



API 강재에 첨가된 미량의 합금원소(Cr, Mo)가 CO₂ 포화염수 환경 내 부식거동에 미치는 영향

윤덕빈^{1,*} · 방혜린^{1,*} · 김완근² · 김성진^{1,†}

¹순천대학교 신소재공학과
²포스코 기술연구원

Effects of Minor Alloying Elements (Cr and Mo) on the Corrosion Behaviors of API Grade Steel in CO₂-Saturated Brine Environments

Duck Bin Yun^{1,*}, Hye Rin Bang^{1,*}, Wan Keun Kim², and Sung Jin Kim^{1,†}

¹Department of Advanced Materials Science and Engineering, Suncheon National University, Suncheon 57922, Republic of Korea.
²POSCO Technical Research Laboratories, Gwangyang 57807, Republic of Korea.

Abstract: This study examined the effects of minor alloying elements (Cr and Mo) on the corrosion behaviors of API grade steel in CO₂-saturated near-neutral aqueous solutions. Various experimental and analytical methods were applied to gain insights into the underlying CO₂ corrosion mechanism of the steels. The findings revealed that steel with a minute quantity of Mo (0.1 ~ 0.15 wt%) exhibited the lowest corrosion current density and the highest polarization resistance. This outcome can be primarily attributed to the formation of a thin layer of Mo-based oxides/hydroxide, covered with a fine FeCO₃ scale, consequently enhancing corrosion resistance in CO₂ environments. On the other hand, the addition of Cr (0.4 ~ 0.5 wt%) in combination with Mo resulted in degraded corrosion resistance due to the competitive precipitation of amorphous Cr(OH)₃ and crystalline FeCO₃. This led to an uneven interface and the growth of FeCO₃ particles, consequently reducing polarization resistance and increasing the corrosion rate. Based on the obtained results, it is recommended that cost-effective steels for CO₂ transportation can be developed by adding a small amount of Mo along with a higher quantity of Cr. This optimized combination of alloying elements is expected to significantly improve the anti-corrosion performance of the steel in near-neutral brine environments with CO₂.

(Received 7 August, 2023; Accepted 7 September, 2023)

Keywords: CO₂ corrosion, steel, Cr, Mo, FeCO₃, Cr(OH)₃, Mo(OH)₃

1. 서 론

산업의 고도화와 함께 화석연료의 사용은 지속적으로 증가되고 있다. 이는 CO₂ 배출량 증가에 따른 지구 온난화의 주 원인으로 지목되고 있다 [1-3]. 이에, 대기 중의 CO₂ 농도 감축에 효과적인 방안으로서 CO₂를 포집·활용·저장하는 CCUS (Carbon dioxide capture utilization and storage) 기술 개발이 최근 크게 주목받고 있다 [4-6]. 특히, CO₂ 수송 과정 중 수송관 내부에 존재하거나 생성될

수 있는 다양한 불순물 (H₂O, SO_x, O₂, H₂S, NO_x)에 의한 부식 문제는 수송관의 수명과 안전성에 직접적인 영향을 끼치는 주 요인으로서 [7,8], 고내식 수송관 소재 개발의 필요성을 부각시키고 있다. 더욱이, CO₂의 주요 저장 장소로 알려진 지하 담수층의 경우 높은 수준의 염화이온 (Cl⁻)을 포함한 부식성 환경 [9]인 점을 고려할 때, CCUS 적용 강재의 고내식 특성 보장은 필수적으로 요구되는 기술이라 할 수 있다. CO₂ 수송관의 소재로서 스테인리스 강재 대비 가격경쟁력이 우수한 상용 탄소강의 적용이 고려되고 있으며 그 중 C 함량 및 불순물 성분이 극히 낮은 수준으로 제어되고, 제조공정 중 TMCP (Thermo-mechanical controlled process)에 의해 우수한 물성 구현이 가능한 것으로 알려진 API급 라인파이프 강재의 적용

*본 저자들은 동일한 기여를 하였음.

- 윤덕빈: 석사과정, 방혜린: 석사, 김완근: 연구원, 김성진: 교수

*Corresponding Author: Sung Jin Kim

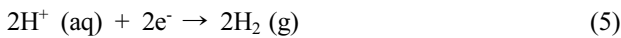
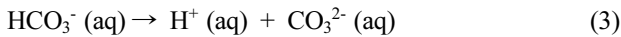
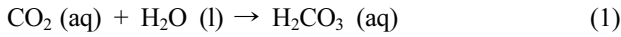
[Tel: +82-10-9125-8103, E-mail: sjkim56@snu.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Table 1. Chemical composition of the three tested steel samples.

wt %	Fe	C	Si	Mn	Cr	V	Mo	Ni	Cu
X65	Bal.	0.03 ~ 0.05	<0.3	1.0 ~ 1.3	<0.2	<0.04	<0.01	<0.2	<0.2
X65 (Mo)	Bal.	0.03 ~ 0.05	<0.3	1.0 ~ 1.3	<0.2	<0.04	0.1 ~ 0.15	<0.2	<0.2
X65 (Cr,Mo)	Bal.	0.03 ~ 0.05	<0.3	1.0 ~ 1.3	0.4 ~ 0.5	<0.04	0.1 ~ 0.15	<0.2	<0.2

적합성 측면에서의 연구가 주목받고 있다. 일반적으로, CO₂가 용해된 수용액성 환경에는 식 (1)을 통한 H₂CO₃의 형성과 식 (2)와(3)을 통한 이온 해리과정을 통해 pH가 감소되며, 이 경우 강재의 노출은 강재/용액 계면에서 빠른 양극용해반응 (식 (4))과 수소환원반응 (식 (5))이 유도된다 [10].



또한, 강재 표면에는 부식생성물 (FeCO₃)이 형성될 수 있는데, 다양한 환경인자 (온도, CO₂ 분압, pH, O₂ 농도 등)에 의해 생성물의 특성이 크게 좌우되며 추가적인 부식 반응 속도에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다 [11-13]. 소재개발 측면에서는 주어진 환경조건 내 강재의 내식성 향상을 위한 효율적 합금설계가 일차적인 목표가 될 수 있으며, 이에 대략 2~3 wt% 수준의 Cr 첨가 [14,15]와 0.3 ~ 1 wt% 수준의 Mo 첨가 [16] 및 <1 wt% Cr, <0.3 wt% Mo의 미량 첨가 [17]를 통한 CO₂ 내식성 향상 효과가 보고되기도 하였다. 하지만, 합금성분에 따른 부식 저항성 구현 메커니즘이 각각 상이한 부분이 존재하며 최적 합금설계에 있어 어려움은 지속되고 있다. 이에, 본 연구에서는 보다 경제적인 측면에서 극미량의 성분제어 (Cr: 0.4~0.5 wt%; Mo: 0.1~0.15 wt%)의 효과를 실험적으로 우선 검증하고 메커니즘적 논의를 바탕으로 CO₂ 내식성 개발을 위한 추가적인 합금설계의 방향을 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제조 정보 및 미세조직 분석

본 연구의 대상 시편은 API X65급 강재에 해당되며,

극히 미량의 Cr (0.4~0.5 wt%) 및 Mo (0.1~0.15 wt%)의 첨가 유무에 따라 무 첨가제인 X65, Mo 단독 첨가제에 해당되는 X65 (Mo), Cr과 Mo의 복합첨가제인 X65 (Cr,Mo)로 구분된다.

표 1에 세 시편의 화학적조성을 나타내었으며, JMatPro software (Sente software)를 활용하여 탄화물의 석출 상, 온도 및 분율을 예측하였다. On-line TMCP 공정을 통해 최종 압연두께 10 mm로 제조되었다. 시편의 미세조직 분석을 위해 각 시편 (15×15×5 mm³)을 마운팅 한 후 SiC paper #2400까지 기계적 연마 및 1 μm까지 미세연마를 수행하였다. 이후, 3% Nital (3 mL NH₃O₃ + 97 mL Ethanol) 용액에서 8~10초 간 화학적 에칭 후 전계 방사형 주사전자현미경 (Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM) 및 후방 산란 전자 회절분석기 (Electron backscatter diffraction, EBSD)가 활용되었다.

