CORROSION SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol.22, No.4(2023), pp.252~256 [Research Paper]

모사 슬러리 용액에서 정전류 분극을 활용한 고크롬 주철 부식 시험

바산자프 오취개럴¹ · 이준섭^{1,2,†} · 이예진¹ · 오준석³ · 이재현^{1,2}

¹국립창원대학교 소재융합시스템공학과 ²국립창원대학교 신소재공학부 ³(주)아이-캐스팅테크 (2023년 7월 24일 접수, 2023년 8월 08일 수정, 2023년 8월 08일 채택)

Corrosion Tests for High Chromium Cast Iron Using Galvanostatic Polarization Technique in a Simulating Slurry Solution

Ochgerel Baasanjav¹, Jun-Seob Lee^{1,2,†}, Ye-Jin Lee¹, Jun-Seok Oh³, and Je-hyun Lee^{1,2}

¹Materials Convergence and System Engineering, Changwon National University, 20 Changwondaehak-ro, Changwon, 51140, South Korea ²Materials 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 24, 2023; Revised August 08, 2023; Accepted August 08, 2023)

The galvanostatic polarization technique was used to accelerate corrosion in high chromium cast iron (HCCI) immersed in a simulated slurry solution of 0.1 mol dm⁻³ H₂SO₄, 0.05 mol dm⁻³ HCl, and 10 wt% SiC. The HCCI contained 27 wt% of Cr and 2.8 wt% of C, and its microstructure mainly comprised austenitic and carbide phases. A two-electrode system using a dense carbon rod and the HCCI sample was employed for the galvanostatic polarization by applying an anodic current for 24 hours. The corrosion rate increased upon applying the anodic current, but the increase was not significant, particularly for current densities higher than 10 μ A cm⁻². Following polarization, the corrosion morphology revealed that the anodic current accelerated surface corrosion in the HCCI; however while the depth of the corroded area increased, the increase was not substantial. The propagation behavior of the anodic current and its impact on corrosion were further discussed.

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

1. 서론

고크롬 주철은 주로 탄소(C) 2.0 wt% ~ 3.0 wt%, 크롬 (Cr) 14.0 wt% ~ 28.0 wt% 로 이루어진 합금으로 내마모 성 등 기계적 성질이 스테인리스강보다 뛰어나고 부식 저 항성은 주철에 비해 높다. 고크롬 주철은 이러한 특징 때 문에 내마모성과 부식 저항성이 동시에 필요한 화력발전 소 탈황 설비 및 슬러리 펌프 등에 사용된다 [1-3]. 다양한 조성의 고크롬 주철 중에서도 산성 환경에서 사용되는 탈 황 설비 슬러리 펌프는 27 wt% 이상의 Cr이 포함된 고크 롬 주철로 제작된다 [3].

고크롬 주철의 미세조직은 주로 Cr-Fe의 탄화물과 기지 오스테나이트 상으로 이루어져 있는데, 탄화물 상과 오스 테나이트 상의 조성과 분율 등은 내마모성, 인성, 부식 저 항성에 영향을 미친다 [4-10]. 본 저자들은 C 조성이 2 ~ 3 wt%인 아공정 27 wt% Cr을 제조하여 C 함량이 증가함 에 따라 합금의 기계적 성질에 해당하는 경도 값은 증가 하지만 산성 용액에서의 전면 부식 저항성은 감소하는 것 을 보고하였다 [4-7]. 고크롬 주철에 C 함량이 증가함에 따 라 탄화물 상의 분율은 증가하여 오스테나이트 상과 탄화 물 상의 갈바닉 부식이 가속화된다고 보고하였다 [6]. 비 록 C함량이 증가함에 따라 고크롬 주철의 부식 저항성은 감소함에도 불구하고, 일반적으로는 부식 저항성과 내마모 성의 균형을 맞추기 위하여 2.8 ~ 2.9 wt% C을 포함하는 고크롬 주철을 사용하여 슬러리 펌프를 제작한다 [7,8].

