

부피 분석법을 이용한 고무 소재의 수소 기체 장입량 및 확산도 측정 기술 개발

이지훈^{1,2} · 정재갑² · 백운봉² · 정기수^{3,†}

¹과학기술연합대학원대학교 한국표준과학연구원 측정과학전공, ²한국표준과학연구원 수소에너지소재연구팀, ³경상국립대학교 자연과학대학 물리학과

Development of Measurement Technology for Uptake and Diffusivity of Hydrogen gas in Rubber Materials using Volumetric Analysis

JI HUN LEE^{1,2}, JAE KAP JUNG², UN BONG BAEK², KI SOO CHUNG^{3,†}

¹Department of Measurement Science, Korea Research Institute of Standards and Science, University of Science and Technology, 217 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34113, Korea

²Hydrogen Energy Materials Research Center, Korea Research Institute of Standards and Science, 267 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34113, Korea

³Department of Physics and Research Institute of Natural Science, Gyeongsang National University, 501 Jinju-daero, Jinju 52828, Korea

†Corresponding author :
chungks@gnu.ac.kr

Received 5 January, 2022
Revised 19 January, 2022
Accepted 27 January, 2022

Abstract >> We developed a technology that can measure the hydrogen uptake and diffusivity of rubber materials by using the volumetric analysis method and diffusivity analysis program through the measurement of the water level in the graduated cylinder. In this method, hydrogen gas is charged at a certain pressure for a certain period of time for a rubber material exposed to a high-pressure hydrogen gas environment, and then the pressure is reduced to measure the change in the water level in the graduated cylinder in real time, and based on the measured value, it is a technology that can evaluate hydrogen uptake and diffusivity using diffusivity analysis program. Using this method, the hydrogen uptake and diffusivity of the NBR material were measured with respect to the change in the type and weight ratio of the filler used to improve the physical properties of the rubber material. In addition, uncertainty analysis was performed on the diffusivity measurement method.

Key words : Rubber(고무), Hydrogen diffusion(수소 확산), Uncertainty(불확도), Volumetric measurement(부피 측정), Graduated cylinder(눈금실린더)

1. 서론

수소는 분자 크기가 작고 가장 가벼운 기체로 빠

르게 확산하는 성질로 인해 물질 속에 쉽게 침투하여 고분자 소재에 블리스터 파괴를 발생시키거나, 탄성이 저하되는 등 물성의 열화를 일으킬 수 있다¹⁻⁴⁾. 또

한 고압에서 흡수된 수소는 압력을 제거하는 과정에서 엘라스토머에 심각하고 광범위한 기계적 파괴를 유발할 수 있다^{5,6)}.

한편 수소스테이션 인프라 설비는 최대 100 MPa까지의 고압 수소를 사용하기 때문에 고무 소재의 심각한 손상으로 가스가 누출되지 않도록 고무 소재에 대한 안전성을 확보해야 한다. 고압 수소 저장용기의 라이너 소재로는 high density polyethylene, 고압 수소 가스 실링 소재로는 acrylonitrile butadiene rubber (NBR), ethylene propylene diene monomer (EPDM), Fluoroelastomer (FKM) 등 다양한 폴리머 소재들이 사용되고 있으므로, 수소 설비의 안전성을 확보하기 위해서는 폴리머 소재의 수소 침투 및 확산 특성과 물성 변화를 평가하는 기술의 개발이 필요하다^{7,8)}.

이러한 기술 개발의 일환으로서 침투한 수소의 정량적인 분석을 위해 thermo desorption system-gas chromatography (GC)를 활용하여 수소 장입량과 확산도를 평가한 연구가 있으며^{9,10)}, 다른 방법으로는 판 형태의 고무 시편을 두 개의 셀 사이에 끼워서 압력차를 구동력으로 수소가 투과하는 것을 이용하여 투과도와 확산도를 얻는 차압법(differential pressure

method)을 통해 고무에서 수소의 투과 특성을 평가할 수 있다¹¹⁾.

본 연구에서는 기존 방법과는 차별화된 방법으로, 수조에 잠긴 눈금실린더와 디지털 카메라를 이용한 수상포집 방법을 개발하였으며, 확산도 분석 프로그램을¹²⁾ 이용하여 고무 내에서 투과특성 중에서 중요한 수소의 장입량과 확산도를 분석하였다. 본 기술을 이용하여 NBR 소재에 일정압력에서 일정 시간 동안 고압 수소를 충전하여 수소 장입량과 확산도를 측정하였으며, 이를 NBR 소재의 조성비와 비교하여 해석하였다. 마지막으로 결론에서는 본 방법의 불확도 요인과 평가 방법을 기술하였다.

