

산성환경 중에서 구상흑연주철재의 마멸-부식거동에 관한 연구

임우조 · 박동기*†

부경대학교 기계공학부

*부산디지털정보기능대학 컴퓨터응용금형과

The Study on the Wear-Corrosion Behavior of Ductile Cast Iron in the Acidic Environment

Uh Joh Lim and Dong Gi Park*†

School of Mechanical Engineering, Pukyong University

*Department of Die & Mold Technology, Pusan Polytechnic College

Abstract – This paper reports the studies on the wear-corrosion behavior of ductile cast iron in the acidic environment. In atmosphere and variety of pH solution, specific wear rate and wear-corrosion characteristics of GCD 60 with various sliding speed and distance were investigated. And electrochemical polarization test of GCD 60 was examined in the environment of various pH values. The main results are as following : As the contact pressure increases, the critical velocity of specific wear rate becomes transient at low sliding speed. As pH value becomes low, wear-corrosion loss increases in the aqueous solution. As the corrosion environment is acidified, corrosion potential of GCD 60 becomes noble and corrosion current density increases.

Key words – ductile cast iron, specific wear rate, wear-corrosion, wear loss, open circuit potential, corrosion current density.

1. 서 론

최근 산업의 발전과 더불어 기계 및 공구들은 고출력, 고하중 및 고속화되는 추세에 있으며, 사용환경조건은 오염화 및 다양화되고 있다. 이러한 기계부재들은 가혹한 사용조건 하에서 견딜 수 있도록 내열성, 내식성 및 내마모성이 뛰어난 우수한 재료가 요구되고 있다. 그러므로 구상흑연주철(Ductile Cast Iron, GCD 60)은 주조기술의 발달과 재료설계의 기술향상으로 기계재료 및 프레스 금형 성형용 강으로 그 적용여부가 광범위하게 검토되고 실용화하고 있다[1]. 구상흑연주철은 주조성이 뛰어나고, 가격이 저렴하며, 윤활성과 강성이 우수하여 기계, 화학부품, 수도관, ingot 주형 및 프레스 금형 성형용 펀치(Punch) 및 다이(Die)의 재료 등으로 폭 넓게 사용되고 있다[2-3].

한편, 기계부품 및 공구의 사용목적에 합리적으로 구상흑연주철을 사용하고자 주철성분에 Mg, Ce 및 Ca 등을 첨가하여 흑연을 구상화하는 재료설계가 폭 넓게 검토되고 있다[4].

그리고 산업발전에 따라 석탄, 석유 및 가스 등의 화석에너지 소비량이 급격히 증가되고 있다. 이러한 화석에너지의 소비량이 증가됨에 따라 유황화합물인 SO₂, SO₃ 및 H₂S, 질소화합물인 NO와 NH₃, 산화물인 CO 그리고 염화물인 HCl과 Cl₂ 등의 대기오염물질 배출이 증대됨으로써 대기부식을 가속시키고 있다[5-6]. 이들 대기오염물질 중에서 SO₂, SO₃, CO 및 THC 등은 결로현상이나 대기 중의 수분이나 물이 혼입되면 산성화되며, 또한 HCl 및 Cl₂ 등도 수분이나 물이 혼입되면 일부는 가수분해에 의해 산성화된다[7-8]. 이러한 산성환경 중에서 각종 금속의 부식은 더욱 활성화된다[9]. 그러므로 산성화된 환경 중에서 구상흑연주철재의 마멸-부식거동에 관한 연구가 필요하지만, 이에 관한 연구

†주저자 · 책임저자 : pdkbg@kopo.or.kr

는 거의 찾아 볼 수 없다[10-11].

