



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2018년 2월  
석사학위논문

스프링강의 부식저항성에 미치는  
쇼트피닝의 영향

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

이 규 혁

# 스프링강의 부식저항성에 미치는 쇼트피닝의 영향

Effects of shot peening on the corrosion behavior of  
spring steel

2018년 2월 23일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

이 규 혁

스프링강의 부식저항성에 미치는  
쇼트피닝의 영향

지도교수 장 희 진

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2017년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

이 규 혁

# 이규혁의 석사학위 논문을 인준함

위원장    조선대학교    교수    김정석    (인)

위    원    조선대학교    교수    장희진    (인)

위    원    조선대학교    교수    김희수    (인)

2017년 11월

조선대학교 대학원

## 목 차

LIST OF TABLES .....	iv
LIST OF FIGURES .....	v
ABSTRACT .....	ix
제 1 장 서 론 .....	1
제 2 장 이론적 배경 .....	2
제 1 절 자동차 현가장치용 코일스프링의 특성 .....	2
1. 코일스프링 부품의 사용 환경 .....	2
2. 스프링 강의 조성 .....	4
3. 스프링 강의 미세조직 .....	6
4. 스프링 강의 파괴기구 .....	14
제 2 절 쇼트피닝과 잔류응력 .....	20
1. 쇼트피닝의 가공의 개념과 종류 .....	20
2. 잔류응력의 개념과 영향 .....	25
3. 잔류응력의 측정방법 .....	27
4. 잔류응력과 피로, 부식피로, 부식의 관계 .....	30

제 3 절 부식 .....	39
1. 철의 부식 .....	39
2. 도장강판의 부식 .....	41
3. 부동태 .....	45
4. Mott-Schottky 분석법 .....	47
5. 철강의 부동태 거동과 Mott-Schottky 분석 .....	49
6. Mott-Schottky 분석에 의한 부동태 피막의 안정성 관련 연구 .....	52
제 3 장 실험방법 .....	68
제 1 절 시편 준비 .....	68
제 2 절 미세구조 분석 .....	69
제 3 절 잔류응력 측정 .....	70
제 4 절 경도 측정 .....	72
제 5 절 전기화학 분석 .....	73
제 4 장 결과 및 고찰 .....	74
제 1 절 결과 .....	74
1. 미세조직 관찰 .....	74
2. 잔류응력 측정 .....	76

3. 경도 측정 .....	79
4. 전기화학 분석 .....	80
제 2 절 고찰 .....	86
1. 잔류용력이 경도, 부식저항성 및 점결함 농도에 미치는 영향 .....	86
2. 점결함 농도와 정상상태 부동태 전류밀도의 관계 .....	88
제 5 장 결 론 .....	90
참 고 문 헌 .....	91



## LIST OF TABLES

<b>Table 2.1</b> Composition of coil spring steel by KS D 3701 .....	5
<b>Table 2.2</b> Comparison of stress corrosion cracking and corrosion fatigue, hydrogen embrittlement cracking .....	16
<b>Table 2.3</b> Research papers and patents on the effects of residual stress on fatigue or corrosion fatigue life of coil springs .....	32
<b>Table 2.4</b> Research papers on compressive residual stress and corrosion resistance .....	37
<b>Table 2.5</b> Meaning of symbols in the Mott-Schottky relationship .....	47
<b>Table 2.6</b> Papers on Mott-Schottky analysis of the relationship between corrosion resistance and the semiconducting properties of passive film .....	58
<b>Table 4.1</b> Composition of coil spring specimens measured by ICP-OES (Inductively coupled plasma-optical emission spectrometer) .....	74

## LIST OF FIGURES

<b>Fig. 2.1</b> Characteristics of suspension spring during driving .....	3
<b>Fig. 2.2</b> Isothermal transformation of eutectoid steel for martensite formation .....	6
<b>Fig. 2.3</b> Change in lattice constant of austenite and martensite with carbon content .....	8
<b>Fig. 2.4</b> The position of the carbon atom in the crystal structure unit of iron : (a) FCC, (b) BCC, (c) BCT .....	10
<b>Fig. 2.5</b> Change in martensitic transformation initiation temperature with carbon content .....	13
<b>Fig. 2.6</b> Fracture surface of a Stress corrosion cracking : (a) transgranular cracking (b) intergranular cracking .....	17
<b>Fig. 2.7</b> Fracture surface of a corrosion fatigue cracking .....	18
<b>Fig. 2.8</b> Cross section of a failed sample by hydrogen embrittlement cracking .....	19
<b>Fig. 2.9</b> The principle of shot peening .....	21
<b>Fig. 2.10</b> Outline of residual stress by shot peening .....	22
<b>Fig. 2.11</b> X-ray diffraction by Bragg's law .....	28

**Fig. 2.12** Atmospheric corrosion mechanism of iron ..... 40

**Fig. 2.13** Corrosion mechanism of painted steel ..... 44

**Fig. 2.14** The defect generation and annihilation reactions proposed by the Point Defect Model ..... 46

**Fig. 2.15** The energy band diagrams of the n-type and p-type semiconductor electrode in contact with the solution ..... 48

**Fig. 2.16** The Mott-Schottky plots of the n-type and p-type semiconductor electrode ..... 48

**Fig. 2.17** Pourbaix diagram of iron : passive film of oxide ..... 50

**Fig. 2.18** Mott-Schottky analysis of pure Fe for 0.1 to 0.8  $V_{SCE}$  in pH 8.5 buffer solution ..... 51

**Fig. 2.19** Mott-Schottky analysis of carbon steel(A516-70) for 0.6  $V_{SCE}$  or 0.5  $V_{SCE}$  in pH 8.5 buffer solution ..... 51

**Fig. 2.20** Pitting corrosion process according to point defect model ..... 54

**Fig. 2.21** Effect of temperature on the corrosion behavior of Ni ..... 55

**Fig. 2.22** Effect of passive film formation conditions on (a) donor concentration and (b) concentration of element in space charge layer ..... 56

**Fig. 2.23** Effect of Cr Content on the Concentration of Donor or Acceptor in Passive film of Ni- (15,30) Cr-5Mo Alloy in pH 8.5 Buffer Solution ..... 57

<b>Fig. 3.1</b> location of specimen .....	68
<b>Fig. 3.2</b> Specimen (a) cutting area, and (b) observation area .....	69
<b>Fig. 3.3</b> Residual stress (a) measurement position and (b) depth of measurement .....	71
<b>Fig. 3.4</b> Hardness measurement position (a) surface part and (b) mid part .....	72
<b>Fig. 3.5</b> Specimen for Mort-Schottky Analysis : (a) surface part, (b) mid part .....	73
<b>Fig. 4.1</b> Microstructure of coil spring : (a) surface part, (b) mid part .....	75
<b>Fig. 4.2</b> Residual stress measured by XRD .....	77
<b>Fig. 4.3</b> Residual stress measured by IIT .....	78
<b>Fig. 4.4</b> Hardness of surface part and mid part .....	79
<b>Fig. 4.5</b> Potentiodynamic polarization curves .....	81
<b>Fig. 4.6</b> Corrosion parameters determined from the potentiodynamic polarization curves .....	82
<b>Fig. 4.7</b> Current transients during potentiostatic passivation at 0.5 $V_{SCE}$ for 24 h .....	83

**Fig. 4.8** Mott-Schottky plots ..... 84

**Fig. 4.9** Donor density and flat band potential determined by Mott-Schottky analysis ..... 85

**Fig. 4.10** Effect of compressive residual stress on steady state passive current density, donor density and hardness ..... 87

**Fig. 4.11** Relationship between donor density and steady state passive current density ..... 89

## Abstract

### Effects of shot peening on the corrosion behavior of spring steel

Kyu Hyuk Lee

Advisor: Prof. HeeJin Jang, Ph. D.

Dept. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

Shot peening is generally performed to increase fatigue resistance of spring steel. The shot peening process causes a compressive residual stress on the surface and in suppresses crack growth when subjected to tensile stress. However, the effects of shot peening on the corrosion resistance of spring steel have not been studied profoundly. Therefore, we investigated how the residual stress by shot peening affects the corrosion and passivity of a coil spring steel. The hardness of the surface specimen with higher than that of the middle part of the spring. Potentiodynamic polarization curves and potentiostatic polarization curves showed that the corrosion resistance of the surface was lower than mid. The concentration of oxygen vacancy was measured to be lower for the specimen with compressive stress than the specimen without residual stress.

## 제 1 장 서 론

최근 산업기술의 발전으로 자동차의 고내구화, 안전성에 대한 요구가 증가되고 있다. 도로주행 중 코일스프링에 과한 응력이 가해지거나 코일스프링이 가혹한 환경에 지속적으로 노출될 경우 코일스프링의 내구성이 저하될 수 있다. 코일스프링의 주요 파단 원인으로는 부식피로[1-7] 또는 피로[8-15]가 작용한다고 알려져 있다. 부식피로 파괴란 부식환경에서 응력에 의한 합금의 파괴기구를 말한다. 스프링 강과 같은 재료의 부식저항성과 피로저항성을 높이기 위해 일반적으로 쇼트피닝을 실시한다.

코일스프링의 피로 또는 부식피로 저항성은 합금의 조성을 조절하거나 열처리함으로써 금속 자체의 기계적 특성을 향상시키거나 쇼트피닝을 통해 표면부근의 압축 잔류응력을 주는 방법으로 개선할 수 있다[1-19]. 쇼트피닝 가공을 하게 되면 표면에는 압축응력이 잔류하게 되며, 이에 따라 인장응력 인가 시 균열 성장이 억제된다[1-3, 5, 6, 8, 9, 13]. 잔류응력과 부식피로, 피로저항성의 관계에 대한 연구는 현재 많이 진행되었으나 잔류응력과 부식저항성의 관계에 대한 연구는 많이 이루어지지 않은 상태이므로 많은 연구가 필요하다.

금속의 부식저항성은 부동태 피막의 안정성에 크게 영향을 받는다. 부동태 피막이란 산화물로 만들어진 얇은 박막으로서 금속재료의 기계적 특성에 영향을 주지 않으면서 내부 금속을 산화로부터 보호하는 중요한 역할을 한다. 부동태 현상을 설명하는 주요 이론 중 하나인 점결함 모델에 의하면 부동태 피막의 성장과 파괴는 점결함의 생성, 소멸 및 이동에 따라 결정된다[20]. 따라서 부동태 금속의 부식저항성을 상세히 이해하기 위해서는 그 금속의 부동태 피막 내에 존재하는 점결함의 종류나 농도, 이동속도 등을 조사할 필요가 있다. 여러 금속의 부동태 피막의 결함농도와 부식저항성의 상관관계에 대해서는 연구한 바가 많지만, 잔류응력이 부동태 피막의 결함특성에 미치는 영향에 대해 조사한 연구는 보고된 바가 없다.

그러므로 본 연구에서는 쇼트피닝 된 코일스프링의 잔류응력이 경도와 부식저항성, 부동태 피막의 점결함 특성에 어떠한 영향을 주는지 조사하였다.

## 제 2 장 이론적 배경

### 제 1 절 자동차 현가장치용 코일스프링의 특성

#### 1. 코일스프링 부품의 사용 환경[21]

자동차는 주행 중 노면으로부터 충격과 진동을 지속적으로 받게 된다. 그러므로 차축과 프레임 사이의 현가장치 부품인 판스프링이나 코일스프링 및 충격완화장치를 설치하여 직접적으로 프레임에 충격과 진동이 전달되는 것을 방지한다. 이로서 차체에 오는 충격 완화와 부품 파손을 방지하며 적재물을 보호하고 승차감을 향상시킬 수 있다. 이 때 현가장치 스프링은 지속적인 피로를 받으며 여러 가지 감쇠 및 진동 특성을 나타낸다.

현가장치에서 스프링의 시스템은 진동이 가능한 강체로 구성되어 주행할 때 여러 가지 진동특성이 발생하게 된다. 자동차 현가장치의 구성으로 볼 때 스프링에 작용되는 질량은 차체와 차대에 작용되는 스프링 위 질량과 아래쪽에 설치된 타이어 등에 작용되는 스프링 아래 질량으로 나누어진다.

Fig. 2.1(a)는 자동차가 일반적인 노면을 주행할 때이다. 이 때 스프링은 최대 높이를 유지하여 작은 변형만 발생한다. Fig. 2.1(b)는 노면의 상태가 불룩일 때이다. 이 때는 차륜이 위쪽으로 운동할 때 스프링은 압축되는 힘을 받게 되며 스프링의 포텐셜 에너지에 의해 차체는 수직방향으로 상향 가속된다.

차체는 스프링의 인장 시 발생하는 포텐셜 에너지에 의해 감속된다. 이 때는 차체의 중량 때문에 수직아래 방향으로 가속되어 초기위치보다 더 아래로 운동하게 되고, 다시 포텐셜 에너지를 발생시킨다.

Fig. 2.1(c)는 오목한 노면 상태이다. 스프링의 초기장력에 의해 차륜은 아래로 내려간다. 차체에는 불룩 노면에 상응하는 스프링에서 방출된 에너지가 작용하게 되어 차체의 초기 높이를 그대로 유지하게 된다. Fig. 2.1(d)는 선회 시 스프링의 작용상태이다. 이와 같이 스프링의 운동특성이 계속되는 동안 스프링은 많은 피로를 받게 된다.



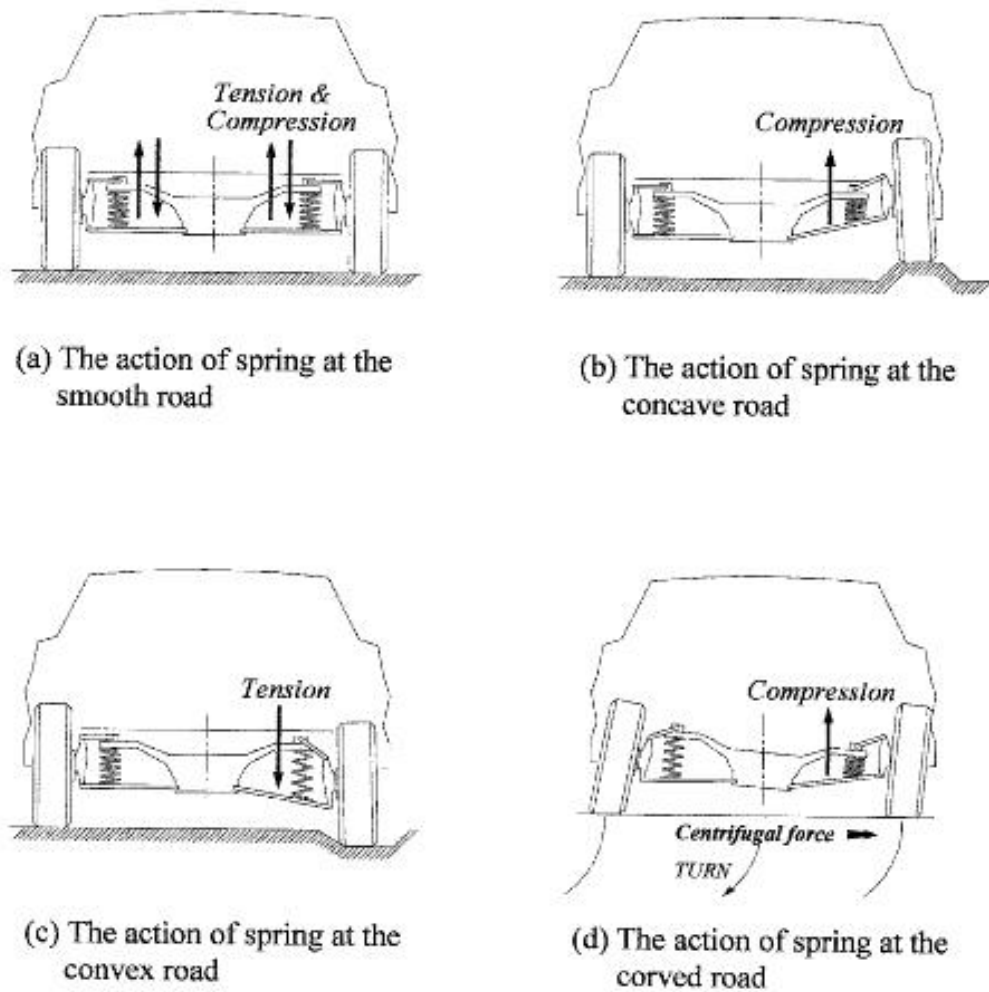


Fig. 2.1 Characteristics of suspension spring during driving [21].

## 2. 스프링 강의 조성[22]

스프링 강은 그 목적에서 고유의 특성이 있기 때문에 용도 및 사용 상태에 따른 형상의 대소 등 많은 종류의 것이 있으며, 첨가 원소의 작용과 열처리 방법은 엄밀한 검토가 이루어져야 한다. 일반적으로 스프링 강으로서 요구되는 특성은 기본적으로, 높은 탄성한도, 피로한도, 크립(creep) 저항, 인성 외에 진동을 수반하는 하중 등에 견딜 수 있어야 한다. 용해, 성형의 공정은 정확한 조직을 조성되도록 해야 하며, 열간성형 스프링용 강에서 SUP 3, 4의 경우 탄소 함유량을 0.75 ~ 1.10%, SUP 6, 7은 Si-Mn강 (1.5 ~ 2.2% Si, 0.7 ~ 1.0% Mn) SUP 9는 Cr-Mn강 (0.65 ~ 0.95% Cr, 0.65 ~ 0.95% Mn), SUP 10은 Cr-V강 (0.8 ~ 1.1% Cr, 0.15 ~ 0.25% V), SUP 11은 Mn-Cr-B강 (0.65 ~ 0.95% Mn, 0.65 ~ 0.95% Cr, 0.0005% B이상)이며. 이 중에서 SUP 6, 7은 자동차용 판스프링으로서 유명하며 열처리 후 탄성한도가 높다.

SUP 10은 내충격성이 우수하기 때문에 코일스프링, 토션바 스프링 등 비틀림에 강한 부분에도 사용되고 있다. SUP 11은 B의 첨가에 따라 담금질성이 높아진 것으로서 대형 자동차 판스프링으로 사용되는 등 넓은 용도를 가지고 있다. Table 2.1은 KS 규격에 나타난 코일스프링의 조성을 나타낸 표이다.

Table 2.1 Composition of coil spring steel by KS D 3701 [22]

종류	화학적 성분 (%)							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	V	B
SUP 3	0.75 ~ 0.90	0.15 ~ 0.35	0.30 ~ 0.60	0.035 이하	0.035 이하	-	-	-
SUP 4	0.90 ~ 1.10	0.15 ~ 0.35	0.30 ~ 0.60	0.035 이하	0.035 이하	-	-	-
SUP 6	0.55 ~ 0.65	0.50 ~ 1.80	0.70 ~ 1.00	0.035 이하	0.035 이하	-	-	-
SUP 6	0.55 ~ 0.65	0.80 ~ 2.20	0.70 ~ 1.00	0.035 이하	0.035 이하	-	-	-
SUP 9	0.50 ~ 0.60	0.15 ~ 0.35	0.65 ~ 0.95	0.035 이하	0.035 이하	0.65 ~ 0.95	-	-
SUP 10	0.45 ~ 0.55	0.15 ~ 0.35	0.65 ~ 0.95	0.035 이하	0.035 이하	0.80 ~ 1.10	0.15 ~ 0.25	-
SUP 11	0.50 ~ 0.60	0.15 ~ 0.35	0.65 ~ 0.95	0.035 이하	0.035 이하	0.65 ~ 0.95	-	0.0005 이상

### 3. 스프링 강의 미세조직[23]

스프링 강은 보통 오스테나이트 구간까지 가열 후 쿨링한 뒤 템퍼링하여 제작한다. 강의 마르텐사이트는 준안정상이며  $\alpha$ -페리아트에 탄소가 과포화된 고용체이다. 많은 강의 경화 및 강화능력이 마르텐사이트에 달려있기 때문에 강에 있어서의 마르텐사이트 변태에 대한 고찰은 대단히 중요하다.

탄소강의 공석강을 오스테나이트 범위에서 Fig. 2.2와 같이 IT(Isothermal Transformation Curve ; 등온변태도) 곡선의 무릎에 닿지 않도록 급속히 냉각시킨다면 약 220 °C이하에서 마르텐사이트라고 부르는 새로운 상이 형성된다.

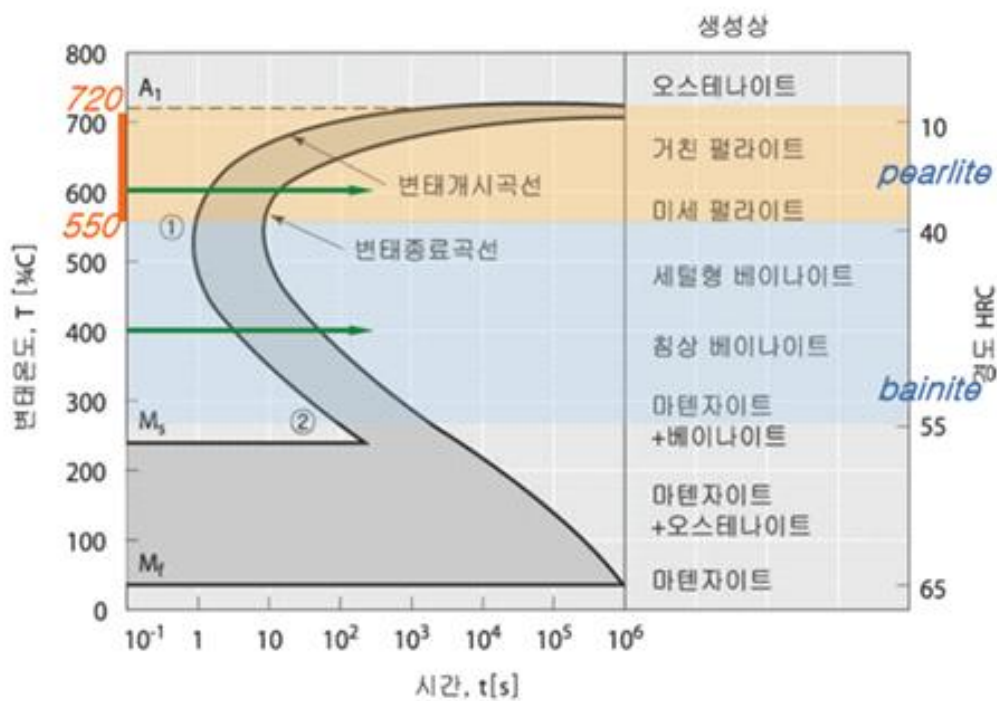


Fig. 2.2 Isothermal transformation of eutectoid steel for martensite formation [23].

## 1) 강의 마르텐사이트 변태 형성기구[23]

오스테나이트-마르텐사이트 변태는  $M_s$ (마르텐사이트 시작)라는 임계온도 이하에서 일어나므로 마르텐사이트는 조직적으로 합금의 안정상이며 낮은 자유에너지를 갖는다. 마르텐사이트 반응의 대표적인 특징들은 다음과 같다.

- 마르텐사이트 격자의 정방성(tetragonality)의 정도는 탄소함량이 증가할수록 커진다. Fig. 2.3을 보면 마르텐사이트 격자의  $c$ 축이 체심입방격자(BCC) 결정일 때  $2.86 \text{ \AA}$ 이던 것이 1.8%C인 마르텐사이트의 경우는  $3.08 \text{ \AA}$ 으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이에 대응하여  $a$ 축은 같은 탄소함량 범위에서  $2.86 \text{ \AA}$ 에서  $2.83 \text{ \AA}$ 으로 감소한다. 이와 같이 BCC 단위정이 체심정방격자(BCT) 단위정으로 변형되는 것은 탄소원자가 마르텐사이트 격자를 정방형으로 변형시키기 때문이다
- 탄소함량이 증가함에 따라서 Fe-C 합금의 형태가 변하면 변태 양식이 슬립에서 쌍정생성(twinning)으로 변하게 된다. 어떠한 이유로 변화가 일어나는가는 완전히 밝혀지지 않고 있으나, 마르텐사이트의 탄소농도가 커질수록 쌍정으로 된 판상 플레이트를 형성하는 경향이 크다는 것만은 관찰되고 있다. 즉  $M_s$ 온도가 낮을수록 마르텐사이트 조직에 쌍정을 증가시킨다. 탄소고용원자가 많을수록 마르텐사이트의 강도가 커지며  $M_s$ 온도가 낮아지면 쌍정으로 되는 전단 양식이 더 잘 일어난다.

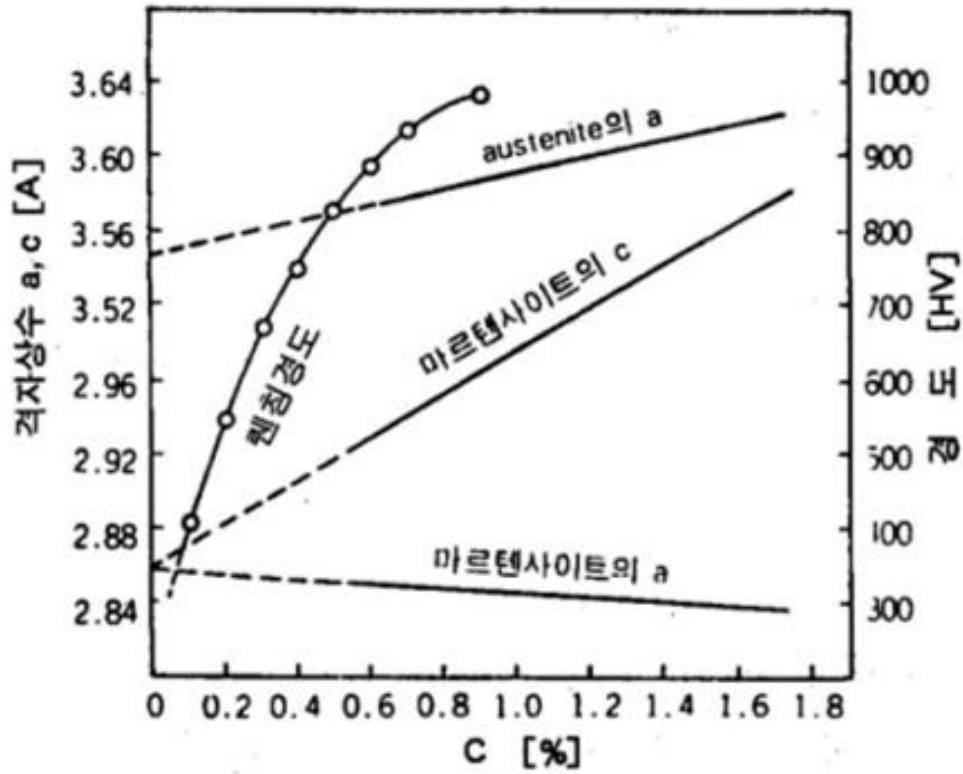


Fig. 2.3 Change in lattice constant of austenite and martensite with carbon content [23].

