

# 알칼리 용액이 수소배관으로 사용되는 Stainless steel에 미치는 영향 분석

변창섭<sup>1†</sup> · 최진영<sup>2</sup> · 임수곤<sup>2</sup> · 황갑진<sup>3</sup> · 최호상<sup>4</sup> · 신훈규<sup>1</sup>

<sup>1</sup>포항공과대학교 나노기술집적센터, <sup>2</sup>이엠코리아주식회사 에너지사업부, <sup>3</sup>호서대학교, <sup>4</sup>경일대학교

## An Analysis on Stainless Steel for Hydrogen Generator Pipeline Interacting with Alkaline Solution

CHANGSUB BYUN<sup>1†</sup>, JINYOUNG CHOI<sup>2</sup>, SOOGON LIM<sup>2</sup>, GABJIN HWANG<sup>3</sup>,  
HOSANG CHOI<sup>4</sup>, HOONKYU SHIN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National Center for Nanomaterials Technology, Pohang University of Science and Technology, Pohang, Korea

<sup>2</sup>EM KOREA CO., LTD #61-32, Ungnam-Dong, Changwon-si, Gyeongsangnam-do, Korea

<sup>3</sup>Convergence Technology Research Institute, Sechul-ri, Baebang-Myun, Asan-City, Chungnam, Korea

<sup>4</sup>Department of Chemical Engineering, 33 Buhori, Hayangup, Gyeongsan, Gyeongbuk, Korea

**Abstract** >> This study was performed to observe the change of stainless steel pipe interacting with alkaline solution. We used STS316L and STS304 as samples which were soaked in alkaline solution. We measured the samples by use of FE-SEM, EDX, SIMS to observe the surface and depth profile of both samples. The result showed that the precipitate appeared on the surface of both samples from 5 days. but the precipitate was confirmed to be decreased as time passes. but the quantitative change of precipitates at both samples was different as time passed. The EDX showed that the precipitate is Potassium from solution of Electrolysis. The result also showed that the primary elements of stainless steel pipeline and of Alkaline Solution were changed. The change of primary elements was severe between 5 days to 16 days and was stable around 40 days at both samples. The reaction of STS316L with alkaline solution was lower than STS304. We hoped that this study would be the foundation of developing the electrode of the alkaline hydrogen generator.

**Key words** : Hydrogen generator(수소제조장치), Alkaline electrolysis(알칼리 수전해), Stainless steel(스테인리스 스틸), Hydrogen pipe(수소배관), KOH solution(KOH 용액)

## 1. 서 론

지금까지의 수소는 중화학공업, 반도체 공정에서 많이 이용되어 왔지만 수소연료전지의 시장 성장으로 수소의 수요가 점차 늘어나고 있다. 이러한 수요

를 충족하기 위해서 수소를 제조하는 방법들이 개발되어 왔으며 크게 4가지로 방법으로 나눌 수 있다. 물의 전기분해에 의한 방법, 수성 gas 발생에 의한 방법, 탄화수소의 산화에 의한 방법, 탄화수소의 개질에 의한 방법들이 있다<sup>1)</sup>. 본 연구의 수소제조법은 물의 전기분해의 방식인 알칼리 수전해 수소제조방식을 이용하였다<sup>2)</sup>. 알칼리 수전해 수소제조방식은 이산화탄소가 발생되지 않는 장점이 있으나 알칼리

<sup>†</sup>Corresponding author : csbyun@postech.ac.kr

[ 접수일 : 2012.4.27 수정일 : 2012.5.29 게재확정일 : 2012.6.22 ]

**Table 1** Chemical component of stainless steel

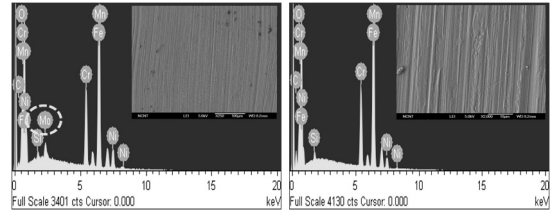
Type	Chemical component (Max. Wt.%)							
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
STS316L	0.03	1.0	2.0	0.045	0.03	10~14	16~18	2~3
STS304	0.08	1.0	2.0	0.04	0.03	8~10.5	18~20	

