

구상흑연주철재의 마멸-부식특성에 미치는 pH의 영향

임우조 · 박동기*†

부경대학교 기계공학부

*부산디지털정보기능대학 컴퓨터응용금형과

The Effect on the Wear-Corrosion Behavior of Ductile Cast Iron in the Various pH Environments

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 various pH environments. In the variety of pH solutions, corrosion and wear-corrosion loss of GCD 600 were investigated. Also, the anodic polarization test of GCD 600 using potentiostat/galvanostat was carried out. And rubbed surface of GCD 600 using scanning electron micrographs after immersion and wear-corrosion test was examined in the environment of various pH values. The main results are as following : In alkali zone, the wear-corrosion loss of GCD 600 increases, but corrosion loss decreases. The unevenness and crack of wear-corrosion surface in neutral zone becomes duller than that in alkali zone. As the corrosive environment is acidified, wear-corrosion behavior of GCD 600 with passing immersion time becomes sensitive.

Key words – ductile cast iron, immersion corrosion, wear-corrosion loss, rubbed surface, anodic polarization, graphitic corrosion.

1. 서 론

자동차 산업의 발전으로 이형 대물(異形 大物)성형 금형에 의한 부품가공이 활발해지고 있다. 이런 제품은 대부분 불규칙 형상으로 드로잉(Drawing)변형과 장출변형이 공존하는 복합성형가공으로 면압을 받는 부위에는 강인주철(GC300) 그리고 더욱 큰 면압을 받는 경우 또는 형 수명을 중시 할 때에는 구상흑연주철(Ductile Cast Iron, GCD 600)을 사용하고 있다. 구상흑연주철은 주철에 Mg, Ce 및 Ca를 첨가하여 흑연을 구상화한 것으로 내마모성, 내식성, 절삭성 및 내열성이 우수하여 천연가스, 화학약품 그리고 물을 수송하기 위한 강관, 동력전달용 각종 기계부품 및 프레스 금형 성형용 재료로 폭넓게 사용 중인 것으로 알려져 있다[1-2].

그러나 산업의 발전으로 화석에너지 소비량이 급격히 증가되고, 이로 인해 발생되는 이산화유황 또는 부식성 염으로 대기는 점점 오염되고 있다[3-4].

이들 대기오염 물질 중에서 SO_2 , SO_3 및 H_2S , 산화물인 CO 등의 대기오염물질 배출이 증대됨으로써 대기부식을 가속시키고 있다[5-6]. 이들 대기오염물질 중에서 SO_2 , SO_3 , CO 및 THC 등은 결로 현상이나 대기 중의 수분이나 물이 혼입되면 산성화된다[7]. 이러한 산성환경 중에서 노출된 각종 금속의 부식은 더욱 활성화한다[8]. 그러므로 환경 중에서 구상흑연주철의 마멸-부식거동에 관한 연구가 필요하지만, 이에 관한 연구는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 구상흑연주철의 마멸-부식특성에 미치는 pH의 영향에 대한 연구를 하기 위하여, 마멸-부식실험 및 전기화학적 분극실험을 실시하였다. 이들 실험결과를 토대로 하여, 침지 부식에 따른 구상흑연주철의 마멸-부식거동, 분극거동, 부식 및 마멸-부식

*주저자 · 책임 저자 : pdkbg@mail.kopo.or.kr

Table 1. Chemical compositions and mechanical properties of GCD 600

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 σ_t (MPa)			Elongation ϵ (%)		
	608			8		

Table 2. Chemical compositions and mechanical properties of SHP 1

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 σ_t (MPa)			Elongation ϵ (%)		
	421			32		

의 표면 양상 그리고 침지 부식시간변화에 따른 마멸-부식특성에 미치는 pH의 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 시험재료 및 실험방법

2-1. 시험재료 및 시험편

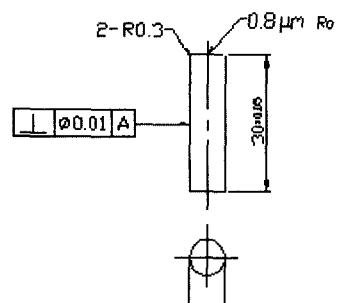
본 실험에 사용된 pin on disk type의 주 시험편인 펀 재료는 Table 1과 같은 화학성 분과 기계적 특성을 가진 구상흑연주철(GCD600)이고, 상대 시험편인 디스크는 Table 2와 같은 열간 압연강판(SHP 1)이다.