탄소강에서 마르텐사이트 변태의 중요한 특성은 변태로 생성된 각종 미세조직과 강의 탄소함량에 따라서 얻을 수 있는 마르텐사이트 조직의 모양이다. Fig. 2.6에서, 강의 탄소함량이 낮을 때는(약 0.2 wt%) lath 마르텐사이트가 발달한 미세조직을 관찰할 수 있으며, 탄소함량이 증가할수록(약 0.6 wt%) 판상 마르텐사이트(plate martensite)가 형성되기 시작한다. 탄소함량이 더욱 증가하여 약 1.2 wt%까지 되면 마르텐사이트는 잘 발달한 판상조직으로 된다. 이 변화를 보면 탄소함량이 어떻게 마르텐사이트의 모양을 결정하는가를 알 수 있다.

또 하나의 중요한 마르텐사이트 변태의 특성은 무확산(diffusionless)변태라는 것이다. 즉 반응이 너무 급속하게 일어남으로써 원자가 섞여 들어갈 시간적 여유가 없다. 그러므로 마르텐사이트 변태를 억제할 열 활성화에너지장벽(thermal activation energy barrier)이 없다.

마르텐사이트 반응이 일어난 후 모상에는 조성변화가 없으며 각 원자는 원래의 주위 원자를 그대로 유지하려고 한다. 철 원자와 탄소원자의 상대적인 위치는 마르텐사이트에서나 오스테나이트에서나 같다.

탄소강에서 마르텐사이트 변태로서의 결정구조는 강의 탄소함량이 증가하는데 따라서 BCC에서 BCT로 변화한다. 탄소함량이 0.2 wt% 이하일 때는 오스테나이트가 BCC 페라이트 결정구조로 변태한다. 강의 탄소함량이 증가하면 BCC 구조는 BCT 결정구조로 짜그러진다. BCT 구조는 FCC인 오스테나이트와 BCC인 페라이트의 탄소 고용도에 큰 차이가 있기 때문에 생기는 것이다.

Fig. 2.4(a)와 2.4(b)를 보면 탄소원자가 들어갈 격자공간이 FCC 단위정의 경우가 BCC 단위정의 경우보다 크다. 이 격자간 공간의 변화로 여분의 탄소원자가 끼어 들어가려 하기 때문에 BCC 단위정의 C축을 따라 일그러지게 된다.

강의 마르텐사이트 변태는  $M_s$ 라고 하는 일정한 온도에서 변태하기 시작한다. 오스테나이트화된 Fe-C 합금을 퀴칭(quenching; 담금질)하였을 때 합금의 온도가  $M_s$ 에 도달하면 마르테나이트가 형성되기 시작한다. 냉각도중 온도가 계속 내려가면 더 많은 오스테나이트가 마르텐사이트로 변태하며  $M_f$ (마르텐사이트 종료)온도에 도달할 때까지 계속 된다. 그러나 모든 탄소강이 100% 마르텐사이트로 변태하지는 못하며 강의 탄소함량이 증가할수록 퀴칭할 때 더 많은 잔류 오스테나이트(retained austenite)가 생성된다.

고탄소강에서는 마르텐사이트판이 변위변태(displacive transformation) 또는 전단변태(shear transformation)에 의하여 형성되며 이것이 평평한 표면의 모양을 변형시킨다.

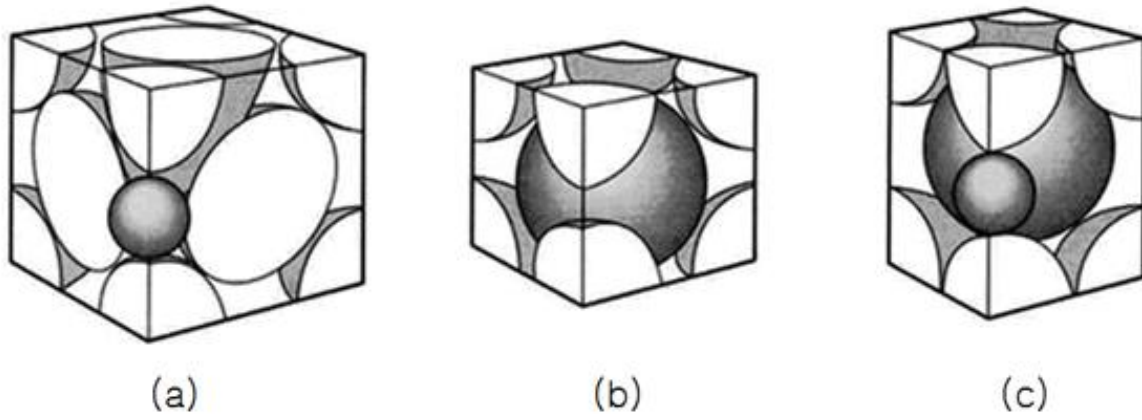


Fig. 2.4 The position of the carbon atom in the crystal structure unit of iron : (a) FCC, (b) BCC, (c) BCT [23].



탄소강의 탄소함량에 따라서 두 가지 중요한 형태의 마르텐사이트가 합금에 형성된다. 제 1형은 lath 마르텐사이트이고 제 2형은 판상 마르텐사이트이다. Fig. 2.5에서 보는바와 같이 lath 마르텐사이트는 주로 0.6 %C까지의 Fe-C 합금에서 형성된다. 1.0 %C이상에서는 판상 마르텐사이트가 형성되는 한편 0.6 % ~ 1.0 %C에서는 lath에서 판상으로의 전이가 일어난다. 따라서 이 범위에서는 두 형태의 혼합조직이 나타난다,

- 제 1형 : lath 마르텐사이트

저탄소 Fe-C 합금에서 마르텐사이트는 많은 lath가 모인 구역으로 되어있는데 이 구역은 소경각입계(small angle boundary) 또는 대경각입계(high angle boundary)로 분리되어 있다. lath 마르텐사이트의 조직은 대단히 일그러졌으며 전위가 높은 밀도로 뒤엉킨 부분이 있다. 저탄소 lath 마르텐사이트의 조직은 마르텐사이트의 같은 구역에서는 모든 lath가 거의 같은 방위로 규칙적인 배열 상태로 되어 있다. 세지구역(lath domain)이 생기는 이유는 처음 생성한 상의 선단이 오스테나이트 전 영역을 전파되어 나가면서 모상인 오스테나이트가 거의 완전히 마르텐사이트로 변태하기 때문이라고 본다. 따라서 저탄소 lath 마르텐사이트에서는 상온에서 잔류 오스테나이트의 양이 거의 없다.

- 제 2형 : plate 마르텐사이트

고탄소 Fe-C 합금의 마르텐사이트 조직은 마르텐사이트의 침상판으로 되어 있으며 그 주위는 많은 양의 잔류 오스테나이트로 되는 경우가 있다. 마르텐사이트판에는 탄소함량이 증가하는데 따라 {225}에서 {259}까지 변하는 정벽면(habit plane)이 있다. 1 %C이상의 Fe-C 마르텐사이트 조직은 예외없이 판상 마르텐사이트와 잔류오스테나이트로 되어있다. 저탄소 마르텐사이트의 경우와는 대조적으로 고탄소 마르텐사이트의 판은 오스테나이트 안에서 특정한 정벽면에서 개별적으로 각각 발생하고 또한 끝나고 있다. 고탄소 마르텐사이트 판의 크기는 변화하며 {112}면에서 평행한 쌍정(twin)의 미세한 조직이 있다.

- 제 3형 : lath와 plate상이 혼합된 마르텐사이트

Fe-C 합금에서 0.6 %C와 1.0 %C사이에 lath 마르텐사이트로부터 판상 마르텐사이트로의 천이가 있다. 탄소함량이 증가하는데 따라서 마르텐사이트판의 크기와 빈도가 증대하며 lath 마르텐사이트는 감소한다.

Kelly와 Nutting[24]은 마르텐사이트가 lath 또는 판상 중 어느 것을 형성하는가를 결정하여 주는 인자는 마르텐사이트 결정을 형성하는 변태온도라는 것을 알아냈다. 만일 Fe-C 합금의  $M_S$ 온도가 어떤 임계온도 이하일 때는 대부분 판상 마르텐사이트를 형성한다고 한다. 따라서 Fe-C 합금의 탄소함량에 따라  $M_S$ 온도가 결정되므로 탄소함량이 lath 마르텐사이트냐 또는 판상 마르텐사이트냐를 결정하여 준다. 그러므로 lath와 판상이 혼합한 마르텐사이트를 형성하는 온도범위가 있다. 이것을 탄소함탄소함 불 때 0.6 %C와 1.0 %C 범위가 된다. Fe-C 합금에서의 온도 범위는 약 200 ~ 320 °C이다.

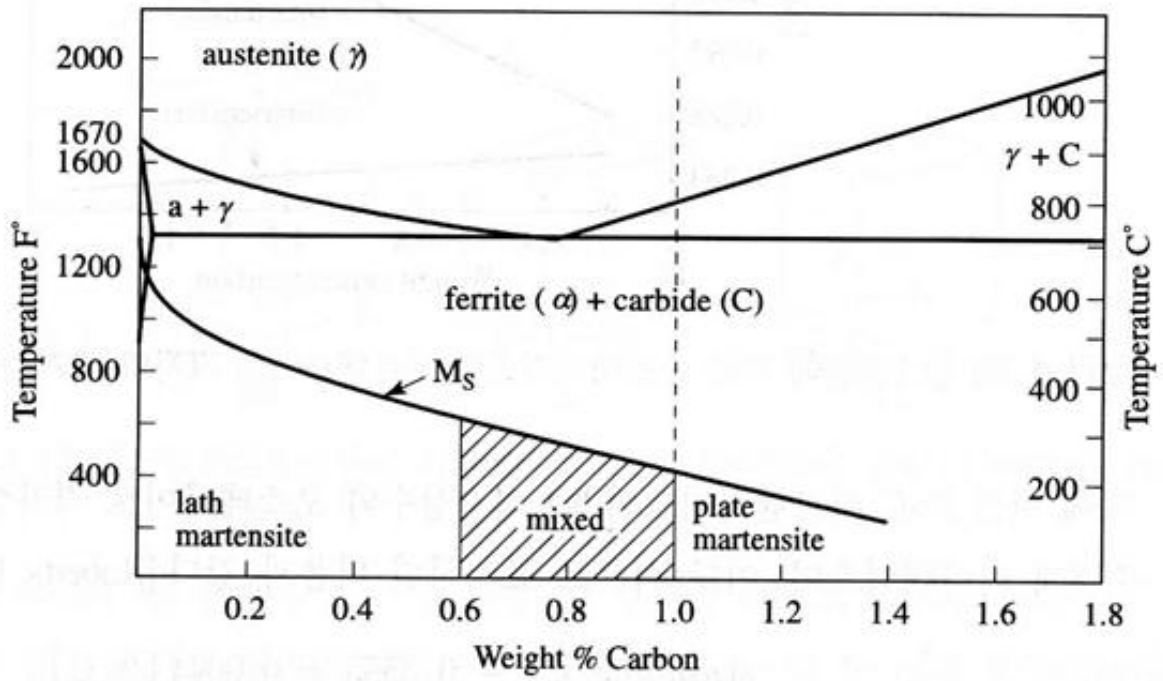


Fig. 2.5 Change in martensitic transformation initiation temperature with carbon content [23].

## 4. 코일스프링의 파괴기구

### 1) 피로파괴

다양한 사용분야에서 반복적이거나 주기적인 응력을 받고 있는 금속부품은 한 번의 정적 응력에서 견딜 수 있는 값보다 훨씬 작은 응력에서도 피로하중에 의해 파괴된다. 반복적 또는 주기적 응력하에서 발생하는 파괴를 피로파괴라 한다. 피로파괴가 잘 일어나는 기계부품으로는 축, 커넥팅 로드, 기어 등과같이 움직이는 부품들이다. 기계파괴의 80% 정도는 직접적으로 피로파괴에 의한 것이다. 피로파괴는 보통 모서리나 노치와 같이 응력이 집중되는 지점이나 금속 개재물 또는 결함에서 시작된다. 일단 생성되면, 균열은 주기적 또는 반복적 응력 하에서 처음 생성된 부분을 가로질러 전파한다. 이 피로과정 단계에서 조개껍질(clamshell) 무늬나 해변의 물결자국(beach mark) 같은 흔적이 생긴다. 결국 남아 있는 단면이 너무 적어져서 더 이상 하중을 지탱할 수 없게 되면 완전한 파괴가 일어난다. 따라서 피로파단면은 보통 두 종류의 표면 영역을 갖게 된다.

- 균열이 단면을 가로질러 전파하는 동안 벌어진 표면끼리의 마찰에 의해 매끄러워진 표면영역
- 남아 있는 단면에 비해 지탱할 수 있는 하중이 너무 커져 버려 생긴 파괴에 의해 생성된 거친 표면영역

재료의 피로수명을 결정하는 시험방법들은 다양하다. 가장 많이 사용되는 소형 피로 시험은 회전보(rotating beam)시험으로서, 시편이 회전되면서 동일한 크기의 압축응력과 인장응력을 번갈아 받는 시험방법이다. 무어(R.R. Moore)방식[25]의 가역굽힘(reversed bending) 피로시험 시편을 중앙부에 추를 설치한 시험장비를 이용하여 이 시편을 시험할 때 시편 중앙부의 응력상태는 아래쪽 표면은 인장응력, 위쪽 표면은 압축응력 상태가 된다. 이 시험에서 얻는 데이터는 파괴에 이르게 하는 응력 S를 파괴가 일어나는 사이클 수 N에 대해 그린 S-N 곡선 형태이다. S-N 곡선의 수평부분을 피로 한도(fatigue limit) 또는 내구한도(endurance limit)라고 하며,  $10^6 \sim 10^{10}$  범위의 사이클 수에 있다.

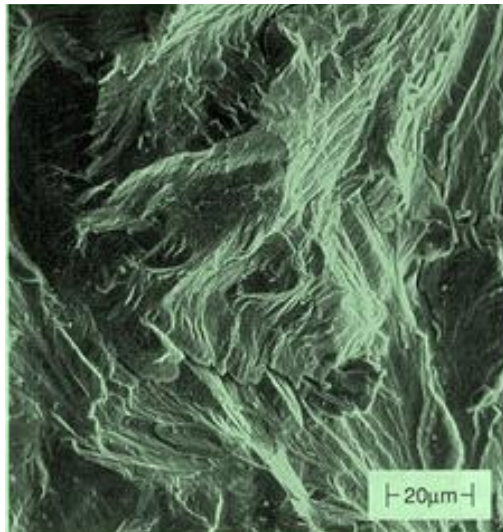
## 2) 부식피로

부식피로란 재료에 작용하는 피로하중과 부식성 환경의 조합에 의해서 발생하는 손상을 말한다. 이러한 현상은 여러 가지 재료와 환경의 조합 하에서 광범위하게 발생하며, 진공 중과 같은 비활성 환경에서 보다 일반적으로 빠른 균열진전속도를 보이기 때문에 각종 구조물 파괴의 주요 원인으로 알려져 있다. 따라서 많은 연구자들에 의해 잔존수명의 예측, 합리적 설계기준의 확보, 부식피로 저항재료의 개발이란 차원에서 부식피로 특성에 관한 연구가 진행되어 왔다[1-11]. 그러나 부식피로에 영향을 미치는 인자들의 종류가 다양하고 이들의 상호관계 또한 복잡하기 때문에 부식피로특성을 확실하게 규명하기란 쉽지 않다.

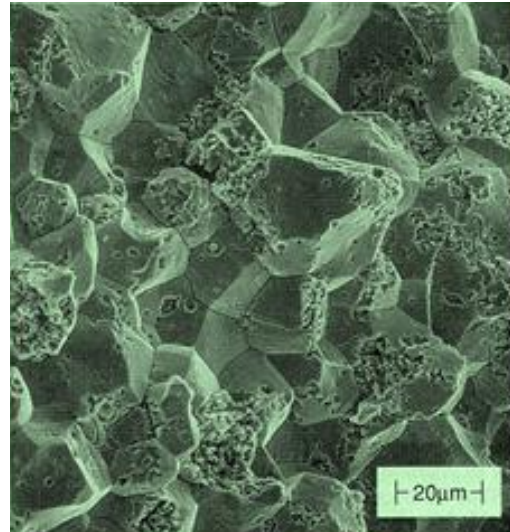
table 2.2는 응력부식균열, 부식피로균열, 수소유기균열에 대하여 비교한 표이고, Fig. 2.6, Fig. 2.7, Fig. 2.8은 각각 응력부식균열과 부식피로균열, 수소유기균열에 의해 파단된 사진을 나타낸 것이다. 자동차에서 일어날 수 있는 파괴기구로 제일 유력한 것은 부식피로 균열이다. 이미 많은 연구자들이 코일스프링의 파단 원인[8-11]으로 부식피로 균열을 보고하고 있다.

Table 2.2 Comparison of stress corrosion cracking and corrosion fatigue, hydrogen embrittlement cracking.

	응력부식균열	부식피로균열	수소유기균열
Stress	정적인장응력을 받을 때	반복적인 인장응력을 받을 때	정적인장응력을 받을 때
Aqueous corrosive environment	합금특성에 따라 다름	없음	없음
Pure metal	가속됨	가속됨	실온까지 증가 후 감소
Crack morphology	저항성 있음	민감함	민감함
Corrosion products in the crack	입계 또는 입내에 가지가 있고 끝이 날카로움	입내에 갈라지지 않고 끝부분이 뭉툭함	입계 또는 입내에 갈라지지 않고 끝이 날카로움
Crack surface appearance	오목하게 파인 모양	Beach marks(물결무늬) 또는 줄무늬모양	오목하게 파인 모양
Cathodic polarization	억제됨	억제됨	가속됨
Near maximum strength level	민감함	가속됨	가속됨



(a)



(b)

Fig. 2.6 Fracture surface of a Stress corrosion cracking : (a) transgranular cracking  
(b) intergranular cracking [26].

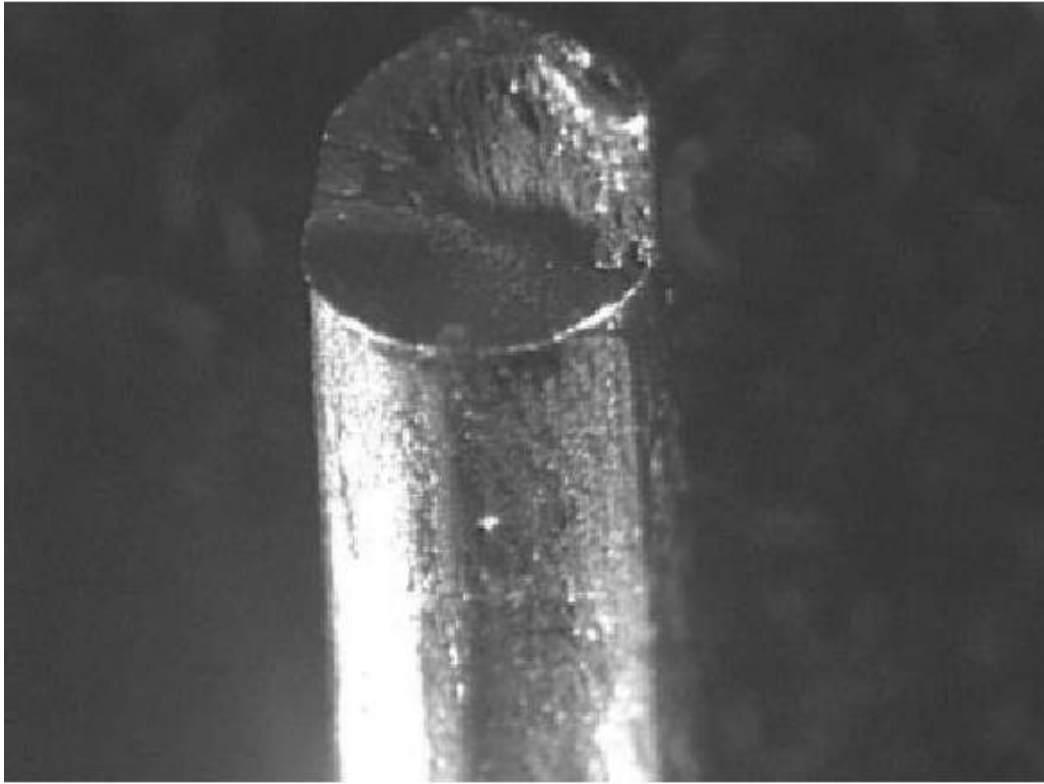


Fig. 2.7 Fracture surface of a corrosion fatigue cracking [27].





Fig. 2.8 Cross section of a failed sample by hydrogen embrittlement cracking.

## 제 2 절 쇼트피닝과 잔류응력

### 1. 쇼트피닝 가공의 개념과 종류

#### 1) 쇼트피닝 가공의 개념[17, 28-33]

쇼트피닝 가공은 Fig. 2.9와 같이 작은 금속볼(쇼트볼)을 피처리재의 표면에 투사하여 구성품의 표면을 타격하게 하는 표면처리 방법이다. 이 때 투사된 쇼트볼(shot ball)은 재료의 표면에 자국(dent)을 남기며, 표면층에 압축 잔류응력(compressive residual stress)을 생성시킨다. 구형인 작은 쇼트볼이 충돌할 때 높은 속력(약 100 m/s)을 가지고 있어서 재료의 표면에 소성변형을 유발하여 기계적 성질을 변화시킨다. 쇼트피닝 가공을 하면 재료의 표면경도(surface hardness)는 증가하고, 표면근처에 생성된 잔류응력은 피로수명의 증가에 상당한 영향을 준다고 보고되고 있다[17, 28-33].

쇼트피닝 가공에 의한 압축 잔류응력층에 대한 형태는 Fig. 2.10과 같다. 여기서 표면응력(surface stress)은 SS, 최대 압축 잔류응력은 CS max, 압축 잔류응력이 인장응력으로 변하는 지점까지의 깊이를 p, 최대 인장 잔류응력을 TS max로 나타낸다. 압축 잔류응력은 소성변형 영역과 탄성 변형량에 의해 조절되며 인장강도의 약 50%정도에 이르게 된다. Fig. 2.9와 같이 극표면에서는 최대 압축응력을 나타내지 않고, 표면으로부터 깊이방향으로 약간 떨어진 부분에서 최대 압축 잔류응력이 나타낸다. 또한 압축 잔류응력의 깊이 p를 지나면 인장응력으로 나타나게 되어 탄소성의 경계층을 형성하게 된다. 쇼트피닝 가공의 효과는 표면에만 잔류하는 압축응력에 의한 것이므로 인성의 증가나 탄성한계의 증가는 없다. 또한 저사이클 영역보다는 고사이클 영역에서 반복되는 하중을 받는 부분에서의 피로수명 연장에 효과적이다[32, 33].

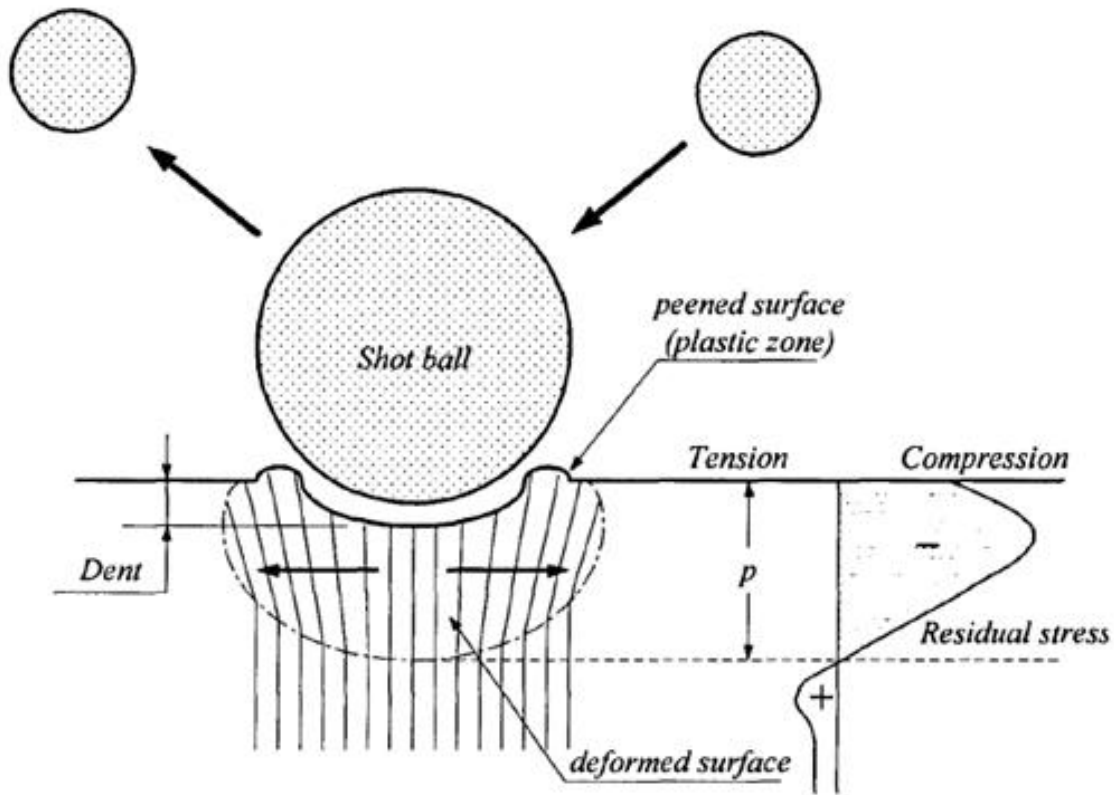


Fig. 2.9 The principle of shot peening [17].

