



CNG 저장용기 재료의 수소취성에 관한 연구

†한정옥 · 이영철 · 이증성 · 채정민 · 홍성호

한국가스공사 연구개발원

(2011년 3월 1일 접수, 2011년 4월 26일 수정, 2011년 4월 26일 채택)

A Study of Hydrogen Embrittlement on a Material of CNG Storage Tank

†JO Han · YC Lee · JS Lee · JM Chae · SH Hong

R&D Division of Korea Gas Corporation

(Received March 1, 2011; Revised April 26, 2011; Accepted April 26, 2011)

요 약

CNG 저장용기 재료인 SA-372 강에 대해 수소취화 영향을 조사하기 위한 시험을 수행하였으며 대기조건과 불활성 가스인 아르곤 그리고 CNG, HCNG 및 수소가스에 대해 35 MPa로 가압된 가스분위기에서 인장시험이 이루어졌다. 또한 인장시험 속도는 4×10^{-4} /s와 4×10^{-5} /s로 각각 설정하였다. 분위기 가스를 고압으로 유지한 상태에서 시험하기 위해 가압형 오토크레이버가 장착된 인장시험기를 사용하였다.

시험 결과 불활성 가스와 CNG 분위기에서는 대기조건의 인장강도, 연신률 및 단면수축률과 거의 유사한 특성을 보였으며 인장속도의 변화에 대해서도 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 그러나 30% 수소가 혼합된 수소혼합 가스와 100% 수소 조건에서 인장강도는 큰 차이를 나타나지 않았지만 연신율과 단면 수축률에서는 눈에 띄는 변화가 있었다. 이로부터 수소가스의 취화효과는 수소가 포함된 조건에서 확인할 수 있었으며 수소농도가 높을수록 연신율과 단면수축률 변화가 크게 나타났다. 또한 인장 속도가 느릴수록 수소취화가 더 많이 나타나는 것으로 확인되었다.

Abstract - A set of test was conducted on a SA-372 steel for CNG storage tank to study the effect of hydrogen embrittlement. Tensile tests were carried out several conditions such as CNG, HCNG and H₂ gas environment including air and Ar under the 35 MPa. Also, the test speed was set at 4×10^{-4} /s and 4×10^{-5} /s respectively. To maintain the high pressure for environmental gas during test process, we chose MTS which was installed autoclave.

Test results showed that tensile stress, elongation rate and cross sectional contraction under Ar and CNG charging condition were similar to that of reference of air. And there was little bit change with test speed variations. However, hydrogen added conditions such as HCNG and H₂ were revealed noticeable change in elongation rate and cross sectional contraction. Tensile stress was still uniform for all conditions. From the results, the effect of hydrogen embrittlement was confirmed on the hydrogen enriched conditions. Also its effect was showed more strong with much hydrogen concentration and slower test speed.

Key words : hydrogen, embrittlement, CNG, storage tank, HCNG, tensile test, autoclave, tensile stress

†주저자:johan@kogas.or.kr

I. 서론

지난 10년 동안 국내의 경우 천연가스는 수송연료로 시내버스에 적용되어 대부분 압축천연가스(CNG, compressed natural gas) 버스로 운행되고 있다. 이러한 배경은 천연가스의 청정성으로 배출가스를 획기적으로 저감시키는 효과에 기인된 것이다. 그러나 자동차 배출기준이 점차 강화되고 있으며 향후 3~4년 이후에는 EURO 6 기준[1]을 만족시켜야 할 것으로 예상되며 기존 방식으로는 어려움이 예상된다. 따라서 천연가스에 수소를 혼합한 수소 혼합가스에 대한 관심이 높아지고 있으며 이를 차량 연료로 적용할 경우 배출가스 기준을 만족할 수 있는 것으로 알려져 있다[2]. 수소를 CNG에 30% 혼합한 경우(30% HCNG, hydrogen mixed compressed natural gas) 질소산화물은 기존 CNG에 비해 80% 까지 저감할 수 있는 것으로 알려지고 있으며 HC 및 CO의 배출도 감소하는 효과가 있다[3]. 또한 CO2 배출 특성도 연료조성에서 C/H 비율이 감소함에 따라 CNG 대비 11% 정도 감소효과가 있어 차세대 CNG의 대체 연료로 대두되고 있다.