용액에 의해서 양극에 산화반응을 일으켜 부식을 발생시키는 단점을 갖고 있다<sup>3)</sup>. 이러한 부식은 전극의 두께를 감소시켜서 전극수명을 단축과 함께 이온교환막에 침전물이 침착되는 부작용이 발생된다<sup>4-7)</sup>. 또한 이 알칼리 용액이 수전해 수소제조장치에 사용되는 배관에 화학반응을 일으켜 부식을 일으키고 있다. 이런 부식문제는 계속해서 제기되어 왔으며 2007년에 발표된 논문에서는 부식을 일으킬 가능성이 있는 지수는 pH에 관계없이 알칼리도와 염소이온 농도가 증가할수록 증가한다고 보고했으며<sup>8)</sup> 2009년의 논문에서는 알칼리 토양용액(alkaline soil solution)이 X70 steel의 cathode에서는 산소 감소와 anode에서는 steel dissolution를 발생한다고 보고하였다<sup>9)</sup>. 알칼리에 의한 금속부식영향에 대한 기존연구에도 불구하고 알칼리 수전해 수소제조장에서 알칼리 용액에 대한 금속부식에 대한 보고는 알려진 게 많지 않다.

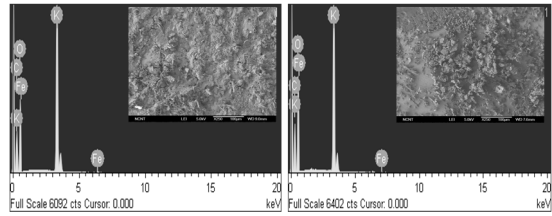
본 논문의 연구배경은 알카리 수전해 수소제조사업의 안정화와 활성화를 위해서 알카리 용액에 의한 수소배관의 부식 방지 연구를 위해서 현재 상업용으로 활용하고 있는 배관제품에 대한 알칼리 용액의 현상 분석에 초점을 두었다. 본 연구를 위해 수소제조장치에서 알칼리 전해용액이 stainless steel 배관에 미치는 영향을 시간에 따라 분석하였다.

## 2. 실험방법

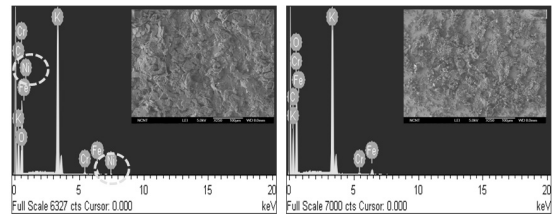
알칼리 용액이 시간에 따라 배관에 미치는 영향을 분석하기위하여 상용화제품으로 사용되고 있는 Austenite 계열인 STS316L과 STS304 제품을 표본으로 사용하였다. 두 개의 표본을 KOH 25%의 알칼리 용액에 의한 담가서 대기온도와 대기압력에서 5일, 16일, 40일



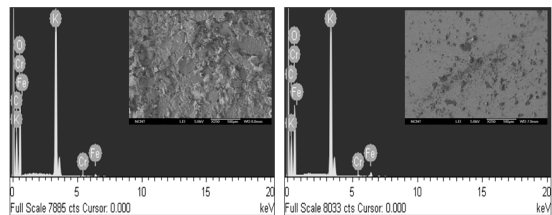
(a)



(b)



(c)



(d)

**Fig. 1** FE-SEM image and EDX Graph (Lt: STS316L, Rt: STS304, (a) 0 days, (b) 5 days after, (c) 16 days after, (d) 40 days after)

의 시간의 경과에 따라 표면형상과 주성분 변화들을 FE-SEM(field emission - scanning electron microscopy), EDX(energy-dispersive X-ray spectroscopy), SIMS (secondary ion mass spectroscopy)로 측정하였다.

