

# 1 wt% Cr 첨가 페라이트계 강 내 미량 첨가된 합금원소(C, V, Mo)가 CO<sub>2</sub> 포화 산성 수용액 내 부식 거동에 미치는 영향

윤성준<sup>1</sup> · 윤덕빈<sup>1</sup> · 방혜린<sup>1</sup> · 김완근<sup>2</sup> · 김성진<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>순천대학교 신소재공학과, 전라남도 순천시 중앙로 255

<sup>2</sup>POSCO 기술연구원, 전라남도 광양시 폭포사랑길 8

(2025년 11월 12일 접수, 2025년 12월 15일 수정, 2025년 12월 16일 채택)

## Effect of Micro-Alloying (C, V and Mo) on Corrosion Behaviors of 1Cr-bearing Ferritic Steel in CO<sub>2</sub>-Saturated Acidic Aqueous Solution

Seong Jun Yun<sup>1</sup>, Duck Bin Yun<sup>1</sup>, Hye Rin Bang<sup>1</sup>, Wan Geun Kim<sup>2</sup>, and Sung Jin Kim<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>Department of Advanced Materials Engineering, Suncheon National University, Jungang-ro, Suncheon 57922, Republic of Korea

<sup>2</sup>POSCO Technical Research Laboratories, 8 Pokposarang-gil, Gwangyang 57807, Republic of Korea

(Received November 12, 2025; Revised December 15, 2025; Accepted December 16, 2025)

This study examined the effect of micro-alloying elements (C, V, and Mo) on the corrosion behavior of 1Cr-containing ferritic steel in a CO<sub>2</sub>-saturated acidic aqueous solution. A variety of experimental methods were employed, including microstructural analyses, electrochemical measurements, and surface examinations. The findings revealed that an increased addition of carbon (C) to this alloy system led to a higher fraction of coarse Fe<sub>3</sub>C and M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, which limited chromium (Cr) enrichment in the inner corrosion scale and caused the FeCO<sub>3</sub> crystals on the outer surface to coarsen. These changes resulted in a greater susceptibility to long-term corrosion. In contrast, the addition of vanadium (V) markedly enhanced Cr enrichment in the inner layer and refined the FeCO<sub>3</sub> crystals on the outer layer of the corrosion scale, leading to improved long-term corrosion resistance. Molybdenum (Mo) also contributed to enhanced corrosion resistance, similar to V, but during the early stages of corrosion, it exhibited much higher dissolution rates and showed a limited ability to form protective FeCO<sub>3</sub> layers under acidic conditions, which may impede the full realization of its corrosion-resistant benefits.

**Keywords:** C, V, Mo, CO<sub>2</sub> corrosion, Steel

### 1. 서론

지구 온난화의 주요 원인으로 지목되는 CO<sub>2</sub> 배출에 대한 규제가 강화됨에 따라 탄소 포집·활용·저장(Carbon dioxide capture utilization and storage, CCUS) 기술의 개발은 전 세계적인 주요 과제로 부상하고 있다. CCUS 공정에서 CO<sub>2</sub>는 약 31 °C, 70 bar 조건에서 초임계 상태로 전환되어 저장 부지로 이송된다 [1,2]. 보고에 따르면, 일반적으로 포집된 CO<sub>2</sub>에는 H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl, H<sub>2</sub>S 등의 불순물이 포함될 수 있다. 이 중 건조한

CO<sub>2</sub> 가스 자체는 비부식성으로 간주되나, 수송 및 주입 과정 중 온도와 압력 변화로 인해 수송관 내벽에 수분이 응축되면 심각한 CO<sub>2</sub> 부식을 초래할 수 있다. 특히 H<sub>2</sub>O 함량이 높은 CO<sub>2</sub> 환경 하에 보호성 부식 생성물이 형성되지 않은 저탄소강의 부식속도는 최대 28.3 mm/yr에 달하는 것으로 보고된 바 있다 [3]. 이를 해결하기 위한 방안으로 스테인리스강 또는 고 Cr 합금강의 적용이 제시되었으나, 경제적 측면에서 장거리 수송관과 같은 대규모 산업 적용에는 한계가 존재한다. 이에 미량의 합금 원소 첨가를 통해 CO<sub>2</sub> 부식에 대한 저항성을 향상시키기 위한 연구가 진행되고 있으며, Yun *et al.* [4]은 서로 다른 두 pH 조건의 CO<sub>2</sub> 포화 수용액 환경에서 API급 강재의 부식 거동에 미치는 미세합금화 효과를 연구하였다. Cr 첨가에 따른 CO<sub>2</sub> 부식 저항성 향

<sup>†</sup>Corresponding author: sjkim56@snu.ac.kr

윤성준: 학사과정, 윤덕빈: 석사, 방혜린: 석사, 김완근: 연구원, 김성진: 교수

상 효과는 여러 문헌에서 보고된 바 있다 [5-7]. 그러나 Yun *et al.* [4]의 연구에 따르면 Cr 함량을 3 wt%까지 증가시켰을 때의 CO<sub>2</sub> 부식속도 감소 효과는 특히 산성 조건에서만 두드러지게 나타나는 것으로 보고되었다. 또한 1.5~3 wt% Cr에 소량의 Mo (0.3 wt%)를 복합적으로 첨가할 경우, 보호 피막이 형성되기 시작하는 임계 부식전류(Critical corrosion current)를 감소시키는 효과가 있는 것으로 보고되었다 [8]. 이와 유사하게, 최적의 Cr 함량을 가지는 강재에서 Mo는 CO<sub>2</sub> 부식에 대해 긍정적인 효과를 나타내는 것으로 관찰되었다 [9]. Alhaji *et al.* [10]은 CO<sub>2</sub> 포화 중성 환경에 노출된 강재에 0.3 wt% Mo를 첨가한 경우 1 wt% Mo 첨가와 유사한 수준으로 음극반응을 제어하여 낮은 부식속도가 확보된다고 언급하였다. 이는 Mo 첨가로 음극반응을 억제함으로써 전체적인 부식속도를 저감시킬 수 있음을 시사한다. 반면 C의 첨가는 CO<sub>2</sub>를 포함한 수용액 조건에서 부식속도를 증가시키는 부정적인 효과가 보고되었다 [10]. 이처럼 미량의 합금 원소 첨가에 따른 다양한 상호작용 메커니즘 연구가 보고되고 있으나, 기존 연구에서는 용액 조성(용존이온 종류, pH, 온도 등)이 상이하여 Cr을 제외한 Mo, C, V 등의 합금 원소가 CO<sub>2</sub> 포화 산성 수용액 환경에서 부식 거동에 미치는 영향에 대해서 정량적으로 규명되지 않은 실정이다.

이에 본 연구에서는 1 wt% Cr을 함유한 API X65급 배관강에 C, V, Mo를 미량 첨가한 강재를 대상으로 CO<sub>2</sub> 포화 산성 수용액 환경에서의 부식 거동을 명확히 규명하고자 한다. 이를 위해 전기화학적 선형분극저항(Linear polarization resistance, LPR) 실험 및 무게 감량법(Weight loss method)을 바탕으로 부식속도를 측정하고 강재 표면의 부식생성물에 대한 금속조직학적 특성 분석을 수행하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시편 준비 및 미세조직 관찰

본 연구에 사용된 시편은 1 wt% Cr을 함유하고 C, V, Mo의 첨가량이 서로 다른 API X65급 배관강이며, 각 시편별 화학적 조성은 Table 1에 제시하였다. 두께 5 mm의 열간압연 시편을 910 °C에서 30분간 오스테나이트화

한 후 공냉하여 실온으로 냉각하였다. 이후 각 시편은 ‘Cr\_C’, ‘Cr\_V’, ‘Cr\_Mo’로 표기하였다.

미세조직 분석을 위해 시편 표면을 0.04 μm까지 미세 연마하고 3 vol% Nital 용액으로 화학적 에칭한 후 전계 방사형 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscope, FE-SEM, Hitachi SU-6600)을 이용하여 관찰하였다. 미세조직 내 원소 조성은 에너지분산형 분광분석기(Energy dispersive spectroscopy, EDS)를 이용하여 분석하였다. 또한 결정상에 대한 정밀 분석은 가속전압 20 kV, 전류 1 nA, 스텝 크기 40 nm 조건에서 후방 산란 전자 회절분석기(Electron backscatter diffraction, EBSD)를 통해 수행하였다. 본 연구에서 확인된 미세조직 내 존재상의 특성은 JMatPro 소프트웨어(Sente software, UK)를 이용하여 계산된 평형상 예측 결과와 연계하여 비교 및 논의하였다. 또한, EBSD 로는 확인이 어려운 수십 nm 이하의 미세 석출물 존재 여부를 확인하기 위해 투과전자현미경(Transmission electron microscope, TEM) 관찰과 TEM-EDS 분석을 추가로 수행하였다.

