工學碩士 學位論文

스프링강의 腐蝕特性에 미치는 압축잔류응력의 影響

이 論文을 工學碩士 學位 請求論文으로 提出함

2006년 2月

釜慶大學校 大學院

機械工學科

安宰必

이 論文을 安宰必의 工學碩士
學位論文으로 認准함

2006年 12月 26日

主 審 工學博士 金 榮 大 (印)

委 員 工學博士 金 亨 資 (印)

委 員 工學博士 朴 卿 東 (印)

목 차

제 1 장 서 론 1

제 2 장 이론적 배경 3

2.1. 부식의 중요성 및 형태 3

2.1.1 부식의 중요성 3

2.1.2 부식의 형태 3

2.2. 쇼트피닝 가공의 기본개념 5

제 3 장 실험장치 및 방법 7

3.1. 시험편 7

3.2. 쇼트피닝 가공 9

3.3. 실험 장치 11

3.4. 실험 방법 12

제 4 장 실험결과 및 고찰 16

4.1. 상온에서의 쇼트피닝과 언피닝의 특성 16

4.2. 침지720시간에서의 쇼트피닝과 언피닝의 특성 18

4.2.1 언피닝 시험편의 무게감소량 18

4.2.2 쇼트피닝 시험편의 무게감소량 20

4.2.3 침지720시간에서 쇼트피닝과 언피닝의 무게감소량의 비교 22

4.2.4 언피닝 시험편의 부식전위 ····· 25
4.2.5 쇼트피닝 시험편의 부식전위 ····· 27
4.2.6 침지720시간에서 쇼트피닝과 언피닝의 부식전위의 양상 ·· 29
4.3. 침지2160시간에서의 쇼트피닝과 언피닝의 특성 ····· 31
4.3.1 언피닝 시험편의 무게감소량 ····· 31
4.3.2 쇼트피닝 시험편의 무게감소량 ····· 35
4.3.3 침지2160시간에서 쇼트피닝과 언피닝의 무게감소량의 비교 ·· 38
4.3.4 언피닝 시험편의 부식전위 ····· 40
4.3.5 쇼트피닝 시험편의 부식전위 ····· 42
4.3.6 침지2160시간에서 쇼트피닝과 언피닝의 부식전위의 양상 44
4.4. 쇼트피닝과 언피닝의 부식거동 및 고찰 ····· 47
4.4.1 각 부식 수용액에서의 부식특성 비교 ····· 47
4.4.2 침지기간에 따른 부식특성 비교 ····· 53
4.4.3 각 부식수용액에서의 경도분포 ····· 55
4.4.4 부식 환경에서의 쇼트피닝의 효과 ····· 57
4.5. 부식 환경에 따른 표면의 형상 및 조직 ····· 58
4.6. 부식 환경에 따른 표면조도의 변화 ····· 61

제 5 장 결 론 ····· 64

참고문헌 ····· 65
Abstract ····· 67

제 1 장 서 론

지난 수십 년간 각종 산업분야에서 각종 부품의 수명을 연장시키기 위하여 이에 사용되고 있는 재료의 고강도 및 고성능화를 이루기 위해 많은 노력을 기울여 왔다. 즉 대체재질의 개발이나 고강도를 이룰 수 있는 공법의 개발 등이 많이 이루어졌다. 그러나 재료의 고응력화는 설계형상이나 반복되어 가해지는 외부하중 또는 진동조건에 따라 차이는 있지만 금속표면 또는 금속내부의 결함에 의해 항복응력 이하의 응력에서도 균열이 개시되고 서서히 안정성장하여 최종적으로 파괴되는 현상이 발생된다[1]. 더욱이 부식 환경에서는 재료의 표면에 응력상태가 현저히 다른 상태가 재료에 발생할 경우 응력이 많이 걸린 부분이 부식진행에 있어서 양극으로 작용하여 국부적으로 부식의 진행이 활성화될 수 있는 요인으로 작용하고 있다[2]~[4]. 따라서 부식 환경에서의 기계부품이나 구조물은 화학적 변수가 기계적 변수와의 복합적인 작용으로 인해 단수명이나 저 하중 조건에서도 균열이 발생하여 안정성과 신뢰도에 많은 위협이 되고 있다. 또한 최근 급속한 발전으로 인해 환경의 오염이 심각해져 해수환경의 경우 일반해수가 아닌 질산화물이나 황산화물 등 각종 오염물질이 많이 배출되어 있는 상황이다. 이러한 오염해수의 경우 선박이나 각종 해양구조물의 강도를 저하시키는 원인이 될 수 있다.

부식 환경에서 기계부품이나 구조물의 경우 피로발생과정에서의 부식의 영향에 대한 평가는 재료에 열화과정에 있어서 필수적이다. 왜냐하면 시험환경이 재료의 피로거동이나 부식피로거동에 미치는 영향이 크기 때문이다. 부식 환경에서의 균열의 발생과 진전에는 상온에서와는 달리 많은 과정이 복합적으로 연결되어 있다. 스테인레스강의 경우에는 부식과정에 있어서 금속의 용해로 인해 상온에서보다 부식 환경에서 균열속도가 더 빨리 진전이 되고 있다고 보고된 바 있다[5]. 그러나 그

진행과정에서의 부식작용과 균열과의 관계에 대한 메커니즘의 확실한 규명은 아직 이루지지 않고 있는 상태이다.

