) for fuel cell vehicle. The working pressure is 350bar. We conducted material tests, production tests and design qualification tests on the developed cylinders according to modified NGV2-2000(hydrogen). The high pressure hydrogen gas cylinder met all the design qualification requirements of ANSI/CSA NGV2-2000 and acquired NGV2 certification from independent inspection agency.

#### 1. 서 론

연료전지 자동차에 사용하기 적합한 수소 저장 장치는 가볍고 수소 저장 효율이 뛰어나며 경제 적이어야 한다. 이러한 조건을 만족시키는 수소 저장 장치로 압력용기를 이용한 고압 수소기체 저장 방식이 사용되고 있으며, 초경량 복합재료 압력용기에 대한 필요성이 커지고 있다. 복합재료 압력용기를 고압 수소기체 저장 용기로 사용하기 위해서는 사용압을 높여 체적 효율을 향상시키는 연구가 수행되어 왔다<sup>(1)</sup>. 고압 수소기체 저장 용기를 경량화하기 위해 탄소섬유/에폭시와 같은 복합재료를 이용하여 필라멘트 와인딩공법으로 용기를 보강한 복합재료 고압용기가 사용되고 있는데, 이들은 금속제 라이너를 사용하는 Type 3 용기와 비금속제 라이너를 사용하는 Type 4 용기로 구분된다. Type 4 용기는 금속제 라이너 복합재료 용기와 달리 플라스틱과 같은 비금속제 라이너를 사용하므로 용기의 무게를 경량화시킬 수 있고, 라이너 재질의 특성상 내환경성 및 내구성 이 뛰어나 장기 사용 시 안전성이 우수하며, 비교적 저렴한 가격으로 라이너를 제작할 수 있는 특성을 갖는다. 한편, 수소기체는 다른 기체에 비해 높은 가스 차단특성이 필요하므로 수소기체에 대한 가스 차단특성이 높은 라이너 재료의 개발이 필수적이다. 본사는 가스차단성 및 기밀성이 우수한 PE-Clay 나노 복합재료를 개발하였고, 금속제 End Nozzle과 라이너와의 접착 기술을 개발하여 Leak Free 라이너를 개발한 바 있다<sup>(2)</sup>.

본 연구개발은 본사에서 개발한 라이너를 바탕으로 연료전지 차량용 고압 기체수소 저장용기

(Type4)를 개발하는 것으로 파열압이 823bar 이상이고, 시스템 수소 저장용량이 4.5wt%, 시스템 체적밀도가 20kg/m<sup>3</sup> 이상인 350bar급의 복합재료 압력용기를 개발하는 것이다. 이를 위해 적절한 강화섬유의 선택 및 필라멘트 와인딩 패턴이 탄소성 유한요소해석을 통해 결정되고 최적화되었다. 본 연구를 통해 개발된 연료전지 차량용 고압 기체수소 저장용기는 국제 공인 규격인 modified NGV2-2000(Hydrogen)<sup>(3)</sup>과 ISO 15869<sup>(4)</sup> 기준에 따라 자체 시험평가를 하여 설계 기준을 만족함을 확인하였고, 이를 토대로 해외 공인 검사기관인 Powertech Labs(Canada)에서 시험평가를 수행하여 NGV2인증을 획득함으로써 개발된 제품의 안전성 및 유효성을 입증하였다.

#### 2. 시험평가

연료전지 자동차용 고압 기체수소 저장 용기는 오랜 기간 동안 반복적인 고압 하에서 사용되므로 용기의 파열에 의한 피해를 막기 위하여 용기 재료의 적합성, 용기의 강도, 내구성 및 내환경성 등에 대한 충분한 시험을 실시하여야 한다. 연료전지 자동차용 고압 수소 용기의 경우 용기 체적이 한정되어 있어서 가스의 충전회수가 빈번하므로 반복적인 가압에 의한 용기의 내구성은 매우 중요하다. 또한 저온이나 고온과 같은 극한

1) (주)케이시알

E-mail : ghyoung@composite.co.kr

Tel : (063)263-1700 Fax : (063)261-2500

환경 또는 산과 같은 화학 물질 등에 대한 내환경성 시험도 필요하다. 설계된 연료전지 자동차용 고압 수소기체 저장용기의 시험 및 평가를 위해 시험 장치를 설계하여 제작하였고, modified NGV2와 ISO 15869 시험 평가 기준을 바탕으로 제작된 용기의 타당성을 평가하였다.