한편 수소혼합가스 저장 용기에 대한 규격은 현재 국제적으로 기준설정 연구가 진행중이며 제한된 자료에 의존하고 있다. 국제규격인 ISO 11114-4에 의하면 수소혼합가스 저장을 위해 저장용기는 인장강도가 950 MPa 미만일 경우 호환하여 사용할 수 있다고 제시하고 있다[4]. 이는 고강도 강일수록 인성이 감소하게 되는데 수소 취성 발생시 재료의 인성을 더욱 악화시킴으로 위험이 가중되기 때문으로 판단된다. 그러나 이를 초과할 경우 여러 가지 평가를 거쳐 사용 여부를 판단해야 하는 것으로 제안하였다.

본 논문에서는 HCNG 연료 공급시 기존 CNG 부품의 공용여부를 판단하기 위해 CNG 저장용기에 대한 수소 취화 특성을 조사하였다. 이를 위해 불활성 가스와 CNG 및 수소가 포함된 여러 종류의 분위기 가스 조건에서 CNG 저장용기 재료의 수소취화 영향을 시험을 통해 조사하였다. 이 결과는 향후 CNG 저장용기를 수소혼합연료의 저장용기로 사용할 수 있는지 여부를 검토하기 위한 자료로 활용할 수 있다.

II. 시험장치 및 방법

2.1. 시험장치

(1) 수소공급장치

수소를 포함한 분위기 가스를 인장시험기에 공급하기 위해 가스 보관실을 두고 압축기를 통해 고압으로 압축된 가스를 시험기에 설치된 오토클레이버

(autoclave)에 공급하도록 되어있다. 설정된 압력의 고압가스 분위기 속에서 재료물성측정시험이 이루어진다.

(2) 인장시험장치

실시간으로 고압가스 환경에서 재료 물성 측정을 위해 한국표준과학연구원의 장비를 이용하였다. 이 장치는 MTS 810 모델에 컬럼을 확장하여 오토클레이버가 들어갈 수 있도록 고안된 것이다. 고압수소 분위기에서 재료 물성 측정을 위해 오토클레이버 내부의 압력에 의해 푸쉬/풀 로드가 밀려나기 때문에 이를 보완하기 위해 Fig. 1에서 보는 바와 같이 가스 공급로가 두 곳에 마련되어 있다.

그림의 channel 1을 통하여 오토클레이버 내부로 분위기 가스를 공급한다. 시험편에 인장력을 가하기 위해 직경 25.5 mm SUS 316 L 강으로 제작된 푸쉬/풀 로드가 장착되어 있으며 오토클레이버 내부압력이 상승함에 따라 시험편에 초기 하중이 가해지게 되며, 이를 상쇄하기 위하여 channel 2를 통하여 동일 압력의 가스를 공급하여 직경 36 mm축으로 보내 하부에서 밀도록 설계 되었다. 이때 압력이 상승함에 따라 가스의 누출을 방지하기 위하여 장착된 seal 1과

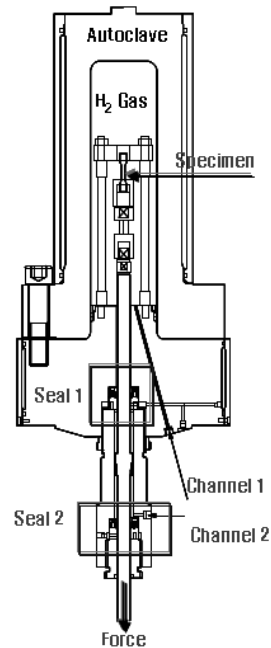


Fig. 1. Schematic diagram of installed test specimen in autoclave.

seal 2가 푸쉬/풀 로드 에 강하게 밀착되어 그 마찰 저항이 높도록 설계 되었다.

(3) 시험조건

1) 시험편

시험재료는 CNG 저장용기용 재료인 SA-372 재료를 대상으로 하였으며 시험편 채취 방향은 제품의 반경방향을 택하였다. SA-372강의 화학성분 범위는 Table 1과 같다.

시험편은 표면에서 지속적으로 분위기 가스와 접촉이 이루어질 수 있는 Fig. 2의 중실형 시험편을 가공하여 사용하였다.

