



고압 수소 환경에서의 역학적 특성 평가

이 해 무 | 한국표준과학연구원 재료측정표준센터, 책임연구원 | e-mail : hmlee@kriss.re.kr

백 운 봉 | 한국표준과학연구원 재료측정표준센터, 선임연구원 | e-mail : ubbaek@kriss.re.kr

남 승 훈 | 한국표준과학연구원 재료측정표준센터, 책임연구원 | e-mail : shnahm@kriss.re.kr

고압 수소 시스템의 설계나 건전성 평가를 하려면 그 재료에 대한 수소 환경에서의 역학적 특성을 알고 있어야 한다. 이 글에서는 고압 수소 환경에서 재료의 역학적 특성 평가 방법에 대해 소개하고자 한다.

수소환경취화

수소는 재료에 침투하여 그 재료의 역학적 특성을 크게 저하시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 수소를 안전하고 효율적으로 생산/수송/저장/사용하려면 이를 위해 운용되는 설비나 부품의 안전성과 신뢰성 확보가 선결되어야 하며, 이를 위해서는 수소환경에서의 역학 특성을 파악하고 있어야 한다. 외국의 경우에는 액체수소를 연료로 사용하는 로켓 발사 계획에 의해 이와 관련된 많은 연구가 진행되었으며, 최근에는 연료전자자동차 개발과 맞물려 연구가 더욱 활발히 진행되고 있으나, 우리나라는 전자와 관련된 경험이 전혀 없기 때문에 현재의 연구 수준은 외국에 비하여 아직 많이 못 미친다.

수소가 재료의 역학적 특성을 크게 저하시키는, 소위 수소취화(Hydrogen Embrittlement)가 발견된 것은 20세기 초 수소와 금속조직 내의 탄화물이 화학 반응하여 메탄 기포가 금속 조직 내에 발생하는 수소침식(Hydrogen Attack)으로 불리는 수소반응취화(Hydrogen Reaction Embrittlement)였다. 수소반응취화는 금속과 반응하여 수소화물을 만드는 경우도 포함된다.

수소와 화학 반응하지 않아도 금속에 고용되어 역학적 특성을 해치는 수소취화는 제2차 세계대전 중의

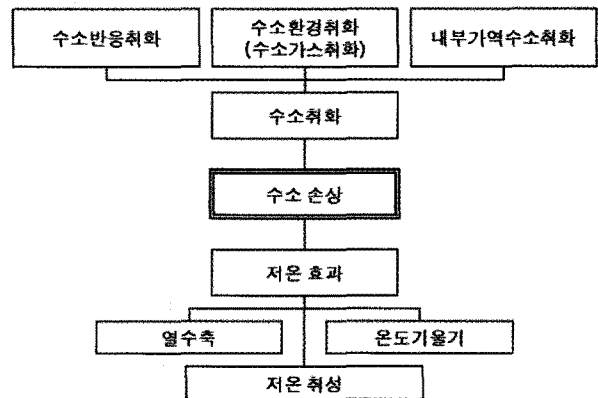


그림 1 수소손상 분류

용접선 파손이 유명하며 지연과피 연구로서 추진되었지만, 이 수소취화는 고용된 수소가 제거되면 역학적 특성이 회복되는 가역성이 있어 내부가역수소취화(Internal Hydrogen Embrittlement)로 불린다.

또한 수소 가스에 의한 취화인 수소환경취화(Environmental Hydrogen Embrittlement)는 최근에는 수소가스취화(Hydrogen Gas Embrittlement)로도 불리는 현상이 있는데 이것은 종래 큰 문제라고 생각하지 않았다. 그러나 NASA에 의한 액체수소 연료 로켓 개발 시 고압 수소의 축압기에 대한 파괴 사례가 인지되어, 항공 우주 재료를 중심으로 최고 약 103MPa