본 저자들은 이전 연구에서 슬러리 펌프의 부식 환경인 용액의 유동이 있는 조건에서의 부식 거동을 평가하는 시 험 방식을 자력 교반기의 교반자로 용액을 회전시키는 방 식으로 보고하였다 [5]. 저자들이 수행한 실험에서는 주로 황산과 염산이 섞인 용액으로 대표되는 green-death 용액 [11]을 바탕으로 아공정 HCC의 부식 속도를 적절히 보여 줄 수 있는 용액 조성을 적용하였다 [4,5]. 다만, 합금이 용

^{*}Corresponding author: junseoblee@changwon.ac.kr 바산자프 오취개럴: 석사과정, 이준섭: 교수, 이예진: 연구원, 오준석: 과장, 이재현: 교수

CORROSION TESTS FOR HIGH CHROMIUM CAST IRON USING GALVANOSTATIC POLARIZATION TECHNIQUE IN A SIMULATING SLURRY SOLUTION

액에 담긴 상태에서 유동에 의한 가속 부식 거동을 확인 하는데에는 적어도 48 시간 이상의 시험 시간이 필요하였다 . 산업 현장에서 빠르게 합금에 대한 부식 저항성을 평가하 기 위해 유동에 의한 가속 부식 시험을 더 단축할 수 있는 시도가 필요하였다. 이에 본 저자들은 기존 교반자의 회전 과 더불어 고크롬 주철 시편에 일정한 양극 전류를 인가하 는 정전류 방식의 시험법을 추가 도입하였다. 본 연구에서 는 탈황 설비용 슬러리 펌프의 모사 부식 환경인 강산·염화 물 용액에서 유동이 있는 환경을 조성하고 양극 전류를 인 가하는 부식 가속 시험법의 개발 시도에 대하여 보고한다.

2.실험

실험에 사용한 고크롬 주철은 C 2.8, Cr 27, Si 0.7, Mn 0.7, Ni 0.9 wt% 그리고 Fe 기반 합금이다. 약 1 × 1 × 1 cm³ 로 절단한 시편을 #100 SiC로 연마하고, 0.1 mol dm 3 H₂SO₄ + 0.05 mol dm⁻³ HCl + 10 wt% SiC 용액에서 시 험하였다. 직경 6 mm의 고밀도 탄소봉이 상대 전극과 기 준 전극 그리고 고크롬 주철 시편을 작업 전극으로 하는 2전극 시스템으로써 전류차계(SP-200 galvanostat, Biologic) 에 연결하였다. 일반적으로는 3전극 시스템을 활용한 부식 실험이 많이 진행되어왔지만, 본 실험에서 사용한 고체 입 자인 SiC가 상대, 작업, 기준 전극 등에 물리적인 충돌을 일으키고 기준 전극의 전극 전위가 안정적으로 유지되지 않음을 확인하여 2전극 시스템으로 부식 실험을 진행하였 다. 2전극 시스템은 상대/기준 전극과 작업 전극 간의 거 리는 약 4 cm로 일정하게 유지하였다. 이 거리는 비이커 의 직경 약 85 mm 의 중간 부분의 용액 소용돌이를 피하 면서 침적된 거리를 바탕으로 정하였다.

자력 교반기(MS300HS, 미성과학기기)를 활용한 부식 시 험 장치를 Fig. 1에 나타냈다. 자력 교반기 위에 부식 모 사 용액 300 mL을 담은 비커를 올리고 상온에서 길이 4 cm 교반자를 슬러리 펌프의 운행 조건인 1050 rpm (직경 600 mm 슬러리 펌프 경우 36.3 m s⁻¹) 으로 회전시켰다. 고 크롬 주철 시편은 유리막대로 고정하여 비커 벽 쪽에서 약 1 cm 정도 떨어진 곳에 배치시켰다. 이는 용액의 유동에 의하여 실험 용액과 공기가 섞인 비커 중앙부 소용돌이 속 에 시편이 위치하지 않도록 하기 위함이다. 고크롬 주철 전극에 0, 10, 60, 100 μA cm⁻² 의 전류를 인가하면서 24 시간 동안 실험하였고 시편의 무게 변화를 0.1 mg 단위의 전자저울로 측정하였다. 시편의 부식 양상을 확인하기 위 해서 24시간 시험 후 시편을 에폭시 레진에 함침한 뒤, 단 면부를 경면 연마하고 에칭한 뒤 광학 현미경으로 분석하 였다. 전기화학 실험 결과 등은 최소 3번의 유의미한 실험 결과를 바탕으로 재현성을 확인하였다.



