

산성 용액에서 고크롬 주철의 전면 부식 거동

이준섭^{1,2,†} · 이준형² · 오준석^{1,3} · 이재현^{1,2}

¹국립창원대학교 신소재공학부, 경남 창원시 창원대로 20

²국립창원대학교 소재융합시스템공학과, 경남 창원시 창원대로 20

³(주)아이-캐스팅테크, 경남 김해시 진례면 고모로582번길 21

(2021년 11월 11일 접수, 2021년 11월 22일 수정, 2021년 11월 22일 채택)

General Corrosion Behavior of High Chromium Cast Iron in an Acid Solution

Jun-Seob Lee^{1,2,†}, Jun-Hyung Lee², Jun-Seok Oh^{1,3}, and Je-Hyun Lee^{1,2}

¹Materials Science and Engineering, Changwon National University, 51140 Changwondaehak-ro 20, Changwon, 51140, South Korea

²Materials Convergence and System Engineering, Changwon National University, 51140 Changwondaehak-ro 20, Changwon, 51140, South Korea

³i-Casting Tech Ltd., 20, Gomo-ro 582Beon-gil, Gimhae, 50875, South Korea

(Received November 11, 2021; Revised November 22, 2021; Accepted November 22, 2021)

The effect of carbon addition on the general corrosion behavior of high-chromium cast iron (HCCI) was studied by a scanning electron microscope with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) or electron back-scattered diffraction (EBSD), or electrochemical polarization techniques in 0.1 mol dm⁻³ H₂SO₄ + 0.05 mol dm⁻³ HCl at room temperature. The addition of 2.1-2.8 wt% carbon to HCCI increased the fraction of eutectic austenite and eutectic carbide phases, while that of HCCI decreased the fraction of the primary austenitic phase. Potentiostatic polarization of the HCCI at -0.35 V_{SCE} or 0.0 V_{SCE} resulted in preferential general corrosion of the primary austenitic or eutectic austenitic phases, respectively. The decrease in corrosion current density and the shift in noble corrosion potential direction with increasing carbon content in the HCCI indicated that the fraction and the chemical composition of austenitic (primary and eutectic) and carbide phases were strongly related to the general corrosion behavior of the HCCI.

Keywords: High Chromium Cast Iron, Corrosion, Acidic Solution

1. 서론

고크롬 주철은 2.0 wt% ~ 3.0 wt%의 탄소(C)와 14.0 wt% ~ 28.0 wt%의 크롬(Cr)을 주요 합금원소로 첨가한 주철 중에 하나이다. 스테인리스강보다는 높은 C 함량에 의해 내마모성 등의 기계적 성질에 차이가 있으며 주철에 비해서는 높은 Cr 함량으로 부식 저항성이 크기 때문에 내마모성과 내식성이 필요한 압연 롤, 금형, 화력발전소 탈황 설비의 슬러리 펌프 등에 사용된다 [1-5].

고크롬 주철은 Cr 함량에 따라 class II (B, C; 14 ~ 18 wt%), (D, E; 18 ~ 23 wt%), class III (A; 23 ~ 28 wt%) 로 구분되고 C 함량에 따라 아공정, 공정, 과공정

의 미세조직을 가진다고 한다 [4,6-8]. 화력발전소의 탈황 설비에 쓰이는 슬러리 펌프 등은 고크롬 주철 중에서도 높은 부식 저항성이 필요하므로 주로 class III의 27 wt% Cr을 포함한 고크롬 주철로 제조하는 경우가 많다 [3]. 보통 3 wt% 미만의 C 함량을 가진 아공정 고크롬 주철은 수지(dendritic)의 초정 오스테나이트 상, 공정 반응에 의한 공정 오스테나이트와 공정 탄화물(주로 M₇C₃)로 이루어져 있다고 한다 [4]. 반면에 과공정 고크롬 주철은 초정 탄화물이 생성되고 공정 반응에 의한 공정 오스테나이트와 공정 탄화물(주로 M₇C₃)의 미세조직을 가진다고 한다 [9]. 고크롬 주철의 탄화물 상은 재료의 경도 값을 높이고 마모 저항성을 향상시키며 [10] 오스테나이트 상은 탄화물 상을 지지하는 역할을 하여 인성 값의 증가에 영향을 준다고 한다 [11]. 이렇듯, 탄화물과 오스테나이트 상의 분율 등은 고크롬 주철의 물

[†]Corresponding author: junseoble@changwon.ac.kr

이준섭: 교수 이준형: 석사과정, 오준석: 박사과정¹, 과장³, 이재현: 교수

성에 영향을 주는 중요한 요소이다.