### 2.2 전기화학적 선형 분극 저항(LPR)측정

LPR 실험은 3전극 방식의 전기화학 셀을 이용하여 수행하였다. 5 wt% NaCl 용액(pH 4.5, 염산으로 조절)에서 시편, 백금(Pt), 포화칼로멜전극(SCE)을 각각 작업전극(WE), 상대전극(CE), 기준전극(RE)으로 사용하였으며, 모든 실험은 14일간 진행하였다. 실험 전 탈기 및 CO<sub>2</sub> 포화를 위해 용액을 셀에 주입한 후 1L 당 1시간 동안 1 bar의 CO<sub>2</sub> 가스를 purging하였고, 용액의 온도는 전 과정에서 70 °C로 유지하였다. 실험 장치의 도식화된 개략도는 Fig. 1에 제시하였다. 시편의 개방회로전위(Open circuit potential, OCP) 대비 -15 mV에서 +15 mV 범위를 0.2 mV/s의 주사속도로 분극시켰으며 분극 곡선의 기울기로부터 분극저항(Polarization resistance,  $R_p$ )을 계산하였다. 도출된  $R_p$ 값을 기반으로 equation (1)~(3)을 이용하여 부식전류밀도( $i_{corr}$ )와 부식속도(Corrosion rate, mm/yr)를 계산하였다.

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \tag{1}$$

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \tag{2}$$

Table 1. Chemical composition of the three tested samples (wt%)

	C	Mn	Si	S	P	Cr	Mo	V
Cr_C	0.08-0.10	< 1.5	< 3.0	< 0.01	< 0.08	1	-	-
Cr_V	0.03-0.05	< 1.5	< 3.0	< 0.01	< 0.08	1	-	0.15~0.3
Cr_Mo	0.03-0.05	< 1.5	< 3.0	< 0.01	< 0.08	1	0.4~0.6	-

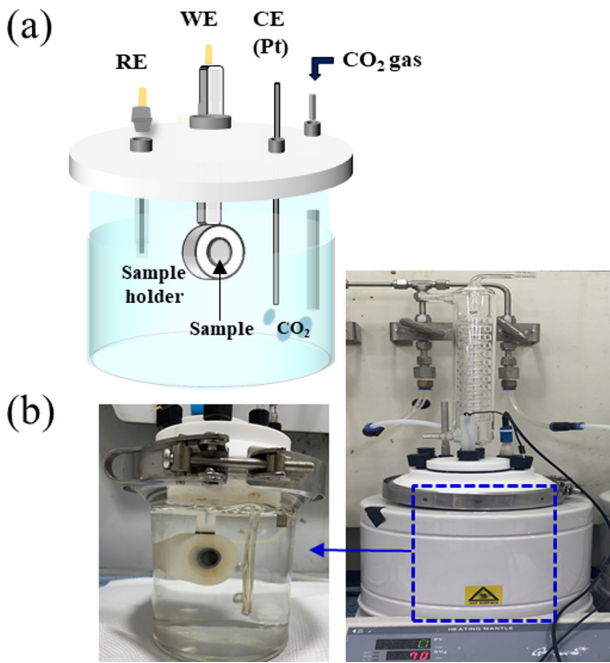


Fig. 1. (a) Schematics and (b) images, illustrating the electrochemical cell

$$\text{Corrosion rate (mm/yr)} = \frac{i_{corr}(A/cm^2) \times \varepsilon \times 365(d) \times 24\left(\frac{h}{d}\right) \times 3600\left(\frac{s}{h}\right) \times 10\left(\frac{mm}{cm}\right)}{\rho(g/cm^3)} \quad (3)$$

이때  $\Delta i$ ,  $\Delta E$ ,  $i_{corr}$ ,  $\varepsilon$ ,  $\rho$ 는 각각 분극전류의 변화량, 부식전위 대비 인가전위, 부식전류밀도, 원자 당량, 시편의 밀도를 의미한다.

### 2.3 무게 감량법

부식속도의 변화를 확인하기 위해 동일 용액에서 침지 시간에 따른 단위 면적당 무게감량을 측정하였다. 시편의 크기는 35 mm × 35 mm × 5 mm이며, #100, #400, #800, #1200, #1500, #2000순서로 연마 후 에탄올로 세척하였다. 침지 전 시편의 무게는 정밀도 0.0001 g의 전자저울을 이용하여 측정하였으며, 이후 시편을 LPR 실험과 동일한 용액에 3, 7, 10, 14일 동안 침지하였다. 침지 후 시편을 Clarke 용액(1000 mL HCl + 20 g Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 50 g SnCl<sub>2</sub>) [11]에서 2분간 초음파 세척하여 표면의 부식생성물을 제거하였고, 건조 후 무게를 재측정 하였다. 침지 전후의 질량 차이를 시편의 표면적으로 나누어 단위면적당 감량(g/cm<sup>2</sup>)을 계산하였으며, equation (4)와 (5)를 통해 부식속도(mm/yr)를 산출하였다 [12].

$$\text{Weight loss} = \frac{W_{before} - W_{after}}{A} \quad (4)$$

$$\text{Corrosion rate} = \frac{\Delta W \times 87600}{A \times T \times \rho} \quad (5)$$

이때  $W_{before}$ 와  $W_{after}$ 는 침지 전후의 질량(g),  $A$ 는 시편의 표면적(cm<sup>2</sup>),  $\Delta W$ 는 무게 변화량(g),  $T$ 는 침지 시간(h),  $\rho$ 는 시편의 밀도(g/cm<sup>3</sup>)를 의미한다. 실험의 신뢰성 확보를 위해 동일 조건에서 3회 반복 수행하였으며 본 연구에서는 그 평균값을 대표값으로 사용하였다.

### 2.4 부식생성물 분석

침지 후 시편에 형성된 부식생성물은 FE-SEM을 이용하여 표면 및 단면 관찰을 통해 분석하였다. 단면 분석을 위해 시편을 콜드마운팅 한 후 SiC paper와 다이아몬드 서스펜션을 이용하여 1 μm까지 기계적 연마를 수행하였다. 부식 생성물 내 원소 조성은 EDS를 이용하여 분석하였다. 또한 시편 표면에 형성된 부식 생성물의 화학적 결합상태를 규명하기 위해 X-선 광전자 분광 분석(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 수행하였다. 분석을 위해 단색화 Al Kα (1486.7 eV)를 광원으로 하여 VG Scientific escalab 250 장비를 이용하였으며 가속전압 15 kV, 전류 10 mA, Spot 크기 500 μm 조건에서 측정하였다. 스펙트럼 보정은 C 1s 피크 (284.5 eV)를 기준으로 하였으며 [13], 비탄성 전자 산란에 의해 발생하는 배경 신호는 문헌 [14]에 상세히 기술된 Shirley 보정법을 적용하여 제거하였다.

## 3. 결과

### 3.1 미세조직 관찰

Fig. 2는 FE-SEM으로 관찰한 세 시편의 미세조직을 나타낸다. Cr\_C 시편의 경우 다른 시편과 비교하였을 때 조대한 탄화물의 분율이 높았으며 이는 노란색 점선 상자로 표시된 확대 이미지(Fig. 2a)에서 확인된다. 반면 다른 두 시편에서는 FE-SEM 이미지 상에서 유의미한 차이가 확인되지 않았다. 한편 EBSD 분석 결과(Fig. 3), 세 시편 모두 주로BCC 구조의 페라이트로 구성되어 있었으며 Cr\_C 시편에서 주로 관찰된 조대한 탄화물은 시멘타이트(Fe<sub>3</sub>C)로 확인되었다. 또한 보다 고배율 분석(Fig. 4)에서는 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>의 미세탄화물로 확인되었다. Fig. 3의 역극점도(IPF)에서 Cr\_V 시편은 상대적으로 미세한 결정립 분포를 나타내었는데, 이러한 결정립 미세화는 V의 높은 탄화물 형성 능력에 기인한 V-탄화물의 입계 피닝 효과에 의해 유도된 것으로 판단된다 [15]. 다만 페라이트계 저탄소강에서 V-탄화물은 수 nm에서 수십 nm수준의 매우 미세한 크기를 가지는 것으로 알려져 있어 EBSD 분석만으로는 확인에 한계가 있으므로 TEM을 활용한 추가분석이 요구된다. JMatPro를 이용한 평

