미량의 H₂S 함유 수용액 환경 내 CO₂ 첨가가 고강도 철강소재의 부식 및 수소침투거동에 미치는 효과

류승민 · 박진성 · 방혜린 · 김성진*

순천대학교 신소재공학과

Effects of Adding CO₂ to Low Level H₂S Containing Aqueous Environments on the Corrosion and Hydrogen Penetration Behaviors of High-Strength Steel

Seung Min Ryu, Jin-seong Park, Hye Rin Bang, and Sung Jin Kim*

Department of Advanced Materials Engineering, Suncheon National University, Suncheon 57922, Republic of Korea

Abstract: The effects of adding CO₂ to low level H₂S containing aqueous environment on the corrosion and hydrogen penetration behaviors of high-strength steel were evaluated using a range of experimental and analytical methods. The corrosion rate of the steel sample exposed to a low level of H₂S dissolved in an aqueous solution was comparatively higher than the one exposed to a mixture of low concentrations of H₂S with CO₂ dissolved in the aqueous solution. The higher corrosion resistance of the steel in the mixture of low concentrations of H₂S and CO₂ was attributed primarily to the three-layer structure of corrosion scale, comprised of an outer Fe-oxide, middle FeS_{1-x}, and inner FeCO₃, which formed on the steel sample. In particular, the formation of a thin FeCO₃ layer with protective and non-conductive nature may serve as an effective barrier against the penetration of aggressive ionic species in solution, as well as hydrogen atoms formed by cathodic reduction or hydrolysis reactions. Consequently, the hydrogen permeation level, which was measured in a mixture of low-level H₂S and CO₂, was controlled to a comparatively lower value. Nevertheless, the higher level of hydrogen permeation in a mixture of low levels of H₂S and CO₂ at the early corrosion stage might increase the potential risk of pre-mature failure by hydrogen-assisted cracking.

(Received May 7, 2021; Accepted May 18, 2021)

Keywords: high strength steel, corrosion, H₂S, CO₂, hydrogen permeation

1. 서 론

원유의 채굴, 수송 및 정제과정에서 사용되는 철강소재는 우수한 기계적 물성과 함께 내식성, 침식부식 저항성 및 수소취화저항성에 대한 보증이 필수적으로 요구된다 [1-4]. 이에 따라 소재의 적합성 여부에 대한 판단 기준으로, 전세계적으로 National Association of Corrosion Engineer (NACE) 기준의 국제규격 시험평가가 활용되고 있다. 특히 NACE TM0284 [5] 및 TM0177 [6] 등의 시험법은 100% H₂S가 포화 되어있는 산성 수용액 분위기 내, 강재의 부식과 함께 강재 내부로 유입되는 수소에 의해 야기되

는 수소유기균열(Hydrogen-induced cracking, HIC) 및 황화물응력부식균열(Sulfide stress (corrosion) cracking, SS(C)C)에 대한 저항성 평가를 기본으로 한다. 실제로 원유 내에는 H₂S 뿐 아니라 CO₂, NaCl 및 다양한 고상 슬러리 입자 등이 포함되어 강재의 부식 및 침식 등의 표면열화를 가속화시킬 수 있는 것으로 알려져 있다 [7-9]. 특히, CO₂와 H₂S는 강재의 부식 및 수소취화를 가속화시킬 수 있는 주요 환경 인자로 간주되어 왔으며, 원유 채굴 지역 및 환경에 따라 환경 인자들의 종류 및 분율이 상이하여 많은 연구들이 이루어져 왔다 [8,10]. 일반적으로 CO₂ 가스가 수용액에 용해되면 HCO₃⁻, CO₃²⁻, H⁺ 등을 형성하며 부식속도를 증가시킬 수 있고 [11,12], H₂S 가스의 경우 환경 내 pH 수준에 따라 일부 H⁺ 및 HS⁻로 해리되며 부식가속화와 함께 표면에서 수소원자의 분자재결합 반응(H + H → H₂)을 지연시켜 강재 내부로의 수소유입

*Corresponding Author: Sung Jin Kim
[Tel: +82-61-750-3557, E-mail: sjkim56@scnu.ac.kr]
Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

을 촉진시키는 것으로 알려져 있다 [13-15].

선행연구로 이루어진 많은 연구는 NACE 국제규격 [5,6]에 입각하여 100% H₂S가 포화 되어있는 산성 수용액 분위기(i.e., Sour 분위기)에서 소재의 특성을 평가/분석하는 것을 기본으로 하고 있다 [13,14,16,17]. 하지만, 글로벌 석유기업들을 중심으로 기존 평가법의 실험조건이 지나치게 가혹함을 지적하며 실제 환경 모사에 대한 적합도 측면에서 의문이 제기되고 있다. S. Nesic 연구팀의 경우 2000년 초반부터 CO₂ 기반의 수용액 분위기(i.e., Sweet 분위기)에서 강재의 부식속도 예측모델 개발에 노력을 기울여왔고 [18,19], 일부 CO₂와 H₂S의 복합분위기를 기반으로, H₂S의 분율을 보다 현실적으로 감소시킨 조건에서 강재의 부식거동에 대한 연구를 수행해 온 바 있다 [20,21]. CO₂ 기반의 수용액 환경조건 내 첨가된 미량의 H₂S는 표면에 형성되는 FeS_{1-x}의 치밀한 특성에 기인하여 내식성이 향상됨을 보고하였다 [20]. 하지만, CO₂와 H₂S의 분율변화, 용액 내 pH 조건 및 침지시간 등의 환경조건에 따라 강재의 내식성 향상 메커니즘이 달라질 수 있으며, 내식성이 크게 악화되는 경우 또한 존재하므로 [21], 이에 대한 다양한 추가연구가 필요할 것이다. 뿐만 아니라, 부식 반응에 의한 강재 표면 내 수소원자의 생성 및 침투거동 또한 부식환경 인자와 표면생성물의 특성에 크게 의존할 것이나, 이에 대한 학술적 논의는 부족한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 NACE 규격용 실험용액을 기반으로, 미량의 H₂S가 포함된 조건과, H₂S와 함께 CO₂가 복합적으로 존재하는 각 조건에서의 부식거동과 함께 부식 반응에 의해 생성된 수소원자의 침투거동을 비교·분석하여 메커니즘을 해석하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편의 화학적 조성 및 미세조직