알칼리 용액과 상호작용으로 stainless steel의 성분 변화를 관찰하기 위하여 STS316L(C, Si, Mn, P, S, Ni, Cr, Mo)과 STS304의 주성분(C, Si, Mn, P, S, Ni, Cr)을 측정하였으며 Table 1은 STS316L과 STS304

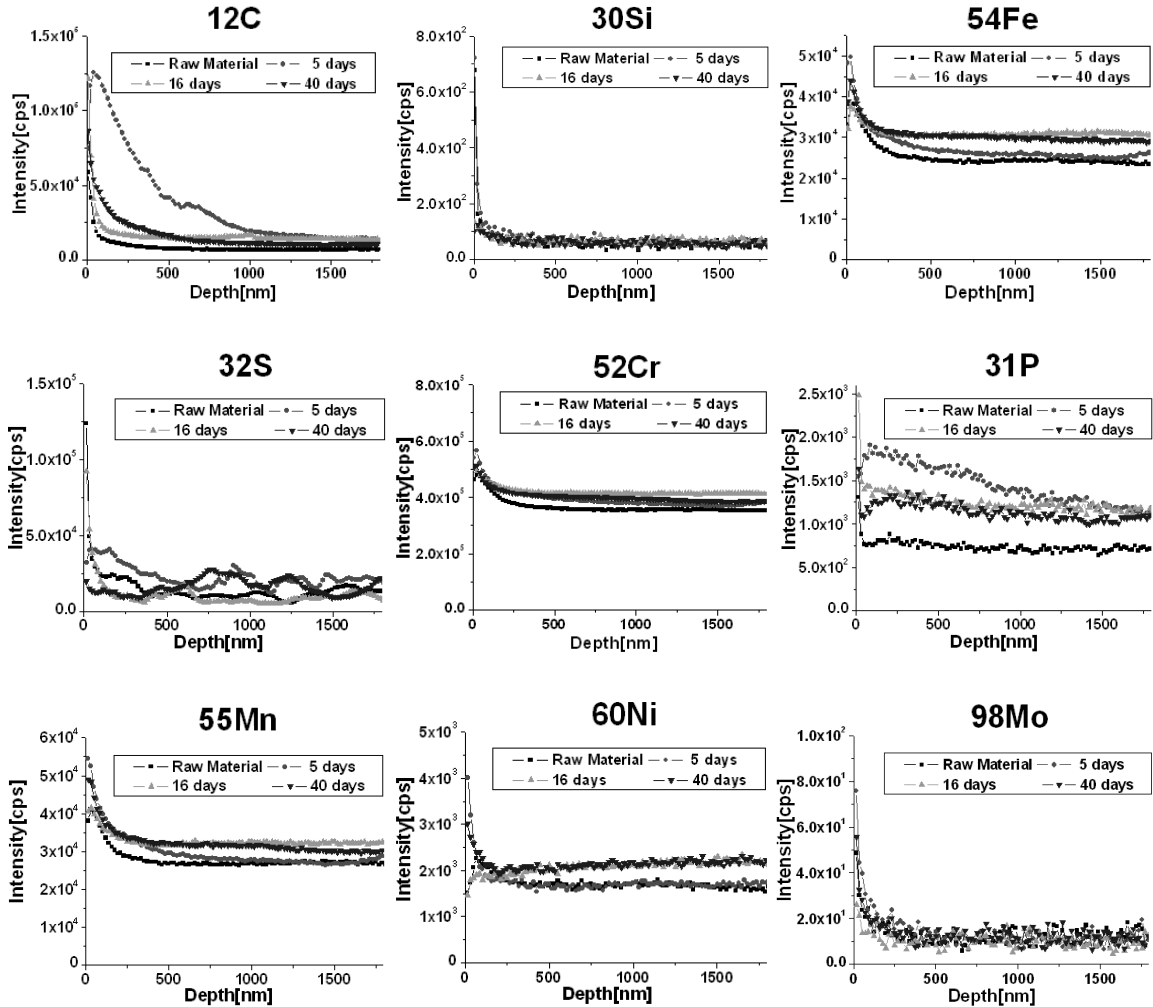


Fig. 2 Depth profile of primary elements of Stainless Steel 316L

의 표본의 화학성분 비율이다. 그리고 stainless steel 과 상호작용으로 알칼리 전해액의 주성분(K, O, H) 이 stainless steel에 미치는 영향을 분석하였다.

