

# 산성환경 중에서 구상흑연주철재의 마멸-부식거동에 관한 연구

임우조 · °박동기\* · 윤병두\*\*

부경대학교 기계공학부

\*부산디지털정보기능대학 컴퓨터응용금형과

\*\*부경대학교 기계공학과 대학원

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

Uh Joh Lim, Dong Gi Park\*, Byoung Du Yun\*\*

School of Mechanical Engineering, Pukyong University

\* Department of Die & Mold Technology, Pusan Polytechnic College

\*\* Graduate School, Pukyong University

Abstract - This paper was studied on the wear-corrosion behavior of ductile cast iron in the acidic environment. In the dry atmosphere and variety of pH solution, wear-corrosion characteristics and friction coefficient 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 value. The main results are as following : In the dry atmosphere, boundary friction appears below nearly 5 kg<sub>f</sub> of contact load, and it is considered that solid friction occurs over nearly 5 kg<sub>f</sub> of contact load. As pH value becomes low, wear-corrosion loss in the aqueous solution increases. As the corrosion environment is acidified, corrosion potential of GCD 60 becomes noble, polarization resistance becomes low, and corrosion current density increases.

Key words : Ductile cast iron, Wear corrosion, Wear loss, Polarization resistance, 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. 따라서 구상흑연주철(Ductile Cast Iron)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 편치 및 다이(die)의 재료 등으로 폭 넓게 사용되고 있다[2-3]. 그러나 구상흑연주철은 제조조건에 따라 강도의 변화가 다양하여 신뢰성이 낮고 가공성 및 열처리에도 비교적 안정적이지 못한 것으로 알려져 있다[4]. 한편 기계부품 및

공구의 사용목적에 합리적으로 구상흑연주철을 사용하고자 주철성분에 Mg, Ce, Ca등을 첨가하여 흑연을 구상화하는 재료설계가 폭넓게 검토되고 있다[5].

금속은 공기 중에서 표면은 깨끗하게 빛나고 있어도 산소나 수분의 흡착층 또는 화합물층으로 되어 있어서 부식으로부터 절대로 완전한 청정표면은 아니다. 마찰에 의해 금속 표면에 마멸이 일어남으로써 새로운 표면이 나타나면 대기 중의 산소로 인해  $10^{-6}$ 초라는 짧은 시간에 금속표면에 산화막이 생성되고,  $10^{-6}$  mmHg라는 진공 중에서도 깨끗한 표면은 1초 정도밖에 유지할 수 없다. 금속 표면에 가스가 흡착되면 그로 인하여 0.1~0.2 V 정도의 전위차에 의해 전기이중층이 생기고, 이 층이 생기면 일반적으로 수분의 이온이 흡착되기 쉬워서 부식을 일으킨다[6].

그리고 전반적인 산업발전 및 소득증가에 따라 석탄, 석유 및 가스등의 화석에너지 소비량이 급격히 증가되고 있다. 이러한 화석에너지의 소비량이 증가됨에 따라 유험화합물인  $SO_2$ ,  $SO_3$  및  $H_2S$ , 질소화합물인  $NO$ 와  $NH_3$ , 산화물인  $CO$  그리고 염화물인  $HCl$ 과  $Cl_2$  등의 대기오염물질 배출이 증대됨으로써 환경오염을 가속시키고 있다[7-8]. 이들 대기오염물질 중에서  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $CO$  및 THC 등은 결로현상이나 대기 중의 수분이나 물이 혼입되면 산성화되며, 또한  $HCl$  및  $Cl_2$  등도 수분이나 물이 혼입되면 일부는 가수분해에 의해 산성화된다[9-10]. 이러한 산성환경 중에서 각종 금속의 부식은 활성화된다[11].

따라서 본 연구에서는 구상흑연주철재를 대기 및 여러 가지 산성환경 중에서 구상흑연주철재의 마멸-부식거동에 관한 연구를 하기 위하여, 마멸-부식실험 및 전기화학적 분극실험을 실시하였다. 이들 실험결과를 토대로 하여, 대기 중에서 구상흑연주철재의

마찰계수 및 마멸량에 대해 고찰·분석하였다. 또한 전기화학적 부식거동에 대해 규명함으로써 구상흑연주철을 사용하는데 있어서 기계 및 금형 부재의 마멸-부식의 기초설계자료로 기여하고자 한다.