본 연구에 사용된 시편은 대략 700 MPa 이상의 인장강도와 12%의 연신율을 가지는 A516-70급에 준하는 고강도 급 압력용기용 강재이며 대략적인 화학적 조성을 표 1에 나타내었다. 최종 미세조직인 템퍼드 마르텐사이트 형성을 위해 우선 930 °C 온도에서 7분간 유지한 후 20%의 아쿠아 오일이 포함된 냉매를 통해 급냉하였고, 이후 200 °C

온도에서 45분간 유지하며 템퍼링을 수행하였다. 열처리가 완료된 시편은 SiC 사포 및 연마재를 이용하여 1 µm까지 연마하였고, 에탄올 내 초음파 세척 및 건조 후 전계 방사형 주사 전자 현미경(Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM) 및 후방 산란 전자 회절패턴 분석기(Electron back scatter diffraction, EBSD)를 활용하여 미세조직을 분석하였다. EBSD 분석은 20 kV의 가속전압, 1 nA의 빔 전류, 50 nm의 측정간격 조건으로 수행되었다.

2.2 전기화학적 선형분극실험

본 연구에서 수행된 전기화학적 부식 실험에는 작업 전극(Working electrode, WE), 기준 전극(Reference electrode, RE), 및 상대 전극(Counter electrode, CE)을 이용한 3전극의 부식실험용 flat-type cell이 사용되었으며, 기준 전극의 경우, 포화 칼로멜 전극(Saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다. NACE TM0284 [5]에 규정된 5% NaCl + 0.5% CH₃COOH 용액(NACE A 용액)을 기반으로, 미량의 H₂S 및 H₂S와 CO₂ 복합환경 모사를 위해 각각 Na₂S 단독첨가와 Na₂S + CO₂ 가스 복합첨가 조건으로 실험용액을 설정하였으며 이를 표 2에 정리하였다. 즉, 실험실 내 H₂S 유독성 가스의 직접 사용을 배제하고자 NACE A 용액 내 미량의 Na₂S 첨가를 통해 H₂S 부산물을 형성시켰다. 이에 대한 H₂S 형성반응은 다음과 같다 [16,22]

선형분극실험의 경우, 개방회로 전위(Open circuit potential, OCP) 대비 -20 mV에서 +20 mV까지의 전위를 0.2 mV/s의 전위상승속도로 인가하여 수행되었고, 용액 내 침지 후 각각 3, 6, 24, 72, 96, 120 시간에서 측정이 이루어졌다. 실험 데이터의 재현성 확보를 위해 3 번의 반복 실험을 수행하여 대표성이 있는 데이터를 제시하였다. 획득한 실험 데이터는 Wagner-Traud [23] (식 (2)) 및 Stern-Geary [24] (식 (3)) 모델을 기반으로 curve-fitting 하여 각 부식환경 내에서 시편의 반응변수 값 및 부식속도(Mils per year, mpy)를 정량적으로 도출하였다.

$$i = i_{corr} \exp \left[\frac{2.303(E - E_{corr})}{\beta_a} - \frac{-2.303(E - E_{corr})}{\beta_c} \right] \quad (2)$$

여기서 i , i_{corr} , E , E_{corr} , β_a , β_c 는 각각 측정된 전류밀도($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), 부식 전류밀도($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), 측정된 전위(V), 부식 전위(V), 양극 산화반응에 대한 Tafel 기울기(V/decade),

Table 1. Chemical compositions (wt%) of the tested sample.

	Fe	C	Mn	Cr	Si
Contents (wt%)	Bal.	0.2-0.3	1.0-1.2	0.08-0.085	0.09-0.15

음극 환원반응에 대한 Tafel 기울기(V/decade)를 나타낸다.

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 \times R_p \times (\beta_a + \beta_c)} \quad (3)$$

여기서 R_p 는 분극저항($\Omega \cdot \text{cm}^2$)을 의미한다.

이와 같은 이론적 모델을 바탕으로, curve-fitting하여 아래의 식 (4)을 통해 부식속도가 도출되었다.

$$mpy = i_{corr} \times A \times \rho^{-1} \times \varepsilon \quad (4)$$

여기서 A 는 1.2866×10^{-5} (Equivalent·s·mil)(Coulombs·cm·years)⁻¹, ρ 는 철의 밀도(7.86 g/cm^3), ε 는 철의 당량(27.56 (Equivalent for iron)⁻¹)이다.

전체 실험 데이터에 대한 curve-fitting이 수행되었으며 본 연구에서는 NACE A 단독 환경 조건에서의 curve-fitting 결과 데이터만을 대표적으로 제시하였다.

2.3 전기화학적 임피던스 실험

표 2에 제시된 용액조건 내에서 전기화학적 임피던스 분광분석법(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)이 수행되었으며 0.01 Hz – 100,000 Hz의 주파수에서 OCP 대비 $\pm 10 \text{ mV}$ 의 전위를 교류로 인가하였고, 선형분극실험과 동일하게 용액 내 침지 후 각각 3, 6, 24, 72, 96, 120 시간에서 측정이 이루어졌다. 정량적 분석을 위해 그림 1의 등가회로 모델을 사용하였다. 부식거동 변화에 유의미한 영향을 미칠 수 있다고 판단되는 부식생성물 형성 시점(24 시간)을 기준으로, 침지 24 시간까지의 임피던스 분석

은 그림 1(a)의 등가회로 모델을, 침지 24 시간 이후는 그림 1(b)의 등가회로 모델을 사용하였다. 그림에서, R_s , Q_p , R_f , Q_{dl} , R_{ct} 는 각각 용액 저항 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), 부식생성물층의 커패시터 ($\text{F} \cdot \text{cm}^2$), 부식생성물층의 저항 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), 부식생성물/소지금속 계면의 커패시터 ($\text{F} \cdot \text{cm}^2$), 부식생성물/소지금속 계면에 대한 전하전달 저항 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)을 의미한다. 실험 데이터의 재현성 확보를 위해 3번의 반복실험을 수행하여 대표성이 있는 데이터를 제시하였고 전체 실험에 대한 curve-fitting 수행 후 NACE A 단독 환경 조건에서의 curve-fitting 결과 데이터만을 대표적으로 제시하였다.