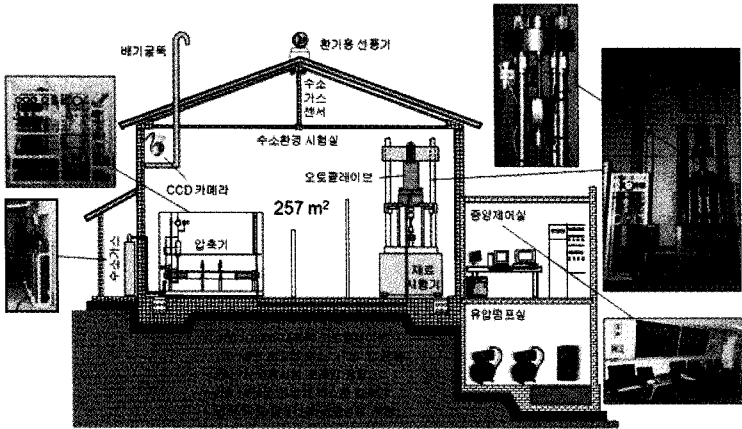


그림 2 고압 수소 가스 환경에서의 역학특성 측정 시스템

까지의 수소압 하에서 재료 연구를 하게 되었고, 미국 Sandia 국립연구소에서는 최고 약 207MPa 수소압까지 시험을 행하였는데, 이러한 미국에서의 재료 연구가 오늘날의 고압 수소 저장과 관련된 재료 기술의 기반이 되었다.

그 외에도 액체수소의 비등점이 -253°C 이므로 이를 연료로 하는 우주 로켓이나 액체수소 자동차의 경우에는 수소 자체에 의한 영향 이외에도 극저온이라는 환경으로부터 나타날 수 있는 여러 영향에 대해서도 그 대책이 강구되어야 한다.

여기에서는 이와 같은 여러 수소 손상 중에서도 수소환경취화에 국한하여 언급하고자 한다.

고압 수소 설비를 이용한 수소환경취화 평가

일반적으로 고압 수소 환경일 경우 탄성 근처에서의 역학적 특성은 수소의 유무에 따라 크게 변화하지 않는 반면에 변형 특성(연성), 파괴인성, 피로균열진전 특성 등은 수소 압력이 증가하면 특성이 저하되는 경향이 있다. 그렇지만, 많은 연구자가 지적하였듯이, 여러 가지 수소 환경에서의 재료의 역학적 특성은 서로 단순 비교하기 힘들데, 그 이유는 재료의 성분, 시

험 속도, 시험 전 수소 환경에서 유지된 시간, 수소 충전 방법, 수소의 압력 및 순도 등에 따라 시험 결과가 큰 영향을 받기 때문이다.

그런데 그동안 전기화학적 방법으로 재료에 수소를 충전하여 취화재를 모사하고, 이들 모사재에 대한 역학적 시험을 통하여 수소취화 정도를 평가하는 방법이 많이 사용되어 왔다. 그러나 전기화학적 모사재와 실제 수소 가스 환경에 노출된 재료가 나타내는 손상 거동에 있어서의 차이가 확인됨에 따라, 실제 사용 조건과 동일한 조건

인 수소 가스 환경에서 역학적 특성을 평가하고자 하는 시도가 신에너지 관련 선진국들을 중심으로 크게 확대되고 있다. 그동안 100MPa 이상의 초고압 수소 환경에서 역학적 특성 평가가 가능한 국가는 미국, 일본, 영국 등 3개국에 머물렀다. 최근에 우리나라에서도 이러한 초고압 수소 환경 하에서 수소 수송용 배관 및 저장 용기 등 수소 가스와 직접 접촉하는 재료의 신뢰성을 측정할 수 있는 시스템(그림 2)이 한국표준과학연구원에서 개발되었다.

본 시스템은 5중 안전장치로 설계된 방폭 건물에 설치되어 있으며, 가스를 230MPa로 승압할 수 있는 압축기와 120MPa 가스 압력에서 재료의 인장 특성, 피로 특성, 파괴인성 등을 측정할 수 있도록 분위기를 조성해 주는 오토클레이브, 고압가스를 분배하는 가스 분배기, 고압가스를 제어하는 제어시스템 그리고 시험편에 실제로 힘을 가해주는 만능재료시험기로 구성되어 있다.

이 시스템을 이용한 인장시험 절차는 다음과 같다.

