

산성 용액에서 전기화학적 특성과 침지 시간에 따른 고크롬 백주철의 부식 거동

이준섭^{1,2,†} · 바산자프 오취개렐¹ · 오준석³ · 이재현^{1,2}

¹국립창원대학교 소재융합시스템공학과

²국립창원대학교 신소재공학부

³(주)아이-캐스팅테크

(2024년 7월 10일 접수, 2024년 7월 22일 수정, 2024년 7월 23일 채택)

Time-Dependent Corrosion Behavior of High Chromium White Cast Iron in an Acidic Solution

Jun-Seob Lee^{1,2,†}, Ochgerel Baasanjav¹, Jun-Seok Oh³, and Je-hyun Lee^{1,2}

¹Department of Materials Convergence and System Engineering, Changwon National University,

20 Changwondaehak-ro, Changwon, 51140, South Korea

²School of Materials Science and Engineering, Changwon National University,

20 Changwondaehak-ro, Changwon, 51140, South Korea

³i-Casting Tech Ltd., Gomo-ro, Gimhae, 50875, South Korea

(Received July 10, 2024; Revised July 22, 2024; Accepted July 23, 2024)

The corrosion behavior of high chromium white cast iron was studied in 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄ + 0.01 mol dm⁻³ HCl solution over time through electrochemical and immersion experiments. Potentiodynamic and potentiostatic polarizations revealed active-passivation transition behavior, with critical current densities observed at -0.27 V_{SSE} and 0.00 V_{SSE}, respectively. The former potential showed preferential dissolution of primary γ phases, while the latter one showed preferential dissolution of eutectic γ phases. Immersion tests showed an exponential increase in corrosion rate, with significant acceleration observed around 1000 seconds due to the onset of eutectic γ phase dissolution. Over a 24-hour immersion period, both γ phases exhibited extensive corrosion, leaving carbides largely intact. These findings elucidate distinct corrosion behaviors of high chromium white cast iron in acidic environments, providing critical insights into material performance evaluation. Understanding these mechanisms is essential for predicting the longevity and durability of materials in corrosive conditions, thereby informing better material design and application strategies.

Keywords: High chromium white cast iron, Corrosion, Acidic solution

1. 서론

고크롬 백주철은 크롬 (Cr) 14.0 wt% ~ 28.0 wt%과 탄소 (C) 2.0 wt% ~ 3.0 wt%를 주요 합금원소로 이루어진 주철 합금이며, 내마모성은 일반적인 마텐자이트 계열의 스테인리스강보다 높으며 부식 저항성은 주철에 비하여 높은 합금이다 [1-3]. 이러한 고크롬 주철의 특

성에 의해 주로 내마모성과 부식 저항성이 필요한 환경인 탈황 설비 흡수탑에서 슬러리를 제거하는 펌프의 임펠라를 제작하는 데 사용된다. 탈황 설비의 슬러리 펌프 임펠라는 주로 Cr 27 wt% 기반에 C양을 조절하여 제작한다 [3].

일반적으로 고크롬 백주철은 수지(dendrite) 형태의 초정 γ 상과 공정 탄화물(주로 Cr-Fe-C, M₇C₃) 및 공정 오스테나이트(γ) 상으로 이루어져 있으며, C와 Cr의 합금 성분 비율에 의해 γ 상과 탄화물 상의 분율을 조절한다 [3,4]. 탄화물 상과 오스테나이트 상의 분율을 제어하여

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

이준섭: 교수, 바산자프 오취개렐: 석사과정, 오준석: 대표, 이재현: 교수

원하는 인성과 내마모성 그리고 부식 저항성을 얻는다 [4-10]. 본 저자들은 C 함량이 2 ~ 3 wt%인 27 wt% Cr을 포함한 고크롬 백주철에서 C 함량이 증가함에 따라 산성 용액에서의 부식 저항성이 감소하는 것을 보고하였다 [4-7]. 이는 C 함량이 증가함에 따라 탄화물 상과 γ 상의 조성 및 분율의 차이에 의한 갈바닉 효과 때문이라는 보고였다 [4,6].