현재 자동차분야에서 자동차의 밸브 스프링, 판스프링, 클러치, 커넥팅 로드, 크랭크 축, 코일 스프링과 같이 자동차부품의 상온에서 피로수명 연장방법으로 쇼트피닝 가공을 통해 재료의 표면부에 압축잔류응력을 부여하는 방법이 많이 사용되고 있다[6]~[8]. 이는 쇼트피닝 가공에 의해 금속표면부에 형성된 압축잔류응력은 반복하중을 받는 금속표면부에서의 인장력과 상쇄되어 표면부에 걸리는 응력을 감소시켜 표면부위의 피로균열 개시를 지연시켜 주고 균열의 안정성장을 지연시켜 피로수명을 향상시키기 때문이다. 따라서 쇼트피닝의 고온과 저온에서의 효과에 대한 연구도 많이 이루어졌으나, 부식 환경에서의 그 효과에 대해서는 아직 미비한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 자동차나 철도의 현가장치 재료로 사용되고 있는 스프링강에 쇼트피닝 가공을 실시하여 세 가지 부식 수용액(3.5%NaCl수용액, 10%HNO_3 + 3%HF수용액, 6%$FeCl_3$수용액)에서의 압축잔류응력과 부식생성 기구해석 및 공식(6% $FeCl_3$수용액)과 입계부식(10%HNO_3 + 3%HF수용액)에서의 쇼트피닝의 효과에 대해서 알아보고자 한다.

이러한 연구결과를 통해 부식 환경에서의 부식으로 인한 손상을 줄이고, 각종 부품이나 구조물의 설계 시 피로수명 평가 자료로 활용을 함으로써 안전설계에 기여하고자 한다.

제 2 장 이론적 배경

2.1 부식의 중요성 및 형태

2.1.1 부식의 중요성

부식이란 금속과 주위 환경 사이의 화학적 혹은 전기화학적으로 반응하는 과정을 통해 열화되는 현상을 부식이라 한다. 이러한 금속의 부식 현상은 자발적인 현상으로 금속의 대부분은 지구상에서 안정되게 존재하고 있던 광석에서 막대한 에너지를 사용하여 채취한 불안정한 것이므로 원래의 안정된 상태로 되돌아가려고 하기 때문이다[9].

부식은 선체기관, 기계장치, 화학장치, 항공기 등 모든 기계분야에서 발생하여 경제적인 손실이 전 세계적으로 5×10^{10} $에 달하고 있다. 이 손실에는 부식에 의해서 파괴된 장치의 자본비 및 수리교체에 의한 비용, 내식성에 의한 재료비의 증가, 부식에 의한 기계효율의 저하에 따른 비용 등 많은 손실을 초래하고 있다[10], [11]. 따라서 이러한 손실에 의한 기계장치의 신뢰성 저하 및 인간의 생명에게까지 지장을 줄 수 있는 요인으로 작용하고 있다. 따라서 이러한 부식에 의한 손실을 줄이기 위해 부식을 연구하여 에너지를 손실을 줄이고 더 나아가 인간의 생활을 더욱 풍부하게 할 것으로 기대된다.

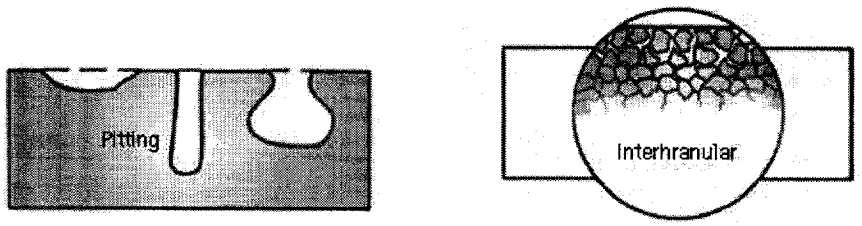
2.1.2 부식의 형태

부식에는 여러 가지 형태가 있으며 크게 전면부식과 국부부식으로 나누어질 수 있다. 전면부식은 금속의 표면이 일정하게 녹으로 변해가며 금속의 두께는 어디든지 같은 속도로 소모되어 가는 경우를 가리킨다. 반면에 국부부식이란 부분적으로 구멍모양 혹은 홈모양의 부식에 의한 凹凸부가 생기고, 기타부분의 부식은 비교적 경미한 경우를 말한다. 여기에는 공식(pitting), 입계부식(intergranular or intercrystalline corrosion) 및 부식균열(corrosion cracking) 등이 포함된다.

공식은 금속표면의 작은 영역에서 비교적 빠른 속도로 뚫고 들어가는 국부적인 형태의 부식으로서, 부동태 피막의 파괴로 인해 발생한다. 금속 및 합금들의 표면에 얇은 산화물 피막으로 덮여져 있으며, 이 피막 때문에 산소의 확산속도가 감퇴 혹은 효과적으로 차단되어 금속 표면이 더 이상 산화되어짐을 방지해 주고 있는 상태를 부동태라 하고, 이러한 성질을 갖는 피막을 부동태 피막이라고 한다. 부동태 피막의 대부분이 모금속 혹은 합금원소의 치밀한 산화물 또는 수산화물이라는 것이다. 공식은 수용액의 pH가 중성부근에서 산화제와 할로겐 이온, 특히 Cl^-이 존재하게 되면 부동태 피막이 국부적으로 파괴되어 국부전지의 양극이 되고 부동태 피막이 음극으로 되어 그 사이에 커다란 전위차를 발생시켜 단시간에 깊이 침식되는 현상이다.