- 1) 오토클레이브 내에 시험편을 장착한다.
- 2) 오토클레이브를 밀폐한다.
- 3) 진공펌프를 이용하여 오토클레이브 내를 진공 상태로 만든다.

- 4) 시험용 가스를 장입한다.
- 5) 시험용 가스를 배출하고 진공펌프를 이용하여 오토클레이브 내를 진공상태로 만든다.
- 6) 4번과 5번을 7회 반복한다.
- 7) 시험용 가스를 채우고 원하는 압력으로 압축한다.
- 8) 압력 상태를 관찰하면서 30분 이상 유지한다.
- 9) 재료시험기를 이용하여 인장시험을 한다.
- 10) 시험이 끝나면 시험용 가스를 방출한다.
- 11) 진공펌프를 이용하여 오토클레이브 내를 진공상태로 만든다.
- 12) 질소 가스로 오토클레이브 내부를 채운다.(피지과정)
- 13) 11번과 12번을 3회 반복한다.
- 14) 진공을 뺀 후 공기로 내부를 채운다.
- 15) 오토클레이브를 열고 파단된 시험편을 꺼낸다.

그림 3은 이와 같은 절차에 따라 SA 372를 압력 35MPa의 Ar 및 H₂ 가스 분위기에서 $4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 의 변형률 속도로 인장시험하여 얻은 응력-변형률 곡선을 나

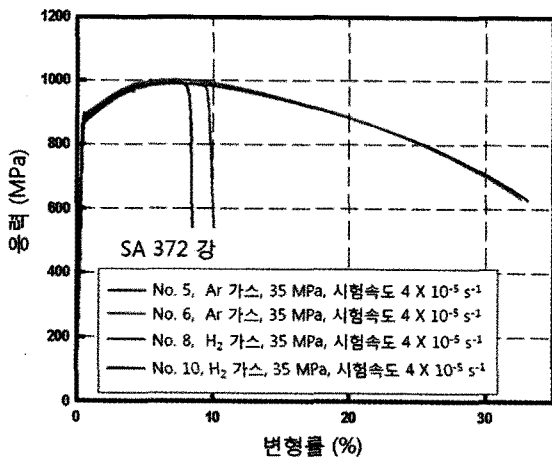


그림 3 SA 372의 Ar 및 H₂ 가스 분위기에서의 인장곡선 (압력 : 35MPa, 변형률 속도 : $4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)

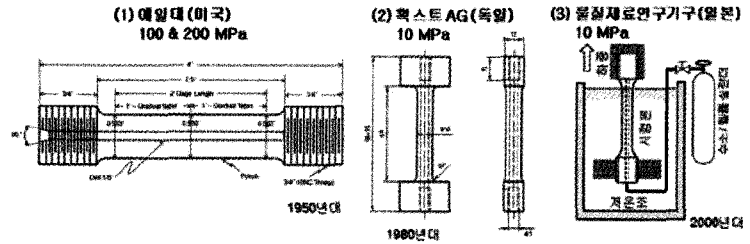


그림 4 중공 시험편을 이용한 인장시험법

타낸 것이다. 수소의 존재가 항복강도나 인장강도에는 큰 영향을 미치지 않았으나 파단연신율에는 큰 변화를 주었다.

중공 시험편을 이용한 수소환경취화 평가

앞에서 설명한 바와 같이 고압 수소 가스가 재료의 역학적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해서는 고압 수소 가스 분위기에서 시험할 수 있는 시험기가 필요하다. 그렇지만 이러한 시험기는 그 자체가 상당히 고가일 뿐만 아니라, 시험 중 발생될 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 인장시험에서 통상적으로 사용되는 봉 모양(棒形)의 시험편에 축 방향, 즉 힘을 가하는 방향으로 구멍(중공; 中空)을 만들어 이를 고압 수소 가스로 채운 뒤 인장시험 함으로써 재료가 수소 가스 환경에서 나타내는 인장 특성을 간이로 측정하는 방법이 제안(그림 4)된 바 있다.