Modified NGV2와 ISO 15869에서 규정된 시험 항목은 크게 재료시험, 제품 검사, 정밀검사로 구분된다. 재료시험 항목에는 라이너 용접부 인장시험, 제품검사는 내압 시험, 기밀시험, 정밀검사로써 상온 반복가압시험, 환경시험, 극한온도 반복가압시험, 파열시험, 결합시험, 낙하충격시험, 화염시험, 가속응력파열시험, 충격시험, 투과시험, 가스반복가압시험 등으로 구성되어 있고, 두 가지 규정에서 제시된 시험 항목과 방법은 대동소이하다. 두 시험 방법 중 modified NGV2 규정을 근거로 하여 제작된 복합재료 고압 수소기체 저장용기의 설계 타당성을 검토하고 제작된 용기의 성능을 평가하였다. 국내에서 실험이 어려운 화염시험, 충격시험, 투과시험, 수소 가스반복가압시험 등은 캐나다의 Powertech Labs에서 수행하였다.

### 2.1 상온 압력 반복시험

상온에서 충전압력의 10%와 사용압력의 1.25배(438bar) 사이클 수압으로 45,000회 반복가압하였다. 분당 4회씩 가압하였고 용기는 압력펌프와 압력측정 장치 사이에 배치시켰다. 두 개의 용기에 대해서 시험하였으며, 두 용기 모두 45,000회 반복가압이 끝났을 때 누수와 파열은 없었고 탄소섬유 복합재료의 어떤 이상도 발견할 수 없었다. Fig. 1은 상온반복가압 시험용기를 보여주고 있다.

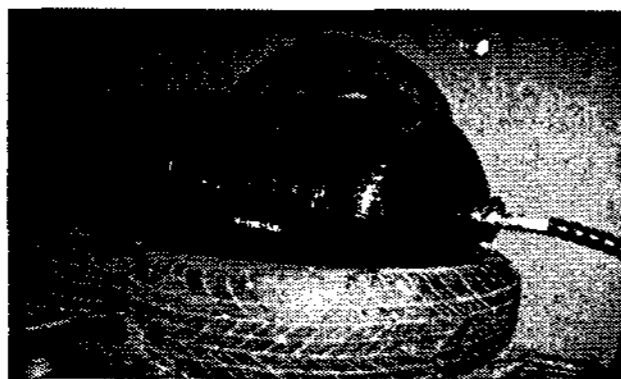
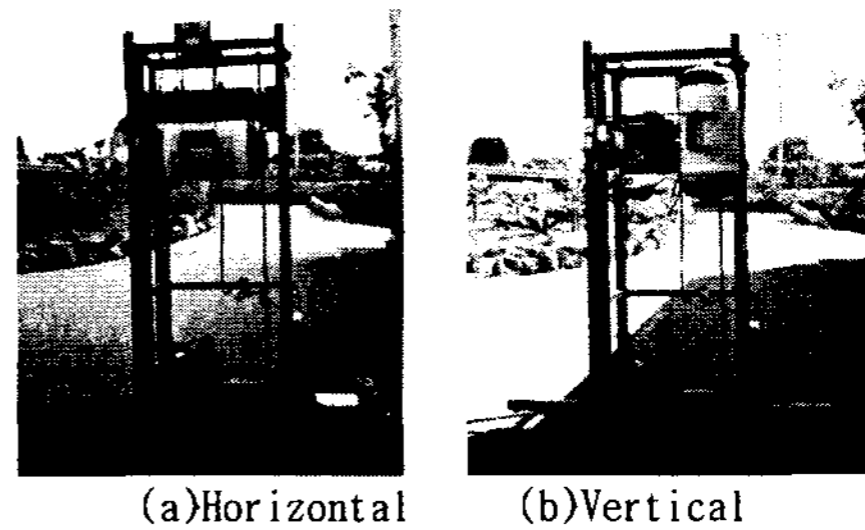