2. 수소 장입량 및 확산도 측정

2.1 측정 절차

고무에서는 휘발성 유기화합물 등 여러 종류의 탈기체(outgassing)가 상온에서 방출된다. 이러한 탈기체의 영향을 최소화하고 고무에서 수소 기체만이 방출되게 하여 측정의 정확도를 높이기 위해서는 반드

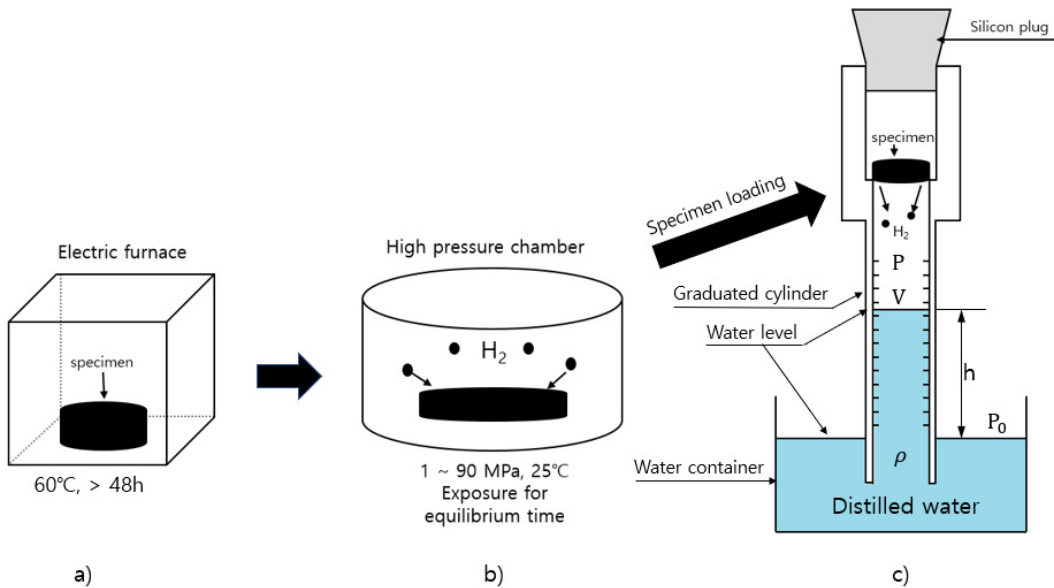


Fig. 1. A procedure for evaluating hydrogen permeation using volumetric measuring system with graduated cylinders

시 열처리가 필요하다. CSA CHMC 2에서는 60°C, 48시간 이상의 열처리를 하도록 권고하고 있다¹³⁾. 이에 따라 고무 소재에서 수소 기체의 장입량 및 확산도 측정 절차는 다음과 같다(Fig. 1).

a) 고무 시편 내부의 탈기체를 방출시키기 위해 전기로(electric furnace)에서 60°C, 48시간 이상 열처리를 진행한다. 열처리 후 고무 질량을 전자저울을 사용하여 하루 동안 측정하여 그 변화가 10 wt·ppm/일 이내가 되었음을 확인한다.

b) 열처리가 완료된 고무를 고압 수소 용기(high pressure chamber)에 넣어 원하는 압력에서 24시간 동안 충전 후 대기압으로 감압한다. 이때 감압 속도는 1 MPa/s로 유지한다. 두께가 10 mm 이상인 두꺼운 고무 시편의 경우 수소 기체가 서서히 충전되기 때문에 48시간 동안 충전한다.

c) 대기압으로 감압 후 고압 수소 용기를 열어 시편을 꺼낸 후 눈금이 매겨진 실린더에 고무 시편을 넣는다. 그 후 실리콘 고무(silicon plug)로 실린더를 밀봉하게 되면 수위가 내려가기 시작한다. 이때부터 고무에서 방출되는 수소 기체로 인한 실린더의 수위 변화를 실시간으로 측정한다. 한편 고압 수소 용기의 내부 압력이 대기압에 도달했을 때의 시간을 0으로 하므로, 감압 후 측정을 시작하기까지의 시간 지연(time lag)이 발생한다. 따라서 측정을 시작하는 시간은 시간지연을 보상해 준 값을 취한다.

d) 실린더의 수위가 더 이상 내려가지 않으면 측정을 종료한다. 두꺼운 고무 시편의 경우 수소 기체가 서서히 방출되기 때문에 수일 정도는 측정해야 한다.

2.2 측정 원리

감압 후 고무에서 방출되는 수소 기체량은 Fig. 1(c)의 자체 개발한 눈금실린더와 수상포집 방법을 이용하여 수위의 변화량을 실시간으로 측정함으로써 얻는다.

고압 수소용기에 고무 시편을 넣고 가압을 하면 수소 기체가 고무 시편 내, 외부의 농도 차이로 인해

고무 시편 내부로 확산하여 들어가는 현상이 발생한다. 이러한 침투·확산 현상이 평형상태에 도달하기 위해 충분한 수소 충전 시간이 요구되며, 24시간이면 대부분의 시편은 평형 상태에 도달하게 된다. 따라서 24시간 동안 수소를 충전한 후 대기압으로 감압을 하게 되면 고무 시편 내부로 침투되었던 고압의 수소가 시편 외부로 서서히 방출된다. 이때 수소 분자는 물에 잘 용해되지 않는 성질을 이용하여 자체 제작한 실린더 윗부분의 비어있는 공간에 고무 시편을 삽입한 후 실리콘 고무로 밀봉하면 수소 기체가 실린더 내부의 물을 아래로 밀어내며 수위(h)가 내려가게 된다. 마노미터 원리에 의해 감압 후 시간 변화에 따른 실린더 내부 비어있는 공간의 압력($P[t]$)은 대기압과 수주압의 차이로 얻을 수 있다.

$$P(t) = P_0 - \rho \times g \times h(t) \quad (1)$$

여기서 P_0 는 대기압, ρ 는 25°C에서의 물의 밀도, g 는 중력가속도, $h(t)$ 는 시간 변화에 따른 실린더 수위의 측정값이다. 또한 $h(t)$ 를 측정하여 실린더 내부의 수소 기체가 차지하는 부피(V)를 구한 후 이상기체 상태 방정식($PV = nRT$)을 이용하면 수소 기체의 몰수(Δn)를 구할 수 있다. 이때 수위 측정으로 얻은 수소 기체의 상대적인 질량은 아래와 같다.

$$C(\text{wt} \cdot \text{ppm}) = \Delta n(\text{mol}) \times \frac{2.016(\text{g/mol})}{m_{\text{sample}}(\text{g})} \times 10^6 \quad (2)$$

여기서 2.016(g/mol)은 수소 기체의 몰 질량이고, $m_{\text{sample}}(\text{g})$ 은 사용한 시편의 질량이다.