Fig. 1. Schematic representation of the two-electrode system connected to the galvanostat in the experimental setup



Fig. 2. Optical microscopic images of etched surfaces of the HCCI at magnifications of (a) ×50, (b) ×100, (c) ×200, and (d) ×500

3. 연구결과 및 고찰

Fig. 2는 고크롬 주철 시료의 표면을 경면 연마한 후 에 칭한 표면을 보여주는 광학 현미경 사진이다; (a) ×50, (b) ×100, (c) ×200, (d) ×500배. 27 wt% Cr와 2.8 wt% C가 포 함된 고크롬 주철의 미세조직을 구성하는 상은 주로 오스 테나이트 상과 M₇C₃ (M: Cr 또는 Fe) 탄화물 상으로 알려 져 있으며, 특히 3 wt% 이하의 C가 포함된 경우는 아공 정 상을 포함한다 [6,7]. Fig. 2의 미세조직을 살펴보면 액 상에서 응고 과정 중 형성되는 초정 상으로 수지상의 오 스테나이트 상이 관찰되며, 공정 반응 후 형성되는 탄화물 상 사이에 형성되는 공정 오스테나이트 상도 관찰할 수 있 다. 에칭 과정에서는 주로 탄화물과 오스테나이트 상 간의 계면이 먼저 용해된다. 본 연구진들에 의해 열역학적 계산 을 통한 평형상 분율 그리고 전자현미경 후방산란전자 회 절 패턴으로 얻은 상의 분율 값에 의하면 2.8 wt% C 을 포함한 27 wt% Cr 고크롬 주철에서의 오스테나이트 상과 M.C. (M: Cr 또는 Fe) 탄화물 상의 분율은 각각 약 45, 55%였다 [4,6,7].

Fig. 3은 0.1 mol dm³ H₂SO₄ + 0.05 mol dm³ HCl + 10 wt% SiC 용액을 교반, 고크롬 주철 전극에 0, 10, 60, 100 μA cm²의 전류를 인가하면서 상온에서 24시간 동안 측정한 작업 전극의 전극 전위의 시간에 따른 변화를 나 타낸다. 2전극 전기화학 시스템에서 탄소봉을 기준으로 얻은 전극 전위는 시간 경과에 따라 귀(noble) 방향으로 이 동한다. 인가되는 전류값이 증가함에 따라 전극 전위도 귀 방향에 위치한다. 이것은 정전류 분극에 의한 양극 분극 효과로 판단한다. 양극 전류를 인가하지 않을 때는 전극 전위의 값이 점진적으로 증가하지만, 양극 전류를 인가한 경우에는 전류의 값에 상관없이 약 500초까지 큰 폭으로



Fig. 3. Electrode potential of the HCCI transients over time during the galvanostatic polarization at 0, 10, 60 and 100 μ A cm² in 0.1 mol dm³ H₂SO₄ + 0.05 mol dm³ HCl + 10 wt% SiC solution

전극 전위가 귀 방향으로 이동하고 약 10,000 초까지 점진 적으로 전위가 비(active) 한 방향으로 이동한 뒤 24시간까 지 안정적인 전위 값을 유지된다. 전류 인가 초기, 전극 전 위의 급격한 변화는 양극 전류 인가에 의한 합금과 용액 의 계면에서 양극 반응을 일으킬 수 있는 전기화학적 에 너지가 짧은 시간에 가해짐에 따라 계면이 비정상 상태 (non-steady state)인 것을 의미하고, 전류 인가가 지속됨에 따라 전극 전위가 안정적인 값을 유지하는 것은 합금의 계 면에서 일어나는 전기화학적 반응이 준 정상 상태 혹은 정 상 상태에 도달하고 있음을 알 수 있다. 용액 교반 중에는 계면의 전기화학 이중 층 또는 물질 이동의 확산 두께가 일정하게 유지되고 용액과 합금 표면의 물리적 충돌이 안 정적으로 발생하는 조건에 도달했다고 판단한다.

Fig. 4는 0.1 mol dm⁻³ H₂SO₄ + 0.05 mol dm⁻³ HCl + 10 wt% SiC 용액을 상온에서 24시간 동안 고크롬 주철 전극 에 0, 10, 60, 100 μA cm⁻²의 전류를 인가한 뒤 얻은 무게 감량값 (Table 1)을 바탕으로 계산한 평균 부식 속도를 인 가 전류에 따라 나타낸 그림이다. 무게 감량 값을 바탕으 로 계산한 부식 속도는 다음식을 활용하였다:

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

W는 부식 시험 후 무게 감량 mg, D는 밀도 g cm⁻³, A 는 표면적 cm², T는 침지 시간, h이다. 24시간 실험 후의 부식 속도는 양극 전류를 인가함에 따라 점진적으로 증가한 다. 인가 전류가 0, 10 μA cm⁻² 또는 10에서 100 μA cm⁻²로 증가함에 따라 부식 속도는 약2 또는 약 5% 증가한다. 이 는 양극 전류가 인위적으로 인가됨에 따라 합금의 부식 속 도가 증가하는 것이지만, 양극 전류를 더 많이 인가하여도 합금의 부식 속도 증가에 미치는 영향이 감소함을 알 수