Fig. 1 Ambient cycling test

### 2.2 낙하시험

낙하시험은 용기의 내충격성을 시험하는 것으로, Type 3 및 Type 4 복합재료 용기에 적용하고 있다. 필라멘트 와인딩 공법으로 용기를 제작할 때 용기의 돔 부분은 상대적으로 용기의 중앙 부분보다 섬유 감김이 적어지게 되기 때문에 상대적으로 충격에 취약해지게 되어 충격 손상시험의 조건을 만족시키지 못하게 된다. 따라서 이러한 충격의 취약성을 보강하기 위해 충격 방지를 위한 Foam을 설계 제작하였다. 충격 방지폼은 크게 Skin과 Foam으로 구성된다. Skin은 Rubber 재질로써 충격이 가해질 때 안쪽의 Foam이 충격을 잘 흡수할 수 있도록 잡아주는 역할을 하며 Foam은 충격흡수재로 많이 쓰이는 EPP재질을 사용하여 돔부위를 보강할 수 있도록 설계되었다.

Fig. 2에서 보는 것과 같이 낙하 표면으로부터 1.83m 높이에서 수평낙하, 낙하시 에너지가 488J 이상을 내기에 충분한 높이(1.83m를 초과하지 않아야 함)에서 수직낙하, 그리고 용기의 무게 중심으로부터 1.83m 높이에서 돔부분에 대하여 45° 각도의 경사낙하시험을 수행하였다. 낙하 충격을 가한 후 충전압력의 10%에서 사용압력의 1.25배의 압력으로 설계 수명의 750배 (최소 사이클 수 : 11,250회) 반복가압시험을 수행하였다. 시험결과 11,250 사이클이 끝난 후 누수 및 파열은 일어나지 않았다.



(a)Horizontal

(b)Vertical



(c)45° angle position  
Fig. 2 Drop test

### 2.3 내압파열시험

내압파열시험은 초당 14bar를 넘지 않게 용기가 파열될 때까지 물로 가압하였다. 시험결과 965.3bar에서 파열되었으며, 최소 요구조건(사용압의 2.25배)을 만족하였다. Fig. 3은 파열된 용기의 모습을 보여주고 있다.



Fig. 3 Container of burst test

### 2.4 환경시험

환경시험은 먼저 규정에 정해진 충격기와 충격량으로 용기의 측면부를 따라 5개 영역에 충격 흔적을 남긴 뒤 환경시험용 용액(5가지)에 노출을 시킨다.

환경시험용 용액에 노출된 상태로 충전압력의 10%와 사용압력의 1.25배(438bar) 사이클 수압으로 반복가압을 3,000회 실시하였으며, 반복가압 속도는 분당 4회를 유지하였다. 반복가압시험이

끝난 후 438bar로 가압하고 48시간 동안 유지하였다. 환경시험을 수행하는 동안 용기는 누출이나 파열이 발생하지 않았고, 용기는 내압파열시험을 수행하였고 파열압은 957bar로 나타났다. 최소 요구조건인 사용압력의 180%를 초과하였다. Fig. 4는 환경시험 후 파열된 용기를 보여주고 있다.

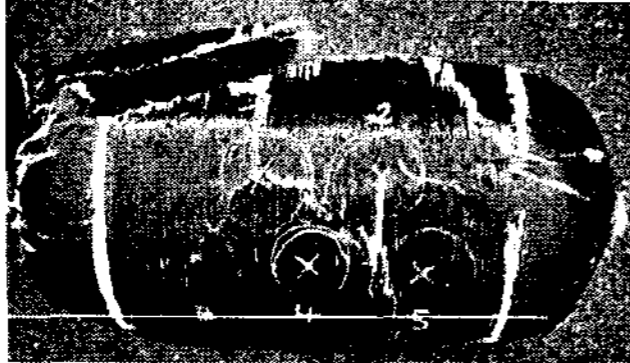


Fig. 4 Environment test container

### 2.5 복합재료 결함시험

보호 코팅이 없는 용기에 대해서 표 1과 같이 결함을 생성하였다.