2.2 전기화학적 분극거동 분석

그림 1은 CO₂ 환경 내 전기화학적 부식실험 수행을 위해 제작된 전기화학 셀의 모식도이다. 1% NaCl + 1 g/L NaHCO₃ + 1 bar CO₂ (pH 6.0) 수용액 내에서 전기화학 실험 수행 전, 용존산소 제거를 위해 리터당 30분 동안 1 bar의 Ar purging 후 리터당 1시간 동안 1 bar의 CO₂ 가스를 유입시키며 70 °C의 온도로 유지시켰다. 전기화학 실험은 작업전극 (Working electrode, WE), 상대전극 (Counter electrode, CE) 및 기준전극 (Reference electrode, RE)으로 구성된 3전극 하에서 수행되었으며, 기준전극과 상대전극은 각각 은-염화은 전극 (Silver/Silver-chloride electrode, SSE)과 Pt 전극이 사용되었다. 전기화학 실험을 위해 각 시편 (10π mm²)을 SiC paper #1200 까지 연마를 수행하였다. 정전위 분극 실험은 시편의 개방 회로전위 (Open circuit potential, OCP) 대비 50 mV의 일정한 양극전위를 1시간 동안 인가하며 전류밀도의 변화를 측정하였다. 임피던스 실험의 경우 시편을 용액 내 3, 7, 14일 동안 침지 후 OCP 대비 ±10 mV의 전위를 교류 방식으로 인가하고 100,000 ~ 0.01 Hz의 주파수 범위에서 측정되는 분극 저항 (Polarization resistance, R_p)을 비교하고자 하였고, Nyquist plot을 등가회로를 기반으로 Fitting

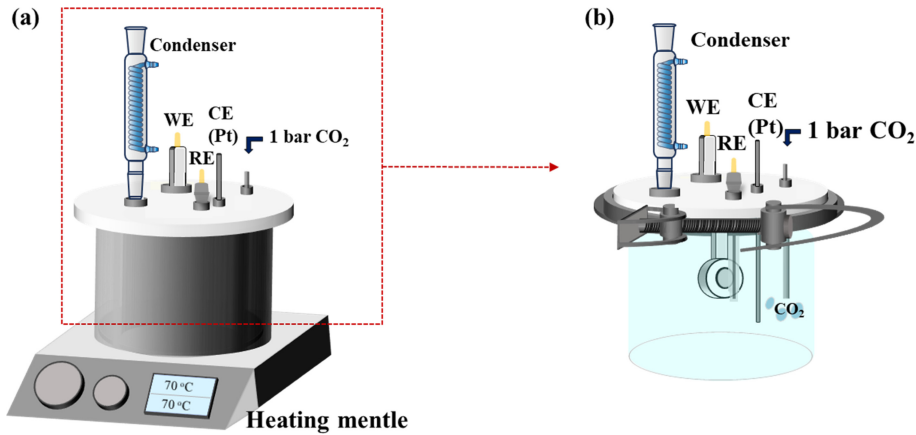


Fig. 1. (a) Schematic diagram of the CO₂ corrosion test apparatus developed for electrochemical application; (b) magnified image of the red box shown in (a).

하여 용액 저항(R_s), 부식생성물의 커패시터 (Q_p), 부식성생물의 저항 (R_f), 부식생성물과 소지철 계면의 커패시터 (Q_{dl}), 부식생성물과 소지철 계면의 전하전달 저항 (R_{ct})을 도출하였다. 선형분극저항 (Linear polarization resistance, LPR) 실험은 임피던스와 동일한 시간 동안 침지 후 OCP 기준 $-20\text{ mV} \sim 20\text{ mV}$ 전위구간을 0.3 mV/s 의 속도로 상승시키며 도출되는 전류밀도를 측정하였다. 이후, LPR 실험을 통해 측정된 R_p 값은 식 (6) 통해 도출하였다.

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (6)$$

여기서, R_p 는 분극 저항 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), ΔE 는 인가된 전위 값의 변화량 (V), Δi 는 측정된 전류밀도의 변화량 (A/cm^2)를 나타낸다.

Stern-Geary 식 (7) [18]을 통해 시편 별 부식전류밀도 (Corrosion current density, i_{corr})를 도출하였다.

$$i_{corr} = \frac{\beta}{R_p} \quad (7)$$

β 는 Stern-Geary 계수로서 본 연구에서는 0.03 V 를 적용하였다.

도출된 i_{corr} 값은 식 (8) [19]을 통해 부식 속도 (Corrosion rate, C.R.)로 변환되었다.

$$\text{C.R. (mm/year)} = \frac{i_{corr} \times \varepsilon}{\rho} \times \frac{365 \times 24 \times 3600 \times 10}{F} \quad (8)$$

여기서, ρ 는 시편의 밀도 (g/cm^3), ε 는 시편의 당량(g), F 는 패러데이 상수(C/mol)를 나타낸다. 각 시편의 대표적인 합금 원소(Fe, Mn, Cr, Mo) 함량에 따라 밀도와 당량을 도

출 하였으며, 시편 별 밀도와 당량은 각각 다음과 같다 (X65: $7.8599\text{ g}/\text{cm}^3$, 27.8953 g ; X65 (Mo): $7.8623\text{ g}/\text{cm}^3$, 27.9634 g ; X65 (Cr,Mo): $7.8658\text{ g}/\text{cm}^3$, 27.9405 g).

2.3 부식감량 측정

SiC paper #1200까지 연마된 시편 ($35 \times 35 \times 5\text{ mm}^3$)을 대상으로 1% NaCl + 1 g/L NaHCO₃ + 1 bar CO₂ 수용액 내 1, 2, 5, 7, 14일 동안 침지 하였다. 침지종료 후 시편 표면에 형성된 생성물은 Clarke 용액 (1000 mL HCl + 20 g Sb₂O₃ + 50 g SnCl₂) [20]을 이용하여 2분 동안 초음파 세척하였다. 이후, 0.1 mg 단위까지 측정 가능한 전자저울을 활용하여 침지 전·후에 따른 감량 무게를 통해 무게감량 (Weight loss) 값 (식 (9))과, 부식 속도 (Corrosion rate, C.R.) 값 (식 (10))을 도출하였다.

$$\text{Weight loss (g/cm}^2) = \frac{W_1 - W_2}{A} \quad (9)$$

$$\text{C.R. (mm/year)} = \frac{\Delta W \times 87600}{A \times T \times \rho} \quad (10)$$

여기서, W_1 는 침지 전 무게 (g), W_2 는 침지 후 무게 (g), A 는 시편 표면적 (cm^2), ΔW 는 시편의 무게감량 (g/cm^2), T 는 침지 기간 (hours), ρ 는 시편의 밀도 (g/cm^3)를 나타낸다.

2.4 부식생성물 분석 및 형상 관찰

시편 표면에 형성된 부식생성물 분석을 위해 침지 실험이 수행된 시편을 대상으로 X-선 회절분석기 (X-ray diffractometer, XRD)을 활용하였다. 또한, 단면 형상 관찰을 위해 콜드마운팅된 시편을 SiC paper #2400까지 연마

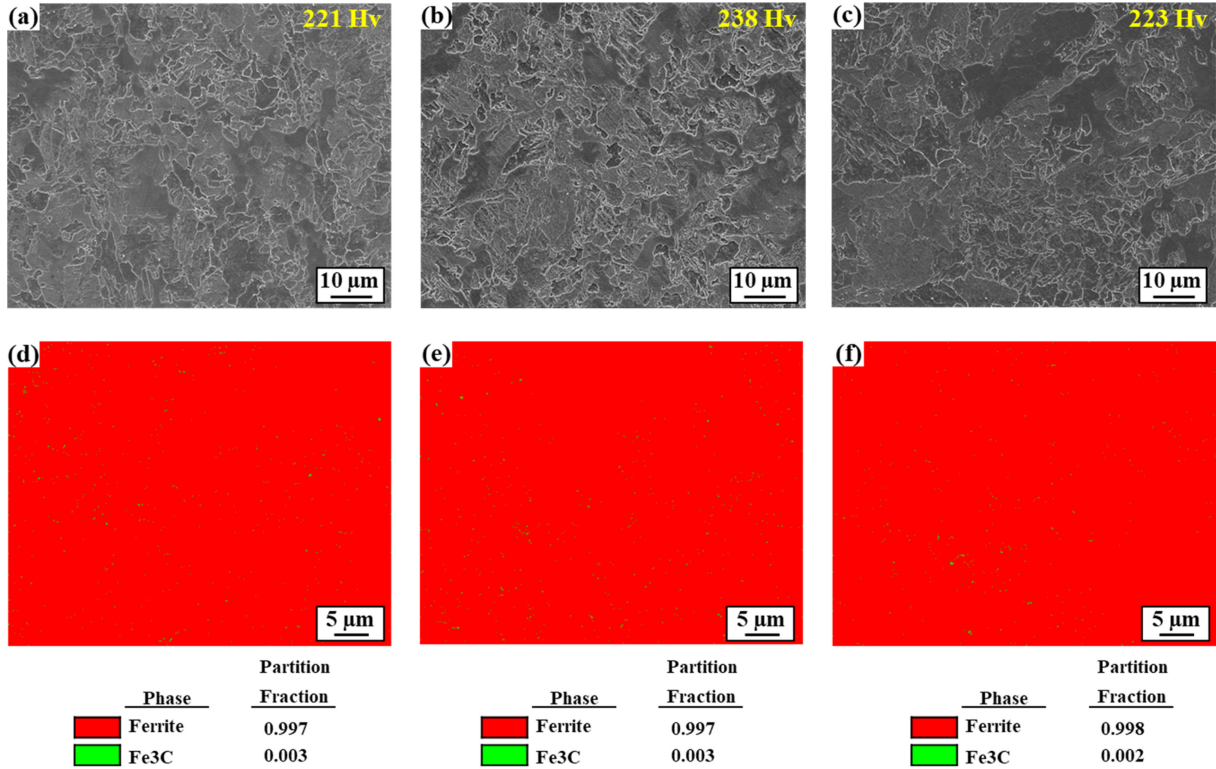


Fig. 2. Microstructure examination of the samples using FE-SEM and EBSD: (a,d) X65; (b,e) X65 (Mo); (c,f) X65 (Cr,Mo).