이러한 이유로 27 wt% Cr을 포함한 고크롬 백주철에서는 산성 용액에서의 부식 저항성을 보다 높이기 위해서는 주로 2 wt%의 C를 포함한 주철 합금을 제조한다. 본 저자들은 고크롬 백주철의 C 함량에 의한 부식 거동을 알아보기 위하여 전기화학적 실험에 의해 부식 속도를 비교하였다 [4]. 다만, 산성 용액에서의 고크롬 백주철의 부식 거동을 더 자세히 이해하기 위해서는 시간에 따른 산성 용액에서의 부식 양상을 확인하는 것도 필요하다. 특히, 시간에 따라 산성 용액에서 고크롬 백주철의 부식 거동이 어떻게 진행되는지에 대한 정보가 필요하다. 이에 본 저자들은 산성 용액에서 2 wt% C를 포함한 아공정 고크롬 백주철의 부식 거동을 산성용액에서 침지시간에 따라 검토하였다.

2. 실험

2.1 시편 준비

본 연구에 사용한 고크롬 백주철의 주요 합금 조성은 C 2.1, Cr 27, Ni 0.89, Mo 0.86 wt% 이고 잔여 성분은 모합금 원소인 Fe이다. 시편은 고주파 유도로서 대기 용해하여 지름 26 mm로 제조하였다. 시편을 $5 \times 5 \times 5$ mm로 절단한 뒤 SiC 연마지로 #3000까지 연마한 뒤, 1 μ m 크기의 다이아몬드 입자가 들어있는 현탁액을 사용하여 경면 연마하였다. Murakami's 시약(4 g $K_3[Fe(CN)_6]$ + 8 g KOH + 100 mL H_2O)에 침지하여 에칭하고 광학 현미경을 통해 미세 조직을 관찰하였다. 경면 연마 후 에칭하지 않은 시편의 표면은 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM; JEOL, JSM-6510) 후방 산란 전자(Back-scattered Electron, BSE) 상으로 관찰하고, 에너지 분산 분광기(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)를 이용해 합금의 주요 원소인 Fe, Cr, C 등의 원소 맵핑 분석을 하였다.

2.2 전기화학 부식 실험

전기화학 삼전극 시스템에서 작업 전극(고크롬 백주철, 표면적 0.25 cm²), 기준 전극(silver/silver chloride electrode in sat. KCl, SSE)과 상대 전극(비정질 탄소, 표면적 18 cm²)의 전극들을 사용하였다. 고크롬 주철 시편을 주석과 구리선으로 뿔하여 리드선 역할을 하게 연결

하고, 에폭시 레진에 함침하여 작업 전극으로 제작하였다. 작업 전극은 SiC #800으로 연마한 뒤 상온의 0.5 mol dm⁻³ H_2SO_4 + 0.01 mol dm⁻³ HCl 용액에서 600초간 전극 전위를 측정된 뒤 1 mV s⁻¹의 속도로 분극하였다. 실험 용액은 탈황 설비의 모사 산성 용액이며 고크롬 주철의 부식 거동을 파악하기 용이한 것으로 선정하였다. 더불어, 작업 전극 표면을 경면 연마한 뒤, -0.35 V_{SSE} 또는 0.00 V_{SSE}을 600초 동안 인가하여 분극을 실시한 후 전극 표면의 부식 양상을 광학 현미경으로 관찰하였다. 전기화학 실험은 모두 최소 3회의 재현성을 확인한 결과이다.

2.3 침지 실험

고크롬 백주철의 부식 거동을 관찰하고, 그 부식 속도를 시간에 따라 측정하기 위하여 $5 \times 5 \times 5$ mm 시편의 여섯 면을 SiC #100으로 고르게 연마하여 상온의 0.5 mol dm⁻³ H_2SO_4 + 0.01 mol dm⁻³ HCl 용액에서 24시간 동안 침지하였다. 침지하는 동안 일정 시간 경과 후, 시편을 용액에서 꺼내어 무게 감소량을 측정하여 다음 equation (1)에 의해 부식 속도를 계산하였다.

$$\text{corrosion rate, mm y}^{-1} = \frac{87.6W}{D \cdot A \cdot T} \quad (1)$$

여기서 W는 무게 감소량, D는 밀도, A는 표면적, T는 침지 시간이다. 또 다른 고크롬 주철 시편은 에폭시 레진에 구리선 등의 리드선 없이 함침한 뒤 표면을 경면 연마하여 상온의 0.5 mol dm⁻³ H_2SO_4 + 0.01 mol dm⁻³ HCl 용액에서 6시간 동안 침지하였다. 침지 실험 중 일정 시간 후 시편을 꺼내어 경면 연마된 표면을 광학 현미경으로 관찰하였다.

