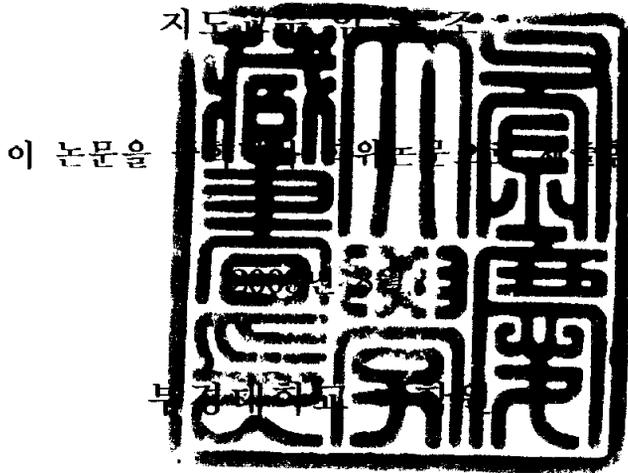


공학박사 학위논문

구상흑연주철의 부식마멸특성 및 그
억제에 관한 연구



기계공학과

박 동 기

박동기의 공학박사 학위논문을 인준함

2003년 6월

주 심 공학박사 김 남 식



부 심 공학박사 이 진 열



위 원 공학박사 이 도 형



위 원 공학박사 정 기 철



위 원 공학박사 임 우 조



목 차

Abstract	v
Nomenclature	viii
제 1 장 서 론	1
1.1 연구의 목적, 필요성 및 배경	1
1.2 연구의 구성	4
제 2 장 부식 및 부식마멸의 이론적 고찰	6
2.1 부식이론	6
2.1.1 부식에 미치는 환경오염인자	6
2.1.2 여러 가지 부식환경에 대한 금속의 부식특성	8
2.1.3 프렛팅부식	13
2.1.4 선택부식	17
2.1.5 부동태이론	20
2.1.6 부식억제제	22
2.2 부식마멸현상	24
제 3 장 구상흑연주철의 부식에 미치는 pH의 영향	28

3.1 서 언	28
3.2 시험재료 및 실험방법	30
3.2.1 시험재료	30
3.2.2 시험편	30
3.2.3 실험장치	32
3.2.4 실험방법	33
3.2.5 연간부식을 평가	37
3.3 실험결과 및 고찰	38
3.3.1 pH 환경 중에서 구상흑연주철의 전면부식 거동	38
3.3.2 pH 환경 중에서 구상흑연주철의 국부부식 거동	43
3.3.3 구상흑연주철의 흑연부식 모델링	48
3.3.4 pH 환경 중에서 구상흑연주철의 연간부식을 평가	52
3.4 결 언	58
제 4 장 프렛팅 부식특성	59
4.1 서 언	59
4.2 시험재료 및 실험방법	60
4.2.1 시험재료	60
4.2.2 시험편	61
4.2.3 실험장치	63
4.2.4 실험방법	65
4.3 실험결과 및 고찰	67

4.3.1 미끄럼속도에 따른 마멸거동	67
4.3.2 미끄럼거리에 따른 마멸거동	73
4.3.3 접촉압력에 따른 마찰계수	75
4.4 결 언	79
제 5 장 부식마멸 특성	80
5.1 서 언	80
5.2 시험재료 및 실험방법	81
5.2.1 시험재료	81
5.2.2 시험편	81
5.2.3 실험장치	82
5.2.4 실험방법	82
5.3 실험결과 및 고찰	85
5.3.1 침지부식 후 프렛팅 마멸거동	85
5.3.2 침지부식 후 부식환경 중 부식마멸 거동	93
5.3.3 미끄럼속도에 따른 부식마멸 거동	102
5.3.4 미끄럼거리변화에 따른 부식마멸 거동	105
5.3.5 온도변화에 따른 부식마멸 거동	114
5.4 결 언	117
제 6 장 부식마멸 방지특성	119

6.1 서 언	119
6.2 시험재료 및 실험방법	120
6.2.1 시험재료	120
6.2.2 시험편	121
6.2.3 실험장치	121
6.2.4 실험방법	121
6.3 실험결과 및 고찰	123
6.3.1 부식억제제 첨가에 따른 부식방지 거동	123
6.3.2 부식억제제 첨가에 따른 연간부식을 평가	126
6.3.3 부식억제제 첨가에 의한 표면양상	129
6.3.4 미끄럼속도에 따른 부식마멸 방지거동	133
6.3.5 환경변화에 따른 부식마멸 방지거동	134
6.4 결 언	140
제 7 장 결 론	141
참고문헌	142
List of figures and tables	151
감사의 글	159

A Study on the Characteristics of Corrosion Wear and Its Control for the Ductile Cast Iron

Dong-Gi Park

*Department of Mechanical Engineering,
Graduate School
Pukyong National University*

Abstract

Because of a high production system of modern industries, die industry is increasing gradually. Today, the die industry is related to most industries such as vehicle, precision machine, airspace, aircraft, semiconductor, electric field, electronic field and sport industries.

Mechanical parts, tool and die are usually used in contaminated and corroded environment. The increase of consumption of fossil energy such as coal, petroleum and gas by overall industrial development accelerates environmental pollution.

Contamination elements in a field of manufacturing industry consuming this fossil energy a lot are sulfide such as SO_2 , SO_3 and H_2S , nitride such as NO and NH_3 , oxide such as CO and chloride such as HCl and Cl_2 . These air pollutants always put

mechanical parts, tool and die under corrosion environment.

These air pollution and acid environment accelerates the corrosion wear of ductile cast iron using as mechanical part, tool and die. Negligent management of mechanical part, tool and die to be exposed to these environments produces severe problems as follows by corrosion : First, manufacturing cost such as material cost and machining cost is increased by over-design in case of high cost material with too high wear resistance considering corrosion wear. Secondly, roughened surface by corrosion wear damage shorten the life of die, lowers the accuracy of products, damages tool and die and raises a safety accidents.

So in this paper, to study on corrosion wear and it's protection for ductile cast iron(GCD 600), polarization test using experimental instruments such as Potentiostat/Galvanostat is carried out. And corrosion wear characteristics using a pin on disk type of friction-wear tester in corrosion environment is investigated. To protect corrosion wear of GCD 600, electrochemical polarization test in test solution added inhibitor of NaNO_2 is acted.

In these test results, linear polarization, tafel polarization and anodic polarization behavior of GCD 600 is considered in various pH solution. And the corrosion rate of GCD 600 is quantitatively calculated. Also the corrosion wear behavior of GCD 600 vs. sliding speed, sliding distance and temperature change in corrosive environment is considered. Finally, surface aspect of GCD 600 in test solution added NaNO_2 inhibitor is observed, and behavior of corrosion wear protection vs. sliding speed is considered.

The main results obtained are as follows:

1) As an corrosive environment is changed from neutrality into acid, open circuit potential of GCD 600 becomes noble and polarization resistance becomes low. As an corrosive environment is changed from neutrality into alkali, open circuit potential of GCD 600 becomes noble and polarization resistance becomes high.

2) As as corrosion environment is acidified, the surface corrosion of GCD 600 is more sensitive than in alkali region due to graphitic corrosion.

3) In fretting corrosion, boundary friction occurs in contacting load under about 15 kg/cm^2 and solid friction occurs in contacting load over about 15 kg/cm^2 .

4) As as corrosion environment is acidified, graphitization corrosion and surface crack of ductile cast iron is more sensitive than in neutral region. Surface uneven and crack is more dull in neutral region than in alkali region.

5) The lower the adding concentration of inhibitor is, the more slick the surface is and the more uneven the roughness curve is. The higher the adding concentration of inhibitor is, the more rough the surface is and the more even the roughness curve is.

Nomenclature

A	: Area of specimen (cm^2)
CR	: Corrosion rate (mmpy)
Cw	: Corrosion weight (mg)
d	: Density of material (g/cm^3)
E	: Potential (mV/SCE)
E _c	: Cathodic potential (mV/SCE)
E _{cor}	: Corrosion potential (mV/SCE)
EDS	: Energy dispersive X-Ray spectrometer
EW	: Equivalent of material (g)
F	: Friction force (kg_f)
i	: Current density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
i _{corr}	: Corrosion current density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
L	: Sliding distance (m)
P	: Contact pressure (kg_f/cm^2)
r	: Radius (mm)
R _a	: Surface roughness (μm)
R _p	: Polarization resistance (kohms)
SCE	: Saturated calomel electrode
SEM	: Scanning electron micrographs
T	: Temperature ($^{\circ}\text{C}$)

- V : Sliding speed (m/sec)
- W : Wear loss (mg)
- W_c : Corrosion weight (mg)
- W_r : Wear rate (mg/cm² kg_f m)
- σ_t : Tensile strength (MPa)
- μ : Friction coefficient
- ε : Elongation (%)
- λ_c : Cut off (μm)

제1장 서론

1.1 연구의 목적, 필요성 및 배경

현대사회가 산업화되고 양산체제화 되어감에 따라 양산산업의 기반인 금형공업의 중요성이 날로 증대되고 있다. 오늘날 금형산업은 스포츠용품은 물론 자동차, 정밀기계, 우주항공, 반도체, 전기, 전자에 이르기까지 관련되지 않은 산업이 거의 없을 정도이다. 이들 산업의 제품 품질과 성능은 대부분 그 금형의 품질수준에 의하여 좌우됨으로 국가에서는 금형산업을 생산기반기술 및 첨단기술 산업으로 지정, 육성 발전시키고 있다. 이처럼 모든 공업제품은 양산성형에 의해 존재하게 되는데, 금형은 바로 이러한 양산성형을 가능케 하는 도구이다. 그 중에서 특히 주조가공, 굽힘가공 및 드로잉가공과 같은 성형가공은 가혹한 사용환경에 견딜 수 있는 우수한 공구재료가 절실히 요구되고 있다. 따라서 이에 부합한 성형가공용 재료로 구상흑연주철(ductile cast iron)이 최근 널리 주목받고 있다⁽¹⁻²⁾.

금형재료는 일반적으로 가공품의 종류, 성형방법, 금형구조, 크기, 수량, 정밀도 및 용도 등에 따라 경제성을 고려하여 적절히 사용되고 있다. 전단가공 금형용 재료로는 탄소강, 합금공구강 및 초경합금 등이고, 굽힘가공 금형용 재료로는 기계구조용강, 탄소강 및 고속도강 등이며, 드로잉과 성형가공용 재료로는 회주철, 구상

흑연주철 및 초경합금 등이 주로 사용되고 있다. 이중 성형가공은 판재를 굽히고 펴는 과정에서 금형공구는 부식마멸을 일으켜 파손되는 메카니즘이므로 금형재료의 내마모성은 프레스 성형가공에서 가장 중요한 특성이라 할 수 있다. 그러므로 이에 적합한 재료인 구상흑연주철은 흑연이 구상으로 존재하므로 주조성이 뛰어나고 내마모성이 우수하며, 강과 비슷한 강도를 갖고 연성, 인성도 비교적 우수하다. 특히, 기계구조용 재료로는 사용압력이 높을 때, 충격적 하중이 작용하는 곳에 적절한 재료로 알려져 있다. 때문에 그 용도는 성형가공 금형용 재료 및 기계부품, 주철관, 압연기, 인곳 케이스 및 내열부품 등 그 적용여부가 광범위하게 검토되고 실용화하고 있다⁽³⁻⁵⁾. 그러나 구상흑연주철은 재료설계 방법에 따라 강도의 변화가 큰 재료이므로 신뢰성이 낮다. 강도의 변화는 기지조직과 흑연의 형상, 결함과 개재물 등에 의해 변화하는 것으로 알려져 있다. 이러한 구상흑연주철의 기계적 성질을 개선하기 위해서는 기지조직을 강화시켜야 한다. 구상흑연주철의 기지조직을 강화시키는 방법으로는 Ni, Mo, Mn 및 Cu 등의 합금원소를 첨가하는 방법과 오스템퍼링에 의한 열처리방법 등이 있다⁽⁶⁻⁹⁾.

실제 기계부품 및 금형공구는 오염된 부식환경 중에서 대부분 사용되며, 작업환경의 오염화는 전반적인 산업발전으로 인한 석탄, 석유 및 가스등 화석에너지의 소비량 증가로 더욱 악화되고 있다. 특히 화석에너지의 소비량이 많은 공업지역의 오염원으로는 유황화합물인 SO₂, SO₃ 및 H₂S, 질소화합물인 NO와 NH₃, 산화물인 CO 그리고 염화물인 HCl과 Cl₂ 등 이며, 이들 대기오염물질(air

pollutants)은 항상 기계부재 및 금형공구의 부식을 활성화하고 있다⁽¹⁰⁾. 또한 대기오염물질 중에서 SO₂, SO₃, CO 및 THC (total hydrocarbon)등은 금속표면의 수분과 흡착하여 강산성 부식환경이 되어 금속의 부식을 더욱 촉진시킨다. 따라서 대기오염물질과 산성 환경은 기계부품 및 금형공구로 사용 중인 구상흑연주철의 부식마멸을 더욱 가속화시키는 원인이 되므로 오염환경에 노출된 기계부품과 금형공구를 소홀히 관리하면 부식에 의해 다음과 같은 심각한 문제에 이르게 된다⁽¹¹⁻¹²⁾.

(1) 부식마멸을 고려하여 지나친 내마모성의 고가재료를 사용하는 경우 과잉설계로 인한 재료비와 가공비 등의 제작비용이 증대된다.

(2) 부식마멸손상으로 인해 거칠어진 표면은 금형의 수명을 단축시키고, 제품의 정밀도 저하와, 금형공구 파손 및 안전사고의 큰 원인이 되기도 한다.

현재 많은 연구자들에 의해 기계적인 원인과 열적인 원인 등의 마멸특성에 대해서는 미끄럼속도, 미끄럼거리, 접촉하중, 마찰면의 온도, 상대재료의 경도 등 외적인 인자에 관하여 발표되고 있다⁽¹³⁻¹⁷⁾. 또한 전기화학적 원인인 부식환경변화에 따른 부식마멸특성에 대해서는 NaCl 농도변화, 윤활유 첨가 및 극압 첨가제에 따른 부식마멸특성에 대한 연구 등은 활발하게 이루어지고 있다⁽¹⁸⁻²³⁾. 그러나 pH 환경변화 및 부식억제제 첨가에 따른 구상흑연주철의 부식특성과 부식마멸특성에 대한 연구보고는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 구상흑연주철(GCD 600)의 부식마멸 및 그 억제에 관한 연구를 하기 위하여, 구상흑연주철의 전기 화학적 부식특성 및 부식억제 특성을 Potentiostat/Galvanostat 부식실험장치로 분극실험하고, 프렛팅(fretting) 마멸특성과 부식환경 중 부식마멸특성은 핀-디스크(pin-on-disk type) 접촉방식의 마찰마멸시험기를 사용하여 관찰·조사하였다. 이러한 실험결과를 토대로 하여, 부식환경 중에서 구상흑연주철의 전기 화학적 부식특성, 프렛팅 마멸특성, 부식환경 중 부식마멸특성 및 부식억제제 첨가에 따른 부식마멸억제특성에 대해 고찰함으로써 구상흑연주철의 부식과 부식마멸 및 부식마멸억제에 대한 설계·제작 및 유지보수의 기초자료로 활용하는데 기여하고자 한다.

1.2 연구의 구성

본 논문은 7개의 장으로 구성되어 있으며, 각 장의 개요를 기술하면 아래와 같다.

제1장은 서론으로서 연구의 배경, 연구의 목적 그리고 본 논문 연구의 구성에 관해서 기술하였다.

제2장은 부식에 미치는 환경오염인자와 여러 가지 부식환경에 대한 부식특성의 이론적 분석 그리고 부식마멸 현상의 이론적 고찰에 대하여 기술하였다.

제3장은 구상흑연주철의 전기 화학적 분극실험에 의한 부식특성을 연구하기 위하여, pH 변화에 따른 중성, 산성 및 알카리 등의 부식환경 중에서 구상흑연주철의 선형분극 실험, pH 환경 중에서 구상흑연주철의 타펠분극실험 및 pH 환경 중에서 구상흑연주철의 양극분극에 대하여 고찰하였다.

제4장은 구상흑연주철의 프렛팅 부식특성을 연구하기 위하여, 미끄럼속도에 따른 마멸거동, 미끄럼거리에 따른 마멸거동 및 접촉하중에 따른 마찰계수에 대하여 규명하였다.

제5장은 구상흑연주철을 여러 가지 pH 환경 중에서 침지부식 후 부식특성과 침지부식 후 부식마멸특성을 연구하기 위하여, 침지부식 후 마멸거동, 침지부식 후 부식마멸거동, 미끄럼속도에 따른 부식마멸거동, 미끄럼거리변화에 따른 부식마멸거동, 온도변화에 따른 부식마멸거동에 대해 규명하였다.

제6장은 구상흑연주철의 부식억제제 첨가에 따른 부식방지 특성과 부식마멸방지 특성을 조사하기 위하여, 부식억제제 첨가에 따른 부식방지 거동, 연간부식을 평가, 미끄럼속도에 따른 부식마멸 방지거동 및 환경변화에 따른 부식마멸 방지거동에 대하여 연구하였다.

제7장은 본 연구의 결론을 총괄해서 논하였다.

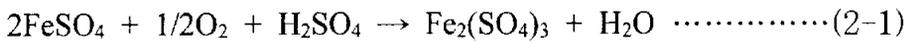
제2장 부식 및 부식마멸의 이론적 고찰

2.1 부식이론

2.1.1 부식에 미치는 환경오염인자

산업의 발전으로 인한 화석연료의 소비량 증대로 지구는 오존층파괴, 온실효과, 산성비 및 오염물질 등에 의해 환경오염이 심각하며, 또한 해안지역 및 공업지역과 내륙지역에서는 대기오염물질로 인한 산업시설물의 부식손실이 급격히 증가하고 있다. 대기오염물질이란 대기성분 이외의 물질을 인공적으로 대기에 발생시켰을 때 그 물질의 양, 농도 등의 지속시간이 지구의 인간, 동식물, 건축물 등에 피해를 일으키게 하는 물질을 말하는 것으로써 그 분류는 물질이 존재하는 상태에서 가스류, 먼지류 및 승화와 증류 등의 화학반응에 의해 생긴 고체미립자 등으로 분류된다⁽²⁴⁾. 그리고 국내에서 대기오염물질(air pollutants)에 노출된 산업시설물들의 부식 환경을 살펴보면, 첫째로는 대규모 아파트 단지의 건설이 활발한 해안지역으로 여기에서는 급격한 인구의 증가와 냉난방 기기의 사용확대 등으로 인해 배출된 오염물질인 NO_x, SO_x 및 CO등이 바다로 유입되고 다시 파도에 의해 날아와 대기 속에서 혼입되어 대기로

염 및 해양오염을 가속화시키고 있다. 둘째로는 공업지역과 내륙지역으로 각종 화석에너지의 연소에 의한 SO₂, H₂S, NH₃ 및 THC 등에 의해 공기는 크게 오염되고 있으며, 이중 대기부식에 영향을 가장 많이 주는 물질은 SO₂이다. 이 가스는 석탄, 석유 등을 연료로 사용하는 공장, 발전소, 자동차 등에서 발생되며, 대기 중에 SO₂량이 증가하면 그 임계습도가 저하한다. 연소가스 중의 SO₂는 그 일부가 고 습도의 대기 중에서 자연적으로 산화되어 SO₃로 되고 이것이 금속면에 흡착되어 SO₄²⁻로 되므로 금속과 접촉반응해서 황산염을 형성한다. 예를 들면 Fe는 FeSO₄로 되나 산소에 의해서



산화되어 Fe₂(SO₄)₃는 가수 분해 되어



이와 같이 H₂SO₄는 반복 작용하므로 부식의 큰 원인으로 된다⁽²⁵⁻²⁸⁾. 이들 오염물질의 각각은 금속의 부식에 직접 관여 하다고 하기보다는 각 인자들의 상호 작용에 의한 경우가 많다. 가령 먼지는 먼지 그 자체로 금속을 부식시킨다기보다는 먼지의 부착에 의한 수분이 흡착되기 쉬워진다고거나 아황산가스 등의 부식성 가스가 흡착됨으로써 부식이 촉진되는 것으로 알려져 있다⁽²⁹⁾.

2.1.2 여러 가지 부식환경에 대한 금속의 부식특성

가. 철의 부식에 미치는 pH의 영향

Fig. 2-1은 통기되고 있는 물에서 철의 부식에 미치는 pH의 영향을 나타낸 것이다⁽³⁰⁾. Fe의 부식 양극반응은

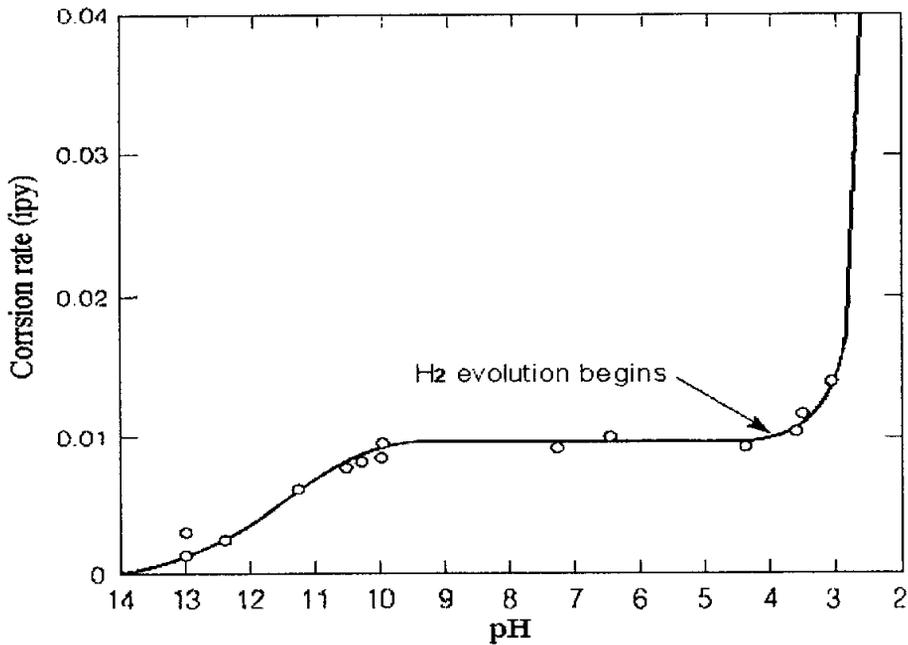
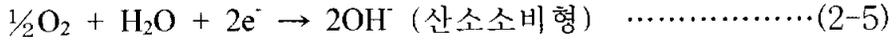
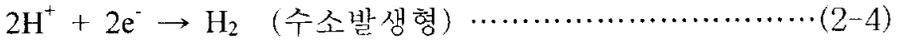


Fig. 2-1 Effect of pH on the corrosion of iron using H₂SO₄ and NaOH to control pH in water containing dissolved oxygen

Fe의 부식 음극반응은



pH 4 이하의 산성용액에서는 산화물이 침전되지 않고 용해되므로 환원 반응을 일으킬 수 있는 H^+ 이온이 많기 때문에 부식속도가 증가한다.

중성영역인 pH 4와 10 사이에서는 느슨한 다공성의 산화철 침전물이 표면을 보호하게 되며 침전물 내부는 pH 값이 약 9.5로 유지된다⁽³¹⁾. 이 범위에 pH 값에서는 용존산소의 확산으로 인해 부식속도가 거의 일정하며 그 값은 침전물을 통한 용존산소의 균일 확산에 의해 결정되어 진다. 침전물 밑의 금속표면에서 산소는 다음 반응에 의해 음극환원 된다.



표면에 산화물이 침전되지 않으면 용존산소의 접근이 더 용이해지게 되며 따라서 부식속도는 더욱 촉진된다.

용존산소는 산성용액에서 다음과 같은 반응에 의해 음극 환원



된다. 이 반응은 중성 및 알카리 용액에서의 반응(2-6)과 동일하다. 산소가 용해되어 있는 산용액에서 반응(2-4)와 (2-7)은 동시에 발생한다.

알카리영역인 pH 10 이상에서는 용존산소의 존재하에 산화철 부동태 피막이 생성되어 부식속도가 감소한다. 용해산소가 없는 상

태에서 pH 14 이상이 되면 가용성의 페라이트 이온(ferrite ion) HFeO_2^- 가 생성되어 부식속도가 증가할 수도 있다. 이는 알카리 부식영역이 소위 알카리 균열이 일어나는 곳이며 예로서 응력 부식 균열(stress corrosion cracking)이 있다⁽³²⁻³³⁾.

나. 산 및 알카리 수용액에 의한 부식

1) 황산 수용액

금속의 부식은 열역학적으로 보아 그 전위와 함께 수소 이온 농도에 크게 의존한다. 일반적으로 말하여 수소 이온 농도의 상승은 수소 이온 방전에 의한 캐소우드 반응 속도를 증대시키고 또한 표면피막의 용해도를 상승시키는 일 등에 의한 부식속도를 증대시킨다. 따라서 수소이온을 다량으로 함유하는 산 수용액은 가장 부식성이 강한 환경이다. 황산의 금속재료에 대한 부식성은 그 농도에 따라 Fig. 2-2에서와 같이 크게 변한다. 고농도의 황산은 강한 산화제로 부동태화를 지니지만 저 농도에서는 산화작용은 없고 단순히 강한 산으로서 작용할 뿐으로 부식성이 크다. Fig. 2-2는 내황산용 재료로 널리 쓰이는 탄소강의 부식속도와 농도의 관계를 표시한 것으로 H_2SO_4 가 0 ~ 50% 영역에서는 부식속도는 크게 활성화 하나 그 이상이 되면 급격하게 둔감한 경향을 나타내고 있다. 강내 황산성은 표면에 FeSO_4 , PbSO_4 의 밀착성 보호피막이 생성하는 데에 의존한다. 이들 황산염 피막은 다시 강산화성 환경이 되면 산화되고 보통의 부동태인 산화 피막의 형태로 변한다⁽³⁴⁻³⁶⁾.

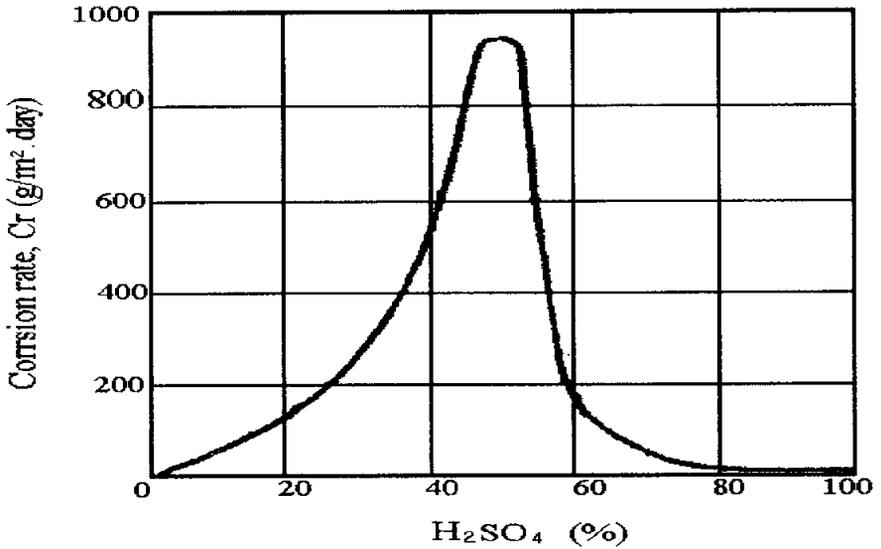


Fig. 2-2 Corrosion rate of iron in H₂SO₄ concentration (20°C)

2) 알카리 수용액

알카리 수용액은 일반적으로 말해 산에 비하여 금속에 대한 부식성은 적다. 이것은 금속 표면에 생성하는 수산화물 혹은 산화물이 알카리에서는 잘 녹지 않는다는 것, 또 알카리 중에서는 산소 수소 전극 전위가 저하하므로 금속 용액 반응의 평형 전위와의 사이의 전위차가 작아지거나 또는 없어진다는 등의 이유에 기인한다.

Fig. 2-3은 철의 부식 속도에 미치는 알카리축의 pH 변화의 영향(NaOH 수용액, 통기, 실온)을 표시한 것이다. 중성에서 pH 10 부근까지는 산소에서 확산 율속에 의한 활성 부식으로 속도도 크고 pH에 의한 변화도 작으나 pH 10 이상에서 부동태화가 생기므로 부식

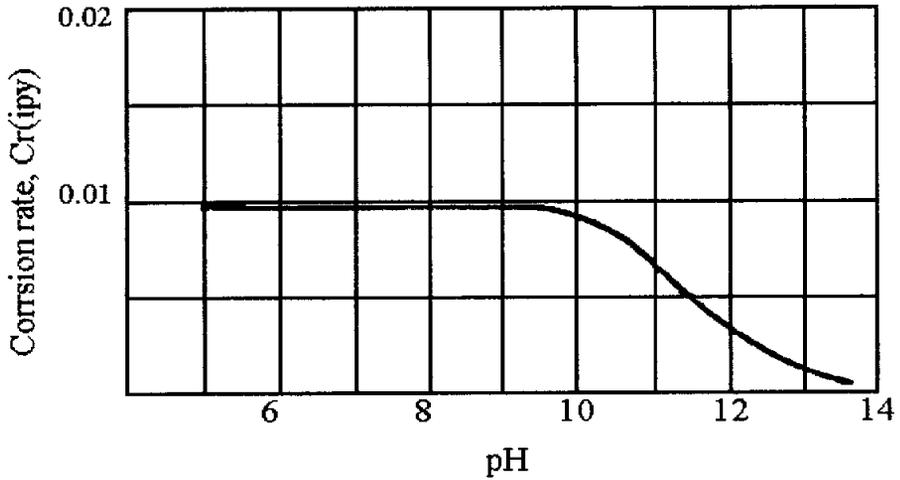


Fig. 2-3 Effect of pH in alkali region on corrosion rate of iron corrosion (NaOH solution, deaeration, room temperature)

속도가 저하한다. 그 뒤 상당한 고농도까지 부동태는 지지하나 16N NaOH (약 45%) 부근에서 과부동태 부식이 시작되고 철은 FeO_2^- 의 형태로 용해된다. 이 속도는 실온 부근에서는 별로 크지 않으나 고온이나 혹은 고농도가 되면 상당히 증대한다. 알카리의 농축부의 부식이나 보일러 증발관의 알카리 부식 등이 이 예이다. 또한 알카리 수용액은 알루미늄, 아연, 주석 등 양성금속에 대해 현저한 부식성을 나타낸다. 이 부식은 고온·고농도의 알카리 중에서 철이 부식하는 것과 같은 기구이며 OH^- 에 의해 금속 이온이 착이온을 만들어 금속산 이온이 되어 용해되기 때문이다⁽³⁷⁻³⁹⁾.

2.1.3 fretting 부식

1) fretting 부식의 특성

진동(vibration)이나 미끄럼(slip) 운동을 하는 부분의 금속접촉면 사이에서 발생하는 부식을 fretting 부식(fretting corrosion)이라 한다. fretting 부식은 일명 마찰산화(friction oxidation) 또는 마모산화(wear oxidation)라 일컫기도 한다.

근본적으로 fretting 부식이란 침식부식의 한 특수한 형태로써 수용액 상태에서보다는 대기상태에서 발생하는 침식부식이라 할 수 있다. fretting 부식에 의해서 금속성분이 파괴되어 산화물입자가 만들어지기 때문에 대단히 좋지 않다. 더욱이 fretting 현상이 발생하면 응력(stress)이 커지게 되고 변형(strain)이 증가하여 피로파괴(fatigue fracture)를 일으키게 된다⁽⁴⁰⁻⁴⁴⁾.

fretting 부식은 다음의 조건이 갖추어 질 때 발생된다.

- (a) 두 접촉금속의 경계면이 하중을 받는다.
- (b) 두 경계면이 진동 또는 상대운동을 계속 반복한다.
- (c) 경계면의 하중과 상대운동은 금속표면의 미끄럼 또는 변형을 일으킬 수 있을 정도로 충분하다.

fretting 부식이 일어나기 위해서 필요한 상대운동은 대단히 작다. 10^{-3} cm 정도의 이동으로도 fretting 손상이 발생한다. 이러한 상대운동이 계속해서 반복되면 fretting 부식이 일어나게 된다. Fig. 2-4에서 보는 것처럼, 축베어링 또는 볼베어링과 같이 지속적인 운동을 하는 지점에서는 fretting이 발생하지 않으며 상대적으로 적

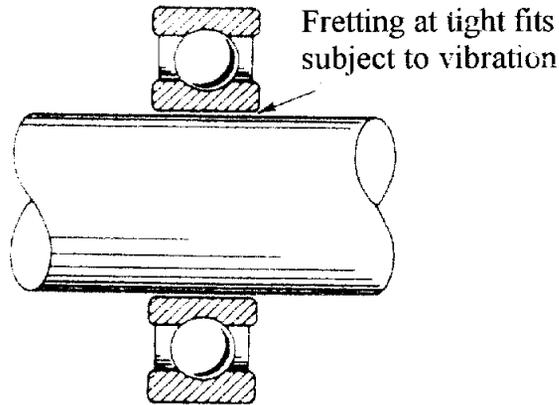


Fig. 2-4 Example of typical fretting corrosion location

은 이동의 운동이 반복되는 경계면에서는 프렛팅부식이 일어난다.

2) 프렛팅부식의 발생기구

프렛팅부식의 두 가지 중요한 발생기구는 마멸산화(wear oxidation)와 산화마모(oxidation wear)이론이다. 이것이 Fig. 2-5와 Fig. 2-6에 각각 나타나 있다. 압력을 받고 있는 금속 표면 사이의 경계면에서 냉간용접(cold welding)이 발생하게 되고 그리하여 이러한 접촉점들이 파괴되어 금속입자들이 제거된다는 것이 마멸산화기구의 개념이다. 이러한 금속입자들은 그 직경이 매우 작아서 마찰에서 생기는 열에 의해서 쉽게 산화된다. 따라서 마멸산화이론은 마찰에 의한 마멸이 금속을 손상시키며 산화는 두 번째 인자가 된다고 하는 개념이다.

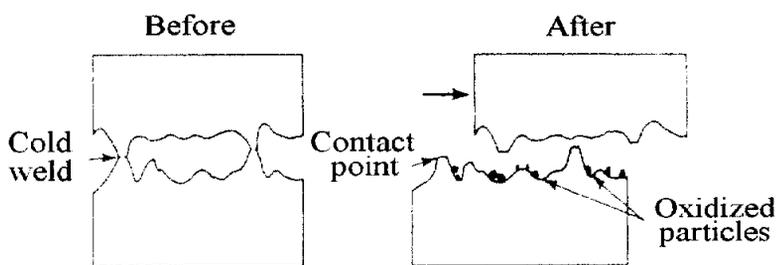


Fig. 2-5 Schematic illustration of the wear-oxidation theory of fretting corrosion

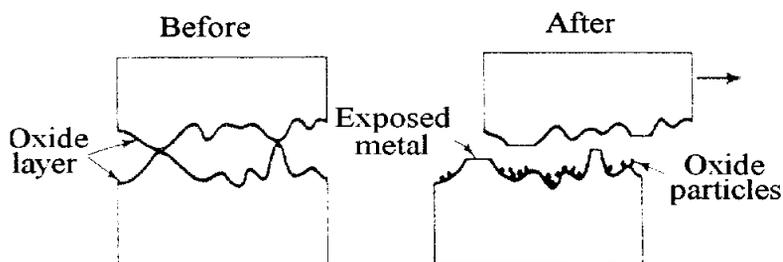


Fig. 2-6 Schematic illustration of the oxidation-wear theory of fretting corrosion

한편, 모든 금속은 그 표면에 흡착이 되어있는 얇은 산화물층 (oxide layer)에 의해서 대기 중의 산화로부터 보호된다고 하는 것이 산화마모이론의 개념이다. 금속이 하중을 받으면서 서로 접촉되어

있고 구 경계면이 반복해서 상대적인 운동을 계속하게 되면 Fig. 2-6에서 볼 수 있는 것처럼 산화물입자가 떨어져 나오게 된다. 노출된 금속표면은 다시 산화되고 과정은 계속 반복된다. 결국, 산화마모이론은 마찰효과에 의해서 더욱 촉진된다고 하는 개념이다.

Fig. 2-5와 Fig. 2-6으로부터, 그리고 프렛팅부식의 발생기구에 대한 두가지의 이론으로부터 우리는 이 두 가지 이론이 결국 동일한 결론을 내리고 있다는 사실을 알 수 있다. 즉 산화물입자를 생성하면서 금속 표면을 손상시킨다는 결론에 이르게 된다.

최근의 연구에서 이 두 가지 기구가 모두 프렛팅부식에서 나타난다는 것을 알게 되었다. 귀금속, 운모, 유리, 루비 등과 같은 모든 종류의 표면에서 이 프렛팅손상이 발견되었고, 따라서 산화물층의 존재가 프렛팅손상에 필수적인 것은 아니라고 하는 사실을 알게 되었다. 그러나 많은 금속에서 있어서 산소가 존재하게 되면 프렛팅부식은 훨씬 더 촉진된다고 하는 사실을 관찰했다. 따라서 프렛팅부식에 대한 실제 기구는 Fig. 2-5와 Fig. 2-6의 결합된 형태일 것이다.

3) 프렛팅부식의 방지

프렛팅 부식을 방지 또는 감소시키기 위한 방법으로는 다음과 같은 것들이 있다.

(a) 기름 및 그리이스(grease) 등과 같은 윤활제를 사용한다. 이렇게 윤활제를 사용하면 베어링 표면 사이의 마찰이 감소하고 산소가 제거된다. 또한 윤활제와 관련하여 인산염피막(parkerizing)을 입

히게 되면 더 좋은 효과를 얻을 수 있다. 인산염피막은 다공성이기 때문에 윤활제의 이탈을 방지하고 오랜 시간동안 윤활제를 잘 간직할 수 있다.

(b) 접촉하고 있는 두 금속중의 하나 또는 모두의 경도를 증가시킨다. 즉 경도가 높은 금속 또는 합금을 선택한다.

(c) 가스켓(gasket)을 사용함으로써 베어링 표면에서의 진동을 흡수하고 산소를 제거한다.

(d) 마찰계수가 적은 금속을 사용한다.

(e) 두 접촉면 사이의 미끄럼이 전혀 없도록 설계한다.

그러나 미끄럼이 전혀 없는 설계란 사실상 대단히 어렵다. 따라서 하중을 대단히 크게 하여 미끄럼이 발생하지 않도록 하는 방법도 있다.

2.1.4 선택부식

탈합금(dealloying)이란 합금 내에서 하나 또는 그 이상의 합금성분이 다른 성분들에 비해 부식이 더욱 민감하며 그 결과 우선적으로 용해되는 현상을 일컫는 말이다. 일반적으로, 부식에 민감한 합금원소는 전기 화학적으로 더욱 활성(active)이며, 따라서 더 귀전위를 가진 성분과 갈바닉접촉을 하게 되어 양극용해 된다. 탈합금의 예는 황동(brass)에서 아연(Zn)이 선택적으로 제거되어지는 탈아연부식(dezincification)과 주철이 장기간 흡 속에 매립되었을 때 발생하는 흑연부식(graphitic corrosion)을 들 수 있다⁽⁴⁵⁻⁴⁸⁾.