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

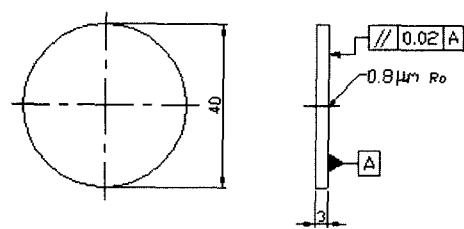
2-2. 시험장치 및 실험방법

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

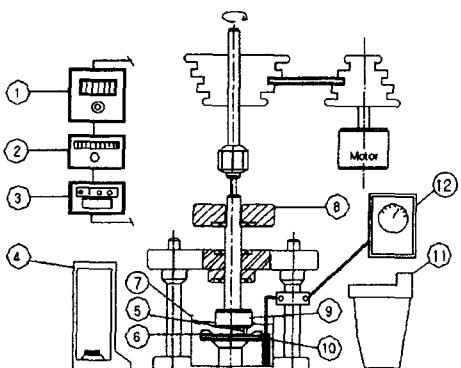
또한 본 실험에 사용된 전기화학적 분극실험장치로는 EG&G 273A의 potentiostat/galvanostat와 PC를 연결하여, M352 corrosion software를 이용하여 분극특성실험을 실시하였다. 기준전극은 포화카로멜전극 (saturated calomel electrode, SCE), 보조전극은 고밀도 탄소봉을 사용하였다.



(a) Upper specimen



(b) Lower specimen

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

- | | |
|----------------------|--------------------------|
| ① Inverter | ⑦ Corrosion cell |
| ② Timer | ⑧ Dead weight |
| ③ Thermometer | ⑨ Upper holder |
| ④ Electronic balance | ⑩ Lower holder |
| ⑤ Upper specimen | ⑪ Ultrasonic cleaner |
| ⑥ Lower specimen | ⑫ Temperature controller |

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

침지 부식실험 및 마멸-부식실험의 부식 환경은 중류수에 황산(H_2SO_4) 및 수산화나트륨(NaOH)을 소량 첨가하여 pH를 산성에서 알カリ성으로 변화시켰다. 주 시험편과 상대 시험편 가공은 성형연삭기로 연마 후

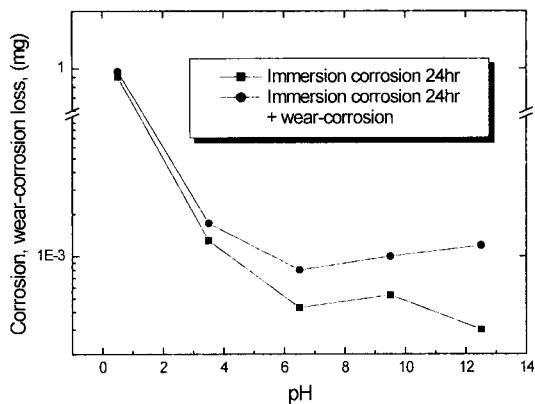


Fig. 3. Corrosion and wear-corrosion weight loss of GCD 600 after immersion corrosion at 24 hours in the various pH solution.

에머리 페이퍼 #1200으로 $0.8 \mu\text{m}$ Ra(중심선 평균거칠기)로 연마 후 탈자하였다. 침지 부식실험은 pH 변화와 부식 시간을 24시간 및 48시간으로 하고, 부식면의 불순물 제거는 초음파 세정기로 3분간 초음파 세정 후 열풍 건조하였다. 또한 부식감량과 마멸량은 감도 0.1 mg 디지털 저울을 사용하였고, 마멸면은 SEM으로 관찰하였다. 마멸-부식실험은 24시간 및 48시간 침지 부식한 시험편을 초음파 세정 및 열풍 건조를 3분한 후 실시하였다. 여기서, 마멸-부식 실험조건은 미끄럼속도가 0.4 m/s , 접촉압력이 20 kgf/cm^2 그리고 미끄럼거리 를 250 m 로 하였고, 부식 용액의 온도는 실험실 온도로 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. 침지 부식 후 마멸-부식 거동

Fig. 3은 여러 가지 pH 환경 중에서 24시간 침지 부식 후의 부식량과 마멸-부식량을 나타낸 것이다.