입계부식은 스테인레스강의 전면에 대해 부식되지 않고 금속의 결정 입계에서 부식되는 것을 말한다. 금속결정의 입계에 가까운 부분에 있던 Cr원자가 탄소원자와 결합해서 70% Cr이상의 $Cr_{23}C_6$라는 탄화물을 만들어 입계부분으로 석출하게 되면 입계부분은 상대적으로 낮은 Cr농도가 된다. 이로 인해 이 부분은 산화피막의 내식성이 떨어지게 되어 용액 중에서 활성화된 부분이 양극적으로 작용하여 부식이 진행되어 마침내는 재료의 파괴를 가져온다.

그 밖에 각종 환경 즉 대기에 의한 부식, 물(담수)에 의한 부식, 해수에 의한 부식, 염용액에서의 부식, 할로겐염에서의 부식 등 여러 가지 환경조건에서의 부식이 있다.



Pitting Corrosion　　Intergranular Corrosion

Fig 1 A shape of pitting and intergranular corrosion

2.2 쇼트피닝 가공의 기본개념

쇼트피닝 가공은 금속 부품의 표면에 쇼트 볼(Shot ball)이라는 강구를 고속으로 금속의 표면에 투사하여 금속의 표면을 햄머링(Hammering)하는 일종의 냉간 가공이다. 쇼트피닝 가공은 Fig. 2와 같이 쇼트 볼이 금속 표면에 고속 충돌하면서 이때 쇼트볼의 운동에너지가 순간적으로 재료의 표면에 소성변형(Plastic deformation)을 주고 표면에서 이탈한다.

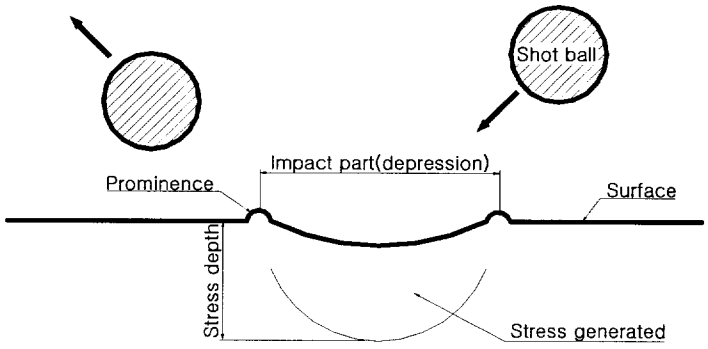


Fig. 2 Principle of controlled shot peening

쇼트볼과 충돌 후 표면층은 요철이 발생하며 표면에 얇은 소성변형층을 형성하며 탄소성층의 경계를 형성하게 된다. 이 층은 늘어난 표면층을 늘어나기 전의 상태로 유지하려는 힘이 작용하게 되어 표면은 압축잔류응력, 내부는 인장응력을 갖고 평형을 이루게 된다. Fig. 3과 같이 쇼트볼의 충돌 후 표면에 압축응력이 잔류하게 된다. 일반적으로 표면에서 깊이 0.1~0.5㎜ 정도에 분포되고 특수한 경우 0.8㎜까지 분포층을 형성시킬 수도 있다. 이러한 쇼트피닝 가공으로 재료의 표면에 압축잔류응력을 남게 함으로써 반복인장이 작용할 때 압축잔류응력은 "0"이 되어 압축잔류응력이 사라지게 될 때까지 피로수명을 연장하게 된다.

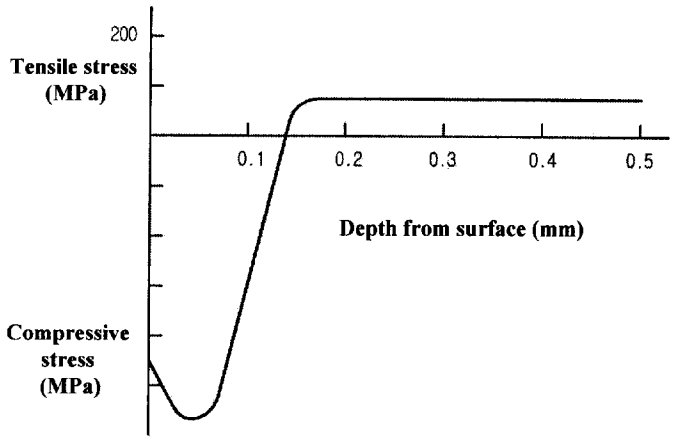


Fig. 3 Distribution of residual stress on surface layer

쇼트피닝 가공에서 금속의 작은 볼의 충격에 의한 자국은 쇼트볼의 직경, 자국의 깊이, 체적의 함수로 형성된다. 소성 영역은 쇼트볼의 속도, 쇼트볼의 직경 그리고 쇼트피닝 가공되는 재료의 경도에 대한 함수의 관계를 갖는다. 그리고 쇼트피닝 가공에 의한 소성 영역의 변형층에 잔류 응력의 발생과 더불어 경도의 변화를 가져온다. 이 변형층의 경도 분포에는 가공 경화(Work hardening)와 가공 연화(Work softening)를 나타낸다. 일반적으로 표면 가공법에는 침탄, 질화와 같은 열을 이용한 방법과 냉간압연, 그라인딩, 표면 연마와 같은 기계적인 표면 가공법이 있다. 쇼트피닝은 특수 가공으로서, 일반적인 표면 가공과 쇼트피닝 가공을 몇 가지 비교해본다면, 열처리법은 재료의 종류에 따라 구별해야 한다는 적용상의 제한이 있으며, 이와 반대로 기계적 처리법은 재료의 종류에 영향을 받지 않지만 재료의 기하학적인 형상에 제약을 받는다는 단점이 있다. 하지만 쇼트피닝 가공은 이런 적용상의 문제점들을 해결할 수 있으며, 피로 강도의 증가에도 크게 기여하고 있다.

