

## 선박 연료배관용 St37.4 탄소강의 암모니아 농도에 따른 부식 특성

이도빈<sup>1</sup> · 이승준<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>군산대학교 대학원, 전라북도 군산시 대학로 558

<sup>2</sup>군산대학교 마린엔지니어링전공, 전라북도 군산시 대학로 558  
(2022년 12월 21일 접수, 2022년 12월 22일 수정, 2022년 12월 23일 채택)

### Corrosion Characteristics of St37.4 Carbon Steel for Ship Fuel Pipe with Ammonia Concentration

Do-Bin Lee<sup>1</sup> and Seung-Jun Lee<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>Graduate school, Kunsan national university, 558 Daehak-ro, Gunsan-si, Jeollabuk-do, 54150, Korea

<sup>2</sup>Division of marine engineering, Kunsan national university, 558 Daehak-ro, Gunsan-si, Jeollabuk-do, 54150, Korea

(Received December 21, 2022; Revised December 22, 2022; Accepted December 23, 2022)

Carbon emissions from fuel consumption have been pointed by scientists as the cause of global warming. In particular, fossil fuels are known to emit more carbon when burned than other types of fuels. In this regard, International Maritime Organization has announced a regulation plan to reduce carbon dioxide emissions. Therefore, recently, Liquefied Natural Gas propulsion ships are responding to such carbon reduction regulation. However, from a long-term perspective, it is necessary to use carbon-free fuels such as hydrogen and ammonia. Nitrogen oxides might be generated during ammonia combustion. There is a possibility that incompletely burned ammonia is discharged. Therefore, rather than being used as a direct fuel, Ammonia is only used to reduce NO<sub>x</sub> such as urea solution in diesel vehicle Selective Catalyst Reduction. Currently, LPG vehicle fuel feed system studies have evaluated the durability of combustion injectors and fuel tanks in ammonia environment. However, few studies have been conducted to apply ammonia as a ship fuel. Therefore, this study aims to evaluate corrosion damage that might occur when ammonia is used as a propulsion fuel on ships.

**Keywords:** Ammonia, Corrosion rate, Ship's Fuel, Carbon steel

## 1. 서 론

18세기 후반부터 열에너지를 운동에너지로 전환하는 산업혁명을 시작으로 지금까지 인류는 놀라운 발전 속도를 거듭하였으나, 그만큼 자연 환경이 파괴되고 지구의 평균 온도는 점점 상승하고 있다. 많은 환경 단체와 과학자들은 이에 대한 원인으로 연료 연소 시 배출되는 탄소를 지목하고 있으며, 그로 인한 지구 온난화 현상을 우리는 보고서와 대중매체, 실제 기후변화를 통해 체감할 수 있다. 특히 화석 연료는 연소 시 가장 많은 탄소를 배출하는 것으로 알려져 있다. 이와 관련하여 ‘국제해사기구(International Maritime Organization, IMO)’는 2008년 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 배출량 기준으로, 2030년은

40%, 2050년까지는 70%를 절감하는 규제안을 발표하였다 [1]. 최근 국내는 LNG 추진 선박으로 이러한 탄소 저감 규제에 대응하고 있지만, 장기적으로 불 때 수소(H<sub>2</sub>)나 암모니아(NH<sub>3</sub>)와 같은 무탄소 연료 사용이 필요한 상황이다. 특히 암모니아는 이미 농업 비료에서 전 세계 수소(H<sub>2</sub>)의 생산량 중 절반 가량을 차지하고 있어 생산 기반이 다져져 있다 [2]. 또한 상온에서 액화시켜 저장 및 수송할 수 있다는 점에서 미래 선박의 연료로 적합할 것으로 판단된다 [3]. 다만, 암모니아는 연소 중 질소 산화물이 발생할 수 있고, 불완전 연소된 암모니아 연료가 배출될 가능성을 가지고 있기 때문에 [4-6] 아직까지 직접 연료로 사용하기보다는 디젤 차량에서 사용하는 질소 산화물 저감장치(SCR)의 요소수처럼 NO<sub>x</sub>를 환원시키는 용도로만 사용되고 있다 [7,8]. 이미 국내에서는 암모니아가 LPG를 연료로 사용하는 차량과

<sup>†</sup>Corresponding author: sjlee@ksnu.ac.kr

이도빈: 석사과정, 이승준: 교수

같이 사용할 수 있는 특징을 가진 것으로 보고, 암모니아 환경에서 LPG 연소 인젝터와 연료 탱크의 내구성 평가를 실시한 사례가 있다[9]. 그러나 선박 연료로 암모니아를 적용하기 위해 진행된 연구는 거의 없으므로, 본 연구에서는 기존에 선박에서 연료용 배관으로 사용되는 St37.4 탄소강이 암모니아 환경에 노출되었을 때 발생할 수 있는 부식 손상에 대해 평가하고자 한다.

## 2. 실험 방법

본 연구에 사용된 소재는 St37.4 carbon steel로 이음매가 없는 seamless type이다. 탄소 함량은 0.1%, 인장강도는 405 N/mm<sup>2</sup>이며, 자세한 기계적 특성 및 화학 조성은 Table 1에 나타냈다. 또한 추후 무수암모니아 적용을 위한 전단계로써 다양한 농도로 희석한 암모니아 수용액을 사용하였다. 암모니아는 상온에서 특유의 자극적인 냄새가 나는 무색의 기체 상태이며, 부식성을 가지고 있다. 특히 무수암모니아는 탄소망간강 또는 니켈강으로 만든 용기 또는 제조설비에 응력부식 균열을 발생시킬 수 있어 구리, 아연, 카드뮴 및 이들의 합금 등 부식성이 높은 재료는 사용하지 않아야 하며, 특히 구리 또는 구리 합금과는 강하게 반응하므로 주의하여야 한다. 전기화학 실험용 시험편은 4 cm<sup>2</sup>(2 × 2 cm) 면적을 노출시킨 후 마운팅하여 분극 실험을 진행하였다. 분극 실험은 금속의 부식 특성을 전반적으로 파악함은 물론 환경에 따른 재료의 내식성을 단시간에 분석할 수 있는 매우 유용한 방법이다. 타겟 분석을 위한 장치는 일정한 면적을 가진 작동 전극인 시험편과 이에 대응되어 전위 또는 전류를 공급하는 대응 전극, 그리고 시험 중 전위 모니터링에 사용되는 기준 전극으로 3전극 셀을 구성하였다. 기준 전극은 은/염화은(Ag/AgCl) 전극을, 대극은 백금(Pt) 전극을 사용하였으며, 재현성 확보를 위해 최소 3회 이상 실험을 실시하였다. 작동 전극을 개로 전위(open circuit potential)로부터 ±250 mV까지 1 mV의 주사 속도(scan rate)로 분극시켰으며, 실험 후