부식량은 산성영역 > 중성영역 > 알카리영역의 순으로 높게 나타나고 있다. 산성영역에서는 pH가 낮아짐에 따라 부식량은 급격하게 증가 하지만, 중성영역에서 는 비교적 안정적이며, 알카리 영역에서는 pH가 높아짐에 따라 부식량은 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 경향을 나타내는 이유는 산성영역에서는 수소발생형 부식으로 인해 부식이 활성화하고, 알카리 영역에서는 수산화물의 용해도가 감소되기 때문인 것으로 사료된다[9].

마멸-부식량은 산성영역 > 알카리영역 > 중성영역의

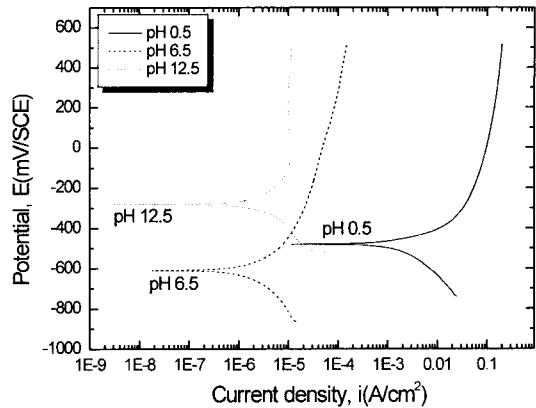


Fig. 4. Anodic polarization curves of GCD 600 in the various pH solution.

순으로 높게 나타나고 있다. 24시간 침지 부식에 의하면 부식량은 일카리영역인 pH 12.5에서 가장 억제되지만, 24시간 침지 부식 후 마멸-부식량은 오히려 중성영역에서보다 알카리영역에서 더 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 경향을 나타내는 이유는 알카리 도가 높아지면 흑연부식에 의한 표면의 표질과 균열이 용착과 전단에 의한 용착마멸 때문인 것으로 추정된다 [10].

3-2. 전기화학적 부식 거동

Fig. 4는 강산성인 pH 0.5, 중성인 pH 6.5 및 알카리성인 pH 12.5인 수용액 중에서 구상흑연주철의 양극분극거동을 나타낸 것이다.

양극전위가 상승하면서 부식전류밀도는 $\text{pH } 0.5 > \text{pH } 6.5 > \text{pH } 12.5$ 의 순으로 높게 나타나고 있다. 이와 같이 부식환경의 pH 변화에 따른 전기화학적 부식 거동은 Fig. 3의 침지 부식거동과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

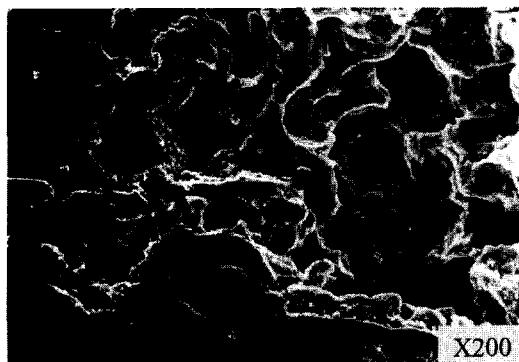
3-3. 부식 후와 마멸-부식 후 표면 양상

Fig. 5는 강산성인 pH 0.5 수용액 중에서 24시간 침지 부식 후의 표면과 24시간 침지 후 마멸-부식 실험한 표면을 나타낸 것이다. 여기서, Fig. 5의 (a)는 24시간 침지 부식 후의 표면이고, Fig. 5의 (b)는 24시간 침지 부식 후 수용액 중에서 미끄럼거리 250 m 로 마멸-부식한 것이다.