2.3 확산도 분석 프로그램

고압 수소로 충전한 고무 시편을 대기압으로 감압하면, 시편 내부와 외부의 압력 차이로 인해 초기에 수소 방출 속도가 높다가 서서히 감소하게 된다. 이

와 같은 비정상 상태(non-steady state)에서는 확산 유량과 확산하는 기체의 농도는 시간에 따라 변하게 되므로 고무 시편 내부의 수소 기체 농도는 측대칭을 가진 원통좌표계에서 다음과 같이 Fick's 확산 제 2법칙을 따르게 된다¹⁴⁾.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (3)$$

여기에서 D 는 시험편 내의 기체 확산계수, c 는 기체의 농도이다. 또한 원통형 모양의 시료인 경우 식 (3)의 확산법칙의 해는 다음과 같다¹⁵⁾.

$$\begin{aligned} \frac{C_{H,R}(t)}{C_{\infty}} &= 1 - \frac{32}{\pi^2} \\ &\times \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp\{- (2n+1)^2 \pi^2 Dt / l^2\}}{(2n+1)^2} \right] \\ &\times \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\{- D \beta_n^2 t / \rho^2\}}{\beta_n^2} \right] \quad (4) \end{aligned}$$

식 (4)에서 $C_{H,R}(t)$ 는 원통형 고무 시료에 수소가 균일하게 분포되어 있다가 외부로 확산할 때 시간 t 에서의 방출량이다. l 은 원통형 고무 시료의 두

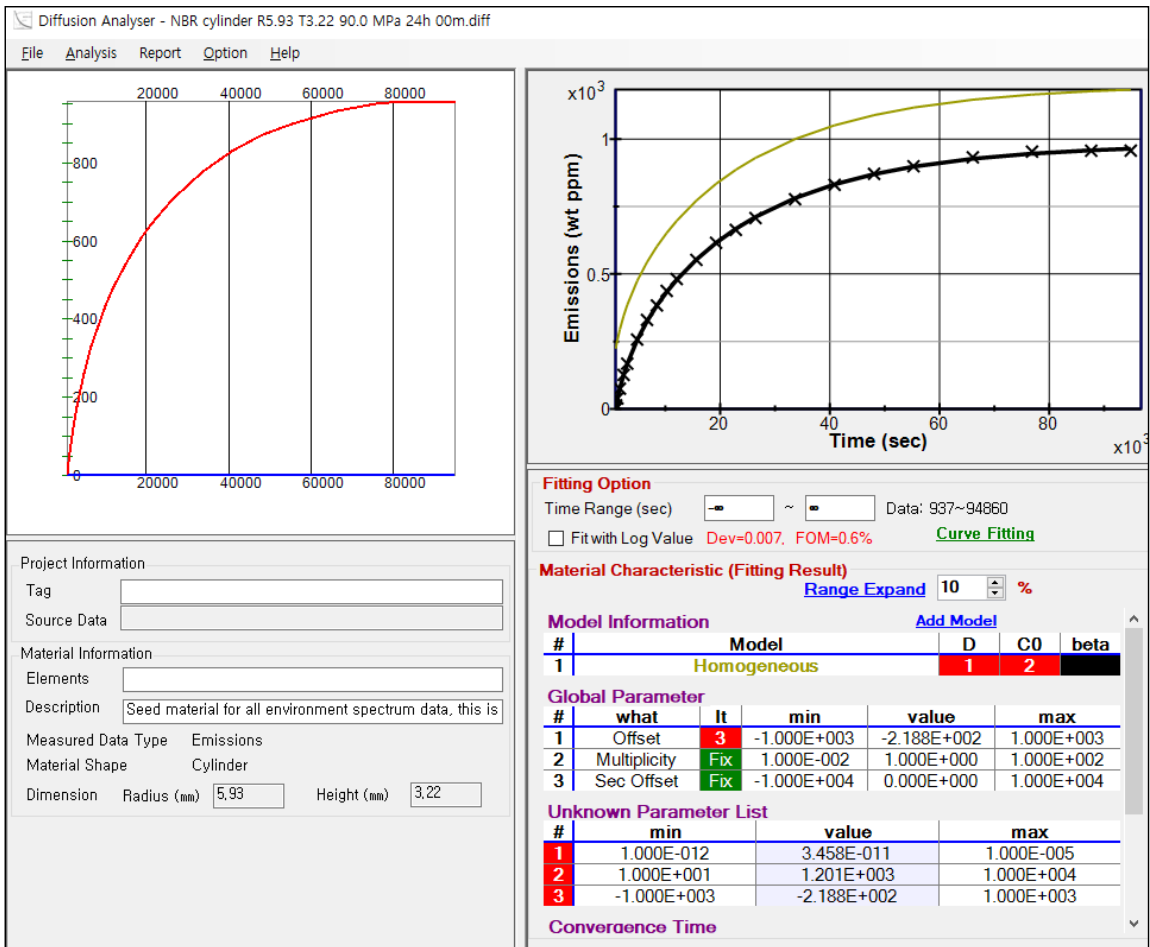


Fig. 2. Diffusion analysis program for evaluating charging amount and diffusivity of hydrogen by equation (4)

계이며, ρ 는 반지름, β_n 은 0차 베셀함수의 근이다. C_∞ 와 D 는 수소의 장입량과 확산도이다.