가. 흑연부식

흑연부식은 현미경조직 내에 흑연이 연속적인 망상조직을 이루고 있는 회주철에서 많이 발생한다. 회주철에서의 흑연부식은 구조적인 형상은 유지되지만 기계적인 강도는 사라지게 된다. 또한 구상흑연주철에서는 음극으로써 작용하는 흑연이 인접하고 있는 철(Fe)의 양극용해를 촉진시켜 흑연이 탈리 되는 양상이 나타난다. 흑연부식의 예방은 피복을 입히거나 음극방식을 실시하면 부식을 방지할 수 있다.

나. 탈아연부식

1) 탈아연부식 현상과 방지

아연의 선택적 용해, 즉 탈아연부식은 15% 이상의 아연을 포함하는 황동(Cu-Zn 합금)이 고농도의 CO₂ 또는 염화물을 함유하는 통기되고 있는 물에 장시간 노출될 때 발생하게 된다. 탈아연 부식은 유동속도가 느린 용액 및 정체된 용액에서 잘 발생한다. 아연이 용해되어 소지금속으로부터 제거되면, 소지금속에는 구리와 구리산화물(즉 부식생성물)로 구성된 다공성의 취약한 층이 남게 되어 기계적 강도가 크게 감소한다. 탈아연부식의 방지는 이온 함량이 적은 순수 중성수에서는 탈아연 부식속도가 비교적 느리다. 그러나 실제 사용환경을 정화한다는 것은 경제적으로 현실성이 적으며, 따라서 내식성이 더 우수한 합금으로 대체하는 것이 탈아연부식을

방지하는 가장 훌륭한 방법이다. 저아연 적황동(low-zinc red brass)은 보통 탈아연부식을 일으키지 않으나, 다이캐스팅이나 단조에 의해 경제적으로 만들어질 수 없기 때문에 장비 제작에 많은 비용이 든다.

2) 탈아연부식의 발생기구

탈아연부식의 발생에 대해서는 두 가지의 이론이 제시되었다. 그 하나는 Zn이 황동의 격자구조에 빈자리를 남기면서 용해되어 나온다는 것으로서 이 이론은 증거가 되지 않았다. 여기에 반대하는 다른 이론은 용액과 이온이 격자구조상의 작은 빈 자리를 통해서 확산해 가기가 매우 힘들기 때문에 상당한 깊이의 탈아연부식이 발생한다는 것은 불가능하거나 대단히 느리다는 것이다.

탈아연부식에 대한 발생기구는 다음과 같이 3단계로 생각할 수 있다.

(a) 황동이 분해한다

(b) Zn^{+2} 이온이 용액 속에 남는다

(c) Cu^{+2} 이온은 용액속에 머무르지 않고 황동에 침전된다

Zn은 반응성이 대단히 강하며 Cu는 Zn에 비해 더욱 귀전위를 가지고 있다. Zn은 순수한 물에서도 H_2O 의 음극이온반응에 의해서 느리게 부식될 수 있다. 즉,



따라서 탈아연부식은 산소가 존재하지 않아도 일어날 수 있다.

2.1.5 부동태이론

2.1.5.1 개요

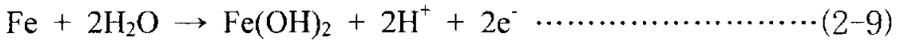
열역학적인 관점에서 자유에너지의 감소에 따라 자발적으로 반응해야 하는 환경에서 금속 또는 합금이 부식에 대하여 저항적일 때 부동태 상태(passive state)라고 말하고 있다. 사실상, 처음 수 초 동안에는 이 금속들이 빠른 속도로 자발적인 반응을 하지만, 단시간 내에 반응 속도가 감소하여 거의 멈춘 상태가 되면, 재료가 부식 저항성인 상태에 있다고 말한다⁽⁴⁹⁻⁵⁰⁾.

2.1.5.2 부동태 피막

부동태 피막 이론은 피막의 특성에 기초하여 일반적으로 두 가지 이론이 널리 쓰이고 있다. 첫째는 부동태 피막이 늘 반응생성물의 확산 장벽층이라는 것이다. 이는 금속을 환경으로부터 분리하는 금속산화물 또는 다른 화합물로서 이것이 반응 속도를 늦춘다는 것이다. 이를 산화물 피막 이론(oxide film theory)이라 한다. 둘째는 금속 부동태가 산소의 화학 흡착 피막으로 덮여 있어, 그러한 층이 흡착된 물분자를 대체하여 금속 이온의 수화(hydration)에 의한 양극 용해속도를 저하시킨다는 것이다. 달리 표현하면, 흡착된 산소가 $M = Mz^+ + ze^-$ 용해 반응의 교환 전류 밀도를 감소시키고 양극과 전압을 증가시킨다는 것이다. 즉, 표면 위의 한 층만 존재해도

부동태 효과를 보이고 있기 때문에, 피막이 기본적으로 확산 장벽 층으로 작용할 수 없다는 것이다. 이 관점을 흡착 이론(absorption theory)이라 한다.

포베 도표(pourbaix diagram), 즉 E-pH도(pH 전위선도)를 이용하면 여러 환경에서의 금속의 안정성을 예측할 수 있는데, 대부분의 금속은 하나 또는 그 이상의 산화물이 산화성용액의 귀 전위(+)에서 안정하다는 사실을 알 수 있다. 예를 들어, 철에 대한 포베 도표인 Fig. 2-7에서 산화물인 Fe_2O_3 와 Fe_3O_4 가 넓은 범위의 전위와 pH에 걸쳐 안정하다는 사실을 알 수 있다. 부동태 피막은 다음과 같은 전기화학 반응으로부터 직접 생성된다.



용해 또는 재침전 등에 의해 생성된 불용성 화합물은 일반적으로 산화에 의해 금속 표면에 생성된 산화물만큼 견고하거나 보호적이지 못하다. 부동태 피막이 생성되기 시작하면 비록 금속 표면에 가시적인 증거는 나타나지 않지만 부식속도는 현저히 감소한다.

앞에서 언급한 부동태의 정의를 만족시키는 금속 및 합금은 Fig. 2-7에 예시한 바와 같이 전위의 증가에 따라 즉 양극분극의 증가에 따라 특이한 거동을 나타낸다. 탈기된 산 용액의 특징인 낮은 전위값에서는 양극전류밀도에 의한 부식속도가 높으면 활성태에서 전위의 증가에 따라 부식속도는 계속 증가한다. 전위가 기본 부동태전위(primary passive potential) E_{opp} 값 이상으로 증가하면서 안정된 부동태 피막이 생성되면서 부식속도는 부동태 상태(passive

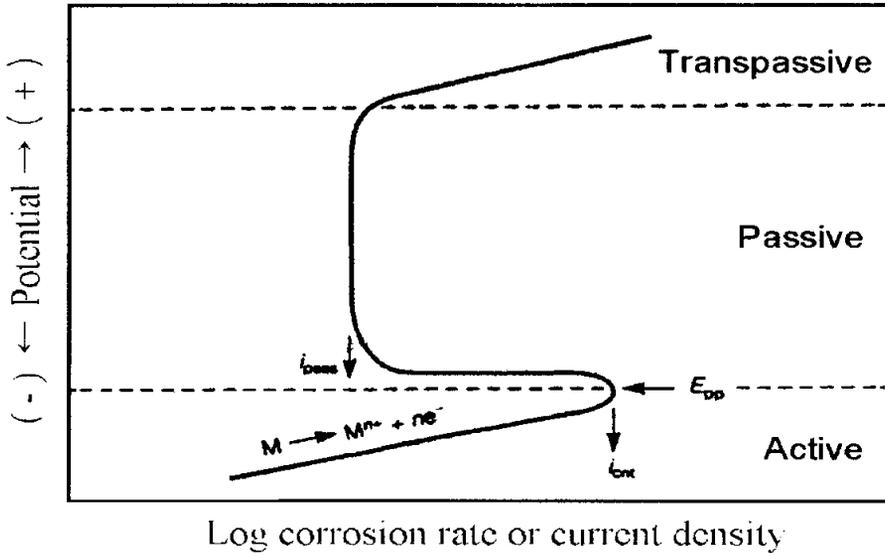


Fig. 2-7 Schematic of active-passive polarization

state)의 아주 낮은 값으로 감소한다. 이러한 부식속도의 감소는 활성상태에서의 최대값인 i_{crit} 보다 무려 10^6 배나 낮은 값이다.

2.1.6 부식억제제

어떤 의미에서 부식억제제(corrosion inhibitor)는 용액이 금속 표면과의 반응에 의해서 현장에서 보호피막을 생성하는 것이다. 작은 함량의 그러나 어떤 임계량의 부식억제 성분은 환경의 부식성을 감소시키고 있다. 부식억제는 가역적이며 억제표면피막

을 유지하기 위해서는 억제성분이 어떤 최소값 이상 존재해야 한다. 그러나 화합물의 억제기능을 전반적으로 예측하고 설명하기란 어렵다. 측정되고 계산된 억제피막은 표면을 완전히 덮기 위해서 필요로 하는 피막보다 작은 경우가 많다. 그럼에도 불구하고 억제기구를 이해하게 되면 부식억제제 사용을 포함한 부식억제 계획을 보다 쉽게 평가할 수 있게 된다.

크롬산염과 아질산염 같은 무기음이온(inorganic anion)은 이온 결합된 표면화합물을 생성하게 되며, 이 표면화합물이 부식반응에 대한 장벽 역할을 하게 된다. 이러한 억제제는 부동태영

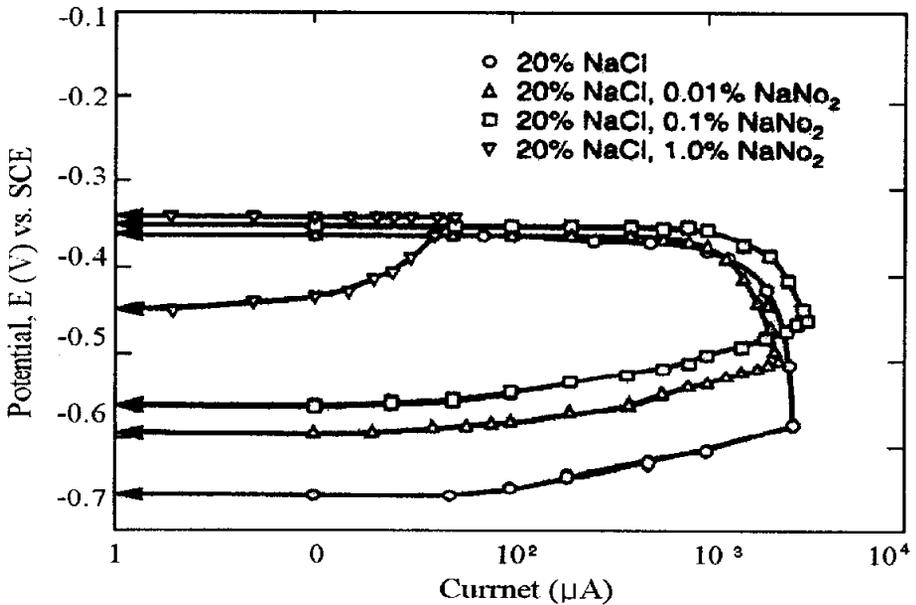


Fig. 2-8 Effects of inhibitors on the galvanic polarization diagrams for brass and steel couples

역으로 전위를 이동시키는 Fe^{3+} 와 같은 단순한 산화제(oxidizer) 이상의 역할을 한다. 이들 억제제는 그들 스스로의 부동태 표면 피막을 생성하거나 기존의 부동태 피막의 내식성을 향상시킨다. Fig. 2-8에 예시한 바와 같이 아질산염이 미치는 가장 큰 영향은 강의 양극 용해반응의 속도를 감소시키는 것이다⁽⁵¹⁾.

2.2 부식마멸현상

1) 마멸현상

고체간에는 마찰(friction), 마멸(wear) 및 고착(seizure)등이 일어날 수 있는데, 마멸은 일반적으로 인장강도, 경도 및 피로시험에서 얻어지는 값과 같이 재질에 의하여 정하여지는 강도성질은 아니고 다종다양하게 나타나는 대단히 복잡한 현상이다. 또 마멸은 마찰에 의해서 일어나고, 마멸량은 마찰저항에 비례해서 증가한다고 흔히 생각하기 쉽다. 그러나 마찰은 반드시 마멸을 동반하는 것은 아니다. 따라서 공업상 마멸이 문제가 될 때에는 우선 문제의 마멸현상을 정성적으로 파악하여 가능한 한 마멸만을 고려한 순수한 형으로 그 현상을 추론할 수 있는 실험장치를 제작하여 운전의 제조조건과 마멸량의 정량적인 관계를 구하여 문제가 되는 마멸현상을 해명하게 된다.

마멸은 그 형태면에서 대별하면 다음과 같다. 즉, 응착마멸(adhesive wear)은 열적 원인에 크게 지배되고, 정상마멸(normal wear), 연마마멸(abrasive wear) 피로마멸(fatigue wear) 및 유동마

멸(plastic wear)은 기계적 원인에 지배되며, 부식마멸(corrosive wear)과 프렛팅마멸(fretting wear)은 화학적 원인에 크게 지배되어 발생한다⁽⁵²⁾.

본 연구에서는 현저한 마멸의 형태로 나타나는, 기계적 마멸과 화학적인 부식의 상승효과에 의한 프렛팅마멸 그리고 기계적 마멸과 전기 화학적인 부식의 상승효과에 의한 부식마멸로 분류한다.

2) 부식마멸

부식마멸이란 마찰면에 생긴 산화물 피막이 마찰에 의해서 탈락됨으로써 일어나는 마멸이며, 산화물피막의 성질, 산화반응 속도 등에 따라서 마멸의 양상이 달라진다. 이 마멸의 매체로 수분, 산소뿐만 아니라, 유·무기산을 들 수 있다.

부식마멸의 개념도로서 Tao ⁽⁵³⁾는 Fig. 2-9와 같이 나타내고 있다. 마찰면과 환경, 즉 산소 또는 첨가제와의 화학반응이 진행되어 시간의 경과와 더불어 산화물이나 유화물로 된 막이 성장하지만, 이들은 일반적으로 밀면의 금속보다도 취약하며 또한 비체적이 크기 때문에 막의 두께가 어느 임계치를 넘으면 용이하게 박리된다.

Fig. 2-9는 두 가지의 극단적인 경우를 상상한 모델로서 Case 1의 경우는 반응이 순간적으로 진행되어 생성물의 제거에 시간이 걸리는 경우이며, Case 2의 경우에는 반대로 반응이 늦어져 생성물의 제거가 즉시 행하여지는 경우이다. Tao 는 오일(oil)중에 있어서 베어링강의 마멸을 산소에 의한 부식마멸이라 생각하여 이들이 모

텔에 기인된 계산과 비교한 결과로부터 Case 2의 경우가 바람직하다고 설명하고 있다. 오일 중에 있는 상대가 산소의 경우라면 부식 마멸의 개념으로서는 Case 2의 경우를 고려하면 좋을 것이다. 그것이 좋지 않은 부식마멸의 연구에서는 단지 반응자체에 주목된다.

Sakurai⁽⁵⁴⁾는 부식마멸의 과정에 반응 속도론을 적용시키면, 마찰면에서 철과 거기에 도달한 황과의 반응은



을 고려하면, 그 반응속도는 마찰면에 있어서 반응물의 농도 $[Fe]$ 과 $[S]$ 의 곱에 비례한다. 또한 마찰면에서의 FeS 의 양의 변화는 k_1 과 k_2 를 정수로 하여

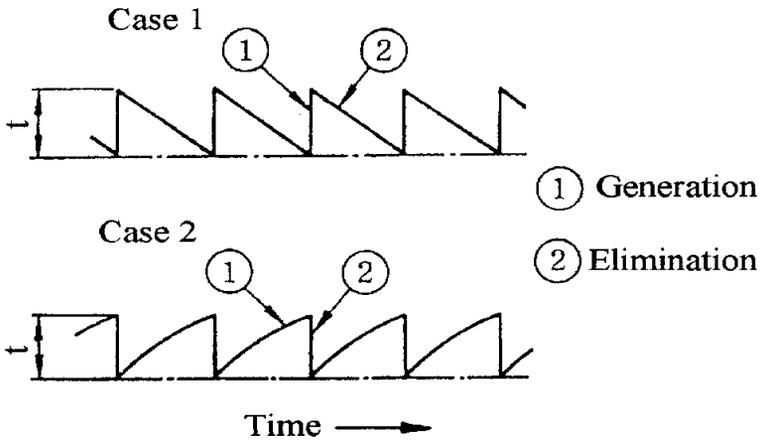


Fig. 2-9 A model of corrosive wear

$$\frac{d[FeS]}{dt} = k_1[Fe][S] - k_2[FeS] \dots\dots\dots(2-11)$$

의 형으로 될 수 있다. 지금 반응에 의한 [S]의 감소를 무시하고 마찰면의 FeS로 덮혀지지 않는 부분의 비율이 [Fe]로 주어진다고 하면, [FeS]의 변화는 평형농도를 [FeS]_∞로 써서

$$[FeS] = [FeS]_{\infty} \{1 - e^{-(k_1[S] + k_2)t}\} \dots\dots\dots(2-12)$$

의 형으로 표시된다. 상술한 실험에 있어서 측정된 마찰면의 방사능은 틀림없이 이 형의 변화를 나타내며 초기 구배와 평형치로부터 두 개의 정수 k_1 , k_2 를 구할 수 있다. 그리고 어느 시간 마찰을 할 때의 마멸량 W 는 마찰면의 면적을 A_a 로 하여

$$W = A_a \int_0^t k_2 [FeS] dt \dots\dots\dots(2-13)$$

로 나타낼 수 있다.

부식마멸의 메카니즘에 대해서는 대충 이러한 평형의 해석이 되어지고 있으나 부식성환경에 놓여 있는 마찰면에 있어서도 언제나 이러한 사전적인 부식마멸만이 발생한다는 것은 아니다. 이와 같이 부식마멸은 부식에 대한 전기 화학적 현상뿐만 아니라 마찰에 의한 기계적 반응으로도 가속되므로 아직 미흡한 실정에 있는 부식마멸에 대하여 많은 연구가 진행되어야 할 필요성이 있다.

제3장 구상흑연주철의 부식에

미치는 pH의 영향

3.1 서 언

산업현장의 각종 기계부재 및 금형공구는 다양한 오염물질인 해수나 산, 알카리, 염류 및 연료가스 등의 열악한 부식환경에 노출되어 있다. 그러므로 기계부재 및 금형공구는 이러한 환경오염과 가혹한 사용조건에 견딜 수 있는 강도와 내식성이 우수한 재료가 요구되고 있다. 따라서 가격이 저렴하고, 주조성과 내식성이 우수한 주철과 주강이 성형가공용 금형재료로 최근 널리 주목받고 있다. 그러나 주철은 다량의 흑연을 함유하고 있어 산성화된 부식환경에서는 흑연이 캐소우드로서 작용하여 갈바닉 셀의 형성에 의해 철이 선택적으로 용출하는 이른바 흑연화부식(graphitic corrosion)을 일으킨다. 또한 알카리 환경에서는 산소 또는 수소 전극전위가 저하하므로 금속용해반응의 평형전위와의 사이의 전위차가 작아지거나, 또는 전위차가 거의 없어지므로 부식성이 적게 나타나며, 알카리에 의한 알카리균열이 발생하는 것으로 알려져 있다⁽⁵⁵⁻⁵⁶⁾.

따라서 많은 연구자들에 의해 구상흑연주철의 재료설계나 열처리방법 및 기계적 특성 등에 관한 연구는 많이 이루어지고 있으나 부식거동인 전기화학적 분극특성에 대한 연구보고는 거의 찾아볼 수 없는 실정이다⁽⁵⁷⁻⁵⁸⁾.

본 연구에서는 여러 가지 pH 환경 중에서 구상흑연주철의 분극저항을 구하기 위한 선형분극(linear polarization)실험, 개로전위, 부식전류밀도 및 전면부식속도를 평가하기 위한 타펠 분극(tafel polarization)실험, 전위상승에 따른 부식거동을 고찰하기 위하여, 양극분극(Potentiodynamic polarization)실험을 pH 0.5에서 pH 6.5인 산성영역과 pH 6.5에서 pH 12.5인 알카리영역으로 나누어 실험을 실시하였다.

이러한 실험결과를 토대로, 여러 가지 pH 환경 중에서 구상흑연주철의 전기화학적 부식특성을, pH 환경 중에서 구상흑연주철의 전면부식 거동, pH 환경 중에서 구상흑연주철의 국부부식 거동 및 pH 환경 중에서 구상흑연주철의 연간부식을 평가 방법으로 고찰하여 성형가공용 금형 재료로 사용 중인 구상흑연주철의 부식방지 및 설계, 제작의 기초자료로 활용하고자 한다.

3.2 시험재료 및 실험방법

3.2.1 시험재료

본 실험에서 전기화학적 분극실험에 사용된 구상흑연주철(GCD 600)의 화학성분과 기계적 특성을 Table 3-1에 나타내었다.

Table 3-1 Chemical compositions and mechanical properties of GCD 600

Chemical composition (wt. %)	C	Si	Mn	P	S	Mg	Fe
	3.72	2.75	0.34	0.016	0.018	0.041	Bal.
Mechanical Properties	Tensile strength σ_t (MPa)			Elongation ϵ (%)			
	608			8			

3.2.2 시험편

본 연구에 사용된 구상흑연주철의 시험편은 가공경화 및 열응력을 배제하기 위하여 와이어 컷 방전가공기로 직경 8 mm, 두께 3 mm로 가공하였고, 분극시험편의 유효노출면적은 0.5 cm²이다.

전기화학적 분극실험을 위해 시험편은 전선을 연결시킨 후 불포화 폴리에스테르 수지로 마운팅(mounting)하였다. 이와 같이 제작

된 분극 시험편 형상과 치수는 Fig. 3-1과 같다. 시험편의 표면가공은 # 400으로부터 1500까지의 에머리 페이퍼를 이용하여 단계적으로 연마한 후, 시험편 표면 거칠기의 영향을 최소화 및 동일화하기 위하여 연삭기에서 산화알루미나(Al_2O_3)분말을 이용하여 시험편 표면을 연마하였다. 그리고 증류수 중에서 초음파세척기로 3분간 세척한 다음 아세톤으로 탈지하고 열풍으로 건조한 다음 본 실험을 실시하였다.

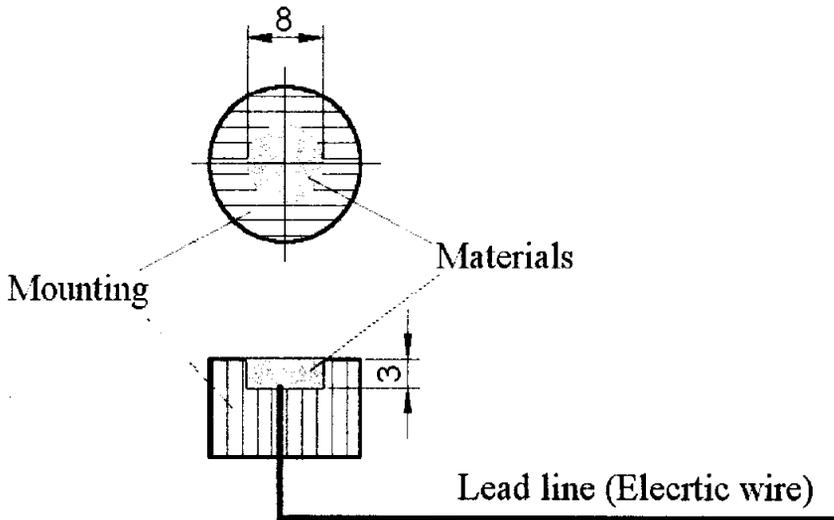


Fig. 3-1 Configuration and dimension of polarization test specimen
(unit: mm)

3.2.3 실험장치

본 연구의 부식시험에 이용된 전기화학적 분극실험장치의 전체 계통도는 Fig. 3-2와 같고, Photo. 3-1은 본 실험장치의 외관이다. 이 분극실험장치는 기준전극으로 포화카로멜 전극(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하고, 보조전극(counter electrode)은 고밀도 탄소봉을 사용하였다. 또한 EG & G의 Model 273A Potentiostat/Galvan-osta 와 컴퓨터(personal computer)를 이용하였으며, M352 Corrosion Software를 사용하여 분극 특성시험을 실시하고, 프린터를 통해서 각종 분극곡선 및 데이터(data)가 기록되도록 하였다.

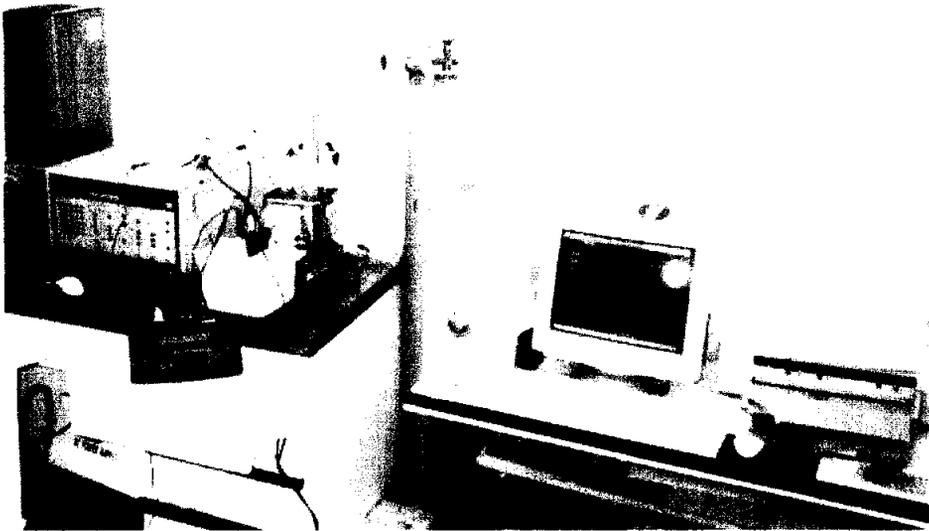


Photo. 3-1 Appearance of electrochemical polarization test equipment

3.2.4 실험방법

여러 가지 pH 환경 중에서의 부식실험은 부식환경조 중에서 실시하였으며, 작동전극(working electrode)은 구상흑연주철이고, 기준전극은 포화카로멜 전극, 보조전극은 고밀도 탄소봉을 이용하였다. 또한 가열코일이 부착된 항온조에 실리콘 오일을 주입하고, 자동온도감지기를 설치하여 $25\pm 1^\circ\text{C}$ 범위의 온도로 일정하게 유지하도록 하였으며, 이 항온조에 부식환경조를 설치하였다.

Fig. 3-3은 분극실험장치의 흐름도(flow chart)를 나타낸 것으로 부식환경조에서 각 시험편의 전기화학적 분극거동 → Potentiostat/Galvanostat(EG & G Model 273A) → 컴퓨터(M 352/252 corrosion software 장착) → 모니터(monitor) → 프린터에서 각종 분극도 및 부식거동의 데이터가 기록되도록 하였다.

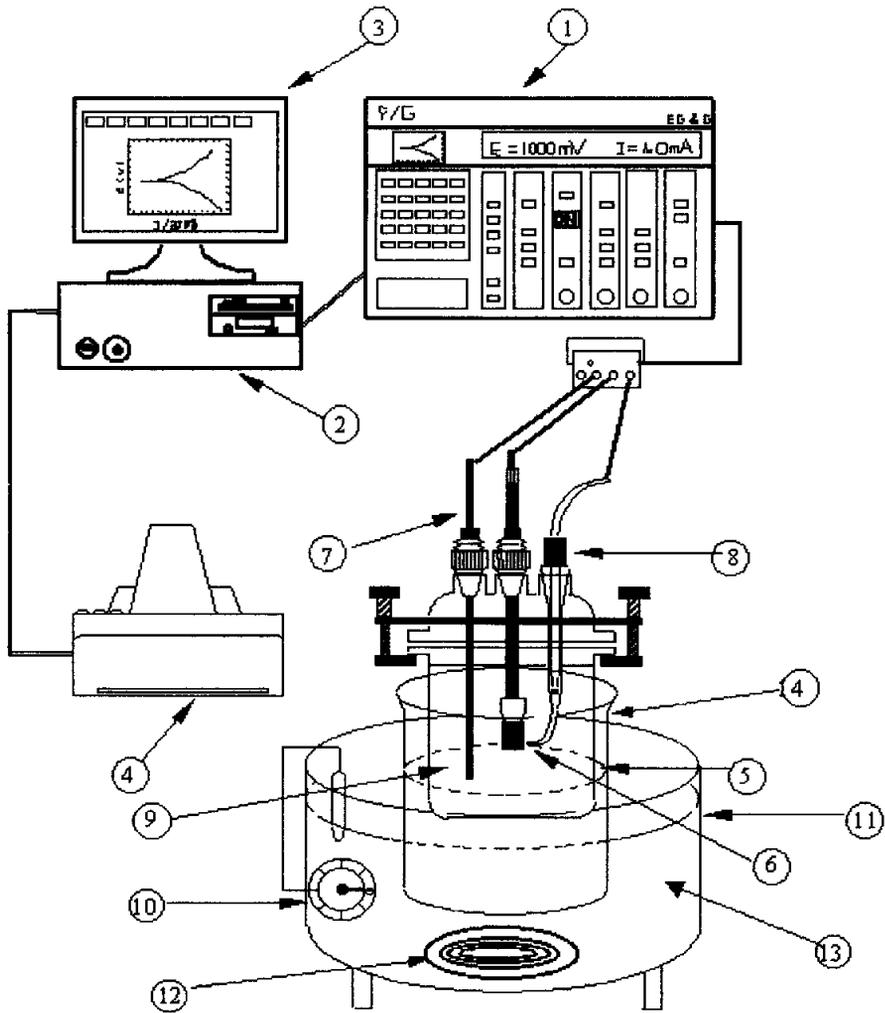
침지 부식실험의 산성 부식환경은 증류수에 황산(H_2SO_4)을 소량 첨가하여 pH를 변화시켰고, 알칼리 부식환경은 증류수에 수산화나트륨(NaOH)을 소량 첨가하여 pH를 변화시켰다.

그리고 Fig. 3-1과 같이 표면 연마한 분극 시험편을 Fig. 3-2의 분극시험장치의 회로도와 같이 배선하고, 시험편을 부식환경조에 침지하여 자연전위에서 10분간 안정시키고 난 후 여러 가지 pH변화에 따른 분극시험을 실시하였다.

이와 같은 전기 화학적 분극실험조건을 정리하면 Table 3-2와 같으며, 분극저항을 구하기 위한 선형분극실험, 개로전위, 부식전류 밀도 및 전면 부식속도를 평가하기 위한 타펠 분극실험, 전위상승에 따른 부식거동을 고찰하기 위하여, 양극분극실험을 실시하였다.

Table 3-2 Experimental conditions of the polarization test

Instrument	EG & G Model 273A
Electrolyte	pH 0.5, pH 2, pH 3.5, pH 6.5, pH 8, pH 10, pH 12.5 solution
Material	GCD 600
Area of specimen	0.5 cm ²
Scan rate(mV/sec)	1.66
Specimen preparation	Emery paper
Temperature control	25±1 °C
Polarization test	Linear polarization test Tafel polarization test Potentiodynamic polarization test



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

Fig. 3-2 Schematic diagram of electrochemical polarization test equipment

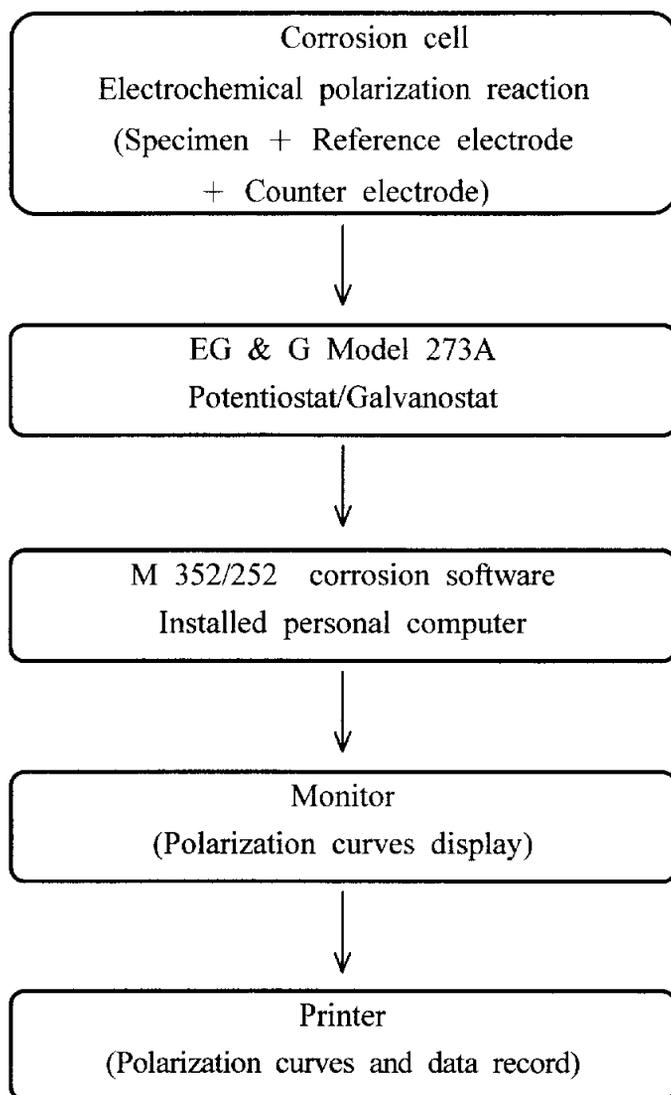


Fig. 3-3 Flow chart of polarization test equipment

3.2.5 연간부식율 평가

부식환경 중에서 금속재료의 부식속도를 측정하기 위한 방법은 무게감소량에 의한 방법(weight loss measurement)과 전기화학적 분극(electro-chemical polarization)에 의한 방법이 있다. 무게감소량에 의한 방법은 재래식 방법으로서 부식속도를 결정하는데 장기간이 소요되나, 전기 화학적 분극에 의한 부식속도 측정법은 단시간에 걸친 부식실험으로 부식속도를 결정할 수 있고 비파괴시험이므로 동일한 시험편으로 부식속도를 연속적으로 측정할 수 있는 특징이 있기 때문에 최근 부식공학에 관한 연구 및 현장에서의 부식거동 관찰 등에 유용하게 이용된다⁽⁵⁹⁾.

이와 같이 유용한 전기 화학적 분극법에 의한 금속의 부식속도 측정법은 타펠 외삽법(tafel extrapolation method)과 분극저항법(polarization resistance method)이 있다⁽⁶⁰⁾.

본 연구에서는 전기 화학적 분극법에 타펠 분극실험을 실시한 후 타펠 외삽법을 적용한 M352/252 corrosion software로부터 분석하여 구해진 부식전류밀도($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) 값으로부터 연간부식율(corrosion rate, CR)을 다음 식(3-1)에 따라 계산하였다⁽⁶¹⁾.

$$CR(mmpy) = \frac{0.0033 i_{corr}(EW)}{d} \dots\dots\dots(3-1)$$

여기서, i_{corr} = Corrosion current density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

EW = Equivalent of material (g)

d = Density of material (g/cm^3)이다.

3.3 실험결과 및 고찰

3.3.1 pH 환경 중에서 구상흑연주철의 전면부식 거동

여러 가지 pH 환경 중에서 구상흑연주철의 전면부식특성을 고찰하고자, Fig. 3-4에 산성수용액 중에서 여러 가지 pH 변화에 의한 선형분극곡선, Fig. 3-5에 알카리수용액 중에서 여러 가지 pH 변화에 의한 선형분극곡선, Fig. 3-6에 산성수용액 중에서 여러 가지 pH 변화에 의한 분극저항, Fig. 3-7에 알카리수용액 중에서 여러 가지 pH 변화에 의한 분극저항을 나타내었다.

Fig. 3-4는 산성수용액 중에서 여러 가지 pH 변화에 의한 구상흑연주철의 선형분극곡선을 정리하여 나타낸 것이다.

구상흑연주철의 전극전위는 $\text{pH } 0.5 > \text{pH } 2 > \text{pH } 3.5 > \text{pH } 6.5$ 의 순으로 높게 나타내고 있다. 즉, 약산성 환경으로부터 강산성 환경이 될수록 구상흑연주철의 전극전위는 귀전위화 된다. 또한, 초기전위(initial potential)에서부터 최종전위(final potential)까지 인가한 전위범위에서 구상흑연주철의 부식전류밀도 변화는 pH 0.5의 환경에서 가장 민감하게 나타나며, 강산성 환경으로부터 약산성 환경이 될수록 구상흑연주철의 부식전류밀도 변화가 억제되는 경향임을 알 수 있다. 또한 약산성 환경에서 전류밀도변화가 강산성 환경에서 보다 억제됨으로써 약산성 환경에서의 분극저항이 강산성 환경에서보다 더 높게 나타나고 있음을 알 수 있다.

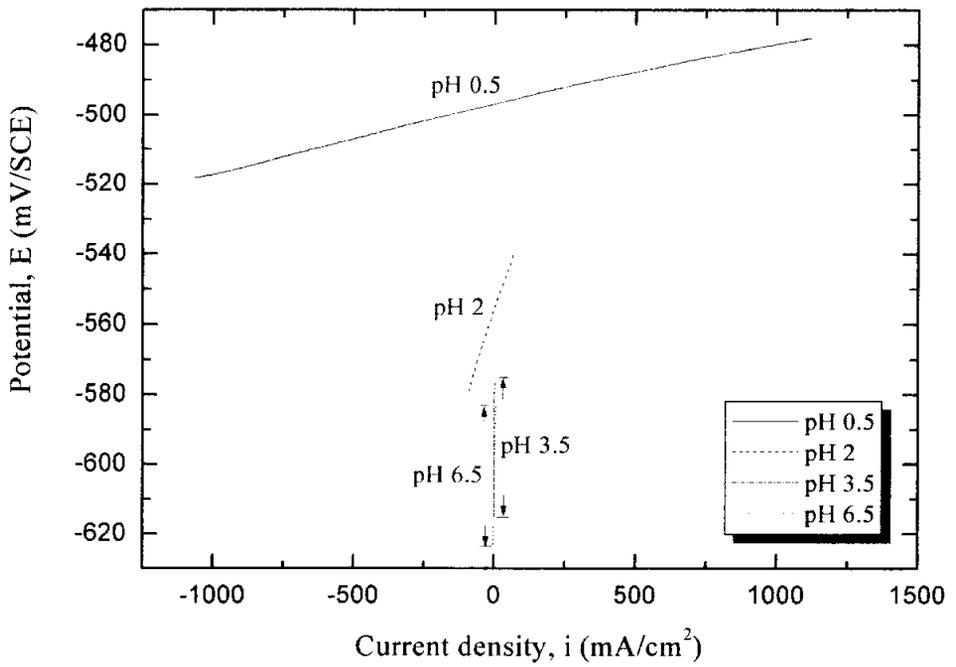


Fig. 3-4 Linear polarization curves of ductile cast iron in various pH of acid solution

Fig. 3-5는 알카리수용액 중에서 여러 가지 pH 변화에 의한 구상흑연주철의 선형분극곡선을 정리하여 나타낸 것이다.