따라서 본 연구에서는 대기 및 산성환경 중에서 구상흑연주철제의 마멸-부식거동에 관한 연구를 하기 위하여, 마멸-부식실험 및 전기화학적 분극실험을 실시하였다. 이들 실험결과를 토대로 하여, 구상흑연주철제에 대한 대기 중에서의 마멸거동 그리고 산성환경 중에서의 마멸-부식거동을 고찰하였다. 또한 산성환경 중에서 구상흑연주철제의 부식거동에 대해 규명함으로써 구상흑연주철을 사용하는데 있어서 기계 및 금형 부재의 마멸-부식의 기초설계 자료로 기여하고자 한다.

2. 시험재료 및 실험방법

2-1. 시험재료 및 시험편

본 실험에 사용된 주 시험편 핀(Pin) 재료는 Table 1과 같은 화학적 성분과 기계적 특성을 가진 구상흑연주철(GCD60)이고, 상대 시험편인 디스크(Disk)는 Table 2와 같은 열간 압연강판(SPH1)이다.

주 시험편인 마멸-부식 시험편은 Table 1과 같은 화학 성분과 기계적 특성을 가진 재료로부터 절취하여 Fig. 1의 (A)와 같이 제작하였으며, 상대시험편인 Disk는 Table 2와 같은 열간 압연강판으로부터 절취하여 Fig. 1의 (B)와 같이 제작하였다.

그리고 부식실험에 사용된 구상흑연주철제의 전기화학적 분극 시험편은 Table 1과 같은 화학 성분과 기계적 특성을 가진 재료로 부터 절취하여 직경 8 mm, 길이 30 mm의 크기로 제작함으로써 유효노출면적을

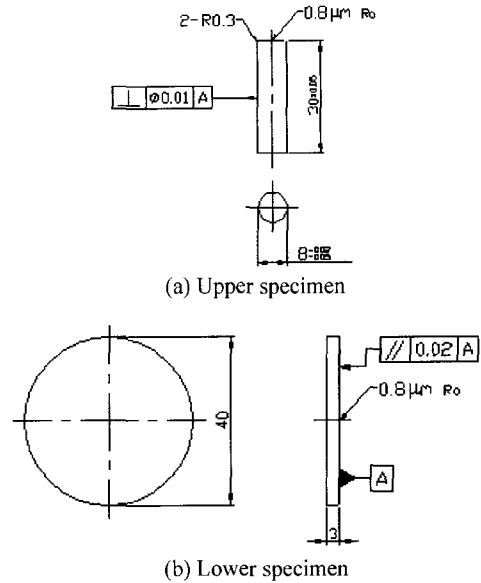


Fig. 1. Configurations and dimensions of upper and lower specimen for wear-corrosion.

0.5 cm²로 하였으며, 시험편에 전선을 연결시킨 후, 유효노출면적 0.5 cm²을 제외한 나머지부분을 불포화 폴리에스테르 수지로 마운팅(mounting)하였다.

2-2. 시험장치 및 실험방법

본 실험에 사용된 마멸-부식 실험장치는 면압이 크

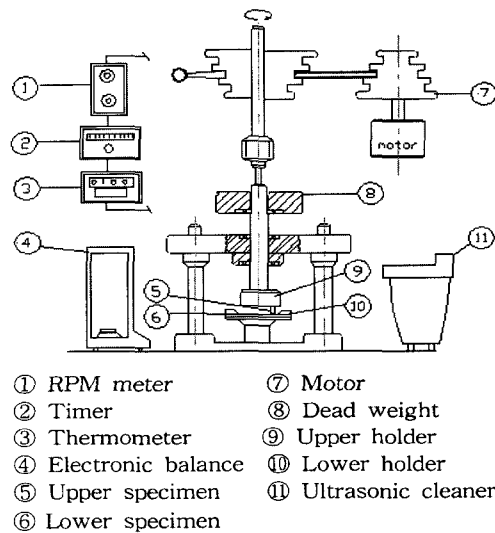


Fig. 2. Schematic diagram of wear-corrosion experimental apparatus.