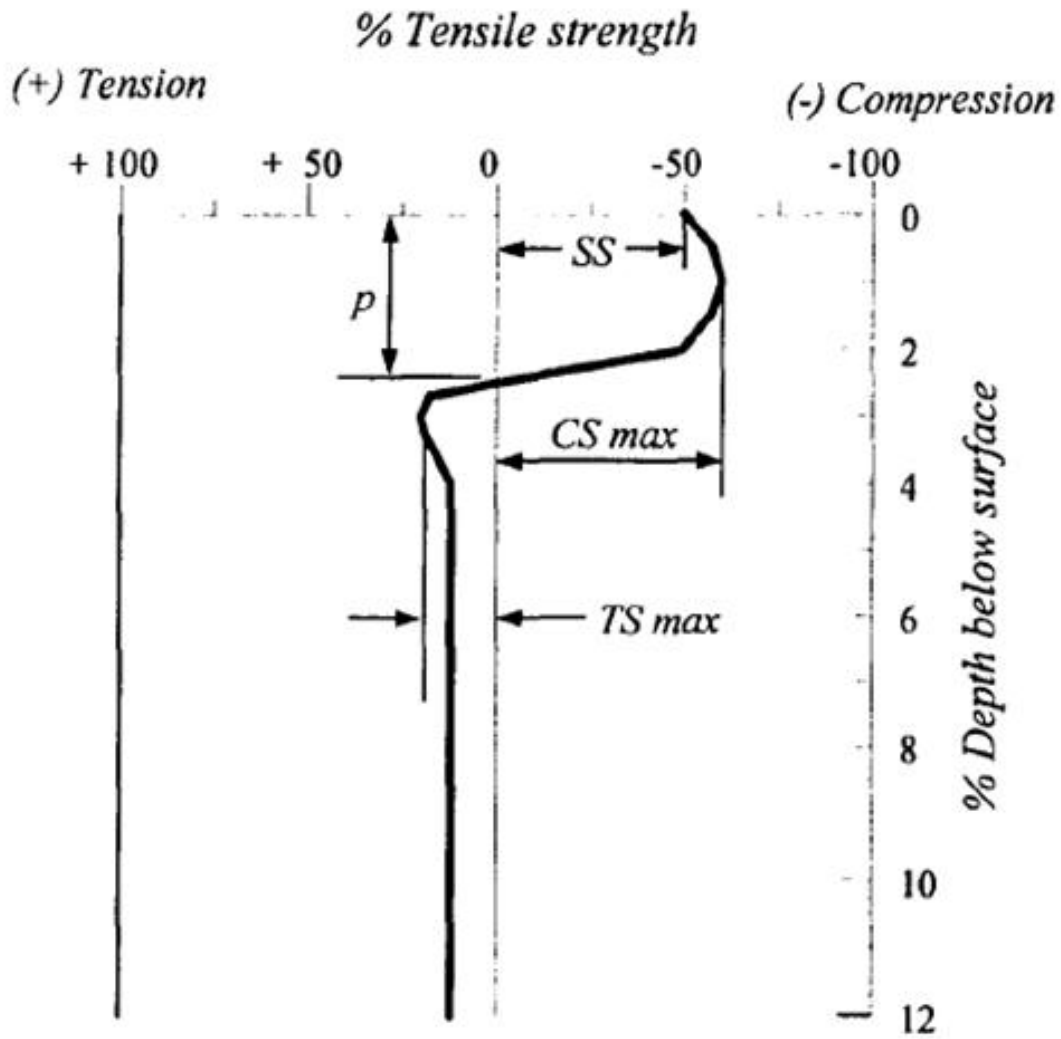


Fig. 2.10 Outline of residual stress by shot peening [17].

## 2) 쇼트피닝 가공의 종류[34, 35]

쇼트피닝 가공의 효과를 증가시키기 위해 특수한 조건이나 상태를 부여하는 가공방법이 여러 가지가 있으며 그 종류와 특징을 보면 다음과 같다.

### 1] 열처리 쇼트피닝

열처리 전 쇼트피닝을 하는 가장 큰 이유는 고온에서의 비틀림 변형을 방지하기 위함이다. 기계가공에 의한 재료의 표면에 잔류응력이 발생하게 되는데, 몇몇 금속의 경우 그 가공이 가혹한 조건에서 이루어지면 가공 중 발생한 열이 냉각됨에 따라 오히려 높은 잔류응력이 나타나기도 한다. 쇼트피닝 가공을 열처리 전에 실시하는 또 다른 이유는 퀴칭 균열의 발생을 억제시킬 수 있기 때문이다. 쇼트피닝에 가공에 의해 생성된 균일한 압축 잔류응력이 열처리 중에 제거되더라도 열처리 중 발생하는 균열을 최소화할 수 있다.

### 2] 핀포밍

쇼트피닝을 하면 재료는 변형이 일어나게 된다. 이러한 성질을 이용하여 프레스 금형을 사용하지 않고 강판을 굽힘 가공하는 것이다. 이러한 방법을 핀포밍이라 한다. 이 가공방법은 항공기 날개를 성형하는 굽힘 가공에 사용되고 있다. 쇼트피닝 강도나 투사시간등을 조절하여 복잡한 면의 성형도 가능하며, 쇼트피닝 가공한 면의 표층에 다시 쇼트피닝 가공을 실시하면 원래의 형상 가까이까지 환원되기 때문에 부분적으로 적용하여 복잡한 면의 성형도 가능하다.

### 3] 스트레스 피닝

쇼트피닝 가공 전에 가공물의 상태를 하중을 받는 실제 상태로 외력을 가해놓고 인장측에 쇼트피닝을 가공을 실시하면 일반적인 쇼트피닝 가공한 것에 비해 효과가 크게 증대된다.

#### 4] 열간 쇼트피닝

일반적인 쇼트피닝은 상온에서 실시하지만 열간 쇼트피닝은 오스테나이트 상태 또는 마르텐사이트 변태점 부근에서 쇼트피닝을 실시한다. 그렇게 함으로써 표면의 경도가 상당히 상승하게 된다. 이것은 오스테나이트 조직에서 마르텐사이트 조직으로 변태가 일어나기 때문이다.

#### 5] 다단 쇼트피닝

일반적인 쇼트피닝에서 쇼트피닝의 강도를 달리하여 다단계로 쇼트피닝을 실시한다. 극표면부의 압축 잔류응력 값을 변화시키거나, 표면조도를 향상시킴으로서 쇼트피닝 가공효과를 증가시킨다. 표면부의 압축 잔류응력이 높게 형성되면 피로에 의한 균열의 생성과 균열의 전파 억제력을 향상시켜 피로수명이 연장된다.

#### 6] 워터 피닝

워터 피닝이란 금속의 쇼트볼을 사용하여 가공하는 것이 아닌 물을 고속으로 분사하여 재료의 표면을 가공하는 방법이다. 워터 피닝은 경도가 낮은 금속의 표면을 경화시켜 재료의 피로저항력을 증가시키며 응력부식(stress corrosion)을 방지하는 효과가 있다. 워터 피닝은 금속판이나 임의의 형상을 가진 구조재료에 적용되며, 원자력 발전소 등에 사용되고 있다.

#### 7] 윤활 쇼트피닝

쇼트피닝 가공을 하면 재료의 표면에 요철이 생기게 된다. 이러한 현상을 이용하여 기어나 축의 금속면에 생긴 요철부에 윤활유가 고여 있게 되어 윤활효과를 증가시킬 수 있다. 이러한 쇼트피닝 가공방법을 윤활 쇼트피닝이라 한다.

#### 8] 쇼트 블라스트

쇼트볼이나 grit을 사용하여 강판, 강관, 자동차, 선박 등의 산화물 및 덧살 등을 제거하여 도장의 품질을 높이고 표면조각도 및 표면 청정가공을 주목적으로 한다.

## 2. 잔류응력의 개념과 영향[36]

잔류응력이란 모든 외부의 힘을 제거시켰을 때 재료 내부에 존재하는 응력을 말한다. 잔류응력이 분포하는 범위에 따라서 거시적 잔류응력(macroscopic residual stress)과 미시적 잔류응력(microscopic residual stress)으로 분류할 수 있다.

거시적 잔류응력은 일반적으로 말하는 잔류응력으로서, 물체 전반에 걸쳐 연속적으로 존재하며 열처리, 용접, 압연, 주물가공과 같은 모든 제조공정에서 발생한다.

미시적 잔류응력은 물체의 미시적 부분에 국한되어 있는 잔류응력으로서 그 범위가 가장 작은 것은 원자와 전위(dislocation) 주위의 응력을 들 수 있고, 강에 있어서 국부적으로 마르텐사이트 변태가 일어날 때 체적팽창으로 인해 마르텐사이트 조직 주위에 발생하기도 한다.

잔류응력은 인장 또는 압축응력의 형태로 나타난다. 기계 재료나 구조물에 존재하는 인장 압축응력은 기계의 신뢰도와 수명에 큰 영향을 줄 수 있다. 특히 열간 성형을 거친 재료나 용접에 의해 결합된 구조물의 경우 내부에 존재하는 잔류응력은 항복응력 수준까지 되는 경우도 있어서 잔류응력이 없다고 설계했을 때 안전성에 심각한 문제를 야기할 수 있다. 따라서 기계나 구조물을 설계할 때 잔류응력을 최소화 할 수 있는 제작조건을 결정하기 위해 신뢰성 있는 잔류응력의 측정이 선행되어야 한다.

압축잔류응력은 구조물의 내구수명에 이로운 영향을 준다. 재료의 피로파괴 양상의 대부분은 재료 표면의 인장 잔류응력(tensile residual stress)이 발생하며, 압축 잔류응력(compressive residual stress)이 점차적으로 상쇄되어 사라지는 시간만큼 피로내구수명이 증가하게 된다.

부품의 표면에 인장 잔류응력이 남는 것은 일반적으로 바람직하게 여겨지지 않는다. 왜냐하면 표면의 인장 잔류응력은 부품의 피로수명과 파괴강도를 저하시키기 때문이다. 외부 하중에 의해 인장 잔류응력이 남아 있는 경우에는 부가되는 인장응력을 많이 견디지 못한다. 이러한 사실은 특히 재료가 소성변형(plastic deformation) 거의 혹은 전혀 수반되지 않는 상태에서 파단될 때 명백하게 나타난다. 가공된 제품에 존재하는 인장 잔류응력은 장기간에 걸친 응력부식균열을 발생시킬 수도 있다. 반대로 표면에 압축 잔류응력은 일반적으로 바람직하게 여겨진다. 실제로 제품의 피로수명을 향상시키기 위해 쇼트피닝이나 표면압연(surface rolling)등의 방법을 통해 표면에 압축 잔류응력이 생기게 하고 있다.

피로강도에 큰 영향을 주는 요소는 표면경도[37]와 심부경도의 차이[38], 그리고 압축 잔류응력[39]이다. 높은 피로강도를 얻기 위해서는 표면경도와 압축잔류응력이 충분히 커야 한다. 또한, 표면의 압축 잔류응력이 고르게 분포하지 못할 경우 상대적으로 압축 잔류응력이 낮은 부분이 상대적으로 인장응력에 약하게 되어 파괴의 시작점이 될 수 있으므로 쇼트피닝 처리가 고르게 되도록 관리하는 것도 중요하다고 판단된다.

### 3. 잔류응력 측정방법

#### 1) X선 회절법[40]

잔류응력을 측정하는 방법에는 여러 가지가 있다. 파괴적인 방법과 비파괴적인 방법이 있다. 비파괴적인 방법 중 가장 많이 쓰이는 방법으로는 X선을 이용하여 측정하는 방법이 있다. X선 회절법은 1912년부터 결정구조(crystal structure)를 정하는데 사용되어 왔다. 금속은 결정체이며, 탄성 변위는 X선 회절을 이용하여 결정상수를 측정함으로써 측정할 수 있다. 응력이 없는 상태에서 금속의 결정상수는 알고 있거나 또는 실험적으로 측정할 수 있기 때문에 비파괴적으로 재료에 손상을 주지 않고 탄성 변위를 측정할 수 있다. X선 회절기법을 이용하여 아주 작은 부위의 표면 변위를 측정할 수 있다. 하지만 X선 회절기법은 여러가지 단점을 가지고 있다. 한 지점의 응력을 측정하는데 있어서 최소한 두 방향의 응력 성분이 필요한데 15분에서 30분 정도 노출 시간이 필요하다. 또 측정 대상 재료가 열을 받아 높은 온도로 되면 열변형이 일어난 구역에서는 측정값이 정확하지 않다.

금속에 외부 또는 내부에서 힘이 가해질 때 결정들은 변형되면서 면간 거리(interplanar spacing)가 변하게 된다. 변형이 탄성한계를 넘어설 때 결정면들 사이에서 슬립이 일어나게 된다. 따라서 면간 거리는 항상 응력과 비례 관계가 성립된다. X선 회절각(diffraction angle)으로 경계면의 거리를 측정한다. Fig. 2.11에서 회절각은 면간 거리  $d$ 와 Bragg's law에 의한 방사의 파장과 관계된다.

$$\lambda = 2d \sin \theta \tag{2.1}$$

식 (2.1)에서  $\lambda$ 는 X선 빔의 파장,  $\theta$ 는 회절각,  $d$ 는 면간 거리이다. 위 식에서 X선의 파장(wave length)을 알고 있다면 면간 거리  $d$ 는  $\theta$ 를 측정함으로써 구할 수 있다.



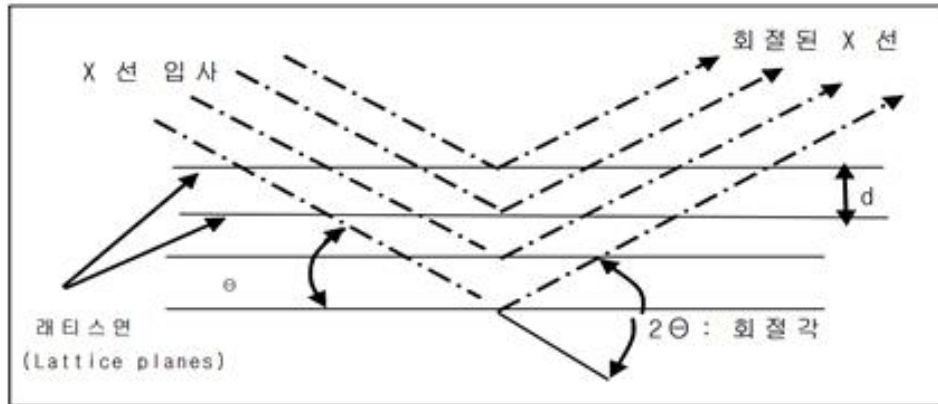


Fig. 2.11 X-ray diffraction by Bragg's law [40].

## 2) 계장화 압입시험법[41-46]

다른방법으로는 계장화 압입시험법(instrumented indentation technique)이 있다. 계장화 압입시험법은 기존의 경도시험법과 같은 원리를 가진다. 경도시험법이란 경질 압입자에 일정한 하중을 인가하여 재료 표면에 압흔을 형성하고, 압흔을 광학적으로 측정하여 면적을 구한다. 압입하중을 압흔 크기로 나누어 강도 값의 척도인 압입경도를 평가하는 방법이다.

압입 경도시험은 압입 후 광학적인 방법으로 압흔을 관찰해야 하는 시험법이다. 따라서 측정자에 따라 오차가 발생할 수 있다. 그래서 압흔 관찰 없이 압입시험 시 압입하중과 압입자의 압입 깊이를 연속적으로 측정하여 일축 인장 시험에서 얻어지는 인장하중 - 변위곡선과 같은 압입 변형곡선을 얻고, 이를 분석하는 연구가 진행되어 왔다.

계장화 압입시험은 기존의 유압식이나 추하중 인가방식 대신에 모터나 액츄에이터로 압입자를 구동하여 정해진 압입 하중이나 압입 깊이까지 일정한 속도로 시편에 압입 변형을 유발하고, 이 때 얻어지는 압입하중 - 변위곡선을 분석하여 기존의 경도 값은 물론 탄성계수 및 유동특성과 잔류응력, 파괴인성을 평가하는 방법이다.

계장화 압입 시험은 KS 규격 KS D ISO 14577-4:2011으로 시험방법이 표준화 되어 있다.

#### 4. 잔류응력과 피로, 부식피로, 부식의 관계[1-19, 47-51]

Table 2.3에 요약한 바와 같이 코일스프링의 피로 또는 부식피로 저항성은 합금 조성을 조절하거나 적절히 열처리를 함으로써 금속 자체의 기계적 특성을 향상시키거나 쇼트피닝을 통해 표면 부근에 압축응력을 잔류시키는 방법으로 개선할 수 있다.

합금에 Nb, B와 같은 원소를 첨가하거나 C, Si, Cu의 함량을 최적화하면 인장강도가 증가하고 결정립이 미세화되는 것과 동시에 부식피로 수명이 향상되는 것으로 보고되었다[2]. 침탄 처리를 통해 표면에 탄소 농화층을 형성시키는 것도 피로 수명의 증대에 효과가 있다[18].

쇼트피닝은 코일스프링에 압축 잔류응력을 형성시키기 위하여 널리 적용되고 있는 방법이다. 쇼트피닝에 의해 피로 파괴가 지연되는 것은 압축응력에 의한 균열 전파 억제 뿐만 아니라 나노 결정립의 형성이나 표면 거칠기의 감소와도 관련이 있는 것으로 보인다[19]. 여러 연구자들은 쇼트피닝의 효과를 극대화하려는 목적으로 시간이나 온도 등의 쇼트피닝 공정 조건을 최적화하는 연구를 수행해왔다[7, 17, 19, 44]. 대개 100 ~ 300 °C 사이의 온도에서 온간 쇼트피닝을 실시하며, 2단계 이상의 다단 쇼트피닝 공정과 템퍼링 과정을 적용하고 있다. 공정 조건을 적절히 조절했을 때에는 코일링 가공에서 형성된 인장 잔류응력이 해소되고 압축 잔류응력의 크기와 분포 깊이가 증가함으로써 피로 강도가 증가하는 것으로 보고되어 있다[4].

잔류응력이 부식에 미치는 영향을 알아보기 위해 연구한 논문은 많지 않다. Table 2.4에 요약한 바와 같이 연구 결과를 보면, Park 등[48]은 SAE 5155강을 염수환경에서 침지실험을 통해 쇼트피닝 된 시편과 쇼트피닝 되지 않은 시편의 부식저항성을 평가하였다. 침지 초반에는 쇼트피닝 된 시편의 부식저항성이 낮게 나타나지만 시간이 지남에 따라 쇼트피닝 되지 않은 시편의 부식저항성보다 좋아진다고 보고하였다. 또 다른 연구[49]에서는 SUP 9과 50CrV4(0.56 %C, 0.25 %Si, 0.84 %Mn, 0.016 %P, 0.009 %S, 0.88 %Cr)의 부식특성을 염수에서의 무게변화량을 통해 측정하였다. 이 때 사용된 시편은 열처리 후 쇼트피닝 한 시편과 열처리하지 않고 쇼트피닝한 시편이다. 부식저항성은 열처리한 시편의 경우 쇼트피닝 후 무게감소량이 증가하였고, 열처리하지 않은 시편은 쇼트피닝 후 무게감소량이 감소하였다. 다른 연구들을 보면 알루미늄을 쇼트피닝하고 중성 환경에 침지시킨 후 부식저항성 측정을 한 연구도 있다[50]. 부식저항성이 강한 것으로 알려진 스테인리스강에 쇼트피닝/레이저피닝을 하여 압축 잔류응력 준 뒤 염수에 정전위 분극실험을 실시한 연구 결과도 있다[51]. 공통적으로 압축 잔류응력이 있으면 부식저항성이 높다고 보고하고 있다.

Table 2.3 Research papers and patents on the effects of residual stress on fatigue or corrosion fatigue life of coil springs

제목	저자	출처	주요 내용	파단기구
압축잔류응력을 부여한 스프링 강의 부식피로 수명평가	박경동, 기우태, 신영진	한국자동차공학회논문집, 15, 1 (2007) 1-7	쇼트피닝 처리에 의하여 염수, 산성 용액, 염화철 용액에서 부식피로 저항성 향상	부식피로
부식특성을 개선한 고응력 서스펜션 코일스프링 개발	서동림, 박진우, 김의준, 반형오	한국자동차공학회 부문종합 학술대회, 2012, 5, 1344-1349	Nb, B 첨가 및 C, Si, Cu 함량을 최적화함으로써 인장강도 증대 및 결정립 미세화. 신규개발 부식피로 시험법을 통해 실제 파단 모드 재현. 부식피로시험 및 실차주행시험에서 피로수명 향상 확인.	부식피로
승용차 코일 스프링의 부식피로강도 평가(II): 쇼트피닝에 의한 잔류응력의 영향	이규영, 배동호, 박순철, 정원욱	대한기계학회 2004년도 춘계학술대회, 2004년 4월 28일, 102-107 (2004)	유한요소해석법에 의해 쇼트피닝에 의한 잔류응력 분석, 부식피로강도에 미치는 영향 조사.	부식피로

Table 2.3 (Continued)

제목	저자	출처	주요 내용	파단기구
Stress Analysis of the Automobile's Coil Spring Including Residual Stresses by Shot Peening	Bae, D. H. ; Lee, G. Y. ; Jung, W. S.	Key engineering materials v.306/308 no.1, pp.459 - 464, 2006, 1013-9826	응력 수치해석 및 쇼트피닝에 의한 잔류응력 분석. 쇼트피닝에 의해 피로 저항성이 향상되나 부식에 의해 피로수명 감소.	부식피로
The Influence of Residual Stresses by Shot Peening on Fatigue Strength of the Automobile's Coil Spring	Bae, D. H. ; Lee, G. Y. ; Jung, W. S. ; Park, S. C. ; Jung, W. W.	Key engineering materials v.297/300 no.1, pp.357 - 364	쇼트피닝에 의한 잔류응력 유한요소해석 및 부식피로 강도 조사. 실차내구시험에 기반한 부식피로 설계 기준 제시.	부식피로
Residual stresses in cold-coiled helical compression springs for automotive suspensions measured by neutron diffraction	Matejicek, J. ; Brand, P.C. ; Drews, A.R. ; Krause, A. ; Lowe-Ma, C.	Materials science & engineering. properties, microstructure and processing. A, Structural materials v.367 no.1/2, pp.306 - 311, 2004, 0921-5093	중성자 회절에 의해 공정 단계에 따른 잔류응력 측정. 코일 위치에 무관하게 uniaxial한 잔류응력 분포. 시료 절단 방식(electric discharge 또는 abrasive griding)의 영향 조사.	피로

Table 2.3 (Continued)

제목	저자	출처	주요 내용	파단기구
Failure analysis of a passenger car coil spring	Das, S.K. ; Mukhopadhyay, N.K. ; Kumar, B.R. ; Bhattacharya, D.K.	Engineering failure analysis v.14 no.1, pp.158 - 163, 2007, 1350-6307	SEM 및 광학현미경 관찰, 경도 측정, XRD, 화학분석을 통해 스프링 파단 분석	피로
Stress relief effect on fatigue and relaxation of compression springs	Del Llano Vizcaya, L. ; Rubio-Gonzalez, C. ; Mesmacque, G. ; Banderas-Hernandez, A.	Materials & design v.28 no.4, pp.1130 - 1134, 2007, 0261-3069	코일 내/외면 잔류응력 분석을 통해 최적의 열처리 조건 도출.	피로

Table 2.3 (Continued)

제목	저자	출처	주요 내용	파단기구
Microstructured surface layer induced by shot peening and its effect on fatigue strength	Mano, Hideo ; Kondo, Satoru ; Matsumuro, Akihito	Micro-NanoMechanics and Human Science, 2006 International Symposium on 2006 Nov., pp.1 - 4, 2006	300 ~ 6000 s 범위에서는 쇼트피닝 시간에 따른 잔류응력 분포와 거칠기에 차이가 없음. 쇼트피닝 시간에 따라 미세구조에 차이가 있음. 1000 s까지는 쇼트피닝 시간에 따라 피로강도 증가, 이후로는 변화 없음.	피로
온간 쇼트피닝 가공이 현가장치용 코일스프링의 피로강도에 미치는 영향에 관한 연구	김기전	석사학위논문, 서울산업대학교 (2002)	100~300 °C에서 온간 쇼트피닝 실시. 200 °C에서 압축잔류응력 최대, 피로한도 23.8% 증가, 피로수명 160% 증가.	피로
냉간 코일스프링의 내측 압축잔류응력 개선 및 내구수명 향상을 위한 열처리방법	대원강업주식회사	출원번호 10-2013-0127481, 공개번호 10-2015-0048273	냉간 성형된 코일스프링을 압축 상태에서 템퍼링 후 공냉 함으로써 내측 압축잔류응력 개선 및 내구수명 향상	피로

Table 2.3 (Continued)

제목	저자	출처	주요 내용	파단기구
코일스프링의 표면처리방법	대원강업주식회사	출원번호 10-2011-0116842, 공개번호 10-2013-0051604	뜨임 공정 후 쇼트피닝공정 진입 시 표면온도를 높게 하고 온간상태 및 압축 상태를 순차적으로 수행하는 다단 쇼트피닝을 수행함으로써 압축잔류응력 분포 깊이를 증가시켜 내부식성 및 피로수명 향상	부식피로
압축 코일 스프링 및 그 제조 방법	니혼 하츠초 가부시키가이샤	출원번호 10-2015-7009184, 공개번호 : 10-2015-0054969	코일링 가공에 의한 인장잔류응력 해소, 표면 탄소 농화층 형성 및 압축잔류응력 부여	피로
차량 현가용 코일 스프링과 그 제조 방법	닛폰 하츠초 가부시키가이샤	출원번호 10-2010-7006561, 공개번호 10-2011-0021702	150~350 °C에서 2단계로 쇼트피닝하여 압축 잔류응력 부여	부식피로
스프링 제조방법	현대모비스 주식회사	출원번호 10-2014-0133138, 공개번호 : 10-2016-0039873	선재 성형, 풀림 가공, 핫셋팅, 온간 쇼트피닝, 스트레스 쇼트피닝 단계를 포함하는 스프링 제조 공정	피로



Table 2.4 Research papers on compressive residual stress and corrosion resistance

제목	저자	출처	주요 내용	압축 잔류응력 적용시
SAE 5155강에서 쇼트피닝이 부식과 피로균열특성에 미치는 영향	박경동, 신영진, 김동욱	한국마린엔지니어링 학회지,30(6), 731-739.	SAE 5155강을 쇼트피닝 하여 염수환경 및 산성환경에서의 침지실험 결과 기존재료보다 부식저항성 향상	부식저항성 향상
Influence of Grain Refinement and Residual Stress on Corrosion Behavior of AZ31 Magnesium Alloy Processed by ECAP in RPMI-1640 Medium.	T. Hosaka, et al.	Procedia Engineering 184 (2017): 432-441.	AZ31 알루미늄 합금을 쇼트피닝 하여 중성환경에서 침지실험 결과 기존재료보다 부식 저항성 향상	부식저항성 향상

Table 2.4 (Continued)

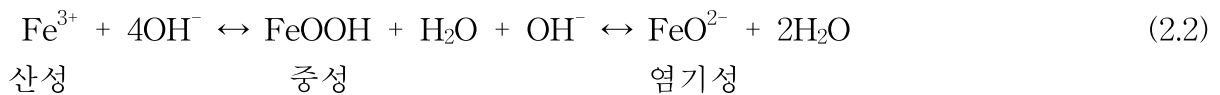
제목	저자	출처	주요 내용	압축 잔류응력 적용시
스프링강의 부식에 미치는 쇼트피닝의 영향	하경준, 박경동	한국해양공학회지, (2003) 17(3), 39-45.	SUP 9강과 50CrV4강의 쇼트피닝에 따른 동전위 분극실험 실시 → 기존 재료보다 부식저항성 향상	부식저항성 향상
Surface modifications induced in 316L steel by laser peening and shot-peening. Influence on pitting corrosion resistance.	Peyre, P., et al	Materials Science and Engineering : A 280.2 (2000) : 294-302.	AISI 316L의 염수환경에서 쇼트피닝/레이저피닝에 의한 영향을 알아보기 위해 정전위 분극실험 실시 → 기존대비 공식저항성 향상, 레이저 피닝에 의한 효과가 더 큼	부식저항성 향상

## 제 3 절 부식

### 1. 철의 부식[52-55]

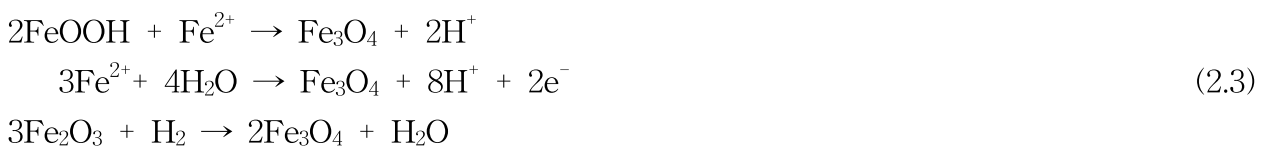
대기 중에서 금속 표면에 흡착된 수분에 의하여 부식이 진행된다. Fig. 2. 12는 철의 부식 기구를 나타낸 그림이다. 철은 철 이온( $Fe^{2+}$  또는  $Fe^{3+}$ )의 형태로 물속으로 용출되며, 이 이온이 흡착된 물이나 물 속에 존재하는  $H^+$ ,  $OH^-$  이온 또는 용존 산소와 반응하여 철 산화물 또는 수산화물 형태의 부식생성물을 형성한다.