## 2. 시험재료 및 실험방법

### 2-1 시험 재료 및 시험편

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

주 시험편인 마멸-부식 시험편은 Table 1과 같은 화학적 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 구상흑연주철재의 전기화학적 분극 시험편은 Table 1과 같

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	0.041
Mechanical Properties	Tensile Strength (MPa)		Elongation (%)		Brinell Hardness	
	608		8		212	

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	0.009
Mechanical Properties	Tensile Strength (MPa)			Elongation (%)		
	421			32		

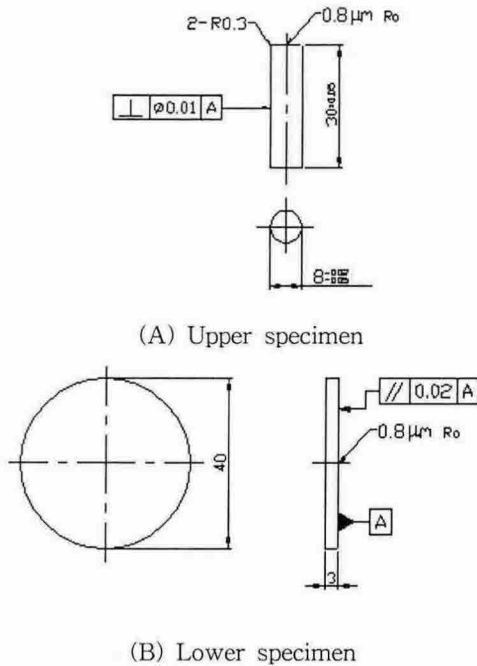


Fig. 1 Configuration and dimension of upper and lower specimen for wear-corrosion

은 화학적 성분과 기계적 특성을 가진 재료로 부터 절취하여 직경 8 mm, 길이 30 mm의 크기로 제작함으로써 유효노출면적을  $0.5 \text{ cm}^2$ 로 하였으며, 시험편에 전선을 연결시킨 후, 불포화 폴리에스테르 수지로 마운팅(mounting)하였다.

## 2-2 시험장치 및 실험방법

본 실험에 사용된 마멸-부식 실험장치는 면압이 크고, 고속에 적합한 pin on disk type 마멸-부식시험기를 제작하였으며, Fig 2는 마멸-부식시험기의 개략도를 나타낸 것이다.

또한 산성환경 중에서 구상흑연주철의 부식특성을 연구하기 위하여, 다른 부식·방식 평가방법보다 실험시간이 짧게 되고, 비파괴적으로 실시할 수 있기 때문에, 부식 및 방식 평가방법으로 많이 이용되고 있는 전기화학적 분극시험을 실시하였다. 본 실험에 사용된 전기화학적 분극시험장치로는 EG&G의 273

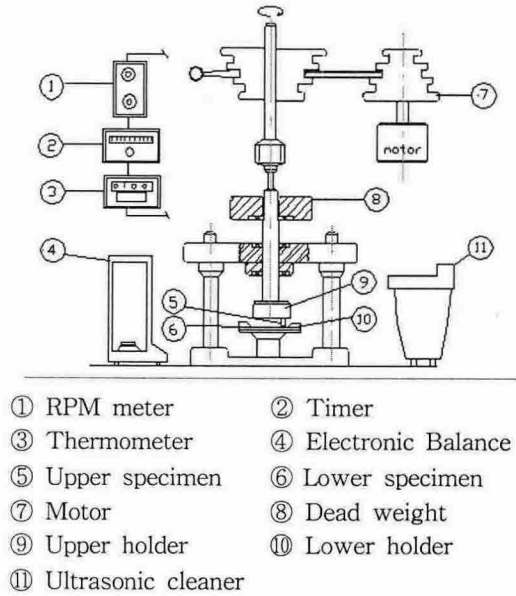
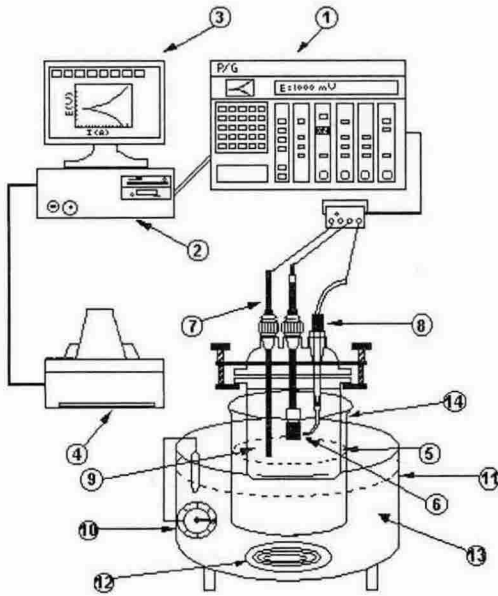