### 3. 실험결과

KOH 25%의 용액에 시간에 따라 5일, 16일, 40일 동안 담가서 알칼리 용액에 의한 STS316L과 STS304의 주성분의 변화를 조사하였다. Fig. 1은 시간에 따른 표본의 성분과 표면변화 그림이다. Fig. 1의 왼편

은 STS316L이고 오른편은 STS304이다. EDX 그래프의 노란 점선 원은 같은 조건의 실험에서 새로 발견된 원소를 보여준다. (a)는 알칼리와 반응시키지 않은 초기 상태이다. (b)는 5일 경과한 표본이고, (c)와 (d)는 16일, 40일 경과한 표본이다.

(a)는 알칼리 용액과 화학반응을 하지 않은 초기상태의 표본의 그림과 EDX 그래프에서는 STS316L만 있는 주성분인 Mo이 검출되었다. 5일 경과한 표본의 표면에서는 침전물이 발견되었으며 EDX 측정 결과 이 침전물은 칼륨(potassium)임을 확인 할 수 있었다. 이는

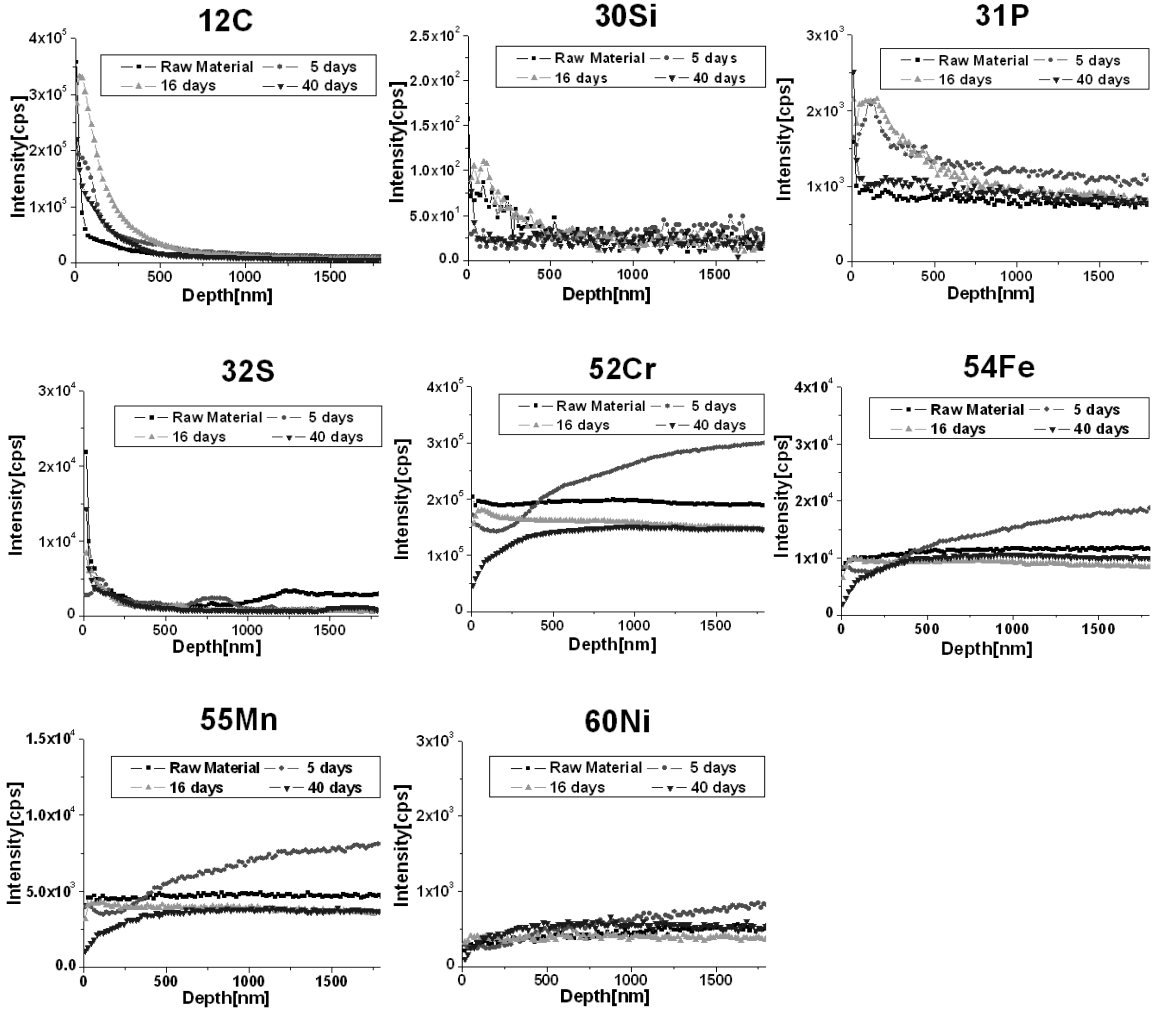


Fig. 3 Depth profile of primary elements of Stainless Steel 304