2.4 무게감량 실험

시편 전면을 1200 grit까지 연마하였고, 에탄올 내 초음파 세척 및 건조 후 소수점 넷째자리까지 표기되는 전자저울을 이용하여 시편의 무게를 용액 내 침지 전과 후, 각각 측정하였다. 즉, 표 2에 제시된 각 용액조건 내 1 주와 2 주간 각각 침지하여 아래의 식 (5)을 이용하여 무게감량을 도출하였다.

$$\text{Weight loss (g/cm}^2\text{)} = \frac{W_a - W_b}{A} \quad (5)$$

여기서 W_a 는 침지 전 무게, W_b 는 침지 후 무게, A 는 단면적을 나타낸다.

실험의 재현·신뢰성을 위해 한 번의 실험 수행에 각 3개의 시편이 활용되었으며, 총 3번의 반복 실험을 수행하였다. 무게감량 결과는 측정값 중 최대값과 최소값을 제외한 나머지의 평균값으로 나타내었다.

Table 2. Three types of test solutions.

Test solutions	pH
5% NaCl + 0.5% CH ₃ COOH (NACE A solution)	2.9-3.1
5% NaCl + 0.5% CH ₃ COOH (NACE A solution) + 0.05 M Na ₂ S	4.3-4.5
5% NaCl + 0.5% CH ₃ COOH (NACE A solution) + 0.05 M Na ₂ S + 1 bar CO ₂ purging	4.0-4.2

Fig. 1. Equivalent circuits used to fit the Nyquist plots: (a) immersion up to 24 hours and (b) immersion after 24 hours (R_s , solution resistance; R_p , resistance of the corrosion product layer; R_{ct} , charge transfer resistance at the corrosion product/matrix interface; Q_p , capacitance of the corrosion product layer; and Q_{dl} , double layer capacitance at the corrosion product/matrix interface).

2.5 침지실험 및 부식생성물 분석

침지실험을 통한 부식생성물 분석을 위해, 우선 시편 전면을 1200 grit까지 SiC 사포를 이용하여 연마하였고 에탄올을 내 초음파 세척 및 건조 후 표 2에 제시된 용액조건 내 1 주간 침지를 수행하였다. 침지 완료 후 시편은 증류수에서 세척하되, 시편 표면으로부터 부식생성물의 탈락이 발생되지 않도록 주의하여 세척 및 건조하였다. 부식생성물의 형상 관찰을 위해 FE-SEM을 활용하여 표면 및 단면 관찰을 수행하였다. 성분 분석을 위해 에너지 분산형 분광분석법(Energy dispersive spectroscopy, EDS)이 사용되었고, 부식생성물의 종류 및 표면으로부터 깊이 별 성분 분포 분석을 위해 각각 X-Ray 회절분석(X-Ray Diffraction, XRD) 및 글로우 방전 분광분석(Glow discharge spectroscopy, GDS)이 추가로 수행되었다.

2.6 부식유기 수소침투 실험

ISO 17081 [25] 규격시험법에 입각하여 중앙에 위치한 시편($3 \times 3 \times 0.15 \text{ cm}^3$)을 기준으로 좌측 cell, 즉, 수소 검출부의 경우, 탈기된 0.1 M NaOH 용액이 주입되었다. 시편은 양면 2000 grit까지 SiC 사포를 이용해 연마 및 에탄올을 내 초음파 세척하였고, 이후 효과적인 수소 산화($\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$)를 유도하기 위해 수소 검출부에 노출된 시편 표면에 전기도금 처리하여 대략 100 nm 두께의 Pd 층을 형성시켰다. 높은 수준의 산화전위(270 mV_{SCE})를 인가하며 0.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 수준의 배경전류 획득 후, 반대측 cell 내 표 2에 제시된 용액을 각각 주입하며 수소생성 및 강재 내부로의 유입을 유도하였다. 이 경우, 인위적인 음극전류 인가를 통해 표면의 부식반응을 전적으로 배제하며 강재 내부의 수소확산거동을 분석하는 일반적인 투과실험 조건과 달리, 수소유입부 측에 별도의 전기적 신호를 인가하지 않으며 침지된 자연부식환경 (i.e., OCP 조건) 내에서 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직 분석 결과

그림 2는 FE-SEM 및 EBSD를 활용하여 분석한 적용 강재의 미세조직을 나타낸다. 기본적으로 lath 타입의 템퍼드 마르텐사이트 조직을 형성하고 있으며, 평균적으로 5.55 μm 수준의 lath 크기를 나타내었다. 기지조직을 제외한 추가적 석출물은 관찰되지 않았으나, 선행연구 [26-28]에 따르면, 퀴칭&템퍼링 열처리가 수반된 고강도급 저탄소 강재의 경우, 미세조직 내 ϵ -carbide (Fe_{24}C) 및 cementite (Fe_3C)가 형성될 수 있으며, 템퍼링 온도가 200 $^{\circ}\text{C}$ 이하일 경우, 100 nm 수준의 미세한 침상형의 Fe_{24}C 가 석출되는 것으로 보고된 바 있다. 이와 같은 미세석출상 분석은 FE-SEM을 통해 수행하기는 제한적이나, 보고된 여러 선행연구를 바탕으로 판단하건대, 기지조직 내 미세한 Fe_{24}C 가 석출되어 있을 것으로 추측된다.