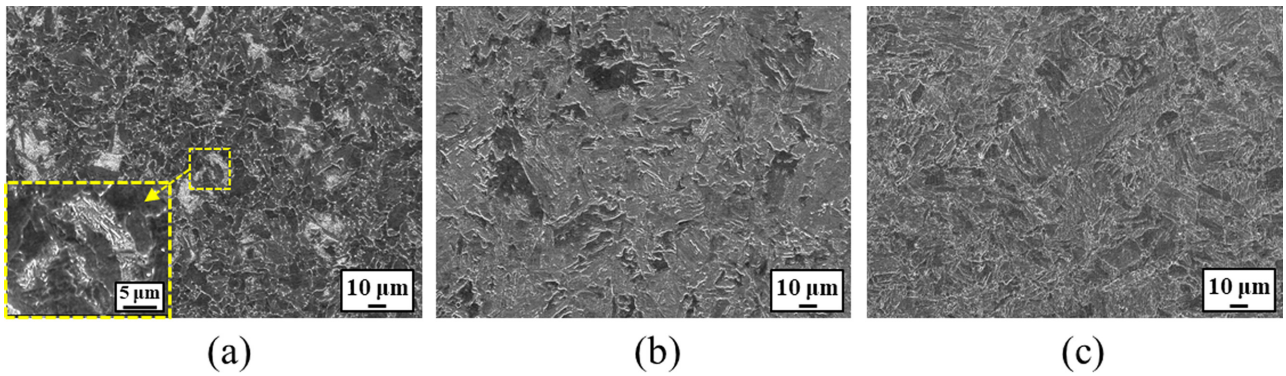


Fig. 2. Microstructure of the three samples: (a) Cr\_C; (b) Cr\_V; (c) Cr\_Mo

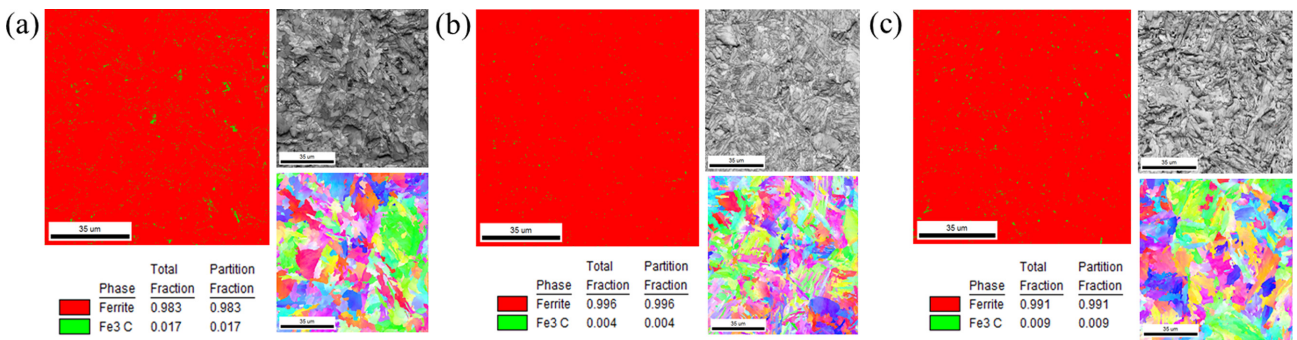


Fig. 3. EBSD phase map, image quality map, inverse pole figure map, and phase fraction of the three samples: (a) Cr\_C; (b) Cr\_V; (c) Cr\_Mo

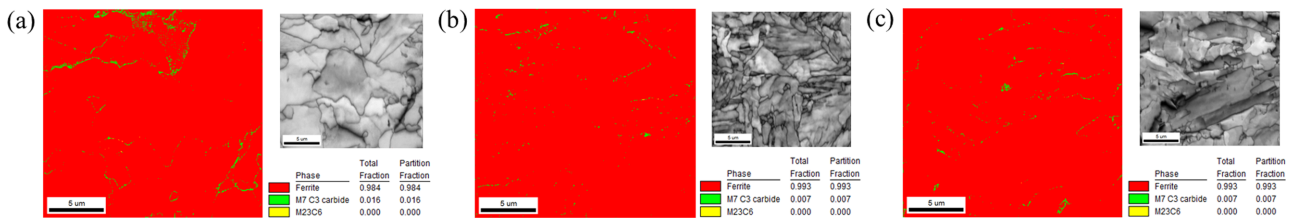


Fig. 4. EBSD phase map, image quality map, and phase fraction of the three samples: (a) Cr\_C; (b) Cr\_V; (c) Cr\_Mo

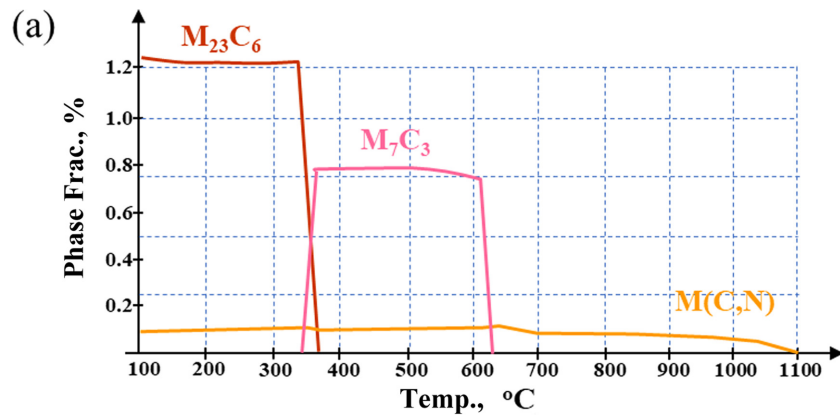


Fig. 5. Equilibrium calculation for the phase fraction of precipitates with temperature, constructed by JMatPro: (a) Cr\_C; (b) Cr\_V; (c) Cr\_Mo

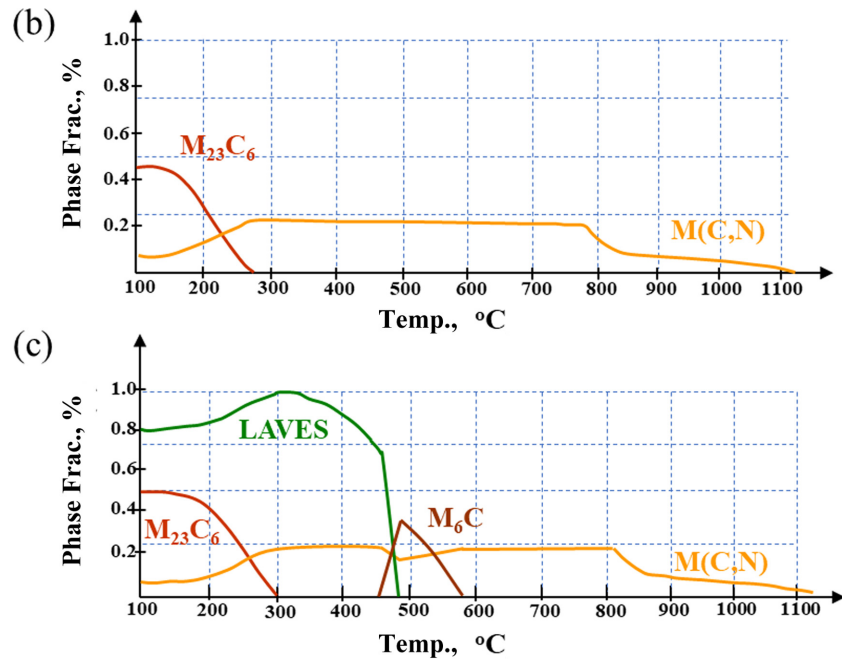


Fig. 5. (Continued) Equilibrium calculation for the phase fraction of precipitates with temperature, constructed by JMatPro: (a) Cr\_C; (b) Cr\_V; (c) Cr\_Mo