Fig. 2 Schematic diagram of wear-corrosion experimental apparatus

potentiostat/galvanostat와 PC를 연결하여, M352 corrosion software를 이용하여 분극 특성실험을 실시하였다. 기준전극은 포화칼로멜전극(saturated calomel electrode, SEC), 보조전극은 고밀도 탄소봉을 사용하였다. 이 분극실험장치의 전체계통도는 Fig. 3과 같다.

마멸-부식실험은 주 시험편과 상대 시험편을 성형연삭기로 연마 후 에머리 페이퍼 #1200으로  $0.8 \mu\text{m Ra}$ 로 연마 후 탈자한 다음 대기 및 산성환경 중에서 마멸-부식시험을 실시하였고, 실험 후 마찰면의 불순물 제거는 초음파세정기로 3분간 초음파세정 후 건조시켜 감도  $0.1 \text{ mg}$ 의 디지털천칭으로 그 중량감소를 측정하였다.

전기화학적 분극시험의 시험편 표면은 #400~#1200으로 에머리 페이퍼와 산화알루미늄 분말을 사용하여 연마한 후, 아세톤으로 탈지하고, 열풍으로 건조한 다음 산성환경 중에서 실시하였다. 여기서, 부식용액의 온도는 실험실 온도로 유지하였다.



- ① Potentiostat/Galvanostat    ⑨ Electrolyte
- ② Personal computer    ⑩ Temperature controller
- ③ Monitor    ⑪ Heater body
- ④ Printer    ⑫ Heating coil
- ⑤ Corrosion cell    ⑬ Oil bath
- ⑥ Specimen    ⑭ Heating beaker
- ⑦ Counter electrode    ⑧ Reference electrode

Fig. 3 Schematic diagram of polarization test equipment

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3-1 대기 중에서 접촉하중 변화에 따른 마찰계수

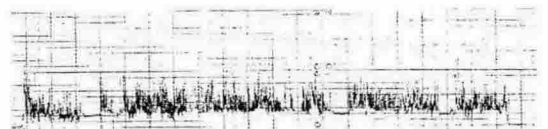
Fig 4는 대기 중에서 미끄럼속도(V)를 0.4 m/sec로 하고 미끄럼거리(L)는 50 m일 경우, 접촉하중(P)를 2.5 kg<sub>f</sub>, 5 kg<sub>f</sub> 및 7.5 kg<sub>f</sub>로 단계적으로 변화시켰을 때 마찰계수(μ)를 나타낸 것이고, 마찰계수 (μ)는 식 (1)에 의해 계산하였다.

$$\mu = \frac{F \cdot R}{P \cdot r} \dots\dots\dots(1)$$

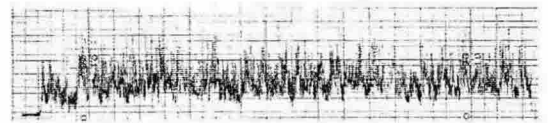
여기서, μ = 마찰계수, P=접촉하중(kg<sub>f</sub>)  
R = 시험편 중심거리(cm)

F= 마찰력 검출기 하중(kg<sub>f</sub>)  
r=시험편 반경(cm)