구상흑연주철의 전극전위는 pH 12.5 > pH 10 > pH 8 > pH 6.5의 순으로 높게 나타나고 있다. 즉, 약알카리성 환경으로부터 강알카리성 환경이 될수록 구상흑연주철의 전극전위는 귀전위화된다. 또한 인가전위에 따른 구상흑연주철의 부식전류밀도변화는 강알카리 환경인 pH 12.5에서 가장 둔감하게 나타나고 있다. 이와 같이 강알카리성 환경에서의 전류밀도변화가 가장 억제됨으로써 강알카리성 환경에서 분극저항이 가장 높게 될 것으로 추정된다.

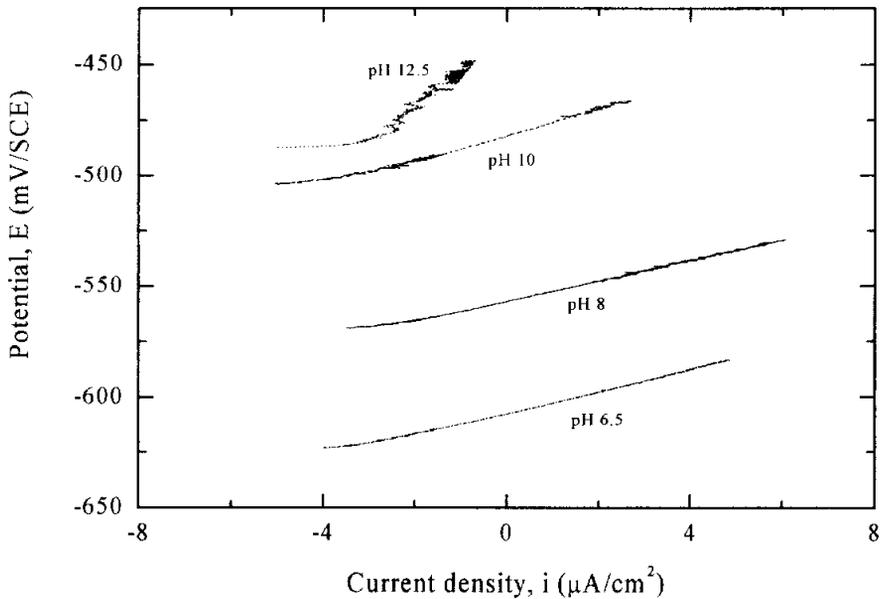


Fig. 3-5 Linear polarization curves of ductile cast iron in various pH of alkali solution

Fig. 3-6은 산성수용액 중에서 여러 가지 pH 변화에 의한 구상흑연주철의 분극저항을 정리하여 나타낸 것이다.

Fig. 3-4의 선형분극곡선으로부터 추찰된바와 같이 구상흑연주철은 강산성 환경에서 약산성 환경이 될수록 분극저항이 높게 나타나는 경향을 보이고 있다.

Fig. 3-7은 알카리수용액 중에서 여러 가지 pH 변화에 의한 구상흑연주철의 분극저항을 정리하여 나타낸 것이다.

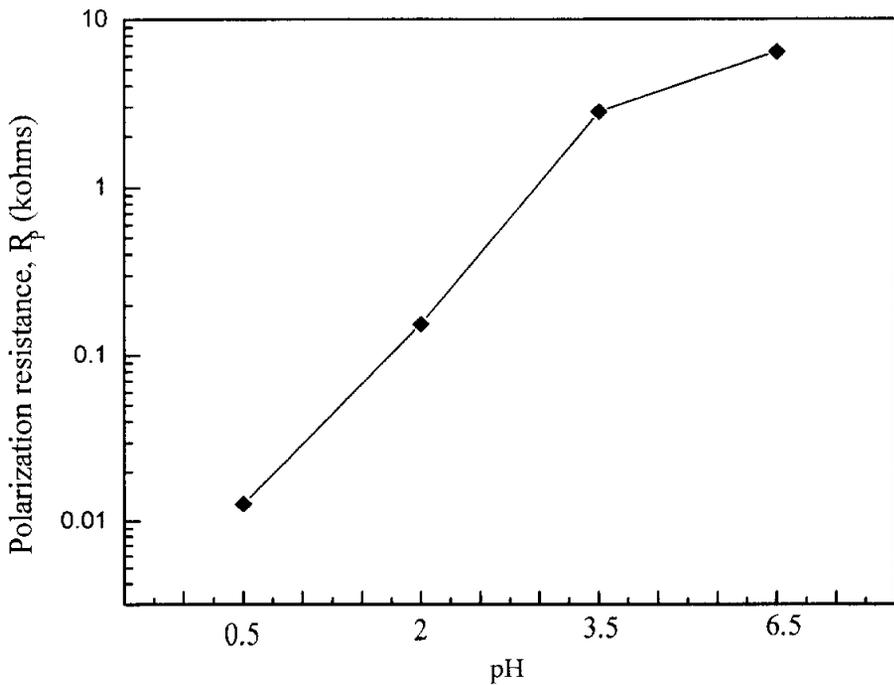


Fig. 3-6 Polarization resistance of ductile cast iron in various pH of acid solution

Fig. 3-5의 선형분극곡선으로부터 추찰된 바와 같이 구상흑연주철은 약알카리에서 강알카리 환경이 될수록 분극저항이 높게 나타나는 경향을 보이고 있다.

이상의 Fig. 3-4, Fig. 3-5, Fig. 3-6 및 Fig. 3-7에서 고찰한 바와 같이 구상흑연주철은 강산성 환경에서 약산성 환경으로 갈수록 부식전류밀도 변화가 둔감하고, 분극저항이 높게 나타남으로써 부식이 억제 될 것으로 판단된다. 또한 강알카리성 환경인 pH 12.5에서 부식전류밀도 변화는 둔감하고, 분극저항은 높게 나타난다.

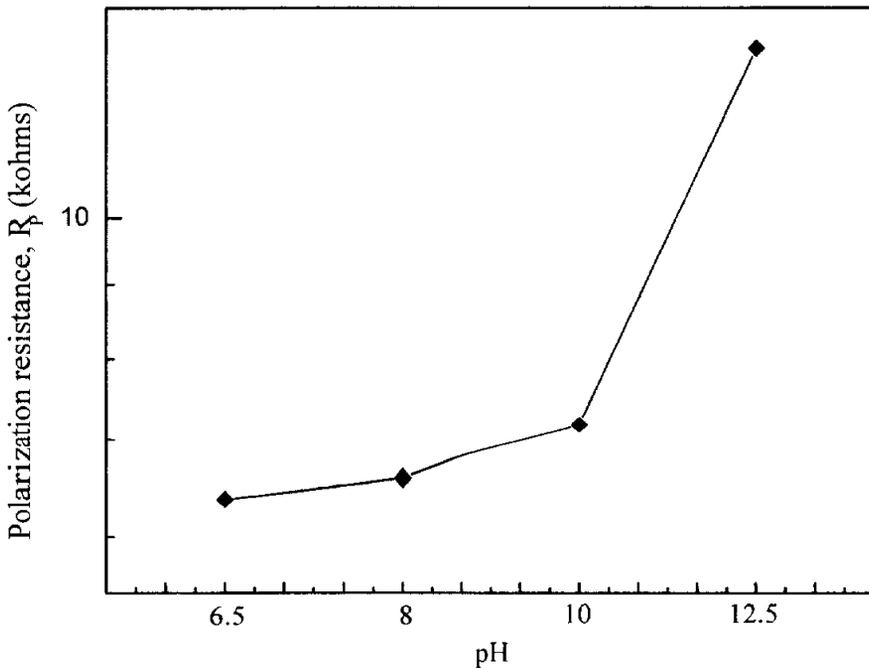


Fig. 3-7 Polarization resistance of ductile cast iron in various pH of alkali solution

3.3.2 pH 환경 중에서 구상흑연주철의 국부부식 거동

Fig. 3-8에 산성수용액 중에서 여러 가지 pH 변화에 의한 구상흑연주철의 양극분극거동을 정리하여 나타내었다.

Fig. 3-8에서와 같이 양극전위가 상승하면서 부식전류밀도는 pH 0.5 > pH 2 > pH 3.5 > pH 6.5의 순으로 높게 나타나고 있다. 부식성은 pH 0.5인 용액에서 가장 민감하고, pH 6.5인 용액에서 둔화됨을 알 수 있다. 이와 같은 강산성인 pH 0.5에서 부식전류밀도가 증가하는 이유는 구상흑연주철이 산성수용액에서는 수소발생형 부식이 일어나기 때문인 것으로 사료된다⁽⁶²⁻⁶³⁾.

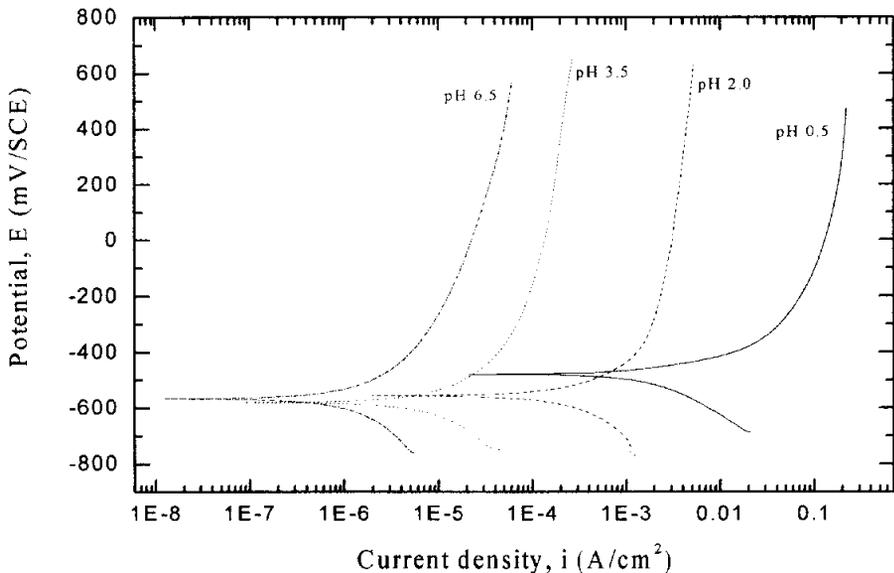


Fig. 3-8 Potentiodynamic polarization curves of ductile cast iron in various pH of acid solution

Fig. 3-9에 알카리수용액 중에서 여러 가지 pH 변화에 의한 구상흑연주철의 양극분극거동을 정리하여 나타내었다. Fig. 3-9에서와 같이 알카리성인 pH 12.5에서 부식전류밀도가 억제되는 것은 구상흑연주철이 알카리 수용액 중에서는 금속표면에 생성하는 수산화물 혹은 산화물이 알카리에서 용해도가 감소하여 부동태화가 생겼기 때문인 것으로 판단된다⁽⁶⁴⁻⁶⁵⁾. 또 부동태영역은 pH 12.5의 용액 약 1000 mV/SCE 범위에 나타내고 있다. 그러므로 구상흑연주철의 부식억제의 효과적인 환경은 pH 12.5의 용액이라 생각된다.

Photo. 3-2는 Fig. 3-8의 강산성역인 pH 0.5와 Fig. 3-9의 알카리성역인 pH 12.5에서 양극분극실험한 구상흑연주철 표면사진이다.

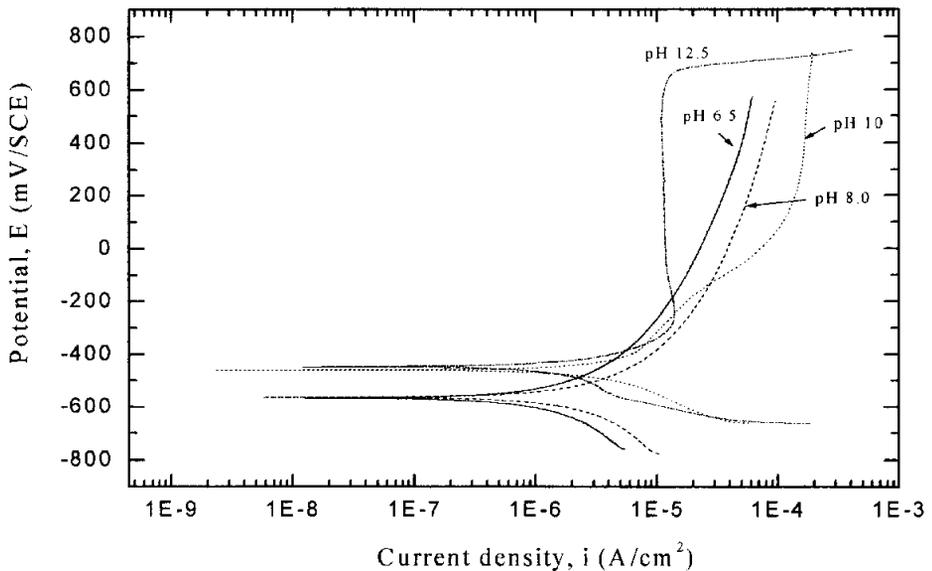
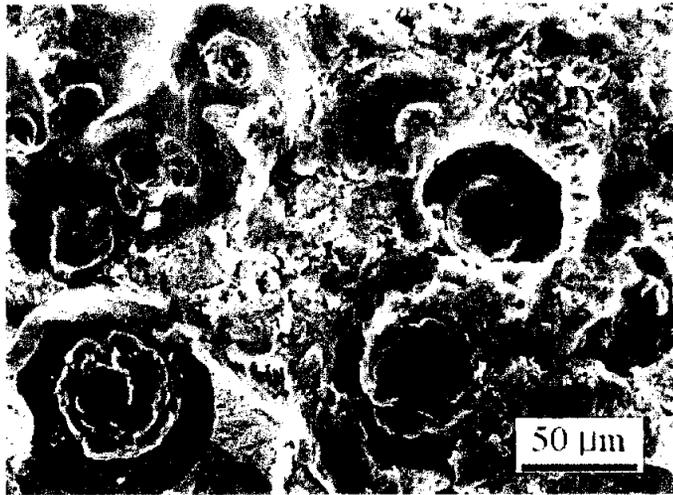
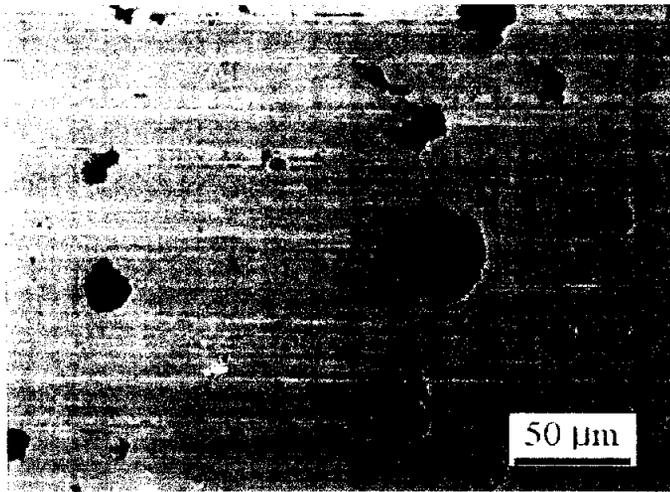


Fig. 3-9 Potentiodynamic polarization curves of ductile cast iron in various pH of alkali solution



(a) pH 0.5



(b) pH 12.5

Photo. 3-2 SEM of GCD 600 after electrochemical polarization test in pH 0.5 and pH 12.5 solution

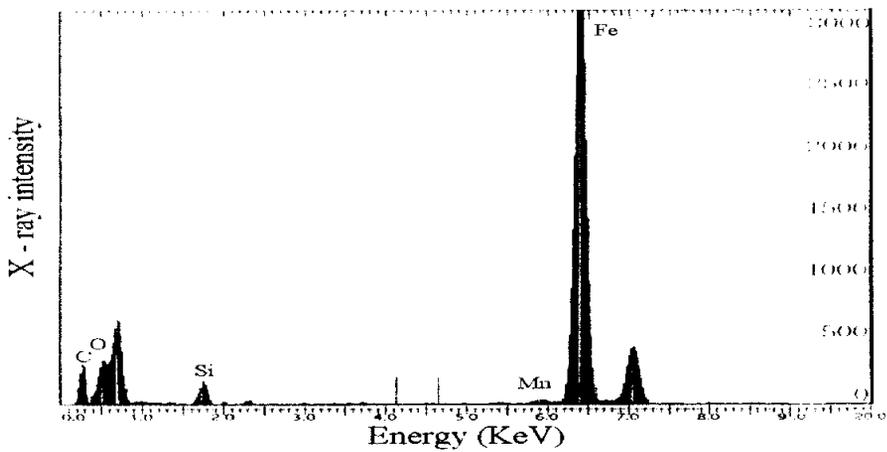
Photo. 3-2 (a)는 강산성역인 pH 0.5에서 양극분극실험한 구상 흑연주철의 부식된 표면으로 탈흑연화로 추정되는 흑연화 부식양상을 보이고, 이로 인한 표면은 매우 거칠게 나타나고 있다.

Photo. 3-2 (b)는 알카리성역인 pH 12.5에서 양극분극실험한 구상흑연주철의 부식된 표면이다. 알카리성역에서 Fe는 수산화물의 용해도가 감소되므로 강산성역인 pH 0.5에서와 비교해 매끄러운 표면이 나타나고 있다. 이는 이미 Fig. 3-8과 Fig. 3-9에서 고찰된 바와 잘 일치하고 있다.

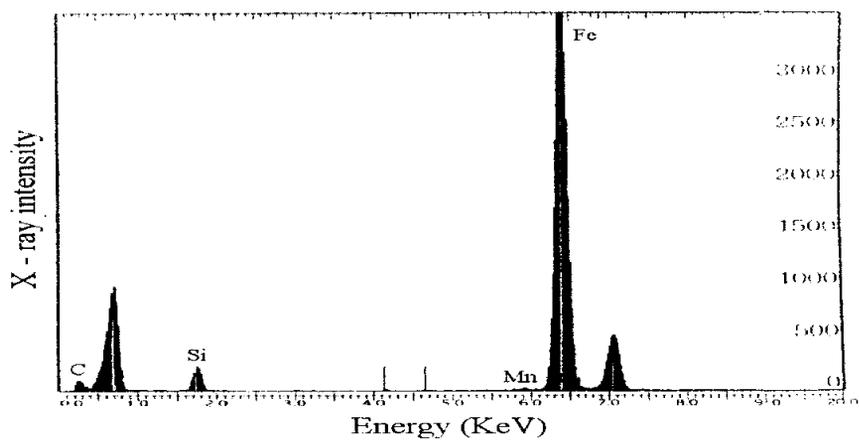
Fig. 3-10은 강산성역인 pH 0.5와 알카리성역인 pH 12.5에서 양극분극실험한 구상흑연주철의 EDS 분석이다. 여기서, Fig. 3-10 (a)는 강산성역인 pH 0.5에서 양극분극실험 후 부식된 표면의 EDS 분석이며, Fig. 3-10 (b)는 강알카리성역인 pH 12.5에서 양극분극실험 후 부식된 표면의 EDS 분석이다. 여기서 나타난 화학성분은 Table 3-3과 같다. Table 3-3에 의하면 강산성역인 pH 0.5에서는 Fe가 감소하고 상대적으로 C와 O가 높게 나타나고 있다. 이는 Photo. 3-2 (a)에서 고찰한 바와 같이 C가 높은 것은 탈흑연화현상 때문이며, O가 높은 것은 pH 0.5인 강산성에서 수소발생형 부식으로 수용액 중에서 산소의 소모가 없기 때문인 것으로 사료된다.

Table 3-3 EDS of GCD 600 after electrochemical polarization test In pH 0.5 and pH 12.5 solution

pH	Chemical composition (wt. %)	C	Si	Mn	S	O	Fe
0.5		10.24	1.96	0.78	0.13	11.66	Bal.
12.5		2.75	2.75	0.59	.	.	Bal.



(a) pH 0.5



(b) pH 12.5

Fig. 3-10 EDS of GCD 600 after electrochemical polarization test In pH 0.5 and pH 12.5 solution

3.3.3 구상흑연주철의 흑연부식 모델링

Photo. 3-3은 강산성역인 pH 0.5에서 48시간 침지부식 후 초음파 세정한 구상흑연주철의 단면사진이다. 여기에 나타난 단면의 부식양상은 Photo. 3-2 (a)에서 고찰한 바와 같이 강산성역인 pH 0.5에서 탈흑연화로 추정되는 흑연화부식양상을 볼 수 있다.

Photo. 3-4는 강산성역인 pH 0.5에서 48시간 침지부식 후 나타난 구상흑연주철의 침전물 사진이다. 침전물은 구상흑연으로 추정되는 구형상의 모양이며, 이는 Photo. 3-3에서 고찰한 바와 같이 철은 선택적으로 용출되고 흑연은 구상조직만 남게된 것으로 생각된다.

Fig. 3-11은 강산성역인 pH 0.5에서 48시간 침지부식 후 탈리된 구상흑연주철의 침전물을 EDS 분석한 것이다. EDS 분석결과 나타난 침전물의 화학성분은 C가 73.53% 이고 Fe가 14.32%이며 O가 9.78% 검출되고 있다. 그러므로 Photo. 3-4에서 고찰된 침전물은 구상흑연인 것으로 사료된다.

따라서 이와 같이 고찰한 결과에 의해 Fig. 3-12와 같은 흑연부식의 진행과정을 모델링(modeling)할 수 있다.

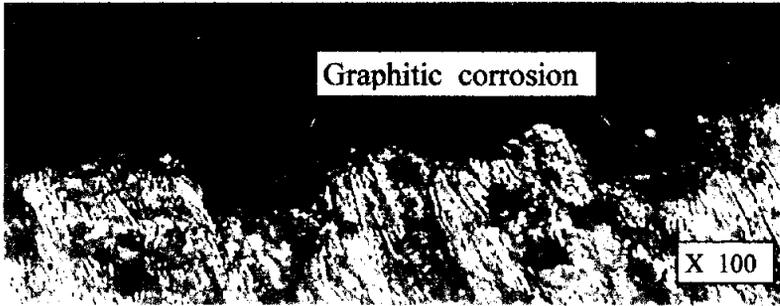


Photo. 3-3 SPM of GCD 600 after immersion corrosion test at 48 hours in pH 0.5 solution

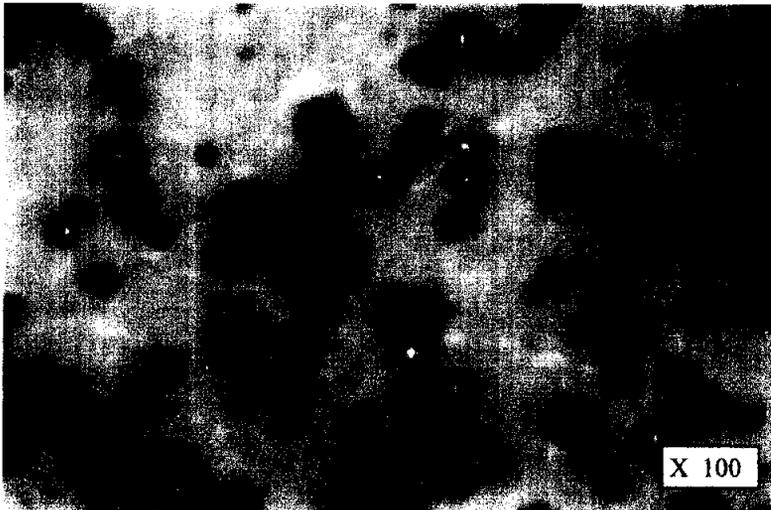
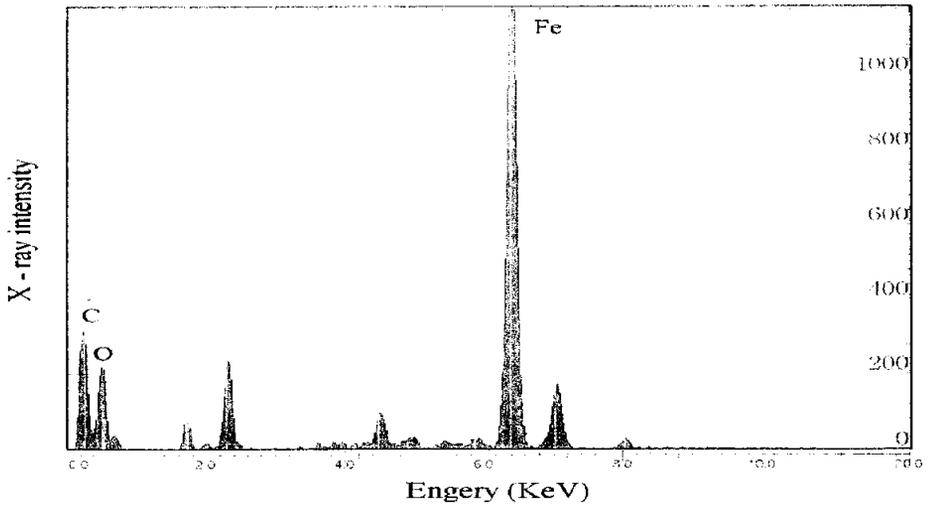


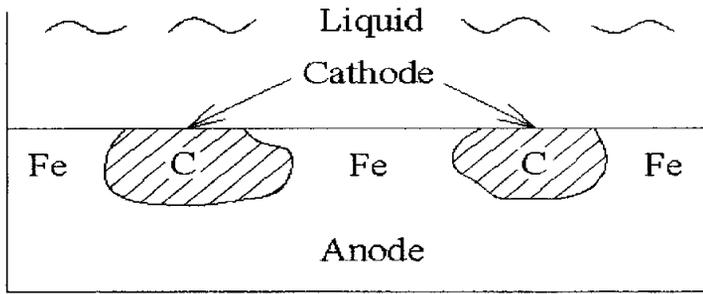
Photo. 3-4 SPM of GCD 600 deposit after immersion corrosion test at 48 hours in pH 0.5 solution



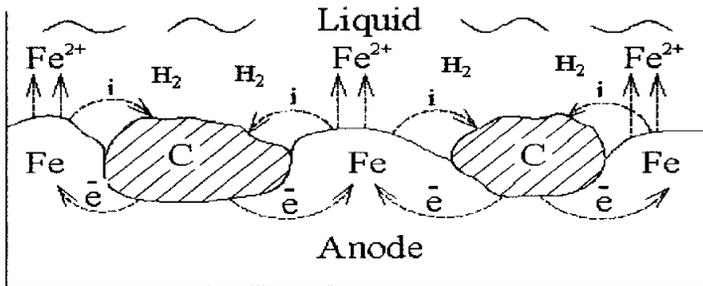
Chemical composition (wt. %)	C	O	Fe
	73.53	9.78	14.32

Fig. 3-11 EDS of GCD 600 deposit after electrochemical polarization test in pH 0.5 solution

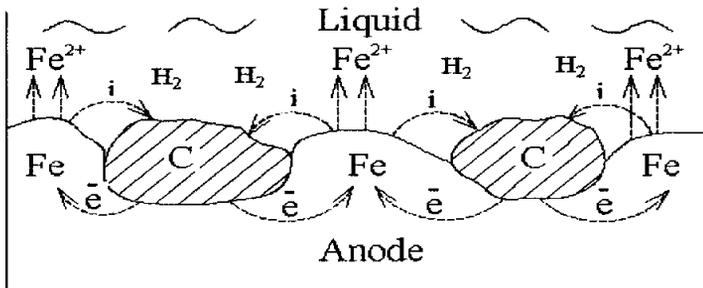
Fig. 3-12 (a)는 구상흑연주철을 산성환경에 침지한 상태에서 부식이 아직 진행되지 않은 모델링으로, 철(Fe)은 양극(anode)이며 흑연은 음극(cathode)이다. Fig. 3-12 (b)는 양극인 철의 부식이 진행되는 과정으로 흑연에 인접한 철은 양극용해를 촉진시켜 전기화학적으로 더욱 활성화하여 음극인 구상흑연조직만이 점차 남게 된다. Fig. 3-12 (c)는 철의 양극작용으로 부식되어 철의 용해가 더욱 촉진됨으로써 구상흑연의 탈리가 나타나는 것으로 판단된다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3-12 Modeling of graphitic corrosion process for ductile cast iron in liquid

3.3.4 pH 환경 중에서 구상흑연주철의 연간부식율 평가

여러 가지 pH 환경 중에서 구상흑연주철의 연간부식율을 평가하고자, 이미 3.2.5절에서 기술한 바와 같이 타펠 분극곡선으로부터 얻어진 부식전류밀도 값에 의해 구상흑연주철의 연간부식율을 계산하여 평가하였다.

Fig. 3-13은 산성수용액 중에서 여러 가지 pH 변화에 의한 구상흑연주철의 타펠 분극곡선을 정리하여 나타내었다. 구상흑연주철의 개로전위는 pH 0.5 > pH 2 > pH 3.5 > pH 6.5의 순으로 높게 나타나고 있다.

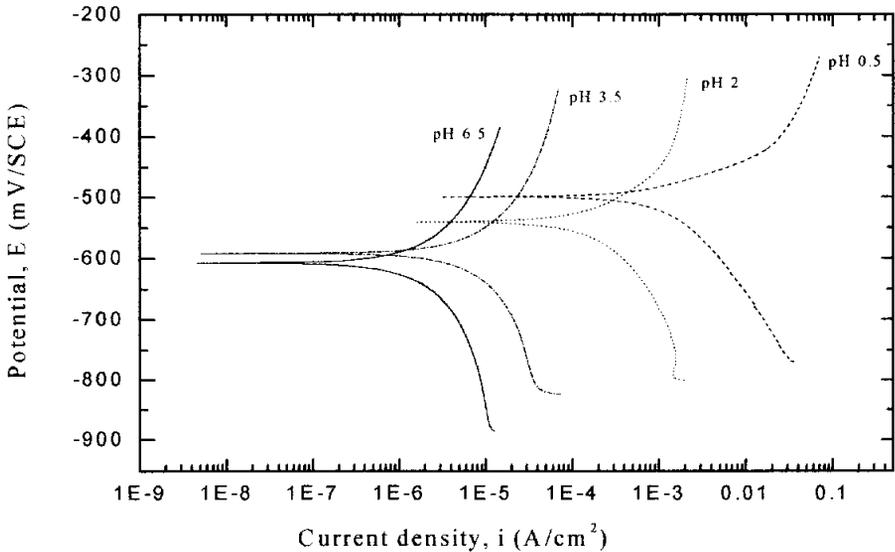


Fig. 3-13 Tafel polarization curves of ductile cast iron in various pH of acid solution

Fig. 3-14는 개로전위하에서 구상흑연주철의 부식전류밀도를 정리하여 나타내었다.

pH가 낮아질수록 개로전위 하에서 구상흑연주철의 부식전류밀도는 급격히 증가하는 경향을 보이고 있다. 이와 같이 수용액의 pH가 낮아지면서 산성화될수록 부식전류밀도가 급격히 증가하는 이유는 구상흑연주철이 산성수용액에서는 수소발생형 부식이 일어나기 때문인 것으로 생각된다

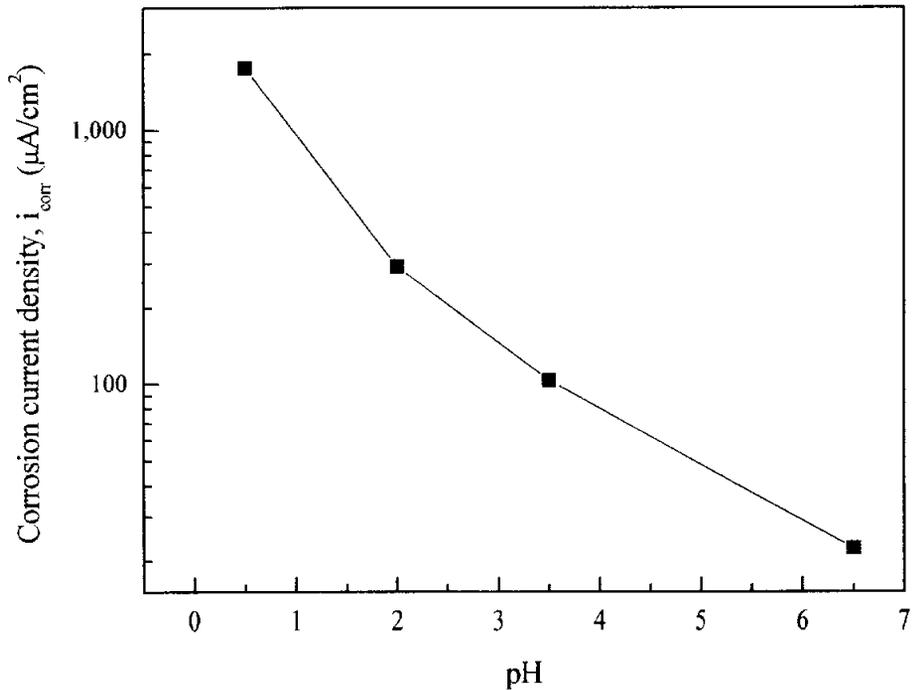


Fig. 3-14 Corrosion current density of ductile cast iron in various pH of acid solution

Fig. 3-15는 여러 가지 pH 환경 중에서 구상흑연주철의 연간부식율을 평가하기 위하여, 연간부식율은 Fig. 3-14의 부식전류밀도 값을 식 (3-1)에 대입하여 계산하였다.

구상흑연주철의 연간부식율은 pH 0.5 > pH 2 > pH 3.5 > pH 6.5의 순으로 높게 나타나고 있다. 특히 강산성화 될수록 연간부식율은 민감하게 나타나고 있다.

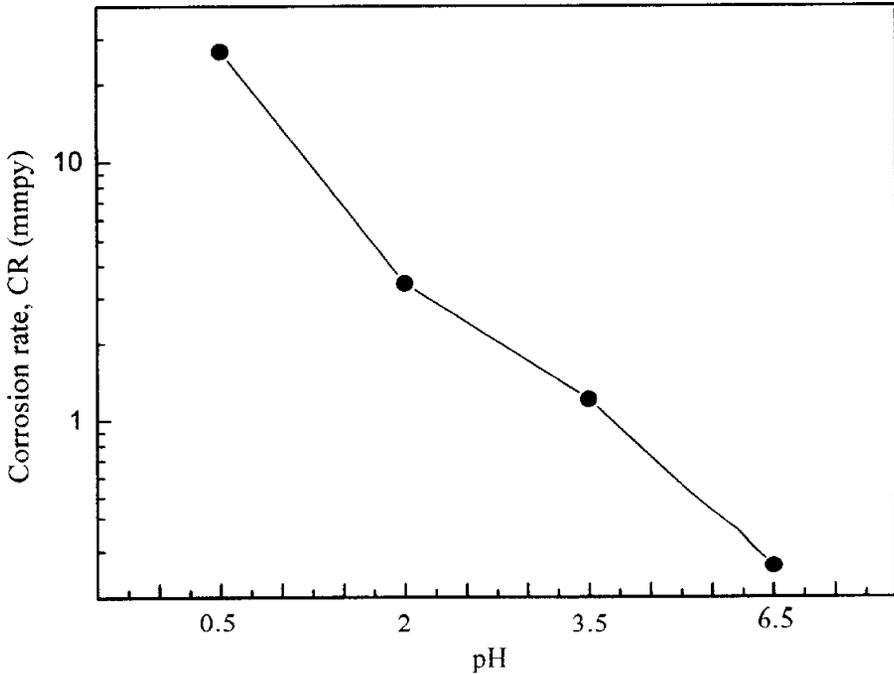


Fig. 3-15 Corrosion rate of ductile cast iron in various pH of acid solution

Fig. 3-16은 알카리수용액 중에서 여러 가지 pH 변화에 의한 구상흑연주철의 타펠 분극곡선을 정리한 것이다.

구상흑연주철의 개로전위는 $\text{pH } 6.5 < \text{pH } 8 < \text{pH } 10 < \text{pH } 12.5$ 의 순으로 귀전위화하며, 강알카리인 $\text{pH } 12.5$ 에서 구상흑연주철의 부식전류밀도는 가장 억제되고 있다.

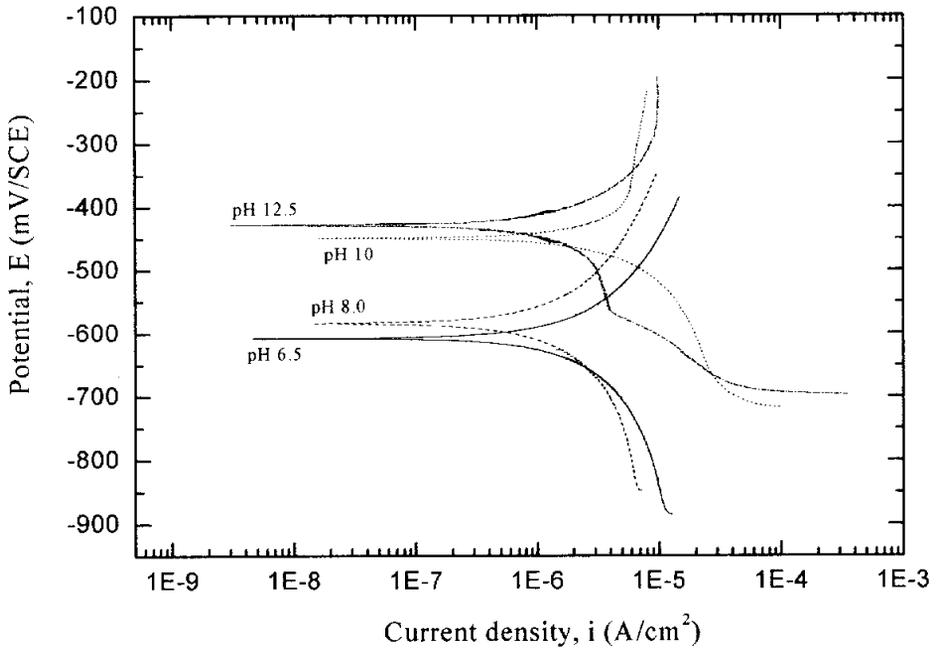


Fig. 3-16 Tafel polarization curves of ductile cast iron in various pH of alkali solution

Fig. 3-17은 개로전위하에서 구상흑연주철의 부식전류밀도를 정리하여 나타내었다.

pH가 높아지면서 약알카리성 환경으로부터 강알카리성 환경이 될수록 개로전위 하에서 구상흑연주철의 부식전류밀도는 급격히 감소하는 경향을 보이고 있다. 이와 같이 수용액의 pH가 높아지면서 알카리화 될수록 부식전류밀도가 급격히 감소하는 이유는 구상흑연주철이 알카리 수용액 중에서는 금속표면에 생성하는 수산화물 혹은 산화물이 알카리에서 용해도가 감소하여 부동태화가 생겼기 때문인 것으로 판단된다.