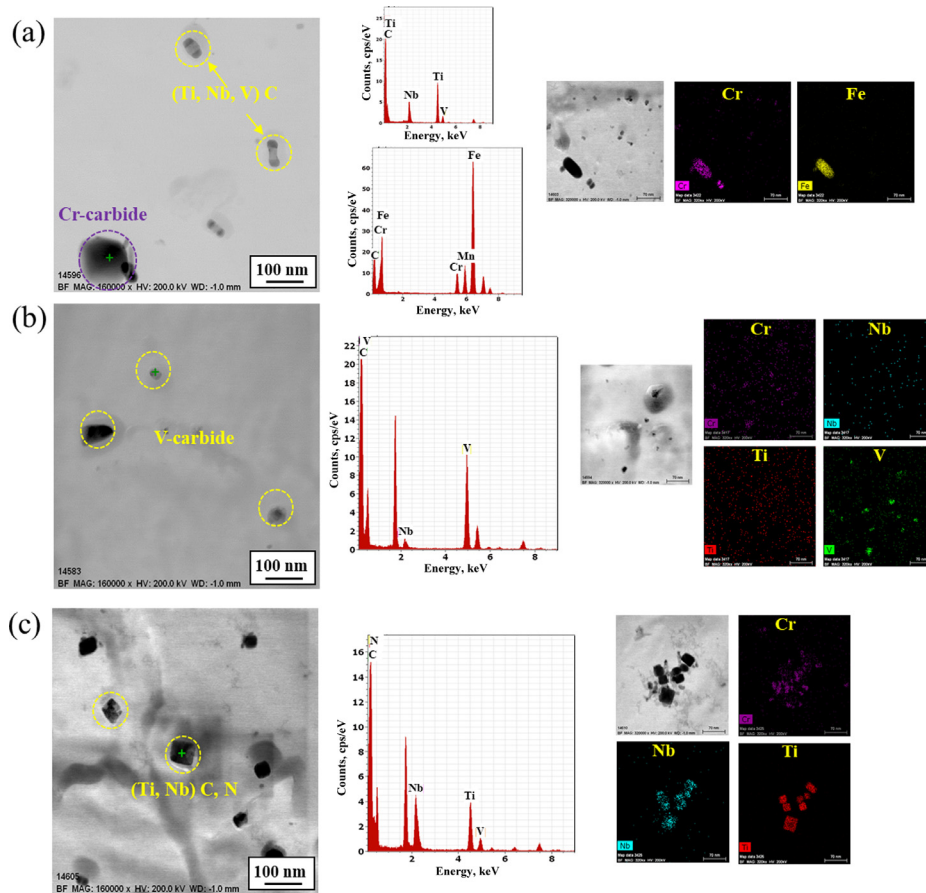


Fig. 6. Precipitates observed by TEM (bright field images obtained using the replica extraction method), and their analyses by EDS: (a) Cr\_C; (b) Cr\_V; (c) Cr\_Mo

형상 예측 결과(Fig. 5), Cr\_V 시편에서는 MC의 석출에 대한 높은 열역학적 구동력을 가질 것으로 예상되었다. 반면, Cr\_C 시편에서는  $M_7C_3$  상의 형성이 우세하게 예측되었으며(Fig. 5a), Cr\_Mo 시편에서는 Laves상과  $M_6C$  상의 형성이 예측되었다(Fig. 5c). 그러나 TEM-EDS 분석에서는 해당 상들이 명확히 관찰되지 않았으며, Cr\_C 시편에서는 Cr-탄화물, Cr\_V 시편에서는 V-탄화물이 각각 관찰되었다(Fig. 6).

### 3.2 부식속도 측정

Fig. 7은 침지 기간 동안 LPR 실험을 통해 도출한 세

시편의 부식속도 변화를 나타낸 것이다. 특히 1일, 6일, 14일 시점의 부식 속도를 Fig. 7b-d에 제시하였다. 침지 1일차 초기 단계에서는 Cr\_C 및 Cr\_Mo 시편의 부식속도가 유사하며 Cr\_V 시편보다 상대적으로 높았다. 침지 6일차에는 Cr\_Mo 시편이 가장 높은 부식속도를 보였으나 14일간의 장기 침지 후에는 Cr\_Mo 시편의 부식속도가 다소 감소하여 Cr\_C 시편보다 낮은 수준을 보였다. 반면 Cr\_V 시편은 전 침지 기간 동안 가장 낮은 부식속도를 유지하였다. 이러한 결과는 Cr\_C 및 Cr\_Mo 시편의 부식 반응속도(Kinetics)가 상대적으로 높으며, 특히 초기에는 Cr\_Mo 시편의 부식 반응 속도가 가장

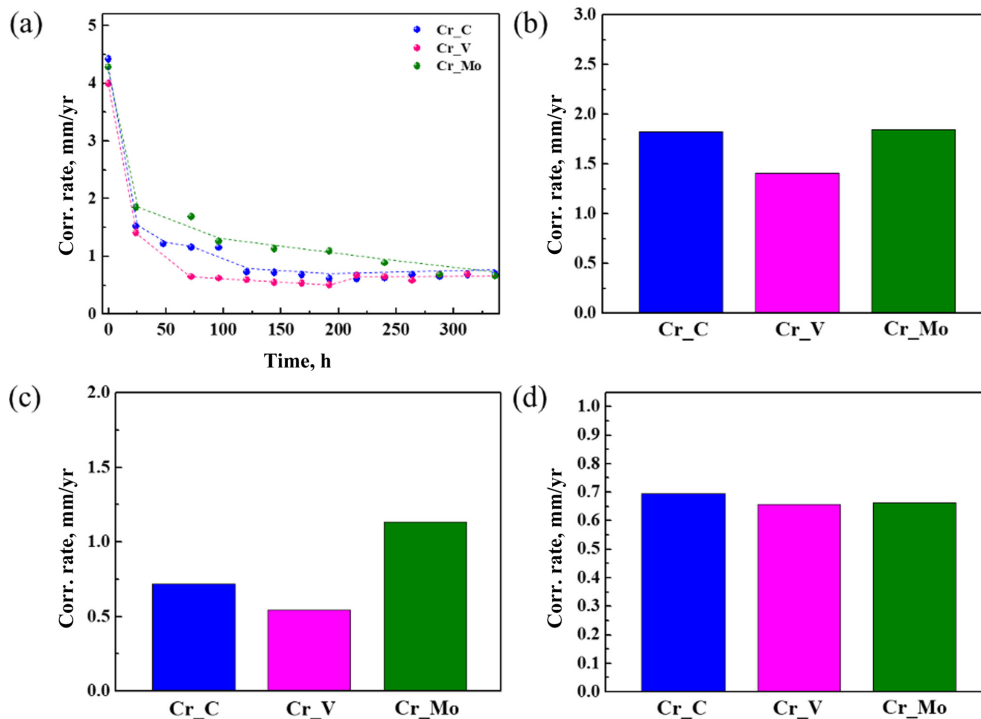


Fig. 7. (a) Changes in corrosion rate with immersion times, obtained by electrochemical LPR measurements; (b-d) Corrosion rates after (b) 1-day, (c) 6-days, and (d) 14-days of immersion in a 5 wt% NaCl solution with a pH of 4.5 adjusted using HCl

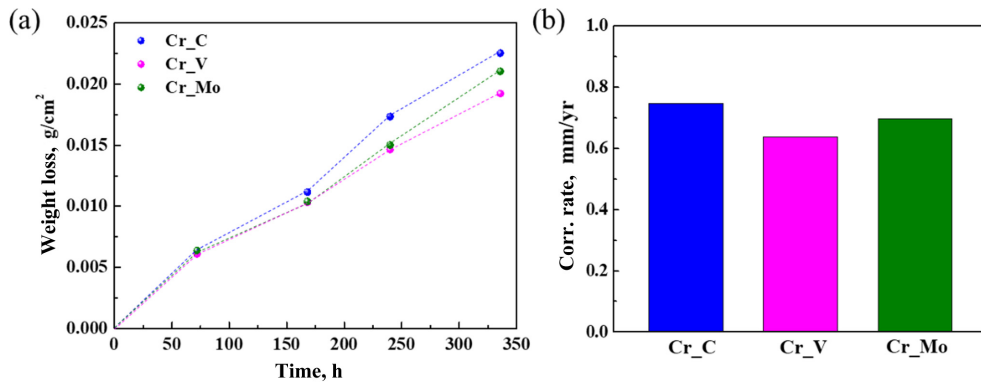


Fig. 8. (a) Changes in weight loss with immersion times in a 5 wt% NaCl solution with a pH of 4.5 adjusted using HCl; (b) Corrosion rates after 14-days of immersion

빠름을 의미한다. 다만 시간이 경과함에 따라 Cr\_Mo 시편의 부식 반응속도는 점차 감소하면서 안정화되어 Cr\_V 시편과 유사한 수준에 도달함으로써 Cr\_Mo 시편이 Cr\_C 시편보다 우수한 내식성을 확보하는 것으로 판단된다.