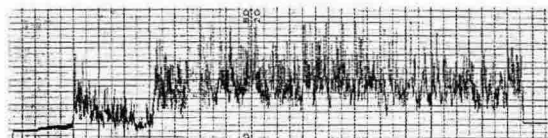
Fig. 4의 (a)는 접촉하중(P)가 2.5 kg<sub>f</sub>에서 마찰력 검출기의 하중(F)는 0.5 kg<sub>f</sub>이며 시간의 변화에 따라 마찰력 검출기 하중 변화는 약간 안정하게 일어나고, 마찰계수(μ)는 0.25를 나타내고 있다. 또 Fig. 4의 (b)는 접촉하중(P)가 5 kg<sub>f</sub>에서 마찰력 검출기의 하중(F)는 0.7 kg<sub>f</sub>이고 마찰력 검출기 하중 변화는 Fig. 4의 (a)보다 조금 심하게 나타나며 마찰계수는 0.35이다. 또한 Fig. 4의 (c)는 접촉하중(P)가 7.5 kg<sub>f</sub>에서 마찰력 검출기 하중 변화는 상대적으로 불규칙적이고 불안정하게 나타나며 마찰계수는 0.5이다. 즉, 마찰계수의 크기는 P=7.5 kg<sub>f</sub> > P=5 kg<sub>f</sub> > P=2.5 kg<sub>f</sub> 순으로 나타나고 있으므로 접촉하중이 무거울수록 마찰계수가 크게 된다. 따라서 접촉하중 2.5 kg<sub>f</sub> 및 5 kg<sub>f</sub> 하에서 마찰계수(μ)가 0.25 및 0.35 이므로 경계마찰(boundary friction)이고, 접촉하중 7.5 kg<sub>f</sub> 하에서 마찰계수(μ)가 0.5 이므로 고체마찰(solid friction)이라 판단된다[12].



(a) P = 2.5 kg<sub>f</sub>



(b) P = 5 kg<sub>f</sub>



(c) P = 7.5 kg<sub>f</sub>

Fig. 4 Friction coefficient in the dry friction

그리고 초기마멸의 초기 마찰계수는 급상승하나 안정화 단계는 나타나지 않고 불안정한 마찰계수가 유지되는 양상을 나타내고 있다. 이러한 양상이 나타나는 이유는 미끄럼 마멸에서 초기의 마멸은 가스막층과 산화피막 층이 파괴되기 때문에 초기 마찰계수는 급상승하고, 안정화 단계는 나타나지 않고 불안정한 마찰계수가 유지되는 것은 마분이 계속하여 생성되기 때문인 것으로 사료된다 [13].

### 3-2 대기 중에서 미끄럼 거리에 따른 마멸거동

Fig. 5는 대기 중에서 미끄럼속도(V)를 0.4 m/sec로 하고, 접촉압력(P)과 미끄럼거리(L)를 단계적으로 변화시켰을 때 마멸량(W)을 나타낸 것이다.

마멸량은  $15 \text{ kg}_f/\text{cm}^2 > 10 \text{ kg}_f/\text{cm}^2 > 5 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$  순으로 나타나고 있다. 접촉압력(P)가 비교적 적은  $5 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$  및  $10 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ 에서는 마멸량이 비교적 완만하게 증가되는 반면, 접촉압력(P)이 큰  $15 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ 에서는 마멸량이 급격히 상승하는 경향이다. 이와 같은 경향이 나타나는 이유는 이미 Fig. 4로부터 고찰된 바와 같이 접촉하중 약  $5 \text{ kg}_f$

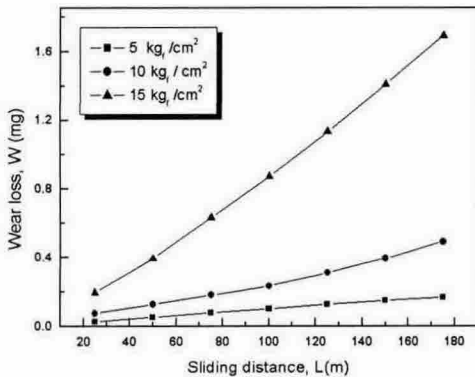


Fig. 5 Wear loss vs. sliding distance under various load in air

( $10 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ )이하에서 경계마찰로 Fe의 산화물이나 흑연이 윤활작용을 어느 정도 하지만, 접촉하중 약  $5 \text{ kg}_f$  ( $10 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ )이상의 접촉압력이 높은 경우에는 고체마찰로서 Fe의 산화물이나 흑연이 윤활작용을 하지 못하고 접촉면의 돌기부가 응착 및 전단에 의한 응착마멸이 일어나기 때문이라 추정된다[14].