3.2 전기화학적 부식거동 분석 결과

그림 3(a)와 (b)는 세 가지 환경조건에 따른 선형분극실험의 결과로, 용액 내 침지초기 (침지 후 3 시간)와 침지 후기 (침지 후 120 시간) 데이터를 대표적으로 나타낸 것이다. 우선, 침지초기부터 후기에 이르기까지 NACE A 용액조건 대비 H_2S 단독 및 $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ 의 복합 첨가조건 하에서의 부식전위 값이 현저히 낮게 측정된 것이 확인한 차이로 나타났다. 이는 H_2S 형성을 위해 공통으로 첨가된 Na_2S 에 의한 pH 상승 (식 (6)과 (7) [29])과 이로 인한 부식생성물의 안정적 형성에 기인한 음극환원반응의 저하로 설명될 수 있다.

Fig. 2. Microstructure analysis: (a) FE-SEM, (b and c) EBSD image quality map and inverse pole figure map, respectively.

일반적인 Fe의 포베도표상 산성조건으로부터 일정수준의 pH 증가는 Fe 산화물기반의 생성물의 열역학적 안정도를 높여 소재 표면에 생성물 형성을 용이하게 할 수 있는데, 일반적인 금속 산화물은 금속 대비 전도성이 낮아 음극환원반응이 저하될 수 있음을 예상해 볼 수 있다. 하지만 수용액 환경 내 형성되는 대부분의 Fe 계열 산화물(부식생성물)의 경우 다공성의 구조로 하부 Fe와의 접촉도 또한 낮아 부식반응을 효과적으로 억제시키지 못하는 것으로 알려져 있다 [30]. 즉, 일부 Fe 계열 부식생성물이 표면에 형성되더라도 양극용해반응을 억제시키기는 힘들며 결국 음극반응과 양극반응의 상대적인 크기 변화에 따라 부식전위가 낮게 측정된 것으로 판단된다.

본 실험에서 강재의 부식거동에 대한 연구는 H₂S 및 CO₂ 첨가조건 하에서 추가적인 표면 (전기)화학반응에 대해 충분히 이해되어야 한다. 우선 H₂S 조건 하에서 수용액 내, 그리고 강재 표면에서 발생가능한 반응을 간략히 요약하면 다음과 같다 [21,31].

특히, 표면에 형성되는 FeS 계열 scale의 형성 kinetics, 분율, 구조, 전도성, 치밀도, 및 소지철과의 접촉도 등의 특성에 따라 부식을 가속화시킬 수도 혹은 억제시킬 수도 있다.

반면, CO₂의 존재가 수용액 내, 그리고 강재 표면에서 발생가능한 반응의 요약은 대략 다음과 같다 [21,32,33].

Fig. 3. Tafel polarization curves obtained in three types of solutions: (a) immersion at three hours and (b) immersion at 120 hours, and (c) and (d) curve-fitting to the polarization data.

Table 3. Various corrosion parameters obtained by curve-fitting to the LPR data measured in three solutions for 3, 6, 24, 72, 96, and 120 hours.

	NACE A				NACE A + 0.05 M Na ₂ S				NACE A + 0.05 M Na ₂ S + CO ₂			
Time	E_{corr}	β_a	β_c	i_{corr}	E_{corr}	β_a	β_c	i_{corr}	E_{corr}	β_a	β_c	i_{corr}
3 h	-0.579	0.07	0.07	1.1E-4	-0.672	0.04	0.12	4.4E-5	-0.676	0.05	0.12	2.5E-5
6 h	-0.578	0.07	0.12	9.1E-5	-0.671	0.04	0.12	3.9E-5	-0.672	0.04	0.11	2.4E-5
24 h	-0.592	0.07	0.12	3.9E-5	-0.678	0.02	0.04	5.8E-5	-0.672	0.06	0.12	1.2E-5
72 h	-0.606	0.09	0.12	5.2E-5	-0.676	0.06	0.12	5.1E-5	-0.672	0.05	0.09	2.8E-5
96 h	-0.609	0.10	0.12	6.6E-5	-0.677	0.05	0.09	3.9E-5	-0.667	0.04	0.05	2.3E-5
120 h	-0.607	0.10	0.12	8.3E-5	-0.675	0.05	0.12	3.8E-5	-0.667	0.04	0.04	2.7E-5

이 경우에도 용액의 pH 감소 현상과 함께 강재의 전체 부식거동은 표면에 형성되는 FeCO_3 의 특성에 크게 의존한다.

H_2S 및 CO_2 가 복합적으로 존재하는 조건 하에서는 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 의 비율에 따라 용액 내 화학반응과 강재 표면에 형성될 수 있는 scale의 종류, 분율, 및 특성 등이 달라질 것이며 결국 부식거동 예측이 보다 복잡해진다.

그림 3(c)와 (d)는 식 (2)에 제시된 모델을 기반으로 한 이론적 분극 데이터와 실험적 분극 데이터와의 fitting 결과이다. 실험치와 이론치 차이의 정량 지표이자 fitting의 신뢰도를 간접적으로 가늠할 수 있는 χ^2 값이 대체로 1 이하로, fitting을 통해 도출한 부식변수 값 (표 3)들과 이를 통해 계산된 부식속도 또한 충분히 신뢰할 수 있을 것으로 판단되며 이 중 환경조건 별, 침지시간 별 부식속도의 변화추이를 그림 4에 나타내었다. NACE A 단독 용액 조건 대비 H_2S 및 H_2S 와 CO_2 의 복합첨가 조건에서의 부식속도가 전반적으로 낮게 나타났고, 복합첨가 조건 하에서 가장 낮은 부식속도가 도출되었음을 알 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이, 미량의 H_2S 형성을 위한 Na_2S 첨가는 용액의 pH를 대략 4-5 수준으로 상승시키며 이 경우 FeS 계열의 부식생성물의 석출을 촉진할 수 있다. 일반적으로 강재를 대상으로 H_2S 부식의 초기 표면생성물은 FeS_{1-x} 계열의 준안정적 mackinawite로 알려져 있다 [34]. Ma [35]의 선행연구에 따르면 H_2S 의 분압 및 침지시간 증가에 따라 황 결집도가 감소하며 결국 FeS 및 FeS_2 의 형태로 변이되며 구조 자체의 치밀도가 증가하고 전도성은 반대로 감소하여 장기 내식성 향상에 기여할 수 있는 것으로 보고

Fig. 4. Corrosion rate (mpy) of the samples obtained by curve fitting to the polarization curves.