2) 시험조건

인장하중 속도는 변형률이 4% 이하까지는 변형률

Table 1. Chemical components of SA-372 steel(%)

성분	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo
Max	0.50	1.05	0.35	0.025	0.025	1.15	0.25
Min	0.35	0.75	0.15	-	-	0.80	0.15

Table 2. Test conditions

구 분	내 용
시험재료	SA-372(CNG 고압용기용)
분위기 가스	Air, Ar, CNG, 30% HCNG, H2
인장하중 속도	$4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 0.012 mm/s
	$4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, 0.0012 mm/s
시험온도	12 °C
분위기가스 압력	35 MPa

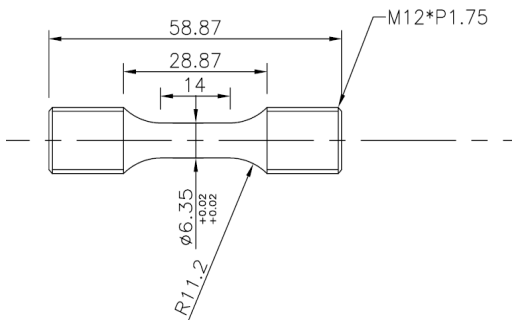


Fig. 2. Configuration of test specimen.

제어로 시험을 하였으며 이후에는 변위제어로 전환하여 시험을 수행하였다. 분위기 가스는 공기(Air), 아르곤(Ar), 천연가스(CNG), 30% 수소+70% CNG (30% HCNG) 및 수소(H2) 조건이며 인장하중 속도는 Table 2와 같다. 분위기 가스 압력은 CNG 저장용기 압력이 25 MPa인 점을 고려하여 1.4배의 압력 조건인 35 MPa 조건에서 수소취화 영향을 조사하였다.

2.2. 인장시험 방법

- (1) 오토크레이버 내에 시험편을 장착한다.
- (2) 오토크레이버 뚜껑을 닫는다.
- (3) 진공펌프를 이용하여 오토크레이버 내에 진공상태를 만든다.
- (4) 시험용 가스를 장입 한다.
- (5) 시험용 가스를 배출하고 진공펌프를 이용하여 오토크레이버 내에 진공상태를 만든다.
- (6) 4번과 5번을 7회 반복한다.
- (7) 시험용 가스를 원하는 압력(35 MPa)으로 채운다.
- (8) 압력상태를 관찰하며 30분이상 유지한다.
- (9) 재료시험기를 이용하여 인장시험을 한다.
- (10) 시험이 끝나면 시험용 가스를 방출한다.
- (11) 진공펌프를 이용하여 오토크레이버 내에 진공상태를 만든다.
- (12) 질소가스로 오토크레이버 내부를 채운다.
- (13) 11번과 12번을 3회 반복한다.
- (14) 공기로 내부를 채운다.
- (15) 오토크레이버를 열고 시험편을 꺼낸다.

III. 시험결과

Fig. 3은 Ar 가스분위기에서 시험결과를 인장 초기부분(a)과 전체부분(b)으로 나누어 응력-변형률 선도를 나타내었다. 이 결과를 대기중의 결과와 비교할 때 응력 변형률 선도의 궤적은 대기중의 결과와 매우 유사한 결과를 보였다. 또한 인장강도는 0.5% 이내 그리고 단면 수축률 특성은 2% 이내의 차이를 보였다. 그림에서 0.2%에서 출발한 직선은 항복강도를 결정하기 위한 것으로 탄성 기울기와 같은 기울기로 소성영역에서 만나는 점을 구하기 위한 것이다.

Fig. 4는 압력 35 MPa, 100% CNG 분위기에서 변형률 속도 차이에 따른 인장물성의 변화를 보기 위하여 시험 결과를 비교한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 변형률 속도 차이에 따른 인장특성의 변화는 거의 없었다. 즉 100 % CNG 분위기에서는 인장 속도의 차이가 인장물성에 영향을 미치지 못한 것으로 판단된다.

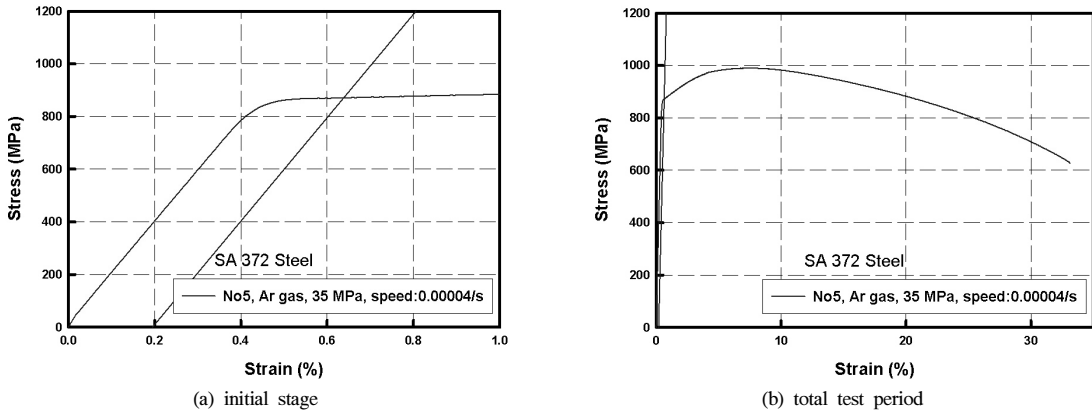


Fig. 3. Test results of stress and strain curve for (a) initial stage and (b) total test period at 35 MPa, Ar, 4×10^{-5} /s.