부식 환경의 pH에 따라, 산성에서는  $Fe^{2+}$  또는  $Fe^{3+}$  이, 강 염기성에서는  $FeO^{2-}$  또는  $HFeO^{2-}$  이온이 수용액에 용출되어 활발히 부식이 일어난다[54]. 약한 산성, 중성, 염기성의 다양한 환경에서는 부식생성물로  $FeOOH$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$  등이 형성될 수 있는데,  $FeOOH$ 는 식 (2.2)에 나타낸 것과 같이 산성-중성에서는 철 이온과, 염기성에서는  $FeO^{2-}$ 와 균형을 이룬다[53].



$FeOOH$ 는  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  상의 각기 다른 결정 구조를 가질 수 있으며 부식 환경에 따라 주로 검출되는 상이 다르다.  $\alpha$ - $FeOOH$ 는 산성부터 염기성까지 넓은 pH범위에서 형성되며,  $\beta$ - $FeOOH$ 는 주로 산성이나 염소 이온이 존재하는 환경에서 검출된다.  $\gamma$ - $FeOOH$ 는 주로 중성 부식 환경에서 많이 형성되는 것으로 알려져 있다[55].

$Fe_3O_4$ 는 식 (2.3)과 같은 반응을 통해 형성되며, 주로 중성 환경에서 형성되고 온도가 높을수록 부식생성물 중에서 차지하는 비율이 높아진다[54].



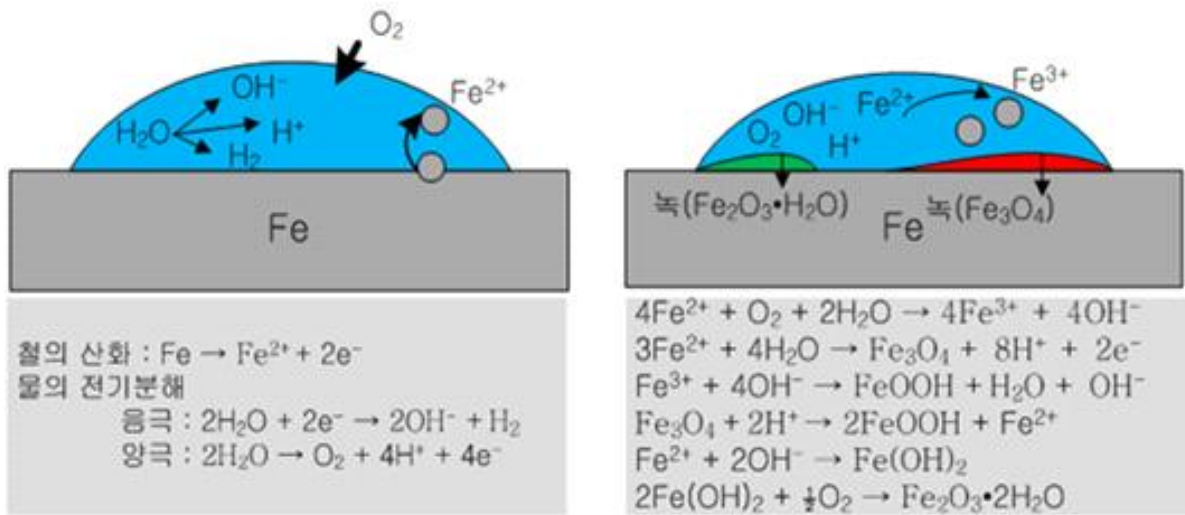


Fig. 2.12 Atmospheric corrosion mechanism of iron.

## 2. 도장 강판의 부식[56]

도장의 박리기구는 크게 음극박리와 기계적 박리 2가지로 나뉜다. Fig. 2.13은 유기 도장된 강판에서 음극박리와 기계적 박리에 의한 부식기구를 나타낸 그림이다.

### 1) 음극박리

현재까지 음극박리에 대한 주요 부식기구는 크게 두가지로 구분할 수 있다. 두가지를 구별하는 기준은 음극반응이 각각 도장과 물리적 손상으로 인한 전처리층이나 모재가 노출되었을 때 발생하는 경우로 나뉜다.

첫째, 도장 속으로 물, 산소 등이 침투해서 반응이 일어날 때 외부환경으로부터  $\text{Cl}^-$  이온의 침투는 없지만 식(2.5)에 의한 환원반응으로 인한 pH 증가가 고분자 구조를 약화시키게 된다. 여기서 발생된 전자는 음극반응을 가속화 시킨다.



습윤과 건조가 반복되는 환경에서 물에 의해 부풀려진 도장은 건조 상태에서 온전한 원상태로 회복이 어렵다. 이로 인해 밀착력이 감소된 부위는 2차적인 결함부로 존재하게 된다. 따라서, 부식환경과 반응하는 면적이 증가하게 된다.

둘째, 도장의 물리적 손상에 의해 물 또는 산소 등이 침투하는 경우가 있다. 이 때는 부식환경의  $\text{Cl}^-$  이온, 알칼리 이온 등의 침투가 용이하므로 부식은 가속화된다. 전처리층 전까지 물리적 손상이 가해졌을 경우와 전처리층까지 손상되어 모재가 노출된 경우로 나뉘어진다.

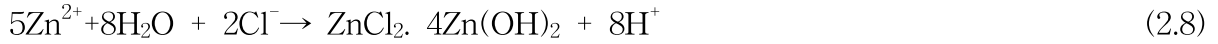
- 전처리층 전까지 물리적 손상이 가해졌을 경우 음극반응은 식 (2.5)와 동일하며 양극용해반응이 식 (2.7)처럼 전처리층에서 발생하는 경우이다.



식 (2.6)의 결과 형성된  $\text{Zn(OH)}_2$  는 불안정한 산화물이기 때문에 식 (2.7)을 통해  $\text{ZnO}$ 로 변화된다. 결국 식 (2.7)의 음극반응을 가속화 시켜 코팅열화는 촉진된다.

- 전처리층까지 손상되어 모재가 노출되었을 경우 직접 외부환경에 노출된 모재의

부식은 가속화되며 식 (2.8)에 의해  $\text{Cl}^-$  이온과 전처리층과의 반응으로  $\text{ZnCl}_2$ ,  $4\text{Zn}(\text{OH})_2$  가 형성되어 열화를 촉진시킨다. 이때 전처리층과 유기도장 사이에서 음극반응이 일어나게 되어 전처리층과 유기도장 사이의 밀착력이 감소함으로써 물, 산소 등의 침투면적을 높이게 된다. 양극반응은 모재와 노출된 전처리층에서 동시에 발생된다.



기공이나 핀홀 등의 도장 결함을 통해 모재가 부식될 경우, 부식생성물이 도장 결함부를 채우게 되고 부식생성물은 주위 산소, 물과 반응해서  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  를 형성한다. 이 경우 도장 결함을 중심으로 음극박리와 같은 효과가 나타나고 부풀림이 발생한다.

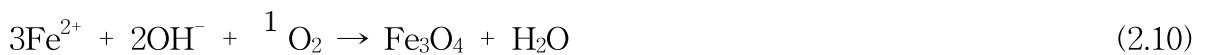
## 2) 기계적 박리

외부의 물리적 충격으로 인해 모재가 직접 부식환경에 노출되었을 때 양극 용해반응이 발생하고, 건조와 습윤의 반복과정으로 인해 부식생성물이 결함부와 도장 하부에 축적되어 부식생성물에 의한 부풀림이 발생된다. 이 때 유기도장에 응력을 가해지게 되어 도장이 점차 박리되는 기구이다.

내부층인  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  밑의 철의 용해로부터 식 (2.9)에 의해 반응이 진행된다.



위 식의 제1철 이온은 식 (2.10)과 같이  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  표면에 존재하는 산소와 반응하여  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  를 추가적으로 만든다.



이 때 식 (2.11)과 같은 음극반응이 발생한다.



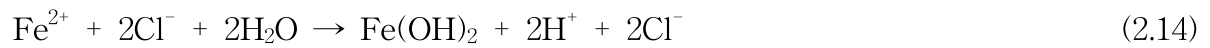
식 (2.11)의  $\text{FeOOH}$ 는 부식생성물의 외부층인  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  와 물이 반응하여 생성된다. 이 과정은 식 (2.12)에 나타내었다.



따라서 외부층이 FeOOH 산화물인 경우 틈이나 균열을 통해 산소 및 물이 침투하면 식 (2.13)처럼 반응하여 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 를 다시 산화시키게 된다.



산화물층의 하부와 모재 계면에서는 식 (2.14)와 같은 반응에 의한 pH 감소로 부식은 가속화된다.



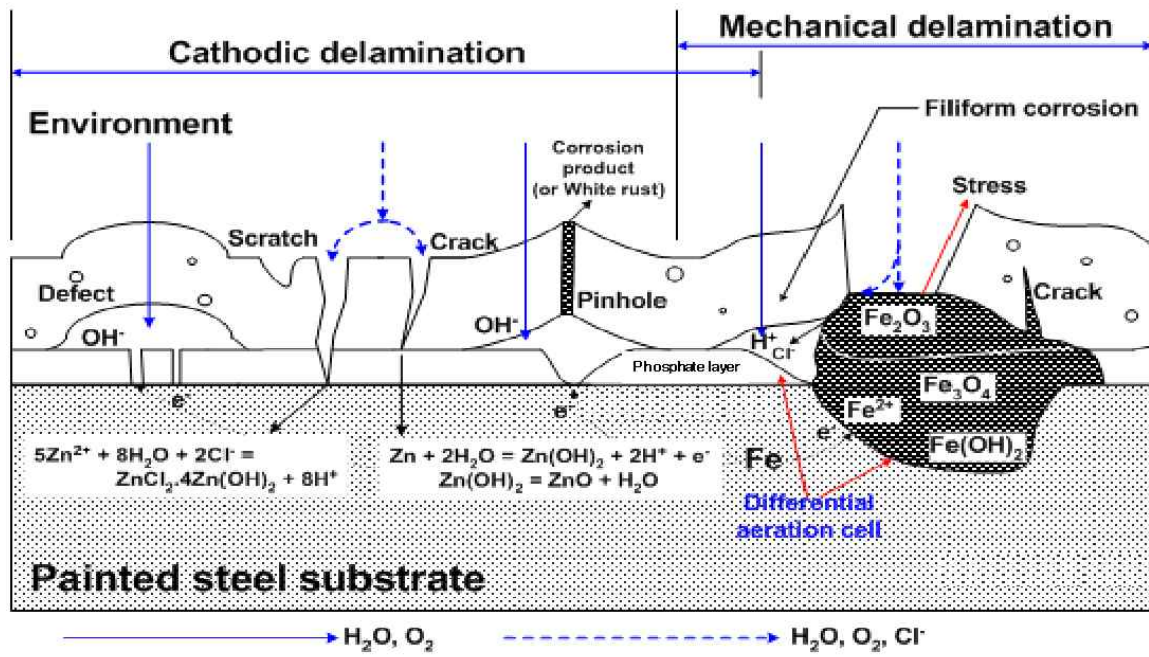


Fig.2.13 Corrosion mechanism of painted steel.



### 3. 부동태

공업적으로 사용되는 금속재료의 대부분(Fe, Cr, Ni, Ti, Zn, Al, Mg, W, Mo, Zr 등)은 열역학적인 관점에서 산화되려는 경향이 강하므로 순수한 금속 형태로 존재하기가 어렵다. 그럼에도 불구하고 금속 및 합금의 형태로 활용할 수 있는 것은 그 산화물이 표면에만 얇게 형성되어 벌크 금속재료의 기계적 특성에 영향을 끼치지 않으면서 내부의 금속을 산화로부터 보호하기 때문인데, 이 산화 피막을 부동태 피막(passive film)이라고 하고 이러한 현상을 부동태(passivity)라고 한다.

부동태 피막은 상온에서 대기와의 접촉만으로도 쉽게 형성되는데, 그 두께가 수 nm 정도로 매우 얇으며 주변 환경의 변화에 따라 변질되기도 쉽다. 이 때문에 부동태 피막의 구조나 조성을 정확히 분석하는 데에 어려움이 따른다. 박막 분석에 통상적으로 많이 이용되는 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)나 AES(Auger Electron Spectroscopy)와 같은 분석 기법들은 진공 내에서 수행되므로 대개 수분이 존재하는 환경에서 형성되는 부동태 피막의 특성을 있는 그대로 파악하거나 피막 형성 과정에서의 변화를 추적하는 등의 연구에는 활용하기가 어렵다.

이러한 한계점을 극복하기 위하여 도입된 in-situ 분석 기법으로 광전류 측정법(광전기화학적 분석법)과 Mott-Schottky 분석법이 있다[20, 57]. 이 기법들은 부동태 피막이 금속 산화물로 되어 있으며 결함이 많은 반도체의 성질을 띤다는 사실에 기초한 것이다. 부동태 피막 내에는 대개  $10^{20} \sim 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 의 농도로 점결함(point defect)이 존재하는 것으로 알려져 있다. 부동태 피막 내 산소 공공( $\text{V}_{\text{O}}^{2+}$ )의 농도가 높으면 부동태 피막이 n-type 반도체의 성질을 가지며, 금속 양이온 공공( $\text{V}_{\text{M}}^{x-}$ )의 농도가 높으면 p-type 반도체의 성질을 나타낸다 [20].

이 점결함들은 부동태 피막 내에 인가되는 전기장에 의하여 부동태 피막 내를 이동하며, 산소 공공은 금속/피막 계면에서 형성되어 피막/용액 계면에서 소멸되고 금속 공공은 피막/용액 계면에서 형성되어 금속/피막 계면에서 소멸된다. D. D. Macdonald[20]는 부동태에 대한 점결함 모델(Point Defect Model, PDM)을 제안하여 점결함의 생성과 소멸, 이동을 통해 부동태 피막의 성장과 파괴를 정량적으로 서술하였다. Fig. 2.14는 점결함 모델의 기초 반응식이다. 이를 기반으로 부동태 피막의 안정성 및 보호성을 조사하려는 연구들이 진행되고 있다.

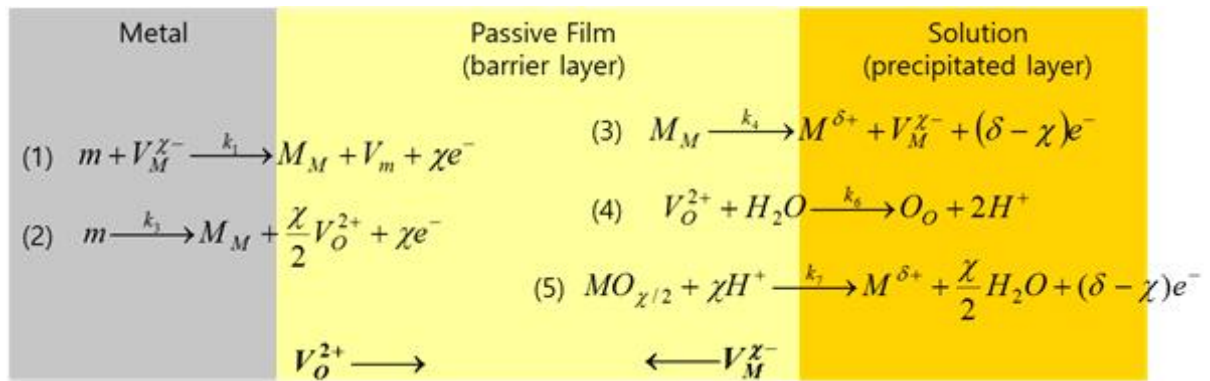


Fig. 2.14 The defect generation and annihilation reactions proposed by the Point Defect Model [20].

## 4. Mott-Schottky 분석법

부동태 피막에 대한 Mott-Schottky 분석은 부동태 피막으로 덮여 있는 금속 전극이 수용액에 접촉하였을 때 Fig. 2.15와 같이 피막 내에 형성되는 공간전하영역(Space Charge Layer)의 정전용량(capacitance)를 측정함으로써 부동태 피막 내의 도너(donor) 또는 억셉터(acceptor)의 농도와 평탄대전위(flat band potential)을 알아내는 데 주로 이용된다.

부동태 피막 내 공간전하영역의 정전용량(C)과 인가 전위(E) 사이에는 다음의 Mott-Schottky 관계식이 성립하며, 부동태 피막의 정전용량을 인가전위에 따라 측정한 결과를 식 (2.15)에 따라 Fig. 2.16과 같은 Mott-Schottky 도로 나타낼 수 있다.

식 (2.9)의 각각의 의미를 Table 2.5에 나타내었다.

$$\text{n-type 반도체인 경우, } \frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0} \left( E - E_{FB} - \frac{KT}{e} \right) \quad (2.15)$$

$$\text{p-type 반도체인 경우, } \frac{1}{C^2} = -\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 N_A} \left( E - E_{FB} + \frac{KT}{e} \right)$$

Table 2.5 Meaning of symbols in the Mott-Schottky relationship.

기호	의미
$\epsilon$	물체의 유전율
$\epsilon_0$	진공의 유전율
$e$	전자의 전하량
$k$	Boltzmann 상수
$T$	절대온도
$N_D$	도너농도(산소공공농도)
$N_A$	억셉터 농도(금속공공농도)
$E_{FB}$	평탄대전위

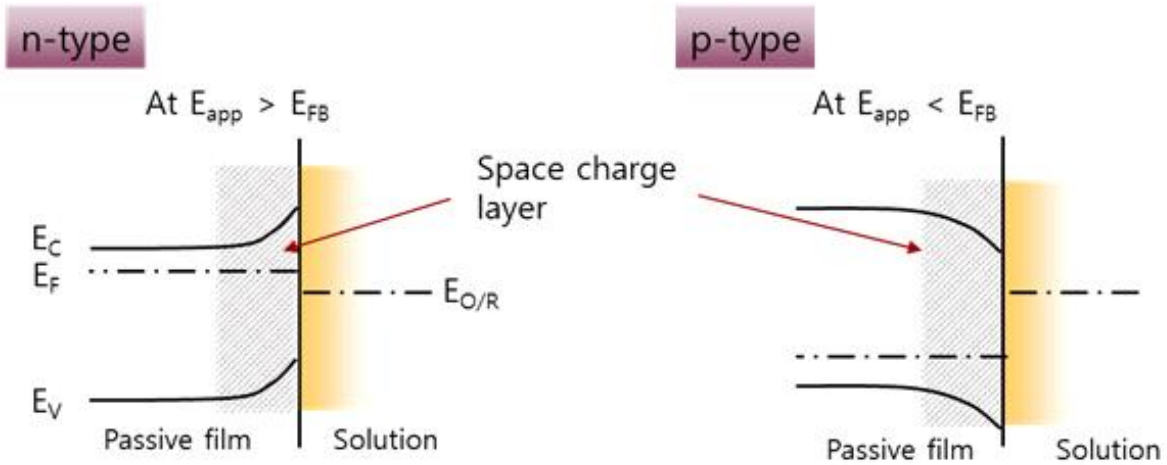


Fig. 2.15 The energy band diagrams of the n-type and p-type semiconductor electrode in contact with the solution.

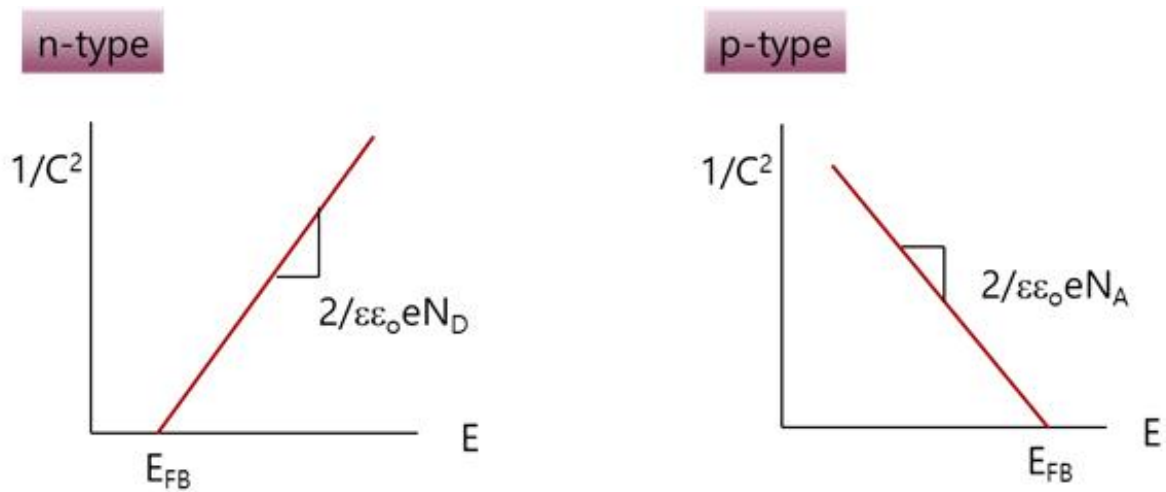


Fig. 2.16 The Mott-Schottky plots of the n-type and p-type semiconductor electrode.

## 5. 철강의 부동태 거동과 Mott-Schottky 분석

열역학적인 고찰에 따르면, Fig. 2.17과 같이 철은 중성, 염기성 용액에서  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  등으로 이루어진 부동태 피막을 형성할 수 있으며 약산성 환경에서도 인가 전위에 따라 부동태화가 가능하다. 여러 연구에서 철강의 부동태 피막은 주로  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  로 이루어진 것으로 보고된다[52-55].

Fig. 2.18, Fig. 2.19는 중성 수용액에서 형성시킨 순수한 철 및 탄소강의 부동태 피막에 대한 Mott-Schottky 도이다. 약  $-0.3 \text{ V}_{\text{SCE}}$  이상에서 양의 기울기를 나타내었으며, 이로부터 철이나 탄소강의 부동태 피막이 n-type 반도체의 특성을 갖는다는 것을 알 수 있다. 이론적인 경우와는 달리 부동태 피막의 Mott-Schottky 도는 전체적으로 완벽한 직선을 나타내지는 않으나, 대략 직선으로 볼 수 있는 구간을 외삽하여 도너 농도 및 평탄대전위를 구할 수 있다. 평탄대전위는 부동태 피막 형성 전위에 무관하게  $-0.3 \text{ V}_{\text{SCE}}$  내외이며, 도너의 농도는  $10^{20} \sim 20^{21} \text{ cm}^{-3}$  범위로 피막 형성 전위가 높을수록 낮다[58, 59].

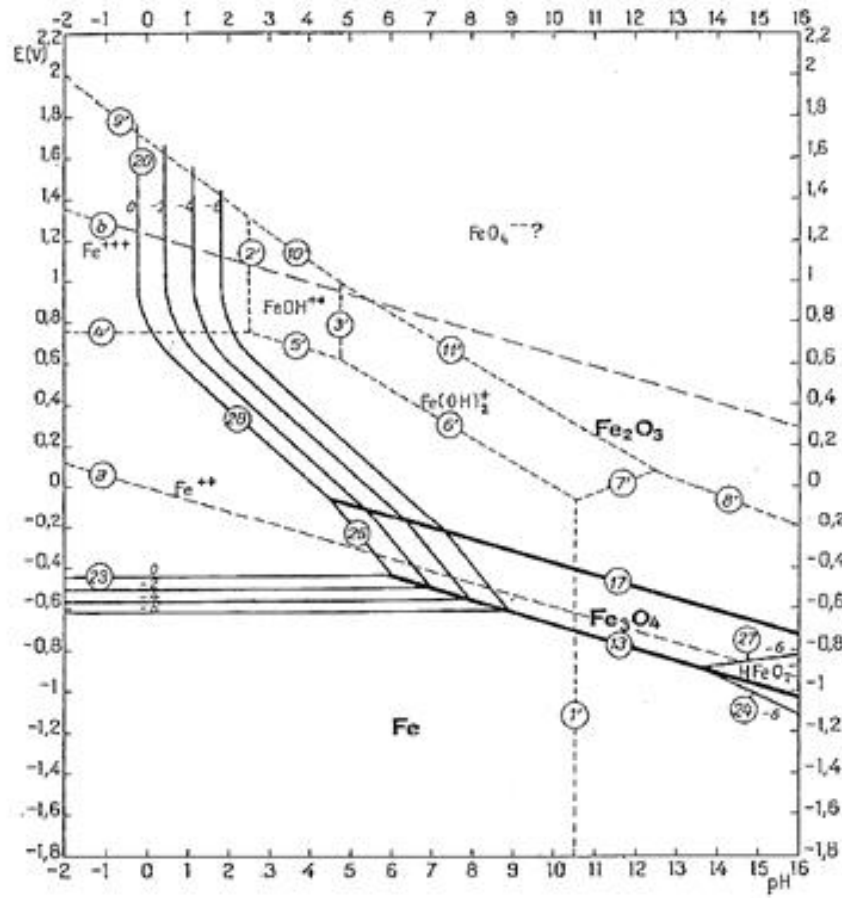


Fig. 2.17 Pourbaix diagram of iron : passive film of oxide [54].