3. 연구결과 및 고찰

Fig. 1은 고크롬 백주철 시편을 경면 연마한 뒤 에칭하여 얻은 광학 현미경 사진이다. 일반적으로 고크롬 백주철의 미세 조직은 아공정(27 wt% Cr이 포함된 합금에서 3 wt% 이하의 C 함량 [1,2,7]) 조직이며, 이는 초정 γ 상과 공정 γ 상, 그리고 공정 탄화물 상으로 이루어진 미세 조직이다 [4-7]. 광학 현미경 사진에서 수지 형태의 초정 γ 상이 관찰되며 공정 탄화물 상 사이에 있는 공정 γ 상을 구분할 수 있다.

Fig. 2는 고크롬 백주철 시편을 경면 연마한 뒤 에칭하지 않고 그 표면을 SEM으로 분석한 BSE 사진과 EDS 원소 맵핑 사진이다. BSE 사진에서 상대적으로 밝은 곳과 어두운 곳으로 구분된다. 일반적으로 무거운 원소의 농도가 상대적으로 높은 곳에서 후방산란 전자 검출량이 더 많기 때문에 BSE 사진에서는 그 명암이 더 밝게

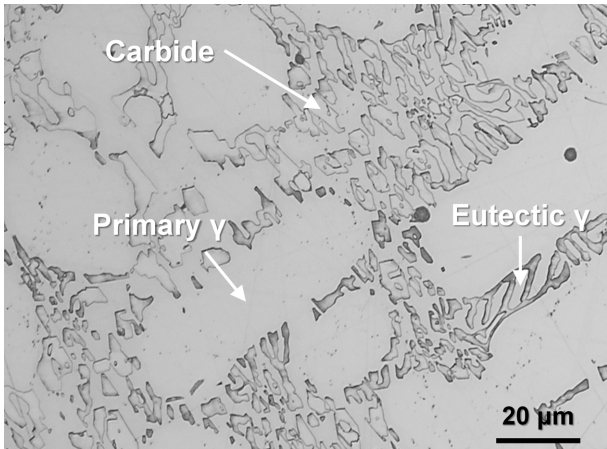


Fig. 1. Optical microscopic image of etched surface of the high chromium white cast iron

나타난다. EDS 원소 맵핑 결과, BSE 사진에서 상대적으로 어두운 부분은 Cr, C 농도가 맵핑 이미지에서 높고 상대적으로 밝은 부분의 Fe, C 농도가 높게 나타난다. 그러므로 BSE 사진에서 어두운 부분과 밝은 부분은 각각 탄화물과 γ 상으로 구분할 수 있다. 다만, Fe, C 원소의 농도 분포 등이 초정, 공정 γ 상을 구분하기에는 유의미한 차이를 보이지 않고, EBSD 상 이미지 분석을 통해서도 두 상을 명확히 구분하는 것은 어려웠다 [4]. 그럼에도 불구하고 공정 탄화물들 사이에 존재하는 γ 상은 공정 상이라고 판단할 수 있다.