LPR 측정을 통해 얻은 부식속도 변화의 신뢰성은 Fig. 8의 무게감량 결과를 통해 뒷받침되었다. 초기 침지 단계에서는 시편 간 차이가 거의 나타나지 않았으나 14일

침지 후에는 Cr\_C의 무게감량이 가장 컸고, Cr\_Mo, Cr\_V 순으로 무게감량이 감소하여 LPR 결과와 동일한 경향이 나타났다.

### 3.3 부식 생성물 분석

Fig. 9는 pH 4.5의 5 wt% NaCl 용액에서 7일(Fig. 9a - c) 및 14일 (Fig. 9d - f) 침지 후 관찰된 세 시편의 표면 형

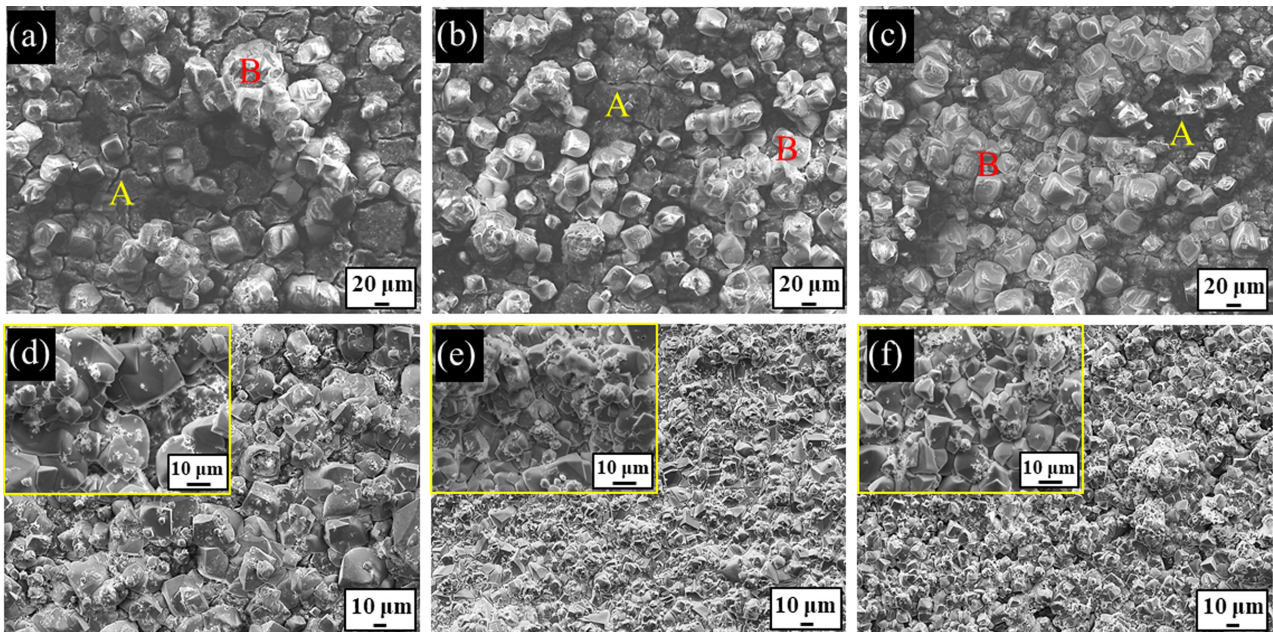


Fig. 9. Surface morphologies of the three samples ((a,d) Cr\_C; (b,e) Cr\_V; (c,f) Cr\_Mo), observed after (a - c) 7-days and (d - f) 14-days of immersion in a 5 wt% NaCl solution with a pH of 4.5 adjusted using HCl; Regions marked in yellow (A) and red (B) correspond to the Cr-enriched inner layer and the Fe-based crystalline outer layer (FeCO<sub>3</sub>), respectively

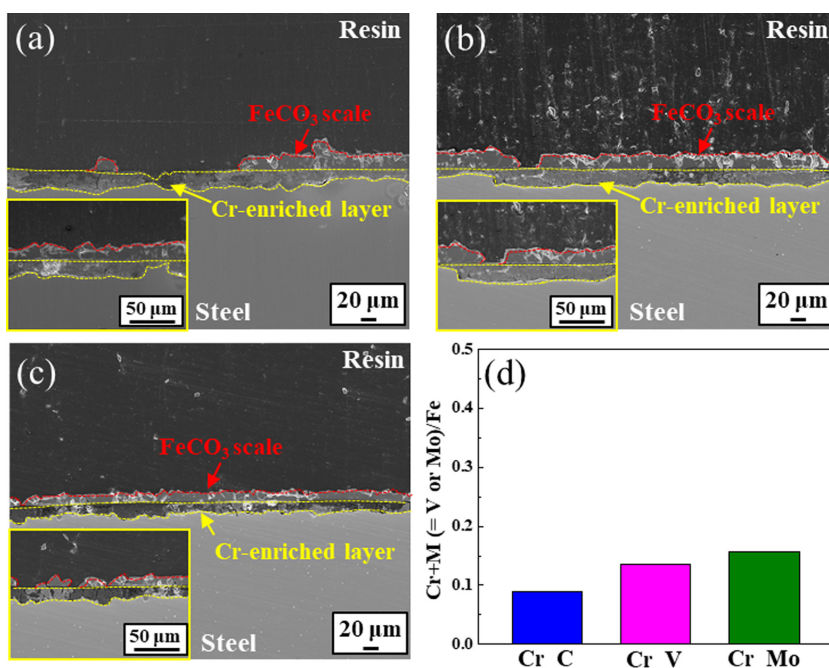


Fig. 10. (a - c) Cross section morphologies of the three samples ((a) Cr\_C; (b) Cr\_V; (c) Cr\_Mo), observed after 14-days of immersion in a 5 wt% NaCl solution with a pH of 4.5 adjusted using HCl; (d) enrichment levels of Cr+M (= V or Mo) relative to Fe in the inner layer of the corrosion product formed on the three samples after 14-days of immersion, which was analyzed by EDS

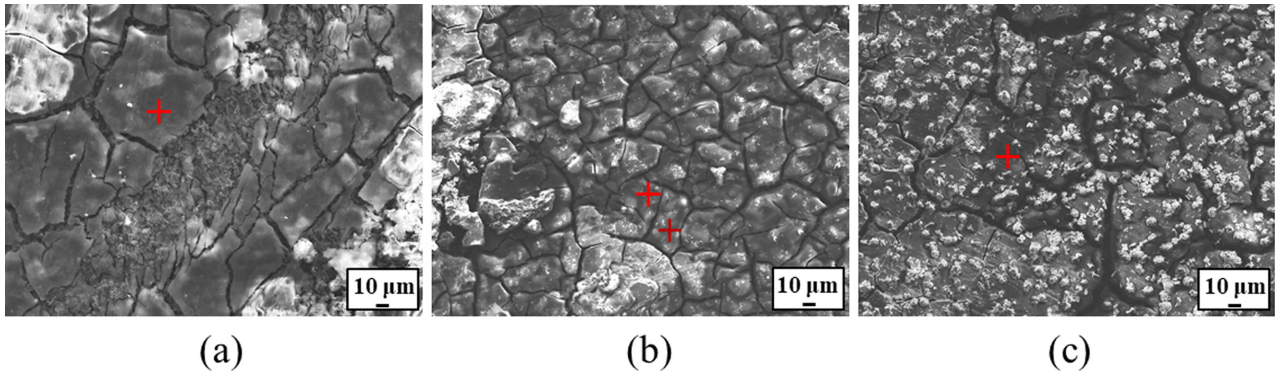


Fig. 11. Surface morphologies of the three samples ((a) Cr\_C; (b) Cr\_V; (c) Cr\_Mo) after 7-days of immersion in a 5 wt% NaCl solution with a pH of 4.0 adjusted using HCl

Table 2. EDS point analysis on area marked on Fig. 11

	Cr_C		Cr_V		Cr_Mo	
	wt%	at.%	wt%	at.%	wt%	at.%
O	20.91	47.34	29.69	58.18	28.49	59.41
Fe	50.56	32.79	16.02	09.00	21.15	12.63
Cr	28.52	19.87	47.16	28.44	35.53	22.80
V	-	-	07.13	04.39	-	-
Mo	-	-	-	-	14.83	05.16