고크롬 주철의 주요 합금원소 중 하나인 C는 그 함량에 따라 탄화물과 오스테나이트 상의 분율 등에 영향을 주어 고크롬 주철의 기계적 성질 또는 부식 저항성과 밀접한 관계가 있을 것이다. 부식 저항성의 측면에서는 일반적으로 탄화물은 합금에서 기지 금속에 비해 국부적인 음극 영역으로 작용할 수 있기 때문에 기지 금속 또는 탄화물과 기지 금속의 계면에서 양극 반응을 가속화시킬 수 있다. 이는 재료의 부식 저항성을 저하시키는 요인 중 하나이다. 하지만, 아직까지 아공정 고크롬 주철의 부식 저항성에 영향을 미치는 C 함량의 영향에 대해서는 밝혀진 바가 없다. 고크롬 주철의 부식 거동은 고크롬 주철의 부식 파손 등에 밀접한 관계가 있기 때문에 중요하다고 생각한다. 본 연구는 슬러리 펌프 등이 사용되는 강산-염화물 환경에서 27 wt%의 Cr이 포함된 class III 아공정 고크롬 주철의 C 함량에 의한 전면 부식 거동에 대하여 알아보려고 한다.

2. 실험

2.1 시편 준비

탄소 함량을 2.1에서 2.8 wt%로 설계한 뒤 고주파 유도로에서 대기 용해하여 지름 13 mm 길이 100 mm의 시편을 제조하였다. 시편의 화학 조성은 Table 1에 나타냈다. 시편을 약 5 mm의 두께로 절단하고 SiC 사포 #3000까지 연마한 뒤 1 μm 크기의 다이아몬드 현탁액으로 경면 연마하였다. Murakami's reagent (4 g $K_3[Fe(CN)_6]$ + 8 g KOH + 100 mL deionized water)에서 에칭한 뒤 광학현미경을 사용하여 미세조직을 관찰하였다. 경면 연마 후 에칭하지 않은 시편의 표면을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM; JEOL, JSM-6510) 후방산란전자(Back-scattered Electron, BSE) 상으로 관찰하고 에너지 분산 분광기(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)로 원소 맵핑 분석을 하였다. 전자 후방산란 회절(Electron Back-scattered Diffraction, EBSD) 분석으로 경면 연마된 고크롬 주철의 표면을 분석하였다.

2.2 전기화학적 부식 실험

전위차계(sp-200, Biologic)와 전기적으로 연결된 전기

화학 셀의 3전극은 작업 전극(고크롬주철, 표면적 1.3 cm²), 보조 전극(비정질탄소판, 표면적 18 cm²), 기준 전극(silver/silver chloride electrode in sat. KCl, SSCE)으로 구성되었다. 고크롬 주철 시편과 구리선을 용접하여 예폭시 레진에 함침하고 경화시킨 뒤 SiC 사포 #600으로 연마하여 고크롬 주철 전극을 준비하였다. 상온의 0.1 mol dm⁻³ H₂SO₄ + 0.05 mol dm⁻³ HCl 용액에서 600초 간 고크롬 주철 전극의 전극 전위를 측정된 뒤 1 mV s⁻¹의 주사 속도로 동전위 분극 실험을 하였다. 실험 용액은 탈황 설비의 모사 용액이며 고크롬 주철의 전면 부식 거동을 파악하기 용이한 것으로 선정하였다. 또한, 경면 연마한 고크롬 주철 전극을 -0.35 V_{SSCE} 또는 0.0 V_{SSCE}에서 600초 동안 정전위 분극을 한 뒤 광학현미경으로 전극 표면을 관찰하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 미세구조

Fig. 1은 경면 연마 후 에칭한 뒤 관찰한 C 함량 차이에 따른 고크롬 주철의 광학현미경 사진이다. 고크롬 주철에 포함된 탄소 함량에 관계없이 오스테나이트 상과 탄화물 상으로 이루어진 미세구조이다. 과공정 고크롬 주철의 미세조직에서 관찰되는 다각형의 수십 μm 크기의 초정 탄화물 상 [11]은 보이지 않는다. 이는 27 wt% Cr에 2.8 wt%까지 C를 첨가하면 아공정 고크롬 주철의 미세구조를 가지는 것을 추론할 수 있다. 고크롬 주철에 C 함량이 2.1 wt%에서 2.8 wt%로 증가함에 따라 오스테나이트 상의 비율이 감소하고 탄화물 상의 비율이 증가하는 것처럼 판단된다.