우리나라에서는 기존에 사용되던 CNG (Compressed Natural Gas: 압축천연가스)에 수소를 혼합시킨 HCNG(또는 H₂CNG라고도 함)를 내연기관이나 가정용 연료로 사용하고자 시도하고 있는데, 기존 CNG 저장용기의 HCNG 환경에서의 사용 가능 여

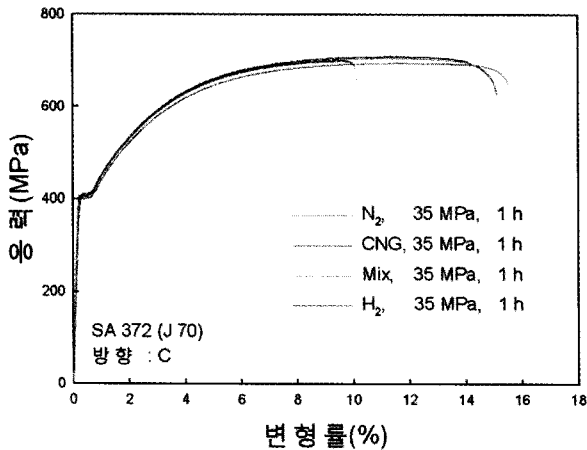


그림 5 SA 372 (J 70)의 인장곡선

부를 검토하는 데 이 중공 시험편(Hollow Specimen)을 이용한 인장시험법을 적용한 바 있다.

그림 5는 그 결과의 일례로서, 100% N₂, 100% CNG, 30% H₂ + 70% CNG 그리고 100% H₂의 분위기에서 SA 372에 대하여 얻은 중공 시험편 인장시험 결과를 나타낸 것으로, 강도 측면에서는 분위기 가스에 따른 영향은 없으며 연성을 나타내는 척도인 과단연신율만 100% H₂의 경우에 뚜렷이 감소하였다.

이와 같이 중공 시험편을 이용한 인장 특성 측정법은 고압 수소 가스 환경에서의 역학특성 측정시스템의 오토클레이브 내에서 중실(中實) 시험편을 시험하

는 방법과 비교했을 때, 사용 수소 양이 적어 비교적 간단하고 손쉽게 시험할 수 있기 때문에 수소에 대한 재료의 민감성 판별을 위한 선별검사(Screening Test)로서 매우 유용할 뿐만 아니라, 향후 일축 피로 시험에의 적용도 고려해 볼만하다고 생각된다.

수소경제사회를 준비하려면

언젠가가 될지는 모르지만 수소경제사회가 도래하리라는 것은 누구나 공감하는 부분이며, 수소가 널리 이롭게 이용되기 위해서는 안전 확보가 반드시 선행되어야 한다. 미국이나 일본은 우리와 달리 로켓 발사를 위해 수소를 이용했던 경험이 있으며, 이 때 그들은 사고의 아픈 경험도 함께 겪었다. 그들은 그 기억을 잊지 않을 뿐 아니라 아픈 경험을 되풀이 하지 않으려고 지금도 수소와 관련하여 안전에 대한 많은 투자와 노력을 기울이고 있다. 그렇다면 과연 우리나라에서는 이들과 어떤 사전에 무엇을 준비하고 있을까? 수소취화에 대한 국제적 전문가인 일본의 어느 원로 과학자가 세미나 시 보여주었던 글귀는 우리에게 시사하는 바가 자못 크다.

“Don't learn safety by accident !”



기계 용어해설

잡음여유(雜音餘裕: Noise Margin)

디지털 회로에서 잡음이 어느 정도 커졌을 때에 오작동하는 것을 방지하기 위해 출력측의 전압과 압력측의 전압 사이에 남겨둔 여유.

부가가치통신망(附加價值通信網: Value Added Network) VAN으로 약기. 컴퓨터 이송기술과 전기통신 이용 기술을 조합한 새로운 데이터 통신망.

브라인 냉각기(Brine Cooler)

냉장고나 제빙장치에서 냉매의 팽창에 의하여 먼저 브라인을 냉각시킨 후 그것을 순환시켜 냉각시키는 기계 즉, 브라인에 의한 냉각기.

진공식 조기점화장치(Vacuum Zdvancer)

가솔린 엔진에서 흡기 매니폴드의 진공을 받는 벨로즈의 작용으로 배전기 바깥쪽을 돌려 조기점화를 시키는 것.