되었다. 본 연구에서는 미량의 H_2S 단독첨가 조건 하에서 침지초기 감소거동 이후 (24 시간 이후), 침지시간 증가에 따라 부식속도의 효과적 감소는 나타나지 않았다. 이를 토대로 침지초기 형성될 수 있는 Fe 계열의 산화물과 함께 얇은 FeS_{1-x} 에 의해 환원반응 감소에 기인하여 전체 부식속도가 다소 감소할 수 있으나 보다 치밀한 특성의 FeS 및 FeS_2 형태로의 변이가 이루어지지 않아 장기 내식성 향상을 기대하기는 힘들 것으로 추측해 볼 수 있다. 반면, H_2S 와 CO_2 의 복합첨가 조건 하에서는 침지초기 및 후기에 이르기까지 큰 변화를 보이지 않으나 전체적인 부식속도가 가장 낮아, 침지시간 증가에 따라 부식속도가 상대적으로 제어되는 거동을 보였다. 이는 FeCO_3 의 추가 형성과 밀접한 연관성을 고려해 볼 수 있다. 전도성이 극히 낮아 부도체로 간주될 수 있는 FeCO_3 [36,37]의 균일하고 안정적인 형성은 부식속도를 크게 제어할 수 있는 요소가 될 수 있는데, 측정된 부식속도 변화 추이로 판단컨대, FeCO_3 의 안정적 형성이 충분히 이루어진 것으로 보기는 힘들다.

Table 4. Various corrosion parameters obtained by curve-fitting to the EIS data measured in the three types of solutions for 3, 6, 24, 72, 96, and 120 hours.

	NACE A				NACE A + 0.05 M Na ₂ S				NACE A + 0.05 M Na ₂ S + CO ₂			
Time	Q_f	R_f	Q_{dl}	R_{ct}	Q_f	R_f	Q_{dl}	R_{ct}	Q_f	R_f	Q_{dl}	R_{ct}
3 h	-	-	4.4E-4	177	-	-	7.9E-4	320	-	-	4.2E-4	566
6 h	-	-	8.4E-4	208	-	-	1.0E-3	355	-	-	5.4E-4	763
24 h	8.0E-4	46	2.9E-3	526	2.2E-3	136	2.2E-3	279	1.0E-3	178	1.0E-3	580
72 h	1.1E-3	174	1.0E-3	396	5.3E-3	15	5.3E-3	245	2.8E-3	196	1.2E-3	427
96 h	1.6E-3	153	1.0E-3	291	9.5E-3	119	9.5E-3	299	3.3E-3	156	1.0E-3	464
120 h	2.5E-3	48	1.4E-3	360	7.8E-3	63	7.8E-3	201	3.8E-3	112	1.5E-3	505

FeCO₃의 안정적 형성을 위한 환경적 요인으로 높은 온도와 중성의 pH 조건임을 고려해볼 때 [36], 본 연구에서의 실험조건 하에서 안정적 형성을 기대하기는 힘들 것이며, 또한 FeS_{1-x}와의 경쟁적 석출현상 또한 영향을 미쳤을 것으로 사료된다. 결국 강제 표면 인근영역 내, Fe²⁺와 CO₃²⁻들의 과포화를 조건으로 FeCO₃ 결정의 지속성장이 이루어질 수 있는데 [34,37], FeS_{1-x}의 형성이 CO₃²⁻의 강제 표면으로의 접근을 제한했을 가능성 또한 배제할 수 없다. 이는 강제 표면에 형성된 부식생성물의 구조적 형태 관찰을 토대로, 후반부 부식생성물 분석에서 논의토록 하겠다.

선형분극실험 결과는 표 4 및 그림 5와 6에 나타난 임피던스 분석결과와 유사하게 H₂S와 CO₂의 복합첨가 조건 하에서 가장 높은 분극저항 값을 보여주었으나, H₂S 단독

첨가 조건의 경우 NACE A 용액조건 대비 장기적으로 다소 낮은 분극저항 값이 나타났다. NACE A 용액조건 내에서는 주로 Fe계 산화물의 단독 석출만이 가능하나 미량의 H₂S 존재 조건의 경우, 산화물 이외에 FeS_{1-x}의 형성이 가능하며 [34,38], FeS_{1-x}의 다공성 및 산화물 대비 상대적으로 높은 전도성 [39]에 기인하여 계면에서의 전자전달반응이 충분히 제어되지 못하여 결국 분극저항 감소로 귀결되었을 것으로 판단된다. H₂S와 CO₂의 복합첨가 조건의 경우 분극저항의 효과적 상승거동은 나타나지 않으나 상대적으로 가장 높은 분극저항 값이 도출된 것으로 판단컨대 내식성이 가장 양호한 수준이며 앞서 언급한 바와 같이 강재의 부식거동은 강제 표면부 Fe계 산화물, FeS_{1-x} 및 FeCO₃의 형성 및 특성 측면에서 이해될 수 있을 것이다.

Fig. 5. Nyquist plots obtained in three types of solutions: (a) immersion at three hours and (b) immersion at 120 hours, and (c and d) curve fitting with the equivalent circuits presented in Fig. 1.

Fig. 6. Polarization resistance obtained by curve fitting to the Nyquist plots.

Fig. 7. Weight loss per unit area of the tested samples after immersion in three types of solutions for one and two weeks.

3.3 침지 후 무게감량 평가 결과

그림 7에 나타난 침지시간 별 무게감량 측정 결과를 통해 각 실험용액조건 내 침지시간 증가 (1 주 → 2 주)에 따라 전반적으로 무게감량 수준이 증가함을 알 수 있다. 물론 보다 장기로 침지시간이 증가되면 무게감량 수준은 증가하되 증가속도가 둔화되는 parabolic 증가 거동을 나타내는지 등은 짐작할 수 없다. 다만, 최소 2 주간의 침지에서는, 전기화학적 선형분극실험 결과와 유사한 순서 (미량 H₂S + CO₂ 복합첨가 조건 > 미량 H₂S 첨가 조건 > NACE A 조건)로 부식저항성이 도출되었다. 따라서 CO₂의 추가

첨가로 인한 FeCO₃ 형성 효과에 대해 보다 명확히 이해할 필요가 있으며 이는 3.4절에서 상세히 논의될 것이다.