Fig. 2는 경면 연마 후 에칭하지 않은 고크롬 주철의 표면을 SEM-BSE로 관찰한 사진과 EDS 원소 맵핑 사진이다. BSE 사진에서 상대적으로 어두운 부분과 상대적으로 밝은 부분을 관찰할 수 있다. 상대적으로 어두운 부분은 주로 C, Cr의 농도가 높고 상대적으로 밝은 부분은 Fe의 농도가 높다. 이를 통해 BSE 사진에서 상대적으로 어두운 부분은 Cr탄화물 상이고 상대적으로 밝은 부분은 기지의 오스테나이트 상일 것으로 생각된다.

Fig. 3은 경면 연마 후 EBSD로 분석한 고크롬 주철의 phase map 사진이다. 연두색의 상은 FCC, 노란색 상

Table 1. Chemical compositions of high chromium cast irons (wt%)

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Fe
2.13	0.71	0.67	0.89	27.00	0.86	Bal.
2.43	0.68	0.70	0.86	27.06	0.85	Bal.
2.78	0.70	0.70	0.87	27.34	0.85	Bal.

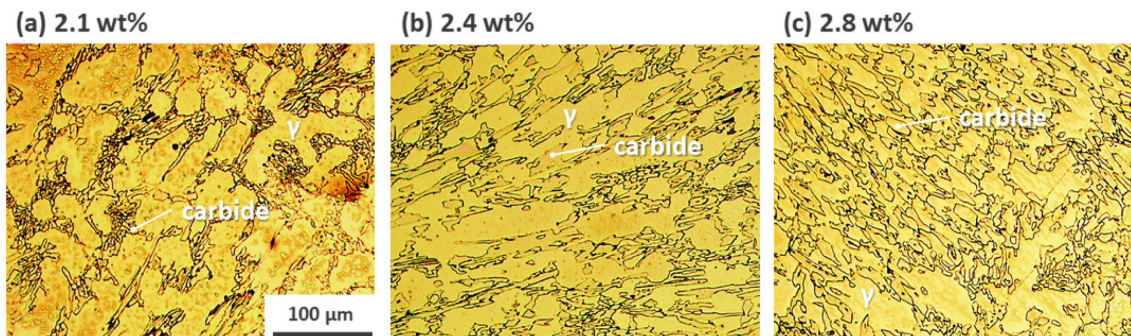


Fig. 1. Optical microscopic images of high chromium cast iron with different carbon content; (a) 2.1 wt%, (b) 2.4 wt%, and (C) 2.8 wt%