Table 1 Flaw types

결함 종류	결함 길이(mm)	결함 깊이(mm)
결함 (1)	25.4	1.27
결함 (2)	203.2	0.762

2개의 결함이 생성된 용기에 충전압력의 10%와 사용압력의 1.25배(438bar) 사이를 수압으로 11,250회 반복가압을 실시하였다. 시험 후 복합재료 수소용기는 누출이나 파열이 발생하지 않았다. Fig. 5는 결함시험 후 용기를 보여주고 있다.

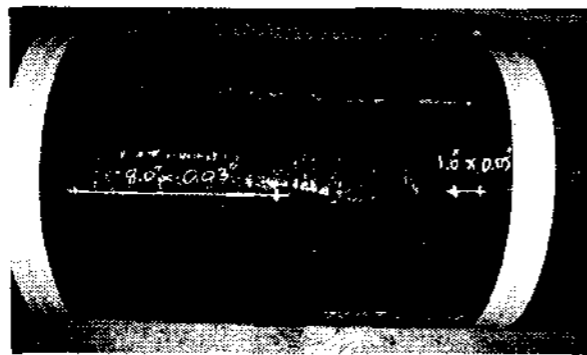


Fig. 5 Container after cycling with flaws

### 2.6 극한온도 반복가압시험

완성된 용기에 대해서  $82 \pm 5^\circ\text{C}$  온도와 95%이상의 습도에서 48시간 유지하고 이 조건에서 20bar 이하의 압력부터 사용압력의 125%이상인 압력까지 4,000회 반복가압을 실시하고, 0bar와  $-40^\circ\text{C}$ 에서 안정화를 취한다. 안정화 이후  $-40^\circ\text{C}$ 에서 20bar이하의 압력부터 사용압력의 80%이상인 압력까지 4,000회 반복가압을 다시 실시한다. 총 8,000회의 반복가압 시험이 완료되었고 용기의 누수나 파열은 일어나지 않았다. 또한 탄소섬유 복합재료 층에서 눈에 띌 만한 손상도 발견되지 않았다. Fig. 6은 저온반복가압 시험이 완료된 상태를 보여주고 있다.

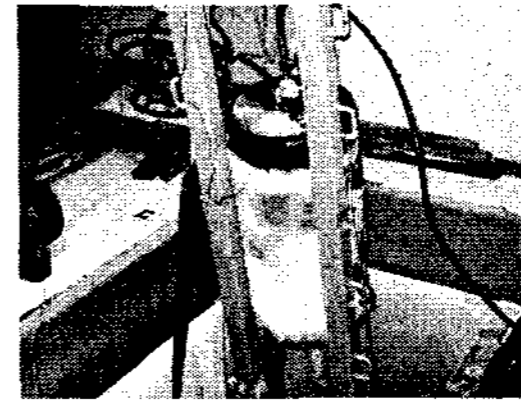


Fig. 6 Extreme temperature cycling

### 2.7 화염시험

화염시험을 위해 용기에 기체수소를 350bar로 충전하였으며  $590^\circ\text{C}$ 의 화염에 노출시켰다. 시험장치의 구성도는 그림 7과 같으며, 4개의 열전대가 화염의 온도를 측정하고 용기 아랫부분에 접촉해 있다. 이중 2개의 열전대의 평균 온도는 점화 후 5분 이내에 1분정도 간격으로 최소  $430^\circ\text{C}$  이상이어야 한다.

시험결과 기체수소는 용기의 파열 없이 PRD를 통해 7bar이하로 배기되었다. 점화 후 141초에 배기가 시작되었고 1,073초에 용기의 압력은 7bar 이하로 떨어졌다. Fig. 8은 화염시험 후 용기에 부착된 밸브와 PRD의 모습을 보여주고 있다.