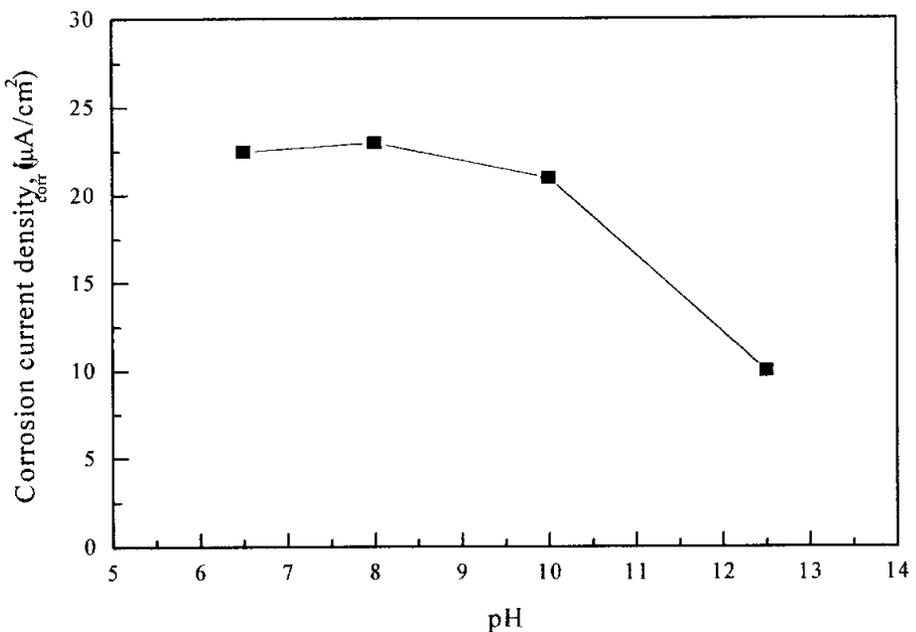


Fig. 3-17 Corrosion current density of ductile cast iron in various pH of alkali solution

Fig. 3-18은 알카리수용액 중에서 여러 가지 pH 변화에 의한 구상흑연주철의 연간부식율을 평가하기 위하여, Fig. 3-17의 부식 전류밀도 값을 식 (3-1)에 대입하여 연간부식율을 구하였다.

Fig. 3-18에서와 같이 구상흑연주철의 연간부식율은 pH 8 > pH 6.5 > pH 10 > pH 12.5의 순으로 높게 나타나며, 특히 강알카리화 될수록 연간부식율은 억제되고 있다. 이는 Fig. 3-9에서 보인 바와 같이 pH 10 이상일 경우에는 용액의 알카리성 증가로 인해서 강표면의 pH도 증가한다. 그리하여 강이 부동태화되고 부식속도는 감소하는 것으로 사료된다.

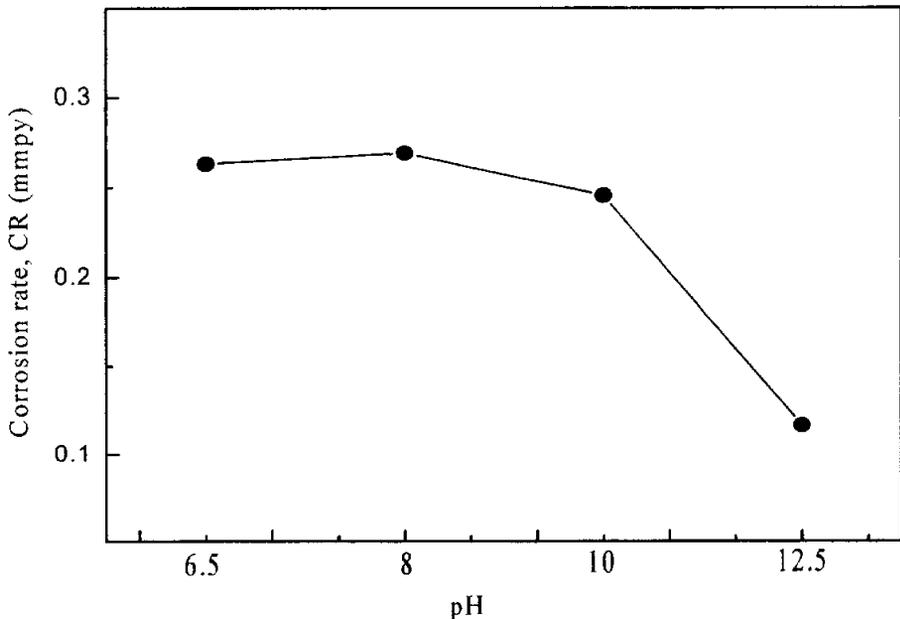


Fig. 3-18 Corrosion rate of ductile cast iron in various pH of alkali solution

3.4 결 언

여러 가지 pH 환경 중에서 구상흑연주철에 대하여 전면부식 거동, 국부부식 거동 및 연간부식을 평가에 관하여 연구한 결과 다음과 같다.

1) 중성으로부터 산성화 될수록 개로전위는 귀전위화되고 분극저항은 낮게 나타나며, 중성으로부터 알칼리 환경이 될 수록 개로전위는 귀전위화되고 분극저항은 높게 나타난다.

2) 강산성인 pH 0.5에서 구상흑연주철은 수소발생형으로 부식속도는 크게 증가하며, 강알칼리인 pH 12.5에서 구상흑연주철은 알칼리에 의한 부식억제로 부식속도는 감소한다.

3) 강산성역에서 흑연화부식에 의한 구상흑연주철의 표면부식은 알칼리역에서 보다 더 민감하다.

4) pH 12.5에서 구상흑연주철의 부동태거동이 나타나면서 부동태유지 전류는 가장 억제된다.

5) 강산성인 pH 0.5에서 구상흑연주철의 표면부식양상은 흑연에 인접한 철은 양극용해를 촉진시켜 전기화학적으로 더욱 활성화하여 구상흑연조직이 점점 크게 남게 되며, 결국 탈리가 나타나게 된다.

제4장 프렛팅 부식특성

4.1 서 언

프레스금형 성형용 재료에 공통적으로 요구되는 성질은 주조성과 내마모성이다. 주철은 다른 금속에 비하여 우수한 주조성과 내마모성을 갖고 있기 때문에 중, 저하중용 성형가공용 재료로는 회주철(GC 250) 또는 강인주철(GC 300)이 사용되고, 고하중용에는 구상흑연주철의 사용이 크게 확대되고 있다. 이러한 고속, 고하중에 사용되는 각종 성형용 금형공구는 가공 중 두 재료의 마찰과 마멸에 의한 표면손상으로 정밀도 저하와 공구 수명이 한정되는 일이 많고, 때로는 이것이 파괴의 원인이 되는 경우도 흔히 볼 수 있다. 이와 같은 표면손상은 간단히 금형공구 요소의 교환으로 끝나는 것이 아니고 재해사고로 되어 막대한 경제적 손실을 가져오며 더욱이 이를 예측하고 제어할 수 없기 때문에 많은 기계의 신뢰성이 불확실하게 되어 왔었다⁽⁶⁶⁾.

그러나 구상흑연주철에 대한 연구로는 윤활재 첨가에 따른 마멸특성, 가공방법 및 표면요철에 대한 마멸특성, 화상처리에 의한 마멸분 해석 및 AE신호에 의한 공구 손상연구 등에 대하여 많이 이루어 지고 있으나 실험의 임계치를 알기 위한 미끄럼속도와 접촉하중에 따른 마멸특성에 대한 연구보고는 찾기가 어렵다⁽⁶⁷⁻⁷⁰⁾.

따라서 본 연구에서는 구상흑연주철의 대기 중 마멸특성에 따

른 임계값을 조사하기 위하여 미끄럼속도에 따른 마멸거동, 미끄럼 거리에 따른 마멸거동 및 접촉하중에 따른 마찰계수에 대한 건조 마멸실험을 실시하였다. 이러한 실험결과를 토대로, 대기 중 구상 흑연주철의 미끄럼속도, 미끄럼거리, 접촉압력에 따른 마멸특성을 고찰함으로써 성형가공용 공구로 사용중인 구상흑연주철의 설계, 제작 및 유지보수를 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

4.2 시험재료 및 실험방법

4.2.1 시험재료

본 실험에 사용된 주 시험편인 핀 재료는 3.2.1절의 Table 3-1과 같은 화학적 성분과 기계적 특성을 가진 구상흑연주철(GCD 600)이고, 상대 시험편인 디스크 재료는 Table 4-1과 같은 화학적 성분과 기계적 특성을 가진 열간 압연강판(SHP 1)이다.

Table 4-1 Chemical compositions and mechanical properties of SHP 1

Chemical composition (wt. %)	C	Si	Mn	P	S	Mg	Fe
	0.046	0.004	0.215	0.011	0.008	0.009	Bal.
Mechanical properties	Tensile strength σ_t (MPa)			Elongation ϵ (%)			
	421			32			

4.2.2 시험편

Fig. 4-1는 핀과 디스크의 마찰부 상세도를 나타낸 것이다. 상부측 핀부는 미끄럼속도와 접촉압력을 제어하며, 하부측 디스크부는 부식실험환경을 설정할 수 있도록 설계·제작하였다⁽⁷¹⁾.

본 연구의 주 시험편인 핀은 3.2.1절의 Table 3-1과 같은 화학적 성분과 기계적 특성을 가진 재료로부터 절취하여 Fig. 4-2의 (a)와 같이 제작하였으며, 상대 시험편인 디스크는 Table 4-1과 같은 화학적 성분과 기계적 특성을 가진 재료로부터 절취하여 Fig. 4-2의 (b)와 같이 제작하였다.

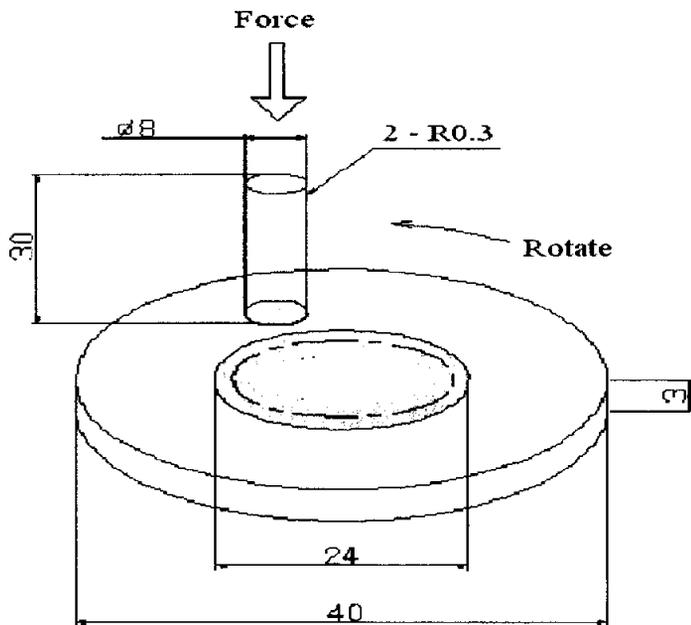
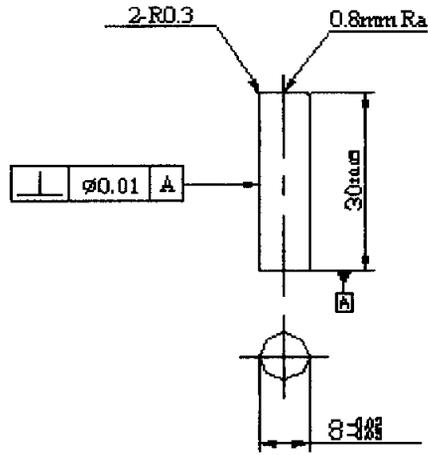
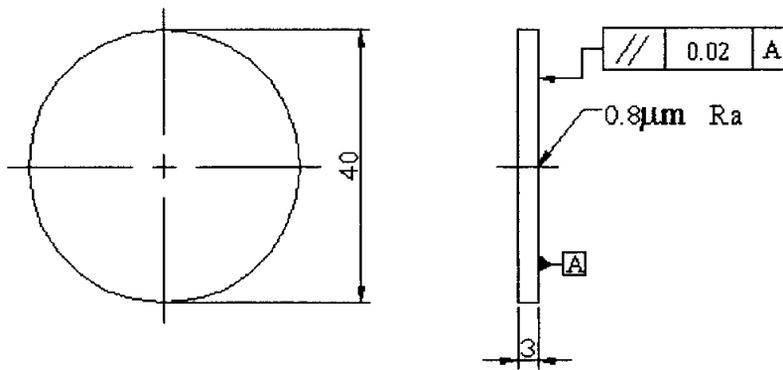


Fig. 4-1 Schematic diagram of pin-on-disk type (unit: mm)



(a) Upper specimen



(b) Lower specimen

Fig. 4-2 Configuration and dimension of upper and lower specimen for wear corrosion (unit: mm)

4.2.3 실험장치

본 실험에 사용된 마멸-부식 실험장치는 면압이 크고, 고속에 적합하며, 마멸현상을 정성적으로 파악하기 위하여 제작한 pin-on-disk type 마멸-부식시험기를 사용하였다⁽⁷²⁾. Photo. 4-1은 본 실험 장치의 외관이며, Fig. 4-3은 마멸-부식시험기의 전체 계통도를 나타낸 것이다.

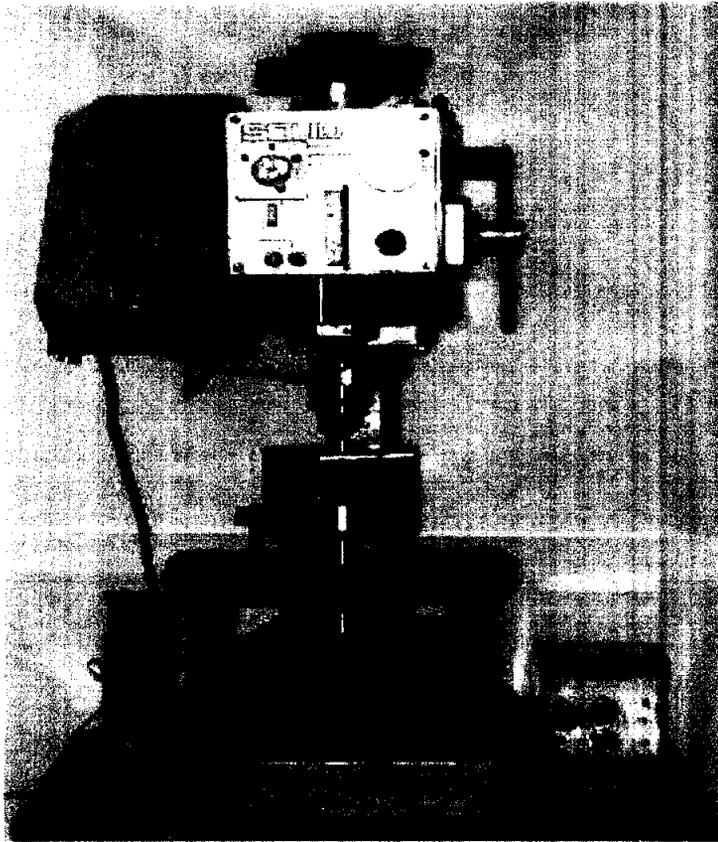
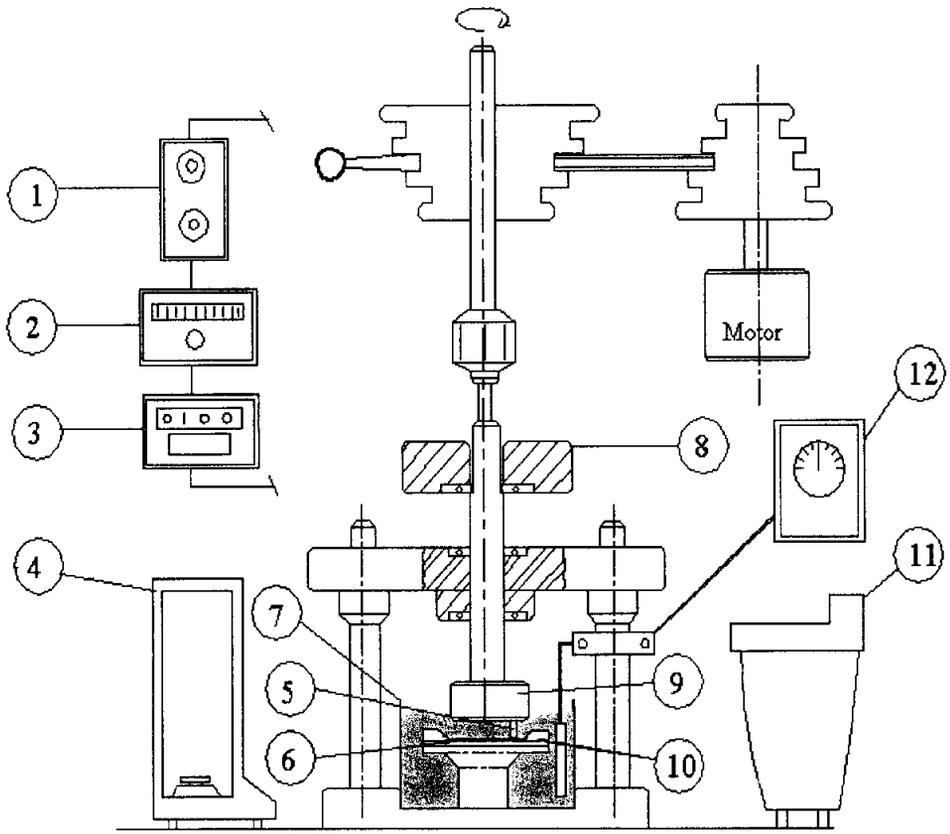


Photo. 4-1 Appearance of wear corrosion test equipment



- | | |
|----------------------|--------------------------|
| ① RPM meter | 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. 4-3 Schematic diagram of wear corrosion experimental apparatus

4.2.4 실험방법

본 마멸실험의 주 시험편과 상대 시험편은 성형연삭기로 연삭하고, 에머리 페이퍼 #1200으로 $0.8 \mu\text{m Ra}$ (중심선평균거칠기)로 연마 후 탈자한 다음, 대기 중에서 마멸시험을 실시하였다. 실험 후 마찰면의 불순물 제거는 초음파세정기를 사용하였으며, 열풍 건조시킨 다음 디지털천칭으로 그 중량감소를 측정하였다.

Fig. 4-4는 마멸실험장치의 흐름도(flow chart)를 나타낸 것으로, 대기중 마멸실험에서 주 시험편과 상대 시험편의 표면거칠기 측정 → 초음파 세정 → 열풍 건조 → 시험편 무게측정 → 대기 중 마멸실험 → 초음파 세정 → 열풍 건조 → 마멸감량 측정하였다.

구상흑연주철의 대기 중 마멸실험에서 접촉압력의 변화와 미끄럼속도 변화에 따른 임계속도를 구하기 위하여 미끄럼속도에 따른 마멸거동 실험을 실시하였다. 또한 접촉압력의 변화와 미끄럼거리 변화에 따른 중량감소 경향을 고찰하기 위하여 미끄럼 거리에 따른 마멸거동실험을 실시하며, 미끄럼 속도와 미끄럼 거리를 일정하게 하고 접촉하중을 변화시켜 접촉하중에 따른 마찰계수실험을 실시하였다.

중량감소의 측정은 0.1 mg 디지털천칭을 사용하였고, 마찰계수는 마찰력 검출기 하중을 구하여 식(4-2)에 대입하여 나타내었으며, 마찰면과 마멸분은 SEM과 X-ray 회절로 관찰하였다.

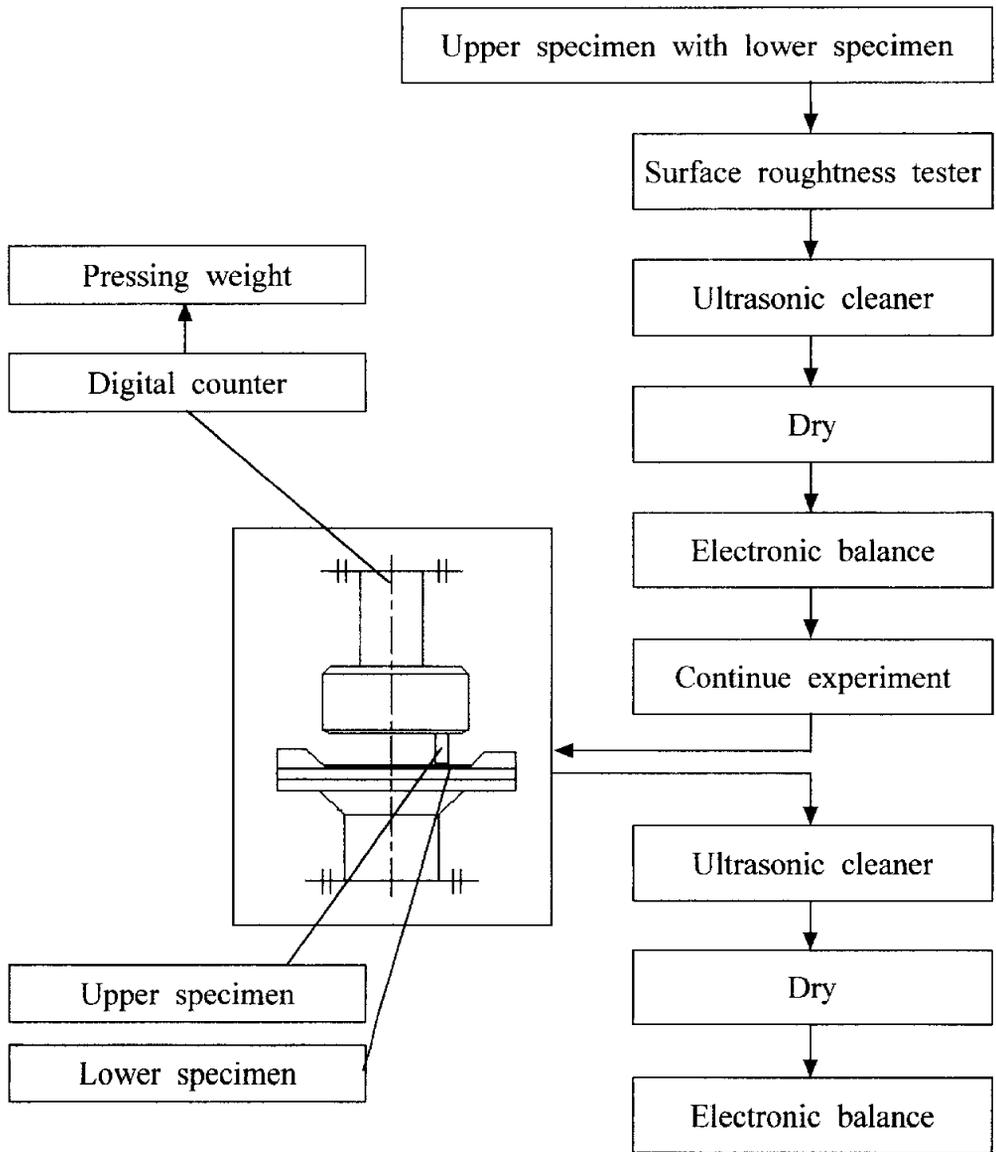


Fig. 4-4 Flow chart of pin-on-disk type test equipment

4.3 시험결과 및 고찰

4.3.1 미끄럼속도에 따른 마멸거동

Fig. 4-5는 미끄럼거리를 50 m로 일정히 하고, 접촉압력 변화에 따른 미끄럼속도에 대한 마멸율을 나타낸 것이다. 여기서, 마멸율은 다음 식(4-1)로 구하였으며, 여기서 A는 접촉면적(cm^2), W는 마멸량(mg), P는 접촉하중(kg_f), L은 미끄럼거리(m)를 표시한다.

$$Wr = \frac{W}{A \times P \times L} \quad (\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{kg}_f \cdot \text{m}) \dots \dots \dots (4-1)$$

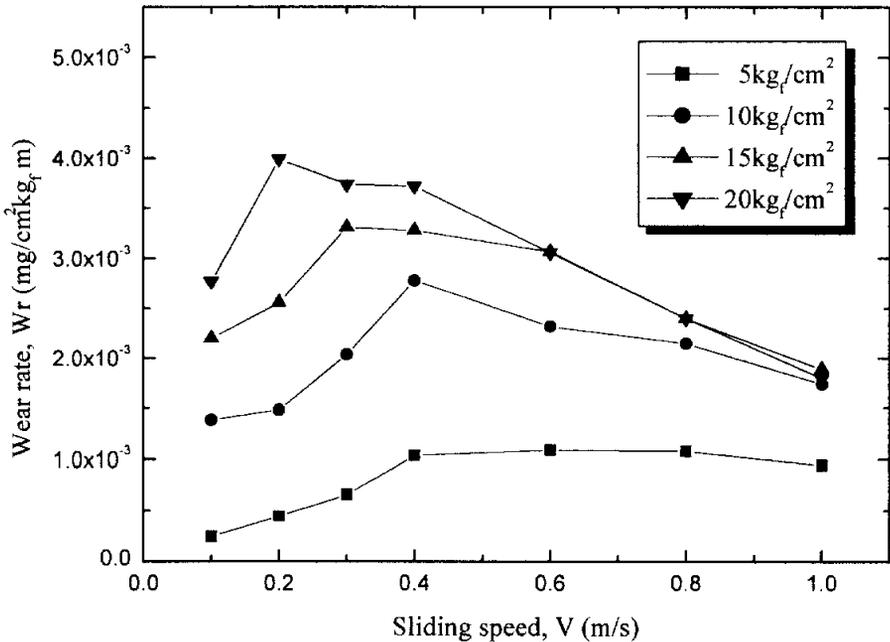


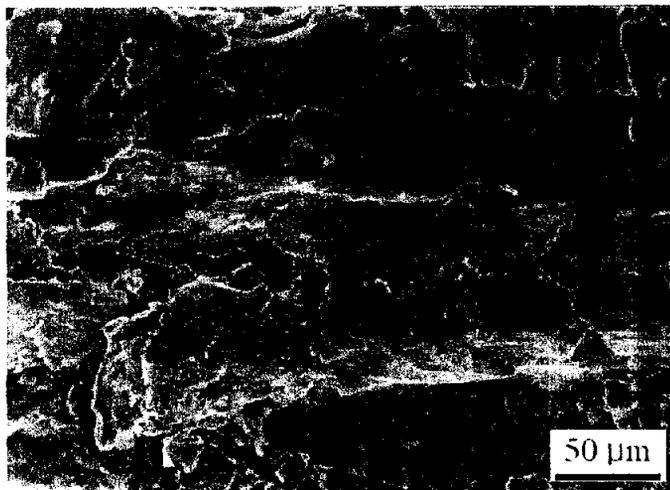
Fig. 4-5 Effect of sliding speed on the wear rate of GCD 600

마멸율의 극대치를 나타내는 임계속도는 접촉압력이 5 kgf/cm^2 에서는 0.6 m/s , 10 kgf/cm^2 에서는 0.4 m/s , 15 kgf/cm^2 에서는 0.3 m/s 그리고 20 kgf/cm^2 에서는 0.2 m/s 이다. 즉, 임계속도는 접촉압력이 높아질수록 저속 측으로 천이하고 있음을 알 수 있다. 이러한 이유는 접촉압력이 높아질수록 양 금속간의 실접촉 면적이 크게 되어 마멸량은 증가하며, 접촉압력이 증가함에 따라 마찰열의 증가가 산화반응속도에 영향을 주기 때문이라고 사료된다⁽⁷³⁾.

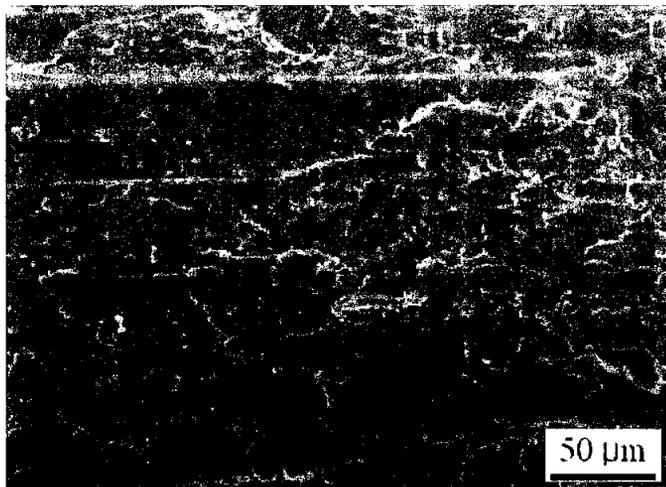
Photo. 4-2는 접촉압력을 20 kgf/cm^2 , 미끄럼거리를 50 m 로 일정하게 하고, 미끄럼속도를 0.2 m/sec 및 1.0 m/sec 로 변화시킨 마찰면의 표면양상이다. 여기서, (a)는 미끄럼속도를 0.2 m/sec 인 저속영역에서의 마찰면이고, (b)는 미끄럼속도가 1.0 m/sec 인 고속영역에서의 마찰면이다.

Photo. 4-2의 (a)는 양금속간 미소 돌기부의 연속적인 응착이 일어나 이들의 전단으로 마멸되며, 양 금속의 마멸량이 다음 미소돌기 부에 접촉할 동안 산소의 흡착을 행하는데 요하는 시간이 산화반응속도보다 더 빠르게 진행된다. 그러므로 마찰면은 금속광택을 나타내는 중마멸(severe wear)이 되므로 극대치를 가지게 되는 것으로 판단된다⁽⁷⁴⁾.

Photo. 4-2의 (b)와 같은 고속영역에서는 마찰속도가 증가함에 따라 마찰면의 온도가 상승하여 다시 산화반응속도가 마멸속도보다 증가되어 미세한 마멸분의 산화가 급속히 진행된다. 또한 이들 마멸분이 마찰면상에서 경계 윤활막을 형성하여 소성유동을 쉽게 일어나게 하므로 한층 더 양호한 윤활제의 역할을 하여 다시 경마

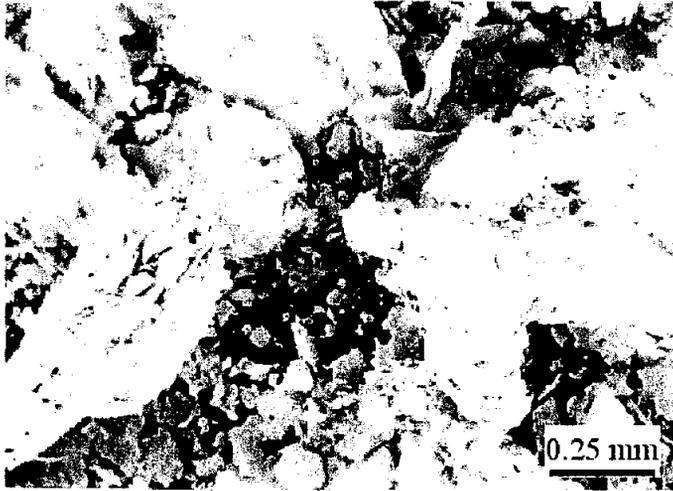


(a) $V = 0.2$ m/sec

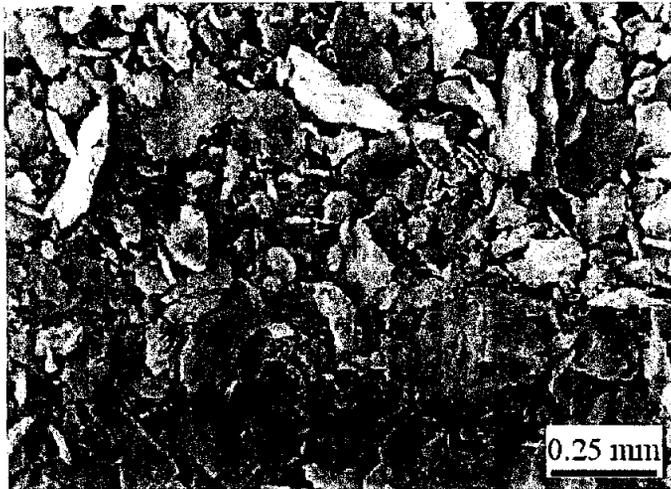


(b) $V = 1.0$ m/sec

Photo. 4-2 SEM of rubbed surface for GCD 600 ($P = 20$ kgf/cm²,
 $L = 50$ m)

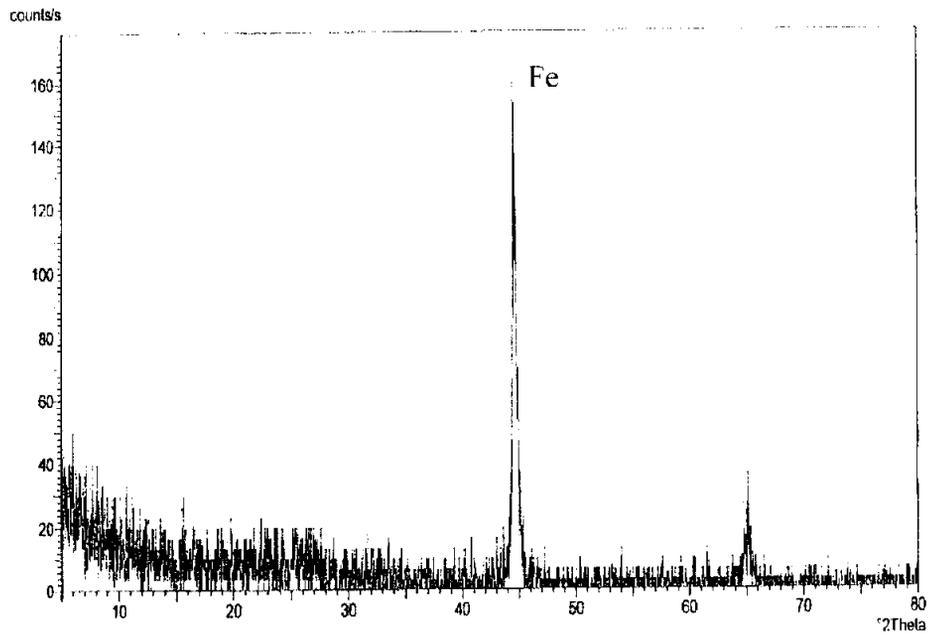


(a) $V = 0.2$ m/sec

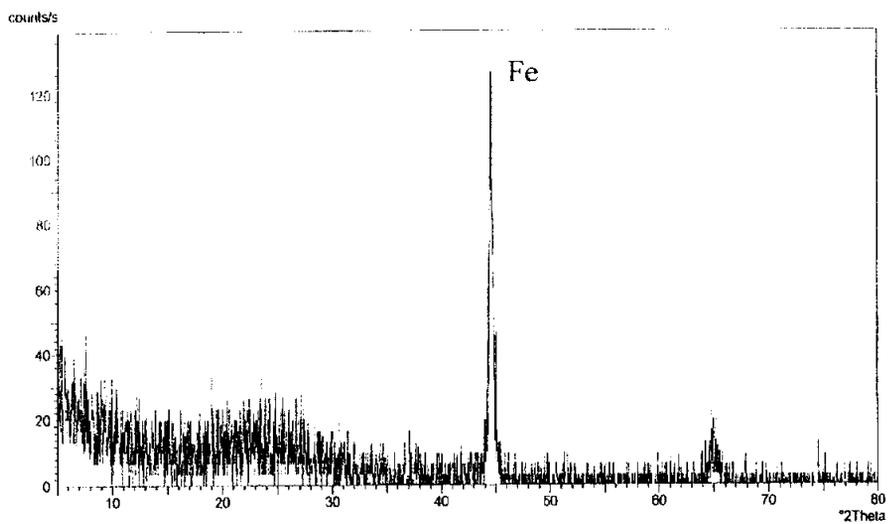


(b) $V = 1.0$ m/sec

Photo. 4-3 SEM of wear debris for GCD 600 ($P = 20$ kg/cm²,
 $L = 50$ m)



(a) $V = 0.2$ m/sec



(b) $V = 1.0$ m/sec

Fig. 4-6 X-ray diffraction of wear debris ($P = 20$ kgf/cm², $L = 50$ m)

멸(mild wear)이 되어 마멸량은 감소하는 것으로 생각된다. 이와 같이 미끄럼속도에 따라 산화물의 생성유무가 마멸량에 직접적인 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

Photo. 4-3은 접촉압력을 20 kgf/cm^2 미끄럼거리를 50 m로 일정하게 하고, 미끄럼거리 변화에 따라 생성된 마멸분의 양상이다. 여기서, Photo. 4-3의 (a)는 미끄럼속도가 0.2 m/sec 인 저속영역에서의 마멸분이고, Photo. 4-3의 (b)는 미끄럼속도가 1.0 m/sec 인 고속영역에서의 마멸분이다.

Photo. 4-3의 (a)는 계면에서 전단된 입도가 비교적 큰 마멸분으로 이는 금속성입자가 계면에 존재하기 때문에 시험편의 양 돌기부 간의 간격이 상대적으로 크게 되어 중마멸상태가 나타난다. 또 Photo. 4-3의 (b)는 미세한 마멸분의 밀집도로서 미세마멸분이 산화물 층의 전체표면에 형성되면 실제 접촉면적이 증대하기 때문에 실제접촉부의 접촉압력이 저하되고 이로 인한 계속적인 산화막의 형성으로 경마멸상태가 지속되는 것으로 생각된다⁽⁷⁵⁾.

Fig. 4-6은 Fig. 4-5의 마멸분을 X-ray 회절로 나타낸 것이다. Fig. 4-6의 (a)는 미끄럼속도가 0.2 m/s로 Fe의 초당 X-ray강도가 약 170 counts/s 이다. 또 Fig. 4-6의 (b)는 미끄럼속도가 1.0 m/s로 Fe의 초당 X-ray강도가 약 130 counts/s로 나타나고 있다. 이는 Fig. 4-5와 Photo. 4-3에서 고찰된 바와 같이 미끄럼속도가 상대적으로 빠르면 마멸분의 파괴정도가 심하며, X-ray강도가 낮게 나타나고, 미끄럼속도가 느리면 마멸분의 파괴정도가 심하지 않아 X-ray강도는 높게 나타나고 있다.

4.3.2 미끄럼거리에 따른 마멸거동

Fig. 4-7은 접촉압력변화와 미끄럼거리변화에 따른 구상흑연주철의 마멸량을 나타낸 것이다. 여기서 미끄럼속도 0.4 m/s, 미끄럼거리(25 m 7회 반복실험) 175 m, 접촉압력 5 kgf/cm², 10 kgf/cm², 15 kgf/cm² 및 20 kgf/cm²로 단계적으로 변화시켰다.

이때 구상흑연주철의 마멸량은 접촉압력에 의해 20 kgf/cm² > 15 kgf/cm² > 10 kgf/cm² > 5 kgf/cm² 순으로 높게 나타나고 있다. 접촉압력이 비교적 적은 5 kgf/cm² 및 10 kgf/cm²에서의 마멸량은 완만하게 증가하지만, 접촉압력이 큰 15 kgf/cm² 및 20 kgf/cm²에서의 마멸량은 미끄럼거리에 비례하여 급격히 증가하고 있다. 이와 같이 접촉압력 10 kgf/cm² 이하에서는 Fe의 산화물이나 흑연이 양 금속의 마찰면 간에 어느 정도 윤활작용을 하지만, 접촉압력 15 kgf/cm² 이상인 경우에는 Fe의 산화물이나 흑연이 윤활작용을 하지 못하고, 양 금속간 마멸에 의해 생성된 마멸분이 급격히 응착하고 전단되었기 때문인 것으로 사료된다.