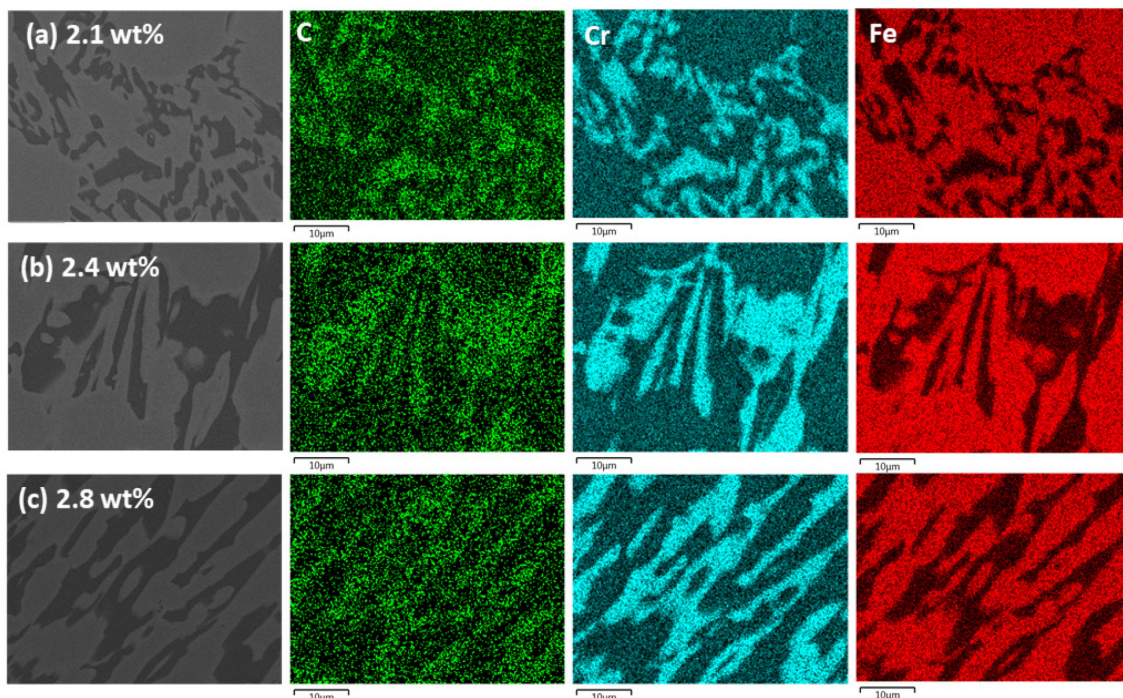


Fig. 2. Back-scattered electron images and SEM-EDS elemental mapping images of high chromium cast iron with different carbon content; (a) 2.1 wt%, (b) 2.4 wt%, and (C) 2.8 wt%

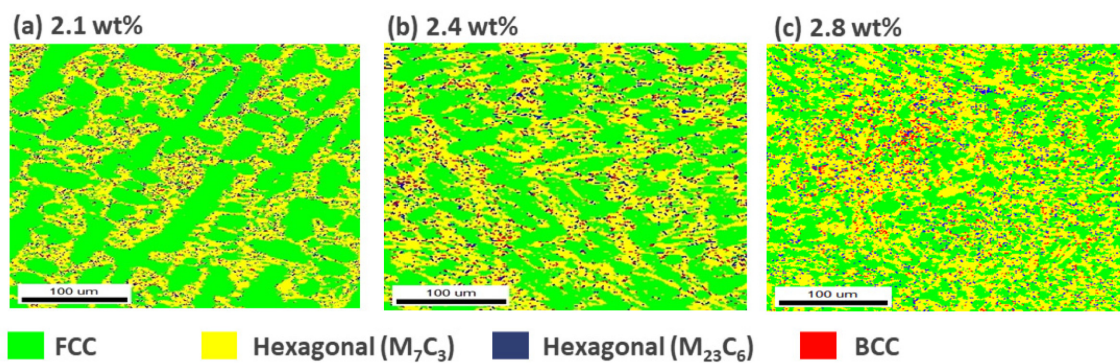


Fig. 3. EBSD phase map images of high chromium cast iron with different carbon content; (a) 2.1 wt%, (b) 2.4 wt%, and (C) 2.8 wt%

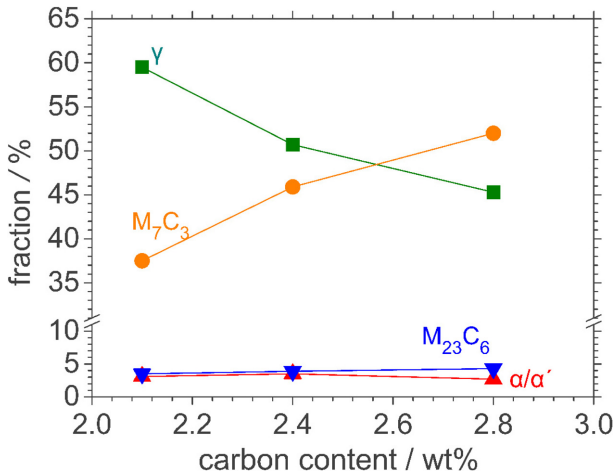


Fig. 4. Phase fraction of austenite and chromium carbide as a function of carbon content in high chromium cast iron