식 (4)를 이용하여 개발된 전용 확산도 분석 프로그램을 이용하여 측정 시작 전 시간지연 동안 방출된 수소 기체의 양을 보상해 준 수소 장입량과 확산도를 구할 수 있다. Fig. 2는 확산도 분석 프로그램을 이용하여 분석한 수소의 장입량(C_∞)과 확산도(D)를 보여준다. 왼쪽 아래에 원통형 모양의 시편의 반경(radius)과 두께(height)를 입력한 후, 오른쪽 중간에

위치한 curve fitting을 실행하여 오른쪽 아래에 보인 것과 같이 식 (2)에서 구한 각 시간에서의 잔류 수소량을 식 (4)에 대입하여 최소자승법으로 각 매개변수를 최적화하여 계산하면 수소 확산계수와 수소 장입량 값을 얻을 수 있다¹²⁾. 즉, $D=3.458 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, $C_\infty=1201 \text{ wt-ppm}$ 의 값을 얻는다. 여기서 오른쪽 맨 아래 값은 offset 값이며, 이것은 시간지연 동안 빠져나간 수소량(wt-ppm)을 의미한다.

위의 방법으로 90 MPa 압력에서 수소를 충전한 NBR 시편의 확산도(D), 수소 장입량(C_∞) 그리고 offset 값을 분석하여 Fig. 3에 다시 나타내었다.

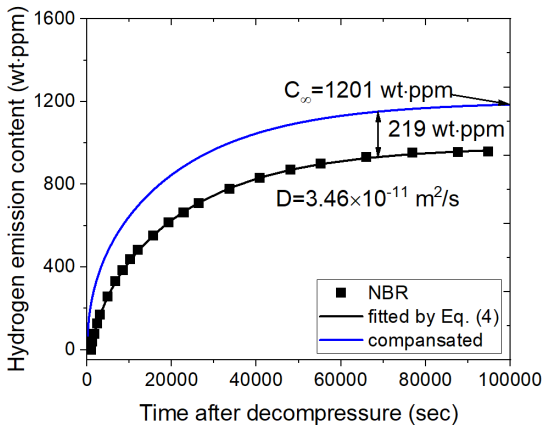


Fig. 3. Application example of diffusion analysis program

3. 측정 결과 및 분석

3.1 NBR 고무의 기본물성 변화 결과 분석

고무 소재는 고압 수소 환경에서 급격히 감압 될 때 내부로부터 방출되는 수소로 인해 과도한 부피팽창(volume swelling)으로 인한 파괴 현상이 발생한다. 따라서 고무 소재 내부에서의 수소 기체의 확산 거동을 연구하기 위해 수소가 고무 내부로 침투함으로써 인해 변하는 질량, 부피, 밀도 등의 기본물성을

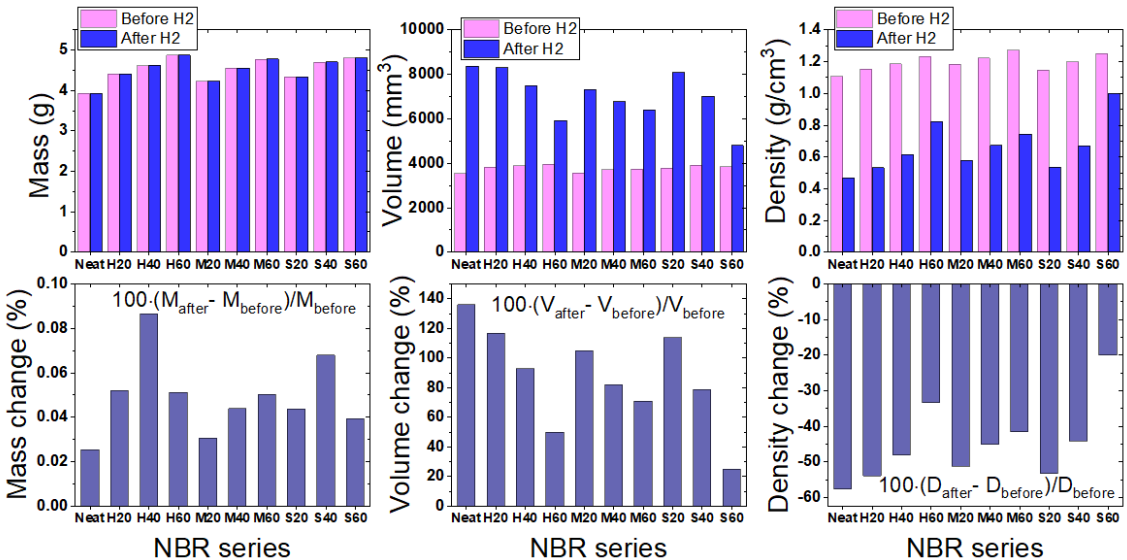


Fig. 4. Comparison of mass, volume, and density of NBR samples before and after exposure to 90 MPa hydrogen