### 3-3 산성 수용액 중에서 마멸부식 특성

Fig. 6은 접촉압력(P)가  $15 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ , 미끄럼속도(V)가 0.4 m/sec로 일정하게 하고 부식용액을 pH 0.5 ~ pH 6.5까지 단계적으로 변화시켰을 때 마멸량을 나타낸 것이다.

마멸량(W)은  $\text{pH } 0.5 > \text{pH } 2 > \text{pH } 3.5 > \text{pH } 5 > \text{pH } 6.5$  순으로 나타나고 있다. 환경이 중성인 pH 5 및 pH 6.5에서 미끄럼거리의 증가에 따른 마멸량의 증가는 둔화되지만, 환경이 강산성화 될수록 미끄럼거리의 증가에 따른 마멸량은 급격히 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이와 같이 강산성으로 갈수록 마멸량이 훨씬 크게 나타나는 이유는 부식에 의한 표면상태의 변화와 마찰이라는 기계적 파괴의 상승작용에 의한 것으로 추정된다.

특히, 산성용액 중에서 마멸-부식량은 Fig. 5의 대기 중에서 마멸량보다 억제되고 있으

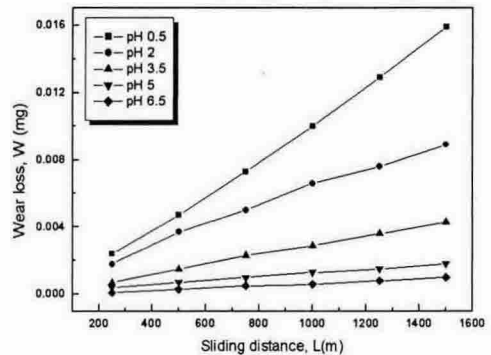


Fig. 6 Wear loss vs. sliding distance in various pH value( $P=15 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ )

며, 이와 같은 이유는 Fig. 5의 건조대기 중  
에서 접촉압력 15 kg/cm<sup>2</sup>하에서는 고체마찰  
이 일어나지만 Fig. 6의 강산성환경 중에서는  
액체마찰이 일어나기 때문인 것으로 판단  
된다.

### 3-4 산성 수용액 중에서 Linear분극거동

Fig. 7은 산성환경 수용액 중에서 구상흑  
연주철의 Linear분극곡선을 나타낸 것이다.

구상흑연주철의 부식전위는 pH 0.5 > pH  
2 > pH 3.5의 순으로 귀전위화되고 있다.  
즉, 약산성 환경으로부터 강산성 환경이 될  
수록 구상흑연주철의 전위는 귀전위화된다.  
또한 인가전위에 따른 약산성 환경으로부터  
강산성 환경이 될수록 구상흑연주철의 부식  
전류밀도 변화는 민감하게 나타나는 경향임  
을 알 수 있다.

Fig. 8은 산성환경 수용액 중에서 구상흑  
연주철에 대한 개로전위하의 부식전류밀도를  
정리하여 나타낸 것이다.

약산성 환경으로부터 강산성 환경이 될수  
록 개로전위 하에서 구상흑연주철의 부식전류  
밀도는 급격히 증가하는 경향을 보이고 있다.

이와 같은 Fig. 7 및 Fig. 8에서 보인 바와  
같이 약산성 환경으로부터 강산성 환경이 될  
수록 구상흑연주철의 부식전류밀도가 급격히  
증가하는 경향을 나타내는 원인은 Fig. 9의  
pH 환경에 따른 구상흑연주철의 분극저항으  
로부터 다음과 같은 식 (2)로부터 규명될  
수 있다[15].