Fig. 5의 (a)는 흑연화부식(graphitic corrosion)과 균열이 나타나고 있다. 또 Fig. 5의 (b)는 마멸 보다 흑



(a) Corrosion surface



(b) Rubbed surface

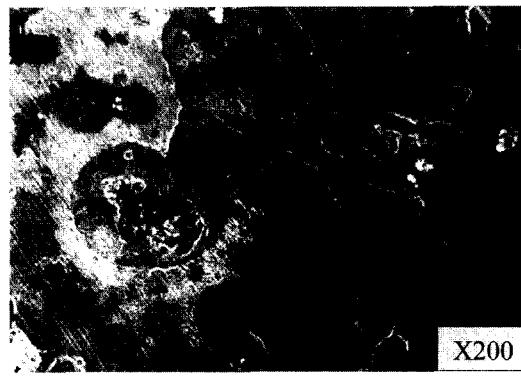
Fig. 5. Scanning electron micrographs of CCD 600 of corrosion and wear-corrosion surface after immersion corrosion test at 24 hour in pH 0.5 solution.

연화부식에 의한 부식이 깊게 나타나고, 돌기부는 마멸-부식에 의한 평면이 부분적으로 나타나고 있다[11].

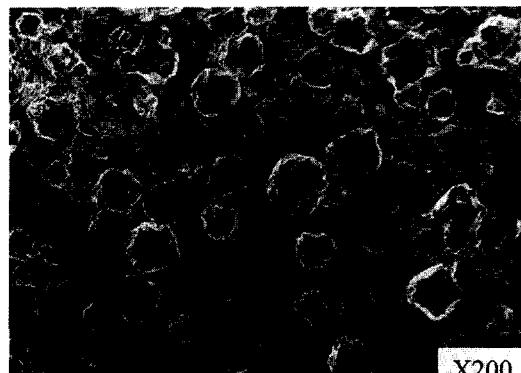
Fig. 6은 중성영역인 pH 6.5 수용액 중에서 24시간 침지 부식 후의 표면과 24시간 침지 후 마멸-부식 실험한 표면을 나타낸 것이다. 여기서, Fig. 6의 (a)는 24시간 침지 부식 후의 표면이고, Fig. 6의 (b)는 24시간 침지 부식 후 수용액 중에서 미끄럼거리 250 m로 마멸-부식한 것이다.

Fig. 6(a)의 표면에서 흑연화부식된 요철(凹凸)은 Fig. 5(a)의 산성역에서 흑연화부식 요철 보다 크게 억제되고 있으며, Fig. 6의 (b)는 흑연의 이탈양상과 마멸-부식에 의한 경면이 나타나고 있다.

Fig. 7은 알카리성영역인 pH 12.5 수용액중에서 24시간 침지 부식 후의 표면과 24시간 침지 후 마멸-부식 실험한 표면을 나타낸 것이다. 여기서, Fig. 7(a)는 24시간 침지 부식 후의 표면이고, Fig. 7(b)는 24시간



(a) Corrosion surface



(b) Rubbed surface

Fig. 6. Scanning electron micrographs of GCD 600 after immersion corrosion and wear-corrosion after immersion corrosion test at 24 hour in pH 6.5 solution.

침지 부식 후 수용액 중에서 미끄럼거리 250 m로 마멸-부식한 것이다.

Fig. 7(a)의 알카리영역에서 표면 부식은 Fig. 6(a)의 중성영역에서의 흑연화부식보다 흑연부식에 의한 표면 요철이 더 심하게 일어나고 있으며, Fig. 7(b)는 표면 요철로 인한 부식면이 마멸-부식에 의해 용착, 전단 및 균열되는 양상이 나타나고 있다.

3-4. 침지부식시간 변화에 따른 마멸-부식 거동

Fig. 8은 여러 가지 pH 환경 중에서 24시간 및 48시간 침지 부식 후의 마멸-부식량을 나타낸 것이다.

침지-부식 시간이 경과함으로서 마멸-부식거동은 산성화 될수록 더 민감해진다. 또한 알카리영역인 pH 12.5에서 마멸-부식량은 24시간 침지 부식이나 48시간 침지 부식한 것이나 같아지는 양상이 나타나고 있다. 이와 같은 이유는 산성영역에서는 침지 시간의 변화에