Fig. 3은 상온의 $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ 용액에서 얻은 고크롬 백주철 전극 표면의 동전위 분극 곡선이다. 약 $-0.4 \text{ V}_{\text{SSE}}$ 의 부식 전위에서부터 약 $0.00 \text{ V}_{\text{SSE}}$ 까지 활성화-부동태 거동을 보이고, 활성 영역에서의 임계 전류 밀도는 약 $-0.27 \text{ V}_{\text{SSE}}$ (3.7 mA cm^{-2})와 약 $0.00 \text{ V}_{\text{SSE}}$ (10 mA cm^{-2})에서 확인된다. 초기 부동태 전위(primary passive potential)에서부터 전극 표면은 부동태화되고, 약 $1.0 \text{ V}_{\text{SSE}}$ 에서 과부동태(transpassive) 거동을 보인다. 실험 용액인 산성 용액에서 시편은 염화물에 의한 국부 부식의 전과 양상을 보이지 않고, 산소 발생 전위 (pH 0.00의 경우, 아래 equation (2)에 의하여 계산하면 $1.03 \text{ V}_{\text{SSE}}$)에 해당하므로 산소 발생에 의한 양

극 전류 증가로 판단된다.

$$E_{\text{SSE}} = 1.226 - 0.0591\text{pH} - 0.197 \quad (2)$$

고크롬 백주철 표면은 산성 용액에서 전면 부식이 일어나며, 활성화-부동태 전이에 의해 부동태화되는 거동을 보인다고 판단할 수 있다.

Fig. 4는 고크롬 백주철 전극을 경면 연마한 뒤 상온의 $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ 용액에서 $-0.35 \text{ V}_{\text{SSE}}$ 또는 $0.00 \text{ V}_{\text{SSE}}$ 에서 600초 동안 분극한 뒤 얻은 표면의 광학 현미경 사진이다. 각각 인가한 전위는 Fig. 3에서 얻은 분극 곡선에서 활성화 영역의 두 임계 전류 밀도에 해당하는 전위이다. 고크롬 백주철 전극이 $-0.35 \text{ V}_{\text{SSE}}$ 또는 $0.00 \text{ V}_{\text{SSE}}$ 에서 일정 시간 분극된 후 그 전극 표면에서 발생한 부식은 서로 다른 양상으로 진행되었다. 먼저 $-0.35 \text{ V}_{\text{SSE}}$ 에서 분극된 후 전극 표면의 미세 조직을 살펴보면, 주로 수지 형태의 초정 γ 상이 부식되었으며, 반면 $0.00 \text{ V}_{\text{SSE}}$ 에서 분극된 경우의 시편의 미세 조직에서는 주로 공정 탄화물상 사이에 존재하는 공정 γ 상이 선택적으로 부식되었다. 반면, 두 전위 인가 영역에서는 탄화물의 부식은 확인하기 어려웠다. 이는

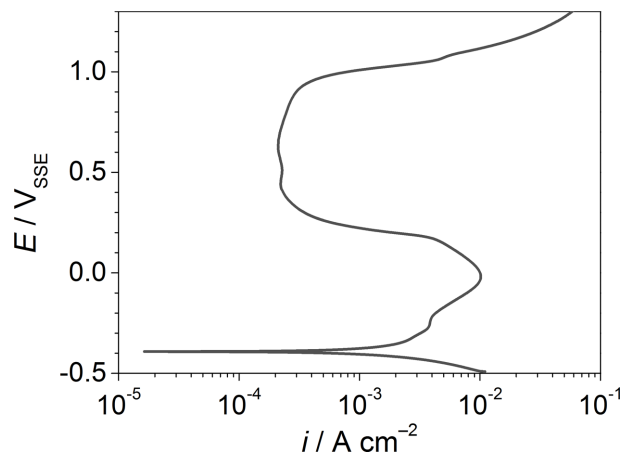


Fig. 3. Potentiodynamic polarization curve of high chromium white cast iron in $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ with a scan rate of 1 mV s^{-1}

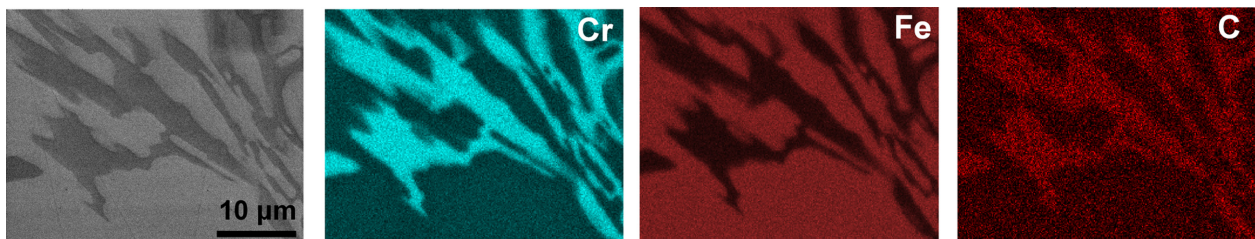


Fig. 2. Back-scattered electron images and SEM-EDS elemental mapping images of high chromium white cast iron surface