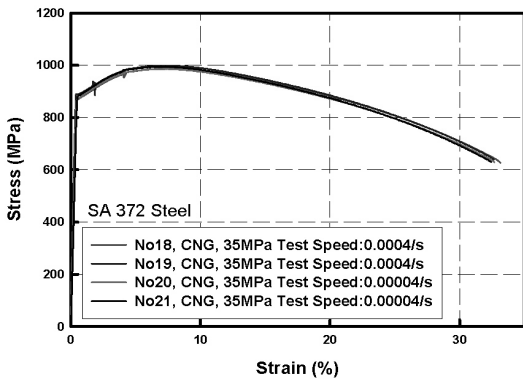


Fig. 4. Test results of stress and strain curve on two test speed conditions at 35 MPa, CNG.

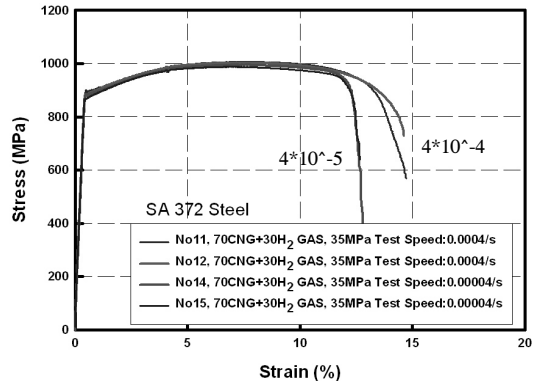


Fig. 6. Test results of stress and strain curve on two test speed conditions at 35 MPa, 30% HCNG

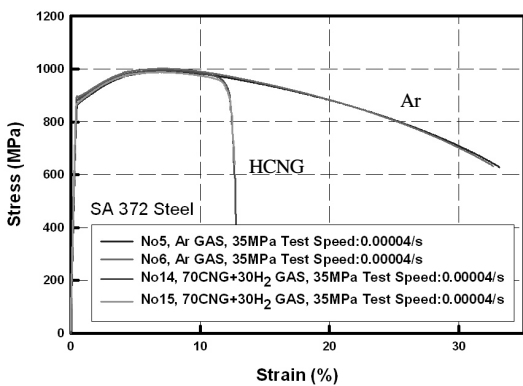


Fig. 5. Test results of stress and strain curve on two test gas conditions at 35 MPa, 4×10^{-5} /s.

Fig. 5는 30% HCNG 분위기에서의 SA-372강의 수소취화를 파악하기 위하여 인장시험 결과를 아르곤 가스 분위기에서의 결과와 비교한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 30% HCNG 분위기에서의 연신율이 아르곤가스 분위기에서의 연신율 보다 더 짧게 나타났다, 이 결과로부터 SA-372강의 경우 수소혼합가스 분위기에서 수소 취화가 발생한다고 판단된다.

Fig. 6은 30% HCNG 분위기에서 인장 속도에 따른 인장물성의 영향을 보여주고 있다. 그림 에서 보는 바와 같이 인장 속도가 느린 경우(4×10^{-5} /s)가 빠른 경우(4×10^{-4} /s)보다 연신율이 더 짧게 나타남을 알 수 있다.

변형률 속도가 느릴수록 시험시간이 길어지고, 시험시간이 길수록 수소가스와 접촉하는 시간이 길어짐에 따라 수소취화가 더 많이 일어난 것으로 판단

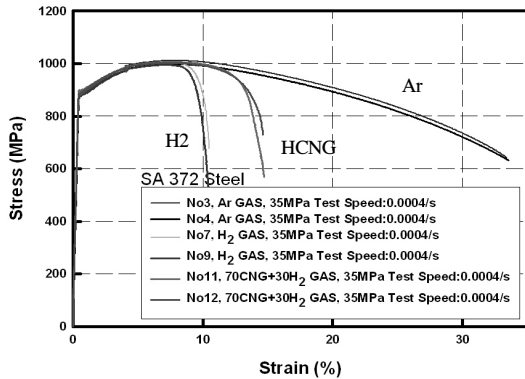


Fig. 7. Comparison of stress strain curves on the three tested gas conditions at 35 MPa, 4×10^{-4} /s.