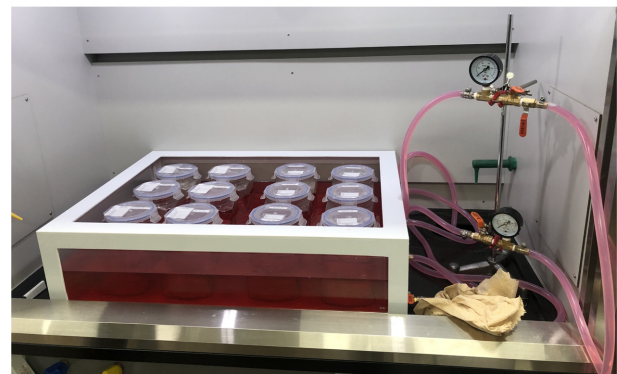
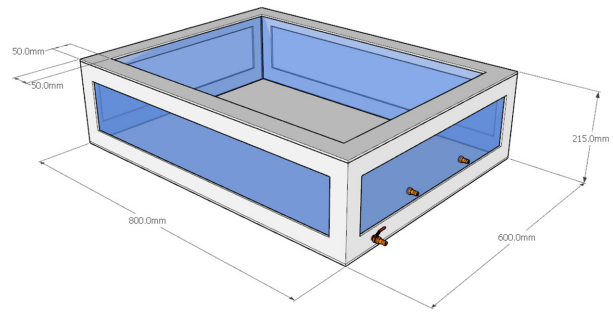


Fig. 1. Acrylic tank for immersion test of St37.4 carbon steel with ammonia concentration

타겟 외삽법을 이용해 부식 속도 mpy(mills per year)를 산출하였다. 또한 일정 시간 암모니아수에 노출된 시험편의 부식 손상을 관찰하기 위해 침지 실험을 실시하였다. 제작된 침지 실험용 수조(Fig. 1)에서 일정한 환경 유지를 위해 항온순환수조를 이용하여 주변 환경을 제어하면서 일정 시간 마다 정해진 시험편을 추출해 분석하였다. 침지 실험 전 시험편의 무게를 분석용 저울(HR-250A, 10<sup>-5</sup>g)로 5회 이상 측정하였으며, 일정 시간 침지 후 비커에서 꺼낸 시험편 역시 초음파 세척기에서 아세톤과 증류수로 세척한 후 충분히 건조시켜 실험 종료 후 무게를 측정하였다. 또한 실험 후 고분해능 전계 방사형 주사전자 현미경을 이용해 표면의 손상면을 관찰하였으며, EDS 분석을 통해 표면 산화층의 구성 성분을 파악하였다.

Table 1. Mechanical characteristics and chemical compositions of St37.4 carbon steel

### (a) Mechanical characteristics

Yield Strength (N/mm <sup>2</sup> )	Tensile Strength (N/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)
290	405	38.5

### (b) Chemical compositions (%)

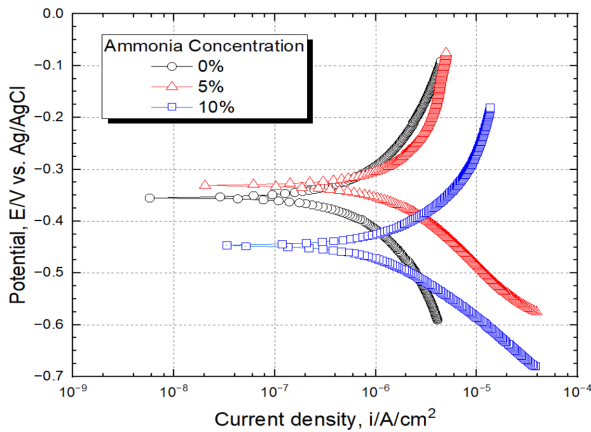
C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	Fe
0.10	0.47	0.22	0.017	0.014	0.04	0.01	0.06	Bal.

## 3. 실험결과 및 고찰

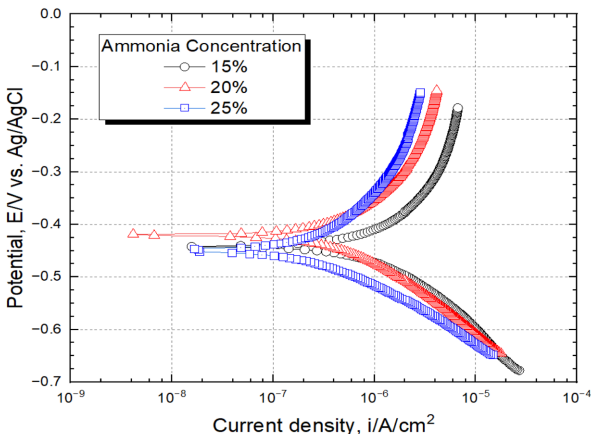
Fig. 2와 Table 2는 용액 온도 0 °C에서 St37.4 탄소강의 암모니아 농도에 따른 타겟분극 곡선과 분석 결과를 나타낸 것이다. 암모니아 농도 0%(증류수)에서는 음극 분극 곡선에서 용존산소 환원반응에 의한 농도분극이 관찰되어 전위가 비방향으로 이행하면서 전류밀도의 상승이 정체되는 경향이 나타났다. 양극 분극 곡선에서 부동태 경향은 나타나지 않았으나, 전위가 귀방향으로 이행하면서 전류밀도가 꾸준히 상승하였다. 부식 전류밀도

분석 결과 평균 339 nA/cm<sup>2</sup>의 값을 나타냈으며, 이를 부식 속도로 환산한 결과 0.15497 mpy, 0.0039353 mmpy를 나타냈다. 암모니아 농도 5%에서는 음극 분극 곡선에서 용존산소 환원반응에 의한 농도분극이 일부 관찰되었으며, 활성화 분극으로 이행하면서 전류밀도가 상