은 Hexagonal (M_7C_3), 남색 상은 Hexagonal ($M_{23}C_6$), 빨간색 상은 BCC/BCT의 결정구조를 나타낸다. FCC는 오스테나이트 상, Hexagonal은 Cr 탄화물, BCC 또는 BCT는 페라이트 혹은 마텐자이트 상으로 판단된다. 탄소 함량에 관계없이 고크롬 주철의 미세조직은 수지(dendritic)의 초정 오스테나이트 상, 공정 오스테나이트 상, hexagonal의 탄화물 상, 페라이트 또는 마텐자이트 상 등으로 이루어져 있다. 탄소 함량이 2.1 wt%에서 2.8 wt%로 증가함에 따라 오스테나이트 상의 분율은 59.5%에서 45.3%로 감소하고 공정 탄화물인 M_7C_3 상의 분율은 37.5%에서 52.0%로 증가한다. 반면, 페라이트나 마텐자이트 등의 분율은 C 함량에 따라 큰 차이를 보이지 않는다(Fig. 4). 수지상의 분율은 고크롬 주철의 탄소 함량이 증가함에 따라 감소하고 공정 오스테나이트 상의 분율은 주철에 탄소함량이 증가함에 따라 증가한다. EBSD phase map 사진과 Fig. 2의 SEM-BSE, EDS 사진으로 BCC와 BCT 구조를 구분하기 어렵기 때문에 페라이트와 마텐자이트 각각의 분율로 구분하지는 않았다.

3.2 부식 거동

Fig. 5는 2.1, 2.4, 2.8 wt%의 C 함량에 따른 고크롬 주철 전극의 동전위 분극 곡선이다. 부식전위에서부터 약 $0.2 V_{SSCE}$ 까지 활성-부동태 거동을 보이고 활성 영역에서 임계 전류 밀도는 부식전위에서부터 약 $-0.4 V_{SSCE}$ 또는 약 $0.0 \sim 0.2 V_{SSCE}$ 두 영역에서 확인된다. 각 영역에서의 임계 전류 밀도를 i_{c1} , i_{c2} 로 나타낸다. 약 $0.1 \sim 0.6 V_{SSCE}$ 의 전위에서는 부동태 영역을 확인할 수 있다. $0.6 V_{SSCE} \sim 1.1 V_{SSCE}$ 에서는 과부동태에 의한 양극 전류의 증가를 확인할 수 있다. 활성영역에서 아공정 고

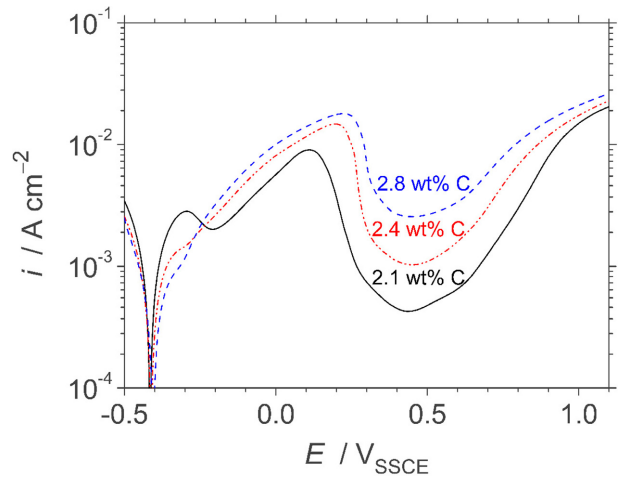


Fig. 5. Potentiodynamic polarization curves of high chromium cast iron in $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$

크롬 주철은 전면 부식이 일어나고 활성-부동태 천이(active-to-passive transition)에 의해 주철 표면에 부동태 피막이 형성되는 거동을 보인다고 생각한다.

고크롬 주철에 C 함량이 증가함에 따라 부식 전위는 $-0.421 V_{SSCE}$ 에서 $-0.410 V_{SSCE}$ 까지 귀(noble)한 방향으로 이동하고(Fig. 6a) 부식 전류 밀도는 $1.4 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ 에서 $0.6 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ 까지 감소한다(Fig. 6b). 활성 영역에서의 임계 전류 밀도 i_{c1} 는 고크롬 주철에 C 함량이 증가함에 따라 감소하지만, 임계 전류 밀도 i_{c2} 는 주철에 C 함량의 증가에 따라 증가한다(Fig. 6c).