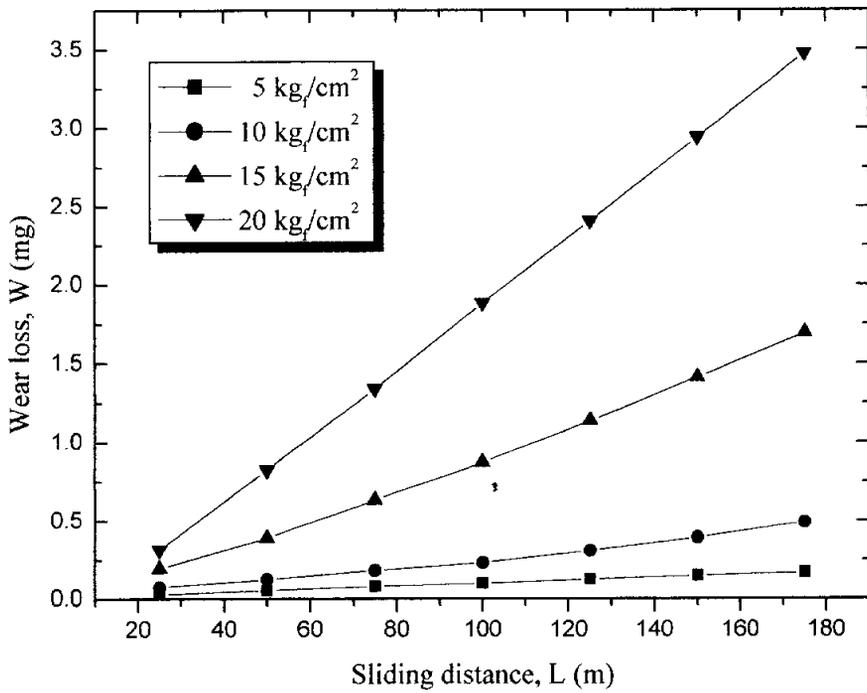
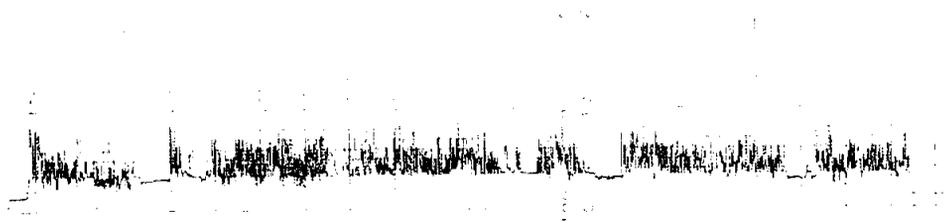


Fig. 4-7 Wear loss vs. sliding distance under various load in atmosphere

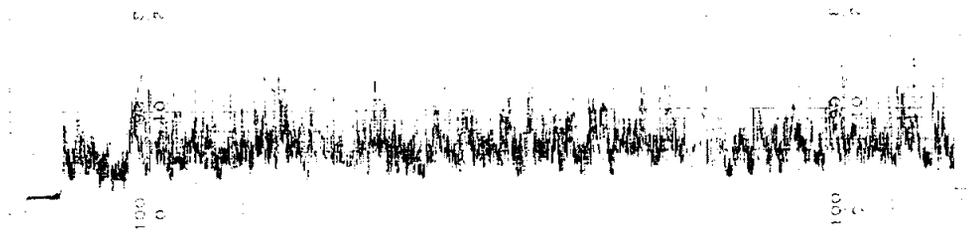
4.3.3 접촉압력에 따른 마찰계수

Fig. 4-8은 접촉하중변화에 따른 마찰력검출기의 하중 그래프이다. 여기서, 미끄럼속도 0.4 m/sec, 미끄럼거리 50 m로 일정히 한 경우에 (a)는 접촉하중을 2.5 kg_f (5 kg_f/cm²), (b)는 5 kg_f (10 kg_f/cm²), (c)는 7.5 kg_f (15 kg_f/cm²) 및 (d)가 10 kg_f (20 kg_f/cm²)이며, 이때 마찰력검출기 하중(F)를 나타내었다.

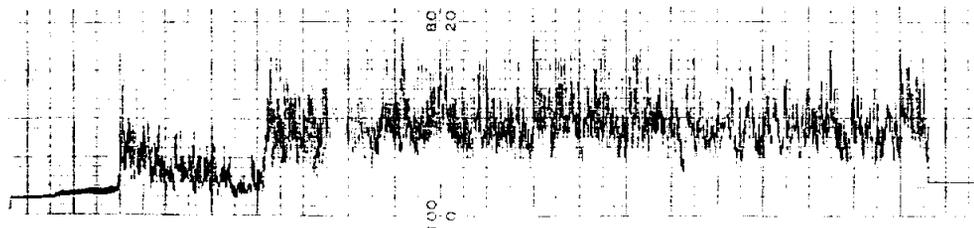
Fig. 4-8의 (a)는 접촉하중이 2.5 kg_f에서 마찰력검출기의 하중은 0.5 kg_f이며 시간의 변화에 따라 마찰력검출기 하중변화는 약간 안정하게 일어나고 있다. Fig. 5의 (b)는 접촉하중이 5 kg_f에서 마찰력검출기의 하중은 0.7 kg_f이고 마찰력검출기 하중변화는 Fig. 5의 (a)보다 조금 심하게 나타나고 있다. Fig. 5의 (c)는 접촉하중이 7.5 kg_f에서 마찰력검출기의 하중은 1.0 kg_f이고 마찰력검출기 하중변화는 상대적으로 불규칙적이고 불안정하게 나타나고 있다. Fig. 5의 (d)는 접촉하중이 10 kg_f에서 마찰력검출기의 하중은 1.1 kg_f이고 마찰력검출기 하중변화는 부분적으로 심한 조직파괴가 나타나고 있다. 그리고 초기 마멸영역에서 초기 마찰력검출기의 하중은 급격하게 상승하나 안정화 단계는 나타나지 않고 불안정한 마찰력검출기의 하중이 유지되고 있다. 이러한 양상이 나타나는 이유는 미끄럼마멸에서 초기마멸은 가스막 층과 산화피막 층의 파괴로 초기 마찰력검출기 하중은 급상승하고 안정화 단계는 나타나지 않으며 불안정한 마찰력검출기 하중이 유지되고 있기 때문이고, 이는 초기마멸에서 마찰면간에 불안정한 마멸이 이루어지기 때문인 것으로 사료된다⁽⁷⁶⁾.



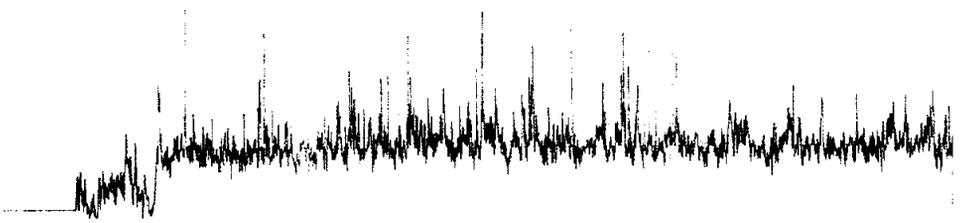
(a) $P = 2.5 \text{ kg}_f$



(b) $P = 5 \text{ kg}_f$



(c) $P = 7.5 \text{ kg}_f$



(d) $P = 10 \text{ kg}_f$

Fig. 4-8 Friction curves in the atmosphere friction

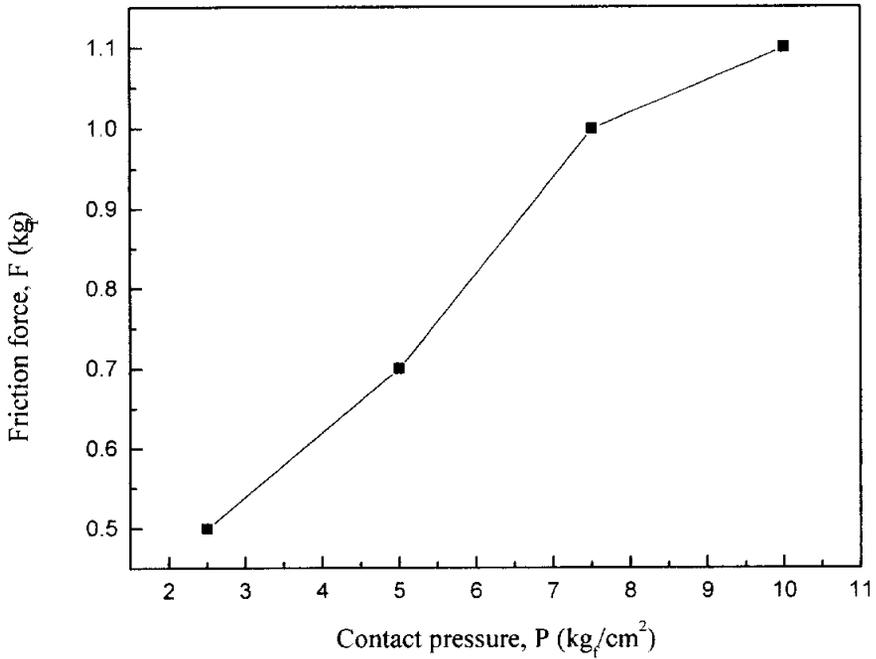


Fig. 4-9 Friction force vs. contact pressure in the atmosphere friction

Fig. 4-9는 Fig. 4-8의 마찰력검출기의 하중 값을 정리하여 나타낸 것이고, Fig. 4-10은 Fig. 4-8의 마찰력검출기의 하중 값을 식 (4-2)에 의해 계산된 마찰계수(μ)이다.

$$\mu = \frac{F \cdot R}{P \cdot r} \dots\dots\dots(4-2)$$

- 여기서, P = contact pressure (kgf)
 R = distance between center (cm)
 F = friction force (kgf)
 r = test specimen radius (cm)

Fig. 4-10에서 마찰계수의 크기는 접촉하중이 $10 \text{ kg}_f > 7.5 \text{ kg}_f > 5 \text{ kg}_f > 2.5 \text{ kg}_f$ 순이며, 접촉하중이 높을수록 마찰계수는 크게 나타나고 있다. 또한 식 (4-2)에 의해 접촉하중 2.5 kg_f 및 5 kg_f 하에서 마찰계수가 0.25 및 0.35이며, 이는 마찰면간에 마멸분이 약간의 윤활제 역할을 하는 경계마찰(boundary friction)이고, 접촉하중 7.5 kg_f 및 10 kg_f 하에서는 마찰계수가 0.5 및 0.55로서 이는 고체표면간의 요철, 표면분자력에 의한 응착마멸 등에 의해 나타나는 고체마찰(solid friction)이라 판단된다⁽⁷⁷⁾.

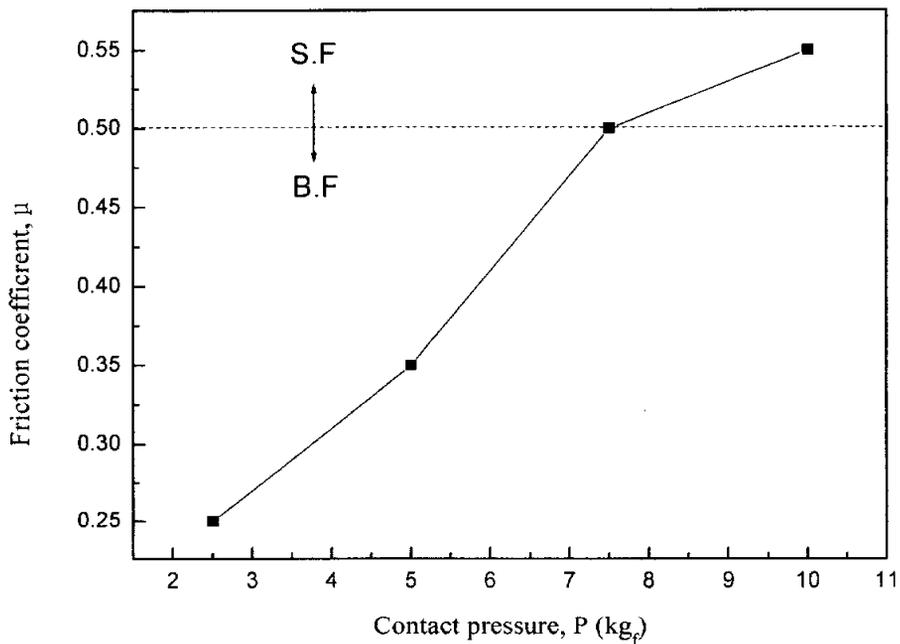


Fig. 4-10 Friction coefficient in the atmosphere (S.F : Solid friction, B.F : Boundary friction)

4.4 결 언

대기 중에서 구상흑연주철(GCD 600)의 마멸특성을 연구하기 위하여, 미끄럼속도에 따른 마멸거동, 미끄럼거리에 따른 마멸거동 및 접촉하중에 따른 마찰계수에 대하여 고찰한 결론은 다음과 같다.

1) 대기 중 마멸율의 극대치를 나타내는 임계속도는 접촉압력이 높아질수록 저속으로 천이한다.

2) 접촉압력이 10 kgf/cm^2 이하에서 미끄럼거리에 따른 마멸량은 완만한 증가를 보이나, 그 이상의 접촉압력에서는 미끄럼거리에 비례하여 마멸량은 급격히 증가한다.

3) 대기 중에서 접촉하중 약 15 kgf/cm^2 이하에서는 경계마찰이 일어나고, 접촉하중 약 15 kgf/cm^2 이상에서는 고체마찰이 일어나는 것으로 판단된다.

4) 마찰검출기의 하중변화는 2.5 kgf 의 저 하중에서는 비교적 안정적이며 진폭도 규칙적인 반면, 고 하중일수록 마찰검출기의 하중변화는 불안정한 마찰력검출기의 하중양상이 나타난다.

제5장 부식마멸 특성

5.1 서 언

실제 기계부품 및 금형공구는 오염된 부식환경 중에서 다양한 작업이 진행되기 때문에 금형공구용 재료로는 열처리성과 인성이 우수한 재료가 절실히 요구되고 있다. 최근 열처리성과 인성이 우수한 재료로 주철과 주강이 프레스금형 성형용 강으로 많은 관심을 모으고 있다. 그러나 산업의 발전으로 환경이 오염됨에 따라 화석연료의 연소에서 발생하는 아황산가스(SO₂)나 부식성 염 등의 대기오염물질은 결로 현상에 의한 강산성화, 그리고 수분혼입 및 산성비에 의한 수질은 산성화되고 있다. 이러한 산성환경에 노출된 기계부재 및 금형공구의 표면부식은 더욱 활성화하고 있다. 특히 금형 성형용 재료로 활용도가 높은 구상흑연주철에 대한 연구로는 침식부식 특성, 알카리에서의 용해특성 및 회주철의 환경 중 마멸 부식특성 등에 관해서는 비교적 많은 연구가 이루어지고 있으나, 여러 가지 부식환경에 대한 구상흑연주철의 마멸과 부식마멸특성에 대한 연구보고는 거의 찾아볼 수 없는 실정이다⁽⁷⁶⁻⁸⁰⁾.

따라서 본 연구는 여러 가지 pH환경 중에서 구상흑연주철의 마멸거동과 부식마멸거동을 연구하기 위하여 여러 가지 부식환경 중에서 침지부식 후 대기 중 마멸거동, 침지부식 후 부식환경 중 부식마멸거동, 미끄럼속도에 따른 부식마멸거동, 미끄럼거리에 따른 부식마멸거동 및 온도변화에 따른 부식마멸거동에 대하여 부식실

험과 부식마멸실험을 실시하였다.

이러한 실험결과를 토대로 하여 침지부식 후 대기 중 구상흑연 주철의 마멸거동과 부식마멸거동 그리고 침지부식 후 부식환경 중에서 속도변화에 따른 부식마멸거동, 거리변화에 따른 부식마멸거동 및 온도변화에 따른 부식마멸거동에 대하여 고찰함으로써 성형 가공용 재료로 널리 사용중인 구상흑연주철의 부식마멸방지 및 설계·제작의 기초자료로 활용하고자 한다.

5.2 시험재료 및 실험방법

5.2.1 시험재료

본 실험에 사용된 프레스금형 성형용 펀치 및 다이의 재료로 사용도가 높은 주 시험편인 핀 재료는 Table 3-1과 같은 화학성분과 기계적 특성을 가진 구상흑연주철(GCD 600)이며, 상대 시험편인 디스크는 자동차용 부품재료로 사용도가 많은 Table 4-1과 같은 화학성분과 기계적 특성을 가진 열간 압연강판(SHP 1)이다.

5.2.2 시험편

본 연구의 주 시험편인 핀은 3.2.1절의 Table 3-1과 같은 화학적 성분과 기계적 특성을 가진 재료로부터 절취하여 Fig. 4-1의 (a)와 같이 제작하였으며, 상대 시험편인 디스크는 Table 4-1과 같은 열간 압연강판으로부터 절취하여 Fig. 4-1의 (b)와 같이 제작하였다.

5.2.3 실험장치

본 실험에 사용된 부식마멸 실험장치는 면압이 크고, 고속에 적합한 pin-on-disk type 부식마멸시험기이다. Photo. 4-1은 본 실험장치의 외관이며, Fig. 4-3은 마멸부식시험기의 전체 계통도를 나타낸 것이다.

5.2.4 실험방법

부식마멸실험의 주 시험편과 상대 시험편은 성형연삭기로 연삭한 후 탈자한 다음 pH환경에서 침지부식 후 대기 중 부식마멸시험과 침지부식 후 부식환경 중 부식마멸실험을 실시하였다. 실험 후 마찰면의 불순물 제거는 초음파세정기를 사용하였으며, 열풍 건조시킨 후 디지털 저울로 그 중량감소를 측정하였다.

Fig. 5-1는 부식-마멸실험장치의 흐름도(flow chart)를 나타낸 것으로, 부식마멸실험은 주 시험편과 상대 시험편의 표면거칠기 측정 → 초음파세정 → 열풍건조 → 시험편 무게측정 → pH 변화의 수용액 중 24~48 침지부식 → 초음파세정 → 열풍건조 → 부식감량 측정 → 부식-마멸실험 → 초음파세정 → 열풍건조 → 부식-마멸감량 측정 순으로 실시하였다.

구상흑연주철의 침지부식 후 대기 중 부식마멸거동은 부식 시간변화에 따른 표면양상, 침지부식 후 부식거동 및 침지부식 후 마멸거동에 대하여 실험을 실시하였다.

구상흑연주철의 침지부식 후 여러 가지 환경 중 부식마멸거동을 고찰하기 위하여 침지부식 후 pH 환경 중 부식마멸거동, 침지부식 후와 부식마멸후의 표면양상 및 침지부식 시간변화에 따른 부식마멸 거동에 대한 실험을 실시하였다.

또한 구상흑연주철을 부식환경 중 속도변화와 환경변화 및 온도변화에 따른 부식마멸거동은 부식환경 중 속도변화에 따른 부식마멸거동, 부식환경 중 환경변화에 따른 부식마멸 거동 및 부식환경 중 온도변화에 따른 부식-마멸거동에 대하여 실험을 실시하였다.

침지 부식실험 및 부식-마멸실험의 부식환경은 증류수에 황산(H_2SO_4) 및 수산화나트륨($NaOH$)을 소량 첨가하여 pH를 산성에서 알칼리성으로 변화시켰다. 주 시험편과 상대 시험편 가공은 성형연삭기로 연마 후 에머리 페이퍼 #1200으로 $0.8 \mu m Ra$ (중심선평균 거칠기)로 연마 후 탈자하였다. 침지 부식실험은 pH를 변화시키면서 침지 시간을 24 및 48시간으로 하고, 부식 후 부식면의 불순물 제거는 초음파 세정기로 3분간 초음파 세정 후 열풍 건조하였다. 또한 부식감량은 감도 $0.1 mg$ 디지털 저울을 사용하였고, 부식면은 주사형 전자현미경으로 관찰하였다. 마멸실험은 24 및 48시간 부식실험 후 시험편을 3분간 초음파 세정 및 3분간 열풍 건조한 다음에 대기 중에서 미끄럼거리 25 m로 6회 반복 마멸실험을 실시하였다. 마멸량은 감도 $0.1 mg$ 디지털 저울을 사용하였다.

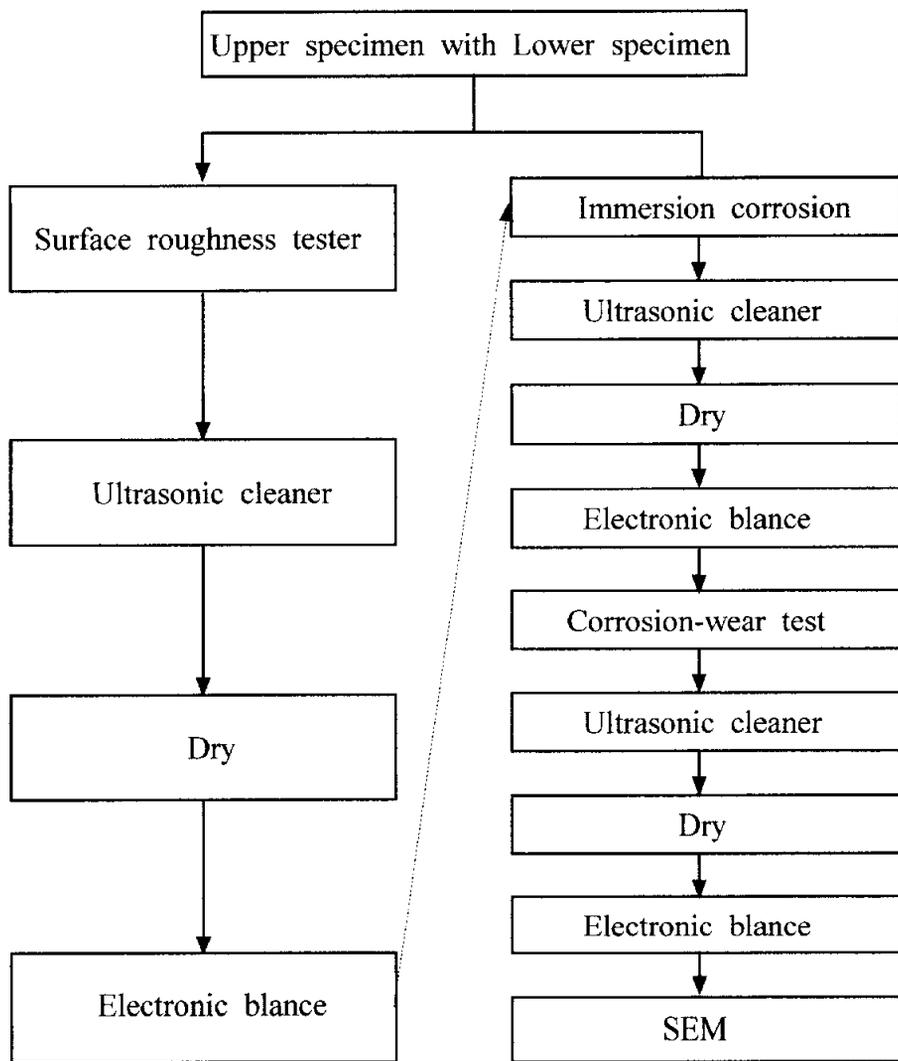


Fig. 5-1 Flow chart of corrosion wear experiment

5.3 실험결과 및 고찰

5.3.1 침지부식 후 프렛팅 마멸거동

5.3.1.1 부식 시간변화에 따른 표면양상

Photo. 5-1는 강산성역인 pH 0.5 수용액 중에서 구상흑연주철을 24시간 및 48시간 침지부식한 후 부식된 표면사진이다. 여기서, Photo. 5-1의 (a)는 24시간 침지부식한 것이고, Photo. 5-1의 (b)는 48시간 침지부식한 것이다.

Photo. 5-1의 (a)는 흑연화(graphitization)로 추정되는 흑연화부식(graphitic corrosion) 양상과 표면균열 등이 관찰되고 있다. Photo. 5-1의 (b)는 시간이 경과하면서 흑연화부식이 더 확산되고, 표면균열의 일부가 탈리되면서 성장되는 양상을 보이고 있다. 이러한 이유는 흑연화부식과 아울러 Fe는 수소발생형 부식의 상승작용으로 급격히 부식되기 때문인 것으로 사료된다⁽⁸¹⁻⁸²⁾.

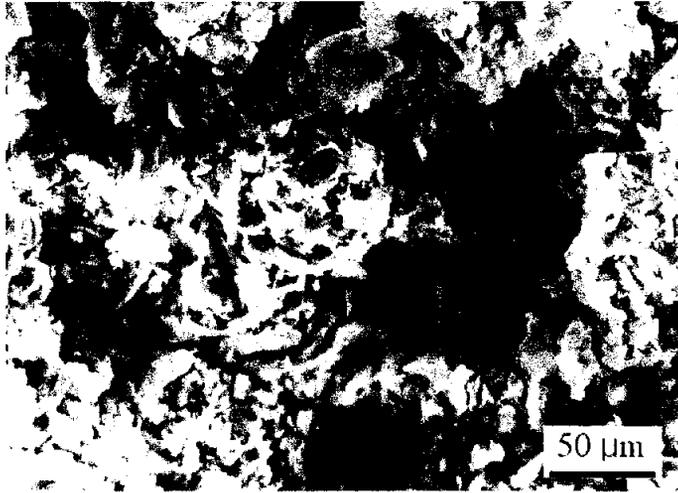
Fig. 5-2는 Photo. 5-1 (a) 및 (b)의 EDS 분석결과를 나타낸 것이며, Table 5-1은 Fig. 5-2의 화학성분을 정리한 것이다.

Table 5-1 EDS of GCD 600 after immersion corrosion test at 24 and 48 hours In pH 0.5 solution

pH	Chemical composition	C	Si	Mn	S	O	Fe
0.5		10.44	1.28	0.52	·	23.26	Bal.
12.5	(wt. %)	15.5	1.55	0.49	0.05	39.29	Bal.

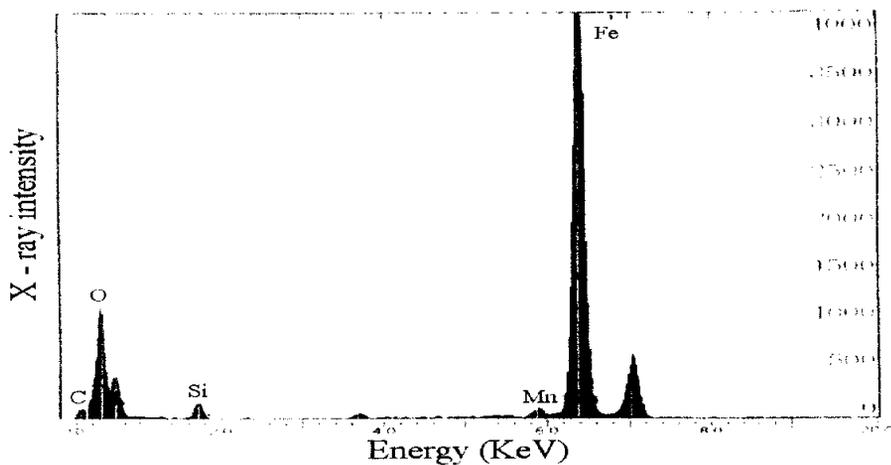


(a) After 24hr

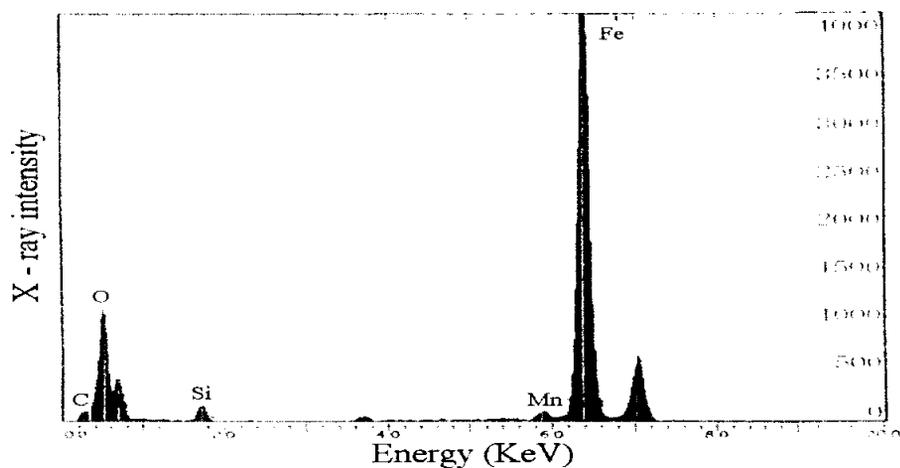


(b) After 48hr

Photo. 5-1 SEM of GCD 600 after immersion corrosion test at 24 and 48 hours in pH 0.5 solution



(a) After 24hr



(b) After 48hr

Fig. 5-2 EDS of GCD 600 after immersion corrosion test at 24 and 48 hours in pH 0.5 solution

Table 5-1에 의하면 흑연화부식으로 인한 Fe의 양이 감소하고 C의 양과 O의 양이 상대적으로 높게 나타나고 있다. 또한 O가 상대적으로 높게 검출되는 이유는 구상흑연주철이 pH 0.5인 강산성에서 수소발생형 부식으로 수용액 중에서 산소의 소모가 없기 때문인 것으로 생각된다.

Photo. 5-2은 중성인 pH 6.5 수용액 중에서 24 및 48시간 침지 부식한 후 구상흑연주철의 부식한 표면사진을 나타낸 것이다. 여기서, Photo. 5-2의 (a)는 24시간 침지부식한 것이고, Photo. 5-2의 (b)는 48시간 침지부식한 것이다.

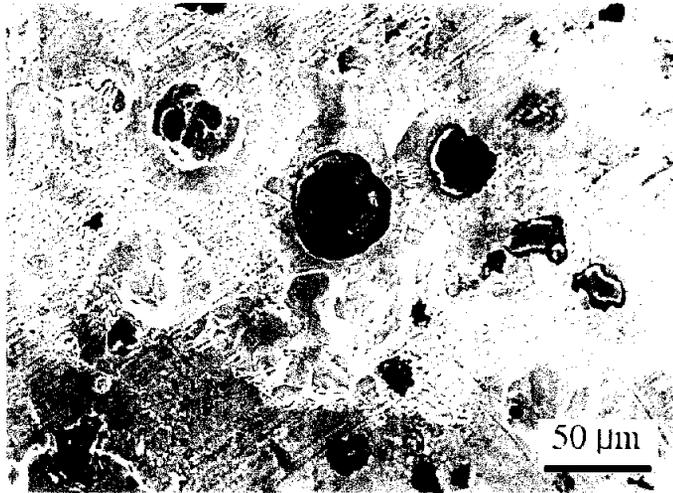
Photo. 5-2의 (a)는 Photo. 5-1의 강산성인 pH 0.5의 경우에 비하여 흑연화부식이 크게 둔화되고 있다. 또한 Photo. 5-2의 (b)는 Photo. 5-2의 (a)보다 흑연화부식이 더 활성화되어 있음을 알 수 있다.

Photo. 5-3은 알카리성역인 pH 12.5 수용액 중에서 24 및 48시간 침지 부식 후 구상흑연주철의 부식한 표면사진을 나타낸 것이다. 여기서, Photo. 5-3의 (a)는 24시간 침지부식한 것이고, Photo. 5-3의 (b)는 48시간 침지부식한 것이다.

Photo. 5-3의 (a)는 흑연부식과 표면凹凸양상이 일어나고, Photo. 5-3의 (b)는 알카리에 의한 심한 흑연부식과 표면凹凸부위에 균열이 성장되고 있다. 이와 같이 균열이 나타나는 이유는 알카리용액에서 Fe는 부동태 되지만 흑연과 Fe의 전지회로에 의해 일부 부동태가 파괴되기 때문인 것으로 사료된다⁽⁸³⁾.

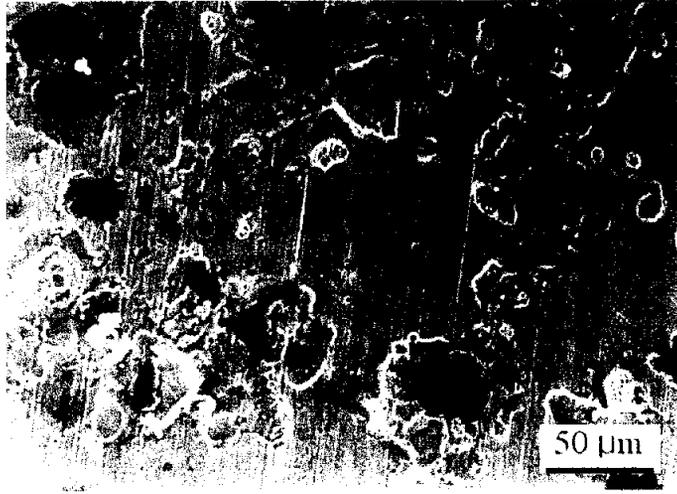


(a) After 24hr

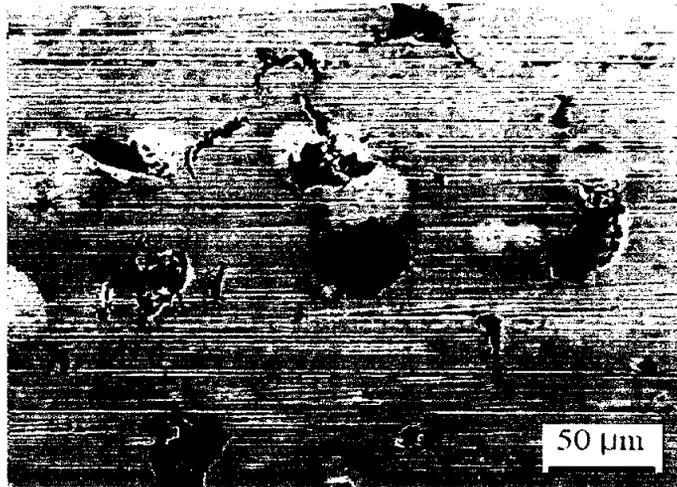


(b) After 48hr

Photo. 5-2 SEM of GCD 600 after immersion corrosion test at 24 and 48 hours in pH 6.5 solution



(a) After 24hr



(b) After 48hr

Photo. 5-3 SEM of GCD 600 after immersion corrosion test at 24 and 48 hours in pH 12.5 solution

5.3.1.2 침지시간에 따른 부식거동

Fig. 5-3은 여러 가지 pH 환경 중에서 24시간 및 48시간 침지부식 실험한 구상흑연주철의 부식량을 나타낸 것이다.

강산성역에서 구상흑연주철의 부식량은 급격히 증가하고, 중성역에서의 부식량은 거의 일정하며, 알카리영역에서의 부식량은 중성역에서 보다 약간 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 구상흑연주철이 강산성역에서는 산화피막이 형성될 수 없으므로 흑연화 부식과 수소발생형 부식의 상승작용에 의해 구상흑연주철이 용해되어 소모되기 때문이라 사료된다⁽⁸⁴⁾. 또 알카리영역에서는 부동태

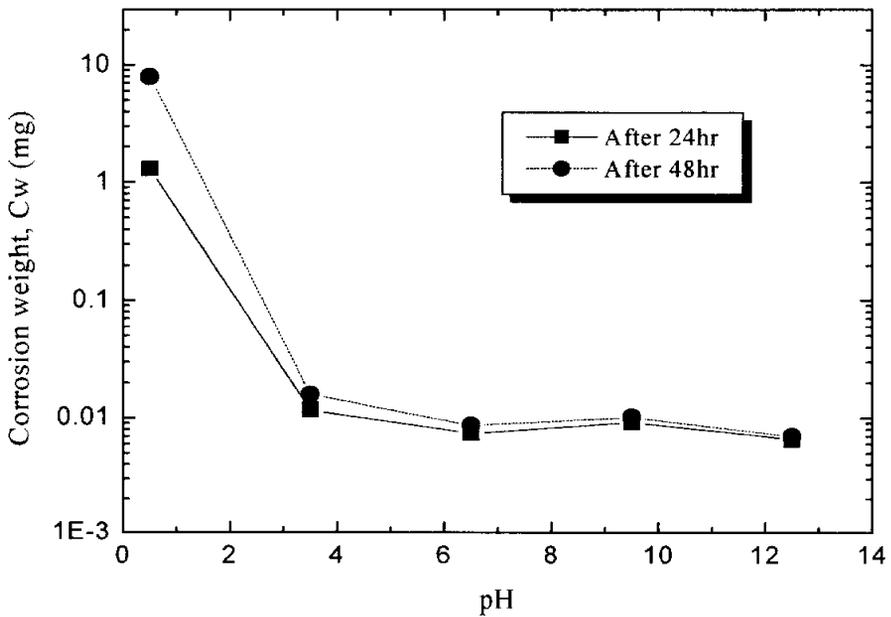


Fig. 5-3 Corrosion weight of GCD 600 after immersion corrosion test in the various pH conditions

가 형성되면서 전면부식이 억제되기 때문인 것으로 사료된다. 또한 48시간 침지부식량이 24시간 침지부식량보다 크게 증가하지 아니한 이유는 부식생성물이 표면에 부착됨으로써 구상흑연주철의 부식활성화가 억제되기 때문인 것으로 사료된다.

5.3.1.3 침지부식 후 마멸거동

Fig. 5-4는 구상흑연주철을 여러 가지 pH 환경 중에서 24시간 및 48시간 침지부식 후, 대기 중에서 미끄럼거리 25 m로 6회 반복 마멸실험에 의한 프렛팅 부식량이다. 여기서, 미끄럼속도가 0.4 m/s, 미끄럼거리를 150 m 그리고 접촉압력이 10 kg/cm^2 로 하였다.

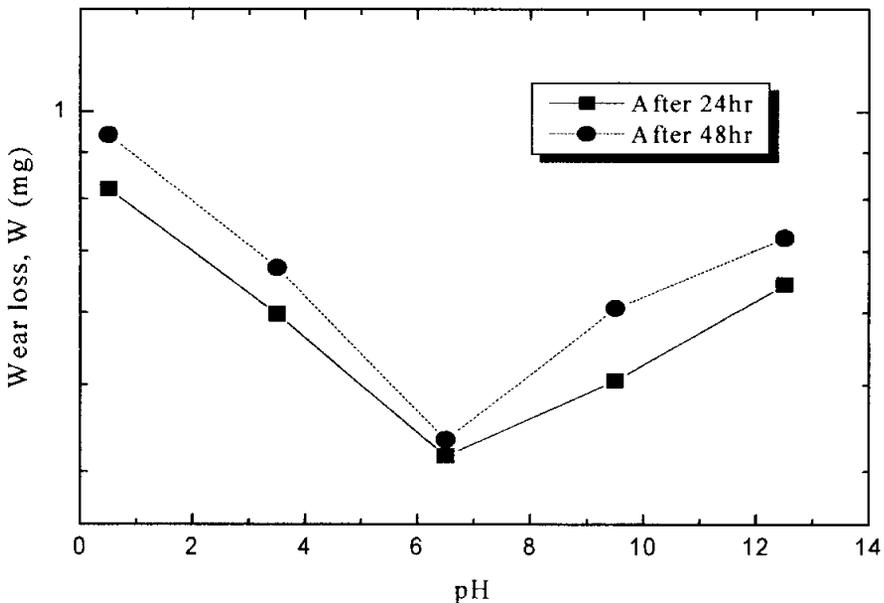


Fig. 5-4 Wear loss of GCD 600 after immersion corrosion test in the various pH solutions

프렛팅 부식량은 강산성 pH 0.5 > 알카리성 pH 12.5 > 중성 pH 6.5 순으로 높게 나타나고 있다. 강산성역에서 침지부식 실험 후 마멸량이 높은 것은 Photo. 5-1 및 Fig. 5-3에 보인 바와 같이 흑연화부식, 표면 균열 및 수소발생형 부식으로 인한 시험편 표면의 부식생성물이 두 접촉면간에 응착하고 전단되어 응착마멸이 일어나면서 프렛팅 부식이 발생한 것이라 생각된다. 또한 Fig. 5-3에서 침지부식에 의한 부식성은 알카리성에서보다 중성에서 약간 활성화되고 있다. 그러나 알카리성역에서 침지부식 실험 후 마멸량은 중성역에서의 침지부식 실험 후 마멸량보다 더 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 경향을 나타내는 이유는 구상흑연주철의 침지부식된 표면이 이미 Photo. 5-3에서 고찰된 바와 같이 흑연부식과 표면 균열 성장 등의 국부부식 때문인 것으로 판단된다

5.3.2 침지부식 후 부식환경 중 부식마멸 거동

5.3.2.1 침지부식 후 pH 환경 중 부식마멸 거동

Fig. 5-5는 여러 가지 pH 환경 중에서 24시간 침지부식 후의 부식량과 부식마멸량을 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식마멸 실험조건은 미끄럼속도가 0.4 m/s, 접촉압력이 20 kg/cm², 미끄럼거리를 250 m로 하였고, 수용액의 온도는 실험실온도로 하였다.