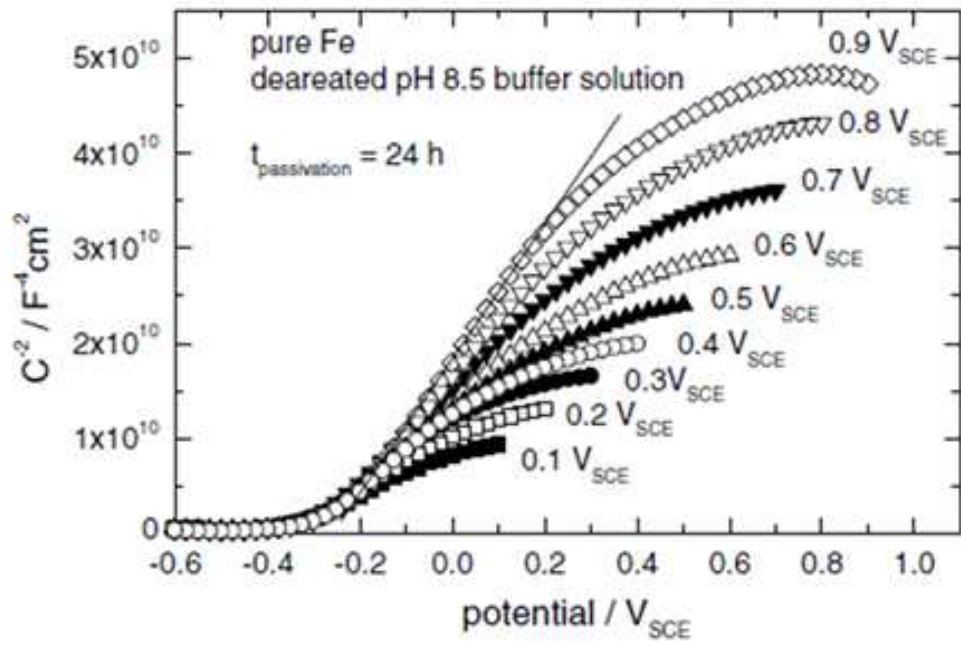


Fig. 2.18 Mott-Schottky analysis of pure Fe for 0.1 to 0.8  $V_{\text{SCE}}$  in pH 8.5 buffer solution [58].

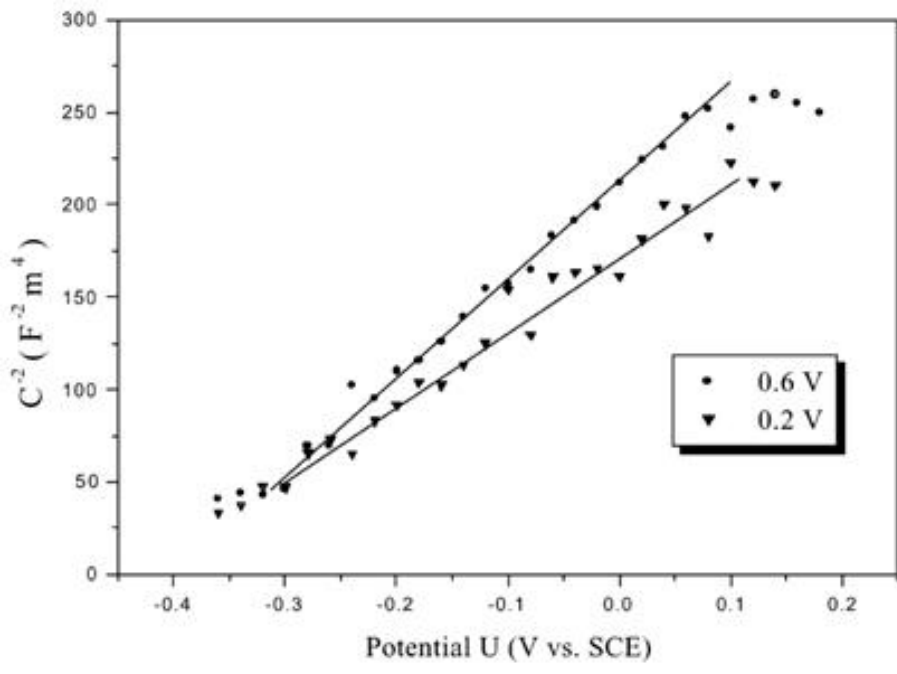


Fig. 2.19 Mott-Schottky analysis of carbon steel(A516-70) for 0.6  $V_{\text{SCE}}$  or 0.5  $V_{\text{SCE}}$  in pH 8.5 buffer solution [59].



## 6. Mott-Schottky 분석에 의한 부동태 피막의 안정성 관련 연구

Mott-Schottky 분석에 의한 부동태 피막 특성 분석은 주로 스테인리스강이나 Ni계 합금과 같이 매우 안정한 부동태 거동을 보이는 재료의 부식 특성 연구에 활용되고 있으며, 소수의 연구자들이 탄소강에 적용한 연구 사례도 찾아볼 수 있다. 대개는 산성이나 중성의 수용액 내에서 실험을 하여 합금의 조성이나 금속학적 특성(상 분율, 결정립 크기 등), 부동태 피막 형성 조건(피막 형성 전위, 온도, pH, 용액의 조성,  $Cl^-$  이온 농도 등)이 부동태 피막 내의 결함 농도에 미치는 영향을 조사하였으며, 그 결과를 연구의 목적에 따라 다양한 방법으로 평가한 부식 저항성과 연관지어 해석하였다[60-87].

균일부식 저항성에 관한 연구가 국부부식(공식)에 관한 연구보다 훨씬 많은데, 이는 Mott-Schottky 분석법을 수행하기 위해서는 전위에 따른 캐패시턴스 데이터를 얻기 위하여 수백 mV 구간(철 기지 합금의 경우 대개 0.5 ~ 1  $V_{SCE}$  내외) 내에서 부동태 피막이 안정적으로 유지되어야 한다는 사실과 연관이 있는 것으로 생각된다. 공식이 발생할 수 있는 환경인 경우에는 공식 전위 이하에서만 데이터를 얻을 수 있으므로 Mott-Schottky 분석에 필요한 직선 구간을 확보하기가 어렵기 때문이다. 탄소강 등 부식 저항성이 낮은 재료에 대한 연구가 드문 이유도 이와 같을 것이다.

균일부식 저항성의 평가 방법으로는 동전위 또는 정전위 분극 시험이나 전기화학 임피던스 시험법이 많이 사용되었으며, 드물게 전기화학 노이즈 분석법을 사용하기도 하였다[60]. 캐비테이션 부식에 대한 저항성과 부동태 피막의 결함 농도를 연관지어 보고한 경우도 있다. 부식 저항성을 명확히 평가하지는 않았지만 일반적으로 알려져 있는 경향성(스테인리스강이나 Ni기지 합금에서 Cr함량이 높으면 부식 저항성이 높음 등)에 비추어 부식 저항성을 간접적으로 추론할 수 있는 연구 논문도 있다[60-76, 82-84].

균일부식 저항성과 부동태 피막 내 결함 농도의 연관성에 관한 연구들을 살펴보면, 대개가 결함농도가 높을수록 부동태 전류밀도가 높고, 부식속도가 높고, 임계양극전류 밀도가 높고, 피막 저항 또는 전하전달 저항이 낮아 부식 저항성이 낮다는 보고를 하고 있다[60-81]. 공식 측면에서는 결함 농도가 높을수록 공식전위가 낮거나 공식 발생 속도가 빠르고 노이즈 저항이 낮아 공식의 발생 및 전파에 대한 취약성이 높은 것으로 보고되었다[82-87]. 이러한 경향성은 부동태 피막의 반도체 type(n형 또는 p형), 부식 환경의 pH, 합금이나 금속의 종류, 실험 방법 등과 무관한 것으로 보인다.

그러나 일부 연구논문에서는 오히려 결함 농도가 높을수록 부식저항성이 높거나 결함 농도와 부식 저항성이 무관한 것으로 나타났다[61-67, 84-86]. 이 연구 사례들이 재료나 연구 방식 등에 특이한 점이 있는 것은 아니며, 따라서 일반적인 경향성을 따르지 않는 원인을 파악하기는 어렵다. E. Oguizie 등[61]의 연구에서는 합금 내 Cu의 양이 증가함에 따라 부식저항성은 향상되었으나 도너와 억셉터의 농도는 모두 증가하기도 하였다. 다른 연구에서는 순수한 Ni에서는 피막 형성 전위를 상승시켰을 때 부동태 전류밀도는 증가하였지만 억셉터 농도는 감소하는 결과도 보고되었다[62]. 균일부식 및



공식과 관련하여 이러한 사례들이 여럿 발견되었으며, 따라서 부동태 피막 내 결함의 농도가 부식 저항성을 항상 향상 또는 저하시킨다고 생각할 수는 없다.

여러 논문들로부터 실험 데이터로부터 결함 농도와 부식 저항성이 연관성을 가지는 경향성은 나타나나, 어떠한 기구를 통해 그러한 결과가 나타나는지에 대한 이론적 고찰은 충분히 이루어지지 않고 있다. 몇몇 연구자들이 점결함 모델을 사용하여 설명하려는 시도를 하였으나 깊이 있는 설명을 하고 있는 논문은 매우 드물다. 결함 농도가 높을수록 부식저항성이 낮은 것으로 나타나는 예외적인 경우를 이해하기가 어려운 것도 결함 농도와 부식 저항성 사이의 관계에 대한 면밀한 이론적 검토 없이 막연하게 결함 농도가 높으면 부동태 피막의 보호성이 낮을 것이라고 추정하기 때문이기도 하다.

Jinlong 등[68]은 321 스테인리스강의 결정립을 나노화하면 도너의 농도는 낮아지며 부식저항성은 향상된다고 보고하였다. 이들은 나노 결정립을 가진 합금에서는 크롬의 확산 경로가 많아 부동태 피막의 내층에 크롬 산화물이 증가하며 이것이 부식 저항성에 긍정적인 영향을 끼친다고 주장하였다. 따라서 이 연구에서는 결함 농도의 감소가 부식 저항성을 직접적으로 향상시켰다고 보기는 어렵다.

Fe-Mn 합금과 Fe-Cr-Mn 합금을 비교하여 연구한 사례[64]를 참조하자면, Fe-Mn 합금에서는 합금 내 Mn의 함량이 증가할수록 도너 농도가 증가하였으며 부동태 전류 밀도는 감소하였다. 반면에 Fe-Cr-Mn 합금에서는 Mn의 함량이 증가함에 따라 도너 농도는 거의 변하지 않았으나 부식 저항성은 저하되었다. 이 연구의 결과는 부동태 합금의 부식 저항성이 결함 농도 이외의 인자에 의해 더 크게 좌우될 수도 있으며, 합금의 조성이 부동태 피막의 결함 농도를 결정하는 요소가 아닐 수 있음을 시사한다. 특히 Cr과 같이 우선적으로 산화 피막을 형성하며 부식 저항성을 크게 향상시키는 원소가 있을 경우에는 다른 부수적인 원소의 역할이 거의 나타나지 않을 수도 있을 것이다.

B. Liu 등[65]은 수압에 따른 부동태 피막 내 결함 농도와 결함의 확산계수를 측정하는 논문에서 수압이 증가함에 따라 부식저항성은 높아지고 역셉터농도는 낮아졌으며 결함의 확산계수는 증가하였다고 보고하였다. 이 연구는 결함의 농도 자체보다도 결함의 확산계수가 부식 저항성에 더 직접적인 영향을 끼칠 가능성을 보여준다. 그러나 부동태 피막 내 결함의 확산계수를 측정하는 연구는 다수의 실험이 필요하며 여러 가지 가정을 하여 복잡하게 해석하는 과정이 필요하므로 흔히 수행되지는 않는다.

Ahn 등[66]은 n-type 반도체인 철의 부동태 피막과 p-type 반도체인 니켈의 부동태 피막의 특성을 Mott-Schottky 분석과 임피던스 분광법을 포함하는 전기화학적 분석법을 통해 조사하고 그로부터 부동태 피막의 파괴에 미치는 염소 이온( $Cl^-$ )의 영향을 규명하였다. 점결함 모델에 기반한 설명에 따르면, 부동태 피막 위 염소 이온의 흡착이 금속 양이온 공공의 생성을 촉진시키며, 공공의 농도가 높아짐으로 인해 피막이 부분적으로 파괴되어 결과적으로 Fig. 2.20과 같이 공식(pitting corrosion)이 발생한다.

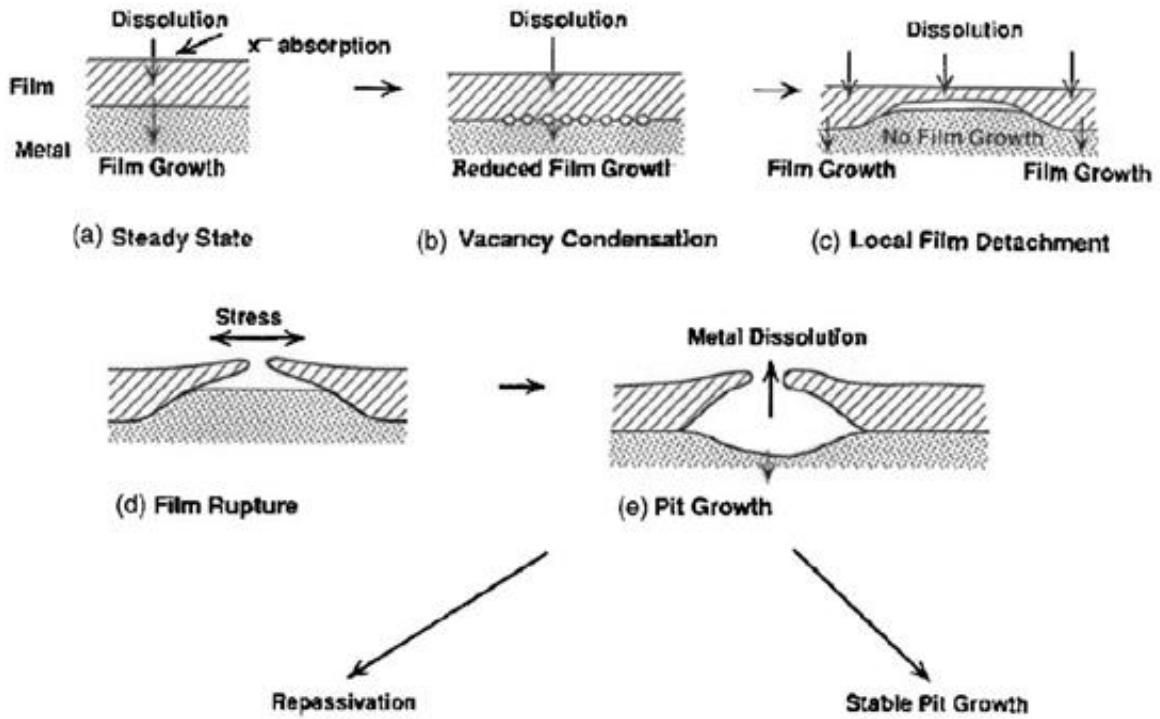


Fig. 2.20 Pitting corrosion process according to point defect model [66].

Park 등[69]은 Ni의 부동태 피막에 대한 연구로부터 수용액의 온도가 증가함에 따라 부식 속도가 증가하는 기구를 규명하였다. 이 연구에서도 역시 Mott-Schottky 분석과 임피던스 분광 분석의 결과를 점결함 모델에 따라 해석함으로써 온도에 따른 부동태 피막의 안정성 변화를 설명하였다. 수용액의 온도가 증가하면 금속 공공의 생성 속도는 증가하지만 소멸 속도는 감소하고, 따라서 피막 내 금속 공공의 농도가 증가하게 되고 공공의 축적에 의하여 피막의 파괴가 일어나기 쉽게 된다. (Fig. 2.21)

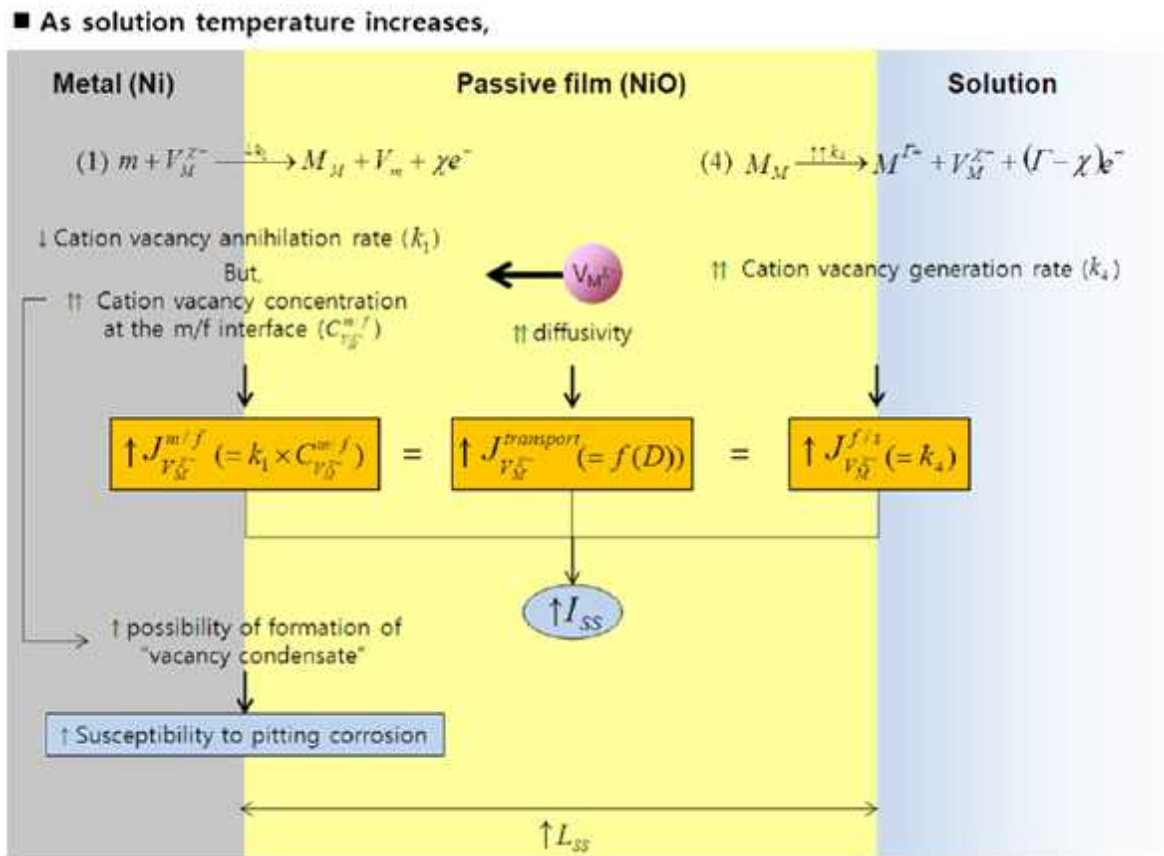


Fig. 2.21 Effect of temperature on the corrosion behavior of Ni [69].

Jang 등[70]은 Alloy 690의 부동태 피막에 대한 연구로부터 부동태 피막 내 Cr의 농도가 높을수록 점결함의 농도가 낮다는 사실을 발견하였다. 같은 합금이라도 부동태 피막을 형성시키는 환경 조건(온도, 전위, 시간, 전해질 조성, pH 등)에 따라 부동태 피막의 구조와 조성에 차이가 있으며, 이에 따라 피막 내 결함의 농도에도 차이가 있다. 스테인리스강이나 니켈 기지 합금에서는 합금 내 Cr의 농도가 높을수록 부식 저항성이 높은 것으로 알려져 있으며, 이 연구는 Cr이 결함 농도가 낮은 부동태 피막을 형성하는 데 기여함으로써 부식 저항성을 향상시킬 수도 있다는 가능성을 시사한다. (Fig. 2.22)

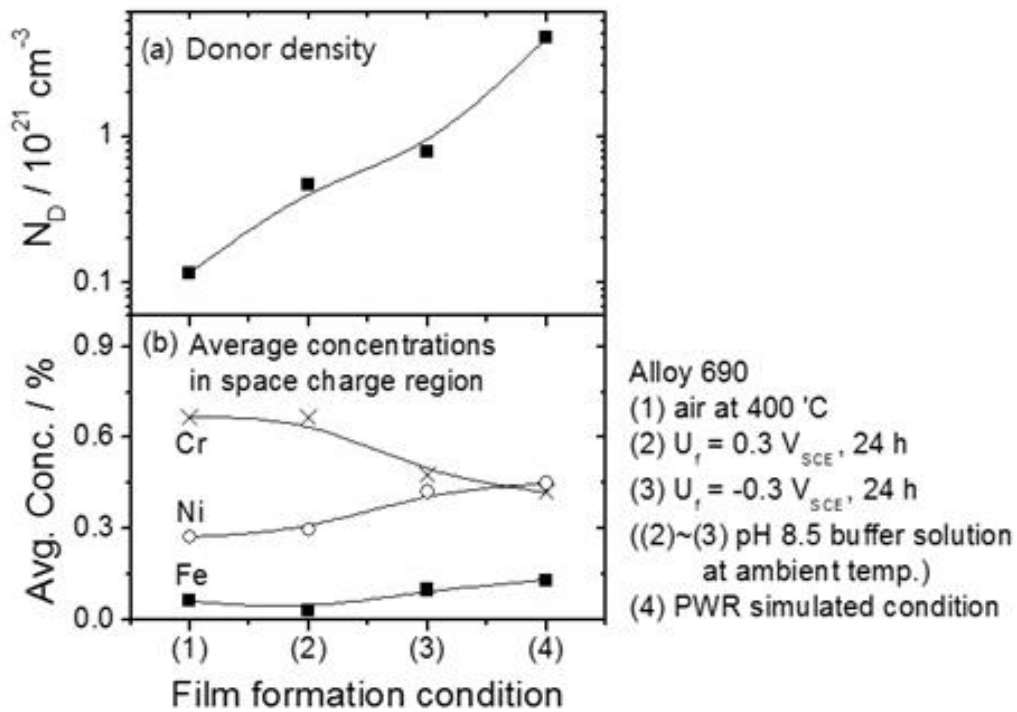


Fig. 2. 22. Effect of passive film formation conditions on (a) donor concentration and (b) concentration of element in space charge layer [70].

그러나 또다른 연구[67]에서는 Cr함량과 결함 농도 간에 분명한 연관성을 찾기 어렵다는 결론이 도출되기도 하였다. 이 연구에서는 합금원소 Cr이나 Mo의 농도가 높은 합금의 부동태 피막 내에서 Cr농도가 더 높게 나타남에도 불구하고 이에 따라 도너 및 억셉터의 농도가 별 차이가 없거나 혹은 더 높게 측정되는 결과를 얻었다. Ni-Cr-Mo 합금에서는 Cr이나 Mo의 함량이 높을수록 부식 저항성이 높다. 따라서, 합금의 조성과 피막 내 결함 농도, 부식 저항성 간에 직접적인 관계가 있다고 보기는 어렵다. (Fig. 2.23)

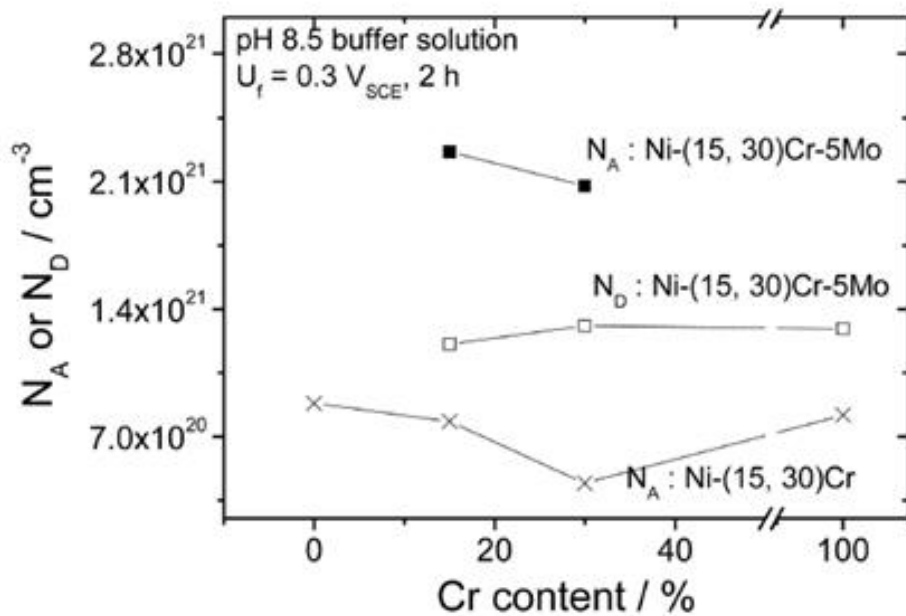


Fig. 2.23 Effect of Cr Content on the Concentration of Donor or Acceptor in Passive film of Ni- (15,30) Cr-5Mo Alloy in pH 8.5 Buffer Solution [67].

Mott-Schottky 분석에 의한 산화물의 반도체적 특성과 부식 저항성의 연관성을 언급하고 있는 연구 논문을 조사하여 Table 2.6에 요약하였다.