상을 나타낸 것이다. 침지 7일 시점에는 황색 A로 표시된 Cr산화 내부층 위에 적색 B로 표시된 백색의 Fe기반 결정형 부식생성물이 점차 형성되는 것을 확인하였다. 이러한 부식생성물 층의 형성은 구성이온의 양극용해-가수분해-재침전의 과정으로 간단히 요약될 수 있으며, 14일차에는 이러한 Fe 기반의 결정형 생성물이 시편 표면 전반을 덮는 형태로 성장하였다. 특히 Cr\_C 시편 대비 Cr\_V 및 Cr\_Mo 시편의 외층에 기공이 관찰되지 않으며, 보다 미세한 결정이 형성된 점은 주목할 부분이다. 단면 관찰 결과(Fig. 10a-c), 부식 생성물은 내부 Cr (+V 또는 Mo) 농화층과 외부 Fe기반층으로 구성된 이중층 구조를 명확히 나타내었다. 특히 Cr\_C 시편의 외층은 다른 시편들에 비해 연속성과 균일성이 떨어졌다. 각 시편의 내부층 EDS 분석 결과, Cr\_C 시편의 Cr+M (=V 또는 Mo)/Fe 비율(Fig. 10d)이 다른 시편 대비 현저히 낮게 나타나 내부층에서 Cr+M 농화 수준이 상대적으로 부족함을 확인하였다. Fig. 11과 Table 2는 pH 4.0의 5 wt% NaCl 용액에서 7일 침지 후 관찰된 세 시편의 표면 형상과 EDS 점분석 결과를 각각 나타낸다. 낮은 pH 조건에서는 Cr (+V 또는 Mo) 농화층 위에서 Fe기반의 백색 결정형 생성물의 형성이 지연되는 경향을 확인할 수 있다. 또한 내부층의 Cr 농화 수

준은 Cr\_C < Cr\_Mo < Cr\_V의 순서로 Cr\_V 시편에서 가장 높은 농화 수준을 보였다.

#### 4. 고찰

##### 4.1 미세합금화 및 미세조직

1 wt% Cr 강에 C를 0.08 - 0.1 wt% 첨가할 경우 조대한 Fe<sub>3</sub>C 및 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 입자의 분율이 증가하였다. 열역학 계산 결과(Fig. 5), M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>의 형성도 예측되었으나 EBSD 분석에서는 확인되지 않았는데, 비평형 냉각 조건에서는 본 합금계에서 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 대비 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>의 형성이 보다 우세한 것으로 판단된다. 이는 다소 추론적이지만 소량의 Cr 및 C를 포함하는 저합금강계에서 빈번히 보고되고 있다 [16].

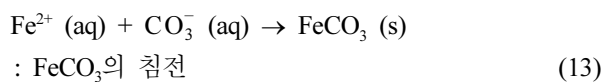
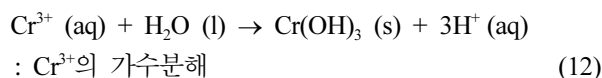
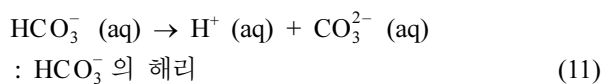
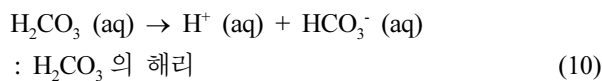
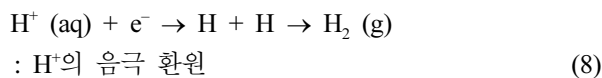
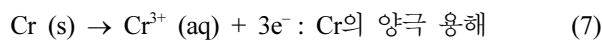
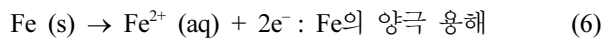
V를 0.15-0.3 wt% 첨가함으로써 TEM-EDS 분석 결과(Fig. 6)와 같이 수십 nm 이하의 미세한 MC 입자들이 형성되었다. 이는 V의 높은 탄화물 형성 능력에 기인한 결과로, V-탄화물이 우선적으로 석출됨에 따라 기지 내 용해된 Cr의 양이 증가하게 된다 [4,9]. 그러므로 Cr\_C 시편에서 관찰된 Cr-탄화물은 V 첨가 시 형성이 억제되는 경향을 보인다(Fig. 5). 또한 기지 내 미세 MC의 형성은 입계 피닝 효과를 통해 결정립 미세화를 유도할 수 있으며 [17] 이는 EBSD IPF map (Fig. 3)에서

관찰된 Cr\_V 시편의 미세한 결정립으로 설명된다.

Mo (0.5 wt%) 첨가의 경우 평형 상태에서 Laves상 및 M<sub>6</sub>C상이 형성될 것으로 예측되었으나(Fig. 5), TEM에서 검출되지 않았기에 비평형 조건에서는 이들 상의 안정적 형성이 어려운 것으로 사료된다. 또한 Mo가 TiC 격자 내 일부 Ti를 치환하여 (Ti, Nb)C, N 입자의 핵생성을 용이하게 하고 미세화시킬 수 있음이 보고된 바 있으나 [18] 본 연구에서는 이러한 효과가 명확히 관찰되지 않았다. 이에 기반하여, 본 합금계에서 Mo (0.5 wt%)의 첨가는 석출물 생성과 같은 미세조직상의 직접적인 변화가 발생하지 않은 것으로 판단된다.

#### 4.2 부식 거동

Cr\_C 시편은 기지 내 조대한 Fe<sub>3</sub>C 및 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 분율이 높으며 CO<sub>2</sub> 포화 산성 수용액 환경에서 가장 취약한 부식 저항성을 보였다. 이는 기준에 보고된 C 함량이 낮고 1 wt% Cr이 첨가된 강에 비해 내식성이 낮음을 의미한다 [4]. 전기화학적 관점에서 조대한 탄화물은 페라이트 기지 대비 음극으로 작용하는 것으로 알려져 있으며 [19,20], 이에 따라 초기 수용액 부식 단계에서 주변 기지의 Cr과 Fe의 양극 용해가 촉진될 수 있음을 시사한다. CO<sub>2</sub> 포화 산성 수용액에서 일어나는 주요 전기화학적 및 화학적 반응은 다음과 같이 요약된다 [21-23].



Cr<sup>3+</sup>의 선택적 용해는 용액 내 과포화도를 증가시켜

Cr(OH)<sub>3</sub>의 형성을 유도한다(equation (12)). Cr(OH)<sub>3</sub>는 약산성 수용액 조건에서 열역학적으로 안정한 상이며 이는 중성 또는 염기성 조건에서 안정한 FeCO<sub>3</sub> (equation (13))와 대조적이다 [24]. 이러한 반응 메커니즘을 고려할 때 Fig. 10에 제시된 이중층 구조의 부식 생성물 중 우선 형성되는 내부층은 Cr(OH)<sub>3</sub>으로, 이후에 상부에 형성되는 외부층은 FeCO<sub>3</sub>로 구성된 것으로 해석된다. Cr(OH)<sub>3</sub> 상은 XPS 분석에서 관찰된 Cr 2p 결합에너지 특성과 기존 문헌에서 보고된 Cr(OH)<sub>3</sub>의 XPS 피크 위치와의 비교를 통해 추론되었다 [4,25]. 선행 연구 [26,27]에 따르면, 박막 모드 XRD 분석에서는 FeCO<sub>3</sub>만 검출되며 Cr(OH)<sub>3</sub>는 비정질 특성으로 인해 검출되기 어려운 것으로 보고된 바 있다. 열역학적 불리함에도 불구하고 FeCO<sub>3</sub>는 부식 생성물의 내부층 일부 및 외부층 전반에 존재하는데, 이는 부식 과정 중 발생하는 H<sub>2</sub>O의 해리 [4]에 의한 국소적 pH상승과 수용액 내 제한된 확산 과정에 기인한 것으로 판단된다. 특히 내부층의 경우 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 이온의 공급이 제한되고 확산 속도가 느리기 때문에 FeCO<sub>3</sub>가 부분적으로 형성될 수 있다. 반면 Cr\_C 시편의 높은 부식 감수성은 다음 세 가지 요인으로 설명된다. 첫째, 앞서 언급한 바와 같이 조대한 Fe<sub>3</sub>C의 존재는 주변 기지의 양극 용해를 촉진시킬 뿐 아니라, 부식 진행 단계에서 Fe<sub>3</sub>C가 부식생성물 내 전기적 경로로 작용하여 음극 환원 반응(equation (8))을 증가시킬 수 있다. 둘째, Fig. 10d에 제시된 바와 같이 내부층 내 Cr 농화 수준이 상당히 낮았는데, 이는 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 석출에 의해 기지 내 용해된 Cr의 양이 감소한 데 기인한다. 셋째, 외부층에 형성된 FeCO<sub>3</sub>는 결정이 조대하고 불균일하게 형성된다. 이 중 두 번째와 세 번째 요인에 대해서는 이후 Cr\_V 및 Cr\_Mo 시편에서 관찰된 차이와의 비교를 통해 더 자세히 논의하고자 한다.