전해질과 화학반응으로 칼슘이 침전되고 있음을 추론할 수 있었다. 침전된 양은 STS304보다 STS316L에서 더 많이 보였다. 16일 경과한 표본에서는 여전히 표면에 많은 침전물이 존재하고 있었다. 특히 STS316L에서는 Ni이 검출되었지만 STS304는 검출되지 않았다. 침전물의 양은 STS316L은 5일 경과한 표본과 비슷한 양을 보이고 있지만 STS304는 stainless steel의 표면이 노출되어 침전물이 줄어드는 듯한 이미지를 보이고 있다. 40일 경과한 두 표본에서는 침전물이 STS316L에서는 존재하였고 STS304에서는 사라져 보이지 않

았지만 사라진 침전물의 흔적을 보이고 있다. 두 표본의 EDX 측정결과는 비슷한 성향을 보였다. STS316L과 STS304에서 침전물은 5일과 16일 사이에서 가장 많이 증착되고 있는 것을 판단되며 40일 전후로 해서 줄어드는 경향을 보이고 있다. 또한 40일 경과한 STS304의 이미지에서 침전물이 사라지고 검은색의 표면 노출은 알칼리 용액과 화학반응이 더 잘 되고 있는 것으로 추론된다. 이러한 검은 표면 노출이 부식과정의 초기단계인지는 연구가 필요할 것으로 생각된다.