Table 1. Chemical compositions and mechanical properties of GCD 60

Chemical composition (wt. %)	C	Si	Mn	P	S	Mg
		3.72	2.75	0.34	0.016	0.018
Mechanical Properties	Tensile strength σ_t (MPa)			Elongation ϵ (%)		
	608			8		

Table 2. Chemical compositions and mechanical properties of SPH1

Chemical composition (wt. %)	C	Si	Mn	P	S	Mg
		0.046	0.004	0.215	0.011	0.008
Mechanical properties	Tensile strength σ_t (MPa)			Elongation ϵ (%)		
	421			32		

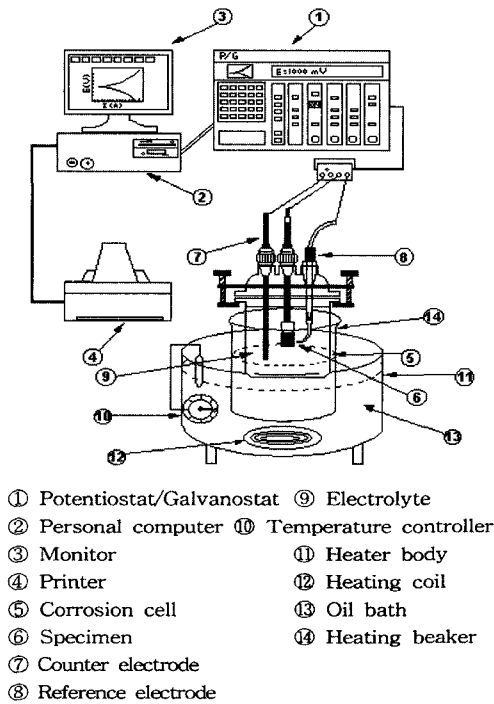


Fig. 3. Schematic diagram of polarization test equipment.

고, 고속에 적합한 pin on disk type 마멸-부식시험기를 제작하였으며, Fig. 2는 마멸-부식시험기의 개략도를 나타낸 것이다.

또한 본 실험에 사용된 전기화학적 분극실험장치는 EG&G 273A의 potentiostat/galvanostat와 PC를 연결하여, M352 corrosion software를 이용하여 분극 특성실험을 실시하였다. 기준전극은 포화칼로멜전극 (saturated calomel electrode, SCE), 보조전극은 고밀도 탄소봉을 사용하였다. 이 분극실험장치의 전체계통도는 Fig. 3과 같다.

마멸-부식실험 및 분극실험의 산성부식환경 조건은 증류수에 황산(H₂SO₄)을 소량 첨가하면서 pH를 변화시켰다. 마멸-부식실험은 주 시험편과 상대 시험편을 성형연삭기로 연마 후 에머리 페이퍼 #1200으로 0.8 μm Ra(중심선평균거칠기)로 연마 후 탈자한 다음 대기 및 산성환경 중에서 마멸-부식시험을 실시하였고, 실험 후 마찰면의 불순물 제거는 초음파세정기로 3분간 초음파세정 후 건조시켜 감도 0.1 mg의 디지털천칭으로 그 중량감소를 측정하였다.

전기화학적 분극시험의 시험편 표면은 #400-#1200

으로 에머리 페이퍼와 산화알루미늄 분말을 사용하여 연마한 후, 아세톤으로 탈지하고, 열풍으로 건조한 다음 산성환경 중에서 실시하였다. 여기서, 부식용액의 온도는 실험실 온도로 유지하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. 미끄럼 속도에 따른 마멸거동

Fig. 4는 미끄럼속도(V)에 따른 마멸량(W)을 마멸율(W_r)로 나타낸 것이다. 여기서, 마멸율은 다음 식(1)로 구하였으며 A는 접촉면적(cm²), P는 접촉하중(kg)이며 L은 미끄럼거리(m)를 표시한다.

$$W_r = \frac{W}{A \times P \times L} \text{ (mg/cm}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{m)} \quad (1)$$

마멸율(W_r)의 극대치를 나타내는 임계속도는 접촉압력이 5 kg/cm²에서는 0.6 m/s, 10 kg/cm²에서는 0.4 m/s, 15 kg/cm²에서는 0.3 m/s 그리고 20 kg/cm²에서는 0.2 m/s로 변화되고 있다. 즉 임계속도는 접촉압력이 높아질수록 저속 측으로 천이하고 있음을 알 수 있다. 이는 접촉압력이 높아질 수록 양극 측간의 실질적 면적이 크게되어 이에 따라 마찰열의 증가가 산화반응속도에 영향을 주기 때문이라고 생각된다[12].