Fig. 7은 탄소 함량이 다른 고크롬 주철을 $-0.35 V_{SSCE}$ 또는 $0.0 V_{SSCE}$ 에서 600초 동안 정전위 분극을 한 뒤 광학현미경으로 표면을 관찰한 사진이다. 정전위 양극 분극을 한 각각의 전위는 임계 전류 밀도 i_{c1} , i_{c2} 에 대응하는 전위이다. 고크롬 주철에 포함된 C의 함량에 관계없이 i_{c1} 대응하는 $-0.35 V_{SSCE}$ 에서 분극된 표면에서는 초정 오스테나이트 상(수지상), i_{c2} 대응하는 $0.0 V_{SSCE}$ 에서 분극된 표면에서는 공정 오스테나이트 상의 부식이 주로 발생하였다. 즉, i_{c1} 대응하는 활성 영역까지는 주로 초정 오스테나이트 상(수지상)이, i_{c2} 대응하는 활성 영역에서는 주로 공정 오스테나이트 상에서 전면 부식이 우선적으로 일어나는 것으로 생각한다. 이것은 고크롬 주철에 탄소 함량이 증가함에 따라 초정, 공정 오스테나이트 상의 분율과 화학 조성의 변화에 따른 영향일 것이고 Fig. 6c의 C 함량에 따른 고크롬 주철의 임계 전류밀도 i_{c1} 와 i_{c2} 값의 변화에도 관계가 있다고 생각한다.

활성 영역에서 탄화물 상의 부식은 관찰되지 않았다. Wang et al.은 켈빈 탐침 힘 현미경(kelvin probe force microscope)을 사용하여 904L 스테인리스강 입계에 형

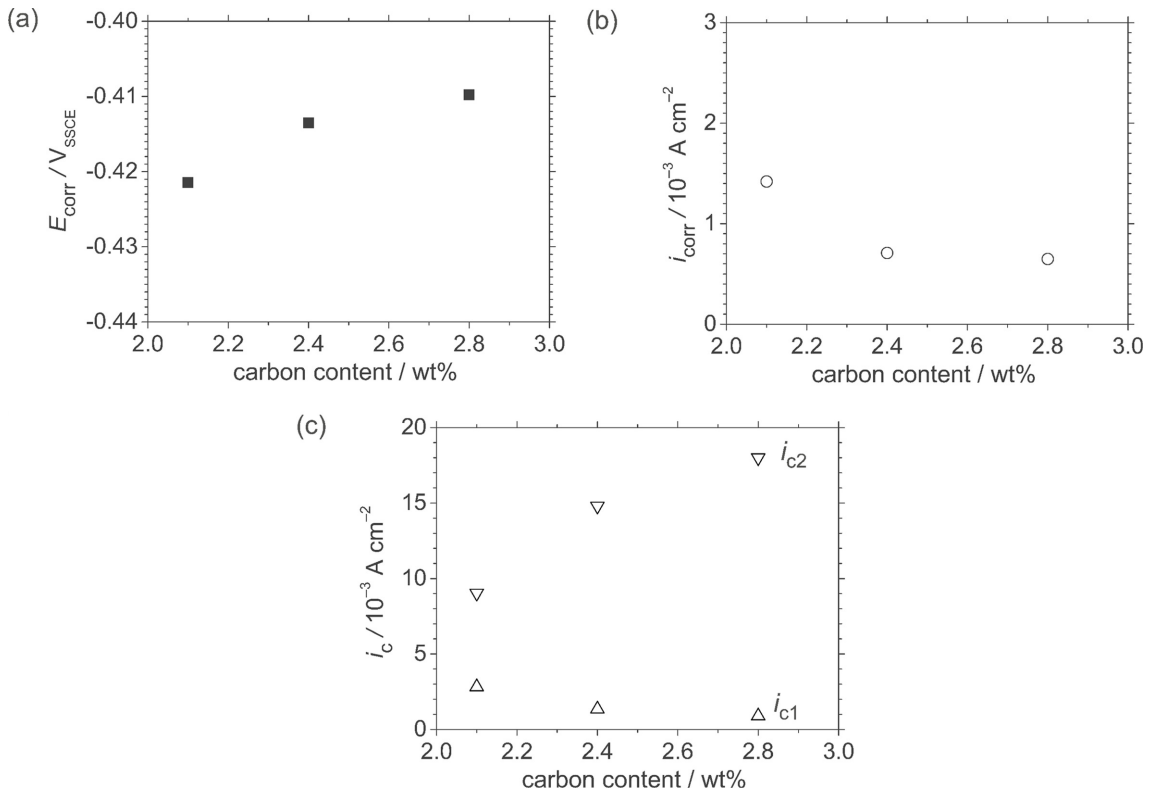


Fig. 6. (a) corrosion potential, (b) corrosion current density, and (c) critical current density as a function of the carbon content of high chromium cast iron calculated from the potentiodynamic polarization curves shown in Fig. 5