부식은 전도성의 금속과 부식용액의 폐회로  
가 이루어질 때에 발생하며, 그 회로에 흐르  
는 부식전류는 분극된 양극과 음극의 전위를  
E<sub>A</sub>, E<sub>C</sub>, 금속의 회로저항을 R<sub>M</sub>, 부식용액의  
분극저항을 R<sub>p</sub>이라 하면 부식전류밀도 i는  
식 (2)로 나타낼 수 있다.

$$i = (E_C - E_A)/(R_p + R_M) \quad \text{----- (2)}$$

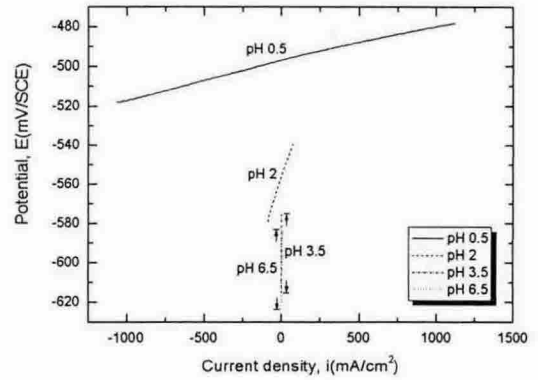


Fig. 7 Linear polarization curves of ductile cast iron in various pH value

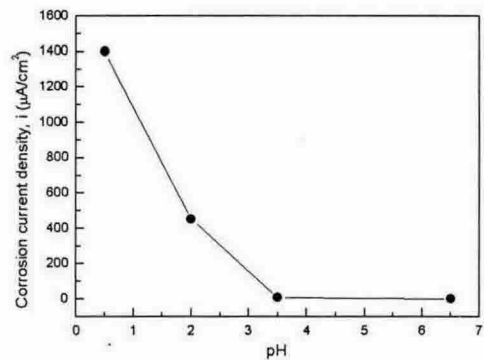


Fig. 8 Corrosion current density of ductile cast iron under open circuit potential vs. pH value

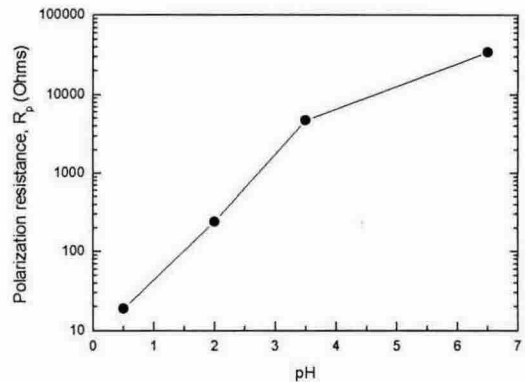


Fig. 9 Polarization resistance of ductile cast iron vs. pH solution

여기서, 일반적으로  $R_p \gg R_M$  이므로 부식 전류밀도  $i$ 는 부식용액의 분극저항  $R_p$ 에 반비례한다. 그러므로 Fig. 9의 pH값이 작아지면서 강산성화 될수록 분극저항은 급격히 낮아짐으로써 식(2)로 부터 구상흑연주철의 부식전류밀도는 Fig. 7 및 Fig. 8과 같이 급격히 증가하게 된다.

#### 4. 결론

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

- (1) 건조대기 중에서, 접촉하중 약 5 kgf 이하에서는 경계마찰이 일어나며, 접촉하중 약 5 kgf 이상에서는 고체마찰이 일어날 것으로 판단된다.
- (2) 수용액 중에서 마멸-부식량은 pH가 낮을수록 증가한다.
- (3) 강산성화 환경이 될수록 부식전위는 귀전위화되고 분극저항은 낮아지면서 부식전류밀도는 증가한다.

#### 참고문헌

1. 김수영, 강춘식, 홍종희, 나향용, "주철공학", 보성문화사, pp. 256~258, 1996.
2. 조용식, "금형설계기술", 기전연구소, 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. 前掲書(1), p. 276
5. 前掲書(1), p. 256
6. 임우조, 이진열, "부식과 방식", 원창출판사, pp. 17~18, 1994.
7. 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.

8. 前掲書(6), pp. 301~304.
9. 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.
10. Denny A. Jones, "Principles and prevention of corrosion", Macmillan publishing company, pp. 398~401, 1991.
11. 임우조, 정기철, "공조설비의 부식과 방식", 태훈출판사, pp. 1~5, 2002.
12. 전대희, "윤활과 윤활제 관리", 해사도서출판사, pp. 15~16, 1980.
13. 임우조, 이진열, 윤활공학, 형설출판사, p. 42, 1986.
14. 前掲書(13), p. 43.
15. 前掲書(7), pp. 89~93.