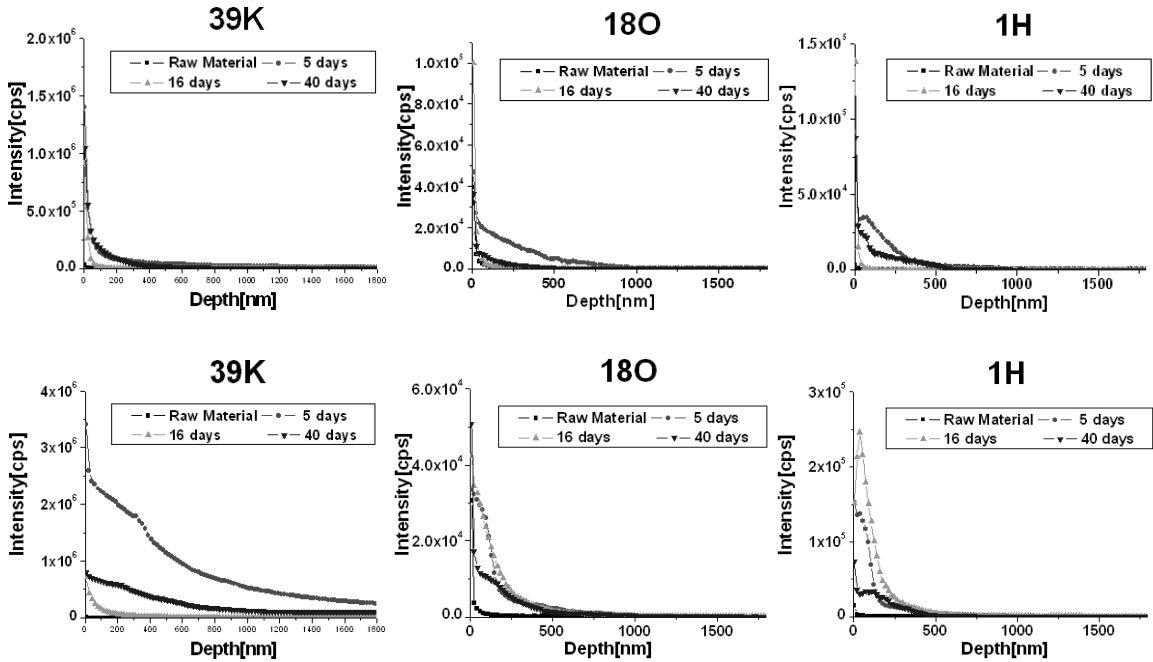


Fig. 4 Depth profile of primary elements of alkaline solution (Up: STS316L, Down: STS304)

Fig. 2 와 Fig. 3은 알칼리 용액이 STS316L과 STS304에 주성분에 미치는 영향을 관찰하기 위해 깊이별 변화(depth profile)를 SIMS로 측정하였으며 표면 성분 분석을 한 EDX 그래프와 비교분석 하였다.

먼저, 알카리 용액과 상호작용한 stainless steel의 주요성분변화그래프를 보게 되면 STS316L에서는 Si, S, Cr, Fe, Mo은 시간에 대해서 안정적인 모습을 보였고 STS304에서는 S만이 안정적인 모습을 보였다. 이러한 현상은 알카리 용액과 화학반응에서 STS316L이 STS304보다 안정한 것으로 보인다. 성분별로 분석을 해보면 C에서는 STS316L에서는 5일째에 변화를 보이지만 시간이 지남에 따라 안정화 되고 있음을 확인할 수 있었고 반면에 STS304는 16일에 상대적 변화를 보이지만 비교적 안정적이었다.

Si은 STS316L에서는 거의 변화가 없지만 STS304에서는 16일에 변화가 보이고 있다. 알카리 용액이 STS304에서 화학반응이 되고 있음을 알 수 있다. P는 STS316L에서 5일째에 가장 큰 변화를 보여줬지

만 그 이후로 안정화를 보였고 STS304은 5일과 16일에서 비슷한 양상을 보였다. S은 STS316L과 STS304의 모두에서 대체적으로 안정화를 보였다. Cr, Fe, Mn, Ni원소는 STS316L에서는 시간에 대해서 매우 안정적인 현상을 나타내고 있지만 STS304에서는 5일째에 200nm 깊이에서 최저점을 보이지만 깊이별로 증가하는 현상을 보이는 상대적 큰 변화를 보였다. 그리고 STS316L에서만 존재하는 Mo에서는 표면에서 변화를 보이지만 농도는 비교적 안정적 이었다.

시간에 따른 stainless steel의 주성분은 대체적으로 5일이 경과한 시점에서 가장 큰 변화를 보이다가 안정적으로 나타남을 확인할 수 있었다. 이는 Fig. 1의 FE-SEM 사진에서 침착물의 양의 변화를 정량적으로 설명해 준다고 볼 수 있다.