승하는 경향이 나타났다. 양극 분극 곡선에서 부동태 경향은 나타나지 않았으나, 전위가 귀방향으로 이행하면서 전류밀도 상승은 정체되는 경향을 나타냈다. 부식 전류밀도 분석 결과 평균 1,306 nA/cm<sup>2</sup>의 값을 나타냈으며, 이를 부식 속도로 환산한 결과 0.59660 mpy, 0.0151562 mmpy를 나타냈다. 암모니아 농도 10%에서는 5% 조건에서와 달리 음극 분극 곡선에서 용존산소 환원반응에 의한 농도분극 경향은 거의 관찰되지 않았으며, 전위가 비방향으로 이행할수록 활성화 분극으로 인해 전류밀도가 상승하는 경향이 나타났다. 부식 전류밀도 분석 결과 평균 1,039 nA/cm<sup>2</sup>의 값을 나타냈으며, 이를 부식 속도로 환산한 결과 0.475055 mpy, 0.0120682 mmpy를 나타냈다. 암모니아 농도 15%에서는 음극 분극 곡선에서 용존산소 환원반응에 의한 농도분극 경향은 거의 관찰되지 않았으며, 전위가 비방향으로 이행할수록 활성화 분극으로 인해 전류밀도가 상승하는 경향이 나타났다. 양극 분극 곡선에서는 부동태 경향은 관



(a) ammonia 0% ~ 10%

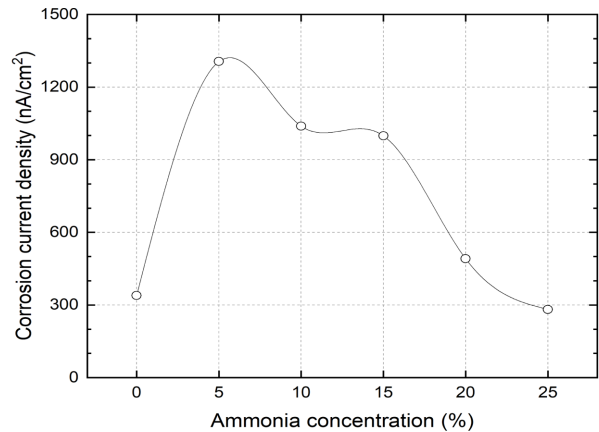


(b) ammonia 15% ~ 25%

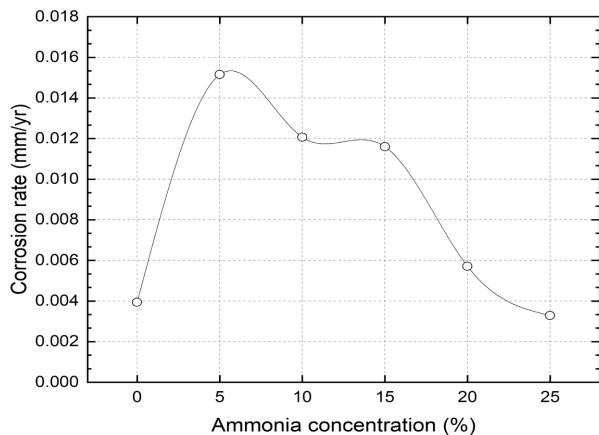
Fig. 2. Polarization curves for Tafel analysis of St37.4 carbon steel on 0 °C solution with ammonia concentration

Table. 2. Result of Tafel analysis for St37.4 carbon steel on 0 °C solution with ammonia concentration

	corrosion potential (mV)	corrosion current density (nA/cm <sup>2</sup> )	corrosion rate	
			mpy	mmpy
0%	-343	339	0.15497	0.0039353
5%	-337	1306	0.59660	0.0151562
10%	-384	1039	0.475055	0.0120682
15%	-448	999	0.45676	0.0116035
20%	-425	491	0.22471	0.0057086
25%	-418	282	0.12932	0.0032855



(a) corrosion current density



(b) corrosion rate

Fig. 3. Comparison of corrosion current density(a) and corrosion rate(b) for St37.4 carbon steel on 0 °C solution with ammonia concentration

찰되지 않고 전위가 귀방향으로 이행하면서 완만한 전류밀도를 상승을 나타냈다. 부식 전류밀도 분석 결과 평균  $999 \text{ nA/cm}^2$ 의 값을 나타냈으며, 이를 부식 속도로 환산한 결과  $0.45676 \text{ mmy}$ ,  $0.0116035 \text{ mmpy}$ 를 나타냈다. 암모니아 농도 20%, 25% 조건에서도 유사한 경향이 나타났으며, 부식 속도를 분석한 결과 각각 평균  $0.22471$

$\text{mmy}$ ,  $0.0057086 \text{ mmpy}$  그리고  $0.12932 \text{ mmy}$ ,  $0.0032855 \text{ mmpy}$ 를 나타냈다.

Fig. 3은 용액 온도  $0^\circ\text{C}$ 에서 St37.4 탄소강의 암모니아 농도에 따른 부식 속도를 비교한 그래프이다. 0%(증류수)에서 낮은 부식 속도를 나타냈으나 암모니아가 첨가되면서 급격히 부식 속도가 증가하였고, 이후 암모니