제 3 장 실험장치 및 방법

3.1 시험편

본 연구에 사용된 시험편은 철도차량 및 자동차 현가장치에 주로 사용되고 있는 와이어로드 상태의 압연 스프링강(SAE 5155)으로서 그 화학적 성분을 Table 1에 나타내었다. Table 2는 열처리(Quenching & Tempering)한 시편의 기계적 성질로서, 연속식가스로에서 970℃, 유지시간은 20분간 가열한 후 퀜칭오일 40℃~80℃에서 5분간 담금질을 실시한 다음, 다시 연속식 뜨임로에서 490℃로 80분간 유지하는 템퍼링을 하였다.

Table 1 Chemical composition of specimen(wt, %)

C	Si	Mn	P	S	Cr
0.56	0.25	0.84	0.016	0.009	0.88

Table 2 Mechanical properties of specimen

Tensile Strength (㎫)	Hardness (HrC)		Yield Strength (㎫)	Elongation (%)
	after Quenching	after Tempering		
1350	57	44	1079	9.4

시험편은 부식 환경에서의 부식특성을 관찰하기 위한 CT시험편으로서 두께는 6㎜로 하였고, 각부 치수는 ASTM E647-00의 기준에 따라 제작하였다. 시험편의 종류는 쇼트피닝 가공 유무에 따라 쇼트피닝 시험편과 언피닝 시험편 두 가지 종류로 하였으며 그 형상을 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 5는 컴팩트(CT) 시험편의 형상과 치수를 나타낸 것으로서, 두께 20㎜ 판재에서 산소 절단기를 이용하여 압연방향이 하중방향이 되게 L-T방향으로 채취하였고, 각부 치수는 ASTM E647-00의 기준에 따라 외형가공은 밀링(Milling)으로, 노치홈은 와이어커팅 방전가공기(Wire cutting E.D.M)에서 노치 끝부분이 60°의 각도에 노즈 반지름 0.1㎜가 되게 가공하였다[12), 13)].

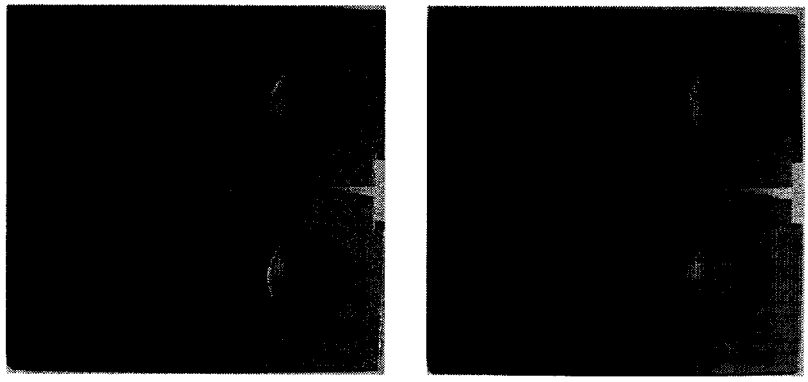


Fig. 4 Shape of shot peening and un peening specimen

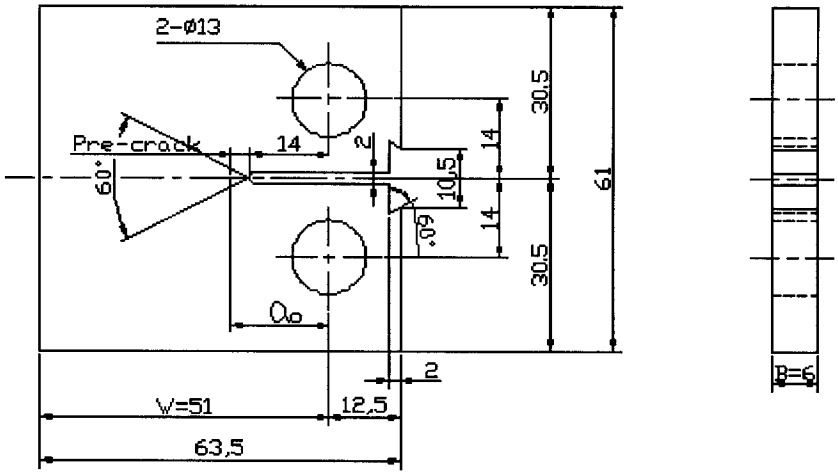


Fig. 5 Dimension of CT specimen(unit:㎜)

3.2 쇼트피닝 가공

3.1항과 같이 완성된 CT 시험편에 압축잔류응력을 부여하기 위해 Fig. 6의 고속회전 터빈방식 쇼트피닝기로 Table 3과 같은 조건하에서 쇼트피닝 가공을 실시하였다. 쇼트피닝 가공속도는 앞선 연구결과에서 최대의 압축잔류응력을 형성하는 2200 rpm에서 실시하였다. 표면에 형성된 압축잔류응력은 Fig. 7과 같이 최대값(730㎫)이 표면으로부터 110㎛깊이에 형성되었음을 X-선 잔류응력기(Rigaku-MSF2M)로 측정하였다[14]. 또한 시험편 표면 전체에 균일한 쇼트피닝 가공면을 얻기 위해 양면을 쇼트피닝 가공하였다.