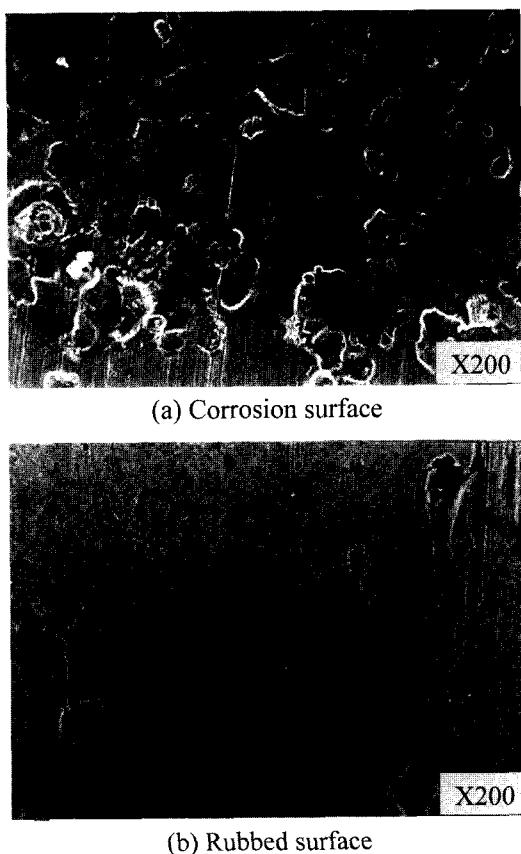


Fig. 7. Scanning electron micrographs of GCD 600 after immersion corrosion and wear-corrosion after immersion corrosion test at 24 hour in pH 12.5 solution.

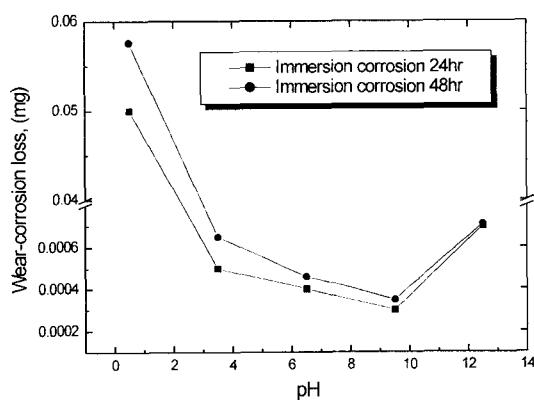


Fig. 8. Wear-corrosion loss of GCD 600 after immersion corrosion at 24 and 48 hours in the various pH solution.

따른 산화물의 용해가 민감하기 때문이며, 알카리영역인 pH 12.5에서는 Fig. 3에서와 같이 수산화물의 용해가 감소되어 부식성이 억제되기 때문인 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 여러 가지 pH 변화에 따른 구상흑연주철의 침지 부식 후 마멸-부식특성에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 알카리영역에서 마멸-부식량은 증가하나 부식량은 감소한다.
- (2) 중성영역에서 마멸-부식표면은 알카리영역에서보다 표면 요철 및 균열은 둔화한다.
- (3) 침지 부식시간변화에 따른 마멸-부식거동은 산성화될 수록 민감해진다.

참고문헌

1. 設備配管研究會, “設備配管の腐蝕と対策,” 理工評論出版, p. 65, 1986.
2. Richard B. Gundlach and Jay F. Janowak, “Austempered Ductile Iron Combines Strength with Toughness and Ductility,” Metal Progress, pp. 19-26, 1985.
3. 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.
4. 前田泰昭, 竹中規訓, “地球規模での酸性雨現状と材料劣化,” 日本材料と環境, Vol. 40, No. 9, pp. 619-629, 1995.
5. J. F. Janowak and P. A. Morton, “A Guide to Mechanical Properties Possible by Austempering 1.5 % Ni-0.3% Mo Ductile Cast Iron,” AFS Trans., 92, pp. 489-498, 1984.
6. E. Dorazil and B. Barta, “High-Strength Bainitic Ductile Cast Iron,” AFS Trans., 6, pp. 54-61, 1982.
7. 前掲書(4), pp. 619-629.
8. Denny A. Jones, “Principles and prevention of corrosion,” Macmillan publishing company, pp. 398-401, 1991.
9. 임우조, 양학희, 인현만, 이진열, “부식과 방식,” 원창출판사, pp. 100-101, 1994.
10. ASM handbook, Volume 13 Corrosion, ASM INTERNATIONAL, p 570, 1998.
11. 前掲書(8), pp. 20-21.
12. 임우조, 이진열, “윤활 공학,” 형설출판사, p. 57, 1996.