알아야 할 필요가 있다. 또한 NBR, EPDM, FKM 등의 고무를 제작할 때 고무의 열적, 전기적 특성과 기계적인 물성 향상을 위해 카본 블랙(carbon black, CB), 실리카가 충전제로 사용되고 수십 중량비(parts per hundred rubber, phr)까지의 많은 양이 첨가된다¹⁵⁾. 이러한 충전제의 종류에 및 중량비에 따라 수소 침투 확산 특성에 차이가 발생할 것이며, 이에 따른 고무의 기본물성 변화를 측정하기 위해 90 MPa 압력에서 수소를 충전하여 감압 후의 NBR 시편의 질량, 부피 및 밀도 변화를 조사하였다(Fig. 4).

NBR의 충전제로는 High Abrasion Furnace (HAF)-CB (H, N330), Medium Thermal (MT)-CB (M, N990), silica (S, S-175)가 사용되었으며, 각각 20, 40, 60 phr의 중량비로 배합하였다. Neat는 충전제가 첨가되지 않은 NBR이다. 질량, 부피 및 밀도는 가압 전과 감압 후 1시간이 경과했을 때 측정된 값을 얻었다. 충전제의 종류 및 중량비 변화에 대해 질량은 크게 변하지 않았으나 부피 측정에서는 충전제의 중량비가 증가할수록 부피팽창률이 감소하는 현상을 관측할 수 있었다. 밀도는 질량 값을 부피 값으로 나누어 얻을 수 있으므로 부피 변화 거동의 역수 방향으로 밀도가 변하게 된다.

3.2 수소 장입량 및 확산도 분석

앞서 사용된 것과 같은 배합비의 10종의 NBR에 대해 1-11 MPa 압력에서 눈금실린더-수상포집 방법을 이용하여 감압 후의 수소 방출량을 측정하였고, 그 측정 결과를 확산도 분석 프로그램에 적용하여 수소 장입량과 확산도를 분석하였다. 압력 변화 추이에 대한 수소 장입량 값과 확산도 값을 Fig. 5에 나타내었다. 왼쪽은 neat와 비교한 H20, H40, H60의 수소 장입량(hydrogen uptake), 오른쪽은 M20, M40, M60 그리고 S20, S40, S60의 수소 장입량이다. 11 MPa 이하의 수소 압력에서 모든 시편의 수소 장입량 값은 수소 압력에 비례하는 것으로 나타났다. 즉, 수소 장입량은 $C_{\infty} = S \times P$ (S : solubility)로 표시되는 Henry의 법칙을 따른다. HAF-CB을 함유한 NBR 시편은 다른 시편보다 큰 수소 장입량 값을 가지며, HAF-CB 표면에 수소 기체가 흡착되는 포집(trapping)현상이 이러한 결과의 원인 중 하나일 것으로 간주된다. 한편 압력이 증가할수록 HAF-CB 함유 NBR의 수소 장입량 값의 차이가 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 경향성을 수소 장입량을 TDA-GC로 분석한 다른 연구의 결과와도 잘 부합한다^{9,10)}.

확산도 분석에서는 압력 의존성을 나타내지 않음

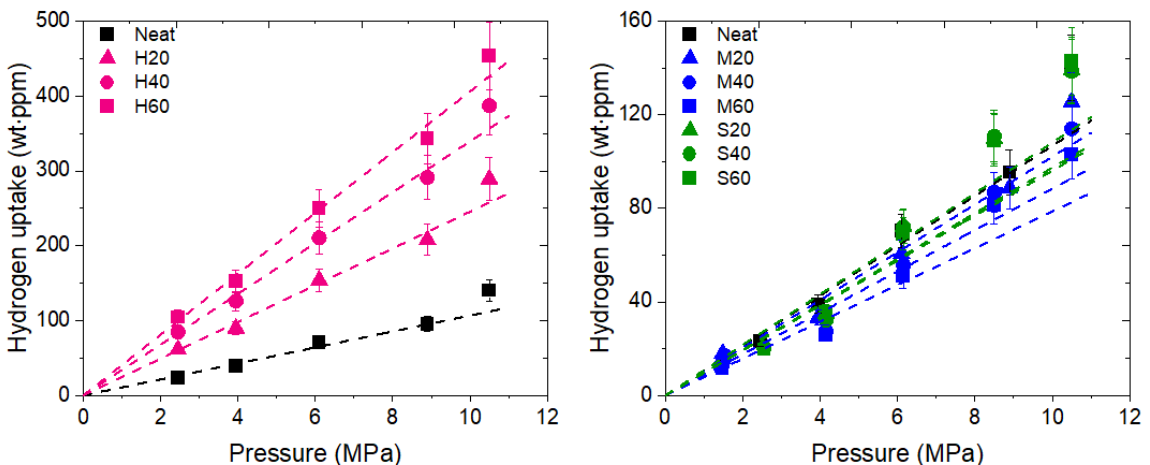


Fig. 5. Hydrogen uptake versus exposed pressure in NBR series

므로 확산도 값을 여러 압력에 대한 평균값으로 하였으며 이를 Fig. 6에 나타냈다.