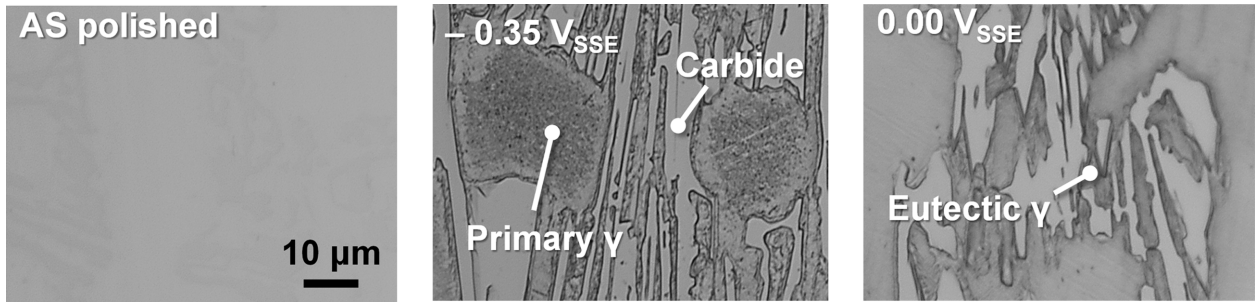


Fig. 4. Optical microscopic images of high chromium white cast iron surface after potentiostatic polarization at $-0.35 V_{SSE}$ or $0.0 V_{SSE}$ for 600 s in $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$

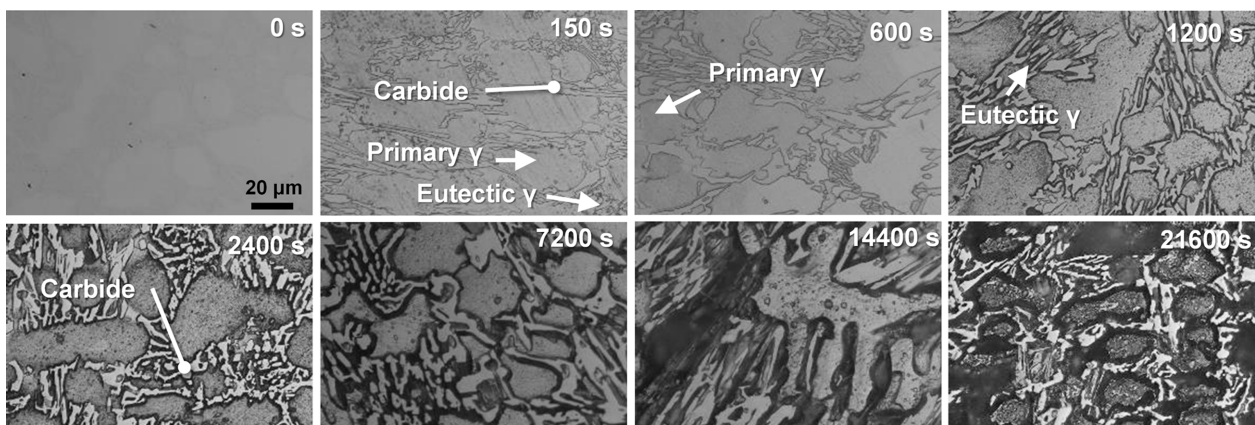


Fig. 5. Optical microscopic images of the high chromium white cast iron surface obtained after immersion for 0, 150, 600, 1200, 2400, 7200, 14400 and 21600 s in $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$

상대적으로 음의 전위에 있는 활성화 영역에서는 주로 조정 γ 상이 부식되며, 상대적으로 양의 전위에 있는 활성화 영역에서는 공정 γ 상이 우선적으로 부식됨을 추론할 수 있다.