Fig. 5는 마찰에 의해 생성된 마멸분의 양상을 나타낸 것이다. 여기서, Fig. 5의 (a)는 미끄럼속도 0.2 m/s에서 마멸분의 양상이고, Fig. 5의 (b)는 미끄럼속도 1.0 m/s에서 마멸분의 양상이다.

Fig. 5의 (a)는 미끄럼속도 0.2 m/s에서 마멸분은 비교적 입도가 큰 마멸분이고, Fig. 5의 (b)는 미끄럼속도 1.0 m/s에서는 대부분 미세한 마멸분의 밀집도를 보

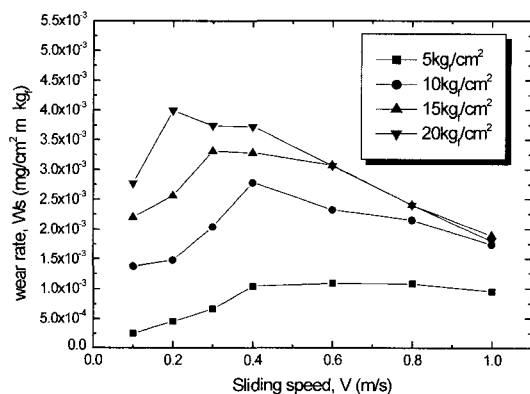
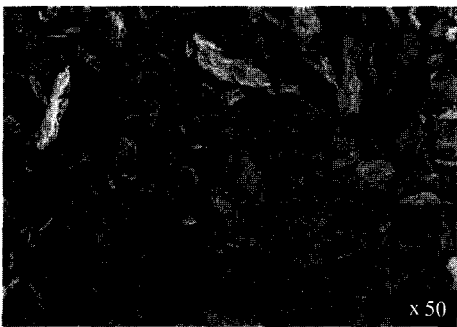


Fig. 4. Effect of sliding on the wear rate.

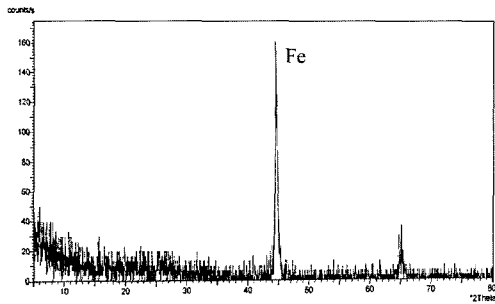


(a) V=0.2 m/s

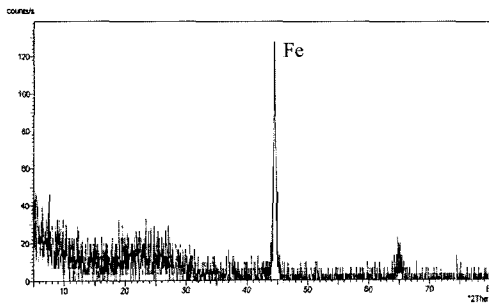


(b) V=1.0 m/s

Fig. 5. Photographs of wear debris (P=20 kg/cm², L=50 m).



(a) V=0.2 m/s



(b) V=1.0 m/s

Fig. 6. X-ray diffraction of wear debris (P=20 kg/cm², L=50 m).

이고 있으므로 미끄럼속도가 빨라질수록 미세하게되는 것으로 추정된다.