Fig. 4. Corrosion rate as a function of the applied anodic current to the HCCI after galvanostatic polarization in 0.1 mol dm³ $H_2SO_4 + 0.05$ mol dm³ HCl + 10 wt% SiC solution

Table 1. Average weight loss values of HCCI under various applied current densities

Applied current, µA cm ⁻²	0	10	60	100
Weight loss, mg cm ⁻²	119 ± 4.67	123 ± 5.26	127 ± 0.82	132 ± 2.30

CORROSION TESTS FOR HIGH CHROMIUM CAST IRON USING GALVANOSTATIC POLARIZATION TECHNIQUE IN A SIMULATING SLURRY SOLUTION



Fig. 5. Crossectional optical microscopic images of the HCCI (a) before and after the galvanostatic polarization at (b) 0, (c) 10, (d) 60 and (e) 100 μ A cm⁻² in 0.1 mol dm⁻³ H₂SO₄ + 0.05 mol dm⁻³ HCl + 10 wt% SiC solution

있다. 합금의 표면적을 일정하게 설계하여 실험한다면 인 가하는 전류의 전하량을 바탕으로 전류 인가와 합금의 용 해에 의한 용출량을 계산하여 양극 반응에 사용되는 인가 전류의 효율을 계산할 수 있으나 본 연구에서 사용한 육 면체 합금을 기계적으로 연마하기 때문에 일정한 육면체 의 표면적을 설정하는 것은 어려웠다. 향후, 표면적 제어 에 따른 전류 효율을 계산하여 적절한 양극 전류 인가량 을 알아보는 방법으로 실험법을 개량할 것이다.

Fig. 5a는 전류 인가 전의 고크롬 주철의 단면 사진이고 Fig. 5b ~ $e^{-}_{L}0.1$ mol dm³ H₂SO₄ + 0.05 mol dm³ HCl + 10 wt% SiC 용액을 교반하면서 고크롬 주철 전극에 0, 10, 60, 100 μA cm²의 전류를 24시간 동안 인가한 뒤, 전극 단면을 광학현미경으로 촬영한 사진이다. 단면 부의 상단 에서 하단까지 함침한 레진, 부식된 영역, 기지 합금 등의 영역으로 구분하였다. 레진과 부식된 영역의 경계 지역은 붉은색 파선으로 나타내었다. 부식된 영역 내에서 오스테 나이트 상과 탄화물 상 일부를 화살표로 표기하였다. 전류 를 인가 여부와 상관없이 합금 표면이 부식되었고 전류가 인가됨에 따라 표면 부식 영역의 형태에 차이가 보였다. 전류를 인가하지 않은 표면과 양극 전류 10 uA cm²를 인 가한 경우를 비교해 보면 부식이 깊이 방향으로 더 많이 일어난 것을 확인할 수 있다. 인가 전류가 10에서 100 μA cm²로 증가 함에 따라 부식된 영역 안에서의 전파 양상을 확인할 수 있다. 특히, 부식된 영역 안에서 탄화물이나 오 스테나이트 상의 얇은 형태로 수직 방향으로 남아있지 않 은 형태도 관찰된다. 양극 전류 인가에 따른 부식 영역의 깊이 값을 측정하여 정리한 내용을 Fig. 6에 나타내었다. 양극 전류를 0에서 10 μA cm² 또는 10에서 100 μA cm² 로 증가함에 따라 부식된 영역의 깊이는 각각 106 에서 137 µm 또는 137에서 149 µm으로 증가한다. 양극 전류 인가에 따른 부식 속도 증가로 부식된 영역의 깊이는 증



Fig. 6. Corrosion depth as a function of the applied anodic current to the HCCI after galvanostatic polarization in 0.1 mol dm⁻³ $H_2SO_4 + 0.05$ mol dm⁻³ HCl + 10 wt% SiC solution