후 1 μm까지 미세연마 하였다. 이후, FE-SEM을 활용하여 표·단면 형상을 관찰하였고, 에너지 분산형 분광분석법 (Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)을 통해 성분 분석을 수행하였다. 또한, 부식 초기 (1일)에 형성된 부식 생성물의 특성 분석을 위해 X-선 광전자 분광 분석 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 수행하였다. XPS 분석의 경우, X-선 source는 Al-Kα (1486.7 eV) 파장을 활용하였으며, 전압 15 kV, 빔전류 10 mA, spot 크기 500 μm, Pass energy 20 eV의 조건으로 수행되었다. Wide scan에서는 에너지 범위를 0 ~ 1300 eV로 하여 표면에 존재하는 원소를 조사한 다음 Narrow scan을 통해 각 원소에 대한 데이터를 확보하였다. 또한, Spectral data processor v 3.0을 사용하여 χ^2 값을 최소화하여 데이터를 Fitting하였으며, 각 원소에 대한 화학 결합 상태를 도출하였다. 각각의 상에 대한 형성 비율 (%)은 각 원소 곡선의 면적비를 기반으로 결정되었다. 각각의 피크(peak)는 C 1s 오비탈 (orbital)의 284.5 eV를 기준으로 보정하였다 [21]. 또한, 3차원 레이저 현미경 (Three-dimensional laser microscope)을 활용하여 1% NaCl + 1 g/L NaHCO₃ + 1 bar CO₂ 수용액 내 3, 14일 동안 침지된 시편을 대상으로 표면 조도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직 관찰

그림 2는 시편 별 미세조직 형상을 나타낸다. 세 시편 모두 미세 페라이트 기지 내 극히 미량의 시멘타이트가 석출 (<0.3%)된 구조의 전형적인 TMCP 제조강의 조직을 보여주며, 미량의 Cr 및 Mo 첨가에 따른 조직적 차이는 관찰되지 않았다.

JMatPro를 통한 상 예측 (그림 3)을 토대로 0.4 ~ 0.5 wt% 수준의 Cr 첨가를 통해 M₂₃C₆의 석출 분율/온도의 증가를 예상해 볼 수 있으나 FE-SEM 수준의 거시적인 관찰에서는 나타나지 않았다. 탄소강 기반 소재 내 미량의 Cr 첨가는 평형조건을 가정한 상 예측 결과와 상이하게 M₇C₃의 석출이 우세하게 나타나는 것으로 보고 [22]되고 있으나 수십 나노 수준의 미세 석출물의 경우 내식성에 미치는 영향이 극히 미미하여 본 연구에서는 논의의 범주 외로 간주하였다.

3.2 전기화학적 부식거동 분석

그림 4은 정전위 분극실험 결과를 나타낸다. 초기 시점의 경우 X65 (Cr,Mo) 시편의 전류밀도 값이 가장 높은

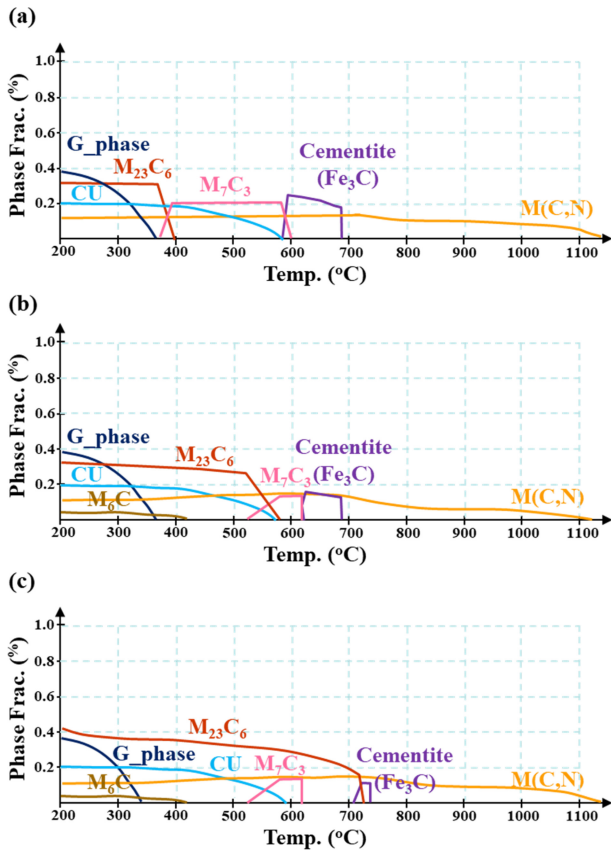


Fig. 3. Equilibrium calculation for the phase fraction of precipitates with temperature, constructed by JMatPro: (a) X65; (b) X65 (Mo); (c) X65 (Cr,Mo).

수준으로 측정되었는데 이는 Fe 대비 표준환원전위가 낮은 Cr의 양극용해반응 ($Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e^-$) 속도가 높음에 따른 결과로 이해할 수 있다. 하지만 침지시간 증가에 따라 전류밀도 값의 지속적 감소경동이 나타났다. 반면, X65 시편의 경우 침지시간 증가에 따라 전류밀도 값이 점차 증가하며 가장 높은 수준을 보였다. X65 (Mo)는 침지 전 구간에 걸쳐 대체로 가장 낮은 수준의 전류밀도 값이 유지되며 X65 (Cr,Mo) 시편과 유사하게 전류밀도 값의 안정적 제어가 가능함을 추측할 수 있다. 침지시간 장기화

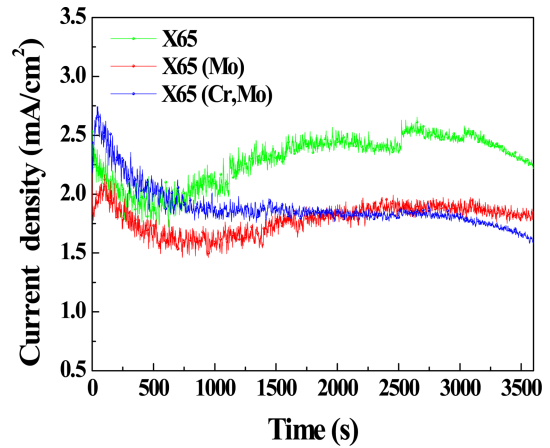


Fig. 4. Potentiostatic polarization curves of the samples.

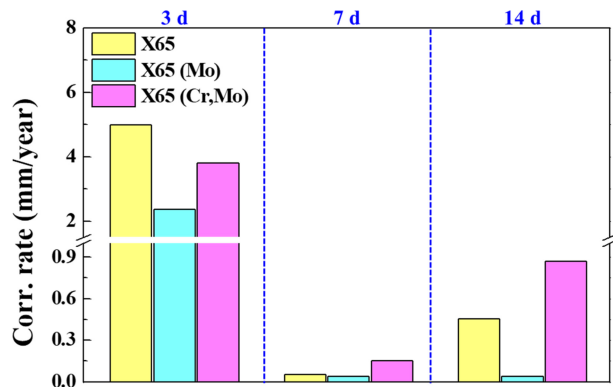


Fig. 5. Corrosion rate (mm/year) determined by the LPR data of the samples obtained in a 1% NaCl + 1 g/L NaHCO₃ + 1 bar CO₂ solution for 3, 7, and 14 days.

에 따른 내식성의 거동은 표면에 형성되는 부식생성물의 종류 및 특성에 크게 좌우되는데 [23], 금속 표면을 대상으로 지속적인 양극 용출을 유도하는 정전위 분극실험으로 장기적인 부식거동을 이해하는 데에는 한계가 존재한다.

장시간 LPR 실험 수행을 통한 결과 (그림 5 및 표 2) 로 판단컨대 침지 3일 시점까지는 세 시편 모두 2 mm/year 이상의 높은 수준의 부식속도를 보였으나, X65 (Mo)

Table 2. Several parameters obtained from LPR data of the tested samples (ΔE , Δi , R_p and i_{corr} are the applied potential, polarization current, polarization resistance, and corrosion current density, respectively).