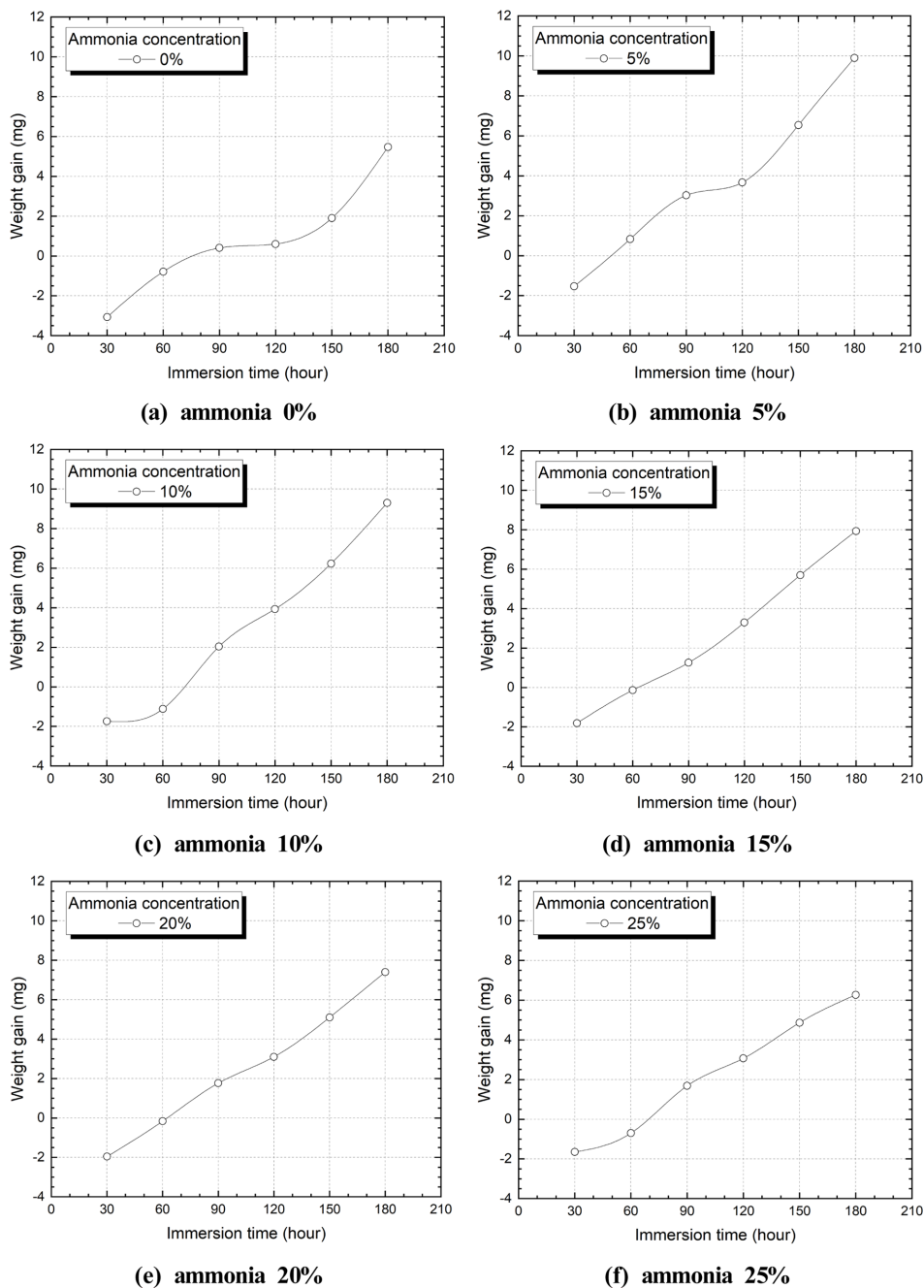
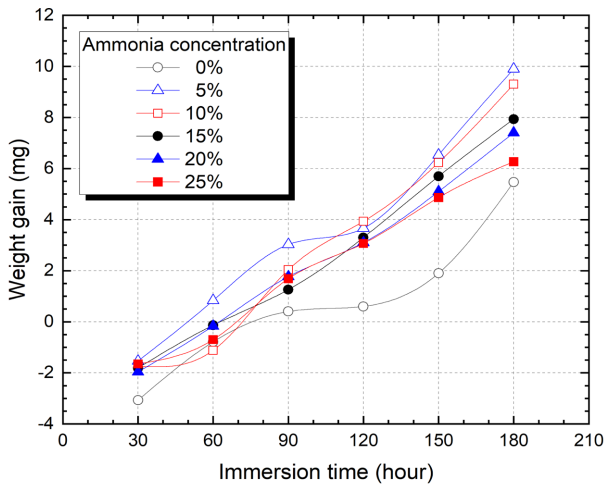
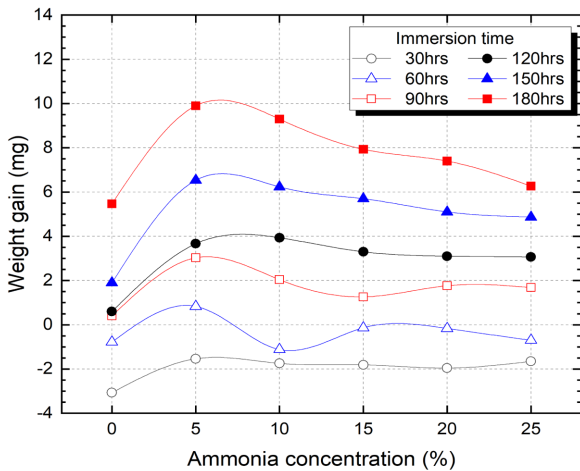


Fig. 4. Weight gain for St37.4 carbon steel on  $0^\circ\text{C}$  solution with immersion time



(a) weight gain with immersion time



(b) weight gain with ammonia concentration

Fig. 5. Comparison of weight gain for St37.4 carbon steel on 0°C solution with immersion time(a) and ammonia concentration(b)

아 농도가 증가할수록 부식 속도는 낮아지는 경향을 나타냈다. 중성 용액에서 부식에 미치는 산소의 영향은 대단히 크지만, 알칼리성 용액에서는 그 정도가 비교적 적은 것으로 알려져 있다. 따라서 0% 조건에서는 산화 반응이 발생하여 표면에  $Fe_2O_3$ 와 같은 부동태 피막이 형성됨으로써 낮은 부식속도를 나타낸 것으로 판단된다. 이러한 피막은 용해도가 작고 보호 장벽의 역할을 하므로 부식을 억제할 수 있다. 또한 수용액 중에서의 부식은 pH의 영향을 받으며, 산성 용액은 중성이나 알칼리성 용액보다 부식성이 크다. 일반적으로 철은 pH 4.5를 기준으로 산성 쪽에서는 부식이 빠르고, 알칼리성 쪽에서는 부식이 느린 것으로 알려져 있다. 따라서  $NH_3$  농도가 높아질수록 pH가 높아져 부식 속도가 감소한 것으로 판단된다.