Fig. 6은 Fig. 5의 마멸분을 X-ray 회절로 나타낸 것이다. Fig. 6의 (a)는 미끄럼속도가 0.2 m/s로 Fe의 초당 X-ray 강도가 약 170 counts/s 이며, Fig. 6의 (b)는 미끄럼속도가 1.0 m/s로 Fe의 초당 X-ray 강도가 약 130 counts/s로 나타나고 있다. 이는 Fig. 5에서 나타낸바와 같이 미끄럼속도가 상대적으로 빠르면 마멸분의 파괴정도가 심하며, X-ray 강도가 낮게 나타나는 것을 알 수 있다.

3-2. 미끄럼 거리에 따른 마멸거동

Fig. 7은 대기 중에서 미끄럼속도를 0.4 m/s로 하고, 접촉압력과 미끄럼거리를 단계적으로 변화시켰을 때 마멸량을 나타낸 것이다. 마멸량은 접촉압력에 의해 20 kg/cm² > 15 kg/cm² > 10 kg/cm² > 5 kg/cm² 순으로 높게 나타나고 있다. 접촉압력이 비교적 적은 5 kg/cm² 및 10 kg/cm²에서는 마멸량이 비교적 완만하게 증가되지만, 접촉압력이 큰 15 kg/cm² 및 20 kg/cm²에서는 마멸량이 급격히 상승하고 있다. 이와 같이 접촉하중 15 kg/cm² 이하에서는 Fe의 산화물이나 흑연이 어느 정도 윤활작용을 하지만, 접촉하중 약 15 kg/cm² 이상인 경우에는 Fe의 산화물이나 흑연이 윤활작용을 하지 못하고 접촉면의 돌기부가 응착 및 전단에 의한 응착 마멸이 일어나기 때문이라 사료된다[13].

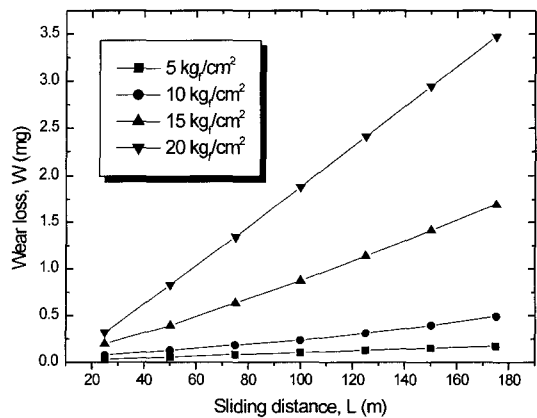


Fig. 7. Wear loss vs. sliding distance under various load in atmosphere.

3-3. 산성 수용액 중에서 마멸부식 거동

Fig. 8은 접촉압력 20 kg/cm², 미끄럼속도를 0.4 m/

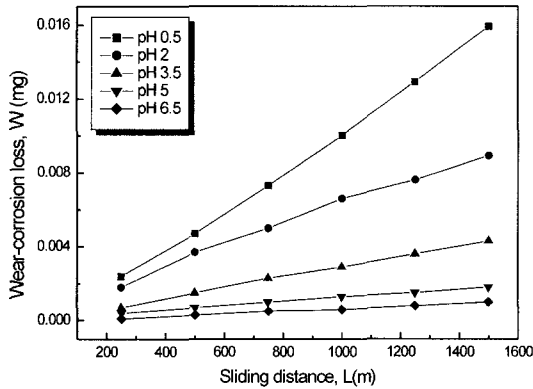


Fig. 8. Wear-corrosion loss vs. sliding distance in various pH value under $P=20 \text{ kg/cm}^2$ and $V=0.4 \text{ m/s}$.

로 일정하게 하고, pH 0.5~pH 6.5까지 단계적으로 변화시킨 산성용액 중에서의 마멸-부식량을 나타낸 것이다.