Parameters	3 days immersion			7 days immersion			14 days immersion		
	X65	X65 (Mo)	X65 (Cr,Mo)	X65	X65 (Mo)	X65 (Cr,Mo)	X65	X65 (Mo)	X65 (Cr,Mo)
ΔE (V)	0.039	0.040	0.039	0.039	0.039	0.040	0.039	0.039	0.039
Δi (A/cm ²)	1.42E-2	6.78E-3	1.09E-2	1.44E-4	1.13E-4	4.29E-4	1.30E-4	1.11E-4	2.49E-4
R_p (Ω·cm ²)	70.00	147.33	91.52	6946.63	8853.20	2331.97	763.65	9013.54	400.15
i_{corr} (A/cm ²)	4.29E-4	2.04E-4	3.28E-4	4.32E-6	3.39E-6	1.29E-5	3.93E-5	3.33E-6	7.50E-5

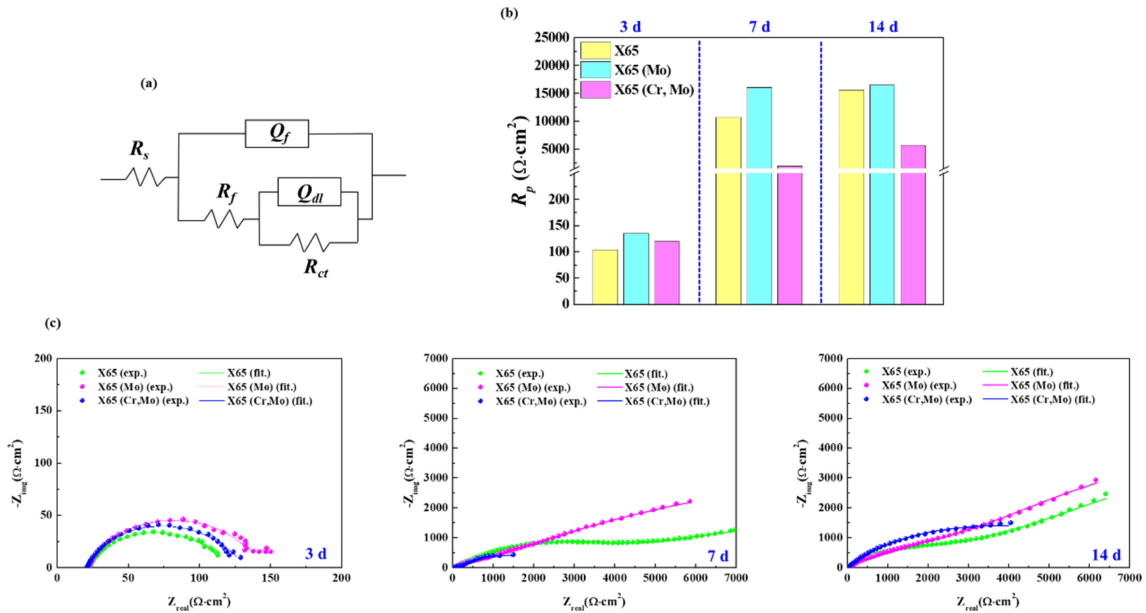


Fig. 6. EIS test results of the samples obtained in a 1% NaCl + 1 g/L NaHCO₃ + 1 bar CO₂ solution for 3, 7, and 14 days: (a) Equivalent circuit; (b) Polarization resistance; (c) Nyquist plots measured with immersion time (exp.: experimental data, fit.: fitted data).

Table 3. Several parameters obtained by curve-fitting to EIS Nyquist plots of the tested samples (R_s , Q_f , R_f , Q_{dl} , and R_{ct} are the solution resistance, capacitance of surface film, resistance of surface film, double layer capacitance at solution/metal interface, and charge transfer resistance at the solution/metal interface, respectively).

Parameters	3 days immersion			7 days immersion			14 days immersion		
	X65	X65 (Mo)	X65 (Cr,Mo)	X65	X65 (Mo)	X65 (Cr,Mo)	X65	X65 (Mo)	X65 (Cr,Mo)
R_s	22.5	22.1	20.8	20.4	68.2	41.9	26.4	31.2	16.7
Q_f	1.40E-2	3.38E-3	7.96E-3	2.82E-5	6.47E-5	2.48E-4	3.99E-5	1.30E-4	5.58E-4
R_f	63	118	91.9	5316	1201	202	3012	3912	4440
Q_{dl}	8.46E-3	0.87E-1	4.41E-2	8.37E-4	4.13E-4	2.78E-3	5.50E-4	5.51E-4	6.71E-3
R_{ct}	41	17.2	28.7	5403.3	14863	1704	12560	12546	1265

시편의 경우 부식속도가 상대적으로 낮은 수준으로 측정되었다. 반면, 침지 7일 후에는 세 시편 모두 부식속도가 미미한 수준 (<0.2 mm/year)으로 감소함을 알 수 있다. 보다 장기화된 시점 (14일 후)에서는 X65 (Mo)를 제외한 두 시편의 부식속도는 다소 증가되었고 그 중 X65 (Cr,Mo) 시편의 부식속도가 상대적으로 가장 높게 도출되었다. 침지 장기화에 따라 소재 표면에 형성되는 생성물이 강재의 부식반응을 제어하는데에 효과적인 것으로 추측되나 장기적인 안정도는 시편에 따라 상이한 것으로 판단된다.

이와 같은 거동은 EIS 실험 결과 (그림 6 및 표 3)에서도 유사하게 나타났다. 침지 초기 시점의 낮은 분극저항 값 (대략 200 Ω·cm²)과 저주파 영역에서의 이온흡착에 기인하여 나타나는 Inductive loop의 거동이 나타났다. 즉,

염화이온이 포함된 수용액 내에서 강재 표면에는 FeCl⁺, FeCl²⁺, FeCl₂⁺의 형성 및 흡착 [24]에 기인하여 Fe의 양극용해반응 (Fe → Fe²⁺ + 2e⁻)이 촉진되는 거동을 예상해 볼 수 있다. 침지 후기 시점에서는 높은 수준의 분극저항 값 (대략 5000 ~ 15000 Ω·cm²)이 도출되었고 표면 생성물 형성에 따른 부식반응 억제효과를 추측할 수 있다. 이 경우에서도 X65 (Mo) 시편의 분극저항이 가장 높은 반면 X65 (Cr,Mo) 시편의 분극저항 값이 가장 낮게 나타났다.

3.3 무게감량 분석

그림 7(a)은 전기화학 실험에서의 동일 환경 내 침지 시간에 따른 무게감량 측정 결과를 나타낸 것이다. X65 (Cr,Mo) 시편의 경우 침지시간 증가에 따라 감량 수준이

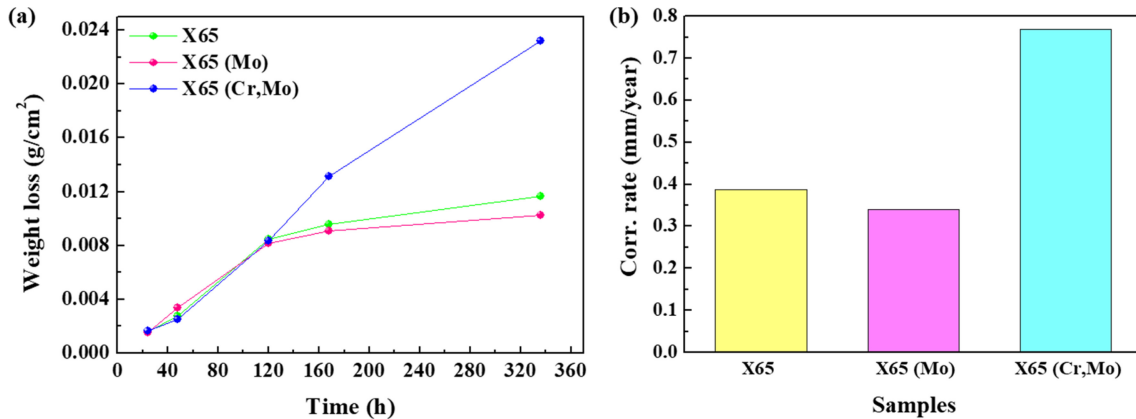
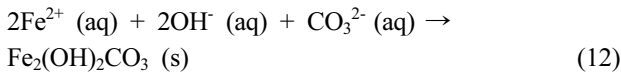
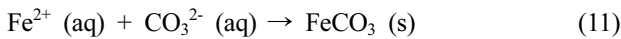


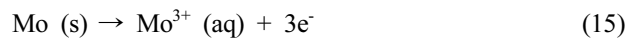
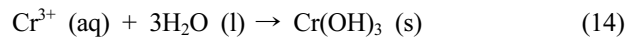
Fig. 7. (a) Weight losses of the samples with immersion time in a 1% NaCl + 1 g/L NaHCO₃ + 1 bar CO₂ solution; (b) Corrosion rates (mm/year) of the samples after 14 days immersion.

대체로 비례적으로 증가하는 거동을 보인 반면, X65 와 X65 (Mo) 시편의 경우 증가속도가 점차 둔화되는 Parabolic 증가 거동을 보였다. 침지 후기 (14일) 무게감량 데이터를 토대로 부식 속도를 도출한 결과 (그림 7(b)), X65 (Mo) < X65 < X65 (Cr,Mo) 순서로 부식속도가 높게 평가되어, 전기화학적 부식거동 분석 결과와 상응하는 것으로 나타났다. 본 연구에서의 대상 환경인 CO₂ 포화 중성 수용액 조건 (pH: 6)에서 강재 표면에는 식 (11)과 (12)을 토대로 FeCO₃ 또는 Fe₂(OH)₂CO₃가 석출됨을 예상해 볼 수 있다.