Table 2.6 Papers on Mott-Schottky analysis of the relationship between corrosion resistance and the semiconducting properties of passive film

(SS : Stainless Steel,  $i_p$  : passive current density,  $i_{corr}$  : corrosion rate,  $i_c$  : critical current density,  $E_{pit}$  : pitting potential, ENA : Electrochemical Noise Analysis, EIS : Electrochemical Impedance Spectroscopy,  $R_{film}$  : resistance of passive film,  $R_{ct}$  : charge transfer resistance,  $N_d$  : donor density,  $N_a$  : acceptor density, SCL : space charge layer)

재료	반도체 type	pH	부식 유형	결함농도 증가시		부식거동 측정방법	비고	출처
				부식 거동	부식저항 성 변화			
Fe	n	중성	공식	(무관)	(무관)	정전위 분극	$Cl^-$ 증가 → 결함농도 불변 & 준안정공식 증가	S. Ahn et al., J. Electrochem. Soc. 152 (2005) B482-B490
316L, 316LN	n	중성	공식	$E_{pit}$ 감소	저하	동전위 분극	합금 내 N 증가 → $N_d$ 감소	J.-B. Lee et al., Materials Chemistry and Physics 122 (2010) 194-199.
316LN SS	n	중성	공식	$E_{pit}$ 감소	저하	동전위 분극	질소 함량 증가 → $N_d$ & $N_a$ 감소, 피막 내 $NH_4^+$ 검출, $E_{pit}$ 증가, $i_p$ 감소	S. Ningshen et al., Corrosion Science 49 (2007) 481-496.
316LN SS	p	중성	공식	$E_{pit}$ 감소	저하	동전위 분극	질소 함량 증가 → $N_d$ & $N_a$ 감소, 피막 내 $NH_4^+$ 검출, $E_{pit}$ 증가, $i_p$ 감소	S. Ningshen et al., Corrosion Science 49 (2007) 481-496.
Ni	p	중성	공식	준안정공식 증가	저하	정전위 분극	용액 내 $Cl^-$ 농도 증가 → 부동태 전류밀도 증가	S. Ahn et al., J. Electrochem. Soc. 152 (2005) B482-B490

Table 2.6 (Continued)

재료	반도체 type	pH	부식 유형	결함농도 증가시		부식거동 측정방법	비고	출처
				부식 거동	부식저항성 변화			
탄소강	n	중성	공식	pit initiation rate 증가, 노이즈 저항 감소	저하	ENA	bicarbonate 용액보다 chromate 용액에서 SCL 두께 큼, $N_d$ 큼	Y. F. Cheng et al., Applied Surface Science 167 (2000) 113-121.
304 SS	n	중성	공식	(없음)	저하 (예상)	(없음)	광휘소둔에 비하여 일반 어닐링 시, 용액 내 $Cl^-$ 증가 $\rightarrow N_d$ 증가	J. Amri et al., Corrosion Science 50 (2008) 431-435.
Alloy 690	n	중성 (air, PWR 조건 포함)	균일 부식	(없음)	저하 (예상)	(없음)	피막 내 Cr 함량 감소 $\rightarrow N_d$ 증가	H. Jang et al., Corrs. Sci. Tech. 5 (2006) 141-148

Table 2.6 (Continued)

재료	반도체 type	pH	부식 유형	결함농도 증가시		부식거동 측정방법	비고	출처
				부식 거동	부식저항성 변화			
Ni	p	산성 , 중성 , 염기성	균일 부식	(없음)	저하 (예상)	(없음)	피막 형성 전위 증가, 피막 형성 시간 증가, 피막 형성 온도 저하, pH 증가, 염소 이온 또는 황산이온 농도 감소 → $N_a$ 감소	D. Li et al., Chin. J. Chem. 29 (2011) 243-253.
304 SS	n	산성 , 중성	균일 부식	$i_p, i_{corr}$ 증가	저하	동전위 분극	$\alpha'$ 분율 증가 → $N_d$ 증가	Lv. Jinlong et al., Materials Science and Engineering C34 (2014) 484-490.
304 SS	p	산성 , 중성	균일 부식	$i_p, i_{corr}$ 증가	저하	동전위 분극	$\alpha'$ 분율 증가 → $N_a$ 증가	Lv. Jinlong et al., Materials Science and Engineering C34 (2014) 484-490.
304 SS	n	중성	균일 부식	노이즈 저항 감소	저하	ENA	$H^+$ charge 시간 증가 → $N_a$ 감소, $N_d$ 증가	M. Z. Yang et al., Thin Solid Films 354 (1999) 142-147.



Table 2.6 (Continued)

재료	반도체 type	pH	부식 유형	결합농도 증가시		부식거동 측정방법	비고	출처
				부식 거동	부식저항성 변화			
304 SS	p	중성	균일 부식	노이즈 저항 감소	저하	ENA	H <sup>+</sup> charge 시간 증가 → N <sub>a</sub> 감소, N <sub>d</sub> 증가	M. Z. Yang et al., Thein Solid Films 354 (1999) 142-147.
316 SS	n	중성	균일 부식	R <sub>film</sub> 감소, i <sub>p</sub> 증가	저하	동전위 분극, EIS	침지 시간 증가 → 피막 저항 증가 sulfide 침가 → 피막 저항 감소, i <sub>p</sub> 증가, N <sub>a</sub> 증가, N <sub>d</sub> 증가	H.-H. Ge et al., Applied Surface Science 211 (2003) 321-334.
316 SS	n	중성, 염기성	균일 부식	i <sub>p</sub> 증가	저하	동전위 분극	pH 증가 → 피막 내 Fe <sup>2+</sup> / Fe <sup>3+</sup> 비율 증가, Cr 산화물 증가, Ni 산화물 감소, N <sub>d</sub> 증가, N <sub>a</sub> 증가	L. Freire et al., Electrochimica Acta 55 (2010) 6175-6181.
316 SS	p	중성	균일 부식	R <sub>film</sub> 감소, i <sub>p</sub> 증가	저하	동전위 분극, EIS	침지 시간 증가 → 피막 저항 증가 sulfide 침가 → 피막 저항 감소, i <sub>p</sub> 증가, N <sub>a</sub> 증가, N <sub>d</sub> 증가	H.-H. Ge et al., Applied Surface Science 211 (2003) 321-334.

Table 2.6 (Continued)

재료	반도체 type	pH	부식 유형	결함농도 증가시		부식거동 측정방법	비고	출처
				부식 거동	부식저항성 변화			
316 SS	p	중성, 염기성	균일 부식	$i_p$ 증가	저하	동전위 분극	pH 증가 → 피막 내 $Fe^{2+} / Fe^{3+}$ 비율 증가, Cr 산화물 증가, Ni 산화물 감소, $N_d$ 증가, $N_a$ 증가	L. Freire et al., Electrochimica Acta 55 (2010) 6175-6181.
316L, 316LN	n	산성	균일 부식	$i_p$ 감소	저하	동전위 분극	합금 내 N 증가 → $N_d$ 감소	J.-B. Lee et al., Materials Chemistry and Physics 122 (2010) 194-199.
316LN SS	n	중성	균일 부식	$i_p$ 증가	저하	동전위 분극	질소 함량 증가 → $N_d$ & $N_a$ 감소, 피막 내 $NH_4^+$ 검출, $E_{pit}$ 증가, $i_p$ 감소	S. Ningshen et al., Corrosion Science 49 (2007) 481-496.
316LN SS	p	중성	균일 부식	$i_p$ 증가	저하	동전위 분극	질소 함량 증가 → $N_d$ & $N_a$ 감소, 피막 내 $NH_4^+$ 검출, $E_{pit}$ 증가, $i_p$ 감소	S. Ningshen et al., Corrosion Science 49 (2007) 481-496.
321 SS	n	산성	균일 부식	$i_p$ 증가	저하	동전위 분극	결정립 나노화 → $N_a$ 감소, $i_{corr}$ 증가	Lv. Jinlong et al., Applied Surface Science 280 (2013) 124-131.

Table 2.6 (Continued)

재료	반도체 type	pH	부식 유형	결함농도 증가시		부식거동 측정방법	비고	출처
				부식 거동	부식저항성 변화			
430 SS	n	염기성	균일 부식	$i_p$ 증가	저하	동전위 분극	결정립 크기 감소 → $N_d$ 증가	A. Fattah-alhosseini et al., Applied Surface Science 360 (2016) 921-928.
dual phase carbon steel	n	중성	균일 부식	$i_p$ 감소, $R_{ct}$ 증가	저하	동전위 분극	페라이트 분율 증가 → $N_d$ 감소	Y. Kei et al., Journal of The Electrochemical Society 162 (2015) C322-C326.
Fe-Cr-Ni-Mo	n	중성	균일 부식	$i_p$ & $i_c$ 증가	저하	동전위 분극	합금 내 Mo 함량 증가 → $i_p$ 증가, $i_c$ 증가	H. Jang et al., J. Electroanal. Chem. 590 (2006) 120-125
HNS	n	중성 (생체모사)	균일 부식	전류 증가	저하	순환분극	합금 내 N 증가 → $N_d$ 감소	P. Wang et al., Materials Science and Engineering C 32 (2012) 510-516.
lean duplex SS	n	산성	균일 부식	$i_{corr}$ 증가	저하	동전위 분극	마찰교반용접 속도 증가 → 결정립 크기 감소, $N_d$ 감소, $i_{corr}$ 감소	H. Sarlak et al., Materials and Design 66 (2015) 209-216.

Table 2.6 (Continued)

재료	반도체 type	pH	부식 유형	결함농도 증가시		부식거동 측정방법	비고	출처
				부식 거동	부식저항성 변화			
Ni	p	중성	균일 부식	$i_p$ 증가	저하	정전위 분극	온도 증가 $\rightarrow i_p$ 증가	K. Park et al., Electrochim. Acta (2011) 1662-1669
Ni-Cr	p	산성	균일 부식	$i_p, i_c$ 증가	저하	동전위 분극	합금 내 Cr 증가 $\rightarrow i_p$ 감소, pH 증가 $\rightarrow$ 피막 내 Cr 감소	H. Jang et al., ECS Trans. 3 (2007) 1-11
Ni-Cr-Mo	p	중성	균일 부식	$i_p$ 증가	저하	동전위 분극	합금 내 Cr 증가 $\rightarrow N_d$ 소폭 증가 또는 불변	H. Jang et al., J. Kor. Electrochem. Soc. 12 (2009) 258-262
X70	n	중성	균일 부식	$i_{corr}$ 증가, $R_{ct}$ 감소	저하	동전위 분극	응력 증가 $\rightarrow$ 부식저항성 감소, $R_{ct}$ 감소, $N_d$ 증가, SCL 두께 감소 HAZ, weld, base순으로 $R_{ct}$ 작음, 전류 큼, $N_d$ 큼, SCL 얇음	G. A. Zhang et al., Electrochimica Acta 55 (2009) 316-324.

Table 2.6 (Continued)

재료	반도체 type	pH	부식 유형	결함농도 증가시		부식거동 측정방법	비고	출처
				부식 거동	부식저항성 변화			
304 SS	n	중성	균일 부식	(데이터 없음)			광휘소둔에 비하여 일반 어닐링시, 용액 pH 증가 → $N_d$ 증가	J. Amri et al., Corrosion Science 50 (2008) 431-435.
304 SS	p	중성	균일 부식	(데이터 없음)			광휘소둔에 비하여 일반 어닐링시, 용액 pH 증가 → $N_d$ 증가	J. Amri et al., Corrosion Science 50 (2008) 431-435.
304, 430, 410 SS	n	산성	균일 부식	$i_p$ 감소, $i_c$ 감소, $R_p$ 증가	향상	동전위 분극	Cu 첨가 → $i_p$ 감소, $i_c$ 감소, $R_p$ 증가, $N_d$ 증가, $N_a$ 증가	E. E. Oguzie et al., Electrochimica Acta 55 (2010) 5028-5035.
304, 430, 410 SS	p	산성	균일 부식	$i_p$ 감소, $i_c$ 감소, $R_p$ 증가	향상	동전위 분극	Cu 첨가 → $i_p$ 감소, $i_c$ 감소, $R_p$ 증가, $N_d$ 증가, $N_a$ 증가	E. E. Oguzie et al., Electrochimica Acta 55 (2010) 5028-5035.
Fe-Cr-Mn	n	중성	균일 부식	$i_p$ 증가, $i_c$ 증가	무관	동전위 분극	합금 내 Mn 증가 → $N_d$ 불변	K. Park, M. S. Thesis, KAIST (2005)

Table 2.6 (Continued)

재료	반도체 type	pH	부식 유형	결함농도 증가시		부식거동 측정방법	비고	출처
				부식 거동	부식저항성 변화			
Ni	p	중성	균일 부식	$i_p$ , $i_{corr}$ 감소, $R_p$ 증가	향상	동전위 분극, EIS	수압 증가 → 부식저항성 증가, $N_a$ 감소, 확산계수 증가	B. Liu et al., Materials and Corrosion 62 (2011) 269-274.
Ni	p	중성	균일 부식	$i_p$ 감소	향상	정전위 분극	필름형성 전위 증가 → $N_a$ 증가	H. Jang et al., Met. Mater. Int., 20 (2014) 277-283
Ni-Cr	p	중성	균일 부식	$i_p$ , $i_c$ 감소	향상	동전위 분극	합금 내 Cr 증가 → $i_p$ 감소, pH 증가 → 피막 내 Cr 감소	H. Jang et al., ECS Trans. 3 (2007) 1-11
Ni-Cr-Mo	n	중성	균일 부식	$i_p$ 불변 또는 미소 감소	향상	동전위 분극	합금 내 Cr 증가 → $N_d$ 소폭 증가 또는 불변	H. Jang et al., J. Kor. Electrochem. Soc. 12 (2009) 258-262
PbCaSnCe	n	산성	균일 부식	$i_p$ 감소	향상	동전위/정전위 분극	온도 증가 → $N_d$ 감소	M.-L. Yan et al., Journal of Power sources 195 (2010) 631-637.

Table 2.6 (Continued)

재료	반도체 type	pH	부식 유형	결합농도 증가시		부식거동 측정방법	비고	출처
				부식 거동	부식저항성 변화			
Fe-Mn	n	중성	균일 부식	$i_p$ 증가	저하	동전위 분극	합금 내 Mn 증가 → $N_d$ 대폭 증가	K. Park, M. S. Thesis, KAIST (2005)
Ni	p	중성	균일 부식	$i_p$ 증가	저하	정전위 분극	용액 내 $Cl^-$ 농도 증가 → 부동태 전류밀도 증가	S. Ahn et al., J. Electrochem. Soc. 152 (2005) B482-B490
A1045	n	중성	균일 부식(침식 부식)	$i_{corr}$ 증가	저하	동전위 분극	용액(borate buffer) 농도 증가 → 침식 부식 증가, $N_d$ 증가, $D_o$ 소폭 증가	H. X. Guo et al., Electrochimica Acta 52 (2006) 1108-1116.
Ti	n	산성	균일 부식(캐비테이션)	캐비테이션 부식량 감소 or 증가	무관	캐비테이션	인가전위 상승 → 부식속도 감소, 저항 증가, $N_d$ 감소 실험 시간 증가 → 부식속도 증가, 저항 감소, $N_d$ 증가	D. G. Li et al., Ultrasonics Sonochemistry 29 (2016) 279-287.

## 제 3 장 실험방법

### 제 1 절 시편 준비

본 연구에서 사용한 시편은 5000 km 내구시험 차량 1종에 대하여 코일스프링의 금속학적 특성(잔류응력, 미세조직, 경도)과 부식특성(분극실험, Mott-Schottky 분석)을 조사하였다.

차량의 전방 좌측(front left hand) 코일스프링에서 Fig. 3.1과 같이 1권부를 채취하였다. 잔류응력 측정과 경도측정, 전기화학 분석을 위한 시편은 코일스프링 도장을 MEK(metylethylketone; 메틸에틸케톤)용액에 10분 이상 침지하여 제거하였다. 채취한 시편의 표면부와 심부에 대하여 실험하였다.



Fig. 3.1 location of specimen



## 제 2 절 미세구조 분석

기지금속 조직 관찰을 위해 도장을 제거한 뒤 시편의 1권부에 대하여 Fig. 3.2(a)와 같이 절단하여 표면부와 심부를 관찰하였다. 에폭시를 이용하여 마운팅 한 단면을 #400 grit부터 #4000 grit까지 조연마한 후  $1\mu\text{m}$  alumina 및  $0.05\mu\text{m}$  alumina로 미세연마한 시편을 3% Nital로 에칭하였다. 전계방출형 주사전자 현미경(FE-SEM; Field Emission Scanning Electron Microscope)을 이용하여 3000배로 표면부와 심부를 관찰하였다.(Fig. 3.2(b))

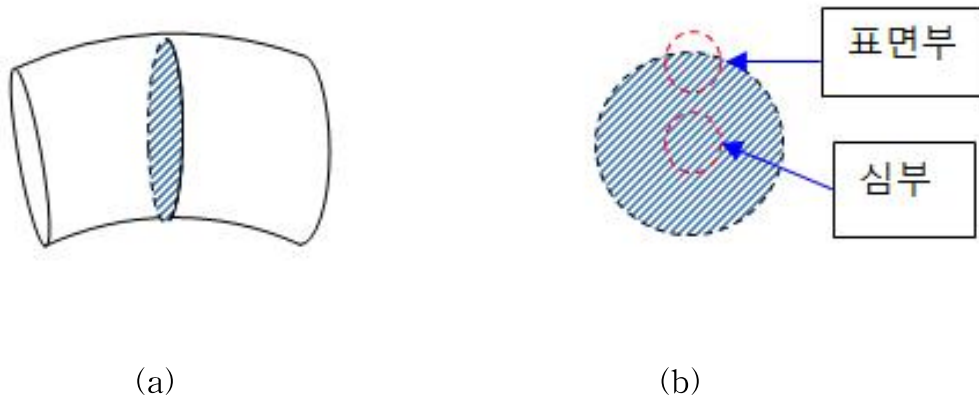
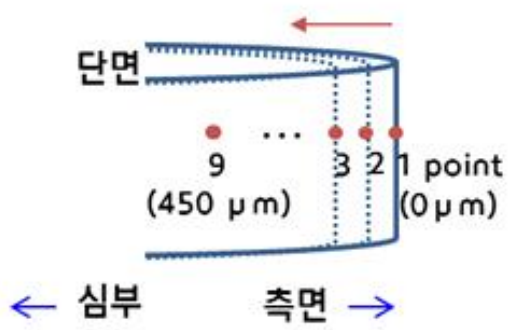


Fig. 3.2 Specimen (a) cutting area, and (b) observation area

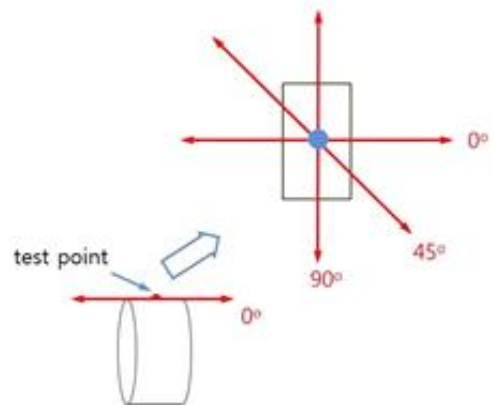
### 제 3 절 잔류응력 측정

코일스프링 제조과정 중 쇼트피닝에 의한 압축잔류응력의 분포를 측정하기 위해 X선 회절 분석법(XRD; X-Ray Diffraction)을 이용하여 잔류응력을 측정하였다. 측정을 위해 시편을 높이 12 mm로 커팅하였고, 직경은 12.85 mm였다. 시편을 전해연마 하면서 Fig. 3.3과 같이 표면으로부터 0, 50, 80, 120, 150, 250, 350, 450  $\mu\text{m}$ 의 깊이에 해당하는 총 9지점에 대하여 잔류응력을 빔사이즈 2 mm의 원형 빔으로 (주) 알에스피에서 Rigaku D/MAX-2500/PC를 이용하여 측정하였다.

계장화 압입시험법으로 전기화학 실험에 사용된 시편의 표면부 압축 잔류응력을 측정하였다. (주) 프론틱스에서 AIS 3000을 이용하여 각각 10번씩 측정하여 평균값을 나타내었다. reference 시편 대비 target시편의 잔류응력이 얼마나 남아있는가를 측정하는 시험이기 때문에 reference 시편은 심부시편으로 설정하였고, target 시편은 표면부 시편으로 하였다.



(a)



(b)

Fig. 3.3 Residual stress (a) measurement position and (b) depth of measurement.

## 제 4 절 경도 측정

표면의 쇼트피닝처리에 의한 경도 차이를 알아보기 위해 표면부와 심부의 경도측정을 실시하였다. 측정을 위해 Fig. 3.4와 같이 잘라 표면부는 #4000 grit으로 조연마하고, 심부는 #400 grit ~ #4000 grit으로 조연마를 한 뒤 표면부와 심부 모두 1  $\mu\text{m}$  alumina 및 0.05  $\mu\text{m}$  alumina로 미세연마를 실시하였다. 표면부와 심부에 대하여 각각 5회씩 Hv 경도 측정기(Hardness Vickers tester; 비커스 경도 측정기)를 이용하여 측정하였다.

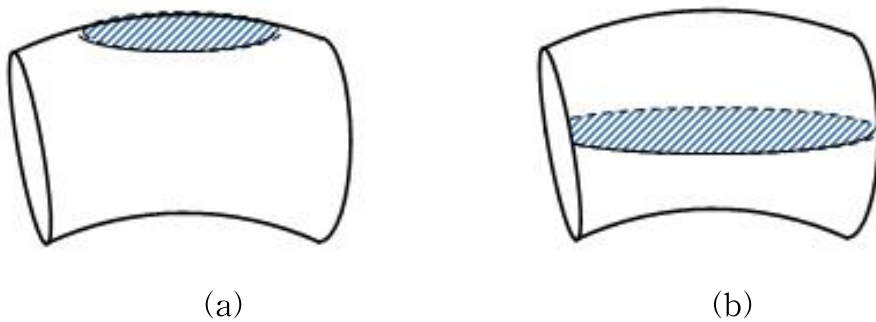


Fig. 3.4 Hardness measurement position (a) surface part and (b) mid part.

## 제 5 절 전기화학 분석

고품의 표면부와 심부의 쇼트피닝처리에 따라 부동태 전류밀도와 피막 내 도너 농도를 측정하여 균일부식 저항성과 부동태 피막 내 결함 농도의 상관관계를 조사하기 위해 동전위 분극실험과 정전위 분극실험, Mott-Schottky 분석을 실시하였다.

표면부 측정을 위해 Fig. 3.2(a)와 같이 절단한 시편을 반으로 절단하여, 쇼트피닝에 의한 잔류응력이 적용된 부분을 Fig. 3.5(a)와 같이 실리콘을 이용하여 봉합하였다. 심부 측정을 위한 시편은 Fig. 3.2(b)와 같이 절단한 시편을 Fig. 3.5(b)와 같이 시편 앞면의  $0.04 \sim 0.1 \text{ cm}^2$ 를 제외한 나머지를 실리콘으로 봉합하였다. 표면부를 측정하기 위한 시편은 #4000 grit에서 연마하여 인산아연 피막을 제거하였고, 심부를 측정하기 위한 시편은 #400 ~ #4000 grit까지 연마하였다. 시편의 뒷면에 전도성 에폭시를 이용하여 구리선을 접합하였다. 작동전극(Working Electrode)으로 시험편, 기준전극으로 SCE 전극(Saturated Calomel Electrode; 포화 칼로멜 전극), 대전극(Counter Electrode)으로 백금을 사용하였다.

시험용액은 초고순도(99.999 %)  $\text{N}_2$  가스로 30분간 탈기한 pH 9 완충용액을 사용하였다. 실험하는 동안  $\text{N}_2$  가스 주입을 계속 하였으며,  $-1 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 에서 cathodic cleaning을 30분 동안 실시하였다. 그 후 30분 동안 OCP(Open Circuit Potential)를 측정하였다. 동전위 분극실험은  $1 \text{ mV/s}$ 의 속도로 전위를 상승시켜 수행하였다. OCP로부터  $-0.3 \text{ V}$  낮은 전위로부터  $0.5 \text{ V}_{\text{SCE}}$  까지  $1 \text{ mV/s}$ 의 속도로 전위를 상승시켜 수행하였다. 동전위 분극실험에 이어서  $0.5 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 에서 24시간동안 정전위 분극실험을 하여 부동태 피막을 성장시켰다. 그 후  $0.5 \text{ V}_{\text{SCE}} \sim -0.7 \text{ V}_{\text{SCE}}$  까지  $10 \text{ mV/s}$ 의 속도로 전위를 하강시키면서  $1 \text{ kHz}$  주파수 영역에서 진폭  $0.01 \text{ V}_{\text{SCE}}$  로 정전용량을 측정하였다.

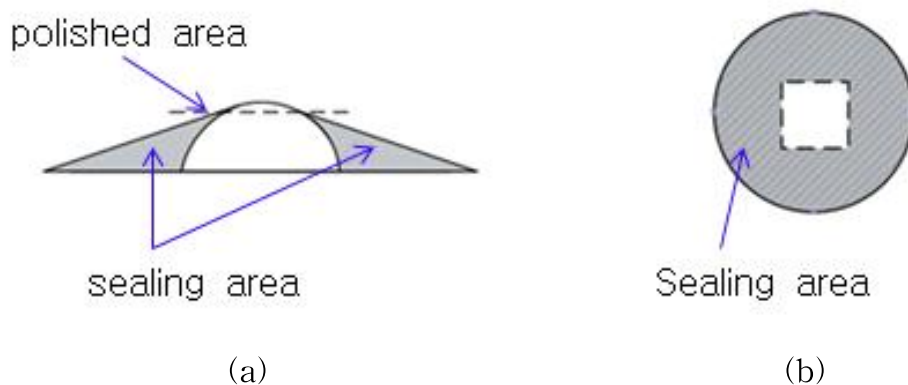


Fig. 3.5 Specimen for electrochemical measurements : (a) surface part, (b) mid part.

## 제 4 장 결과 및 고찰

### 제 1 절 결과

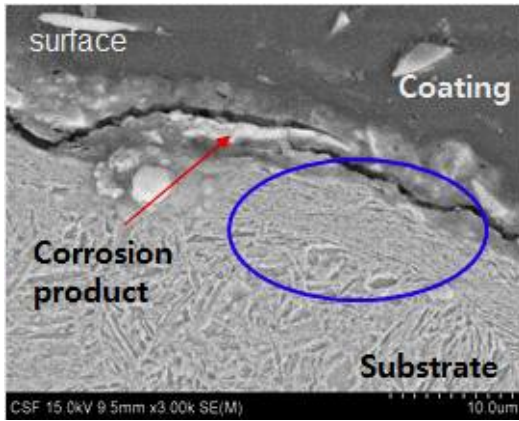
#### 1. 미세조직 관찰

코일스프링에 널리 쓰이고 있는 SUP 10은 0.45 ~ 0.55% C를 함유하고 있는 것으로 알려져 있다[22]. 탄소 함량 0.6% 이하인 탄소강에서는 lath 마르텐사이트가 형성되며, lath 마르텐사이트는 과단에 대한 저항성이 높은 성질을 가지고 있는 것으로 알려져 있다[37]. Table. 4.1은 코일스프링의 조성을 기초과학지원연구센터에 의뢰하여 실시한 ICP-OES분석 결과이다. KS D 3701에 명시된 SUP 10의 조성과의 유사한 성분이 검출되었다.