마멸-부식량은 pH 0.5 > pH 2 > pH 3.5 > pH 5 > pH 6.5 순으로 높게 나타나고 있다. 환경이 중성인 pH 5 및 pH 6.5에서 미끄럼거리의 증가에 따른 마멸-부식량의 증가는 둔화되지만, 환경이 강산화 될수록 미끄럼거리의 증가에 따른 마멸-부식량은 급격히 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이와 같이 강산성으로 갈수록 마멸-부식량이 훨씬 크게 나타나는 이유는 전기화학적 부식과 기계적인 마찰의 상승작용에 의한 것으로 추정된다.

3-4. 산성 수용액 중에서 부식거동

Fig. 9는 산성환경 수용액 중에서 구상흑연주철의

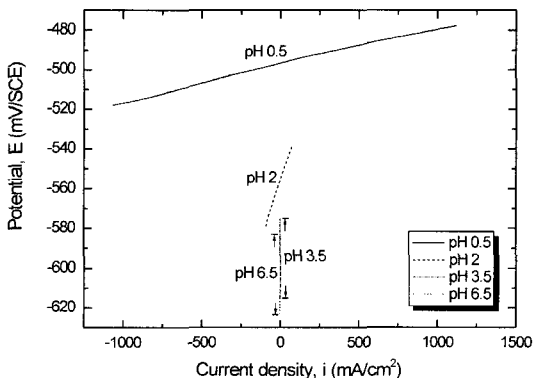


Fig. 9. Linear polarization curves of ductile cast iron in various pH values.

Linear 분극곡선을 나타낸 것이다.

구상흑연주철의 개로전위는 pH 0.5 > pH 2 > pH 3.5 > pH 6.5의 순으로 귀전위화되는 경향을 나타내고 있다. 즉, 약산성 환경으로부터 강산성 환경이 될수록

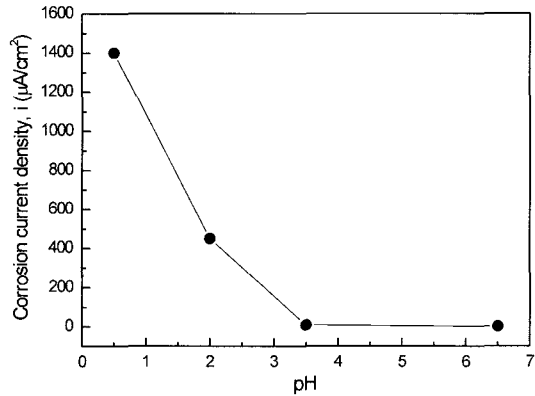
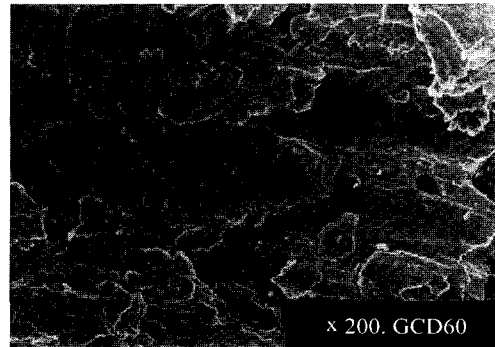
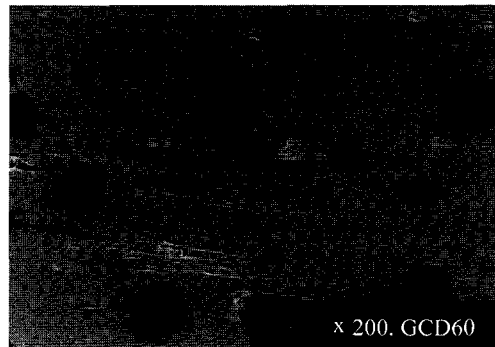


Fig. 10. Corrosion current density of ductile cast iron under open circuit potential vs. pH values.



(a) Atmosphere



(b) pH 0.5 solution

Fig. 11. Relation between rubbed surface GCD60 in the atmosphere and pH 0.5 solution by SEM.