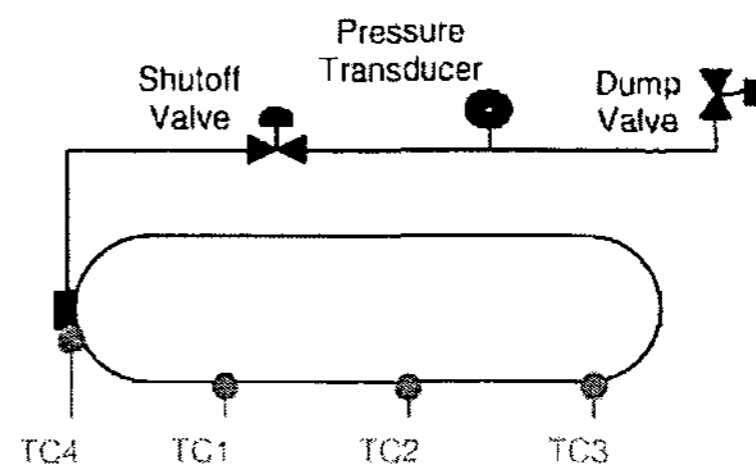


Fig. 7 Schematic diagram of bonfire test



Fig. 8 Valve and PRD after bonfire test

### 2.8 가속응력파열시험

가속응력파열시험은  $65^\circ\text{C}$  온도에서 사용압력의 1.25배(438bar)압력으로 1000시간동안 유지하고 그 후 내압파열시험을 실시하였다.

시험결과 932.8bar에서 파열이 일어났으며, 최소 파열압력의 75%를 초과하였다. Fig. 9는 가속응력파열시험(ASR) 후 용기의 모습을 보여주고 있다.



Fig. 9 Container after ASR test

### 2.9 충격시험

충격시험을 위해 기체수소를 350bar로 가압하고 7.62mm 구경의 소총을 이용하여 탄환을 관통시켰다. 용기의 실린더 부분은 탄환의 충격에 대략 45°각도로 위치했고 탄환은 반대편 벽면을 관통하였다. 수소기체는 용기의 파열이나 파편 없이 배기되었다. 탄환 입구의 지름은 약 15mm로 나타났다. Fig. 10은 충격시험 후 용기의 모습이다.

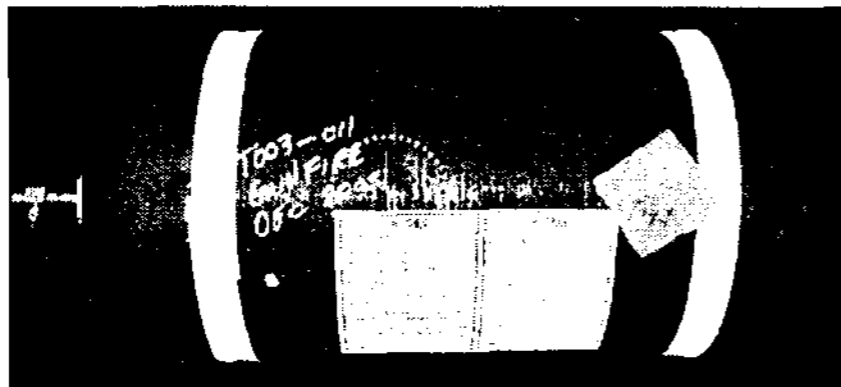


Fig. 10 Container after gunfire test

### 2.10 투과시험

투과시험을 위해 밸브피팅을 허용 토크의 두 배로 조이고, 용기에 기체수소를 350bar로 가압하여 기밀이 유지되는 577 l의 챔버에 삽입하였다. 챔버에서 주기적으로 내부가스 샘플을 채취하여 열전도 검침기를 갖춘 Agilent Model 5880 Series II 가스 크로마토그래피 장비로 가스투과량을 분석하였다. 충분한 시간동안 투과율을 측정된 결과를 표 2에 정리하였다.

Table 2 Permeation test results

Elapsed Time (hours)	H <sub>2</sub> Concentration (ppmv)	Interval Permeation (cc/hr/l)	Overall Permeation (cc/hr/l)
0	190	initial	initial
24	1850	0.53	0.53
52	3580	0.47	0.50
294	14400	0.34	0.37
391	19200	0.35	0.37
724	29500	0.27	0.31

724시간 이후에 측정된 투과율은 허용 투과율 1.0cc/hr/l 보다 작았고 기준의 요구조건을 만족하였다.