Fig. 4와 Fig. 5는 용액 온도 0°C에서 St37.4 탄소강의 암모니아 농도에 따른 침지실험 후 무게 증가량을 나타낸 것이다. 전체적으로 침지 시간 길어짐에 따라 무게가 선형적으로 증가하는 모습이 관찰되었다. 또한 0%에서 가장 낮은 무게 증가량을, 그리고 5%에서 가장 큰 무게 증가량을 나타냈다. 이후 암모니아 농도가 증가하면서 무게 증가량이 감소하는 경향을 나타냈다. 30시간의 침지시간에서는 모든 조건이, 그리고 60시간의 침지 시간에서는 5%를 제외한 조건에서 무게 증가량이 마이너스를 나타냈다. 이는 전기화학적 산화 반응에 의해 Fe와 같은 합금 원소가 수용액으로 용해되면서 무게가 감소한 것으로 판단된다. 이후 침지 시간이 증가하면서 표면에 생성된 산화물의 양도 증가하여 무게가 늘어난 것으로 판단된다.

Fig. 6은 용액 온도 0°C에서 St37.4 탄소강의 암모니아 농도에 따른 침지실험 후 표면을 SEM으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 침지 시간이 길어지고 암모니아 농도가 증가하면서 표면의 산화물 생성량이 많아지는 것이 관찰되었다. Fig. 3에서 암모니아 농도가 높아질수록 부식 속도가 감소하였는데, 이는 표면에 생성된 산화물의 영향인 것으로 판단된다. 또한 0% 조건에서도 많은 부식이 관찰되었는데, 이는 증류수가 대기 중 이산화탄소를 흡수하여 이론적 값인 pH 7의 중성이 아닌 pH 6 이하의 약산성을 나타냈기 때문인 것으로 판단된다. 초순수는 물 내부에 이온이 존재하지 않아 반응성이 매우 크다. 따라서 공기 중에 노출 시 공기 중의 이산화탄소가 용해되기 시작하여  $H^+$  및  $HCO_3^-$  이온이 형성되고 pH가 7 미만으로 낮아져 산성을 나타내며, 실제로 약 5.8 정도의 pH 값을 가진다. 또한 Fig. 5에서는 암모니아 농도가 높아질수록 무게 증가량이 감소하였는데, 이는 산화물이 생성되면서 무게가 증가함과 동시에 일부 조직에서 탈리가 발생하여 상대적으로 증가량이 적게 관찰된 것으로 판단된다. 일반적으로 암모니아수는 철과 잘 반응하지 않는 것으로 알려져 있으나, 본 실험에서는 암모니아 농도가 높아질수록 재료의 손상이 가속화되는 것을 알 수 있다. 암모니아 농도가 증가할수록 pH가 높아지면서 부식 속도가 감소한다고 하였는데, 대기 중의 이산화탄소를 암모니아가 빠르게 흡수함으로써 pH 상승을 억제한 것으로 판단된다. 특히 암모니아 농도가 높을수록 더 많은 이산화탄소를 흡수함으로써 오히려 pH를 낮추는 역할을 한 것으로 판단된다.

Fig. 7과 Fig. 8은 용액 온도 0°C에서 St37.4 탄소강의 암모니아 농도에 따른 침지실험 후 EDS 분석 결과를 나타낸 것이다. 피크 강도의 차이는 있으나 모재의 화학 조성과 마찬가지로 C, Fe, Mn, Si 등이 주로 검출되었으며, 산화 피막 형성에 따른 O(산소)도 검출되었

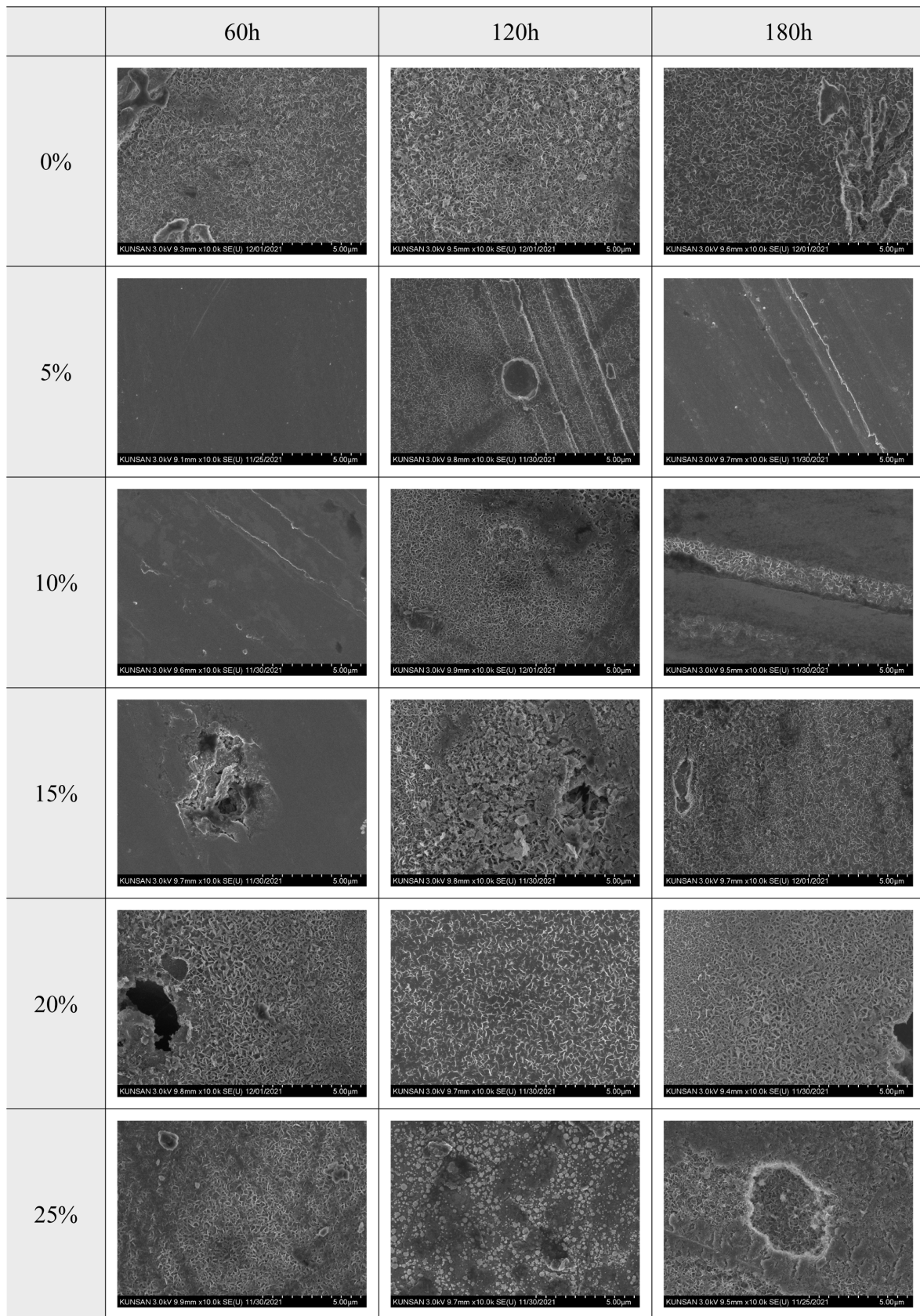


Fig. 6. SEM morphologies of St37.4 carbon steel on 0 °C solution with immersion time and ammonia concentration