Fig. 5는 고크롬 백주철 시편을 상온의 $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ 용액에서 6시간 동안 침지하면서 일정 시간 경과 후 시편을 꺼내어 그 표면에서의 부식 양상을 시간에 따라 관찰한 사진이다. 침지 150 초 후, 시편 표면은 에칭이 되는 것처럼 탄화물 주변이 먼저 부식된다. 600초 침지 후, γ 상은 부분적으로 부식이 되는 양상을 보이고 특히 조정 γ 상 영역이 우선적으로 부식되는 거동을 보인다. 침지 1200초가 되었을 때는 조정 γ 상뿐만 아니라 공정 γ 상 역시 부식되는 것을 확인할 수 있다. 2400초 이후에는 조정, 공정 γ 상을 모두 포함하여 부식이 진행된다. 21600초(6시간) 후에도 조정, 공정 γ 상에 구분 없이 부식되며 부분적으로는 수 mm 이상의 깊이의 부식도 진행되었음을 확인하였다.

Fig. 6은 상온의 $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ 용액에서 24시간 동안 침지하면서 일정 시간이 지난 후 시편을 꺼내어 무게 감량을 측정하고 부식 속도

로 계산하여 얻은 시간에 따른 부식 속도를 보여준다. 침지 후 150초에서부터 24시간에 해당하는 86400초까지 시간에 따른 부식 속도를 나타내었다. 부식 속도는 침지 시간에 따라 지수 함수적으로 증가한다. 특히, 침지 후 약 1000초 이후에 부식 속도가 급격히 증가하고 약 20000초 후에는 서서히 부식 속도의 증가량이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 5에서 고크롬 백주철 시편의 부식 양상을 살펴보면, 약 1000초 이전에는 주로 조정 γ 상, 약 1000초 이후는 공정 γ 상과 조정 γ 상 모두 부식되는 양상이기 때문에 1000초 이후의 부식 속도 증가폭이 커지는 것은 공정 γ 상의 부식이 영향을 미치는 것으로 판단된다. Fig. 3의 동전위 분극 곡선에서 확인된 조정, 공정 γ 상의 부식이 우선적으로 발생하는 영역은 조정 상의 경우가 상대적으로 더 음의 전위에 위치한다. 고크롬 주철 시편이 침지된 직후부터 약 1000초 동안은 시편의 전극 전위는 조정 γ 상의 활성화 영역에서 시간이 경과 함에 따라 시편의 전극 전위가 공정 γ 상이 우선적으로 부식되는 활성화 영역에 도달하면서 공정 γ 상의 부식이 일어나는 것으로 판단된다. 이후 더 시간이 지나면 조정, 공정 γ

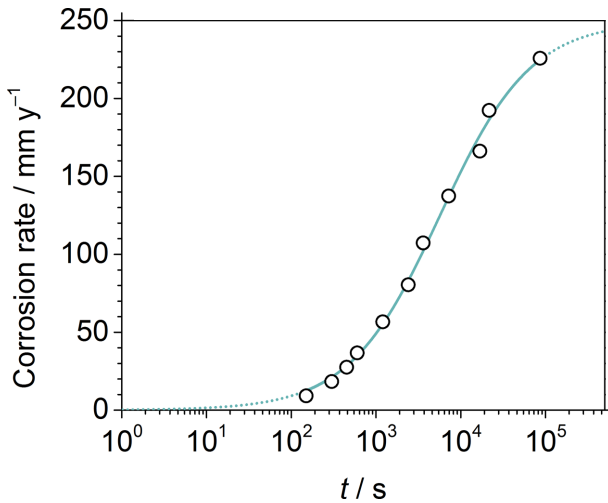


Fig. 6. Corrosion rate transient of the high chromium white cast iron immersion for 24 h in 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄ + 0.01 mol dm⁻³

상 모두 부식이 일어나는 전극 전위 영역에 도달하여 두 γ 상 모두 부식이 발생하는 것으로 판단된다. 더불어 약 6시간 이후에는 γ 상 모두 부식되고 탄화물은 거의 부식되지 않는 상황에 도달하여 탄화물만 부식되지 않고 남겨지는 양상(Fig. 5의 21600초 후 사진)을 보이는 것으로 파악할 수 있다.