열역학적 관점에서 FeCO₃는 pH가 중성에서 염기성 영역으로 확장될 때 그 안정도가 높아짐을 예상할 수 있고, 실제로 강재의 부식속도가 극히 낮은 수준으로 제어되는 것으로 보고되었다 [25]. 일반적으로 Bulk 용액 내 pH 대비 부식반응이 발생하는 강재 표면 직상부에서의 pH는 높은 수준 [26] 이며, 또한 Water chemistry 이론에 따르면, 강재 표면에서 양극 용해반응을 통해 용출되는 금속 양이온(Fe²⁺, Cr³⁺)의 양이 증가됨에 따라 물 분자의 해리(OH⁻ 생성)에 기인하여 용액의 pH가 증가된다. 따라서, CO₃²⁻ 및 FeCO₃의 열역학적 안정도가 증가됨을 바탕으로 본 연구에서의 환경조건 내 강재의 내식성을 좌우하는 것은 FeCO₃의 안정도로 간주해 볼 수 있다. 즉, 전기전도성이 극히 낮아 부도체로 간주되는 FeCO₃가 강재 표면에 치밀한 형태로 석출될 때 가장 우수한 내식성 확보가 가능

할 수 있다. 반면, 미량의 Cr 및 Mo 첨가를 통한 합금은 강재 표면에 형성되는 생성물의 특성을 변화시킬 수 있을 것으로 사료된다. 특히 Cr 첨가의 경우, FeCr₂O₄ [27] 또는 Cr(OH)₃ [28]의 형성이 가능한 것으로 보고되고 있으며, 비정질의 Cr(OH)₃의 형성 (식 (13) 및 (14))과 강재의 내식성 향상 효과에 대한 많은 선행연구 결과들이 존재한다 [29-31]. Mo 첨가 또한 식 (15), (16), (17)에서 나타난 바와 같이 가수분해 반응을 통해 Mo(OH)₃, MoO₂의 형성이 가능하다 [32].



하지만, 본 연구결과에 따르면 미량의 Mo와 함께 Cr의 복합첨가는 장기 내식성을 저하시키며, 미량의 Mo 단독 첨가의 경우에 한하여 내식성 향상 효과가 존재하는 것으로 나타났다. 이에 대한 메커니즘적 논의에 앞서 실제로 표면에 형성된 생성물의 종류, 형성형태, 성분분포 등의 분석결과를 다음 절에 자세히 제시하고자 하였다.

3.4 부식생성물 분석

그림 8과 9는 부식환경 조건 내에서 각 침지 시간 (7일, 14일)동안 침지 후 표면 및 단면부 형상관찰 및 성분분석

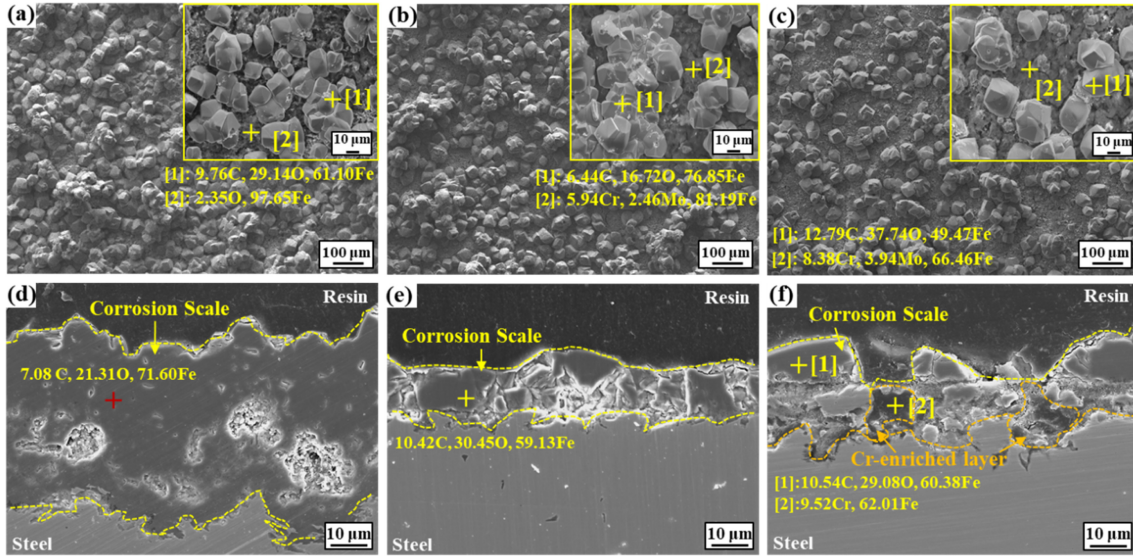


Fig. 8. Surface and cross-section morphology of the samples, observed after 7 days of immersion in a 1% NaCl + 1 g/L NaHCO₃ + 1 bar CO₂ solution: (a,d) X65; (b,e) X65 (Mo), (c,f) X65 (Cr,Mo).

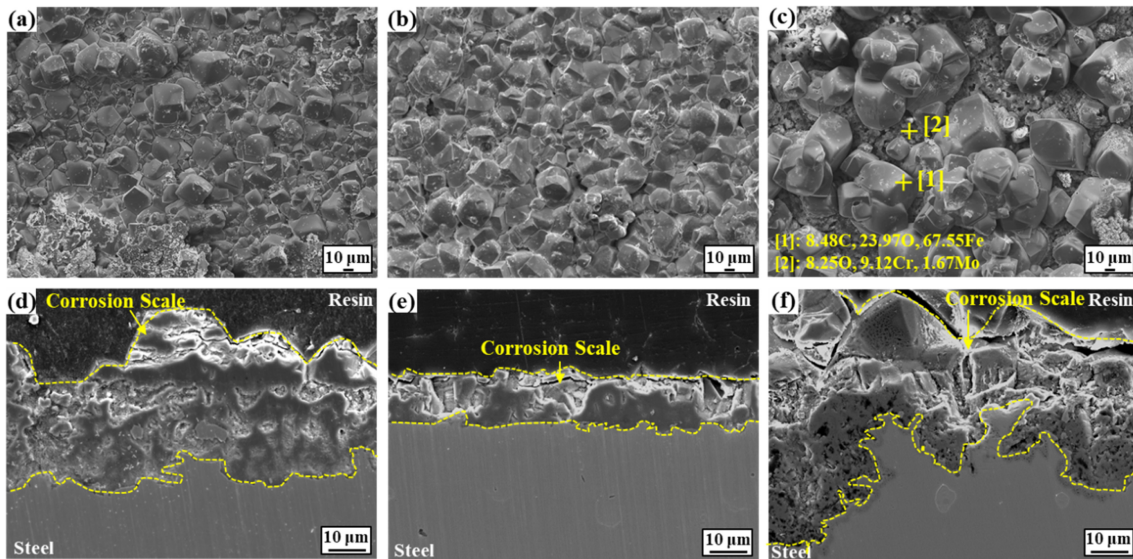


Fig. 9. Surface and cross-section morphology of the samples, observed after 14 days of immersion in a 1% NaCl + 1 g/L NaHCO₃ + 1 bar CO₂ solution: (a,d) X65; (b,e) X65 (Mo); (c,f) X65 (Cr,Mo).

수행 결과를 나타낸다. 7일 동안 침지 후 표면 관찰 결과, 세 시편 모두 표면에 구형의 입자들이 Fe 기반 생성물을 형성하며 석출된 형상을 보였다. 하지만 단면부에서는 X65 시편 표면 생성물의 전체 두께가 가장 두껍고 다소 불균일한 계면 형상을 보인 반면, X65 (Mo) 시편에서는 가장 얇은 생성물과 균일한 계면 형상을 보였다. 한편 X65 (Cr,Mo) 시편의 경우 Fe 기반 생성물 (+1번 영역)과 Cr 기반 생성물 (+2번 영역)이 혼재되어 존재하며 불연속적인 부식생성물 및 가장 불안정한 계면 형상이 나타났다. 짐작

컨대, 미량 첨가된 Cr의 우선 용해로 생성물 내각층에 Cr 농화 생성물이 형성되는데, 그 상부층에는 Fe 기반 생성물의 석출이 안정적으로 이루어지지 않았다. 이는 비교적 약 산성 분위기 내에서 안정적인 상으로 보고된 Cr 산화물 (Cr₂O₃, Cr(OH)₃)의 특성 [33] 및 불충분한 Cr 함량을 고려하였을 때 본 실험 조건 (용액의 초기 pH: 6) 하에서는 Cr 농화 산화물의 안정적 형성이 어려울 것으로 판단된다. 시편들 간 생성물 및 계면 형태는 침지 후기 (14일, 그림 9) 시점에서도 유사하게 나타났는데, X65 (Mo)를 제외한