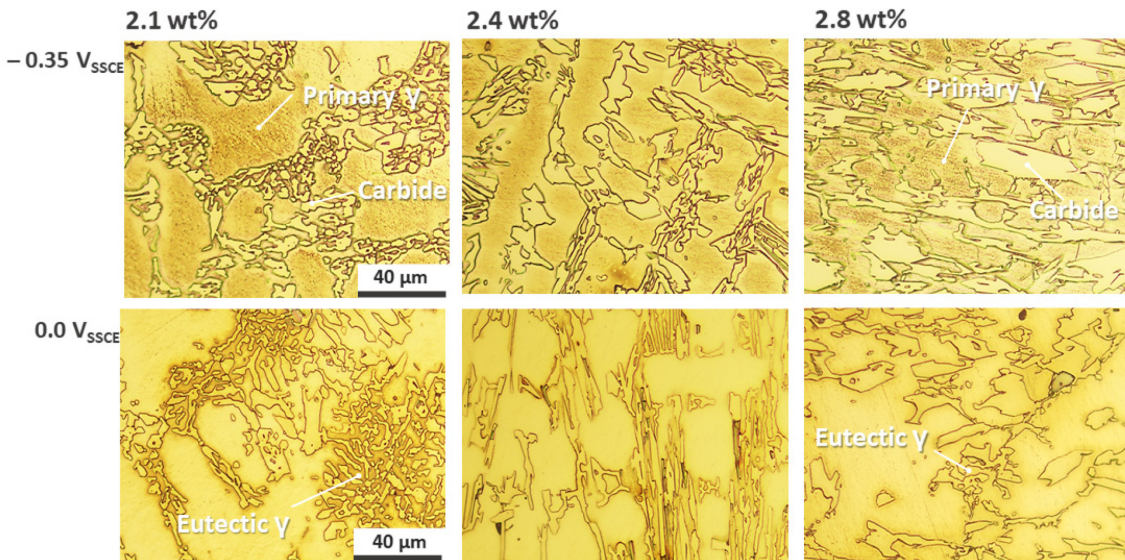


Fig. 7. Optical microscopic images of high chromium cast iron with different carbon content after potentiostatic polarization at (a) $-0.35 V_{SSCE}$ or (b) $0.0 V_{SSCE}$ for 600 s in $0.1 mol dm^{-3} H_2SO_4 + 0.05 mol dm^{-3} HCl$

성된 $Cr_{23}C_6$ 의 volta potential 이 기지의 volta potential 보다 귀(noble)하다고 보고했다 [12]. Fu et al.은 전기화학적 원자 힘 현미경(electrochemical atomic force microscope)을 사용하여 40 wt% Cr 과 4 wt% C 조성의 과공정 고크

롬 주철의 초정 탄화물에서 음극 전류(cathodic current)가 흐르는 것을 확인하였다 [13]. 선행 연구들의 결과로부터 추론해 보면, 아공정 고크롬 주철에 형성된 Cr탄화물 역시 기지보다 전기화학적으로 귀할 것으로 예측

되어 주철의 전면 부식이 일어나는 활성 영역에서 낮은 용해 속도를 보이거나 전기화학적인 음극(cathode)으로 작용할 수 있다고 생각한다.

부동태 영역에서의 부동태 전류는 고크롬 주철에 탄소 함량이 증가함에 따라 $0.4 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ 에서 $2.6 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ 까지 증가한다. 이는 고크롬 주철에 탄소 함량이 증가함에 따라 주철 표면의 부동태 피막의 전기적 저항이 감소하는 것을 의미한다.