Table 3 Conditions of shot peening process

Impeller Diameter (㎜)	Shot Velocity (rpm)	Shot Ball Diameter (㎜)	Arc Height (㎜)	Coverage (%)
490	2200	0.8	0.375	95

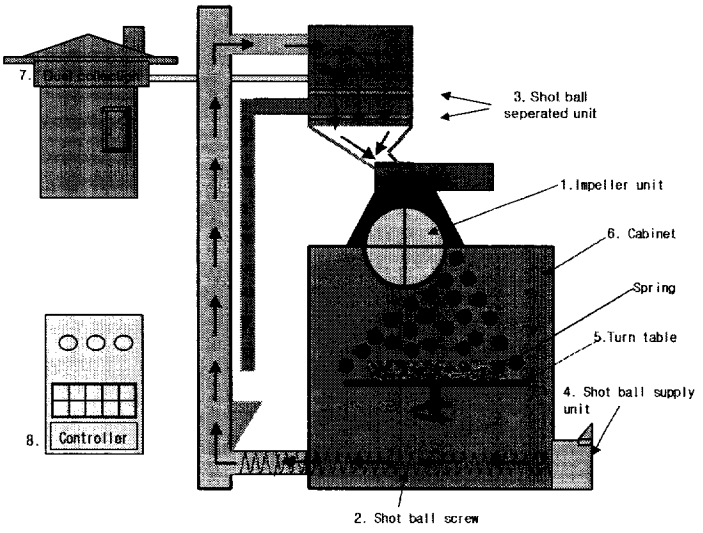


Fig. 6 The structure of shot peening machine

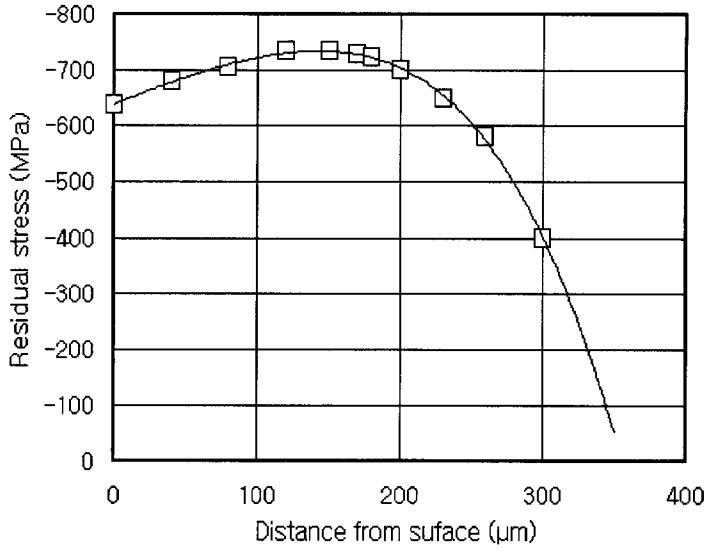


Fig. 7 Compressive residual stress distributions produced by shot-peening

3.3 실험장치

3.2항과 같이 쇼트피닝 가공한 시험편과 가공하지 않은 언피닝 시험편을 부식형태에 따라 재료에 미치는 환경요인을 분석하기 위해 부식수용액에 일정기간 침지시킨 후 부식형태에 따른 부식특성과 일정침지기간에 따른 부식진행의 모습을 관찰하여 부식 환경에서의 쇼트피닝 가공에 의해 생성된 표면의 압축잔류응력이 부식특성에 미치는 영향에 대해 살펴보고자 한다.

부식 침지실험을 위한 장치로는 부식 환경조에 Fig. 8과 같이 상온(25℃)에서 탈기처리하지 않은 세 가지 부식수용액 (6% $FeCl_3$, 10% HNO_3 + 3%HF, 3.5% NaCl)을 넣은 후 일정기간(1개월, 3개월)동안 침지시켰다.

쇼트피닝 가공유무와 각 부식조건에 따른 시험편 표면의 요철상태를 조사하기 위해 Fig. 9와 같은 표면조도계(Mitutoyo, SJ-301)를 이용하였다. 측정침의 선단반경은 2㎛로 선택하였고, 종배율은 1000배, 횡배율은 50배로 하였다.

쇼트피닝 시험편과 언피닝 시험편의 각 부식조건에 따른 경도분포를 조사하기 위해 Fig. 10과 같이 로크웰경도시험기(AKASHI-600)로 경도측정을 하였다.