기본물성의 변화율 측정과 수소 장입량 측정을 분석한 결과의 원인을 충전제의 종류 및 중량비 변화에 의한 것으로 해석하였다. 따라서 두 성질 사이의 연관성을 조사하기 위해 90 MPa 조건에서 추가적인 수소 장입 실험을 하였고 시편 종류에 따른 부피 변화율에 대한 수소 침투량 분포를 최소자승회귀분석을 통해 분석하였다. 이는 고무의 부피팽창과 수소 침투량 사이에 정비례적인 관계가 존재한다는 결과를 보여준다(Fig. 7).

4. 불확도 분석

4.1 불확도 요인

눈금실린더를 이용한 수소의 장입량과 확산도의 측정에 대한 불확도 요인은 다음과 같다.

4.1.1 반복측정에 의한 표준불확도(u_A)

4.1.2 실험결과와 이론식 (4)의 피팅값의 표준편차에 의한 B형 표준불확도(u_{B1})

4.1.3 전자저울의 교정성적서에 의한 B형 표준불확도(u_{B2})

4.1.4 전자저울의 안정도에 의한 B형 표준불확도(u_{B3})

4.1.5 눈금실린더의 부피 정확도에 대한 B형 표준불확도(u_{B4})

4.1.6 눈금실린더의 부피 측정의 분해능에 대한 B형 표준불확도(u_{B5})

4.1.7 아날로그 압력계의 정확도에 의한 B형 표준불확도(u_{B6})

4.1.8 아날로그 압력계의 분해능에 의한 B형 표준불확도(u_{B7})

불확도 요인별 크기는 다음과 같이 구해진다. 여기서 피측정시료의 장기안정도에 의한 불확도는 요인에 포함되지 않는다.

4.1.1 반복측정에 의한 표준불확도(u_A)

반복측정에 의한 표준불확도는 중심극한정리에 대한 식 (5)을 이용하여 구할 수 있다.

$$u_A = \sqrt{\frac{\sum_i (\delta_i - \bar{\delta})^2}{n(n-1)}} \quad (5)$$

여기서 δ_i 는 각각의 측정 값이고, $\bar{\delta}$ 는 측정 값의 평균 값이며, n 은 측정 횟수이다.

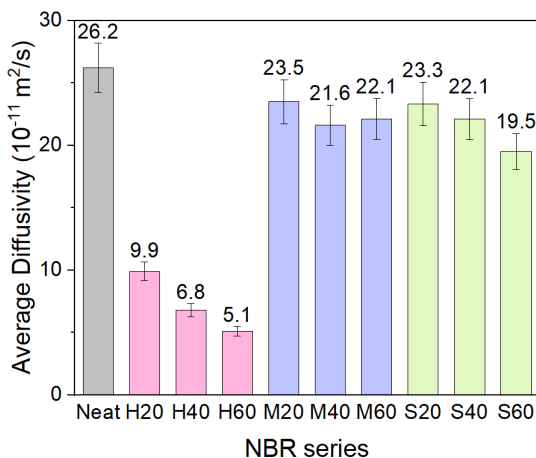


Fig. 6. Average diffusivity of hydrogen in NBR series

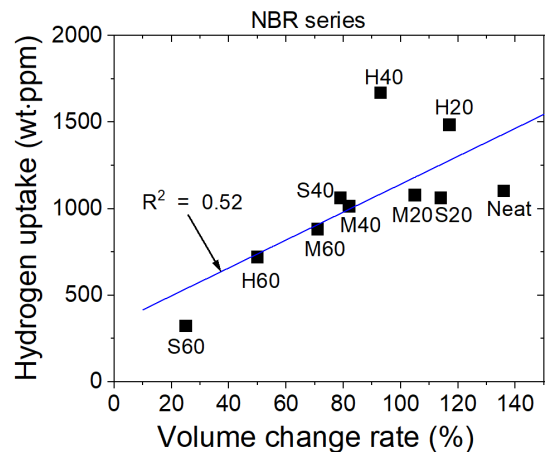


Fig. 7. Correlation between hydrogen uptake and volume change rate in NBR series

4.1.2 실험결과와 이론식 (4)의 피팅 값의 표준편차에 의한 B형 표준불확도(u_{B1})

눈금실린더의 부피 측정에서 얻은 시간에 따른 수 소량을 확산 분석 프로그램을 이용하여 식 (4)에 의 해 분석 했을 때 실험결과와 측정식의 표준편차는 최대 5.0 % 이내이고, 이를 직각 분포로 취급할 수 있으므로 B형 표준불확도의 크기는 아래와 같다.

$$u_{B1} = \frac{5.0\%}{\sqrt{3}} = 2.9\% \quad (6)$$

4.1.3 전자저울의 교정성적서에 의한 B형 표준불확도 (u_{B2})

피 측정 시료인 고무의 질량이 10 g-50 g 사이에 있으므로 동일 범위에 있는 분동과 질량비교기를 이 용하여 전자저울을 교정한다. 전자저울의 교정성적 서에서 불확도는 $k=2$ 에서 0.0002% 이내 이므로 $k=1$ 에서 B형 표준 불확도는 아래와 같다.

$$u_{B2} = \frac{0.0002\%}{2} = 0.0001\% \quad (7)$$

4.1.4 전자 저울의 안정도에 의한 B형 표준불확도(u_{B3})