가하지만, 양극 전류 값이 점점 증가하여도 부식된 영역의 깊이는 많이 증가하지 않는다. 이는 양극 전류 인가로 부 식 속도가 빨라져서 깊이 방향으로 부식이 전파되는 양상 이지만, 인가되는 양극 전류가 많아져도 전류가 부식이 깊 이 방향으로의 전파되는데 사용되기 보다는 남아있는 오 스테나이트 상을 부식시키는데 사용되는 것으로 판단한다. 본 연구는 고크롬 주철로 만든 슬러리 펌프가 사용되는 산성 용액 환경을 모사한 용액에서 부식을 시도하였다. 특 히, 고크롬 주철의 부식 거동을 가속하고자 양극 전류를 인가하는 실험을 시도하였다. 양극 전류의 인가에 의해서

부식 속도가 증가하는 경향을 보이고 있고 그 양극 전류 의 값이 커지면 부식 속도가 증가한다. 다만, 인가하는 양 극 전류량이 많아져도 부식 속도는 급격하게 증가하지 않 았다. 교반 환경에서의 양극 전류 인가에 의해 표면에서 합금 내부로의 부식되는 영역이 깊어지는 양상을 보였지 만 양극 전류 양이 증가함에 따라 깊이 방향으로의 전파 와 더불어 이미 부식된 영역에서 남아있는 오스테나이트 상들을 부식시키는데 그 양극 전류가 사용되는 것으로 판 단하였다. 그러므로 양극 전류의 값을 0~10 μA cm² 또는 100 μA cm² 이상의 양극 전류로 24시간보다 더 긴 시간 으로 실험하면 시간에 따른 부식 전과 양상에 대한 정보 를 얻을 수 있을 것이다. 향후 본 연구진들은 양극 전류 인가량을 0~10 μA cm² 또는 100 μA cm² 이상의 전류 인가 방식에 대하여 검토하여 고크롬 주철의 산성 용액 유 동 환경에서의 부식 거동에 대하여 알아보려 한다.

4. 결론

본 연구는 고크롬 주철 합금의 슬러리 모사 산성 용액 인 는 0.1 mol dm³ H₂SO₄ + 0.05 mol dm³ HCl + 10 wt% SiC 용액에서 정전류 분극으로 부식을 가속화하는 실험법 을 적용하였다. 실험에 사용된 고크롬 주철을 구성하는 미 세조직은 오스테나이트 상과 탄화물 상이었다. 양극 전류 가 인가 됨에 따라 부식 속도가 증가하는 경향이 있었으 며, 표면에서 합금 내부로의 부식 영역이 전파되는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 양극 전류 양이 증가함에 따라 깊이 방향으로의 전파와 더불어 이미 부식된 영역에서 남 아있는 오스테나이트 상들을 부식시키는 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 과제(결과물)는 교육부와 한국연구재단의 재원으로 지 원을 받아 수행된 3단계 산학연협력 선도대학 육성사업 (LINC 3.0)의 연구결과입니다.

References

- 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, *Journal of the Korean Institute of Metals and Materials*, **42**, 877 (2004). Doi: http:// kjmm.or.kr/past/view kiss.asp?a key=2382457
- R. Lee, and Y. S. Kim, Effect of Heat treatment on Hardness and Corrosion Resistance of Super Cast Iron, *Korean Journal o Metals and Materials*, **52**, 511 (2013). Doi: https://doi.org/10.3365/KJMM.2014.52.7.511
- 3. I. Chakrabarty, and A. Basak, Structural study of Cr-Mn-Cu white cast irons, *Journal of Materials Science Let*-

ters, **6**, 1399 (1987). https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF01689301.pdf

- 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
- 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
- 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
- J.-S. Oh, Y.-G. Song, B.-G. Choi, C. Bhamornsut, R. Nakkuntod, 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
- D.-W. Jang, J.-H. Shin, I.-S. Kim, I.-Y. Jung, C.-Y. Jo and J.-H. Lee, Effect of Solidification Variables on the Tensile Property of 2.8 wt% C–26 wt% Cr White Iron, *Metals*, **11**, 1579 (2022). Doi: https://doi.org/10.3390/ met12091416
- 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/pdfjs/web/ pdf viewer.htm?code=C00010100041
- K. M. Moon, J. G. Kim, M. H. Lee, and K. J. Kim, An Electrochemical Evaluation on the Corrosion of Weld Zone in Cold Arc Welding of the Cast Iron, *Corrosion Science and Technology*, 7, 134 (2008). https://www.jcst.org/main/download.htm?code=C00070200134
- J.-.S. Lee, K. Fushimi, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, and Y. S. Park, Corrosion behaviour of ferrite and austenite phases on super duplex stainless steel in a modified green-death solution, *Corrosion Sceience*, **89**, 111 (2014). Doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.08.014