종합하면 고크롬 백주철이 산성 용액에 노출되었을 때, 초기에는 주로 조정 γ 상의 부식이 우선적으로 발생하고 시간 경과에 따라 조정 γ 상과 공정 γ 상 모두 부식이 발생하면서 고크롬 백주철의 부식 속도는 급격히 증가하는 양상으로 이해할 수 있다. 본 연구진은 추후 조정, 공정 γ 상의 전기화학적 에너지 차이에 의한 부식 양상의 차이를 보이는 이유에 대하여 다양한 표면 분석 기법을 활용하여 보고할 예정이다.

4. 결론

본 연구에서는 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄ + 0.01 mol dm⁻³ HCl 용액에서 고크롬 백주철의 시간에 따른 부식 거동을 전기화학 및 침지 실험 결과를 바탕으로 검토하였다. 동전위 분극 곡선에서 두 활성 영역이 있고, 상대적으로 음의 전위 영역에서 조정 γ 상, 상대적으로 양의 전위 영역에서는 공정 γ 상이 우선적으로 부식되는 것을 확인하였다. 24시간 동안의 침지 실험 결과, 고크롬 백주철 시편이 산성 용액에 침지된 초기에는 조정 γ 상이 주로 부식되었으며, 시간 경과에 따라 공정 γ 상도 부식되었다. 산성 용액에서 고크롬 백주철의 부식 속도는 시간 경과에 따라 증가하였고, 공정 γ 상의 부식이 시작되는 시점부터 부식 속도는 급격히 증가하였다. 이러한 연

구 결과는 고크롬 백주철의 산성 환경에서의 부식 거동을 이해하는 데 필요한 정보를 제공할 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2024년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행된 연구임(20214000000480, 청정가스복합화력발전 핵심요소기술 및 국산화 전문인재양성). 이 논문은 2024학년도 국립창원대학교 중견교원 연구 지원 사업 연구비에 의하여 연구되었음.

References

1. 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, *Korea Journal of Metals and Materials*, **42**, 877 (2004). Doi: http://kjmm.or.kr/past/view_kiss.asp?a_key=2382457
2. R. Lee, and Y. S. Kim, Effect of Heat treatment on Hardness and Corrosion Resistance of Super Cast Iron, *Korean Journal of Metals and Materials*, **52**, 511 (2014). Doi: http://kjmm.or.kr/past/view_kiss.asp?a_key=3248622
3. I. Chakrabarty, and A. Basak, Structural study of Cr-Mn-Cu white cast irons, *Journal of Materials Science Letters*, **6**, 1399 (1987). Doi: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF01689301.pdf>
4. J. S. Lee, J. H. Lee, J. S. Oh, and J. H. Lee, General Corrosion Behavior of High Chromium Cast Iron in an Acid Solution, *Corrosion Science and Technology*, **20**, 367 (2021). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2021.20.6.367>
5. J. S. Lee, J. H. Lee, Y.-J. Lee, J. S. Oh, J.-G. Kim and J. H. Lee, Stir-Accelerated Corrosion Test of High Chromium Cast Iron for Application in Slurry Pumps, *Corrosion Science and Technology*, **21**, 418 (2022). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2022.21.5.418>
6. J. S. Lee, J. H. Lee, S.-Y. Rho, Y.-H. Lee, Y.-J. Lee, J. S. Oh, and J. H. Lee, 23. Preferential dissolution behaviour of the austenite phase in Fe-27Cr-xC high chromium cast iron, *RSC Advances*, **13**, 19220 (2023). Doi: <https://doi.org/10.1039/d3ra01015e>
7. J.-S. Oh, Y.-G. Song, B.-G. Choi, C. Bhamornsut, R. Nak-kuntod, C.-Y. Jo and J.-H. Lee, Effect of Dendrite Fraction on the M23C6 Precipitation Behavior and the Mechanical Properties of High Cr White Irons, *Metals*, **11**, 1576 (2021). Doi: <https://doi.org/10.3390/met11101576>