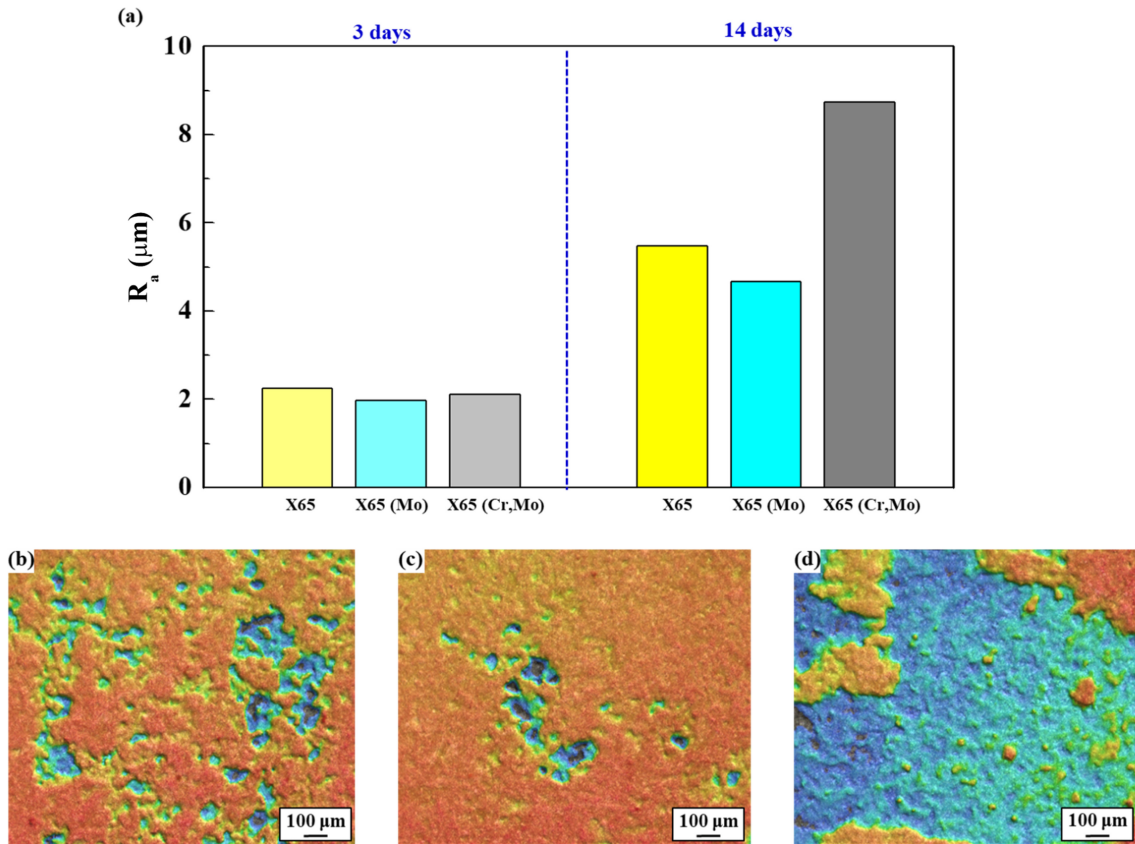


Fig. 10. (a) Surface roughness (R_a) of the samples after 3 and 14 days immersion; Three-dimensional surface profile of the samples, obtained after 14 days of immersion in a 1% NaCl + 1 g/L NaHCO₃ + 1 bar CO₂ solution: (b) X65; (c) X65 (Mo); (d) X65 (Cr,Mo).

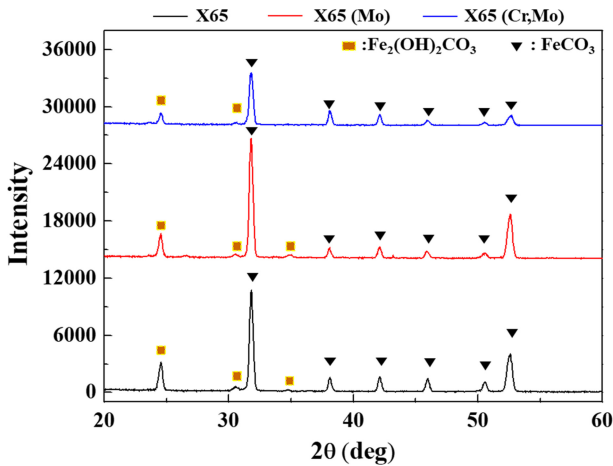


Fig. 11. XRD patterns of the samples, obtained after immersion in a 1% NaCl + 1 g/L NaHCO₃ + 1 bar CO₂ solution.

두 시편은 생성물의 두께가 현저히 두꺼워졌으며 특히 X65 (Cr,Mo) 시편의 경우 계면 불안정도가 가장 두드러졌고 타 시편들과 상이하게 외각층 생성물 사이로 내각층의 Cr 및 Mo 농화가 나타났으며 생성물 구성입자의 성장으로

가장 큰 입자 형태를 보였다.

3차원 표면조도 분석 결과 (그림 10)에서도 유사한 거동을 확인할 수 있다. 침지 초기 (3일)와 달리 후기 시점 (14일)에서는 무게감량 수준과 유사한 경향으로 표면조도 값의 차이가 두드러졌다.

14일동안 침지 후 XRD 분석 결과 (그림 11), 모든 시편에서 FeCO₃와 Fe₂(OH)₂CO₃ 생성물의 Peak이 나타났으며, 대체로 비정질 생성물로 알려진 Cr(OH)₃는 검출되지 않았다. 선행문헌 [34]에 따르면 CO₂ 환경 내 안정상으로 알려진 FeCO₃와 준안정상인 Fe₂(OH)₂CO₃의 형성 비율을 통해 부식생성물의 안정도를 간접적으로 판단할 수 있다. 이때, FeCO₃ 분율이 높을수록 부식생성물의 안정도가 높아 내식성 향상에 대한 기여도가 상대적으로 높은 것으로 판단하는데, X65 (Mo)의 경우 FeCO₃ Peak의 Intensity가 상대적으로 높게 나타난 반면 X65 (Cr,Mo) 시편의 경우 FeCO₃ Peak의 Intensity가 낮게 나타났다. Cr 생성물의 국부적인 형성은 보다 안정적 형태인 FeCO₃의 석출을 지연시키는 것으로 추측된다.

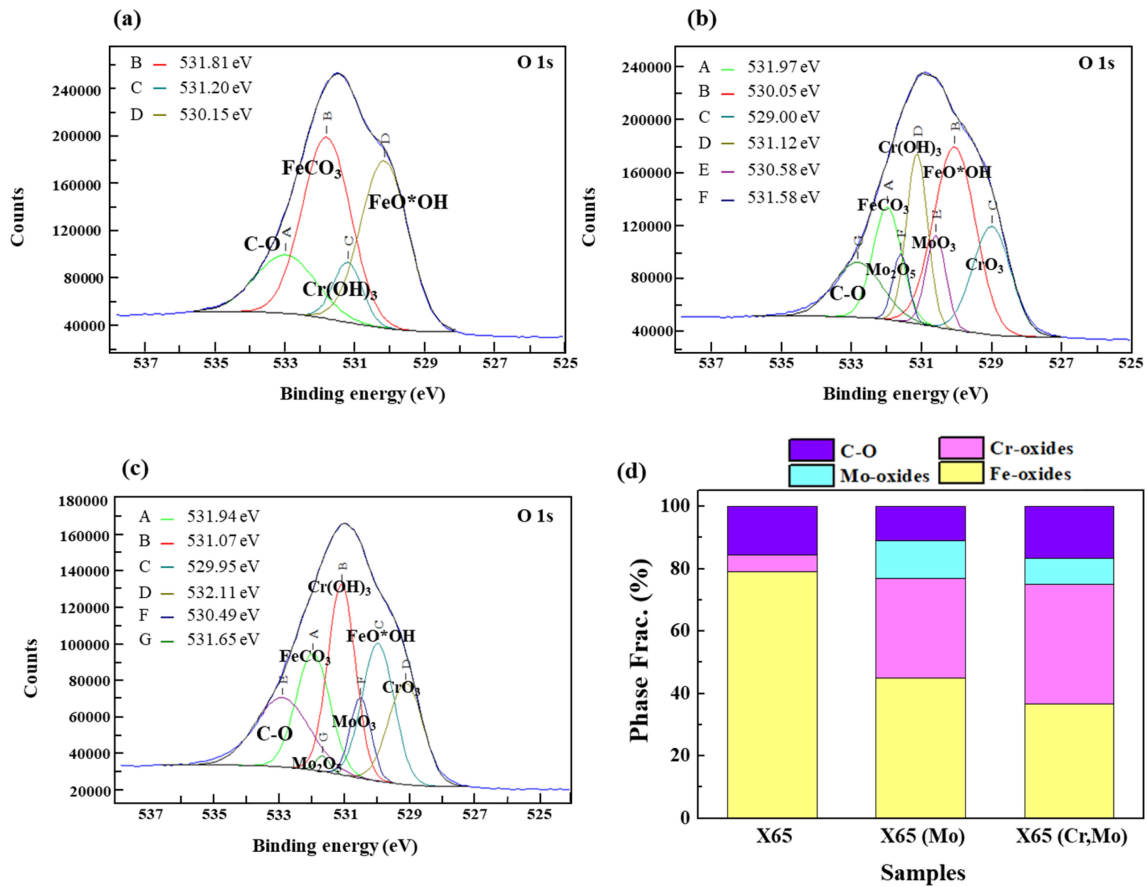


Fig. 12. (a, b, and c) XPS analysis of the samples, obtained after 1 day of immersion in a 1% NaCl + 1 g/L NaHCO₃ + 1 bar CO₂ solution: (a) X65; (b) X65 (Mo); (c) X65 (Cr,Mo); (d) Phase fraction (%) of the samples.