3.4 침지 후 부식생성물 분석 결과

그림 8에 세 가지 부식환경 조건 내에서 침지 후 표면 및 단면 부식생성물의 형상 관찰결과를 나타내었다. NACE A 용액조건 대비, 미량의 H₂S와 미량의 H₂S 및 CO₂ 복합첨가 조건의 경우 표면형상이 다소 유사하게 나타났으며 복합첨가 조건에서 표면균열의 크기 및 빈도가 다소 감소한 것으로 보인다. 단면 형상에서는 NACE A 용액조건에서 형성된 표면 scale과 소지 철과의 접착력이 낮아 mounting 및 polishing 과정 중 전체 탈락이 이루어지는 것으로 보이고, 미량의 H₂S 첨가 조건에서는 불균일한 계면과 국부적인 부식손상이 발생하였음을 짐작할 수 있다. 반면 미량의 H₂S 및 CO₂ 복합첨가 조건의 경우 상대적으로 가장 균일하고 안정적으로 형성된 scale 형상을 보여주었다. XRD 분석 결과 (그림 9), 미량의 H₂S 및 CO₂ 복합첨가 조건의 경우에 국한하여 Fe₂O₃, Fe₃O₄ 및 Fe(OH)₂와 같은 산화물과 함께 FeCO₃의 2θ peak이 검출되었다. NACE A 용액조건의 경우에는 생성물의 두께가 얇고 양이 적어 모재인 Fe peak만이 나타난 것으로 보이며, 미량의 H₂S 첨가 조건의 경우, FeS_{1-x}/FeS 등의 주된 2θ peak이 Fe의 경우와 거의 대부분 겹침에 따라 해당 scale에 있어 명확한 구분이 이루어지지 않은 것으로 판단된다. 다만, GDS 분석결과 (그림 10)에서 NACE A 용액조건의 경우 표면 scale의 두께가 현저히 얇고, 미량의 H₂S 첨가 조건의 경우, 표면 산화 scale 내 S 성분이 일정 이상 측정되었으며, 미량의 H₂S 및 CO₂ 복합첨가 조건의 경우, 표면 산화 scale 내 S 성분과 함께 C 성분 또한 미량이나마 측정이 이루어졌다. 이를 통해 미량의 H₂S 및 CO₂ 복합첨가 조건의 경우에는 Fe 기반 산화물, FeS_{1-x}/FeS와 함께 FeCO₃가 복합적으로 존재함을 짐작할 수 있다. 이는 그림 11에서 제시된 단면형상의 EDS 맵핑결과에서 그 존재여부와 구조를 보다 명확히 이해할 수 있다. Fe, O, S 및 C 성분의 농화위치를 토대로 scale은 3 가지 층 (내각층의 C-O 성분 농화층, 중간층의 S 농화층, 그리고 외각층의 O 농화층)으로 구분되어 있는 것으로 판단해 볼 수 있다. 즉, scale/소지철 계면으로부터 외각층에 이르기까지, FeCO₃/FeS_{1-x} 또는 FeS/Fe-oxide의 구조로 scale이 형성되는 것이다. 부식초기 강재 표면에 형성되는 FeS_{1-x}의 경우, 치밀도/안정도가 낮아 소지 철 계면으로부터의 Fe²⁺와 용액 중 CO₃²⁻의 이동을 효과적으로 억제하지 못하여, 소지 철 계면, 내측으로부터 FeCO₃의 형성이 이루어지며, O₂의 경우

Fig. 8. Surface and cross-section morphologies of the three samples after immersion in three types of solutions for one week: (a and d) NACE A sol.; (b and e) NACE A sol. + H₂S; (c and f) NACE A sol. + H₂S + CO₂.

Fig. 9. (a) XRD patterns of the corrosion products formed on the sample surface after immersion in three types of solutions for one week, and (b) magnified view of red boxed area marked on (a).

일부만이 FeS_{1-x} 내부로 유입되나 대부분은 scale 내부로의 확산이 억제되어 FeS_{1-x} /용액 계면 외측으로부터 Fe-oxide가 형성된 것으로 추측된다. 결국, H₂S 및 CO₂ 복합침가 조건에서 나타난 상대적으로 양호한 내식성은 강재 표면의 멀티 레이어 구조의 scale 형성과 이로 인한 추가적인 전기화학적 반응의 억제 효과로 사료된다.

3.5 부식유기 수소침투 거동 결과

그림 12는 부식환경 내 강재의 수화반응 (아래 식 (21)) 및 음극환원반응 (식 (18))에 의해 생성된 수소원자의 침투 및 투과거동을 보여주는 결과이다.

NACE A 환경 내에서 측정되는 투과전류밀도 값은 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 정도로 극히 낮았으나, H₂S 존재 조건에서는 CO₂ 존재 유무를 떠나 $7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이상의 높은 값이 측정되었다. 이는 H₂S에 의한 poison 효과에 의해, 표면에서 생성된 수소원자의 분자재결합 반응 지연 메커니즘으로 설명될 수 있다 [13-15]. 즉, NACE A 단독환경 조건에서는 수소원자의 빠른 분자재결합 반응에 기인하여 강재 내부로 유입되는 수소원자의 양이 극히 미미하여 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이하로 낮은 투과전류 값이 도출된 것이다. 미량의 H₂S

Fig. 10. (a-c) GDS depth profile of corrosion products formed on the sample surface, and (d-f) magnified view of the red-boxed area marked on (a-c), respectively.