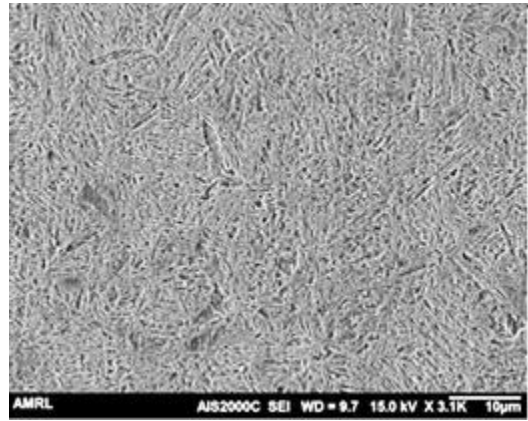
Fig. 4.1은 코일스프링 고품의 표면부와 심부에 대하여 FE-SEM으로 관찰한 사진이다. 표면부와 심부 모두 lath 마르텐사이트 조직이 관찰되었다. 쇼트피닝에 의한 잔류응력이 적용된 표면부(Fig. 4.1(a))의 경우 최표면층 밑으로 10 ~ 20 $\mu$ m 깊이정도에서 조직의 변형이 관찰되었다. 또한 도장과 기지금속 사이에 부식생성물이 생성된 것을 관찰되었다. 이는 필드주행 조건과 유사하게 가혹한 환경을 모사하여 주행하였기 때문에 모래나 돌에 의한 도장의 열화가 가속화되고 도장에 수분이 흡수되어 인산아연 피막층과 기지금속사이의 전기화학적인 작용에 의해 부식생성물이 생성된 것으로 판단된다.

Table 4.1 Composition of Coil spring specimens measured by ICP-OES (Inductively coupled plasma-optical emission spectrometer)

Element	Concentration (wt%)
Mn	0.60
Cr	0.64
V	0.11
P	Not detected
S	Not detected



(a)



(b)

Fig. 4.1 Microstructure of coil spring : (a) surface part, (b) mid part.

## 2. 잔류응력 측정

Fig. 4.2는 XRD 방법을 이용하여 깊이에 따라 잔류응력 분포를 측정한 결과를 나타낸 그림이다. 코일스프링의 최표면부로부터 100 ~ 120 $\mu\text{m}$  깊이에서 최대 압축 잔류응력이 나타나는 것을 알 수 있다. Fig. 4.1(a)에서 표기한 부분과 같이 조직의 변형이 일어난 곳은 최표면부에서 10 ~ 20 $\mu\text{m}$  깊이였지만, 잔류응력 측정 결과 훨씬 더 깊은 곳에서 최대 압축잔류응력이 나타났다. 전체적인 분포를 보았을 때 300  $\mu\text{m}$  이후부터는 압축잔류응력이 거의 남아있지 않는 것을 알 수 있다.

Fig. 4.3은 전기화학 실험에 사용한 표면부 시편의 압축 잔류응력을 계장화 압입 시험법으로 측정한 그래프이다. XRD 방법으로 측정한 잔류응력과 계장화 압입 시험법으로 측정한 잔류응력값이 차이가 나는 것은 측정에 사용된 메커니즘의 차이 때문이다. 두 방법 모두 기준 대비 얼마만큼의 차이가 있는지 측정하지만, XRD는 X-ray 빔을 시편에 조사하여 격자의 면간거리를 측정하여 간접적으로 잔류응력을 측정한다. 반면 계장화 압입시험법은 시편에 직접적으로 압자를 통해 하중을 주어 측정하는 방법이기 때문에 측정값이 일치할 수 없다. 전기화학 실험에 사용된 시편의 면적이 XRD 빔의 크기보다 작아 측정에 어려움이 있어 계장화 압입시험법으로 측정하였다. 계장화 압입시험법 측정 결과 심부 대비 표면부의 압축 잔류응력은 42 ~ 190 MPa로 나타났다. 쇼트피닝에 의해 소성변형된 부분이 균일하지 않기 때문에 압입 위치마다 압축 잔류응력의 차이가 있어서 잔류응력의 편차가 큰 것으로 판단된다.



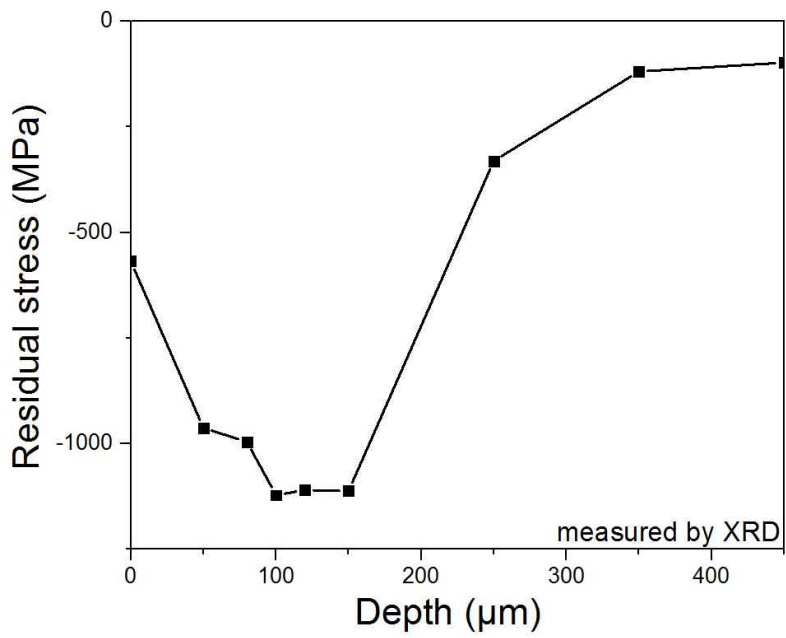


Fig. 4.2 Residual stress measured by XRD.

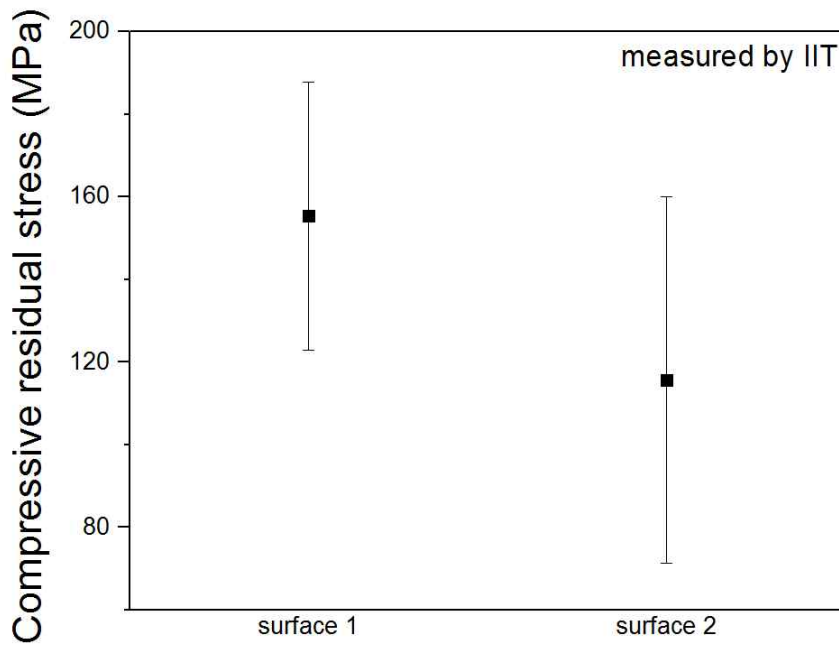


Fig. 4.3 Residual stress measured by IIT.

### 3. 경도 측정

Fig. 4.4는 표면부와 심부의 경도를 나타낸 그래프이다. 표면부의 경도는 약 Hv 600 ~ Hv 700으로 측정되었고, 심부의 경도는 약 Hv 585 ~ Hv 600으로 측정되었다. 표면부의 경도가 심부의 경도보다 약 Hv 100정도 높은 것을 관찰할 수 있었다. 표면부의 경도가 심부보다 편차가 큰 것은 쇼트피닝과정에서 주변영역과 중첩되어 조직학적으로 수많은 전위를 형성시켜 전위가 밀집된 영역의 경도와 상대적으로 덜 밀집된 영역의 경도 차이에 의한 것으로 판단된다.

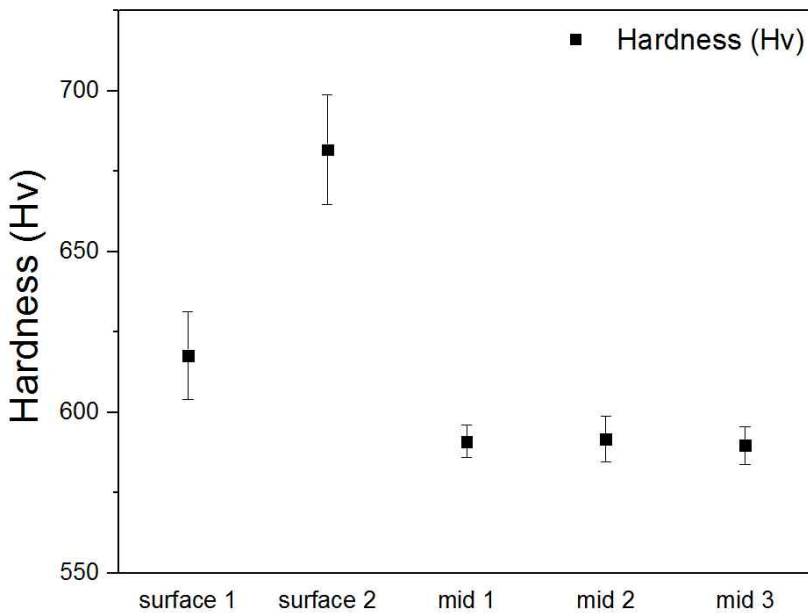


Fig. 4.4 Hardness of surface part and mid part.

## 4. 전기화학 분석

### 1) 동전위 분극실험

표면부와 심부의 전체적인 부식거동을 보기 위하여 동전위 분극실험을 실시하였다. Fig. 4.5는 표면부와 심부의 동전위 분극곡선이다. 분극곡선을 비교해보면 표면부와 심부 모두 유사한 부동태 거동을 보고 있다. 전체적인 부동태 전류밀도를 비교해보면 표면부의 부동태 전류밀도가 심부의 부동태 전류밀도보다 큰 것을 알 수 있다.

Fig. 4.6에 Fig. 4.5로부터 측정된 부식전위( $E_{\text{corr}}$ ), 부식속도( $i_{\text{corr}}$ ),  $0.5 V_{\text{SCE}}$ 에서의 부동태 전류밀도( $i_{\text{pass}}$ )를 나타내었다. 표면부의 부식전위는  $-0.72 V_{\text{SCE}}$  부근으로 측정되었으며, 심부의 경우  $-0.79 \sim -0.80 V_{\text{SCE}}$  로 측정되었다.

부식속도( $i_{\text{corr}}$ )를 보면 표면부는  $1.29 \times 10^{-5} \sim 1.80 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  로 측정되었다. 심부의 경우  $1.65 \times 10^{-5} \sim 2.35 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  로 측정되었다.

부동태 전류밀도를 비교해보면 표면부의 경우  $1.25 \times 10^{-5} \sim 9.49 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  로 큰 편차를 보였지만 심부는 부동태 전류밀도가  $7.74 \times 10^{-6} \sim 7.85 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  로 서로 비슷한 값을 나타냈다.

동전위 분극실험을 통해 압축 잔류응력이 있을 때 부식 저항성이 낮아진다는 것을 알 수 있다.

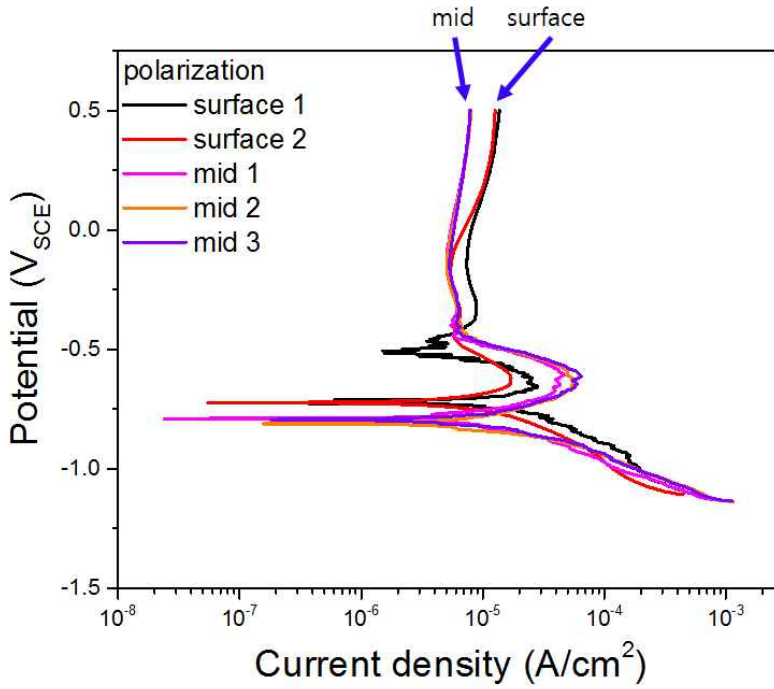


Fig. 4.5 Potentiodynamic polarization curves.

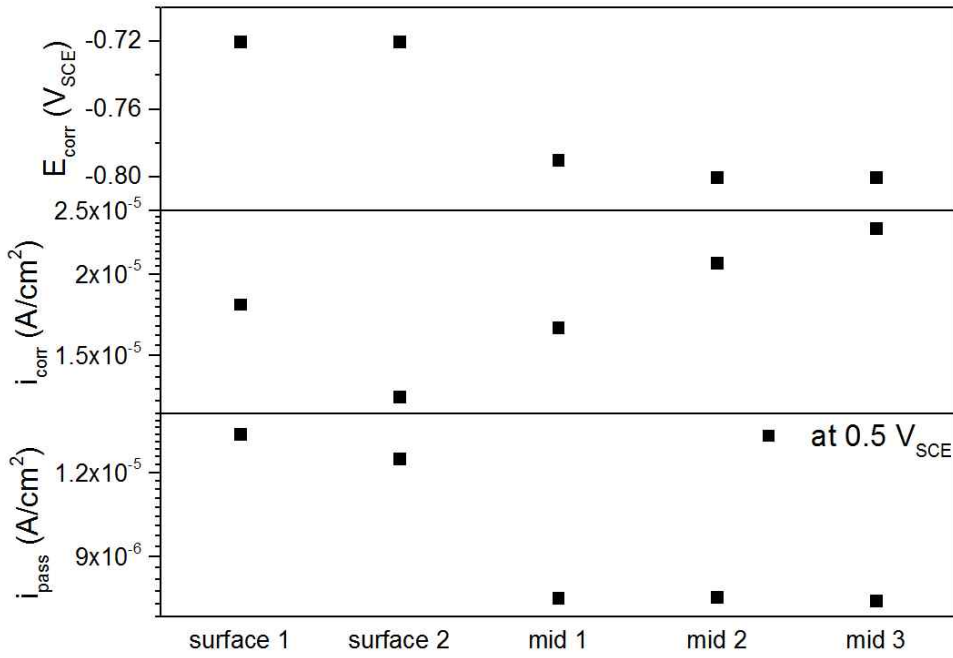


Fig. 4.6 Corrosion parameters determined from the potentiodynamic polarization curves

## 2) 정전위 분극실험

Fig. 4.7은 0.5 V<sub>SCE</sub> 에서 24시간동안 부동태화 시키는 동안의 전류밀도 추이를 나타낸 그래프이다. 전체적으로 시간이 지남에 따라 전류밀도가 감소하면서 안정화되는 경향이 나타난다.

Fig. 4.7의 작은 그래프는 24시간 중 마지막 600초 구간을 나타낸 그래프이다. 압축 잔류응력이 있는 표면부가 심부보다 정상상태 부동태 전류밀도가 더 높은 것을 알 수 있다. 표면부의 정상상태 부동태 전류밀도 평균은  $8.43 \times 10^{-7} \sim 8.50 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$  으로 측정되었으며, 심부는  $5.27 \times 10^{-7} \sim 6.94 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$  로 측정되었다. 동전위 분극실험의 결과와 같이 표면부가 심부보다 더 높은 전류밀도를 나타냈다. 정상상태 부동태 전류밀도와 잔류응력을 비교해보면 압축 잔류응력이 있는 표면부의 정상상태 부동태 전류밀도가 압축 잔류응력이 없는 심부보다 더 높은 것을 알 수 있다.

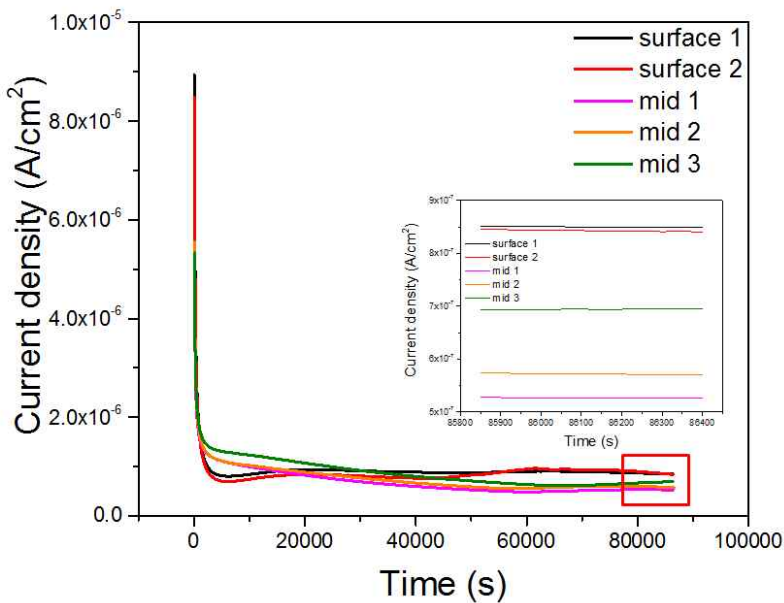


Fig. 4.7 Current transients during potentiostatic passivation at 0.5 V<sub>SCE</sub> for 24 h.

### 3) Mott-Schottky 분석

Fig. 4.8은 부동태화시킨 뒤  $0.5 V_{SCE}$  부터  $-0.7 V_{SCE}$  까지 전위를 하강시키면서 정전용량을 측정하여 나타낸 Mott-Schottky plot이다. 표면부와 심부 모두  $0.3 V_{SCE} \sim 0.4 V_{SCE}$  까지 직선 영역이 나타났고, 그 기울기가 양의 값을 나타내므로 n-type이라고 판단된다.

Fig. 4.9는 Mott-Schottky plot의 직선 구간에 식 (2.15)의 Mott-Schottky 관계식을 적용하여 도너 농도(donor density)  $N_D$  와 평탄대전위(flat band potential)  $E_{FB}$  를 측정하여 계산한 결과를 나타낸 표이다. 표면부의 경우 결함농도가  $1.37 \sim 2.01 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  로 측정되었고, 심부의 경우  $3.03 \sim 4.03 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  로 측정되었다. 평탄대전위는 표면부가  $-0.448 \sim -0.463 V_{SCE}$ , 심부는  $-0.427 \sim -0.434 V_{SCE}$  로 측정되었다. 표면부의 점결함 농도가 심부의 점결함 농도보다 낮게 나타났고, 평탄대전위도 표면부보다 심부가 약간 낮게 나타났다.

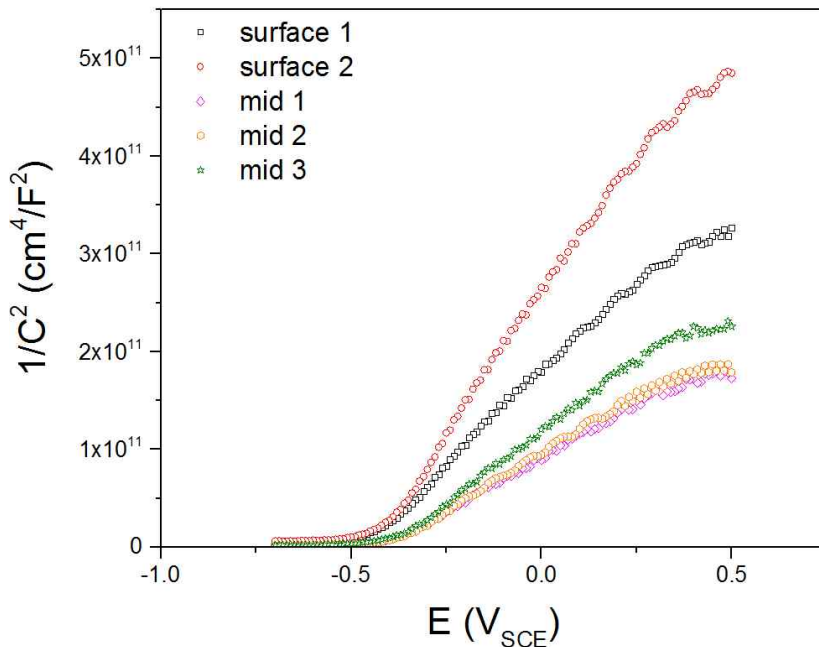


Fig. 4.8 Mott-Schottky plots.



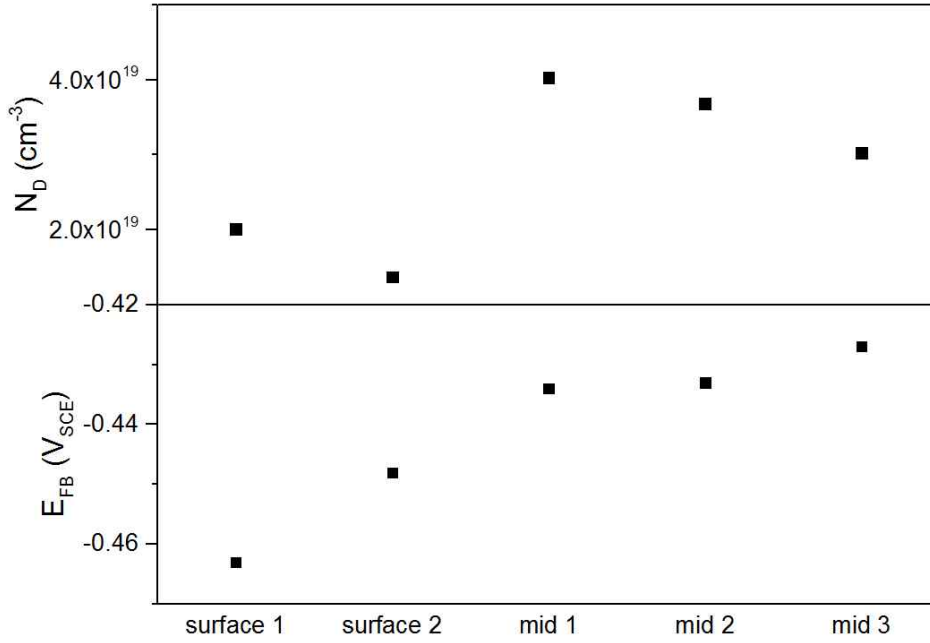


Fig. 4.9 Donor density and flat band potential determined by Mott-Schottky analysis.

## 제 2 절 고찰

### 1. 잔류응력이 경도, 부식저항성 및 점결함 농도에 미치는 영향

Fig. 4.10은 압축 잔류응력에 따른 정상상태 부동태 전류밀도와 점결함 농도, 경도를 나타낸 그래프이다. 압축 잔류응력이 있는 표면부는 잔류응력이 없는 심부에 비하여 경도가 높고, 정상상태 부동태 전류밀도가 높으며, 점결함 농도가 낮았다. 압축 잔류응력이 있을 때 정상상태 부동태 전류밀도는 표면부가 심부보다 높고, 점결함 농도는 표면부가 심부보다 낮았으며 경도는 표면부가 심부보다 높게 나타났다. 그러나 압축 잔류응력의 크기와 정상상태 부동태 전류밀도, 점결함 농도, 경도와의 정량적인 관계는 나타나지 않았다.

압축 잔류응력이 있을 때 경도는 상승하는 경향을 타나냈다. Han 등[88]은 쇼트피닝 시간에 따라 동합금의 미세조직의 변화를 관찰하였는데, 쇼트피닝을 하지 않은 시편보다 쇼트피닝을 실시한 시편의 경도가 상승하였다고 보고하였다. 압축 잔류응력이 적용된 표면부가 심부보다 높은 것은 쇼트피닝과정에서 생성된 압축층이 주변영역과 중첩되어 조직학적으로 수많은 전위를 형성시켜 경도 향상효과를 나타낸 것으로 판단된다.

압축 잔류응력이 부식저항성에 미치는 영향을 보면 기존연구의 여러 연구에서 압축 잔류응력이 있을 때 부식저항성이 증가한다고 보고하였다[48-51]. 이는 본 연구와 불일치한다. 불일치하는 이유는 시험에 사용된 합금들은 부동태 피막의 형성이 잘 되는 스테인리스강이나 Al합금을 염수환경에서 시험하였지만 본 연구에 사용된 시편은 탄소강을 pH 9 완충용액에서 시험하였기 때문에 합금의 조성과 부식환경의 차이가 있기 때문으로 판단된다. 반면 일치하는 연구도 있다[48]. SAE 5155강을 염수에서 침지한 연구에서 400시간이상 실험하면 쇼트피닝에 의해 부식저항성이 높아지는 것으로 나타나지만 300시간 이하에서는 본 연구와 유사하게 쇼트피닝에 의해 부식저항성이 낮아지는 결과를 얻었다. 또한 쇼트피닝에 의해 표면에 요철이 생기는 경우도 있고, 오버피닝에 의한 미소균열 발생에 의한 부식저항성 저하를 보고하는 경우도 있다[88]. 쇼트피닝의 효과는 합금에 따라, 부식환경에 따라 부식 시간에 따라 다르게 나타날 수 있다고 판단된다.