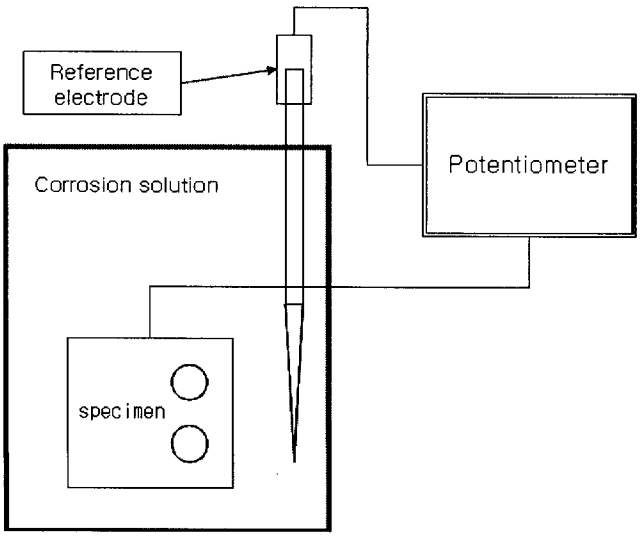


Fig. 8 Schematic diagram of potentiometer

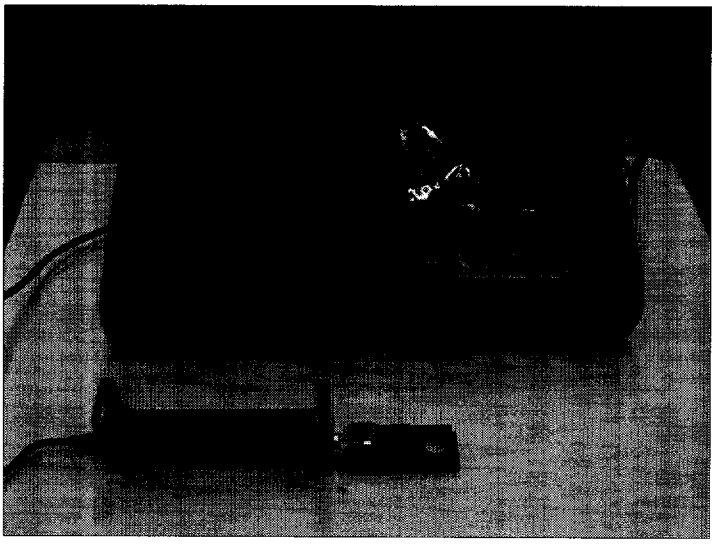


Fig. 9 Roughness test(Mitutoyo, SJ-301)

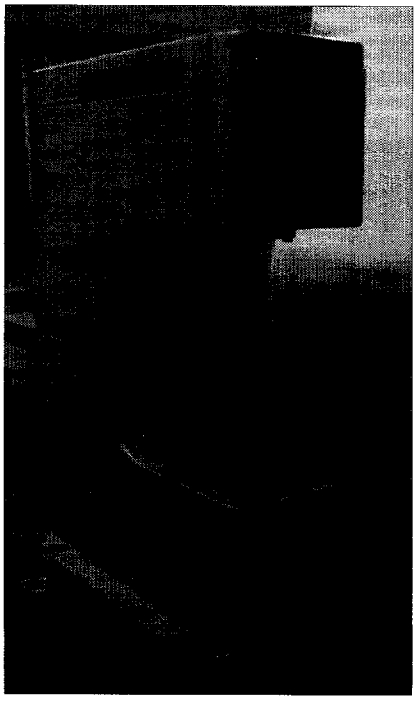


Fig. 10 Rockwell hardness tester (AKA-600)

3.4 실험방법

각 부식 환경에서의 쇼트피닝의 효과를 알아보기 위해 세 가지 종류의 부식 수용액을 선정하여 각 부식수용액에서 부식특성을 살펴보고자 하였다. 부식수용액은 부식형태 중 공식과 입계부식 그리고 일반해수환경에서의 쇼트피닝 효과를 알아보기 위해 탈기처리 하지 않은 6% $FeCl_3$ 수용액, 10% HNO_3 + 3% HF수용액, 3.5% NaCl수용액을 선정하여 부식 환경조에 부은 후 쇼트피닝 시험편과 언피닝 시험편을 각 조건에서 각각 3개씩 시험편을 넣어 시험편들끼리 접촉하지 않도록 고정시켰다.

Fig. 11과 같이 각 부식액별로 시험편을 침지시킨 부식 환경조를 부식진행에 있어서 온도의 영향을 배제하기 위하여 실험실의 온도를 상온(25℃)으로 유지시키고, 침지기간에 따른 부식특성을 살펴보기 위해 침지기간을 1개월, 3개월로 일정기간을 두고 부식전위를 측정하였다. 부식전위는 부식용액 중에 변동된 전위를 안정화시킨 후에 측정하였으며, 기준전극으로는 염화은 전극(Ag/AgCl electrode)을 시험편을 작업전극(Work electrode)으로 하여 Fig. 12와 같이 측정하였다.

무게감소량은 침지 전에 Fig. 13의 미소전자저울(HR-200)으로 중량을 측정하고 침지 후 5일, 15일, 30일, 60일, 90일마다 시험편을 꺼내어 부식생성물을 완전히 제거한 후 그 중량변화로서 측정하였다.

부식 환경에서 부식생성물을 제거한 시험편을 다시 침지시켜 부식생성물을 제거한 시험편(Removal corrosion chemical: RCC)과 계속 침지한 시험편(Continuous immersed specimen: CIS)사이의 그 차이를 비교하고자 하였다.