구상흑연주철의 개로전위는 귀전위화된다. 또한 인가 전위에 따른 약산성 환경으로부터 강산성 환경이 될수록 구상흑연주철의 부식전류밀도 변화는 민감하게 나타나는 경향임을 알 수 있다.

Fig. 10은 산성환경 수용액 중에서 구상흑연주철에 대한 개로전위하의 부식전류밀도를 정리하여 나타낸 것이다.

pH가 낮아지면서 약산성 환경으로부터 강산성 환경이 될수록 개로전위 하에서 구상흑연주철의 부식전류 밀도는 급격히 증가하는 경향을 보이고 있다. 이와 같이 수용액의 pH가 낮아지면서 산성화될수록 부식전류 밀도가 급격히 증가하는 이유는 구상흑연주철이 산성 환경 중에서 수소발생형부식이 일어나기 때문인 것으로 생각된다[14].

3-5. 마멸 부식의 표면 양상

Fig. 11은 미끄럼속도를 0.4 m/s로 하고 미끄럼거리를 50 m, 접촉하중이 20 kg/cm²일 때, 대기 중에서 GCD60계 마멸 표면과 pH 0.5인 강산성 용액중에서 마멸-부식 표면을 비교하여 나타낸 것이다.

대기 중에서 마멸표면은 마멸분과 흑연의 연마작용으로 표면이 거칠게 나타나고 있다. 그러나 pH 0.5인 강산성 용액중에서 마멸-부식 표면은 윤활된 매끄러운 구상흑연의 단면이 부분적으로 나타나지만, 국부적으로 부식공(corrosion pit)이 형성되어 있으며 이 부식공은 선택부식(selective attack)인 흑연화부식(graphitic corrosion)에 의한 것으로 사료된다[15].

4. 결 론

본 연구에서 산성환경 중에서 구상흑연주철의 마멸-부식거동을 연구하기 위하여, 마멸율, 마멸-부식 및 부식거동에 대해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 마멸율의 입계속도는 접촉압력이 높아질수록 저

속으로 천이된다.

(2) 수용액 중에서 마멸-부식량은 pH가 낮아질수록 증가한다.

(3) 강산성화 환경이 될수록 개로전위는 귀전위화되고 부식전류밀도는 증가한다.

참고문헌

1. 김수영, 강춘식, 홍중휘, 나향용, "주철공학," 보성문화사, pp. 256-258, 1996.
2. 조웅식, "금형설계기술," 기전연구사, p. 524, 2001.
3. 設備配管研究會, "設備配管の腐蝕と對策," 理工評論出版, p. 65, 1986.
4. 前?書(1), p. 256
5. 伊藤伍郎, "日本機械工學全書 6-腐蝕と防蝕," 日本コロナ社, pp. 299-304, 1982.
6. 前田泰昭, 竹中規訓, "地球規模での酸性雨現狀と材料劣化," 日本材料と環境, Vol. 40, No. 9, pp. 619-629, 1995.
7. 前?書(5), pp. 301-304.
8. Denny A. Jones, "Principles and prevention of corrosion," Macmillan publishing company, pp. 398-401, 1991.
9. 임우조, 정기철, "공조설비의 부식과 방지," 태훈출판사, pp. 1-5, 2002.
10. A. Thruvengadam, "Erosion, Wear, and Interfaces with Corrosion," American society for testing and materials, pp. 5-13, 1982
11. 임우조, 이진열, "베어링 합금재에 대한 캐비테이션 침식거동에 미치는 윤활유 환경의 영향," 한국윤활학회지, 제9권 제1호, pp55-61, 1993.
12. 임우조, 이진열, 윤활공학, 형설출판사, p. 40, 1986.
13. R. B. Waterhouse, "Fretting corrosion," pp. 19-34., 1975.
14. K. R. Trethewey and J. Chamberlain, "Corrosion for Science and Engineering," 2nd edition, Longman Sci. & Tech. pp. 106-110, 1995
15. 임우조, 인현만, 이진열, "부식과 방지," 원창출판사, p. 315, 1994.