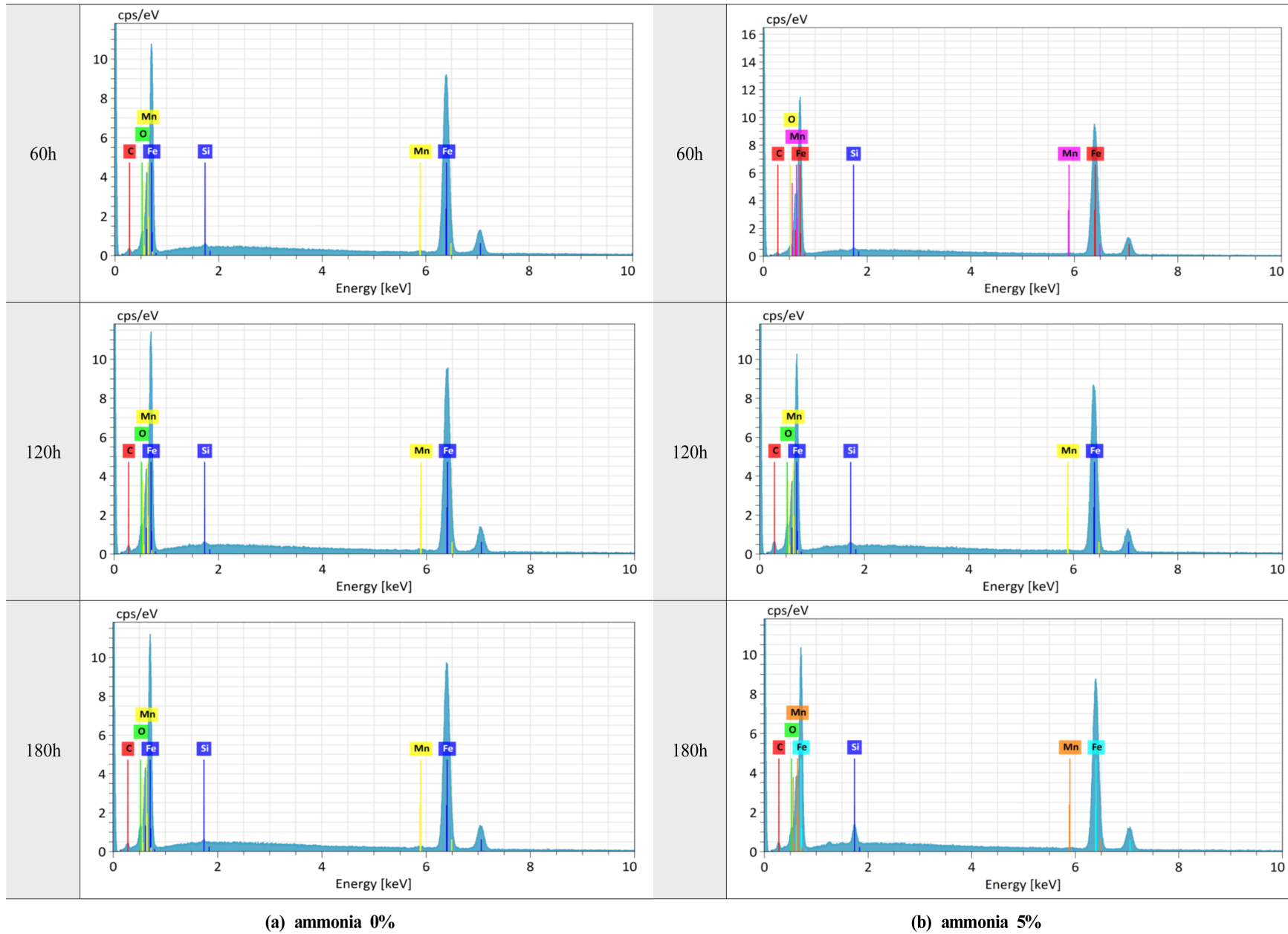
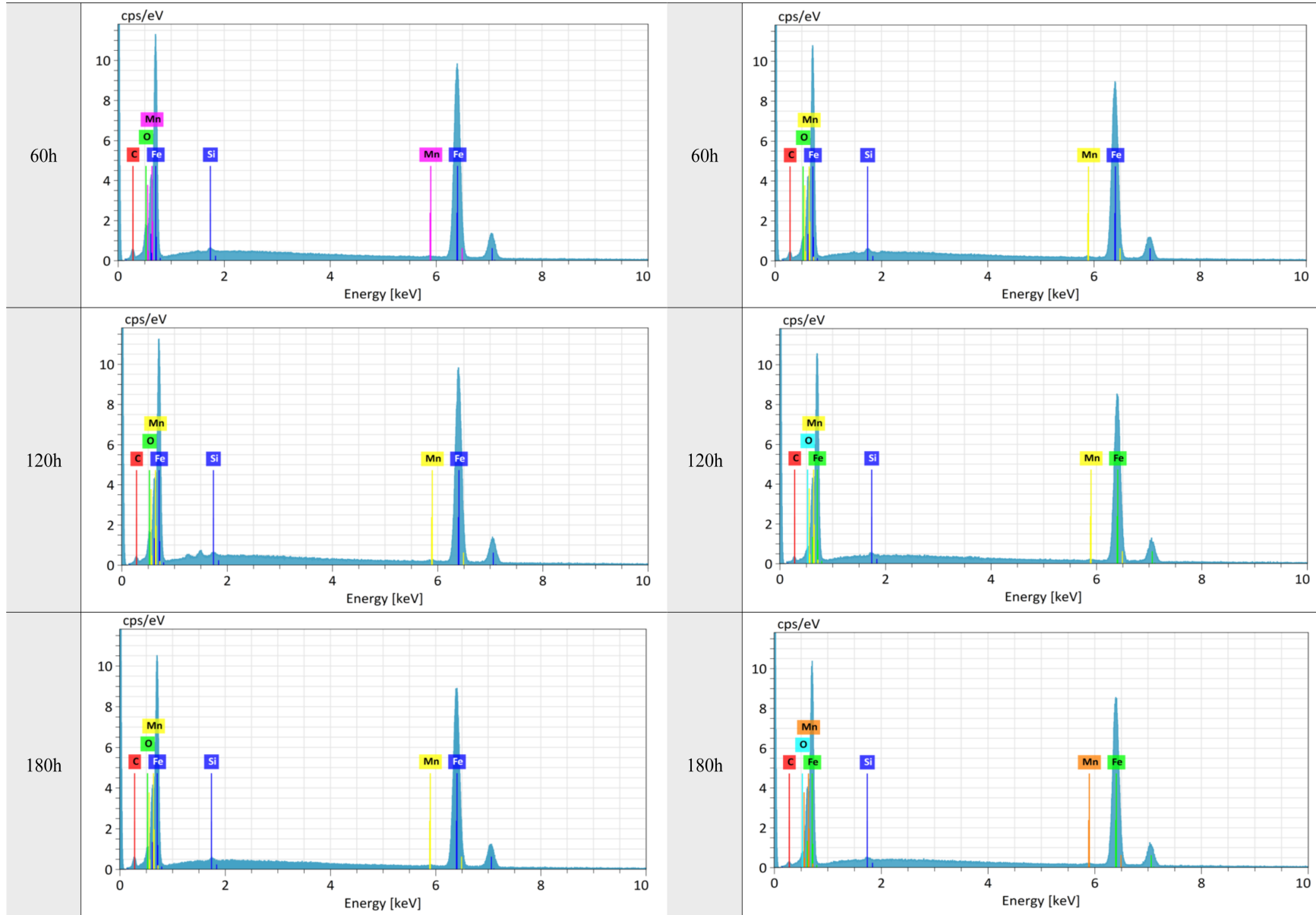