그림 12에 부식 초기과정에서의 XPS 분석결과 (O 1s 기준)를 나타내었다. X65 시편의 경우 표면 생성물 중 Fe 계열 산화물이 대략 80%의 분율을 차지하였고 그 중 FeCO₃ 생성물이 가장 우세하게 형성된 반면, X65 (Mo) 시편의 경우 Mo 산화물 (MoO₃, Mo₂O₅)이 일부 분율을 차지하였으며 X65 시편과 동일한 Cr 함량 (<0.2 wt% Cr)임에도 불구하고 Cr 산화물의 분율 또한 상대적으로 높게 나타났다. CO₂ 환경 내 Cr, Mo 복합 첨가 시, Mo는 침지 초기에 Cr 산화물의 안정적 형성을 촉진시키는 데에 따른 결과 [35]로 추측된다. 또한, X65 (Cr,Mo) 시편의 경우 가장 높은 분율의 Cr 산화물이 측정되었으며, XRD로 분석되지 않는 비정질의 Cr(OH)₃상의 우세한 형성이 확인되었다.

Cr (2p_{3/2}) 기준 분석결과 (그림 13 (a)), X65 (Cr,Mo) 시편의 Cr 함량 증가는 침지초기 준안정상인 CrO₃의 분율 증가를 야기하고, 이후 침지 장기화에 따라 보다 안정상인 Cr(OH)₃의 형태로 나타나는 것으로 사료된다. Mo (3d) 기

준 결과 (그림 13 (b)), Mo 미첨가 시편인 X65의 경우 Mo Peak은 전혀 검출되지 않았으며, 0.1~0.15 wt% Mo가 첨가된 다른 두 시편에서는 Peak이 검출되었는데, 그 중 Cr이 복합 첨가된 X65 (Cr,Mo) 시편 대비 X65 (Mo) 시편의 경우 보다 높은 수준의 Intensity가 나타났다. Kermani *et al.* [36]의 선행문헌에 따르면 CO₂ 환경 내 강재의 내식성 향상을 위해서는 3 wt% 수준의 Cr 첨가가 요구되는 것으로 보고하고 있으며, 1.5 wt% Cr 첨가는 내식성 향상에 크게 기여하지 못하는 것으로 언급한 바 있다. 또한, M. Ueda *et al.* [37]는 60 ~ 100 °C의 온도 조건에서는 1 wt% 이상의 Cr 첨가가 부식속도 감소에 효과적이라 보고하였으며, Chen *et al.* [38]의 연구결과에서는 1 wt% 수준의 Cr 첨가는 국부부식을 억제하기 어려운 것으로 보고한 바 있다. 이러한 선행문헌을 토대로 판단하건대, 0.4~0.5 wt% 수준의 Cr 첨가는 Cr(OH)₃ 산화물을 연속적이고 균일하게 형성할 수 없으며, FeCO₃와의 경쟁적 성장 하에 불균일한 계면 형성을 야기하여 부식억제에

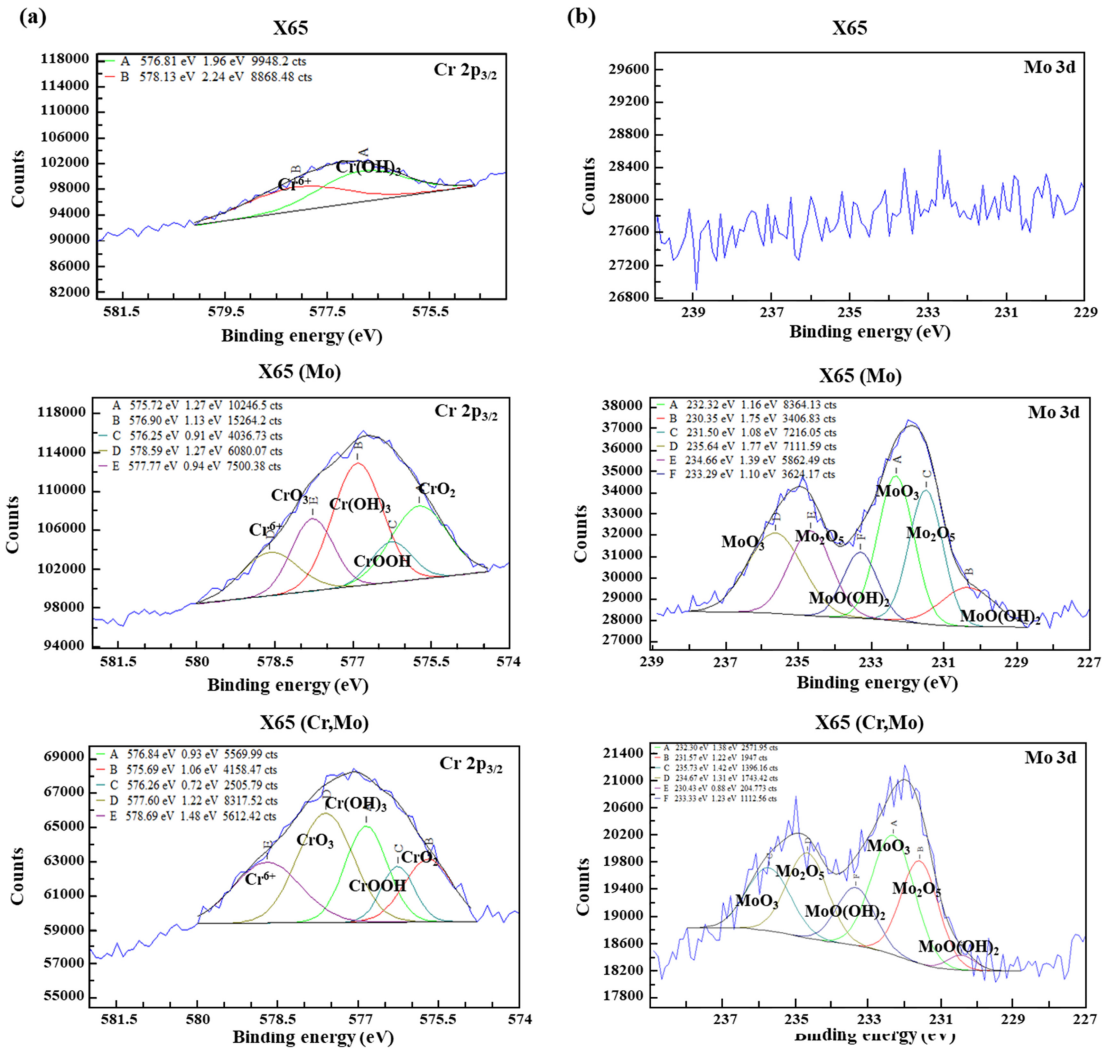


Fig. 13. XPS high-resolution spectra ((a) Cr 2p_{3/2} and (b) Mo 3d) of the sample surfaces after 1 day of immersion in a 1% NaCl + 1 g/L NaHCO₃ + 1 bar CO₂ solution.

불충분한 수준인 것으로 사료된다. 반면, X65 (Mo)의 경우 상대적으로 얇고 균일한 부식생성물이 형성되었다. Mo 첨가 강재의 경우 다음의 식 (식 (15), (16), (17))에 따라 Mo(OH)₃ 및 MoO₂의 형성이 가능하다. 선행문헌에 따르면 강재 내 Mo 첨가 시, 수 nm 두께 수준의 Mo 산화물 (MoO₂ 및 MoO₃)이 형성되는 것으로 보고되고 있으며, 이는 강재 표면의 양극용해 반응을 억제함과 동시에 표면에 에너지를 감소시켜 그 상부에 형성될 수 있는 부가적인 생성물의 핵생성 영역으로 작용 [39]하며 내식성 향상에 기여할 수 있을 것으로 사료된다. 또한, Mo 산화물 및 Mo 수산화물의 형성에 수반된 가수분해 반응은 수소 발생에 기인한 pH 감소를 야기하고 FeCO₃의 입자크기를 감소시킬 수 있음 또한 추측해 볼 수 있다. J. N. Alhajji *et al.* [16]의 연구에 따르면, Mo 첨가는 FeCO₃의 결정화 속

도를 증가시키며 내식성 향상에 기여할 수 있으나 0.3 wt% 수준 이상에서는 함량에 따른 차이가 크게 나타나지 않음을 지적하였다. 본 연구에서는 Mo의 경우 0.1 ~ 0.15 wt% 수준의 미량 첨가에서도 FeCO₃의 결정화와 계면 안정도에 영향을 미칠 수 있으며 내식성 향상을 유도할 수 있음을 보였고, 반면 0.4 ~ 0.5 wt% 이하의 미량의 Cr 첨가는 Cr(OH)₃의 국부 석출과 FeCO₃와의 경쟁적 성장에 기인하여 불균일한 계면형성 및 내식성 저하를 유발할 수 있음을 제시하였다. 다만, 본 실험의 경우 중성의 염화물 수용액 조건으로 한정되었다는 한계가 존재하며 Mo 산화물 (MoO₃, Mo(OH)₃) 및 Cr 산화물 (Cr(OH)₃)의 열역학적 안정도가 변화될 수 있는 pH 조건 및 Autoclave 활용을 통한 고온/고압 조건에서 추가적인 연구가 수행되어야 할 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 CO₂ 포화 중성 수용액 조건에서 API X65급 강재를 대상으로 미량의 Cr 및 Mo 함량 변화에 따른 부식거동을 분석하였고, 향후 CO₂ 내식강 개발을 위한 합금설계의 방향을 제시하고자 하였다. 주요 실험 결과는 다음과 같이 요약된다.