Cr\_V 시편의 경우 V의 높은 탄화물 형성 능력에 기인하여 기지 내 용해 Cr의 양이 증가하고 이에 따라 내부층의 Cr 농화 수준이 향상되었다. 이는 Cr<sup>3+</sup>의 가수분해 반응(equation (12))이 활발하게 일어남을 시사하며 시편 표면 상부의 국부 pH 상승을 억제하는 효과로 이어진다. 이는 이후 FeCO<sub>3</sub>의 과포화도(Supersaturation, S.S) 및 핵생성속도(Nucleation rates, N.R) 증가를 유도하며 미세한 핵생성을 촉진한다 [28].

$$S.S = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{K_{sp}} \quad (14)$$

[Fe<sup>2+</sup>], [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>], K<sub>sp</sub>는 각각 Fe<sup>2+</sup> 이온 농도 (mol/L), 탄산이온 농도 (mol/L), FeCO<sub>3</sub>의 용해도 곱 (mol<sup>2</sup>/L<sup>2</sup>)을 의미한다.

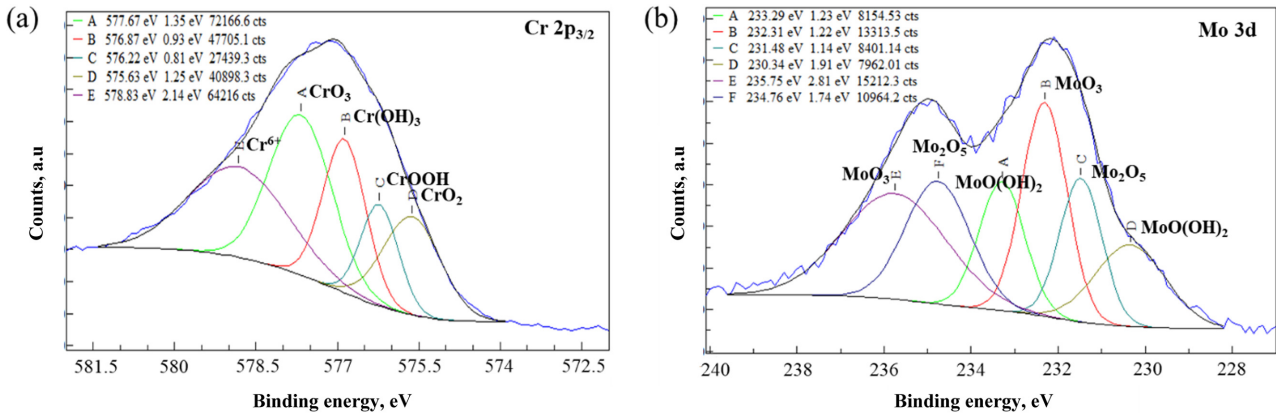


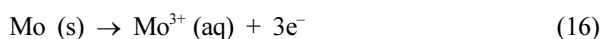
Fig. 12. XPS high-resolution spectra of the Cr-Mo sample surface after three-days of immersion in a 5 wt% NaCl solution with a pH of 4.5 adjusted using HCl: (a) Cr 2p<sub>3/2</sub>; (b) Mo 3d

$$N.R = P[A] \exp \left[ - \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3(kT_K)^3 \ln(SR)^2} \right] \quad (15)$$

P는 생성된 [A] 개수의 핵 중 결정으로 성장할 확률,  $\gamma$ 는 핵/용액 계면의 계면 장력, v는 분자 부피, k는 볼츠만 상수, T<sub>K</sub>는 용액의 절대온도를 나타낸다.

이러한 요인에 의해 Cr(OH)<sub>3</sub> 내부층 상부에 보다 미세한 FeCO<sub>3</sub> 결정이 형성되는 것으로 판단된다. 특히 V의 첨가는 내부층에서의 우선적인 Cr(OH)<sub>3</sub> 생성으로 인한 Cr 농화도 증가뿐만 아니라 외부층에서 기공이 관찰되지 않는 미세한 FeCO<sub>3</sub> 결정 형성에도 직접적으로 기여한 것으로 이해된다. 이와 같은 미세하고 치밀한 부식생성물 층의 형성은 장기적으로 시편 표면의 부식을 억제시켜 우수한 내식성을 확보하는데 기여한다. 또한 Cr(OH)<sub>3</sub>가 pH 4.0 수준의 수용액 환경에서도 열역학적으로 안정한 상으로 유지된다는 점을 고려할 때 (Table 2), 이와 같은 부식 억제 메커니즘은 보다 낮은 pH의 수용액 환경에서도 유지될 수 있을 것으로 판단된다.

Mo 첨가 또한 장기적으로는 V와 유사한 정도의 내식성 향상 효과를 보이나 그 메커니즘은 V와 상이하다. Cr-Mo 시편은 초기 부식 단계에서 현저히 높은 부식 반응속도를 보였는데, 이는 기지로부터의 Cr 및 Fe 용해와 더불어 Mo<sup>3+</sup>의 추가적인 용출 및 가수분해 반응 (equation (16), (17))에 기인한 것으로 판단된다.



선행 연구에 따르면 [29,30], Mo(OH)<sub>3</sub>는 pH 4.5 이하의 수용액에서 열역학적으로 안정한 상이 아니며 XPS

의 Mo 3d 스펙트럼(Fig. 12)에서 확인된 바와 같이 주로 MoO<sub>3</sub>/Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/MoO(OH)<sub>2</sub> 형태로 존재하는 것으로 보고된다. 이에 따라 Cr+M (=Mo) 농화도는 증가하였으나 선행 연구 [4]와 달리 Mo 자체가 내부층의 Cr 농축을 직접적으로 증가시키는 효과는 제한적인 것으로 판단된다. 오히려 초기 부식 단계에서 Cr과 유사하게 Mo는 가수분해 반응(equation (17))을 촉진하여 강 표면 인근의 국부 pH 상승을 억제함으로써 외층에서 형성되는 FeCO<sub>3</sub> 결정의 미세화를 유도하는 역할을 수행하는 것으로 해석된다. 다만 FeCO<sub>3</sub>의 열역학적 안정성이 급격히 저하되는 강산성(pH 4.0 이하) 환경에서는 앞서 언급한 Mo 첨가만으로는 CO<sub>2</sub> 부식 저감 메커니즘의 효과가 제한될 것으로 예상된다.

이상의 연구결과는 C, V, Mo의 미량 첨가가 수용액성 CO<sub>2</sub> 환경 내 소재 표면의 Cr 및 Fe 기반 부식생성물 특성과 부식거동에 미치는 영향에 대해 중요한 통찰을 제공할 수 있을 것이다. 다만, 산업적 적용 측면에서 실 환경 내 유체의 고속 유동 등 복합적인 환경요인의 영향은 고려되지 않았다는 한계를 가짐에 따라, 향후 연구에서는 이러한 요소를 반영한 추가적인 검토가 필요할 것으로 판단된다.

## 5. 결론

본 연구에서는 1 wt% Cr을 함유한 페라이트계 강에 C, V, Mo를 미량 첨가하였을 때 CO<sub>2</sub> 포화 산성 수용액 환경에서의 부식 거동에 미치는 영향을 규명하였다. 주요 결과는 다음과 같이 요약된다.