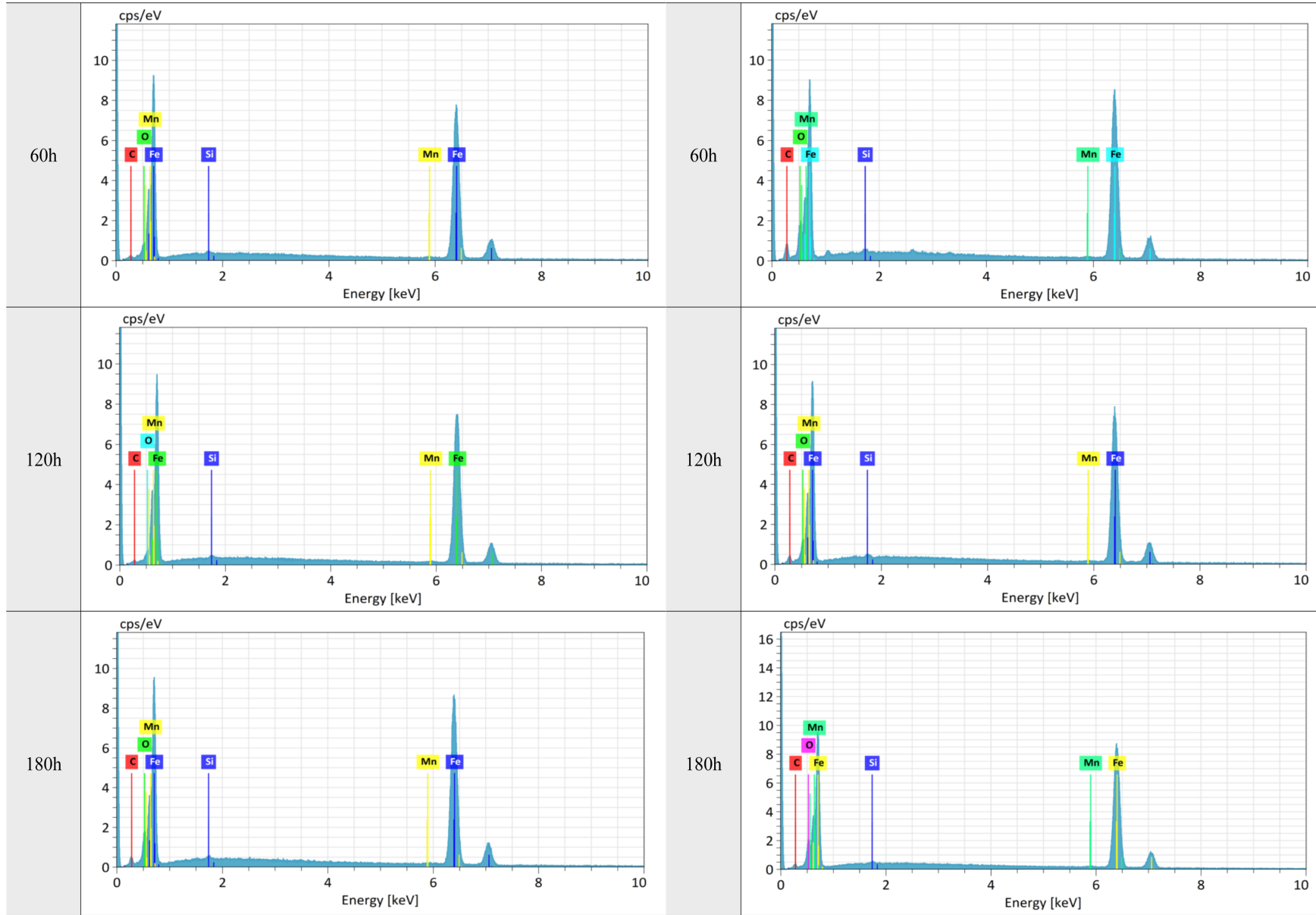
Fig. 7. EDS analysis of St37.4 carbon steel on 0 °C solution with on ammonia concentration



(c) ammonia 10%

(d) ammonia 15%





(e) ammonia 20%

(f) ammonia 25%

Fig. 7. Continued.