잔류응력이 점결함 농도에 미치는 영향은 현재까지 연구된바가 없다. Jang 등[89]

에 의하면 Fe-20Cr-15Ni의 부동태 형성시간에 따라 형성 초반에는 크게 증가하지  
만 시간이 지나면서 점결함 농도와 평탄대전위가 감소한다고 보고하였다. Fig. 4.7  
의 전류밀도곡선을 보면표면부의 부동태전류밀도는 매우 급격하게 감소하여 2시간  
정도 경과했을 때 최소값을 나타낸 반면 심부는 표면부보다 느린 속도로 전류밀도  
가 감소하는 경향을 나타낸다. 따라서 표면부 시편이 심부 시편보다 초기 부동태  
피막 성장 속도가 빠른 것으로 생각되며, 시간이 지남에 따라 점결함 농도가 먼저  
낮아졌기 때문에 표면부의 점결함 농도가 심부의 점결함 농도보다 낮은 것으로 판  
단된다.

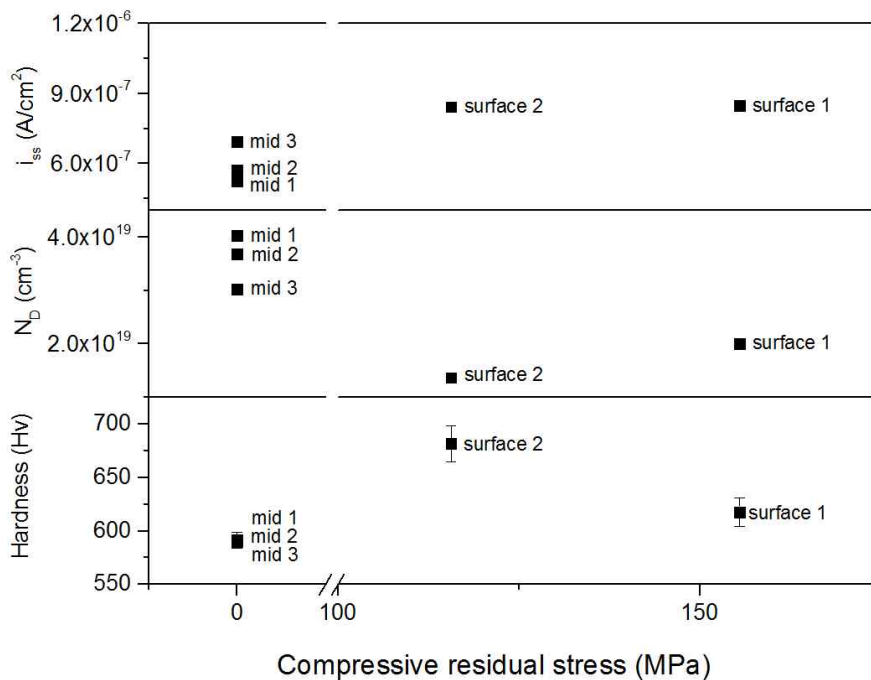


Fig. 4.10 Effect of compressive residual stress on steady state passive current density, donor density and hardness.

## 2. 점결합 농도와 정상상태 부동태 전류밀도의 관계

Fig. 4.11은 본 연구에서 측정된 점결합 농도와 정상상태 부동태 전류밀도 사이의 관계를 나타낸 그래프이다. 전체적으로 점결합 농도가 높을수록 정상상태 전류밀도가 낮아지는 것을 알 수 있다. 표면부의 경우 결함농도가 증가해도 정상상태 부동태 전류밀도가 비슷하지만, 심부의 경우 점결합 농도가 증가할수록 정상상태 부동태 전류밀도가 감소하는 경향이 나타난다.

점결합 농도와 부식저항성의 관계를 보고한 기존의 연구들은 세가지 유형으로 구분할 수 있다. 첫 번째로 점결합 농도가 낮으면 부식저항성이 우수하다고 보고한 유형이다. 대부분의 연구 결과[60, 68-85, 87]가 여기에 속한다. 두 번째로 본 연구의 결과와 같이 점결합 농도가 낮을 때 부식저항성이 낮은 유형[61-63, 65, 67]이다. 세 번째로 점결합 농도와 부식저항성이 무관한 유형[64, 66, 86]이다. 유형별로 부동태 피막의 타입(n-type, p-type)이나 합금의 종류, 부식 환경 등이 크게 다른 것도 아니어서 점결합 농도와 부식저항성의 관계가 일관되게 나타나지 않는 원인은 쉽게 파악되지 않는다.

점결합 농도가 낮을 때 부식저항성의 증가에 대한 원인규명을 점결합 모델에 비추어 심도있게 연구한 사례로는 Ahn 등[66]이 발표한 논문을 들 수 있는데, 부동태 피막 위 염소 이온의 흡착이 금속 양이온 공공 생성을 촉진시키며, 공공의 농도가 높아짐으로 인해 피막이 부분적으로 파괴되어 부식저항성이 감소한다고 주장하였다. Park 등[69]은 수용액의 온도가 증가하면 금속 공공의 생성 속도는 증가하지만 소멸 속도가 감소하여 피막 내 금속 공공의 농도가 증가하게 되고 공공의 축적에 의하여 부동태 피막의 파괴가 쉽게 일어난다고 보고하였다. 이 두 가지 연구는 공통적으로 p-type 반도체인 Ni의 부동태 피막에 관한 것으로, 실험적으로 관찰되는 부동태 피막의 특성변화를 점결합 모델을 바탕으로 이론적으로 드물게 설명한 연구이다. 반면에 많은 연구[60, 68, 70-85, 87]에서 점결합 농도의 증가가 부식저항성 저하와 관련이 있을 것으로 막연하게 추정하고 있다.

그런데, Ahn 등[40]은 순수 Fe의 Mott-Schottky plot으로부터 점결합 농도는 피막 형성전위가 증가함에 따라 지수 함수적으로 감소한다고 보고하며, 또한 정상상태 전류밀도와 피막 형성 전위가 무관함을 보고하였다. 즉 피막 형성 전위의 상승에 따라 부동태 전류밀도가 거의 변하지 않음에도 불구하고 점결합 농도가 감소하

는 경향을 보인다고 하였다. 이는 점결함 농도가 높아도 부식저항성이 저하되지 않음을 시사한다.

Jinlong 등[68]은 321 스테인리스강의 결정립을 나노화하면 도너의 농도는 낮아지며 부식저항성은 향상된다고 보고하였다. 이들은 나노 결정립을 가진 합금에서는 크롬의 확산 경로가 많아 부식저항성 측면에서 부동태 피막의 점결함 농도보다 크롬 산화물이 부식 저항성에 더 영향을 끼친다고 주장하였다.

본 연구에서도 점결함의 농도 뿐만 아니라 합금의 조성, 개재물 또는 이차상이 부식저항성에 더 큰 영향을 끼친 것이 아닌지 알아보기 위한 후속 연구가 필요하다.

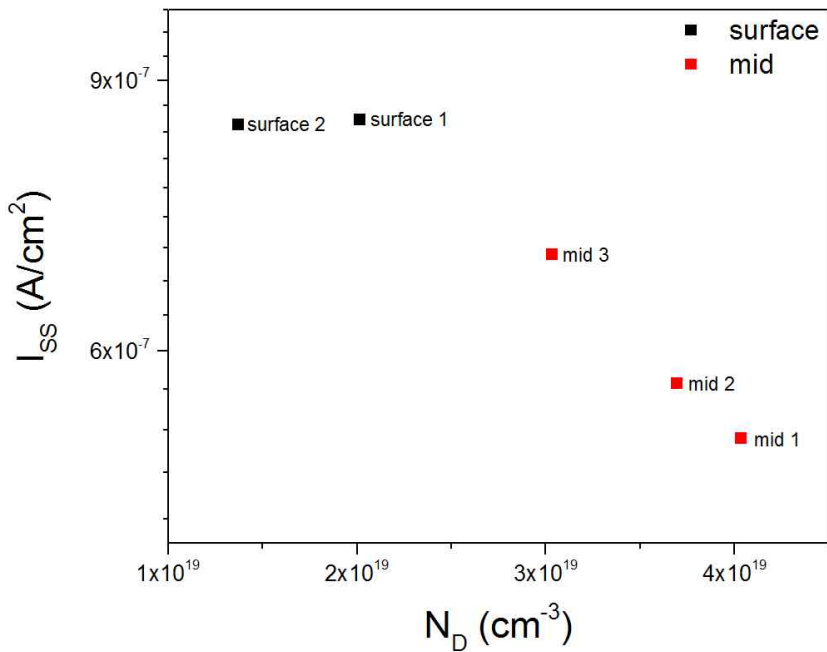


Fig. 4.11 Relationship between donor density and steady state passive current density.

## 제 5 장 결 론

쇼트피닝에 의한 압축 잔류응력이 부식저항성에 미치는 영향에 대해 알아보기 위해 실시한 미세조직 관찰, 경도 측정, 전기화학 분석을 수행하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 미세조직 관찰 결과 쇼트피닝에 의해 압축잔류응력이 생성된 부분은 최표면층 밑으로 10 ~ 20 $\mu\text{m}$  깊이에서 미세조직의 변형이 관찰되었다. 도장과 기지금속 사이에 부식생성물이 관찰되었다.
2. 경도 측정결과 쇼트피닝에 의해 경도가 증가하였다. 이는 압축 잔류응력이 적용된 표면부가 심부보다 높은 것은 쇼트피닝과정에서 생성된 압축층이 주변영역과 중첩되어 조직학적으로 수많은 전위를 형성시켜 경도 향상효과를 나타낸 것으로 판단된다.
3. 동전위 분극실험 결과 압축 잔류응력이 있는 표면부가 심부보다 부식전위가 높고, 부식속도는 더 크게 나타났다.
4. 정전위 분극실험을 통해 정상태 부동태 전류밀도를 측정한 결과 표면부의 정상상태 부동태 전류밀도가 심부보다 크게 나타났다.
5. Mott-Schottky 분석결과 표면부와 심부의 부동태 피막이 모두 n-type으로 나타났다. Mott-Schottky 관계식을 이용하여 평탄대전위와 점결함농도를 계산한 결과 평탄대전위는 압축 잔류응력이 있는 표면부와 압축 잔류응력이 없는 심부 모두 비슷하게 나타났지만, 점결함 농도는 압축 잔류응력이 없는 심부가 더 높게 나타났다.

## 참 고 문 헌

- [1] 박경동 et al. "압축잔류응력을 부여한 스프링강의 부식피로 수명평가." 한국 자동차공학회논문집 15.1 (2007): 1-7.
- [2] 서동림, et al. "부식특성을 개선한 고응력 서스펜션 코일스프링 개발." 한국 자동차공학회 부문종합 학술대회 (2012): 1344-1349.
- [3] 이규영, et al. "승용차 코일 스프링의 부식피로강도 평가 (Ⅱ)." 대한기계학회 춘추학술대회 (2004): 102-107.
- [4] 대원강업주식회사, 한국특허, 출원번호 10-2011-0116842, 공개번호 10-2013-0051604.
- [5] Bae, Dong Ho et al. "Stress Analysis of the Automobile's Coil Spring Including Residual Stresses by Shot Peening." Key Engineering Materials. Vol. 306. Trans Tech Publications, (2006).
- [6] Bae, Dong Ho, et al. "The influence of residual stresses by shot peening on fatigue strength of the automobile's coil spring." Key Engineering Materials. Vol. 297. Trans Tech Publications, (2005).
- [7] 넛폰 하츠쵸 가부시키가이샤, 한국특허, 출원번호 10-2010-7006561, 공개번호 10-2011-0021702.
- [8] Kim, W. J., et al. "Wear-corrosion of cast iron thermal spray coating on Al alloy for automotive components." Metals and Materials International 13.4 (2007): 317-321.
- [9] Komazaki, Shin-ichi, et al. "Environmental embrittlement of automobile spring steels caused by wet-dry cyclic corrosion in sodium chloride solution." Corrosion science 47.10 (2005): 2450-2460.
- [10] Ramamurthy, A. C., W. I. Lorenzen, and S. J. Bless. "Stone impact damage to automotive paint finishes: an introduction to impact physics and impact induced corrosion." Progress in organic coatings 25.1 (1994): 43-71.
- [11] Choi, Y-S., et al. "Corrosion characteristics of coated automotive parts subjected to field and proving ground tests." International Journal of Automotive Technology 9.5 (2008): 625-631.
- [12] Matejicek, J., et al. "Residual stresses in cold-coiled helical compression springs for automotive suspensions measured by neutron diffraction." Materials Science and Engineering: A 367.1 (2004): 306-311.

- [13] Das, Srimanta Kumar, et al. "Failure analysis of a passenger car coil spring." *Engineering failure analysis* 14.1 (2007): 158-163.
- [14] Del Llano-Vizcaya, L., et al. "Stress relief effect on fatigue and relaxation of compression springs." *Materials & design* 28.4 (2007): 1130-1134.
- [15] Mano, Hideo, Satoru Kondo, and Akihito Matsumuro. "Microstructured surface layer induced by shot peening and its effect on fatigue strength." *Micro-NanoMechatronics and Human Science, 2006 International Symposium on. IEEE, 2006.*
- [16] 대원강업주식회사, 한국특허, 출원번호 10-2013-0127481, 공개번호 10-2015-0048273
- [17] 김기전, "溫簡소트피닝 加工이 현가장치용 코일스프링의 疲勞強度에 미치는 影響에 관한 연구" 석사학위논문, 서울산업대학교 (2002).
- [18] 닛폰 하츠쵸 가부시기가이샤, 한국특허, 출원번호 10-2015-7009184, 공개번호 10-10-2015-0054969.
- [19] 현대모비스 주식회사, 한국특허, 출원번호 10-2014-0133138, 공개번호 10-2016-0039873
- [20] Digby D. Macdonald, "Passivity the key to our metals based civilization." *Pure and Applied Chemistry* 71.6 (1999): 951-978.
- [21] 이승호, "특수가공기의 2단 쇼트피닝 가공이 자동차용 스프링강의 피로특성에 미치는 영향", 박사학위 논문, 단국대학교 대학원, (1999).
- [22] 中島保男·刀根勝彦. "자동차 材料", 박순석·이기문(역). 골든벨(1997) p.122
- [23] William F. Simth, *Structure and Properties of Engineering Alloys Second Edition*, 2003.
- [24] P. M. Kelly and J. Nutting. *Proc, Roy. Soc. London* A259(1960) p.45.
- [25] Boyer, Howard E., ed. *Atlas of fatigue curves*. ASM International, 1986.
- [26] 권혁상 외, 스테인리스강의 이해, 한국철강신문 (2007)
- [27] M.A. Zaccone, *Failure Analysis of Helical Suspension Springs under Compressor Start/Stop Conditions, Practical Failure Analysis, Vol 1 (No. 3), Jun 2001, p 51 - 62.*
- [28] Iida, K. "Dent and affected layer produced by shot peening." Pergamon Press, *Advances in Surface Treatments. Technology Applications Effects. 2* (1986): 217-227.



- [29] Sharma, M. C., "Assessment of over Peening by Time on Fatigue Behavior of Spring steel", 6th International Fatigue Congress, pp.1397-1402, 1996.
- [30] C. Sharma, Proc. Of 6th International Conference on Shot Peening, Chicago, 1984, pp. 283-292.
- [31] Eckersley, J. S., "Shot Peening Plays a Vital Roll in Rejuvenation of Aging Aircraft", Shot Peening Theory and Application, Institute for Industrial Technology Transfer International, pp. 241-255, 1991.
- [32] Bergström, Jens, and Torsten Ericsson. "Relaxation of Shot Peening Induced Compressive Stress During Fatigue of Notched Steel samples." *Surface Engineering* 2.2 (1986): 115-120.
- [33] Akber, J. A., S. Kyriacou, and A. M. El-Zafrany. "Effect of shot peening on the fatigue life of axially loaded notched components." *Conf Proc: ICSP-5*, Willey Publisher. 1993.
- [34] 정성균, 이승호, "특수가공기술, 쇼트피닝 가공 개론" 세화출판사, p.21-p.25, 2001.
- [35] 이승호 et al. "스프링강의 피로거동에 미치는 2 단 쇼트피닝의 효과 (The Effect of 2-Step Shot Peening on the Fatigue Behavior of Spring Steel)." *대한기계학회 논문집 A 권 23.1* (1999): 140-147.
- [36] 한국표준연구소, "용접 후 잔류응력 측정기술 개발", 과학기술처 연구보고서, KSRI-89-53-IR, 1989.
- [37] 정성균 et al. "쇼트피닝 가공조건이 피닝강도에 미치는 영향." *대한기계학회지* 25.10 (2001): 1590-1596.
- [38] Inoue. K., Kato. M. and Yamanaka. M., "Fatigue Strength and Crack Growth of Carburized and Shot Peened Gears", ASME. PTG-89, Vol. 2. Pp. 663-668. 1989.
- [39] O. Vohringer, "Changes in the State of the Material by Shot Peening", Shot Peening, DGM, 185., 1987.
- [40] SAE Fatigue Design and Evaluation Technical Committee, Fatigue Design Handbook, C.R. Richard, D. V. Nelsion, D. B. Henry, D. Lingenfelter, M. R. Mitcheell, Ed., SAE Inc., pp. 153-161, 1988.
- [41] Mura, T. "Mechanics of elastic and inelastic solids." *Micromechanics of defects in solids*, Dordrecht: Martinus Nijhoff Publishers (1987).

- [42] Doerner, Mary F., and William D. Nix. "A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments." *Journal of Materials research* 1.4 (1986): 601-609.
- [43] Oliver, Warren Carl, and George Mathews Pharr. "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments." *Journal of materials research* 7.6 (1992): 1564-1583.
- [44] Ahn, Jeong-Hoon, and Dongil Kwon. "Derivation of plastic stress - strain relationship from ball indentations: examination of strain definition and pileup effect." *Journal of Materials Research* 16.11 (2001): 3170-3178.
- [45] Lee, Yun-Hee, and Dongil Kwon. "Estimation of biaxial surface stress by instrumented indentation with sharp indenters." *Acta Materialia* 52.6 (2004): 1555-1563.
- [46] J. S. Lee, J. I. Jang, B. W. Lee, Y. Choi, S. G. Lee and D. Kwon : *Acta Mater.*, Vol. 54, p. 1101 (2006).
- [47] H. Mano et al., *Micro-NanoMechatronics and Human Science*, 2006 International Symposium on 2006 Nov., pp.1-4 (2006).
- [48] 박경동 et al. "SAE 5155 강에서 쇼트피닝이 부식과 피로균열특성에 미치는 영향." *한국마린엔지니어링학회지* 30.6 (2006): 731-739.
- [49] 박경동 et al. "스프링강의 부식에 미치는 쇼트피닝의 영향." *한국해양공학회지*, 17(3), (2003): 39-45.
- [50] Hosaka Taito, et al. "Influence of Grain Refinement and Residual Stress on Corrosion Behavior of AZ31 Magnesium Alloy Processed by ECAP in RPMI-1640 Medium." *Procedia Engineering* 184 (2017): 432-441.
- [51] Peyre, P., et al. "Surface modifications induced in 316L steel by laser peening and shot-peening. Influence on pitting corrosion resistance." *Materials Science and Engineering: A* 280.2 (2000): 294-302.
- [52] Smith, F. Gordon, and Donald J. Kidd. "Hematite-goethite relations in neutral and alkaline solutions under pressure." *American Mineralogist* 34 (1949): 403-412.

- [53] Beheshti, Reza, John Moosberg-Bustnes, and Ragnhild E. Aune. "Modeling and simulation of isothermal reduction of a single hematite pellet in gas mixtures of H<sub>2</sub> and CO." TMS 2014 supplemental proceedings (2014): 495-502.
- [54] Pourbaix, Marcel. "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions." (1974).
- [55] Shibata, Naoki, and Hitoshi Kunimi. "Estimation of corrosive environment of automotive body by analysis of rust composition." Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan 28.7 (1988): 578-586.
- [56] 안승호 외, 자동차용 재료의 부식과 방지, 기전연구소 (2005).
- [57] Macdonald, Digby D. "The point defect model for the passive state." Journal of the Electrochemical Society 139.12 (1992): 3434-3449.
- [58] Ahn, SeJin, and HyukSang Kwon. "Diffusivity of point defects in the passive film on Fe." Journal of Electroanalytical Chemistry 579.2 (2005): 311-319.
- [59] Cheng, Y. F., C. Yang, and J. L. Luo. "Determination of the diffusivity of point defects in passive films on carbon steel." Thin Solid Films 416.1 (2002): 169-173.
- [60] Yang, M. Z., J. L. Luo, and B. M. Patchet. "Correlation of hydrogen-facilitated pitting of AISI 304 stainless steel to semiconductivity of passive films." Thin Solid Films 354.1 (1999): 142-147.
- [61] Oguzie, Emeka E., et al. "The effect of Cu addition on the electrochemical corrosion and passivation behavior of stainless steels." Electrochimica Acta 55.17 (2010): 5028-5035.
- [62] Jang, HeeJin, et al. "Determination of the diffusivity of cation vacancy in a passive film of Ni using Mott-Schottky analysis and in-situ ellipsometry." Metals and Materials International 20.2 (2014): 277-283.
- [63] Jang, Heejin, and Hyuksang Kwon. "Effects of Cr on the structure of the passive films on Ni-(15, 30) Cr." ECS Transactions 3.24 (2007): 1-11.
- [64] K. Park, M. S. Thesis, KAIST (2005).
- [65] Liu, B., et al. "Effect of hydrostatic pressure on the nature of passive film of pure nickel." Materials and Corrosion 62.3 (2011): 269-274.

- [66] Ahn, SeJin, HyukSang Kwon, and Digby D. Macdonald. "Role of chloride ion in passivity breakdown on iron and nickel." *Journal of The Electrochemical Society* 152.11 (2005): B482-B490.
- [67] Jang, Hee-Jin, and Hyuk-Sang Kwon. "Effects of Mo on the Passive Films Formed on Ni-(15, 30) Cr-5Mo Alloys in pH 8.5 Buffer Solution." *Journal of the Korean Electrochemical Society* 12.3 (2009): 258-262.
- [68] Jinlong, Lv, and Luo Hongyun. "Comparison of corrosion properties of passive films formed on phase reversion induced nano/ultrafine-grained 321 stainless steel." *Applied Surface Science* 280 (2013): 124-131.
- [69] Park, KyungJin, SeJin Ahn, and HyukSang Kwon. "Effects of solution temperature on the kinetic nature of passive film on Ni." *Electrochimica Acta* 56.3 (2011): 1662-1669.
- [70] Jang, Hee Jin, and Hyuk Sang Kwon. "Effects of Film Formation Conditions on the Chemical Composition and the Semiconducting Properties of the Passive Film on Alloy 690." *Corrosion Science and Technology* 5.4 (2006): 141-148.
- [71] Fattah-Alhosseini, A., and S. Vafaieian. "Influence of grain refinement on the electrochemical behavior of AISI 430 ferritic stainless steel in an alkaline solution." *Applied Surface Science* 360 (2016): 921-928.
- [72] Jang, HeeJin, and HyukSang Kwon. "In situ study on the effects of Ni and Mo on the passive film formed on Fe - 20Cr alloys by photoelectrochemical and Mott - Schottky techniques." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 590.2 (2006): 120-125.
- [73] Ge, Hong-Hua, Guo-Ding Zhou, and Wen-Quan Wu. "Passivation model of 316 stainless steel in simulated cooling water and the effect of sulfide on the passive film." *Applied Surface Science* 211.1 (2003): 321-334.
- [74] Li, Dangguo, et al. "Investigation on Electronic Property of Passive Film on Nickel in Bicarbonate/Carbonate Buffer Solution." *Chinese Journal of Chemistry* 29.2 (2011): 243-253.
- [75] Freire, L., et al. "The passive behaviour of AISI 316 in alkaline media and the effect of pH: A combined electrochemical and analytical study." *Electrochimica Acta* 55.21 (2010): 6174-6181.

- [76] Sarlak, H., M. Atapour, and M. Esmailzadeh. "Corrosion behavior of friction stir welded lean duplex stainless steel." *Materials & Design* (1980-2015) 66 (2015): 209-216.
- [77] Lv, Jinlong, and Hongyun Luo. "Effects of strain and strain-induced  $\alpha'$ -martensite on passive films in AISI 304 austenitic stainless steel." *Materials Science and Engineering: C* 34 (2014): 484-490.
- [78] Zhang, G. A., and Y. F. Cheng. "Micro-electrochemical characterization and Mott-Schottky analysis of corrosion of welded X70 pipeline steel in carbonate/bicarbonate solution." *Electrochimica Acta* 55.1 (2009): 316-324.
- [79] Guo, H. X., B. T. Lu, and J. L. Luo. "Study on passivation and erosion-enhanced corrosion resistance by Mott-Schottky analysis." *Electrochimica acta* 52.3 (2006): 1108-1116.
- [80] Y, Kei, et al. "Passivity of Dual-Phase Carbon Steel with Ferrite and Martensite Phases in pH 8.4 Boric Acid-Borate Buffer Solution." *Journal of The Electrochemical Society* 162.7 (2015): C322-C326.
- [81] Liu, C. Y., et al. "Fabrication of Al/Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> composite by vacuum annealing and accumulative roll-bonding process." *Materials Science and Engineering: A* 558 (2012): 510-516.
- [82] Lee, Jae-Bong, and Sang-In Yoon. "Effect of nitrogen alloying on the semiconducting properties of passive films and metastable pitting susceptibility of 316L and 316LN stainless steels." *Materials Chemistry and Physics* 122.1 (2010): 194-199.
- [83] Ningshen, S., et al. "Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels." *Corrosion science* 49.2 (2007): 481-496.
- [84] Amri, J., et al. "Effect of the final annealing of cold rolled stainless steels sheets on the electronic properties and pit nucleation resistance of passive films." *Corrosion Science* 50.2 (2008): 431-435.
- [85] Mi-Lin, Yan, and Zhao Wen-Zhen. "Influence of temperature on corrosion behavior of PbCaSnCe alloy in 4.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution." *Journal of Power Sources* 195.2 (2010): 631-637.

- [86] Li, D. G., et al. "The role of passive potential in ultrasonic cavitation erosion of titanium in 1M HCl solution." *Ultrasonics sonochemistry* 29 (2016): 279-287.
- [87] Cheng, Y. F., and J. L. Luo. "A comparison of the pitting susceptibility and semiconducting properties of the passive films on carbon steel in chromate and bicarbonate solutions." *Applied Surface Science* 167.1 (2000): 113-121.
- [88] 한민수, et al. "쇼트피닝 시간에 따른 동합금의 조직특성 및 전기화학적 특성의 변화." *Journal of the Korean Society of Marine Environment and Safety* Vol 19.5 (2013): 545-551.
- [89] Jang, HeeJin, ChanJin Park, and HyukSang Kwon. "Photoelectrochemical study of the growth of the passive film formed on Fe-20Cr-15Ni in a pH 8.5 buffer solution." *Metals and Materials International* 16.2 (2010): 247-252.