부식량은 산성영역 > 중성영역 > 알카리영역의 순으로 높게 나타나고 있다. 또 산성영역에서는 pH가 낮아짐에 따라 부식량은 급격하게 증가 하지만, 중성영역에서는 비교적 안정적이며, 알카리

영역에서는 pH가 높아짐에 따라 부식량은 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 경향을 나타내는 이유는 산성영역에서는 흑연화부식과 수소발생형 부식의 상승효과에 의해 부식이 활성화하고, 알카리 영역에서는 부동태에 의해 수산화물의 용해도가 감소되기 때문인 것으로 사료된다⁽⁸⁵⁾.

부식마멸량은 산성영역 > 알카리영역 > 중성영역의 순으로 높게 나타나고 있다. 24시간 침지 부식에 의하면 부식량은 알카리영역인 pH 12.5에서 가장 억제되지만, 24시간 침지 부식 후 부식마멸

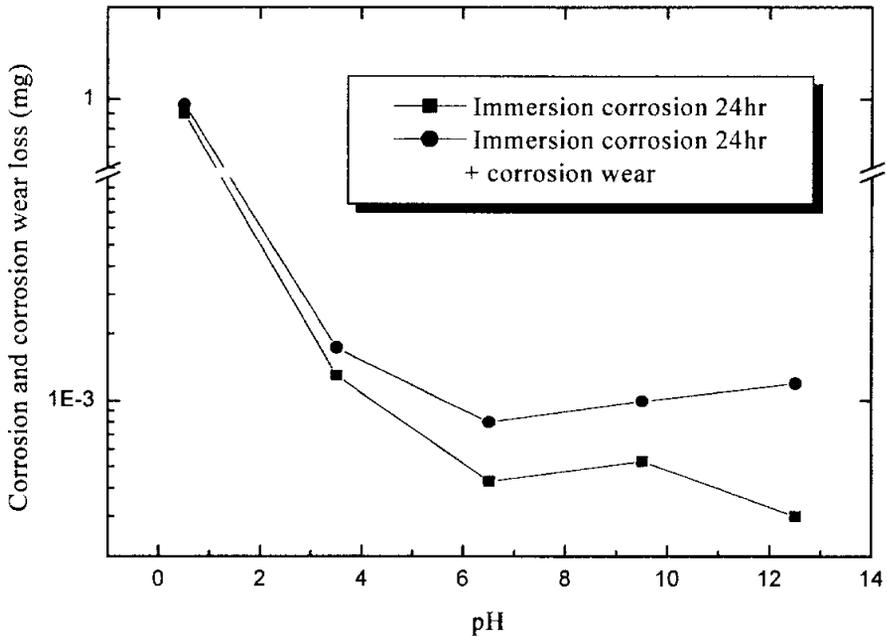


Fig. 5-5 Corrosion and corrosion wear weight loss of GCD 600 after immersion corrosion at 24 hours in the various pH solution

량은 오히려 중성역에서보다 알카리영역에서 더 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 경향을 나타내는 이유는 알카리도가 높아지면서 Photo. 5-3에서와 같이 흑연부식에 의한 표면 요철과 균열이 심화되어 양 금속의 마찰면간에 응착과 전단에 의한 응착마멸이 일어나기 때문인 것으로 추정된다.

5.3.2.2 부식 후와 부식마멸 후의 표면양상

Photo. 5-4은 강산성역인 pH 0.5 수용액 중에서 24시간 침지부식 후의 표면과 24시간 침지 후 수용액 중에서 부식마멸 실험한 표면사진이다. 여기서, 부식마멸 실험조건은 미끄럼속도가 0.4 m/s, 접촉압력이 20 kgf/cm² 그리고 미끄럼거리를 250 m로 하였고, 수용액의 온도는 실험실온도로 하였다. 여기서, Photo. 5-4의 (a)는 24시간 침지부식 후의 표면사진이고, Photo. 5-4의 (b)는 24시간 침지부식 후 수용액 중에서 부식마멸 실험한 표면사진이다.

Photo. 5-4의 (a)는 흑연화부식과 수소발생형 부식의 상승효과에 의해 균열이 심하게 나타나고 있다. 또 Photo. 5-4의 (b)는 부식마멸보다 흑연화부식에 의한 흑연의 탈리된 부분이 더 깊게 나타나고, 돌기부는 부식마멸에 의한 평면부가 부분적으로 나타나고 있다.

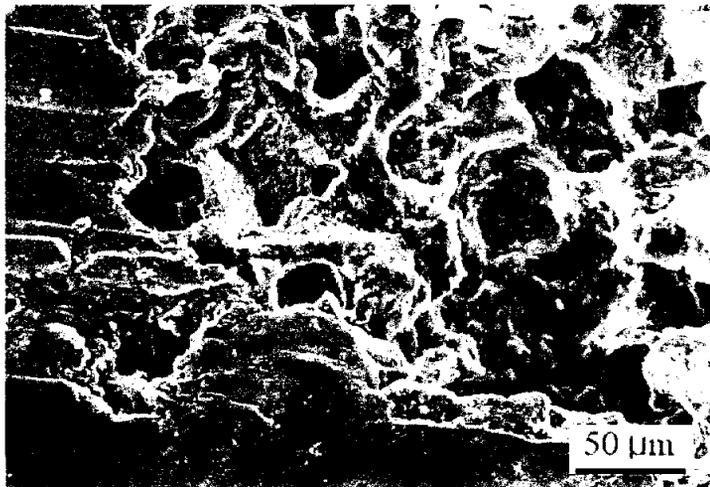
Photo. 5-5는 중성영역인 pH 6.5 수용액 중에서 24시간 침지부식 후의 표면사진과 24시간 침지부식 후 부식마멸 실험한 표면사진이다. 여기서, Photo. 5-5의 (a)는 24시간 침지부식 후의 표면사진이고, Photo. 5-5의 (b)는 24시간 침지부식 후 수용액 중에서 부식마멸한 표면사진이다.

Photo. 5-5 (a)의 표면사진에서 흑연화부식된 요철(凹凸)은 Photo. 5-4 (a)의 산성역에서 흑연화부식된 요철 보다 크게 억제되고 있으며, Photo. 5-5의 (b)는 부식마멸에 의한 구상흑연의 표면이탈과 매끄러운 경면양상이 나타나고 있다.

Photo. 5-6은 알카리성영역인 pH 12.5 수용액 중에서 24시간 침지부식 후의 표면사진과 24시간 침지부식 후 부식마멸 실험한 표면사진이다. 여기서, Photo. 5-6 (a)는 24시간 침지부식 후의 표면사진이고, Photo. 5-6 (b)는 24시간 침지부식 후 수용액 중에서 부식마멸한 표면사진이다. Photo. 5-6 (a)의 알카리역에서 표면부식은 부동태화 되면서도 일부분은 Photo. 5-5 (a)의 중성역에서의 흑연화부식보다 흑연부식에 의한 표면요철이 더 심하게 일어나고 있으며, Photo. 5-6 (b)는 표면요철로 인한 부식면이 부식마멸에 의해 응착, 전단 및 균열되는 양상이 나타나고 있다.

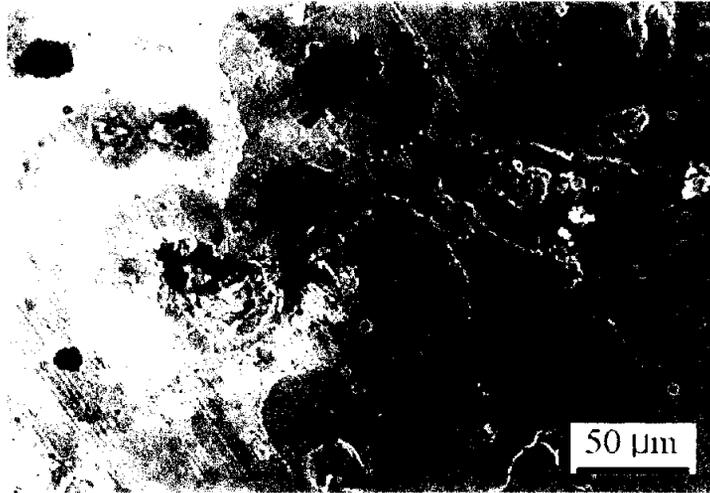


(a) Corrosion surface

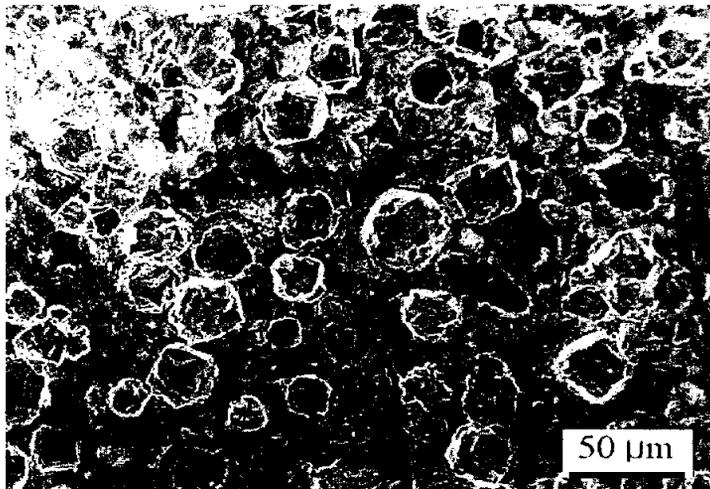


(b) Rubbed surface

Photo. 5-4 SEM of GCD 600 of corrosion and wear corrosion surface after immersion corrosion test at 24 hour in pH 0.5 solution

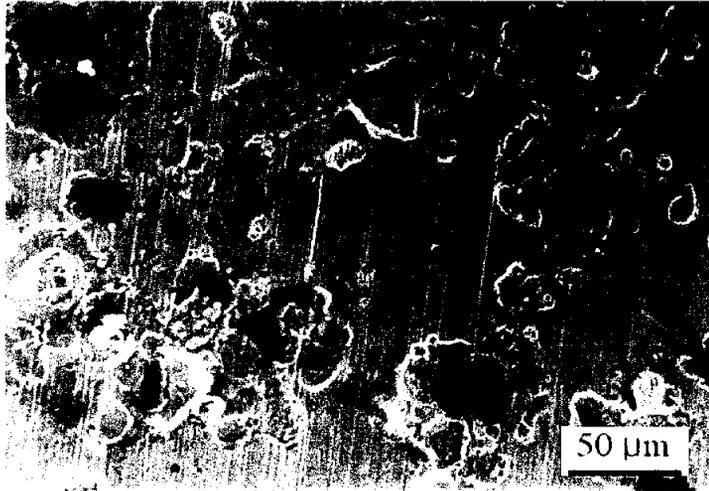


(a) Corrosion surface

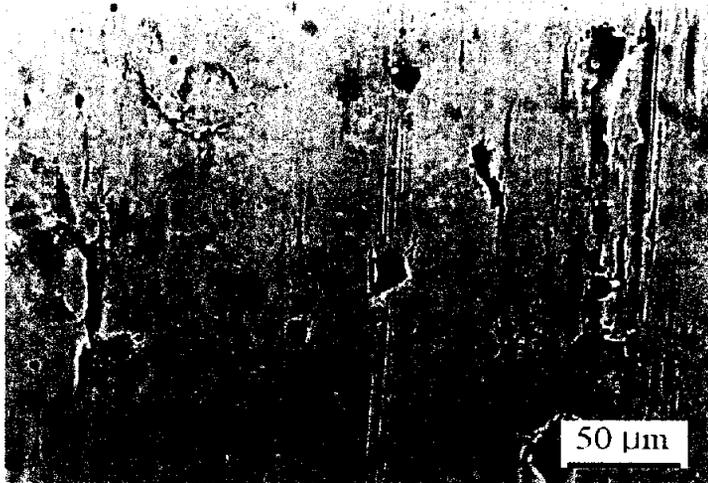


(b) Rubbed surface

Photo. 5-5 SEM of GCD 600 after immersion corrosion and wear corrosion after immersion corrosion test at 24 hour in pH 6.5 solution



(a) Corrosion surface



(b) Rubbed surface

Photo. 5-6 SEM of GCD 600 after immersion corrosion and wear corrosion after immersion corrosion test at 24 hour in pH 12.5 solution

5.3.2.3 침지부식 시간변화에 따른 부식마멸 거동

Fig. 5-6은 여러 가지 pH 환경 중에서 24시간 및 48시간 침지 부식 후의 부식마멸량을 나타낸 것이다. 여기서, 부식마멸 실험조건은 미끄럼속도가 0.4 m/s, 접촉압력이 20 kg/cm² 그리고 미끄럼 거리를 250 m로 하였다.

Fig. 5-5에서 고찰한바와 같이 부식마멸 경향은, Fig. 5-6에서도 시간변화에 따른 침지부식 후 부식마멸거동은 강산성역에서는 수소발생형 부식으로 인하여 부식마멸량이 높게 나타나며, 알카리도가 높아지면 흑연부식에 의한 표면 요철과 균열 때문에 부식마멸량은 증가하고 있다. 그리고 24시간 침지부식 후의 부식마멸량과 48시간 침지부식 후의 부식마멸량을 비교해보면, 침지부식 시간의 변화에 따라 부식마멸량은 산성화 될수록 차이가 크게 나타나며, 중성역에서 알카리역으로 갈수록 좁게 나타나고 있다. 특히, pH 12.5인 강알카리역에서는 거의 같아지는 양상이 나타나고 있다. 이와 같은 이유는 산성영역에서는 침지시간의 변화에 따른 흑연부식과 수소발생형 부식의 상승효과에 의해 부식성이 민감하기 때문이며, 알카리영역인 pH 12.5에서는 Fig. 5-5에서와 같이 부동태로 인한 수산화물의 용해가 감소되어 부식성이 억제되기 때문인 것으로 사료된다.

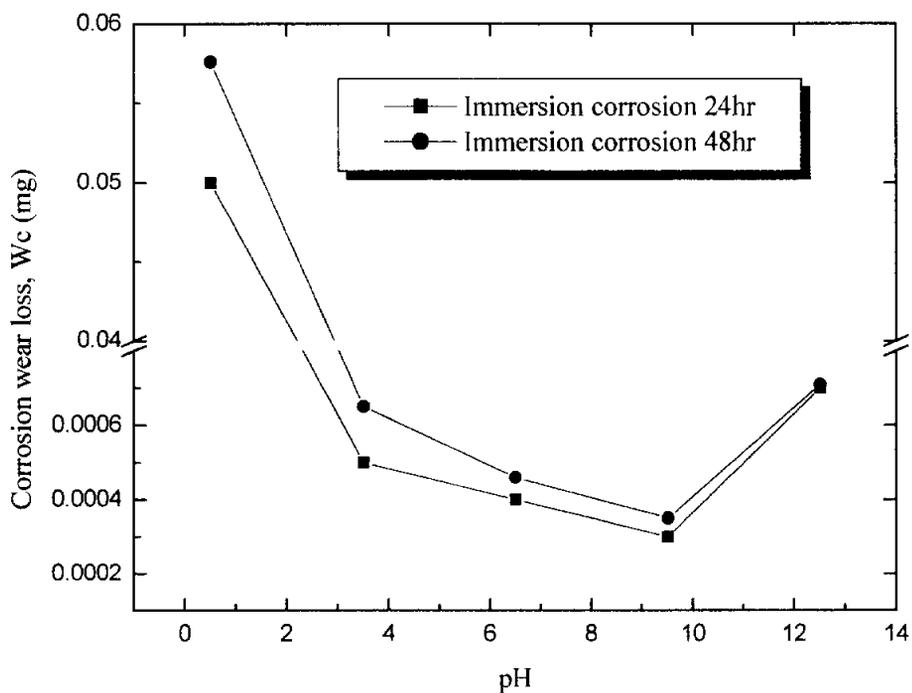


Fig. 5-6 Corrosion wear loss of GCD 600 after immersion corrosion at 24 and 48 hours in the various pH solution

5.3.3 미끄럼속도에 따른 부식마멸 거동

Fig. 5-7은 pH 6.5인 청수 중에서 미끄럼속도 변화에 따른 구상 흑연주철의 부식마멸량을 나타낸 것이다. 여기서, 접촉압력이 10 kgf/cm² 및 20 kgf/cm²이고, 미끄럼거리를 500 m, 미끄럼속도를 0.2 m/s에서 0.8 m/s까지 단계적으로 변화하였다. 또한 실험 중 마찰에 의한 온도 상승을 억제하기 위하여 청수를 계속 순환시켰다.

청수 중 미끄럼속도 변화에 따른 부식마멸량은 0.2 m/s > 0.4 m/s > 0.6 m/s > 0.8 m/s의 순으로 높게 나타나고 있다. 저속역에서 부식마멸량은 높게 나타나며, 미끄럼속도의 증가에 따라 부식마멸량은 점점 감소하고 있다. 이는 페트로프(Petroff's equation)식에

$$\mu = \frac{f \cdot N}{P} \dots\dots\dots(5-1)$$

의하면 완전윤활상태에서 마찰계수 μ 가 점도 f (poise)와 축의 회전수 N(rpm)에 비례하고, 평균하중 P(kg/cm²)에 반비례하는 것으로 표시하고 있다. 따라서 경계윤활영역에서는 축의 회전수 N가 감소되면 $\mu N/P$ 가 감소되며, $\mu N/P$ 가 감소하면 마찰계수가 반대로 증가하므로 마찰열량이 증가되어 윤활유 점도가 저하된다. 그러므로 다시 $\mu N/P$ 가 더 감소되어 마찰계수가 더 증가하고, 마찰열이 점점 더 증가되므로 부식마멸량이 높게 나타나는 것으로 생각된다⁽⁸⁶⁾. 그리고 접촉압력이 10 kgf/cm²과 20 kgf/cm²의 부식마멸량을 비교해보면, 고속역으로 갈수록 점점 좁게 나타나고 있다. 이는 고속역으로 갈수록 하중변화에 따른 부식마멸량은 둔감한 경향임을 알 수 있다.

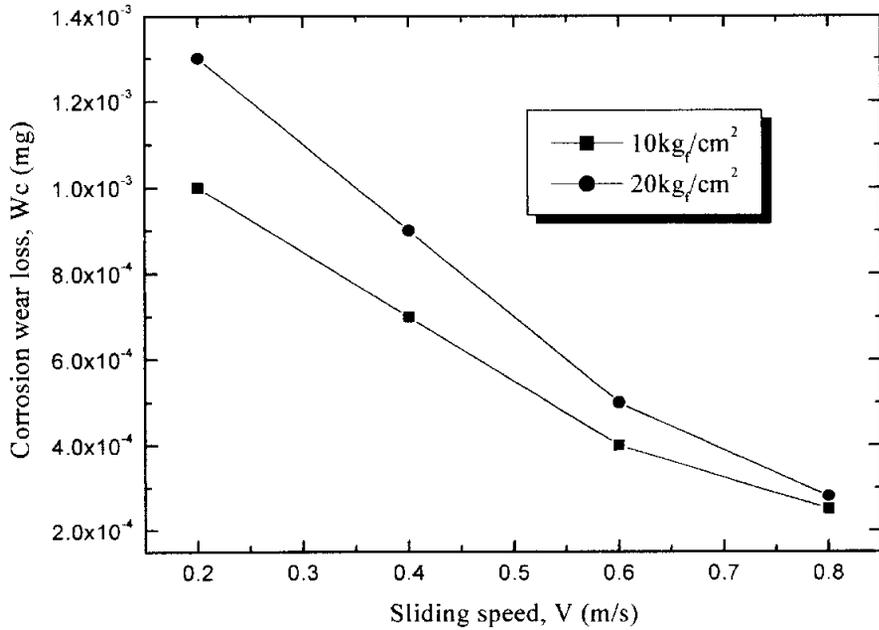
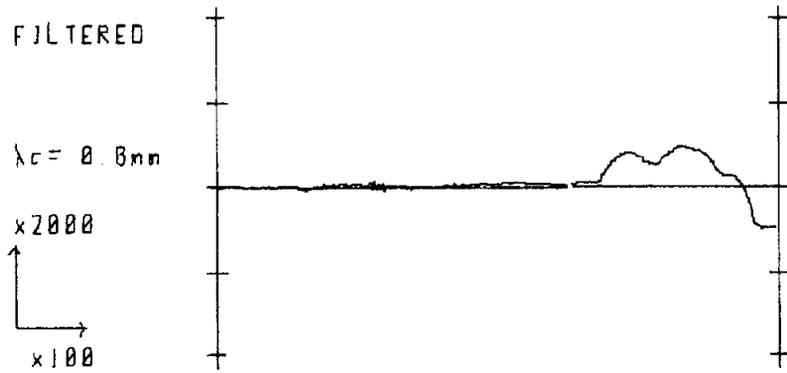


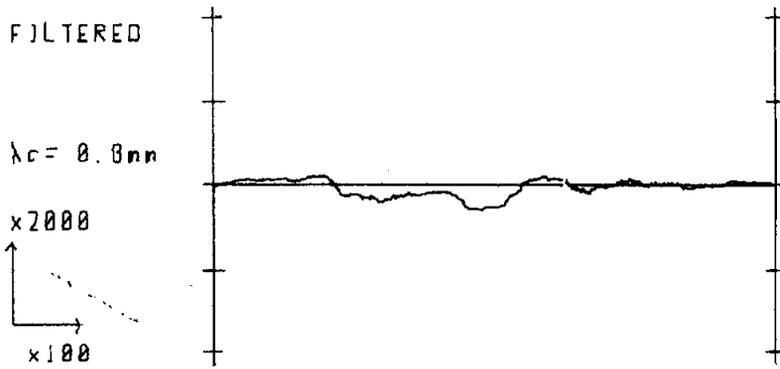
Fig. 5-7 Effect of sliding speed on the corrosion wear loss of GCD 600 in pH 6.5 solution

Fig. 5-8은 Fig. 5-7의 미끄럼속도 0.2 m/s와 0.8 m/s의 부식마멸면을 측정 전기식 표면거칠기에 의해 나타난 표면거칠기(roughness)이며, 기준길이는 0.8 mm이다.

Fig. 5-8의 (a)는 미끄럼속도가 0.2 m/s의 부식마멸면으로 표면은 매끄러우나 거칠기 곡선은 불균일하며, 중심선 평균거칠기는 0.6 μm 이다. Fig. 5-8의 (b)는 미끄럼속도가 0.8 m/s의 부식마멸면으로 표면은 (a)와 비교해 거칠지만 거칠기 곡선은 균일하며, 중심선 평균거칠기는 0.9 μm 이다.



(a) $V = 0.2 \text{ m/sec}$



(b) $V = 0.8 \text{ m/sec}$

Fig. 5-8 Surface roughness of GCD 600 at $V=0.2 \text{ m/s}$ and $V=0.8 \text{ m/s}$

5.3.4 미끄럼거리 변화에 따른 부식마멸 거동

Fig. 5-9는 미끄럼거리에 따른 구상흑연주철의 부식마멸량을 나타낸 것이다. 여기서, 미끄럼속도 0.4 m/s, 접촉압력 20 kgf/cm² 그리고 부식환경을 pH 0.5에서 pH 12.5까지 단계적으로 변화하였다.

부식마멸량은 pH 0.5 > pH 12.5 > pH 6.5 순으로 높게 나타나고 있다. 환경이 중성영역인 pH 6.5에서의 부식마멸량은 적게 나타나지만, 알칼리성영역인 pH 12.5에서의 부식마멸량은 오히려 증가하는 경향이 나타나고있다. 이는 알칼리성영역에서 구상흑연주철은

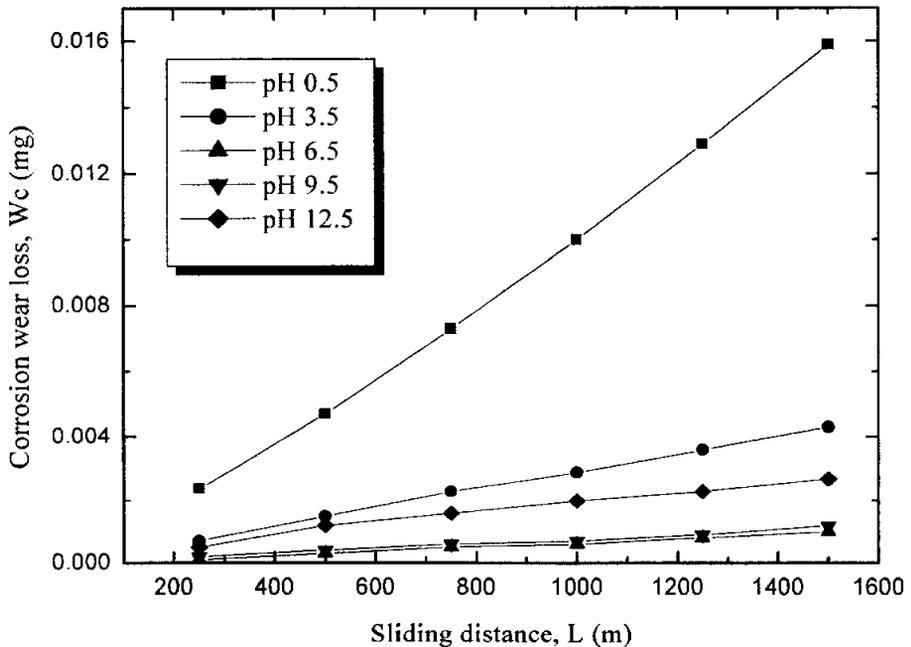


Fig. 5-9 Corrosion wear loss vs. sliding distance under in the various pH solution

Photo. 5-3 (b)에서 고찰한 바와 같이 표면요철과 부식균열 때문인 것으로 사료된다. 또한 강산성역인 pH 0.5에서의 부식마멸량은 급격한 증가를 보이는데, 이는 Photo. 5-1에서 보인바와 같이 구상흑연주철이 강산성영역에서는 흑연부식과 수소발생형 부식의 상승효과 때문인 것으로 사료된다.

Photo. 5-7은 강산성역인 pH 0.5와 강알카리역인 pH 12.5 수용액 중에서 부식마멸 실험한 구상흑연주철의 표면사진이다. Photo. 5-7 (a)는 pH 0.5인 강산성 중에서 부식마멸된 표면사진으로 수소발생형 부식으로 인한 철의 용해와 탈리된 흑연의 운환작용으로 표면은 매끄러운 경면을 보이고 있다. Photo. 5-7 (b)는 pH 12.5인 알카리성 중에서의 부식마멸한 표면사진으로 Photo. 5-3 (b)에서와 같은 부식된 표면요철과 표면균열로 인하여 마찰면은 Photo. 5-7 (b)처럼 부분적으로 떨어져나가는 박리현상이 나타나고 있다.

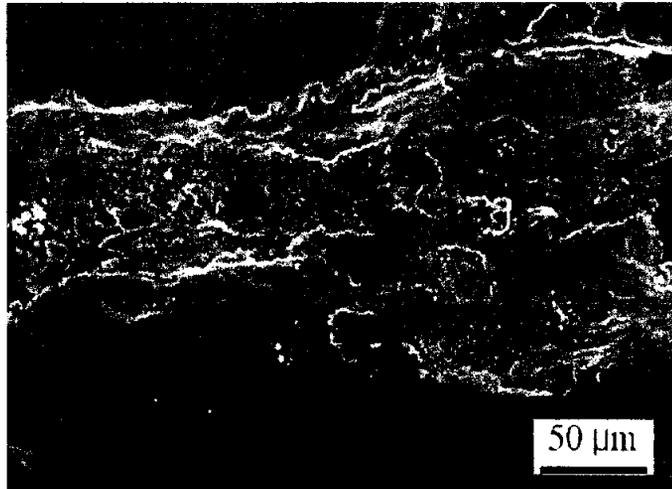
Fig. 5-10은 Photo. 5-7 (a) 및 (b)를 EDS 분석한 것이고, Table 5-2는 Fig. 5-10의 EDS 분석을 정리하여 나타낸 것이다. 강산성역인 pH 0.5와 강알카리역인 pH 12.5를 비교하면, 강산성역에서는 흑연화부식과 수소발생형 부식의 상승효과고 인한 Fe의 양이 감소하고 C의 양과 O의 양이 상대적으로 증가하고 있다.

Table 5-2 EDS of GCD 600 corrosion wear surface in pH 0.5 and pH 12.5 solution

pH	Chemical composition (wt. %)	C	Si	Mn	O	Fe
0.5		6.21	1.92	0.53	17.11	Bal.
12.5		3.62	2.06	0.6	·	Bal.

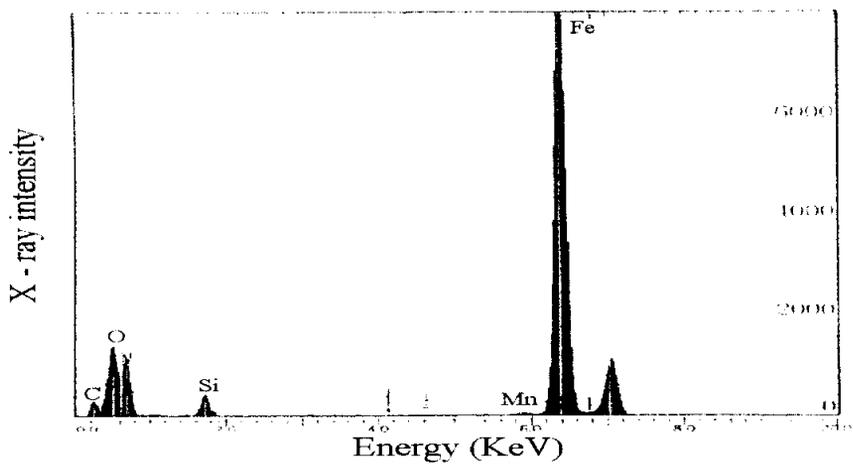


(a) pH 0.5

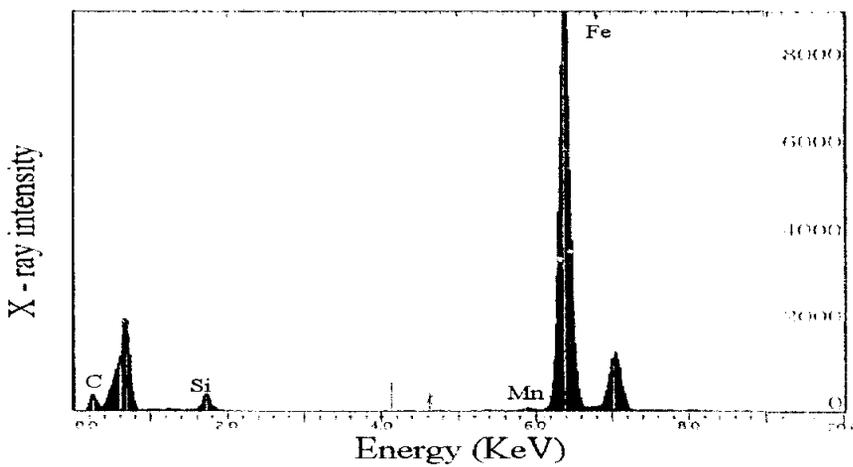


(b) pH 12.5

Photo. 5-7 SEM of corrosion wear surface in pH 0.5 and pH 12.5 solution



(a) pH 0.5



(b) pH 12.5

Fig. 5-10 EDS of GCD 600 corrosion wear surface in pH 0.5 and pH 12.5 solution

Photo. 5-8은 pH 0.5와 pH 12.5 수용액 중에서 부식마멸실험에 의해 생성된 마멸분의 사진이다.

Photo. 5-8 (a)는 Photo. 5-7 (a)의 부식마멸실험에 의해 생성된 마멸분으로 입자는 강산성환경에서 구상흑연에 부착된 철이 용해된 것으로 추정되는 둥근 모양의 입자이다. 또 Photo. 5-8 (b)는 Photo. 5-7 (b)의 부식마멸실험에 의해 생성된 마멸분으로 입자는 Photo. 5-8 (a)와 비교해 각진 모양이다. 이는 강알카리역에서 구상흑연주철은 부동태되지만 흑연과 철의 전지작용으로 알카리 균열이 일어나면서 구상흑연에 철이 부착된 마멸분인 것으로 사료된다.

Fig. 5-11의 (a) 및 (b)는 Photo. 5-8 (a)와 (b)의 마멸분을 EDS 분석한 것이며, 이를 정리하여 Table 5-3에 나타내었다.

Table 5-3에서 pH 0.5는 Fe가 감소하고 O와 S가 증가하고 있다. O가 증가하는 것은 산소소모형 부식이 아니고 수소발생형 부식이기 때문이며, S가 증가하는 것은 청수로 pH 0.5를 만들기 위해 H₂SO₄를 첨가하였기 때문에 검출된 것으로 사료된다. 또한 pH 12.5에서는 O와 Na가 증가하고 있다. O가 증가하는 것은 알카리역에서는 산소소모형 부식이므로 pH 0.5에서 보다 산소량이 적은 것으로 사료되고, Na가 증가하는 것은 청수로 pH 12.5를 만들기 위해 NaOH를 첨가하였기 때문에 나타난 경향인 것으로 생각된다.

Table 5-3 EDS of corrosion wea debris in pH 0.5 and pH 12.5 solution

pH	Chemical composition (wt. %)	C	Si	S	O	Na	Fe
0.5		10.32	1.93	19.33	40.15	·	Bal.
12.5		3.65	1.12	·	22.82	6.59	Bal.

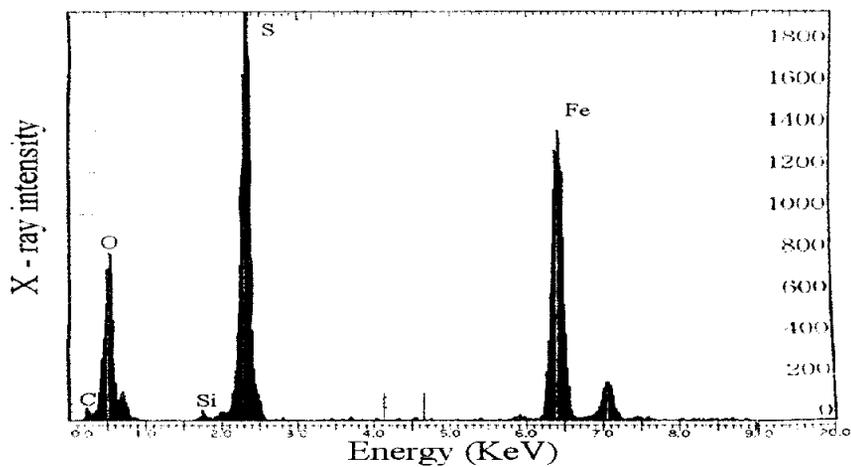


(a) pH 0.5

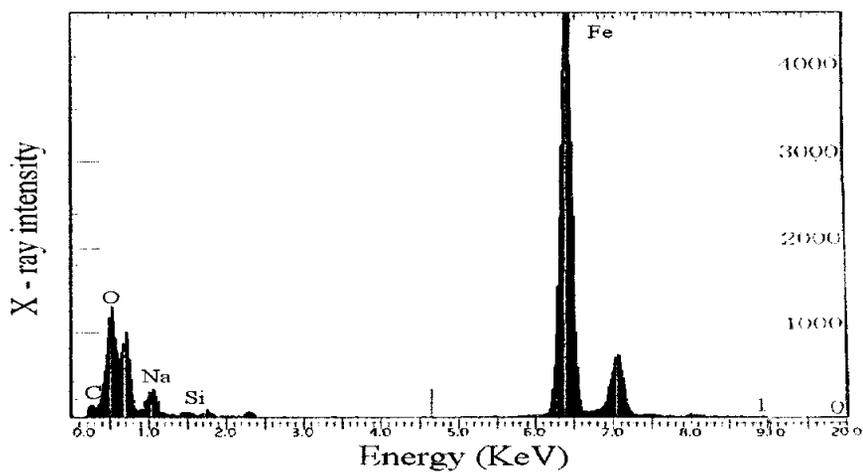


(b) pH 12.5

Photo. 5-8 SEM of corrosion wear debris in pH 0.5 and pH 12.5 solution



(a) pH 0.5

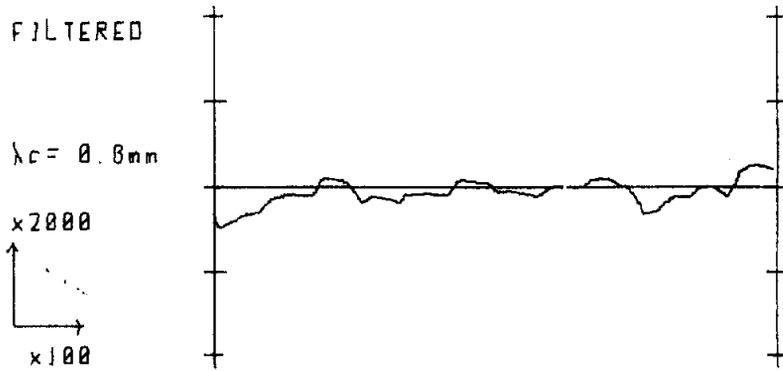


(b) pH 12.5

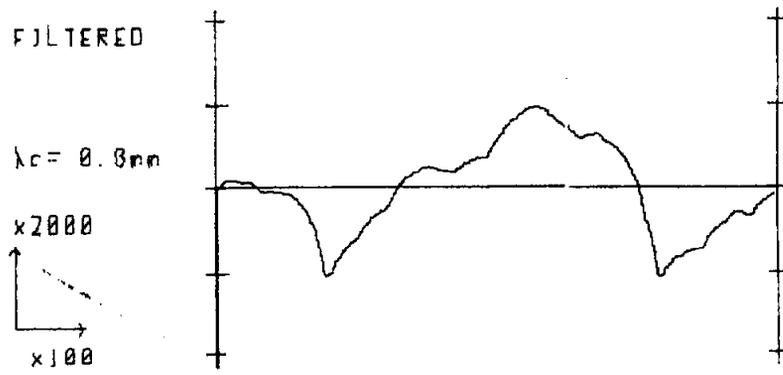
Fig. 5-11 EDS of corrosion wear debris in pH 0.5 and pH 12.5 solution

Fig. 5-12은 Photo. 5-7의 pH 0.5 및 pH 12.5의 부식마멸면을 촉침 전기식 표면거칠기에 의해 나타난 표면거칠기이며, 기준길이는 0.8 mm이다.