### 2.11 기체수소반복가압시험

압축기체수소를 이용하여 20bar에서 350bar까지 반복가압을 실시하였다. 각각의 사이클에서 충전시간은 5분 이내에 수행되었고, 충전과 배기 시간은 1시간을 넘지 않았으며 통상 18분 정도에 이루어졌다. 1000회의 반복가압 후에 시험은 종

료되었고 용기는 기밀시험을 실시하였다. 또한 용기는 분해하여 라이너 및 보스부의 피로 균열에 의한 손상 여부를 확인한 결과 어떤 누출과 재료의 저하도 없었다. 기체수소반복가압시험 동안 입구 금속 보스의 평균 최저온도와 최고 온도는 각각 2°C와 25°C 이었다. Fig. 11은 압력과 온도의 시간이력을 보여주고 있다.

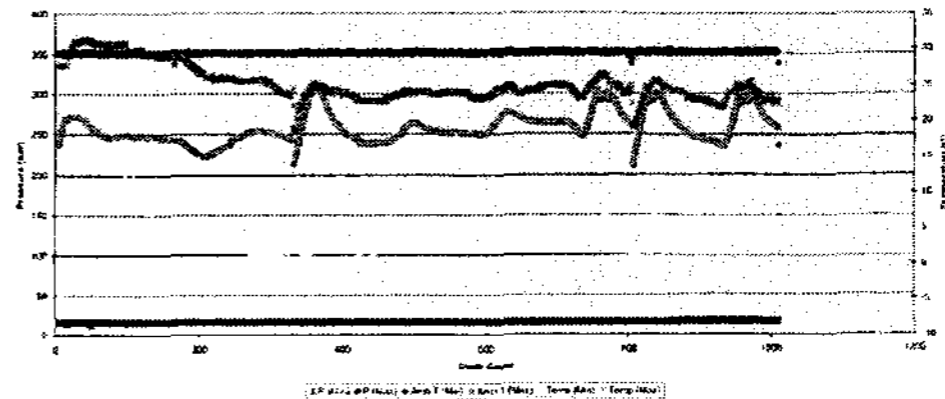


Fig. 11 Pressure and temperature data

## 3. 결론

가스차단 특성이 30%이상 향상된 PE-Clay 나노 복합재료 라이너를 개발하여 고압용기에 적용함으로써 라이너 두께를 감소 시켰으며, 금속재 End Nozzle과 라이너와의 접촉 기술을 개발하여 Leak Free 라이너를 개발하였고, 이를 바탕으로 내구수명이 15년 이상인 연료전지 자동차용 초경량 고압 수소기체 저장 용기를 개발하였다. 또한 국제 규격인 NGV2-2000 기준에 따라 자체 시험평가를 하여 설계 기준을 만족함을 확인하였고, 이를 토대로 해외 공인 검사기관에서 시험평가를 수행하여 NGV2-2000 인증을 획득함으로써 개발된 제품의 안전성 및 유효성을 입증하였다.

## 후기

본 연구는 산업자원부 신·재생에너지기술개발 사업(과제번호 2006-N-HY12-P-03-5-060)의 일환으로 수행되었습니다.

## References

- [1] B. D. James, G. N. Baum, F. D. Lomax, C. E. Thomas, and I. Kuhn, "Comparison of Onboard Hydrogen Storage for Fuel Cell Vehles," Task 4.2 Final Report under Subcontract 47-2-R31148, U.S. DO 1996.
- [2] 이중희, "CNG 차량용 복합소재 연료장치 개발", 산업기술개발사업 최종보고서, 산업자원부, 2003.
- [3] "Basic requirements for compressed NGV fuel containers", ANSI/CSA, NGV2-2000.
- [4] "Gaseous hydrogen and hydrogen blends - Land vehicle fuel tanks", ISO /DIS 15869.2.