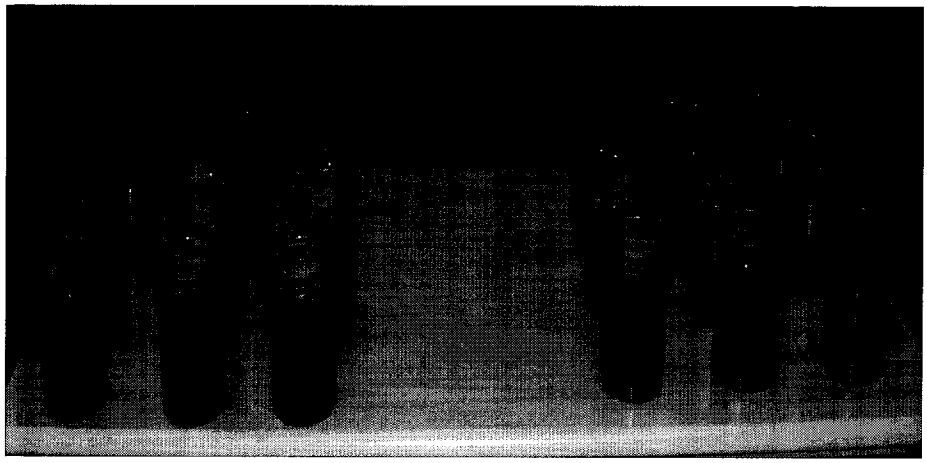


Fig. 11 Photographs of corrosion test

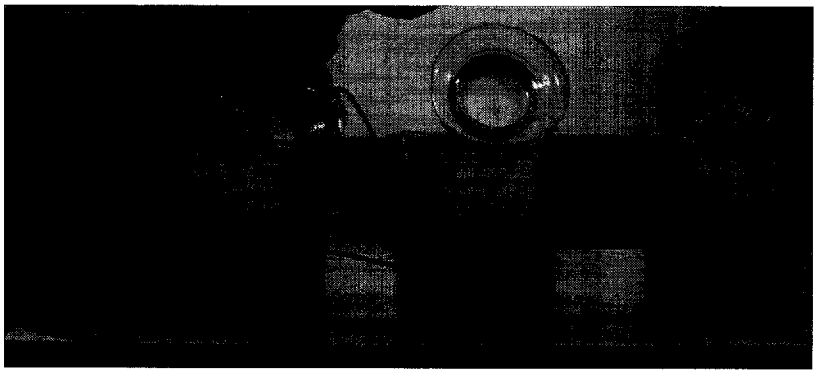


Fig. 12 Measuring apparatus for corrosion potential measure

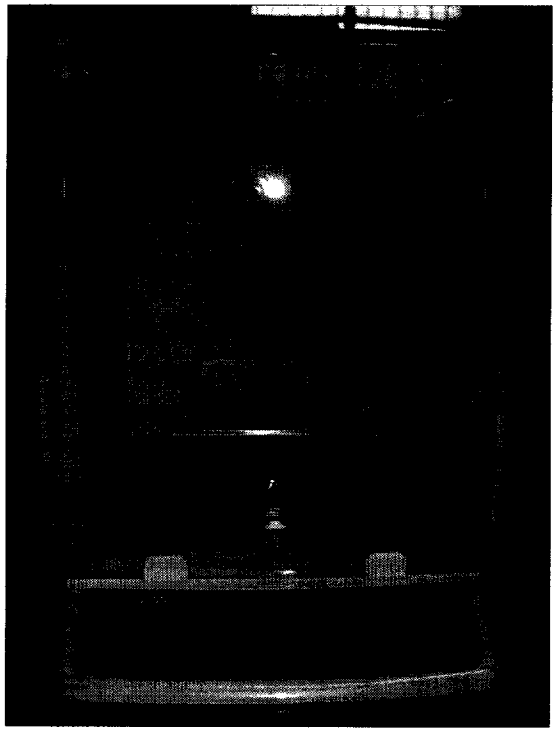


Fig. 13 Photographs of micro digital scale

4. 실험결과 및 고찰

4.1 상온에서의 쇼트피닝과 언피닝의 특성

Table 4~5는 상온에서 각각 쇼트피닝 시험편과 언피닝 시험편의 무게중량을 미소전자저울로 측정하여 나타낸 것이다. Fig. 14는 쇼트피닝 시험편과 언피닝 시험편의 경도분포를 나타낸 것이다.

압축잔류응력이 형성된 쇼트피닝 시험편의 경도는 평균 116.8(HrB)이고, 언피닝 시험편은 115.4(HrB)로서 전체적으로 경도의 변화는 없다고 판단된다. 이는 스프링강이 강도 및 경도가 높은 재질이기 때문에 쇼트피닝 가공의 의해 표면 경도의 변화는 미비한 것으로 판단된다.

Table 4 Weight of shot peening specimens

Specimen No	Weight (g)	Specimen No	Weight (g)	Specimen No	Weight (g)	Specimen No	Weight (g)
1	165.2153	11	164.5930	21	166.0422	31	165.6516
2	166.3619	12	165.0513	22	165.1507	32	165.0950
3	164.3280	13	164.6291	23	165.0569	33	166.1145
4	165.5110	14	165.2289	24	164.4626	34	165.0950
5	165.8534	15	165.9837	25	166.3393	35	165.8648
6	165.7600	16	165.7355	26	165.2341	36	164.5020
7	163.4772	17	164.4637	27	165.4010	37	164.7621
8	165.2001	18	164.2983	28	165.3176	38	165.6880
9	164.8550	19	164.1225	29	164.3792	39	165.2719
10	165.3465	20	164.8049	30	165.4010	40	165.3551

Table 5 Weight of un peening specimens

Specimen No	Weight (g)	Specimen No	Weight (g)	Specimen No	Weight (g)	Specimen No	Weight (g)
1	164.4499	6	165.1554	11	165.5006	16	165.9467
2	164.5500	7	164.2374	12	164.6713	17	165.9901
3	164.7468	8	165.2496	13	165.2190	18	165.0791
4	164.8415	9	165.8726	14	165.0758	19	164.8102
5	164.8919	10	164.2187	15	164.3758	20	164.0317