Fig. 5-12의 (a) pH 0.5는 Photo. 5-7 (a)의 부식마멸면의 표면거칠기로 표면은 매끄러우며, 거칠기 곡선은 균일하다. 그리고 중심선 평균거칠기는 $0.6 \mu\text{m}$ 이다. Fig. 5-12의 (b) pH 12.5는 Photo. 5-7 (b)의 부식마멸면의 표면거칠기로 표면은 매우 거칠며, 거칠기 곡선은 불균일하다. 그리고 중심선 평균거칠기는 $2.17 \mu\text{m}$ 이다. 그러므로 강산성인 pH 0.5에서의 중심선 평균거칠기는 강알카리역인 pH 12.5에서 보다 더 적게 나타나고있음을 알 수 있다. pH 0.5에서 중심선 거칠기가 pH 12.5에서 보다 더 적게 나타나는 이유는 강산성역에서의 구상흑연주철은 흑연화부식과 수소발생형 부식으로 Fe의 심한 용해와 탈리된 흑연의 윤희작용 때문인 것으로 생각된다.



(a) pH 0.5



(b) pH 12.5

Fig. 5-12 Surface roughness of GCD 600 in pH 0.5 and 12.5 solution

5.3.5 온도변화에 따른 부식마멸 거동

Fig. 5-13은 pH 6.5인 청수 중에서 온도변화에 따른 구상흑연주철의 부식마멸량을 나타낸 것이다. 여기서, 미끄럼속도 0.4 m/s, 접촉압력 20 kg/cm², 미끄럼거리를 1500 m로 하고, 온도를 25 ~ 85°C 까지 단계적으로 변화하였다. 실험 중 마찰열의 온도를 일정하게 하기 위해 디지털 온도감지기로 온도를 일정하게 유지토록 하였다.

부식마멸량은 청수의 온도가 상승함에 따라 증가하는 경향을 보이고 있다. 청수 온도 25°C에서 65°C까지의 부식마멸량은 비교적 완만히 증가하나, 85°C에서의 부식마멸량은 급격히 증가하고 있다. 이것은 온도 증가에 따라 점도(viscosity) ν 가 감소하게 되고 따라서 확산계수 D 가 증가하기 때문이다($D \times \nu = C$). 그러나 비등점(boiling point) 가까이 가게 되면 부식속도는 다시 감소하는데 이것은 물에서의 산소의 용해도가 크게 감소하기 때문이다⁽⁸⁷⁻⁸⁹⁾.

Photo. 5-9는 Fig. 5-13의 청수 온도 25°C와 85°C 중에서 부식마멸 실험한 구상흑연주철의 표면사진이다.

Photo. 5-9 (a)는 청수 온도 25°C에서 부식마멸 실험한 표면사진으로, 청수에 의한 마멸면의 냉각작용과 윤화작용에 의해 부식마멸면은 매끄러운 경면양상을 보이고 있다. 또한 Photo. 5-9 (b)는 청수 온도 85°C에서 부식마멸 실험한 표면사진으로, 마멸면은 청수 온도와 마찰열의 온도 그리고 기계적인 하중의 상승효과로 인하여 심한 응착마멸현상이 나타나고 있다. 이로 인한 부식마멸면은 매우 거칠며, 부식마멸량은 급격히 증가되고 있다.

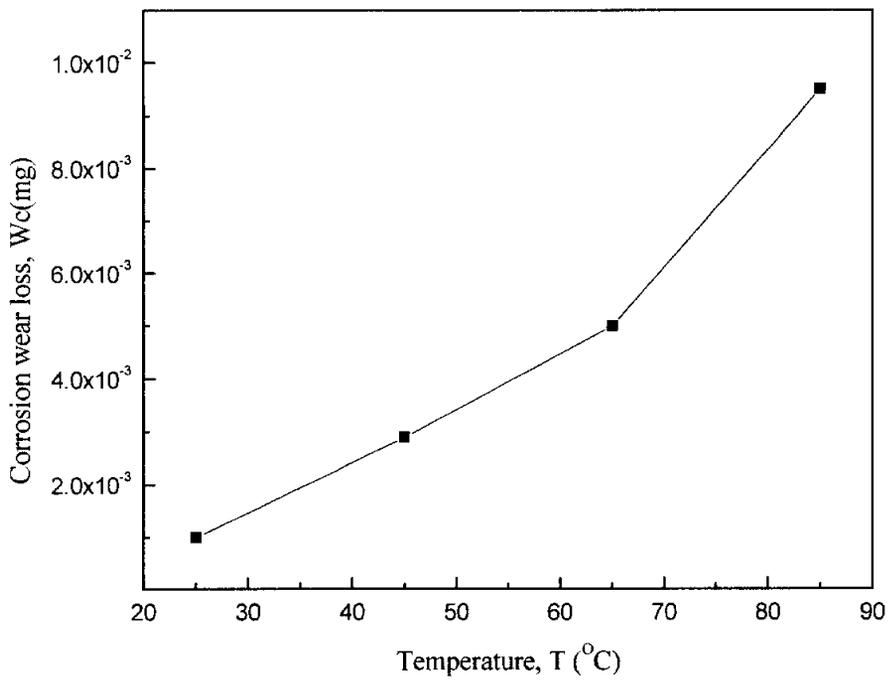
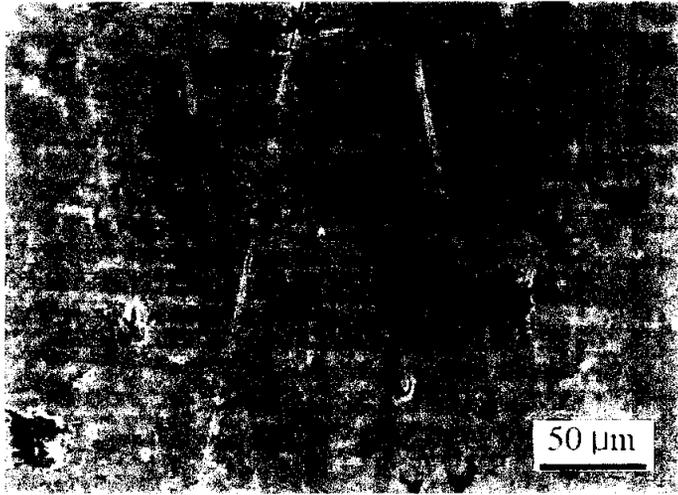
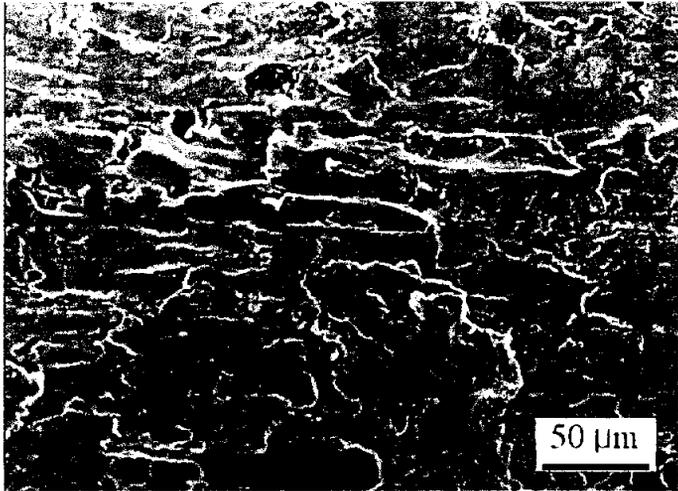


Fig. 5-13 Corrosion wear loss under various temperature in fresh water



(a) 25°C



(b) 85°C

Photo. 5-9 SEM of Corrosion wear surface at 25°C and 85°C in fresh water

5.4 결 언

부식환경 중에서 구상흑연주철의 부식과 부식마멸특성을 고찰하기 위하여 침지부식 후 대기 중 부식마멸거동과 침지부식 후 부식환경 중에서 부식마멸거동 그리고 미끄럼속도, 미끄럼거리, 온도 변화에 따른 부식마멸거동에 대하여 고찰한 결과 다음과 같다.

- 1) 강산성영역에서 구상흑연주철의 흑연화부식과 표면균열은 중성영역에서 보다 더 민감하다.
- 2) 침지부식 후 대기 중 마멸량은 $\text{pH } 0.5 > \text{pH } 12.5 > \text{pH } 6.5$ 의 순으로 크게 나타난다.
- 3) 알카리영역에서 부식마멸량은 증가하나 부식량은 감소하는 양상은 부식마멸에 의한 기계적 응력 상승으로 부동태가 파괴되기 때문인 것으로 판단된다.
- 4) 중성영역에서 부식면은 알카리영역에서보다 표면요철 및 균열은 둔화한다.
- 5) 침수 중 미끄럼속도에 따른 부식마멸거동은 미끄럼속도의 증가에 따라 부식마멸량은 점차 감소한다.

6) 여러 가지 pH 환경 중 부식마멸량은 중성영역에서 보다 알칼리성영역이 더 높게 나타난다.

7) pH 6.5인 청수 중에서 구상흑연주철은 온도가 상승함에 따라 부식마멸량은 급격하게 증가한다.

제6장 부식과 부식마멸 방지특성

6.1 서 언

각종 금형공구와 기계부품의 부식방지를 위한 표면관리는 일반적으로 기계유나 윤활유를 도포하고 있다. 그러나 표면도포가 어려운 주조금형이나 다이캐스팅 그리고 내부로 냉각장치를 필요로 하는 사출금형, 산업용 열교환기, 보일러 등의 부식방지를 위해서는 소량의 부식억제제(corrosion inhibitor)를 냉매에 첨가하여 부식속도를 감소시키고 있다. 부식억제제란 부식전해액에 첨가되어짐으로써 양극반응 또는 음극반응을 억제하고 그리하여 부식속도를 감소시키는 물질을 말한다. 부식억제제의 종류로는 양극억제제(anodic inhibitor), 음극억제제(cathodic inhibitor), 혼합억제제(mixed inhibitor) 등이 있다. 양극억제제는 양극분극을 증가시킴으로써 부식전위를 귀방향으로 증가시킨다. 반면 음극억제제는 음극분극을 증가시킴으로써 부식전위를 활성방향으로 이동시킨다. 또 혼합억제제의 경우에는 전위의 변화가 적으며 양극분극 및 음극분극의 상대적인 크기에 따라 달라진다.

양극억제제로는 정인산염(orthophosphate), 규산염(silicate), 아질산염(nitrite), 크롬산염(chromate), 안식향산염(benzoate), 등이 있다. 음극억제제로는 석회(lime), 다인산염(polyphosphate) 등이 있으며, 혼합억제제로는 아질산염+안식향산염, 크롬산염+정인산염, 다인산염+크롬산염 등이 있다.

부식억제제는 재순환계에서 대부분 혼합억제제가 주로 사용되며, 이는 금속 표면을 산화시켜 산화성 피막을 형성하여 부식을 억제하고 있다. 그러나 부식억제제의 효과는 용액의 부식성, 농도 및 온도 등이 증가할수록 부식억제는 감소하는 것으로 알려져 있다⁽⁹⁰⁻⁹¹⁾. 부식억제제는 대부분 유독성으로 환경문제가 심각하게 대두되고 있는 최근에는 그 사용에 제한을 받고 있다.

그러므로 부식억제제 첨가에 따른 구상흑연주철의 부식과 부식마멸특성에 대한 정량적, 전기 화학적 부식방지거동 및 억제기구에 관한 많은 연구가 필요하나 이에 대한 연구보고는 찾기가 어려운 실정이다⁽⁹²⁻⁹⁸⁾.

따라서 본 실험에서는 환경적으로 무해한 아질산염(부동태화촉진)이 주성분이며 소량의 유기산염(침전피막형성)을 함유한 (A)사의 부식억제제를 사용하여 구상흑연주철의 부식억제제 첨가에 따른 부식방지 거동, 미끄럼속도에 따른 부식마멸방지 거동 및 환경변화에 따른 부식마멸방지 거동에 대하여 고찰하였다.

6.2 시험재료 및 실험방법

6.2.1 시험재료

본 실험에 사용된 주 시험편인 핀 재료는 3.2.1 절의 Table 3-1과 같은 화학성분과 기계적 특성을 가진 구상흑연주철(GCD 600)이며, 상대 시험편인 디스크는 4.2.1 절의 Table 4-1과 같은 화학성분과 기계적 특성을 가진 열간 압연강판(SHP 1)이다.

6.2.2 시험편

본 연구의 전기 화학적 분극시험에 사용된 시험편은 3.2.1절의 Table 3-1과 같은 화학적성분과 기계적 특성을 가진 구상흑연주철 (GCD 600)이며, 분극 시험편의 형상과 치수는 Fig. 3-1과 같다. 또한 부식-마멸에 사용된 주 시험편인 편은 3.2.1절의 Table 3-1과 같은 화학적성분과 기계적 특성을 가진 재료로부터 절취하여 Fig. 4-1의 (a)와 같이 제작하였으며, 상대 시험편인 디스크는 Table 4-1과 같은 열간 압연강판으로부터 절취하여 Fig. 4-1의 (b)와 같이 제작하였다.

6.2.3 실험장치

여러 가지 부식억제제 환경 중에서 구상흑연주철의 전기 화학적 분극실험과 부식-마멸실험을 하기 위한 전기 화학적 분극실험 장치는 3.2.3절의 Fig. 3-2와 같고, 부식-마멸실험장치는 4.2.3절의 Fig. 4-3과 같다.

6.2.4 실험방법

여러 가지 부식억제제 환경 중에서 구상흑연주철의 전기 화학적 분극실험방법은 3.2.4절 실험방법과 같으나, 전기 화학적 분극실험용 부식억제 환경은 pH 6.5인 증류수에 혼합억제제이며 아질산

염(NaNO_2)이 주성분인 (A)사의 부식억제제를 소량 첨가하여 농도를 변화하였고, 이에 따른 부식 방지거동에 대하여 고찰하였다. 또한 최적 부식억제율을 나타내는 아질산염 농도에서 4.2.4절과 동일한 부식마멸 실험방법으로 미끄럼속도에 따른 부식마멸 방지거동과 환경변화에 따른 부식마멸 방지거동에 대하여 실험을 실시하였다. 그리고 전기 화학적 분극실험조건은 Table 6-1과 같다.

Table 6-1 Experimental conditions of the polarization test

Instrument	EG & G Model 273A
Electrolyte	0%, 1%, 3%, 6%, 10%, 15%, 20% NaNO_2 solution
Material	GCD 600
Area of specimen	0.5 cm^2
Scan rate(mV/sec)	1.66
Specimen preparation	Emery paper
Temperature control	$25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$
Polarization test	Tafel polarization test Potentiodynamic polarization test

6.3 실험결과 및 고찰

6.3.1 부식억제제 첨가에 따른 부식방지 거동

여러 가지 부식억제제를 첨가한 환경 중에서 구상흑연주철의 부식방지 특성을 연구하기 위하여, 아질산염(NaNO_2)의 농도변화에 따른 양극분극실험을 하였다.

Fig. 6-1은 pH 6.5인 증류수에 NaNO_2 0%, 1%, 3%, 6%의 농도

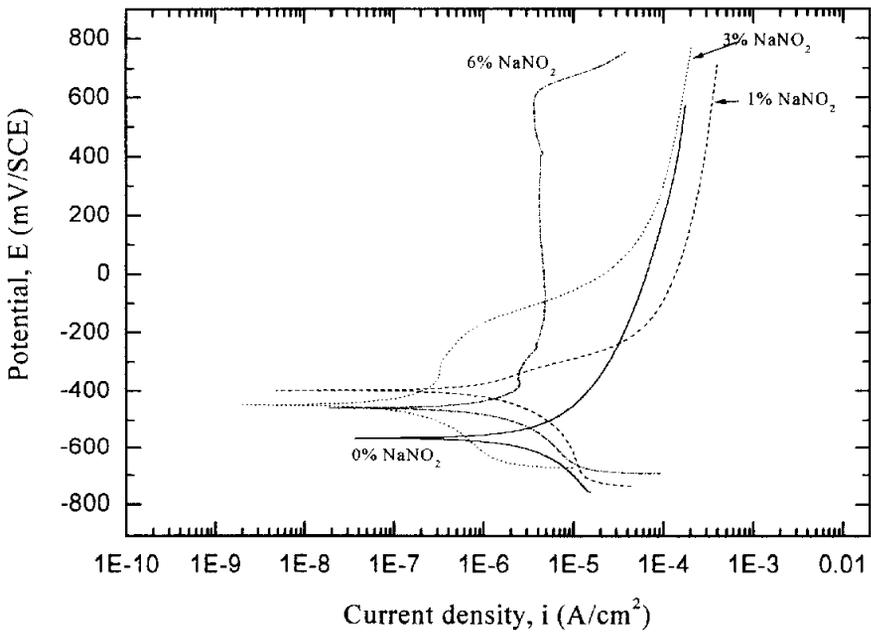


Fig. 6-1 Potentiodynamic polarization curves of GCD 600 in the various NaNO_2 concentration of pH 6.5 distilled water

로 첨가한 환경 중에서 구상흑연주철의 양극분극거동을 나타낸 것이다.

Fig. 6-1에서 구상흑연주철의 부식전류밀도는 0% NaNO_2 인 증류수 중에서 보다 억제되지만, 양극전위가 상승하면서 구상흑연주철의 부식전류밀도는 증가하고, 부동태거동은 나타나지 않고 있다. 그러나 6% NaNO_2 농도 중에서 구상흑연주철의 부동태거동은 부식전류밀도가 약간 상승하는 활성태영역이 나타나고, 다음 부식전위밀도가 감소하는 부동태영역이 나타난다. 또한 양극전위가 더욱 높아지면 과부동태영역이 나타나고 있다⁽⁹⁹⁾.

Fig. 6-2는 pH 6.5인 증류수에 NaNO_2 6%, 10%, 15%, 20%의 농도로 첨가한 환경 중에서 구상흑연주철의 양극분극거동을 나타낸 것이다.

Fig. 6-2에서 구상흑연주철의 양극분극거동은 6% NaNO_2 와 10% NaNO_2 의 경우는 유사한 경향을 나타내고 있으나, 15% NaNO_2 와 20% NaNO_2 의 경우는 NaNO_2 의 농도가 높아짐에 따라 양극전위가 상승하면서 부식전류밀도는 더 증가하고 있다. 따라서 Fig. 6-1과 Fig. 6-2의 결과로부터 부식방지 효과로 6% NaNO_2 가 적합한 것으로 사료된다.

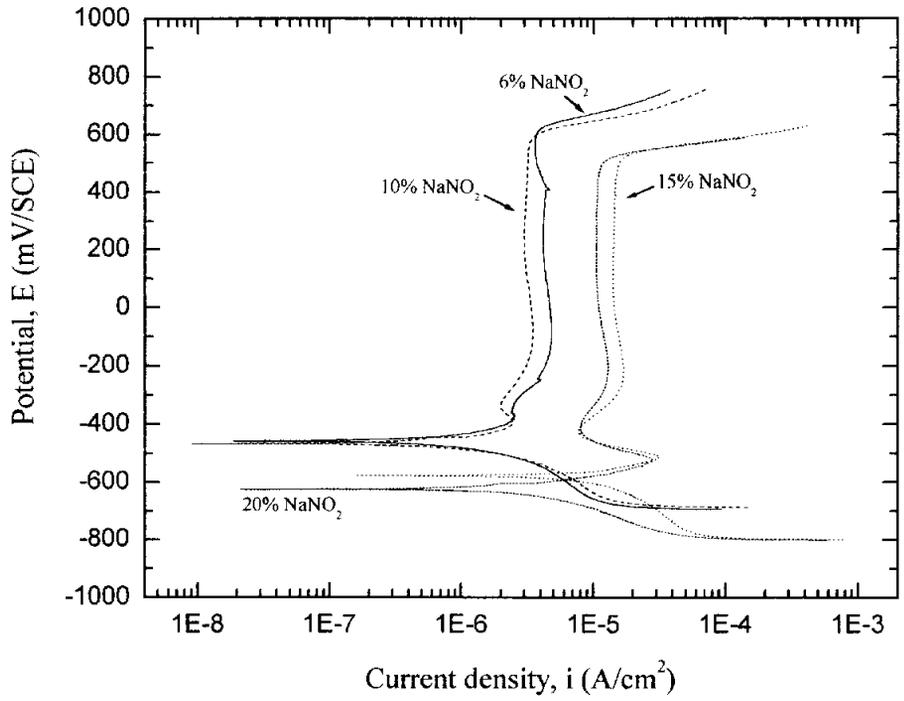


Fig. 6-2 Potentiodynamic polarization curves of GCD 600 in the various NaNO₂ concentration of pH 6.5 distilled water

6.3.2 부식억제제 첨가에 따른 연간부식율 평가

NaNO₂ 0%, 1%, 3%, 6% 농도에 따른 구상흑연주철의 연간부식율을 평가하기 위하여, 타펠 분극곡선을 정리하여 Fig. 6-3에 나타내었다.

Fig. 6-3은 NaNO₂ 농도변화에 따른 구상흑연주철의 개로전위는 첨가하지 않은 것보다 귀전위화되고 있고, 부식전류밀도는 NaNO₂을 첨가하지 않은 것보다 억제되고 있다. 또한 NaNO₂의 첨가량이 증가할수록 구상흑연주철의 연간부식율은 크게 감소하고 있다.

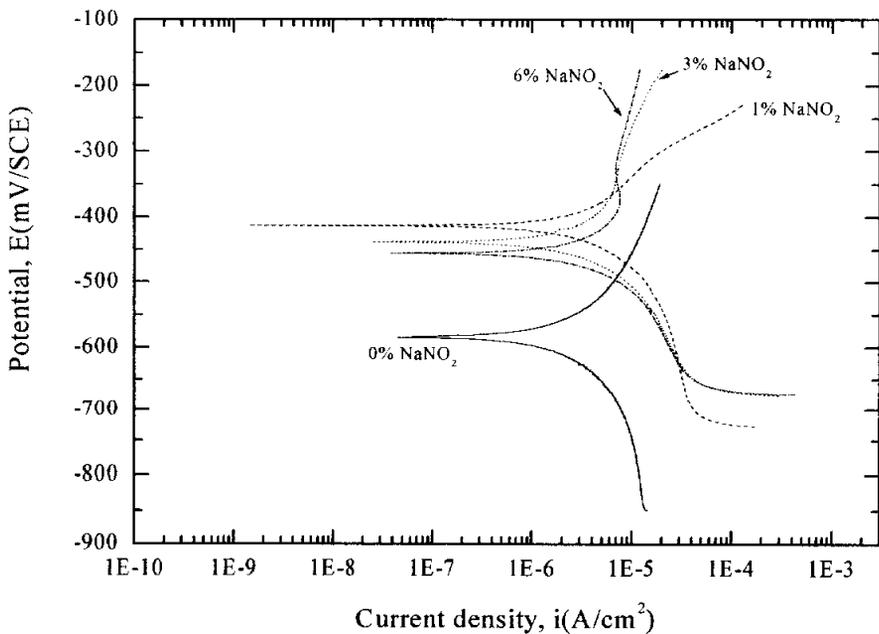


Fig. 6-3 Tafel polarization curves of GCD 600 in the various NaNO₂ concentration of pH 6.5 distilled water

특히, NaNO_2 의 첨가량이 6%가 경제적인 측면에서 가장 효과적인 것으로 판단된다.

Fig. 6-4는 NaNO_2 6%, 10%, 15%, 20%의 농도에 따른 구상흑연주철의 연간부식율을 평가하기 위하여, 타펠 분극곡선을 정리하여 나타내었다.

NaNO_2 농도가 높을수록 구상흑연주철의 개로전위는 비전위화되고, 부식전류 밀도는 증가하고 있다. 그러므로 Fig. 6-3에서와 같이 NaNO_2 의 첨가량 6%가 경제적인 측면에서 효과적인 것으로 판단된다.

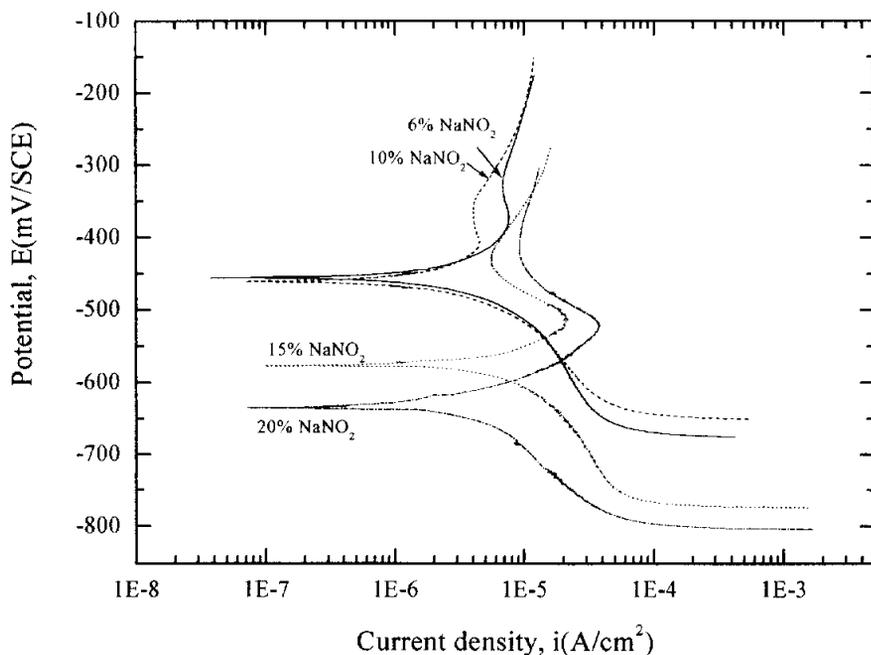


Fig. 6-4 Tafel polarization curves of GCD 600 in the various NaNO_2 concentration of pH 6.5 distilled water

Fig. 6-5는 NaNO_2 농도에 따른 구상흑연주철의 연간부식율을 정리하여 나타내었다. 여기서, 연간부식율은 타펠 분극곡선에서 구한 부식전류밀도를 식 (3-1)에 대입하여 구하였다. 구상흑연주철의 연간부식율은 10% NaNO_2 중에서 가장 낮으나 경제적인 측면을 고려한다면 6% NaNO_2 가 효과적인 것으로 생각된다.

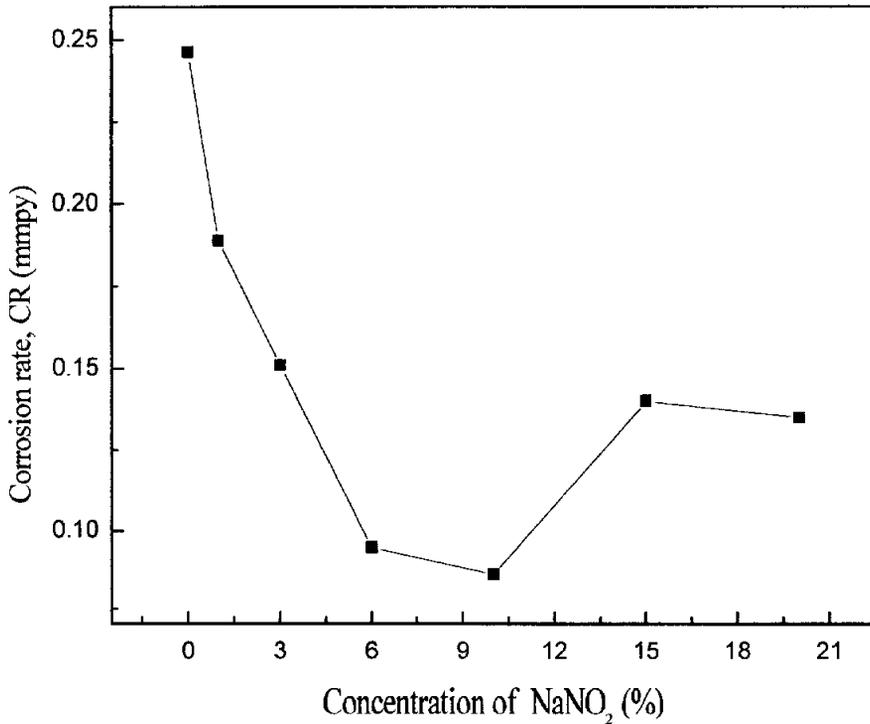


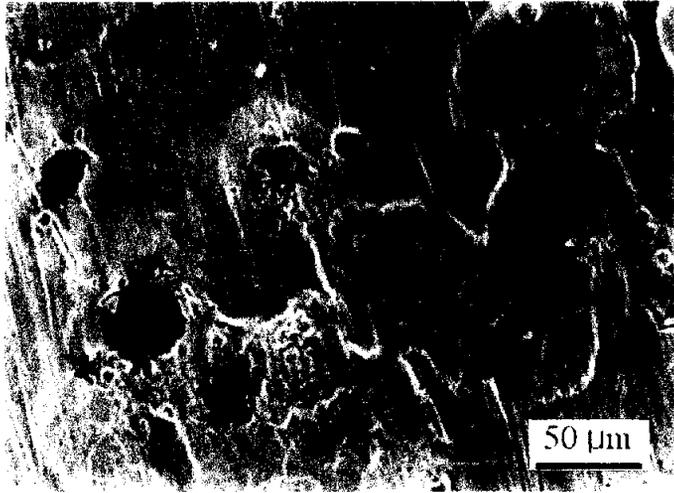
Fig. 6-5 Corrosion rate of GCD 600 in the various NaNO_2 concentration of pH 6.5 distilled water

6.3.3 부식억제제 첨가에 의한 표면양상

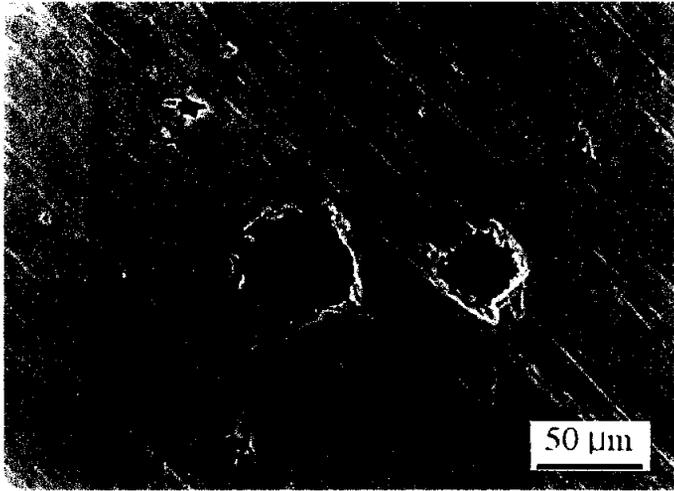
Photo. 6-1은 Fig. 6-1에서 부식억제제 NaNO_2 농도 1%와 Fig. 6-2의 부식억제제 NaNO_2 농도 10% 수용액 중에서 분극실험한 구상흑연주철의 표면사진이다. 여기서, Photo. 6-1의 (a)는 NaNO_2 농도 1% 수용액 중에서 양극분극실험한 구상흑연주철의 표면사진으로 부식억제제의 농도가 1%일 경우 흑연화부식은 매우 활성화하는 경향이 나타나고 있다. Photo. 6-1의 (b)는 NaNO_2 농도 10% 수용액 중에서 양극분극실험한 구상흑연주철의 표면사진으로 Fig. 6-2에서 고찰한 바와 같이 부동태가 형성됨으로써 흑연화부식은 억제되고 표면부식도 억제되고 있음을 알 수 있다. 이는 양극억제제의 농도가 불충분하면 공식이 야기될 수 있다. 따라서 금속표면에 충분한 양의 양극억제제가 공급될 수 있도록 세심한 주의를 기울여야 할 것으로 생각된다⁽¹⁰⁰⁾.

Photo. 6-2는 부식억제제 NaNO_2 농도 1% 수용액 중에서 24 ~ 48시간 침지부식한 구상흑연주철의 표면사진이다. 여기서, Photo. 6-2의 (a)는 24시간 침지한 것이고, Photo. 6-2의 (b)는 48시간 침지한 것이다.

Photo. 6-2의 (a)는 탈흑연화로 추정되는 흑연화부식과 표면요철(凹凸)이 일어나고 있다. 또 Photo. 6-2의 (b)는 흑연화부식이 더 확산되고 산화물의 생성이 크게 성장하고 있다. 이는 Fig. 6-1에서 확인한 바와 같이 부식억제제의 첨가농도가 부족한 경우 구상흑연주철의 부식억제에 큰 효과가 없는 것으로 판단된다.

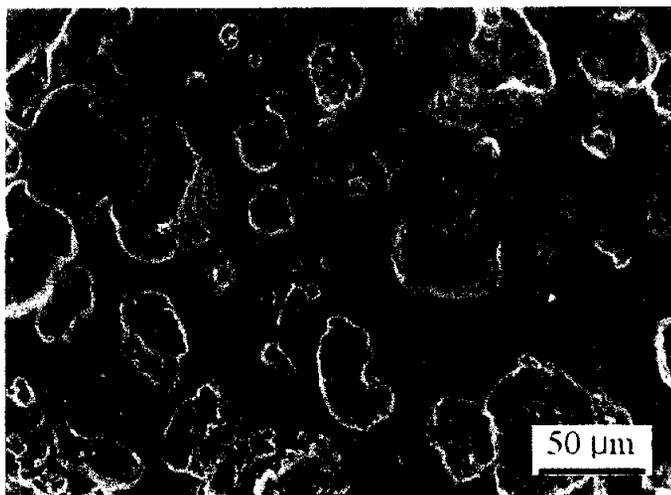


(a) 1% NaNO₂

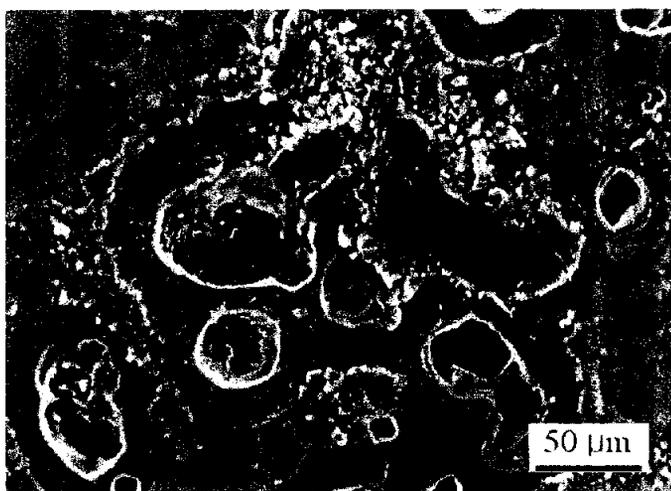


(b) 10% NaNO₂

Photo. 6-1 SEM of GCD 600 in 1% and 10% NaNO₂ of pH 6.5
distilled water

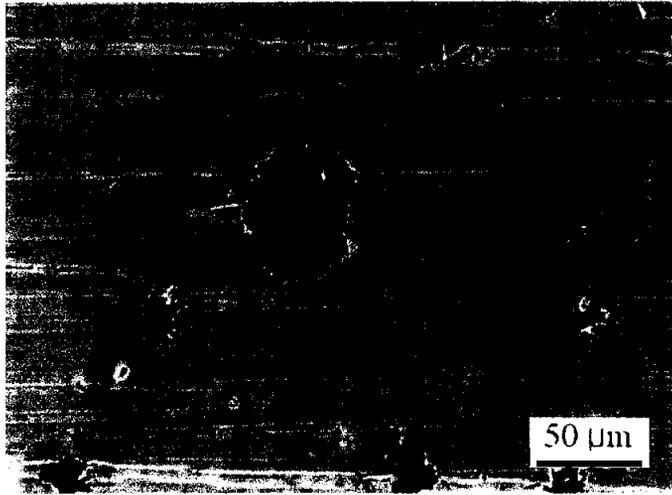


(a) After 24hr

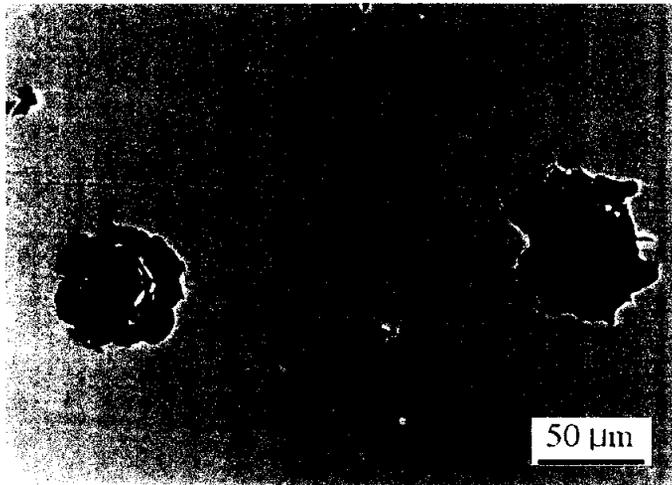


(b) After 48hr

Photo. 6-2 SEM of GCD 600 after 24 and 48 hrs in 1% NaNO_2 of pH 6.5 distilled water



(a) After 24hr



(b) After 48hr

Photo. 6-3 SEM of GCD 600 after 24 and 48 hrs in 10%
NaNO₂ of pH 6.5 distilled water

Photo. 6-3은 부식억제제 NaNO_2 농도 10% 수용액 중에서 24시간 및 48시간 침지한 구상흑연주철의 표면사진이다. 여기서, Photo. 6-3의 (a)는 NaNO_2 농도 10% 수용액 중에서 24시간 침지 후 부식방지된 표면이고, Photo. 6-3의 (b)는 NaNO_2 농도 10% 수용액 중에서 48시간 침지 후 부식방지된 표면양상이다.

Photo. 6-3의 (b)는 Photo. 6-3의 (a)보다 부식억제제에 의한 부식방지 효과가 크게 향상됨을 보여주고 있다. 이는 NaNO_2 농도 10% 수용액 중에서 24시간 침지 보다 48시간 침지가 부동태 피막이 더 안정화되는 것으로 판단된다. 이와 같이 시간이 경과함에 따라 구상흑연주철의 표면은 NaNO_2 에 의한 부동태생성이 확산되고 있는 것으로 사료된다.

6.3.4 미끄럼속도에 따른 부식마멸 방지거동

Fig. 6-6은 부식억제제 NaNO_2 농도 0%와 6% 수용액 중에서 미끄럼속도 변화에 따른 구상흑연주철의 부식마멸량을 나타낸 것이다. 여기서, 접촉압력 10 kg/cm^2 , 미끄럼거리 500 m 그리고 미끄럼속도를 0.2 m/s에서 0.8 m/s까지 단계적으로 변화하였다. 5.3.3절에서 고찰한 바와 같이 저속역에서 부식마멸량은 높게 나타나며, 미끄럼속도의 증가에 따라 부식마멸량은 점차 감소하고 있다. 또한 NaNO_2 농도 6% 수용액 중에서의 부식마멸량이 약간 억제되고 있다. 이는 Fig. 6-5에서 고찰한 바와 같이 부식억제제에 의해 마찰면에 부식방지 효과가 향상되었기 때문인 것으로 생각된다.