4. 결론

본 연구에서는 $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ 용액에서 탄소 함량에 따른 고크롬 주철의 전면 부식 거동에 대하여 연구하였다. 초정, 공정 오스테나이트 상과 공정 탄화물 상으로 이루어진 미세조직의 아공정 고크롬 주철은 탄소 함량이 증가함에 따라 공정 오스테나이트 상과 공정 탄화물 상의 분율은 증가하고 초정 오스테나이트 상의 분율은 감소하였다. 전기화학적 양극 분극 실험 결과, 초정 오스테나이트 상 또는 공정 오스테나이트 상에서 우선적으로 전면 부식이 일어나는 활성 영역이 있었다. 탄소 함량에 따른 임계 전류 밀도의 크기 변화는 초정, 공정 오스테나이트 상의 분율과 조성에 영향을 받는 것으로 생각하였다.

감사의 글

이 논문은 2021~2022년도 창원대학교 자율연구과제 연구비 지원으로 수행된 연구결과임

References

1. Y. Zheng, W. Liu, Z. Yao, and W. Ke, Damage mechanisms and metallic materials development in multiphase flow, *Corrosion Science and Technology*, **1**, 41 (2002). https://www.j-cst.org/opensource/pdfs/web/pdf_viewer.htm?code=C00010100041
2. C. K. Kim, S. Lee, and J. Y. Lee, Wear Resistance and Fracture Toughness of Heat-treated Duo-cast Materials Composed of High-Chromium White Cast Iron and Low-Chromium Steel, *The Korean Journal of Metals and Materials*, **42**, 877 (2004). Doi: http://kjmm.or.kr/past/view_kiss.asp?a_key=2382457
3. R. Lee, and Y. S. Kim, Effect of Heat treatment on Hardness and Corrosion Resistance of Super Cast Iron, *The Korean Journal of Metals and Materials*, **52**, 511 (2013) Doi: <https://doi.org/10.3365/KJMM.2014.52.7.511>
4. H. W. Jo, J. H. Do, W. J. Jo, H. D. Chung, J. H. Lee, and C. Y. Jo, Effect of Primarily Solidified Structure on the Microstructure and the Mechanical Properties of High Cr White Iron, *Journal of Korea Foundry Society*, **35**, 178 (2015). Doi: <http://dx.doi.org/10.7777/jkfs.2015.35.6.178>
5. U. P. Nayak, M. A. Guitart, and F. Mücklich, A Comparative Study on the Influence of Chromium on the Phase Fraction and Elemental Distribution in As-Cast High Chromium Cast Irons: Simulation vs. Experimentation, *Metals*, **10**, 30 (2019) Doi: <https://doi.org/10.3390/met10010030>
6. ASM International, *ASM Specialty Handbook Cast Irons*, pp.107 - 122 (1996).
7. S. K. Yu, A Study on the Solidification Structure, Heat-Treated Microstructure and Mechanical Property of Multi-Component White Cast Iron for Hot Forged Roller, *Korean Journal of Materials Research*, **8**, 436 (1998). <http://journal.mrs-k.or.kr/journal/article.php?code=23096>
8. J. U. Kwon, C. S. Park, and M. H. Kim, Effects of Ti addition on the Microstructure and Mechanical Properties of High Chromium White Cast Iron, *Journal of Korea Foundry Society*, **18**, 48 (1998). <https://kiss.kstudy.com/thesis/thesis-view.asp?key=173853>
9. R. J. Chung, X. Tanga, D. Y. Li, B. Hinckley, and K. Dolman, Effects of titanium addition on microstructure and wear resistance of hypereutectic high chromium cast iron Fe-25wt.%Cr-4wt.%C, *Wear*, **267**, 356 (2009). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.12.061>
10. C. P. Tabrett, I. R. Sare, and M. R. Ghomashchi, Microstructure-property relationships in high chromium white iron alloys, *International Materials Reviews*, **41**, 59 (1996). <https://doi.org/10.1179/imr.1996.41.2.59>
11. I. Chakrabarty, and A. Basak, Structural study of Cr-Mn-Cu white cast irons, *Journal of Materials Science Letters*, **6**, 1399 (1987). <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF01689301.pdf>
12. J. Wang, W. Shi, S. Xiang, and R. G. Ballinger, Study of the corrosion behaviour of sensitized 904L austenitic stainless steel in Cl- solution, *Corrosion Science*, **181**, 109234 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109234>
13. N. Fu, X. Tang, D. Y. Li, L. Parent, and H. Tian, In situ investigation of local corrosion at interphase boundary under an electrochemical-atomic force microscope, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **19**, 374 (2015) Doi: <https://doi.org/10.1007/s10008-014-2601-1>