전자저울의 질량은 실험실의 온도와 습도에 영향 을 받는다. 따라서 고무의 질량을 측정하기 전에 실험실의 온도와 습도 변화에 의한 전자저울의 안정도 의 평가가 필요하다¹²⁾. B형 표준불확도는 아래와 같 다.

$$u_{B3} = \frac{0.002\%}{\sqrt{3}} = 0.001\% \quad (8)$$

4.1.5 눈금실린더의 부피 정확도에 대한 B형 표준불확도 (u_{B4})

제조사(MARIENFELD, Lauda-Königshofen, Germany)의 스펙에 의하면 눈금실린더 정확도가 0.5% 에 달한다. 불확도는 직각 확률분포로 취급할

수 있으므로 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$u_{B4} = 0.5\% / \sqrt{3} \approx 0.3\% \quad (9)$$

4.1.6 눈금실린더의 부피 측정의 분해능에 대한 B형 표준 불확도(u_{B5})

눈금실린더의 부피가 10 mL일 때 분해능은 최소 눈금이 0.1 mL이고 이것의 반이므로 분해능에 의한 불확도는 삼각형 확률분포로 취급할 수 있으므로 식 (10)과 같이 나타낼 수 있다.

$$u_{B5} = 1.0\% / 2\sqrt{6} \approx 0.2\% \quad (10)$$

4.1.7 아날로그 압력계의 정확도에 의한 B형 표준불확도 (u_{B6})

아날로그 압력계의 정확도가 GRADE A인 1%에 달한다. 불확도는 직각 확률분포로 취급할 수 있으 므로 각각 식 (11)과 같이 나타낼 수 있다.

$$u_{B6} = 1\% / \sqrt{3} \approx 0.6\% \quad (11)$$

4.1.8 아날로그 압력계의 분해능에 의한 B형 표준불확도 (u_{B7})

아날로그 압력계의 측정압력이 10 MPa 일 때 분 해능은 최소눈금이 0.5 MPa이고(5.0%), 분해능에 의 한 불확도는 삼각형 확률분포로 취급할 수 있으므로 식 (12)과 같이 나타낼 수 있다.

$$u_{B7} = 5.0\% / 2\sqrt{6} \approx 1.0\% \quad (12)$$

4.2 합성 표준불확도(u_c)

수소 기체 확산도의 합성 표준불확도는 각각의 표 준불확도 요인이 서로 상관관계가 없어 독립적이고, 감도계수가 1이므로 식 (13)과 같이 표준불확도 요 인들의 제곱합 제곱근으로서 구해진다.

$$u_c = \sqrt{u_A^2 + \sum_{n=1}^7 u_{Bn}^2} \quad (13)$$

4.3 유효자유도(ν_{eff})와 포함인자(k)

신뢰수준에 대한 포함인자를 구하기 위해서 유효 자유도는 Welch-Satterthwaite 식으로부터 식 (14)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\nu_{eff} = \frac{u_c^4}{\sum_i \frac{u_i^4}{\nu_i}} \quad (14)$$

여기서 ν_i 는 각 불확도 u_i 에 해당하는 자유도이다. 식 (14)에서 반복측정에 의한 A형 표준불확도를 제외한 모든 B형 표준불확도의 자유도는 무한대로서 가정하였다¹²⁾. 따라서 유효자유도는 반복측정에 의한 표준불확도 u_A 에 의해 결정된다. 여기서 반복측정에 의한 표준불확도의 자유도는(반복측정 횟수-1)로 정의되고, t-분포표 신뢰수준 95.45%에서 유효 자유도에 해당하는 포함인자를 찾는다.

4.4 확장불확도(U)

확장불확도는 식 (15)와 같이 포함인자와 합성 표준불확도의 곱으로서 나타낼 수 있다.

$$U = k \times u_c \quad (15)$$

90 MPa에서 충전 후 감압 후의 NBR 시료의 수소 장입량 측정에 대한 요인별 표준불확도, 합성 표준불확도, 유효자유도, 확장불확도를 정리하여 Table 1에

나타내었다. 위와 같은 방법으로 얻은 확장불확도를 통해 눈금실린더-수상포집 부피측정법을 이용한 NBR 소재의 수소 기체 장입량 및 확산도 측정 값의 오차 범위를 예측할 수 있으며, 이를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다.

5. 결론

본 연구에서는 고무 시편을 고압 수소용기에 일정 시간 충전 후 감압하여 꺼내면 수소 가스가 방출되기 시작하는데, 이때 자체 제작한 눈금실린더를 이용하여 실린더의 수위변화를 실시간으로 측정하고, 확산도 분석 프로그램을 이용하여 수소의 장입량과 확산도를 분석하는 장치를 구축하였다. 이는 고무에 대한 수소의 침투 특성을 ex-situ로 평가할 수 있는 방법이다. 두 종류의 카본 블랙, 실리카 및 충전제가 없는 neat NBR에 대한 평가결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

1) 본 연구에서 실험한 모든 NBR의 수소 장입량은 충전제의 종류 및 중량비에 관계없이 Henry의 법칙을 따랐다. 즉, 11 MPa 이하의 수소 압력에 비례하였다.

2) NBR의 수소 장입량은 HAF 카본 블랙 첨가에 따라 증가했다. HAF 카본 블랙에 의한 흡착에 의한 수소 포집은 수소 장입량 증가의 원인 중 하나로 간주된다.