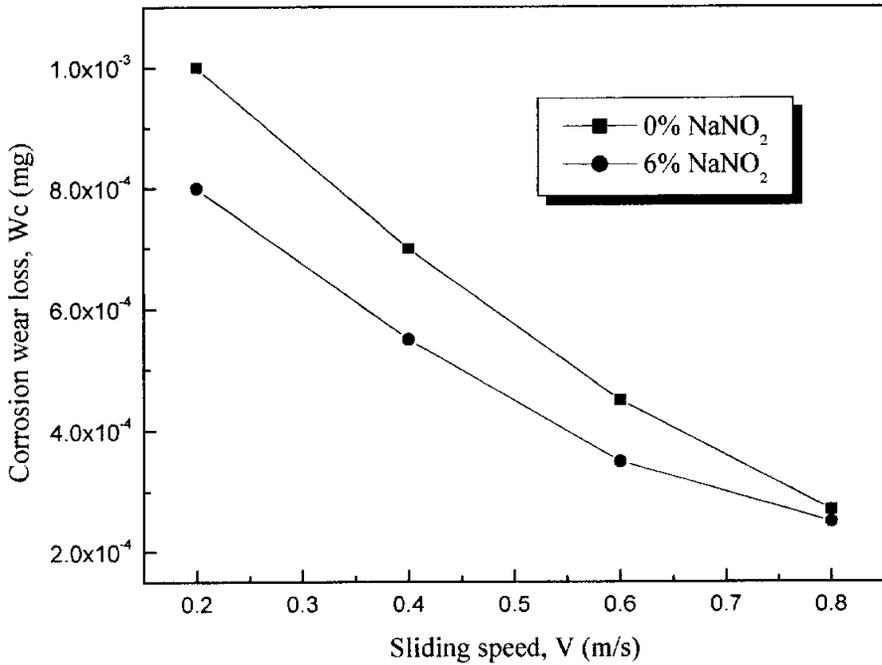


Fig. 6-6 Effect of sliding speed on the corrosion wear loss of GCD 600 in 0% and 6% NaNO₂ solution (p=10 kgf/cm²)

6.3.5 환경변화에 따른 부식마멸 방지거동

Fig. 6-7은 환경변화에 따른 구상흑연주철의 부식마멸량을 나타낸 것이다. 여기서, 미끄럼속도 0.4 m/s, 접촉압력 10 kgf/cm² 및 20 kgf/cm², 미끄럼거리 500 m, 아질산염 농도를 1% ~ 10%까지 단계적으로 변화하였다.

NaNO₂ 농도가 낮으면 부식마멸량은 높게 나타나며, NaNO₂ 농도가 높으면 부식마멸량은 둔감하에 나타나고 있다. 이는 NaNO₂ 농도가 불충분하면 마찰면에 공식이 야기되고 이로 인한 부식의 활성화로 부식마멸량이 증가하는 것으로 사료되며, NaNO₂ 농도가 충분하면 부식억제제에 의해 마찰면에 부식방지 효과가 향상되었기 때문인 것으로 생각된다. .

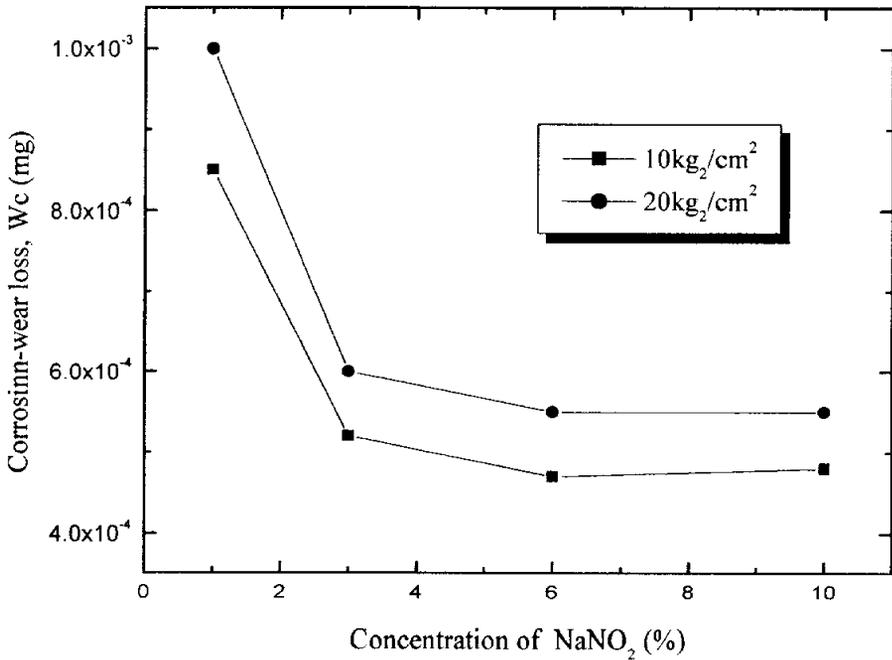
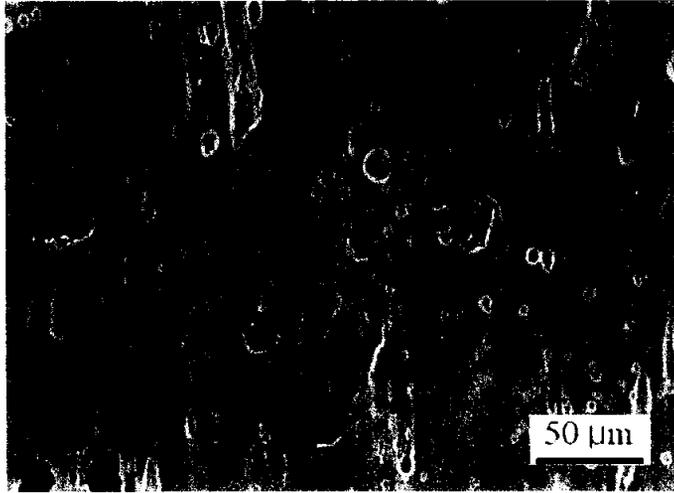
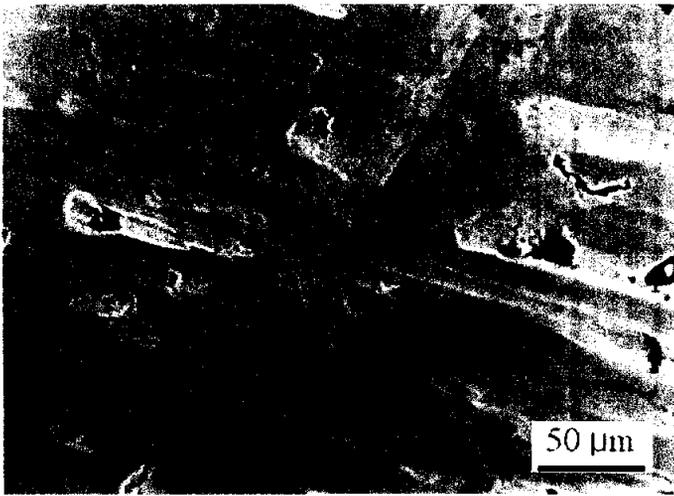


Fig. 6-7 Corrosion wear loss of GCD 600 in the various NaNO₂ solution



(a) 1% NaNO₂



(b) 10% NaNO₂

Photo. 6-4 SEM of GCD 600 in 1% and 10% NaNO₂ solution

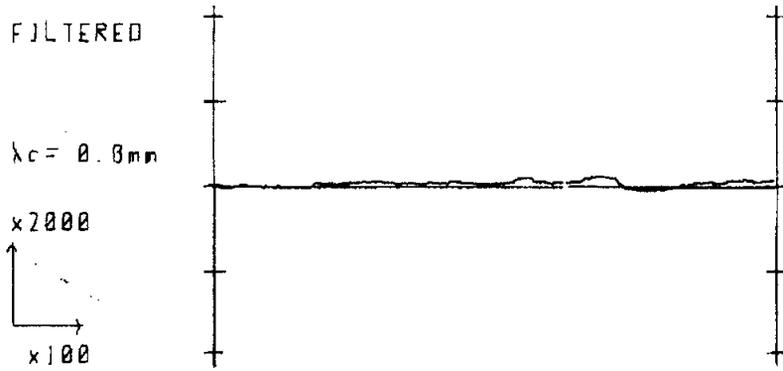
Photo. 6-4는 부식억제제 NaNO_2 농도 1% 및 10% 수용액 중에서 부식마멸한 구상흑연주철의 표면사진이다. 여기서, Photo. 6-4 (a)는 NaNO_2 농도 1%에서 부식마멸한 표면사진이고, Photo. 6-4 (b)는 NaNO_2 농도 10%에서 부식마멸한 표면사진이다.

Photo. 6-4의 (a)는 양극억제제의 농도가 불충분하여 공식이 나타나며, 부식마멸면은 매끄러운 경면을 보이고 있다. Photo. 6-4의 (b)는 NaNO_2 농도가 충분하여 부식방지 효과가 나타나며, 부식마멸면은 거칠며 부분적으로 박리가 되고 있다.

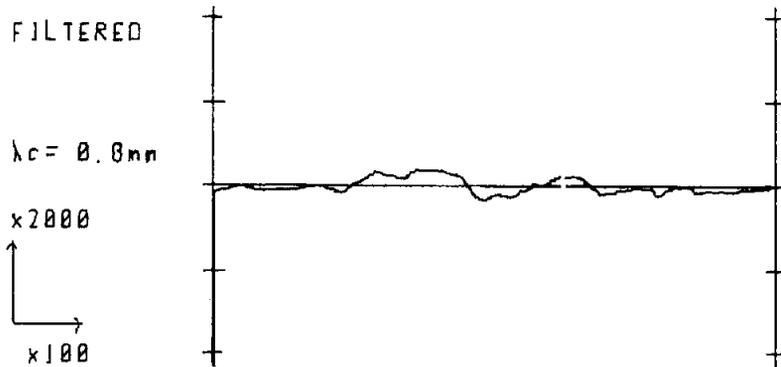
Fig. 6-8은 환경변화에 따른 구상흑연주철의 표면거칠기를 나타낸 것이다. 여기서, 미끄럼속도 0.4 m/s, 접촉압력 20 kgf/cm^2 , 미끄럼거리 500 m, NaNO_2 농도를 1% 및 10%로 하였다.

Fig. 6-8의 (a)는 부식억제제 NaNO_2 농도 1%에서 부식마멸한 마멸면의 표면거칠기로 부식마멸면은 비교적 매끄러우며, 거칠기 곡선은 균일하다 그리고 중심선 평균 거칠기는 $0.2 \mu\text{m}$ 이다.

Fig. 6-7의 (b)는 부식억제제 NaNO_2 농도 10%에서 부식마멸한 마멸면의 표면거칠기로 부식마멸면은 (a)와 비교해 거칠며, 거칠기 곡선은 불균일하다. 그리고 중심선 평균 거칠기는 $0.35 \mu\text{m}$ 이다. 그러므로 NaNO_2 농도 1%에서 중심선 평균거칠기는 NaNO_2 농도 10%에서 중심선 평균거칠기 보다 더 적게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 나타나는 이유는 NaNO_2 농도 1%에서는 Photo. 6-4의 (a)에서 고찰한 바와 같이 공식의 성장으로 부식이 활성화되었기 때문인 것으로 사료된다.



(a) 1% NaNO₂



(b) 10% NaNO₂

Fig. 6-8 Surface roughness of GCD 600 in 1% and 10% NaNO₂ solution

Fig. 6-9는 부식억제제 NaNO_2 농도변화에 따른 pH 값을 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, NaNO_2 농도 1%는 pH 9.2 이고, NaNO_2 농도 10%는 pH 10.77이며, NaNO_2 농도 20%는 pH 11.2로 나타나고 있다. 따라서 부식억제제 NaNO_2 농도가 높아질수록 pH 값도 점차 알칼리화 되고 있다. 그러므로 NaNO_2 농도가 높을수록 부식마멸은 Photo. 6-4의 (b)에서 보인바와 같이 강알칼리가 됨으로써 부식방지 효과는 있지만, 부식마멸의 표면은 거칠어지고 부분적으로 박리시키는 원인이 되는 것으로 판단된다.

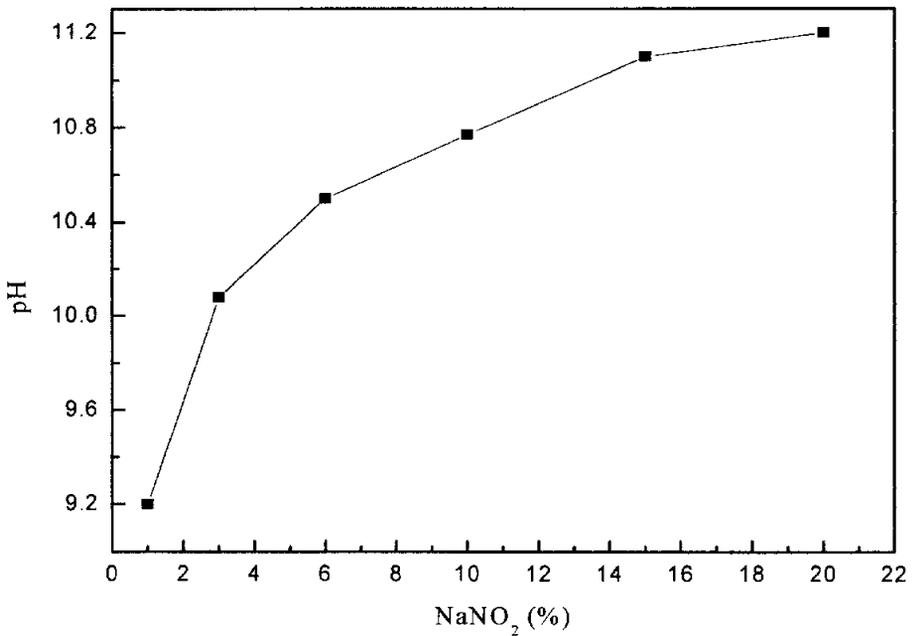


Fig. 6-9 Relation pH and added NaNO_2 concentration

6.4 결 언

부식억제제(NaNO_2) 환경 중에서 구상흑연주철의 부식과 부식마멸방지특성을 고찰하기 위하여 부식억제제 첨가에 따른 부식방지거동, 연간부식을 평가, 미끄럼속도에 따른 부식마멸 방지거동, 환경변화에 따른 부식마멸 방지거동에 대하여 고찰한 결과 다음과 같다.

1) 구상흑연주철의 부식방지를 위한 아질산염의 농도는 전기 화학적 분극실험에 의하면 6% 및 10%에서 크게 억제되고 있다.

2) 아질산염의 농도가 낮을수록 부식전류밀도는 상승한다.

3) 아질산염 농도 6%에서의 부식마멸특성은 미끄럼속도가 저속에서 높게 나타나고, 고속으로 갈수록 낮게 나타나고 있다.

4) 부식억제제 농도가 낮을수록 부식마멸된 표면은 매끄러우며, 거칠기 곡선은 불균일하고, 부식억제제 농도가 높으면 표면은 거칠며, 거칠기 곡선은 균일한 양상이다.

5) 부식억제제 농도 변화에 따른 부식마멸량은 농도가 불충분하면 높게 나타나지만, 농도가 충분하면 부식마멸량은 크게 억제된다.

제7장 결 론

프레스금형 성형용 강인 구상흑연주철의 부식과 부식마멸의 특성을 연구하기 위하여 구상흑연주철의 부식에 미치는 pH의 영향, 프렛팅 마멸특성, 환경 중 부식마멸특성 및 부식과 부식마멸 방지특성에 관하여 연구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 중성으로부터 산성화 될수록 개로전위는 귀전위화되고 분극저항은 낮게 나타나며, 중성으로부터 알카리 환경이 될수록 개로전위는 귀전위화되고 분극저항은 높게 나타난다.

2) 산성화될수록 흑연화부식에 의한 구상흑연주철의 표면부식은 알카리에서보다 더 민감하다.

3) 대기마멸에서 접촉하중 약 15 kg/cm^2 이하에서는 경계마찰이 일어나고, 접촉하중 약 15 kg/cm^2 이상에서는 고체마찰이 일어날 것으로 판단된다.

4) 산성화될수록 구상흑연주철의 흑연화부식과 표면균열은 중성영역에서 보다 더 민감하고, 중성영역에서 표면요철 및 균열은 알카리영역에서보다 둔화한다.

5) 부식억제제 농도가 낮을수록 표면은 매끄럽지만 거칠기 곡선은 불균일하고, 부식억제제 투입농도가 높으면 표면은 거칠지만 거칠기 곡선은 균일하게 나타나는 경향이다.

참고문헌

- (1) P. A. Blackmore and R. A. Harding(1984) : "The Effects of Metallurgical Process Variables on the Properties of Austempered Ductile Irons", American Society for Metals, Vol. 3, No. 4, pp. 28~40
- (2) ASM Handbook(1969) : "Forming", Vol. 4, No. 8, pp. 145~153
- (3) Stepher I. Karsay(1976) : Ductile Iron, pp. 5~39
- (4) Stepher III. Karsay(1981) : Ductile Iron, pp. 57~62
- (5) Roland H. Kilgus(1986) : "Metalltechnik Der Werkzeughau", Europa-Fachbuchreihe, pp. 77~83
- (6) 朴興植(1989) : "오스텨프링한 低合金球狀黑鉛鑄鐵의 機械的性質 및 磨滅特性에 관한 研究", 漢陽大學校 大學院 機械工學科 博士學位論文, pp. 2~3
- (7) 岡林邦夫(1978) : "球狀黑鉛鑄鐵의 最近의 進歩와 今後의 課題", 주물기술, Vol. 2, No. 1, pp. 10~19
- (8) 姜春植(1979) : "球狀黑鉛鑄鐵製造의 最近의 進歩", 주물기술, Vol. 3, No 1, pp. 40~45
- (9) 金水泳, 洪鍾徽, 姜春植, 羅亨用(1996) : "鑄鐵工學", 普成文化史, pp. 106~115
- (10) 임우조, 양학회, 인현만, 이진열(1994) : "부식과 방식", 원창출판사, pp. 302~305

- (11) 前田泰昭, 竹中規訓(1995) : "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
- (12) Denny A. Jones(1991) : "Principles and prevention of corrosion", Macmillan publishing company, pp. 398~401
- (13) S. Shepperson and C. Allen (1988) : "The Abrasive Wear Behaviour of Austempered Spheroidal Cast Iron", Wear, pp. 271~287
- (14) S. M. Shah and S. Bahadur(1986) : "Erosion Behavior of High Silicon Bainitic Structures", Wear, 113, pp. 279~290
- (15) R. Holm(1946) : "Electric Contacts", Hugo, Gerbers Verlag, pp. 214~215
- (16) J. F. Achard(1953) : "Contact and Rubbing of Flat Surfaces", J. Appl. Phys., 24, pp. 981~988
- (17) 會田範宗(1954) : "摩擦と潤滑", 岩彼全書, pp. 27~33
- (18) 前掲書(4) : pp. 66~79
- (19) 崔榮煥(1990) : "STS304의 雰圍氣變化에 따른 腐蝕磨滅特性 및 이의 機構에 관한 研究", 東亞大學校 大學院, 機械工學科, 博士學位論文, p. 28
- (20) A. W. Batchelor(1988) : "Predicting Synergism between Corrosion and Abrasive Wear", Wear, 123, pp. 281~291
- (21) 임우조, 이진열(1986) : "윤활공학", 형설출판사, pp. 40~41
- (22) 오성모, 이봉구(1998) : "윤활유 성질이 마모특성에 미치는 영향", 한국윤활학회지, Vol. 14, No. 2, pp. 57~62

- (23) 이충엽, 조연상, 서영백, 박홍식, 전태옥(1998) : "유성제 및 극압 첨가제에 따른 마멸입자 형상해석", 한국윤활학회지, Vol. 14, No. 4, pp. 79~87
- (24) 임우조, 박동기(2003) : "구상흑연주철재의 마멸-부식특성에 미치는 pH영향", 한국윤활학회지, 제19권, 제1호, pp. 31~32
- (25) 林祐助,李相烈,林鍾汶,李鐘樂(1992) : "海洋還境中에서 自動車 프레임用 鋼材의 腐蝕疲勞균裂傳播舉動에 관한 研究", 韓國海洋工學會誌, 第6卷, 第2號, pp. 236~244
- (26) 임우조, 윤병두(2001) : "해양환경중에서 SS 400 강재의 간극부식거동에 관한연구", 한국박용기관학회지, 제25권, 제6호, pp. 168~171
- (27) 田大熙(1985) : "腐蝕과 防蝕의 管理", 一中社, pp. 264~265
- (28) Kenneth R Tretheway, John Chamberlain, Congman(1995) : "Corrosion for science and Engineering", second edi. pp. 17~19
- (29) 腐蝕防蝕協會(1985) : "腐蝕防蝕技術便覽", 機電研究社, pp. 210~211
- (30) 이의호, 이학렬, 황운석, 김광근(2002): "부식과 방식의 원리", 동화기술 : p. 444
- (31) 前掲書(30) : pp. 443~445
- (32) 尹秉河, 金大龍 : "金屬의 腐蝕과 防蝕概論", 螢雪出版社, pp. 75~76
- (33) 前掲書(30) : pp. 357~358
- (34) ASM Handbook(1987) : "Corrosion", Volume 13, pp. 1148~1150

- (35) Joseph R. Davis, Davis & Associates Changrin Falls, Ohio :
"Corrosion understanding the basics", pp. 220~223
- (36) 부식방식협회(1985) : "금속방식기술편람", 기전연구사, pp. 188~189
- (37) 前掲書(36) : pp. 199~201
- (38) 이진열(200) : "금속부식공학", 연경문화사, pp. 225~226
- (39) 前掲書(10) : pp. 100~101
- (40) Mars G. Fontana(1986) : "Corrosion Engineering", McGraw-Hill International editions, pp. 105~108
- (41) 前掲書(38) : pp. 130~135
- (42) 前掲書(30) : pp. 434~436
- (43) 前掲書(21) : pp. 40~41
- (44) Herbert H. Uhlig, R. Winston Revie(1985) : "Corrosion and Corrosion Control", pp. 157~161
- (45) 前掲書(38) : pp. 119~123
- (46) 前掲書(30) : pp. 401~405
- (47) 前掲書(36) : pp. 82~83
- (48) Mars Guy, Fontana, McGraw-Hill(1978) : "Corrosion engineering", 2nd, ed. pp. 67~71
- (49) 前掲書(30) : pp. 153~154
- (50) 前掲書(40) : pp. 469~470
- (51) 前掲書(30) : pp. 625~626
- (52) 陳東圭(1995) : "알루미나세라믹스의 霧圍氣 변화에 따른

- Tribology 特性에 관한 研究", 東亞大學校 大學院, 機械工學科, 博士學位論文, pp. 13~14
- (53) F. F. Tao(1969) : "A Study of Oxidational Phenomena in Corrosive Wear", ASLE Trans., 12, p. 97
- (54) T. Sakurai, S. Ikeda and H. Okabe(1962) : ASLE Trans., 5, 1. p. 67
- (55) 前掲書(36) : pp. 199~200
- (56) ASM handbook(1998) : "Volume 13 Corrosion", pp. 570~571
- (57) 임우조, 박동기(2003) : "pH 환경 주에서 구상흑연주철재의 부식과 마멸에 관한 연구", 산업기술교육훈련학회, 제8권, 제1호, pp. 21~27
- (58) 前掲書(6) : pp. 1~6
- (59) 이상열(2001) : "Cu-Ni합금 용사피복재의 부식과 침식 억제특성에 관한 연구",釜慶大學校 大學院, 機械工學科, 博士學位論文, p. 55
- (60) 前掲書(12) : pp. 142~146
- (61) 임우조, 홍성희, 윤병두(2001) : "열교환기 관판의 전지작용부식과 방지에 관한 연구", 한국박용기관학회지, Vol. 25, No. 2, pp. 345~350
- (62) 임우조, 박동기 : "산성환경 중에서 구상흑연주철의 마멸-부식 거동에 관한 연구", 한국윤활학회지, Vol. 18, No. 4, pp. 303~304
- (63) 임우조, 박동기(2003) : "구상흑연주철재의 마멸-부식특성에 미

- 치는 pH의 영향", 한국윤활학학회, Vol. 19, No. 1, pp. 31~35
- (64) 前掲書(36) : pp. 199~201
- (65) 前掲書(38) : pp. 225~226
- (66) 中村保, 村木正芳(1984) : "各種金屬素材の繰返し摩擦における積效." 潤滑, 第30卷, 第2號, pp. 129~134
- (67) 최응수, 안병길, 전용진, 권오관(1996) : "내마모 첨가제가 첨가된 식물성유의 마모특성연구", 한국윤활학회지, Vol. 12, No. 3, pp. 6~11
- (68) 권완섭, 김경웅(1997) : "요철표면의 마찰 및 마멸거동에 관한 연구", 한국윤활학회지, Vol. 13, No. 1, pp. 21~27
- (69) Hans Berns(2003) : "Comparison of wear resistant MMC and white cast iron", Wear, wear 254, pp. 47~54
- (70) 박홍식, 전태옥, 서영백, 김형자(1996) : "화상처리에 의한 기계윤활 운동면의 마멸분 해석형태", Vol. 12, No. 3, pp. 72~78
- (71) John A. Schey(1983) : "Tribology in Metalworking" ASM Friction, Lubrication and Wear, pp. 211~212
- (72) Shinya Sasaki(1989) : "Wear, 134", pp. 185~200
- (73) 前掲書(6) : p. 49
- (74) 前掲書(6) : pp. 46~47
- (75) 前掲書(52) : pp. 44~46
- (76) 이희성, 강부병(2002) : "세라믹 코팅 고에너지 제동 디스크의 트라이볼리지적 특성", 한국윤활학회지, Vol. 18, No. 4, pp. 305~310

- (77) 전대회(1980) : "윤희과 윤희제 관리", 해사도서출판부, pp. 1
5~16
- (78) 이길홍, 이현규(1999) : "오스텝퍼드 球狀黑鉛鑄鐵의 질량효과
가 마모 및 절삭성에 미치는 영향", 韓國鑄造工學會誌, Vol.
17, No. 4, pp. 357~361
- (79) Bong-Yong Jeong, Myung-Ho Kim(2001) : "Corrosion charac-
teristic of duplex surface-treated spheroidal graphite cast iron",
Surface and Coatings Technology 141, pp. 262~268
- (80) Karel Bouzek, Henry Bergmann(1999) : "Comparison of pure and
white cast iron dissolution kinetics in highly alkaline electrolyte",
Corrosion Science 41, pp. 2113~2128
- (81) 前掲書(10) : pp. 99~100
- (82) 前掲書(57) : pp. 24~25
- (83) 前掲書(10) : pp. 159~160
- (84) 前掲書(30) : pp. 443~444
- (85) 前掲書(36) : p. 170, pp. 199~200
- (86) 前掲書(77) : pp. 39~41
- (87) 前掲書(38) : p. 54
- (88) 前掲書(10) : pp. 111~112
- (89) 前掲書(30) : pp. 449~451
- (90) 前掲書(38) : pp. 294~296
- (91) 前掲書(30) : pp. 621~622
- (92) Masahiko Itoh, Heihachiro Midorikawa, Masakiyo Izumiya,

- Michihiko Aizawa and Kazuo Tanno(1990) : Corrosion Inhibition of Carbon Steel by Lithium Molybdate in Concentrated LiBr Solutions at Elevated Temperatures, Boshoku Gijutsu, Vol. 39, No. 6, pp. 298~302
- (93) Kazuo Tanno, Shiro Saito, Masahiko Ito and Akira Minato(1984) : Corrosion Inhibition of Carbon Steel, Copper and 70/30 Cupro-Nickel by Benzotriazole in Concentrated Lithium Bromide Solution at Elevated Temperature, Boshoku Gijutsu, Vol. 33, No. 9, pp. 516~519
- (94) Yoshio Umetsu, Kazuo Tanno and Masahiko Itoh(1980) : Corrosion Inhibition of Carbon Steel, Copper and 70/30 Cupro-Nickel by Sodium Tetraborate and Benzotriazole in Concentrated Lithium Bromide Solution at Elevated Temperature, Boshoku Gijutsu, Vol. 29, No. 5, pp. 233~238
- (95) Masahiko Itoh, Akira Minato, Michihiko Aizawa and Kanzo Tanno(1984) : Corrosion Inhibition of Carbon Steel and Cupro-Nickel by Lithium Molybdate in Concentrated Lithium Bromide Solution at Elevated Temperature, Boshoku Gijutsu, Vol. 33, No. 9, pp. 504~508
- (96) Kanuo Tanno, Shiro Saito and Masahiko Ito(1986) : Corrosion Inhibition of Carbon Steel by Ruthenium Salt in Concentrated Lithium Bromide Solution at Elevated Temperature, Boshoku Gijutsu, Vol. 35, No. 8, pp. 455~461

- (97) Masahiko Ito, Michihiko Aizawa and Kazuo Tanno(1987) :
Corrosion Inhibition of Carbon Steel by Molybdate -Benzotriazol
Mixed Inhibitor in Concentrated Lithium Bromide Solution at
Elevated Temperature, Boshoku Gijutsu, Vol. 36, No. 3, pp. 14
2~147
- (98) 정가철(2003) : "가스 흡수식 냉온수기의 부식특성 및 그 억제
에 관한 연구",釜慶大學校 大學院, 機械工學科, 博士學位論文,
pp. 153~156
- (99) 前掲書(10) : pp. 142~144
- (100) 前掲書(30) : p. 627

List of Figures and Tables

Figures

- Fig. 2-1 Effect of pH on the corrosion of iron using H_2SO_4 and NaOH to control pH in water, containing dissolved oxygen
- Fig. 2-2 Corrosion rate of iron in H_2SO_4 concentration(20°C)
- Fig. 2-3 Effect of pH in alkali region on corrosion rate of iron corrosion (NaOH solution, deaeration, room temperature)
- Fig. 2-4 Example of typical fretting corrosion location
- Fig. 2-5 Schematic illustration of the wear-oxidation theory of fretting corrosion
- Fig. 2-6 Schematic illustration of the oxidation-wear theory of fretting corrosion
- Fig. 2-7 Schematic of active-passive polarization
- Fig. 2-8 Effects of inhibitors on the galvanic polarization diagrams for brass steel couples
- Fig. 2-9 A model of corrosive wear
- Fig. 3-1 Configuration and dimension of polarization test specimen (unit: mm)
- Fig. 3-2 Schematic diagram of electrochemical polarization test equipment
- Fig. 3-3 Flow chart of polarization test equipment
- Fig. 3-4 Linear polarization curves of ductile cast iron in various pH

of acid solution

Fig. 3-5 Linear polarization curves of ductile cast iron in various pH of alkali solution

Fig. 3-6 Polarization resistance of ductile cast iron in various pH of acid solution

Fig. 3-7 Polarization resistance of ductile cast iron in various pH of alkali solution

Fig. 3-8 Potentiodynamic polarization curves of ductile cast iron in various pH of acid solution

Fig. 3-9 Potentiodynamic polarization curves of ductile cast iron in various pH of alkali solution

Fig. 3-10 EDS of GCD 600 after electro-chemical polarization test In pH 0.5 and pH 12.5 solution

Fig. 3-11 EDS of GCD 600 deposit after electro-chemical polarization test In pH 0.5 solution

Fig. 3-12 Modeling of graphitic corrosion process for ductile cast iron in liquid

Fig. 3-13 Tafel polarization curves of ductile cast iron in various pH of acid solution

Fig. 3-14 Corrosion current density of ductile cast iron in various pH of acid solution

Fig. 3-15 Corrosion rate of ductile cast iron in various pH of acid solution

- Fig. 3-16 Tafel polarization curves of ductile cast iron in various pH of alkali solution
- Fig. 3-17 Corrosion current density of ductile cast iron in various pH of alkali solution
- Fig. 3-18 Corrosion rate of ductile cast iron in various pH of alkali solution
- Fig. 4-1 Schematic diagram of pin-on-disk type (unit: mm)
- Fig. 4-2 Configuration and dimension of upper and lower specimen for wear corrosion (unit: mm)
- Fig. 4-3 Schematic diagram of wear corrosion experimental apparatus
- Fig. 4-4 Flow chart of pin-on-disk test equipment
- Fig. 4-5 Effect of sliding speed on the wear rate of GCD 600
- Fig. 4-6 X-ray diffraction of wear debris ($P = 20 \text{ kgf/cm}^2$, $L = 50 \text{ m}$)
- Fig. 4-7. Wear loss vs. sliding distance under various load in atmosphere
- Fig. 4-8 Friction force in the atmosphere friction
- Fig. 4-9 Friction force vs. contact pressure in the atmosphere friction
- Fig. 4-10 Friction coefficient in the atmosphere (S.F : Solid friction, B.F : Boundary friction)
- Fig. 5-1 Flow chart of corrosion wear equipment
- Fig. 5-2 EDS of GCD 600 after immersion corrosion test at 24 and

48 hours in 0.5 solution

Fig. 5-3 Corrosion weight of GCD 600 after immersion corrosion test at various pH conditions

Fig. 5-4 Wear loss of GCD 600 after immersion corrosion test in the various pH solutions

Fig. 5-5 Corrosion and corrosion wear weight loss of GCD 600 after immersion corrosion at 24 hours in the various pH solution

Fig. 5-6 Corrosion wear loss of GCD 600 after immersion corrosion at 24 and 48 hours in the various pH solution

Fig. 5-7 Effect of sliding speed on the corrosion wear loss of GCD 600 in pH 6.5 solution

Fig. 5-8 Surface roughness of GCD 600 at $V=0.2$ m/s and $V=0.8$ m/s

Fig. 5-9 Corrosion wear loss vs. sliding distance under in the various pH solution

Fig. 5-10 EDS of GCD 600 corrosion wear surface in pH 0.5 and pH 12.5 solution

Fig. 5-11 EDS of Corrosion wear debris in pH 0.5 and pH 12.5 solution

Fig. 5-12 Surface roughness of GCD 600 in pH 0.5 and 12.5 solution

Fig. 5-13 Corrosion wear loss under various temperature in fresh water

Fig. 6-1 Potentiodynamic polarization curves of GCD 600 in the various NaNO_2 concentration of distilled water

Fig. 6-2 Potentiodynamic polarization curves of GCD 600 in the

various NaNO_2 concentration of distilled water

Fig. 6-3 Tafel polarization curves of GCD 600 in the various NaNO_2 concentration of distilled water

Fig. 6-4 Tafel polarization curves of GCD 600 in the various NaNO_2 concentration of distilled water

Fig. 6-5 Corrosion rate of GCD 600 in the various NaNO_2 concentration

Fig. 6-6 Effect of sliding speed on the corrosion wear loss of GCD 600 in 0% NaNO_2 and 6% NaNO_2 solution ($p=10 \text{ kg/cm}^2$)

Fig. 6-7 Corrosion wear loss of GCD 600 in the various NaNO_2 solution

Fig. 6-8 Surface roughness of GCD 600 in 1% NaNO_2 and 10% NaNO_2 solution

Fig. 6-9 Relation pH and added NaNO_2 concentration

Photographs

Photo. 3-1 Appearance of electrochemical polarization test equipment

Photo. 3-2 SEM of GCD 600 after electro-chemical polarization test in pH 0.5 and pH 12.5 solution

Photo. 3-3 SPM of GCD 600 after immersion corrosion test at 48 hours in pH 0.5 solution

Photo. 3-4 SPM of GCD 600 deposit after immersion corrosion test at 48 hours in pH 0.5 solution

Photo. 4-1 Appearance of wear corrosion test equipment

Photo. 4-2 SEM of rubbed surface for GCD 600 ($P = 20 \text{ kgf/cm}^2$, $L = 50 \text{ m}$)

Photo. 4-3 SEM of wear debris for GCD 600 ($P = 20 \text{ kgf/cm}^2$, $L = 50 \text{ m}$)

Photo. 5-1 SEM of GCD 600 after immersion corrosion test at 24 and 48 hours in 0.5 solution

Photo. 5-2 SEM of GCD 600 after immersion corrosion test at 24 and 48 hours in pH 6.5 solution

Photo. 5-3 SEM of GCD 600 after immersion corrosion test at 24 and 48 hours in pH 12.5 solution

Photo. 5-4 SEM of GCD 600 of corrosion and wear corrosion

surface after immersion corrosion test at 24 hour in pH 0.5 solution

Photo. 5-5 SEM of GCD 600 after immersion corrosion and wear corrosion after immersion corrosion test at 24 hour in pH 6.5 solution

Photo. 5-6 SEM of GCD 600 after immersion corrosion and wear corrosion after immersion corrosion test at 24 hour in pH 12.5 solution

Photo. 5-7 SEM of Corrosion wear surface in pH 0.5 and pH 12.5 solution

Photo. 5-8 SEM of Corrosion wear debris in pH 0.5 and pH 12.5 solution

Photo. 5-9 SEM of Corrosion wear surface in 25°C and 85°C fresh water

Photo. 6-1 SEM of GCD 600 in 1% and 10% NaNO₂ of pH 6.5 distilled water

Photo. 6-2 SEM of GCD 600 after 24 and 48 hrs in 1% NaNO₂ of pH 6.5 distilled water

Photo. 6-3 SEM of GCD 600 after 24 and 48 hrs in 10% NaNO₂ of pH 6.5 distilled water

Photo. 6-4 SEM of GCD 600 in 1% NaNO₂ and 10% NaNO₂ solution

Tables

Table 3-1 Chemical compositions and mechanical properties of GCD 600

Table 3-2 Experimental conditions of the polarization test

Table 3-3 EDS of GCD 600 after electro-chemical polarization test In pH 0.5 and pH 12.5 solution

Table 4-1 Chemical compositions and mechanical properties of SHP 1

Table 5-1 EDS of GCD 600 after immersion corrosion test at 24 and 48 hours In pH 0.5 solution

Table 5-2 EDS of GCD 600 corrosion wear surface in pH 0.5 and pH 12.5 solution

Table 5-3 EDS of corrosion wea debris in pH 0.5 and pH 12.5 solution

Table 6-1 Experimental conditions of the polarization test

감사의 글

이 논문이 완성되기까지 세심한 지도와 격려를 해주신 임우조 교수님께 먼저 큰 감사를 드립니다. 논문 심사를 맡아주시고 조언을 아끼지 않으신 김남식 교수님, 이진열 교수님, 이도형 교수님 그리고 정기철 교수님께 감사를 드립니다.

학위과정을 무사히 마칠 수 있도록 많은 배려와 지원을 하여 주신 부산기능대학 조용호 학장님과 정진서 실장님 그리고 학과에 소홀한 점이 많았음에도 꾸준한 격려를 해 주신 컴퓨터응용금형과 교수님들께 감사를 드립니다.

연구를 수행하는 동안 여러모로 도움을 주신 방식연구회의 윤병두, 이은정, 심경태 그리고 컴퓨터응용금형과 박호철외 학생 여러분들에게 깊은 감사를 올립니다.

오늘이 있기까지 누구보다 기쁨을 함께 해야 할 분은 부모님, 그러나 누님과 형님 그리고 친지들이 같이 하니 그리움은 덜 합니다. 이 분들의 은혜에 조그마한 보답이 되었으면 합니다.

마지막으로 긴 세월 어려운 여건 속에서도 긍정적으로 내조를 아끼지 않은 사랑하는 아내와 아연, 일호와 함께 이 기쁨을 같이 하고자 합니다.

2003년 6월

박동기 올림