단독침가 조건과 CO_2 와의 복합침가 조건에서의 결과 차이는 투과량 측정 초기와 후기에서 두드러진다. 부식반응 초기에 수소원자의 투과량 측정의 kinetics 측면에서는 CO_2 와의 복합조건의 경우가 빠르나, 일정시간 이상의 장기적인 침지과정에서는 H_2S 단독 조건의 경우가 보다 높은 투과전류 값이 측정되었다. CO_2 와의 복합조건의 경우 침지 초기 투과량 측정량은 높으나 침지시간의 증가에 따라 투과량이 점차 감소함을 알 수 있고, 이는 소지 철 계면

FeCO_3 의 형성/성장으로 인한 수소원자의 침투효율 저하로 이해될 수 있다. 이는 또한, 미량의 H_2S 단독 조건 내, 강재 표면 최외각층 Fe-oxide와 함께 FeS_{1-x} 형성 만으로는 수소침투에 있어 충분한 장벽 역할로 부족함을 간접적으로 시사할 수 있다. Kim [40]의 선행연구에서 100% H_2S 와 같이 높은 분율과 장기침지 조건 하에서 FeS_{1-x} 의 형태에서 보다 치밀한 구조 및 낮은 전도성의 FeS/FeS_2 로의 변이를 통해 수소침투를 효과적으로 억제하였던 결과와

Fig. 11. EDS mapping of the corrosion product formed on the sample surface, which was immersed in a NACE A + H_2S + CO_2 solution.

Fig. 12. Hydrogen permeation curves, obtained using three types of charging solutions.

대비된다. 뿐만 아니라, 용액 내 화학반응 이론에 따르면 H_2S 의 해리에 의한 H^+ 의 공급 (식 (9)) 대비 CO_2 의 해리에 의한 H^+ 의 공급 (식 (16-17)) 효과가 3배 정도 높기 때문에 [21] 부식반응 발생 초기, 즉 $FeCO_3$ 의 안정적 형성 전에 강재 표면에 형성될 수 있는 수소량은 CO_2 와의 복합첨가 조건의 경우가 보다 높을 것으로 판단된다. 물론, 침지시간 증가와 함께 $FeCO_3$ 의 안정적 형성에 기인하여 부가적인 수소침투가 억제될 수 있겠지만, 초기 유입된 수소에 의한 강재 내 조직의 취화 및 균열개시 가능성에 대해서는 불분명하며 이에 대한 추가연구가 이루어져야 할 것이다. 특히, 최근에는 석유화학산업 설비용 소재에도 초고강도급 강재의 적용이 검토되고 있으며, 강도 증가와 HIC 및 SS(C)에 대한 민감도는 비례적 관계에 있음 [41,42]을 고려해 볼 때, 관련된 추가연구에 대한 필요성은 보다 높아질 것으로 사료된다.

4. 결 론

고강도 강재를 대상으로 3 가지 부식환경 (NACE A 용액조건, NACE A 용액 기반 미량의 H_2S 첨가 조건, 그리고 NACE A 용액 기반 미량의 H_2S 와 CO_2 복합첨가 조건) 내 부식거동과 부식유기 수소침투 거동을 비교·분석하였다. 주요 연구 결과는 다음과 같이 간략히 요약된다.

1. NACE A 용액조건 대비, H_2S 단독 또는 H_2S/CO_2 복합첨가 조건에서 강재의 부식속도는 보다 낮게 측정되었다. 이는 H_2S 모사를 위해 용액 내 첨가된 Na_2S 에 의한

pH 증가와 이로 인한 표면 scale의 석출 구동력 증가로 이해될 수 있다. 또한, 강재 표면에 Fe-oxide 이외에 다공성 구조 및 높은 전도성 기반의 FeS_{1-x} 가 형성되는 H_2S 단독첨가 조건과 달리 Fe-oxide, FeS_{1-x} , 그리고 비전도성의 $FeCO_3$ 가 복합적으로 형성되는 H_2S/CO_2 복합첨가 조건에서 상대적으로 가장 낮은 부식속도가 도출되었다. 이와 관련하여 전기화학적 선형분극, 임피던스 및 침지 후 무게감량 측정 결과에서 유사한 거동이 경향이 나타났다.

2. FE-SEM 관찰 및 EDS/XRD/GDS 분석 등을 토대로 강재의 부식으로 인해 표면에 형성되는 scale의 구조를 판단하면 외각층의 Fe-oxide, 중간층의 FeS_{1-x} , 내각층의 $FeCO_3$ 의 3중 구조이다. 본 실험조건에서 FeS_{1-x} 는 보다 치밀한 구조상으로의 변이가 이루어지지 않아, CO_3^{2-} 등의 침투에 기인하여 $FeCO_3$ 가 형성/성장하였고, 결국 부가적인 부식반응을 억제하는데 기여하여 상대적으로 양호한 내식성이 도출된 것으로 사료되었다.

3. 부식반응에 기인하여 생성된 수소원자의 침투거동 결과를 통해 부식초기 H_2S/CO_2 복합첨가 조건에서 수소원자의 생성 및 침투 kinetics가 빠르나 침지가 장기화될수록 수소원자의 침투에 있어 효과적인 장벽 역할을 하는 $FeCO_3$ 의 형성/성장으로 인해 수소원자의 침투가 상대적으로 억제된 것을 이해할 수 있다. 반면, H_2S 단독첨가 조건에서는 침지시간 증가에도 불구하고, 지속적인 수소유입이 이루어졌는데 이는 표면에 형성되는 FeS_{1-x} 에서 보다 치밀한 구조상으로의 변이가 이루어지지 못하였음을 간접적으로 나타낸 결과이다. 고강도 및 초고강도 강재를 대상으로 하였을 때, H_2S/CO_2 복합첨가 조건에서 초기 다량 유입될 수 있는 수소에 의한 취성파괴현상에 대해서는 향후 추가연구가 필요할 것으로 사료된다.

Acknowledgement

This research was supported in part by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (No. 2019R1C1C1005007). In addition, this work was partly funded and conducted under the Competency Development Program for Industry Specialists of the Korean Ministry of Trade, Industry and Energy (MOTIE), operated by the Korea Institute for Advancement of Technology (KIAT) (No. P0002019, HRD Program for High Value-Added Metallic Materials Expert).