첨가되는 C 함량이 높을 경우, 1 wt% Cr 강에서 조대한 Fe<sub>3</sub>C 및 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>의 분율을 증가시키며 이는 Cr(OH)<sub>3</sub>로 구성된 내부층에서 Cr 농축을 제한하고 외부층에 형

성되는 FeCO<sub>3</sub> 결정의 조대화를 유발하였다. 이러한 요인으로 인해 해당 시편은 장기 부식에 가장 취약한 거동을 보였다. V 첨가는 MC 형성으로 기지 내 용해 Cr 잔존량을 증가시켜 부식생성물 내부층의 Cr 농화에 기여하였으며, 외부층에는 기공이 없는 보다 미세한 FeCO<sub>3</sub> 결정이 형성되었다. 이러한 구조적 특징은 장기적 관점에서 우수한 내식성을 확보하는데 효과적이며, 또한 pH 4.0과 같은 보다 가혹한 산성 조건에서도 유효하게 작용할 수 있다. Mo 첨가 또한 장기적인 내식성 향상에는 긍정적인 효과를 나타냈으나, 그 메커니즘은 V 첨가한 경우와 상이하였다. Mo 첨가 시 초기 부식 단계에서는 Mo<sup>3+</sup>의 추가적인 가수분해 반응으로 인해 훨씬 높은 부식 속도를 보였으나, 침지 시간이 증가함에 따라 V 첨가 시편과 유사하게 미세한 FeCO<sub>3</sub> 결정이 부식생성물 외층에 형성되어 내식성이 향상되었다. 다만 보다 강한 산성 환경(pH 4.0 이하)에서는 외부층에 형성되는 미세 FeCO<sub>3</sub> 기반의 보호층만으로는 부식 억제 메커니즘이 제한적으로 작용할 가능성이 있다.

### Acknowledgement

This paper was supported by Suncheon National University Glocal University Project Fund in 2025. (Grant number: 2025-0060).

### References

1. V. Vandeginste and K. Piessens, Pipeline design for a least-cost router application for CO<sub>2</sub> transport in the CO<sub>2</sub> sequestration cycle, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2**, 571 (2008). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2008.02.001>
2. L. G. H. van der Meer, C. Hofstee, B. Orlic, The fluid flow consequences of CO<sub>2</sub> migration from 1000 to 600 metres upon passing the critical conditions of CO<sub>2</sub>, *Energy Procedia*, **1**, 3213 (2009). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.02.105>
3. Y. Zhang, X. Pang, S. Qu, X. Li, and K. Gao, Discussion of the CO<sub>2</sub> corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition, *Corrosion Science*, **59**, 186 (2012). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.03.006>
4. D. B. Yun, H. R. Bang, W. K. Kim, and S. J. Kim, Effect of alloying (Cr, Mo, and V) on corrosion behaviors of API-grade steel in CO<sub>2</sub>-saturated aqueous solutions with different pH, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **129**, 435 (2024). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.09.003>
5. H. Inaba, M. Kimura, and H. Yokokawa, An analysis of the corrosion resistance of low chromium steel in a wet CO<sub>2</sub> environment by the use of an electrochemical potential diagram, *Corrosion Science*, **38**, 1449 (1996). Doi: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(96\)00032-7](https://doi.org/10.1016/0010-938X(96)00032-7)
6. L. Xu, B. Wang, J. Zhu, W. Li, and Z. Zheng, Effect of Cr content on the corrosion performance of low-Cr alloy steel in a CO<sub>2</sub> environment, *Applied Surface Science*, **379**, 39 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.049>
7. S. Guo, L. Xu, L. Zhang, W. Chang, and M. Lu, Corrosion of alloy steels containing 2% chromium in CO<sub>2</sub> environments, *Corrosion Science*, **63**, 246 (2012). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.06.006>
8. M. H. Sk, A. M. Abdullah, J. Qi, M. Ko, B. Ingham, N. Laycock, M. Ryan, and D. E. Williams, The Effects of Cr/Mo Micro-Alloying on the Corrosion Behavior of Carbon Steel in CO<sub>2</sub>-Saturated (Sweet) Brine under Hydrodynamic Control, **165**, C278 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1149/2.1011805jes>
9. B. Kerimani, M. Dougan, J. C. Gonzalez, C. Linne, R. Cochrane, Corrosion/2001 Paper No. 65 NACE, Houston, TX (2001)
10. J. N. Alhajji and M. R. Reda, The effect of alloying elements on the electrochemical corrosion of low residual carbon steels in stagnant CO<sub>2</sub>-saturated brine, *Corrosion Science*, **34**, 1899 (1993). Doi: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90026-D](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90026-D)
11. ASTM G1-90, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens (1993).
12. F. Malaret, Exact calculation of corrosion rates by the weight-loss method, *Experimental Results*, **3**, e13 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1017/exp.2022.5>
13. G. Greczynski and L. Hultman, X-ray photoelectron spectroscopy: towards reliable binding energy referencing, *Progress in Materials Science*, **107**, 100591 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100591>
14. D. A. Shirley, High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold, *Physical Review B*, **5**, 4709 (1972). Doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>
15. T. N. Baker, Processes, microstructure and properties of vanadium microalloyed steels, *Materials Science and Technology*, **25**, 1083 (2009). Doi: <https://doi.org/10.1179/174328409X453253>
16. A. Inoue and T. Masumoto, Carbide reactions (M<sub>3</sub>C → M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> → M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> → M<sub>6</sub>C) during tempering of rapidly solidified high carbon Cr–W and Cr–Mo steels, *Metalurgical and Materials Transactions A*, **11**, 739 (1980). Doi: <https://doi.org/10.1007/BF02661203>

17. T. Oikawa, J. J. Zhang, M. Enomoto, and Y. Adachi, Influence of carbide particles on the grain growth of ferrite in an Fe–0.1C–0.09V alloy, *ISIJ International*, **53**, 1245 (2013). Doi: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.53.1245>
18. S. Zhang, T. Bian, L. Mou, X. Yan, J. Zhang, Y. Zhang, and B. Liu, Alloy design employing Ni and Mo low alloying for 3Cr steel with enhanced corrosion resistance in CO<sub>2</sub> environment, *Journal of Materials Research and Technology*, **24**, 1304 (2023). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.03.095>
19. D. A. López, T. Pérez, and S. N. Simison, The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO<sub>2</sub> corrosion. A state-of-the-art appraisal, *Materials & Design*, **24**, 561 (2003). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0261-3069\(03\)00158-4](https://doi.org/10.1016/S0261-3069(03)00158-4)
20. J. K. Heuer, J. F. Stubbins, Microstructure Analysis of Coupons Exposed to Carbon Dioxide Corrosion in Multiphase Flow, *Corrosion*, **54**, 566 (1998). Doi: <https://doi.org/10.5006/1.3284885>
21. S. Nešić, Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines—A review, *Corrosion Science*, **49**, 4308 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.06.006>
22. M. Nordsveen, S. Nešić, R. Nyborg, and A. Stangeland, A Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Films—Part 1: Theory and Verification, *Corrosion*, **59**, 443 (2003). Doi: <https://doi.org/10.5006/1.3277576>
23. C. O. A. Olsson and D. Landolt, Passive Films on Stainless Steels: Chemistry, Structure and Growth, *Electrochimica Acta*, **48**, 1093 (2003). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00841-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00841-1)
24. J. Zhu, M. Lu, Y. Yuan, and X. Li, Essential criterion for evaluating the corrosion resistance of 3Cr steel in CO<sub>2</sub> environments: Prepassivation, *Corrosion Science*, **93**, 336 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.030>
25. J. Sun, Y. Liu, L. Wang, Z. Liu, and H. Zhao, Effect of chromium on the corrosion behaviour of P110 steels in CO<sub>2</sub> environments, *Materials*, **9**, 200 (2016). Doi: <https://doi.org/10.3390/ma9030200>
26. L. Xia, Y. Li, L. Ma, H. Zhang, N. Li, and Z. Jiang, Influence of O<sub>2</sub> on the erosion-corrosion performance of 3Cr steels in CO<sub>2</sub>-containing environment, *Materials*, **13**, 791 (2020). Doi: <https://doi.org/10.3390/ma13030791>
27. H. Xu, T. Lou, and Y. Li, Synthesis and characterize of trivalent chromium Cr(OH)<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microspheres, *Inorganic Chemistry Communications*, **7**, 666 (2004). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2004.03.012>
28. R. Barker, I. Al Shaaili, R. A. De Motte, D. Burkle, T. Charpentier, S. M. Vargas, and A. Neville, Iron carbonate formation kinetics onto corroding and pre-filmed carbon steel surfaces in carbon dioxide corrosion environments, *Applied Surface Science*, **469**, 135 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.238>
29. J. G. Choi and L. T. Thompson, XPS study of as-prepared and reduced molybdenum oxides, *Applied Surface Science*, **93**, 143 (1996). Doi: [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(95\)00317-7](https://doi.org/10.1016/0169-4332(95)00317-7)
30. P. Marcus, V. Maurice, and H.-H. Strehblow, Localized corrosion (pitting): A model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure, *Corrosion Science*, **50**, 2698 (2008). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.047>