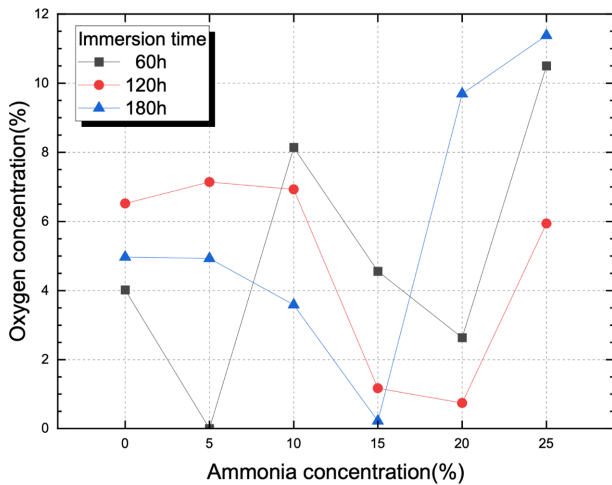


Fig. 8. Comparison of EDS analysis for St37.4 carbon steel on 0°C solution with immersion time and ammonia concentration

다. 60시간 동안 침지 한 후 분석한 데이터에서 암모니아 농도 5% 조건의 산소 함량이 0으로 나타났는데, 이는 분석 오류일 가능성이 높아 재분석이 필요할 것으로 판단된다. 120시간과 180시간에서는 전체적으로 암모니아 농도가 15%까지 증가할수록 산소의 함유량은 낮아지는 경향을 나타냈다. 이후 20%와 25%로 증가하면서 산소의 함량은 다시 높아졌다. 다만, SEM 관찰 결과 표면의 조직과 부식 생성물이 탈리된 현상도 관찰되었으므로, 산소 함량의 차이만으로 해당 조건의 산화력이 크고 작음을 단정 지을 수는 없을 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

금속의 부식 반응은 pH의 영향을 받는데, 본 연구에서는 암모니아 농도 증가에 따른 pH 증가와 대기 중의 이산화탄소 흡수를 통한 pH의 감소가 복합적으로 작용한 것으로 판단된다. 타펠 분석과 같이 짧은 시간에 종료되는 실험에서는 대기 중의 이산화탄소가 수용액에 흡수될 시간적 여유가 없어 암모니아 농도에 따른 pH 값이 지배적으로 작용한 것으로 판단된다. 따라서 암모니아 농도가 커질수록 pH는 올라가고 부식속도는 감소했다. 그러나 침지 실험은 대기 중의 이산화탄소가 수용액에 흡수될 충분한 시간을 가지므로 pH에 영향을 미친 것으로 판단된다. 전체적으로 암모니아 농도가 증가할수록 표면 손상이 커지는 경향이 나타났다. 이와 반대로 무게 증가량은 암모니아 농도가 증가할수록 감소하였는데, 이는 표면의 생성된 산화물과 함께 조직이 탈리되면서 무게에 영향을 준 것으로 판단된다. 표면 성분 분석에서도 특정 조건을 제외하면 모두 산소가 검출

되었으나 그 양은 차이가 관찰되었다. 그러나 표면 관찰에서 산화물의 탈리가 관찰된 만큼 산소의 양에 큰 의미를 둘 필요는 없을 것으로 판단된다. 이 실험을 통해 암모니아수의 부식 특성에는 대기 등 주변 환경이 많은 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 이에 보다 정확한 분석을 위해서는 추후 실험 시 주변 환경을 일정하게 제어할 수 있도록 세심한 노력이 필요할 것으로 판단된다. 또한 실험 단계마다 pH를 측정하여 부식에 미치는 영향 및 반응 정도를 확인할 필요가 있다.

#### 감사의 글

이 논문은 2021년 해양수산부 재원으로 해양수산과학기술기술훈원의 지원을 받아 수행된 연구임(2,100마력급 LNG-암모니아 혼소 엔진 개발, 과제번호 20210606).

#### References

1. Y. M. Woo, J. Y. Jang, Y. D. Pyo, Y. G. Jung, A. H. Ko, C. P. Cho, G. C. Kim, Y. G. Shin, *KSAE Annual Spring Conf.*, p. 48, The Korean Society of Automotive Engineers, Busan, Korea (2022).
2. R. Lan, J. T. S. Irvine, and S. Tao, Ammonia and Related Chemicals as Potential Indirect Hydrogen Storage Materials, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 1482 (2012). Doi: <https://www.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.004>
3. H. Lesmana, Z. Zhang, X. Li, M. Zhu, W. Xu and D. Zhang, NH<sub>3</sub> as a Transport Fuel in Internal Combustion Engines: A Technical Review, *Journal of Energy Resources Technology*, **141**, 070703, (2019). Doi: <https://doi.org/10.1115/1.4042915>
4. J. Y. Jang, Y. M. Woo, Y. J. Lee, J. N. Kim, *Proc. KSAE 2012 Annual Autumn Conf.*, The Examination on Corrosiveness of Vehicle Fuel System by Ammonia, *The Korean Society Of Automotive Engineers*, 669 (2012). <https://www.dbpia.co.kr/journal/articleDetail?nodeId=NODE02083563>
5. E. S. Starkman, H. K. Newhall, R. Sutton, T. Macuire and L. Farbar, Ammonia as a Spark Ignition Engine Fuel: Theory and Application, *SAE International*, 660155, (1966) Doi: <https://doi.org/10.4271/660155>
6. R. F. Sawter, E. S. Starkman, L. Muzio and W. L. Schmidt, Oxides of Nitrogen in the Combustion Products of an Ammonia Fueled Reciprocating Engine, *SAE International*, 680401, (1968). Doi: <https://doi.org/10.4271/680401>
7. C. S. Morch, A. Bjerre, M. P. Gottrup, S. C. Sorenson and J. Schramm, Ammonia /Hydrogen Mixtures in an SI-

- Engine Performance and analysis of a Proposed Fuel System, *Fuel*, **90**, 854, (2011). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.09.042>
8. S. J. Jeong, S. J. Lee, W. S. Kim and C. B. Lee, *KSAE Annual Spring-Autumn Conf.*, p. 229, The Korean Society of Automotive Engineers, Jeongseon, Korea (2004).
  9. J. W. Han, K. W. Hong, S. S. Park, and N. H. Lee, *KSAE Annual Spring-Autumn Conf.*, p. 240, The Korean Society of Automotive Engineers, Daejeon, Korea (2008).