한편 눈금실린더-수상포집 방법은 실린더의 수위를 질량으로 변환하여 측정하는 방식이므로 주위의 온, 습도 환경에 매우 민감하다. 따라서 항온 항습이 잘 유지되는 실험실에서 진행되어야 한다. 이 방법은 장치가 실린더와 증류수만으로 구성되었기 때문에 간편하고 저렴하다는 장점이 있으며 또한 온도와

Table 1. Uncertainty budget for the diffusivity of NBR (Unit: %)

Uncertainty factor								u_c	ν_{eff}	k	U
u_A	u_{B1}	u_{B2}	u_{B3}	u_{B4}	u_{B5}	u_{B6}	u_{B7}				
2.0	2.9	0.0001	0.001	0.3	0.2	0.6	1.0	3.7	96.6	2.0	7.5

압력만 측정할 수 있다면 현장에서 측정이 가능하다. 차후에 본 방법의 불확도를 줄이는 방향에 대한 연구와 다른 방법과 상호 비교를 통한 일치도를 확보하여 유효성 검증을 해야 할 것으로 판단된다.

후 기

본 논문은 2021년도 한국표준과학연구원의 수소 융복합스태이션 신뢰성 측정표준 기술개발 재원으로 지원을 받아 수행된 연구입니다(한국표준과학연구원-2022-GP2022-0007). 이 연구는 2021년도 경상국립대학교 연구년제 연구교수 연구지원비에 의하여 수행되었습니다.

References

1. D. Y. Pyo, Y. H. Kim, and O. T. Lim, "A study on safety assessment of hydrogen station", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 30, No. 6, 2019, pp. 499-504, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2019.30.6.499>.
2. A. Koga, K. Uchida, J. Yamabe, and S. Nishimura, "Evaluation on high-pressure hydrogen decompression failure of rubber O-ring using design of experiments", *Int. J. Automot. Eng.*, Vol. 2, 2011, pp. 123-129, doi: https://doi.org/10.20485/jsaeijae.2.4_123.
3. J. Yamabe, A. Koga, and S. Nishimura, "Failure behavior of rubber O-ring under cyclic exposure to high-pressure hydrogen gas", *Eng. Fail. Anal.*, Vol. 35, 2013, pp. 193-205, doi: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2013.01.034>.
4. J. Yamabe, H. Fujiwara, and S. Nishimura, "Fracture analysis of rubber sealing material for high pressure hydrogen vessel", *J. Environ. Eng.*, Vol. 6, No. 1, 2011, pp. 53-68, doi: <https://doi.org/10.1299/jee.6.53>.
5. B. J. Briscoe, T. Savvas, and C. T. Kelly, "'Explosive decompression failure' of rubbers: a review of the origins of pneumatic stress induced rupture in elastomers", *Rubber chemistry and technology*, Vol. 67, No. 3, 1994, pp. 384-416, doi: <https://doi.org/10.5254/1.3538683>.
6. H. Fujiwara and S. Nishimura, "Evaluation of hydrogen dissolved in rubber materials under high-pressure exposure using nuclear magnetic resonance", *Polymer journal*, Vol. 44, 2012, pp. 832-837, doi: <https://doi.org/10.1038/pj.2012.111>.
7. R. R. Barth, K. L. Simmons, and C. S. Marchi, "Polymers for hydrogen infrastructure and vehicle fuel systems: applications, properties, and gap analysis", Sandia National Laboratories, USA, 2013.
8. H. Fujiwara, H. Ono, and S. Nishimura, "Degradation behavior of acrylonitrile butadiene rubber after cyclic high-pressure hydrogen exposure", *Int. J. Hydrog. Energy.*, Vol. 40, No. 4, 2015, pp. 2025-2034, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.106>.
9. J. Yamabe and S. Nishimura, "Influence of fillers on hydrogen penetration properties and blister fracture of rubber composites for O-ring exposed to high-pressure hydrogen gas", *Int. J. Hydrog. Energy.*, Vol. 34, No. 4, 2009, pp. 1977-1989, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.105>.
10. J. K. Jung, I. G. Kim, K. S. Chung, and U. B. Baek, "Gas chromatography techniques to evaluate the hydrogen permeation characteristics in rubber: ethylene propylene diene monomer", *Scientific Reports*, Vol. 11, No. 1, 2021, pp. 1-12, doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-83692-1>.
11. American Society for Testing and Materials, "Standard test method for determining gas permeability characteristics of plastic film and sheeting", ASTM, USA, 1982.
12. J. K. Jung, S. K. Jeon, U. B. Baek, and S. H. Nahm, "Development of measurement technology for uptake and diffusivity of hydrogen gas in rubbers by electronic balances", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 32, No. 2, 2021, pp. 116-126, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2021.32.2.116>.
13. CSA Group, "Test methods for evaluating material compatibility in compressed hydrogen applications-polymers", CSA Group, Canada, CSA Group, 2019.
14. S. Ding and W. T. Petuskey, "Solutions to Fick's second law of diffusion with a sinusoidal excitation", *Solid State Ion.*, Vol. 109, No. 1-2, 1998, pp. 101-110, doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00103-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00103-9).
15. A. Demarez, A. Hock, and F. Meunier, "Diffusion of hydrogen in mild steel", *Acta. Metall.*, Vol. 2, No. 2, 1954, pp. 214-223, doi: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(54\)90162-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(54)90162-5).