REFERENCES

1. F. Rigas and S. Sklavounos, *Int. J. Hydorg. Ener.* **30**, 1501 (2005).
2. T. Tanaka, T. Azuma, J. A. Evans, P. M. Cronin, D. M. Johnson, and P. R. Cleaver, *Int. J. Hydorg. Ener.* **32**, 2162 (2007).
3. O. A. Rosyid, D. Jablonski, and U. Hauptmanns, *Int. J. Hydorg. Ener.* **32**, 3194 (2007).
4. S. W. Lee, S. I. Lee, and B. Hwang, *Korean J. Met. Mater.* **58**, 293 (2020).
5. NACE TM0284, *Evaluation of pipeline and pressure vessel steel for resistance to hydrogen induced cracking* (2016).
6. NACE TM0177, *Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H₂S environments* (2016).
7. M. A. Fazal, A. S. M. A. Haseeb, and H. H. Masjuki, *Energy* **36**, 3328 (2011).
8. M. Asadian, M. Sabzi, and S. H. M. Anijand, *Int. J. Press. Vessels and piping* **171**, 182 (2019).
9. O. P. C. E. Ahmed and A. M. A. Mohamed, *Int. J. Electrochem. Sci.* **10**, 10246 (2015).
10. R. F. Wright, E. R. Brand, M. Z. Moroz, J. H. Tylczak, and P. R. O. Jr, *Electrochim. Acta* **290**, 626 (2018).
11. H. Malik, *Anti-Corros. Method. Mater.* **47**, 88 (2000).
12. Z. Liu, X. Gao, L. Du, J. Li, X. Zhou, X. Wang, Y. Wang, C. Liu, G. Xu, and R. D. K. Misra, *App. Surf. Sci.* **440**, 974 (2018).
13. M. Monnot, R. P. Nogueira, V. Roche, G. Berthome, E. Chauveau, R. Estevez, and M. Mantel, *App. Surf. Sci.* **394**, 132 (2017).
14. C. Plennevaux, J. Kittel, M. Fregonese, B. Normand, F. Ropital, F. Grosjean, and T. Cassagne, *Electrochem. Comm.* **26**, 17 (2013).
15. T. L. Guidotti, *Int. Arch. Occup. Environ. Health* **66**, 153 (1994).
16. J. S. Park, J. W. Lee, J. K. Hwang, and S. J. Kim, *Materials* **13**, 4188 (2020).
17. R. M. Figueredo, M. C. D. Oliveira, L. J. D. Paula, H. A. Acciari, and E. N. Codaro, *Int. J. Corros.* **2018**, 1604507 (2018).
18. S. Nesic, J. Postlethwaite, and S. Olsen, *Corrosion* **52**, 280 (1996).
19. A. Kahyarian, M. Singer, and S. Nesic, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **29**, 530 (2016).
20. K. J. Lee and S. Nesic, Corrosion/2005, paper No. 05630, Houston, Texas, NACE International (2005).
21. M. Singer, B. Brown, A. Camacho, and S. Nesic, Corrosion/2007, paper No. 07661, Houston, Texas, NACE International (2007).
22. R. Bellová, D. Melicherčíková, and P. Tomčík, *Quim. Nova* **39**, 765 (2016).
23. C. Wagner and W. Traud, *Z. Elektrochem.* **44**, 391 (1938).
24. M. Stren and A. L. Geary, *J. Electrochem. Soc.* **104**, 56 (1957).
25. ISO 17081, Method of measurement of hydrogen permeation and determination of hydrogen uptake and transport in metals by an electrochemical technique (2004).
26. P. Bala, J. Pacyna, and J. Krawczyk, *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* **22**, 15 (2007).
27. X. Zhu, W. Li, T. Y. Hsu, S. Zhou, L. Wang, and X. Jin, *Scripta Mater.* **97**, 21 (2015).
28. E. H. Hwang, H. G. Seong, and S. J. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **56**, 570 (2018).
29. R. E. Learned, G. Tunell, and F. W. Dickson, *J. Res. U.S. Geol. Survey* **2**, 457 (1974).
30. F. Domka and M. Łaniecki, *Surf. Tech.* **5**, 303 (1977).
31. Y. P. Asmara, *J. Teknik Mesin* **7**, 37 (2018).
32. S. Kakooei, M. C. Ismail, B. Raja, H. Mohebbi, S. S. Emamian, and M. Moayedfar, *Key Eng. Mater.* **740**, 3 (2017).
33. R. A. De Motte, R. Barker, D. Burkle, S. M. Vargas, and A. Neville, *Mater. Chem. Phys.* **216**, 102 (2018).
34. W. Sun and S. Nesic, Corrosion/2007, paper No. 07655, Houston, Texas, NACE International (2007).
35. H. Ma, X. Cheng, G. Li, S. Chen, Z. Quan, S. Zhao, and L. Niu, *Corros. Sci.* **42**, 1669 (2000).
36. G. S. Das and A. S. Khanna, *Trans. Indian Inst. Met.* **57**, 277 (2004).
37. T. Berntsen, M. Seiersten, and T. Hemmingsen, *Corrosion* **69**, 601 (2013).
38. D. Li, L. Zhang, J. Yang, M. Lu, J. Ding, and M. Liu, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* **21**, 388 (2014).
39. J. Tang, Y. Shao, J. Guo, T. Zhang, G. Meng, and F. Wang, *Corros. Sci.* **52**, 2050 (2010).
40. S. J. Kim, H. G. Jung, and K. Y. Kim, *Electrochim. Acta* **78**, 139 (2012).
41. X. B. Shi, W. Yan, W. Wang, L. Y. Zhao, Y. Y. Shan, and K. Yang, *Acta Metall. Sin (Engl. Lett)* **28**, 799 (2015).
42. F. Huang, J. Liu, Z. J. Deng, J. H. Cheng, Z. H. Lu, and X. G. Li, *Mater. Sci. Eng. A* **527**, 6997 (2010).