1. TMCP로 제조된 API X65급 강재의 미세조직은 미세 페라이트 기지 내 미량의 시멘타이트가 석출된 조직을 형성하였고, 미량의 Cr 및 Mo 첨가에 따른 거시적인 조직 변화 및 조대한 합금 탄화물 등의 석출은 나타나지 않았다.

2. 전기화학적 부식실험 및 무게감량 측정 결과 CO₂ 포화 염화물 내 노출 초기 빠른 용해반응이 수반되나 침지 장기화에 따라 내식성이 향상되었다. 시편 간 내식성 차이는 X65 (Cr,Mo) > X65 > X65 (Mo) 순서로 부식속도가 높게 측정되었으며 계면 안정도가 낮게 나타났다. 부식생성물 분석결과, X65 시편에서는 FeCO₃ 생성물이 두껍게 석출되었으며, 미량의 Mo 첨가 시편에서는 부식 초기 계면부 Mo 산화물의 형성과 함께 외각층에 얇은 FeCO₃가 형성되었다. Cr과 Mo의 복합 첨가 시편에서는 주로 비정질의 Cr(OH)₃가 내각층에 국부 석출되었으며 그 상부에 FeCO₃가 경쟁적으로 성장하여 상대적으로 조대한 입자 형태가 나타났다.

3. 결국, CO₂ 포화 중성 수용액 조건에서는 Mo의 경우 0.1~0.15 wt% 수준의 미량 첨가에서도 FeCO₃의 결정화 촉진과 계면 안정도 향상에 기인하여 내식성 향상에 효과적이거나, 0.4~0.5 wt% 수준의 미량의 Cr 첨가는 Cr(OH)₃와 FeCO₃의 경쟁적 성장과 계면 불균일도를 높여 내식성을 오히려 저하시킬 수 있다. 따라서, 탄소강 기반의 경제적인 CO₂ 내식강 개발을 위해서는 미량의 Mo 첨가와 함께 Cr 함량 증가가 요구된다. 다만, pH의 변화 조건 하에서 Cr 산화물 및 Mo 산화물의 안정도가 크게 변화됨을 고려하여, 향후 환경조건 변화에 따른 부식거동 연구가 추가로 필요할 것이다.

감사의 글

This research was supported in part by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (No. 2022R1A2C4001255).

REFERENCES

1. W. Wang, Y. Guang, W. Liu, K. Shen, M. Huffman, and Q.

Wang, *Energy Rep.* **9**, 266 (2023).

2. C. Sun, J. Liu, J. Sun, X. Lin, and Y. Wang, *Corros. Sci.* **189**, 109585 (2021).
3. K. Jiang and P. Ashworth, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **138**, 110521 (2021).
4. H. W. Son, T. M. Koo, Y. H. Cho, and J. M. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **61**, 472 (2023).
5. Y. Xiang, H. Huang, Z. Long, C. Li, and W. Yan, *Int. J. Greenh. Gas Control* **82**, 127 (2019).
6. S. Chen, J. Liu, Q. Zhang, F. Teng, and B. C. McLellan, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **167**, 112537 (2022).
7. Z. Zhang, T. Wang, M. J. Blunt, E. J. Anthony, A. H. A. Park, R. W. Hughes, P. A. Webley, and J. Yan, *Appl. Energy* **278**, 115627 (2020).
8. Y. Xiang, Z. Wang, Z. Li, and W. D. Ni, *Corrosion* **69**, 251 (2013).
9. C. Sun, J. Sun, Y. Wang, P. Sui, X. Lin, H. Liu, X. Cheng, and M. Zhou, *Int. J. Greenh. Gas Control* **65**, 117 (2017).
10. P. F. Hudak, *Environ. Int.* **26**, 55 (2000).
11. S. M. Ryu, J. S. Park, H. R. Bang, and S. J. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **59**, 533 (2021).
12. D. A. López, S. N. Simison, and S. R. D. Sánchez, *Electrochim. Acta* **48**, 845 (2003).
13. S. Hatami, A. G. Ardakani, M. N. Khomami, F. K. Malekabadi, M. R. Rasaei, and A. H. Mohammadi, *J. Supercrit. Fluids* **117**, 108 (2016).
14. X. Ren, Y. Lu, Q. Wei, L. Yu, K. Zhai, J. Tang, H. Wang, and J. Xie, *Corros. Sci.* **218**, 111168 (2023).
15. M. Javidi, R. Chamanfar, and S. Bekhrad, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **61**, 197 (2019).
16. S. Guo, L. Xu, L. Zhang, W. Chang, and M. Lu, *Corros. Sci.* **63**, 246 (2012).
17. Y. S. Choi and S. Nešić, *Conf. NACE Corrosion* p. 10997 Phoenix, Arizona, U. S. A. (2018).
18. J. N. Alhajji and M. R. Reda, *Corros. Sci.* **34**, 1899 (1993).
19. M. Ko, B. Ingham, N. Laycock, and D. E. Williams, *Corros. Sci.* **80**, 237 (2014).
20. M. Stern and A. L. Geary, *J. Electrochem. Soc.* **104**, 56 (1957).
21. ASTM, G 102-89, Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements, ATSM International. (2004).
22. ASTM, G 1-90, Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens, ASTM International. (2017).
23. L. Jiang, R. K. W. Marceau, T. Dorin, and K. Wood, *Mater.*

- Charact. 166, 110444 (2020).
24. J. Sun, X. Liu, Y. Yang, and W. Wang, *J. Mater. Res. Technol.* **21**, 3476 (2022).
25. H. R. Bang, J. S. Park, H. G. Seong, and S. J. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **60**, 35 (2022).
26. F. Böhm, V. Sharma, G. Schwaab, and M. H. Avenith, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 19582 (2015).
27. M. H. Sk, A. M. Abdullah, M. Ko, B. Ingham, N. Laycock, R. Arul, and D. E. Williams, *Corros. Sci.* **126**, 26 (2017).
28. M. A. Islam and Z. N. Farhat, *J. Mater. Eng. Perform.* **24**, 3142 (2015).
29. H. Inaba, M. Kimura, and H. Yokokawa, *Corros. Sci.* **38**, 1449 (1996).
30. M. Sun, C. Du, Z. Liu, C. Liu, X. Li, and Y. Wu, *Corros. Sci.* **186**, 109427 (2021).
31. L. Xu, B. Wang, J. Zhu, W. Li, and Z. Zheng, *Appl. Surf. Sci.* **379**, 39 (2016).
32. Y. Zhao, W. Liu, Y. Fan, E. Fan, B. Dong, T. Zhang, and X. Li, *Corros. Sci.* **168**, 108591 (2020).
33. L. Chen, B. Dong, W. Liu, F. Wu, H. Li, and T. Zhang, *Eng. Fail. Anal.* **140**, 106529 (2022).
34. K. Kondo, Y.S. Choi, and S. Nešić, *Corrosion* **79**, 97 (2023).
35. D. S. Carvalho, C. J. B. Joia, and O. R. Mattos, *Corros. Sci.* **47**, 2974 (2005).
36. G. R. Joshi, K. Cooper, X. Zhong, A. B. Cook, E. A. Ahmad, N. M. Harrison, D. L. Engelberg, and R. Lindsay, *Corros. Sci.* **142**, 110 (2018).
37. S. Zhang, T. Bian, L. Mou, X. Yan, J. Zhang, Y. Zhang, and B. Liu, *J. Mater. Res. Technol.* **24**, 1304 (2023).
38. B. Kermani, M. Dougan, J. C. G. T. Perez, and C. Morales, *Conf. NACE Corrosion* p.111, Houston, Texas, U.S.A. (2004).
39. M. Ueda, H. Takabe, and P. I. Nice, *Conf. NACE Corrosion* p.154, Houston, Texas, U.S.A. (2000).
40. C. Chen, M. Lu, D. Sun, Z. Zhang, and W. Chang, *Corrosion* **61**, 594 (2005).
41. M. Sun, Y. Pang, C. Du, X. Li, and Y. Wu, *Constr. Build. Mater.* **302**, 124346 (2021).