다음은 알카리 용액이 배관에 미치는 영향을 조사 하였다. Fig. 4는 전해질의 주 요소인 K, O, H에 대한 깊이별 성분 변화이다. K경우는 STS316L에서는 매우 안정적이었지만 STS304에서는 5일째에 매우 큰

변화를 보였다. O의 경우에는 STS316L에서 5일에, STS304에서는 5일과 16일에 상대적 변화를 보였다. 그러나 산소는 알칼리 용액의 주원소뿐만 아니라 자연 산화막인 부동태의 영향도 있기 때문에 그래프의 결과가 알칼리 주원소의 영향만으로 판단하기에는 이른다. H는 STS316L과 STS304에서 O와 동일한 현상을 보였다. 결론적으로 알칼리 용액의 주성분이 표본에 미치는 영향을 보면 STS316L보다 STS304에서 더 많은 상호작용이 일어나고 있는 것을 알 수가 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구는 알칼리 수전해 수소제조장치에서 사용하는 수소배관이 알칼리 용액과 화학반응으로 수소배관에 미치는 영향을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 앞으로 본 논문의 결과가 알칼리 수전해 수소제조장치에서 사용되는 배관의 부식현상을 방지할 수 있는 기술개발에 기초가 되었으면 한다.

- 1) 알칼리 용액과 화학반응을 한 STS316L과 STS304의 표본에서 침전물을 발견하였고 이 침전물은 알칼리 용액의 칼륨(Potassium)임을 EDX를 통해 확인 할 수 있다.
- 2) Stainless steel 표면에 증착된 이 침전물은 시간에 따라서 증가했다가 사라지는 것을 확인할 수 있었고 STS304에서는 완벽하게 사라졌다.
- 3) 알칼리 용액은 STS316L보다는 STS304에서 화학반응이 많이 발생되고 있음을 확인할 수 있었다.

#### 후 기

본 연구는 대구광역경제권 선도산업 육성사업의 일환으로 수행하였습니다.

#### 참 고 문 헌

1. J.K Jeon, "Problem of corrosion in Hydrogen Generator", J. KICHe, Vol. 8, No 3, 1970. pp. 136-140.
2. H.S Choi, Gab-Jin Hwang, Young-Gwan Jung, "Hydrogen Energy", A-JIN Publishing Co., Ltd, Seoul, 2005, pp. 15-102.
3. G. W. Whitman, R. P. Russell, and V. J. Altieri, "Effect of Hydrogen-Ion Concentration on the Submerged Corrosion of Steel", Industrial and Engineering chemistry, Vol. 16, No. 7, 1924, pp. 665-670.
4. Ehteram A. Noor. "Potential of aqueous extract of Hibiscus sabdariffa leaves for inhibiting the corrosion of aluminum in alkaline solution", J. Appl. Electrochem, 2009, pp. 1465-1475.
5. S.Y Park, S.J Nam, "The effect of Drag-reducing Surfactant on Corrosion in Transportation Pipe", SAREK, Collection of dissertations in 98 Winter scholarship Meeting, pp. 370-375.
6. Gab-Jin, H.S Choi, C.S Byun, "Study on Anion Exchange Membrane for the Alkaline Electrolysis", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 22, No. 2, 2011, pp. 184-190.
7. S. Sathiyarayanan, M. Sahre, W. Kautek, "In-Situ grazing incidence X-ray diffractometry observation of pitting corrosion of copper in chloride solutions", Corrosion Science, Vol. 41, 1999, pp. 1899-1909.
8. Kwan-Hyung Jo, Sun-Ii Kim, Dal-Sik Woo, "Effect of pH, Alkalinity, Chloride Ion on the Copper Pipe Corrosion", Kor. J. Env. Hlth, Vol. 33, No. 1, 2007, pp. 43-48.
9. C.W.Du, X.G.Li, P. Liang, "Effects of Micro-structure on Corrosion of X70 Pipe Steel in an alkaline Soil", Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 18, No. 2, 2009, pp. 216-220.