Table 3. Test results

Test gas	Test speed	EM (GPa)	UTS (MPa)	El (%)	Re (%)
Air	4×10^{-4}	204	1010	33.3	61.4
Ar	4×10^{-4}	197	1005	33.7	62.7
	4×10^{-5}	202	996	33.5	63.1
CNG	4×10^{-4}	207	993	33.4	63.2
	4×10^{-5}	202	990	32.3	62.4
70% CNG + 30% H ₂	4×10^{-4}	202	1005	18.5	20.2
	4×10^{-5}	207	990	18.0	21.1
H ₂	4×10^{-4}	197	999	17.2	14.8
	4×10^{-5}	210	991	15.1	14.7

EM: Elastic Modulus

El: Elongation(after fracture),GL:12 mm

Re: Reduction of area

된다.

Fig. 7은 동일한 압력(35 MPa)과 동일한 인장 속도 (4×10^{-4} /s)에서 각 가스별 응력-변형률 선도를 나타낸 것이다. 시험결과를 비교해 보면, 100 % 수소가스 분위기에서의 연신율이 가장 짧게 나타났고, 30% HCNG 분위기에서의 연신율이 두 번째로 짧고, 아르곤가스 분위기에서의 연신율이 가장 길게 나타났다. 이 결과로부터 수소농도가 클수록 연신률이 작아짐을 확인할 수 있다.

이밖에 측정된 인장물성을 Table 3에 정리 하였다. 표에서 보는바와 같이 전체 시험조건에서 탄성

계수와 인장강도의 변화는 크게 일으키지 않는 것으로 나타났다. 그러나 30% HCNG 및 수소 분위기하에서 연신율과 단면수축률은 상당량 감소되어 수소취화 영향이 나타남을 확인할 수 있다.

이상의 시험결과로부터 CNG 저장용기를 수소혼합 저장용기에 사용할 수 있는지에 대한 일차적인 평가는 ISO에 제시된 기준과 비교할 때 기준 인장강도인 950 MPa을 초과하므로 사용하기는 어려운 것으로 보인다. 그러나 향후 추가적인 시험을 통하여 사용 적합성에 대한 평가를 시도할 필요가 있다.

IV. 결론 및 고찰

SA-372 CNG 압력용기용 강에 대한 수소취화 영향을 조사하기 위하여 35 MPa 압력조건에서 공기, 아르곤가스, 수소혼합가스, CNG 및 H₂ 가스에서 두 가지 변형률 속도(4×10^{-4} /s, 4×10^{-5} /s)로 인장시험을 수행하였으며, 시험결과를 정리하면 다음과 같다.

(1) 30% HCNG와 H₂ 분위기에서 SA-372강의 탄성계수와 인장강도는 대기 중에서의 인장물성과 유사하지만 연신율과 단면수축률은 상당한 감소를 보여주고 있다. 따라서 수소가 포함된 분위기 조건에서는 수소취화의 영향이 있는 것으로 판단된다.

(2) Ar, 30% HCNG, H₂의 3가지 가스 분위기 시험결과 연신율은 수소농도가 클수록 작게 나타났으며 수소농도에 따른 수소취화 영향이 있음을 알 수 있다.

(3) 수소가 포함된 HCNG 및 H₂ 조건에서 인장속도 변화에 대한 시험결과 속도를 느리게 할수록 연신율과 단면수축률이 감소하는 것으로 나타났다.

(4) 시험에 사용된 SA-372 재료는 가스분위기 조건과 관계없이 인장강도는 1,000 MPa 내외로 균일하게 측정되었으며 HCNG 저장용기로 사용하기 위해서는 추가적인 검증이 필요하다.

감사의 글

본 연구는 환경부 무저공해자동차사업단의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] European emission standards, "EURO 6 standards for lorries and buses", Wikipedia, the free encyclopedia
- [2] 김창기, 이선엽, "천연가스 수소 혼합연료 엔진기술 동향", 오토저널, 제32권 제7호, 22~28, (2010)

- [3] Kirk Collier, "Prospect of Technology and Market of Natural Gas Vehicle", 2007 Symposium on Low Emission Vehicles in Korea, (2007)
- [4] Brian Somerday, David Farese and Jay Keller,

"Hydrogen Effects on materials for CNG/H₂ Blends", International hydrogen Fuel and Pressure Vessel Forum 2010