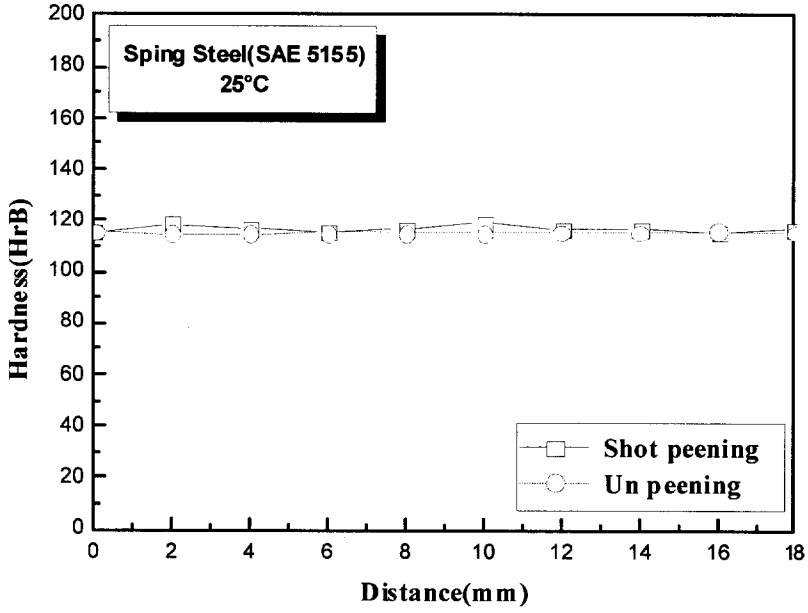


Fig. 14 Result of hardness test in ambient

4.2 침지 720시간에서의 쇼트피닝과 언피닝의 부식특성

4.2.1 언피닝 시험편의 무게감소량

Table 6은 용존산소를 처리하지 않은 3.5% NaCl 수용액에서 30일 동안 침지 후 언피닝 시험편의 무게감소량을 측정하여 나타낸 것이다. 무게감소량은 부식 환경조에 침지 전에 먼저 대기 중에 의해 생성될 수 있는 표면요철 및 산화피막을 제거하기 위해 시험편을 #100~#2000까지의 에머리페이퍼로 경면연마를 실시하고 아세톤으로 탈지시킨 후 부식 환경조에 침지시켜 5일, 15일, 30일마다 시험편을 꺼내어 부식생성물을 완전히 제거한 후 그 중량변화로서 측정하였다. Table 7은 10% HNO_3 + 3% HF 수용액에서 30일 동안 침지 후 언피닝 시험편을 5일, 15일, 30일마다 측정한 무게감소량을 나타낸 것이고, Table 8은 6% $FeCl_3$ 수용액에서 30일 동안 침지 후 언피닝 시험편을 5일, 15일, 30일마다 측정한 무게감소량의 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 15는 각 수용액에서의 침지기간에 따른 무게감소량을 나타낸 것으로서, 전체적으로 각 수용액에서의 무게감소량을 비교해보면 공식(6% $FeCl_3$ 수용액)에서 가장 높은 무게감소량을 나타내고 있고, 입계부식(10% HNO_3 + 3% HF 수용액)에서 가장 낮은 무게감소량을 나타내고 있다. 이는 이 재료가 열처리 함으로써 조직이 균일하고, Cr의 고용량이 크므로 Fe-Cr탄화물의 상이 입계에 석출됨으로써 입계부식에서 부식저항성이 높은 것으로 판단된다[15].

Table 6 Weight loss of un peening specimens in 3.5% NaCl solution

Specimen No	Weight loss (㎎) 5 days	Weight loss (㎎) 15 days	Weight loss (㎎) 30 days
1	52	148.8	259.2
6	56	151.4	265.5
11	59	153.5	272.9
16	49	146.7	257.2
average	54.00	150.10	263.70

Table 7 Weight loss of un peening specimens in 10% HNO_3 + 3% HF solution

Specimen No	Weight loss (mg) 5 days	Weight loss (mg) 15 days	Weight loss (mg) 30 days
2	21.2	108.4	164.3
7	26.5	112.5	169.4
12	29.8	114.2	172.7
17	22.5	110.5	168.8
average	25.00	111.40	168.80

Table 8 Weight loss of un peening specimens in 6% $FeCl_3$ solution

Specimen No	Weight loss (mg) 5 days	Weight loss (mg) 15 days	Weight loss (mg) 30 days
3	93.4	261.1	523.3
8	90.1	259.2	520.6
13	87.2	257.5	518.7
18	89.3	254.6	512.6
average	90.00	258.10	518.80

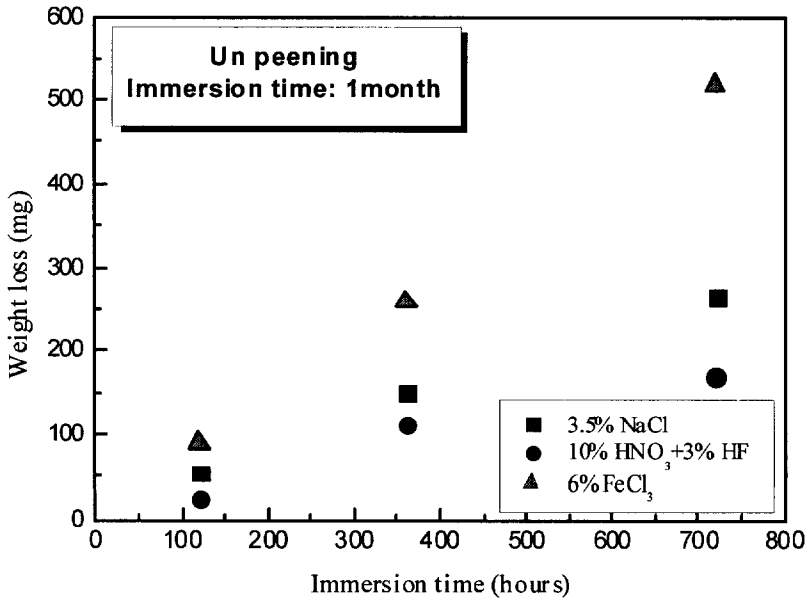


Fig. 15 Weight loss versus immersion time of un peening specimens

4.2.2 쇼트피닝 시험편의 무게감소량

Table 9는 시험편에 압축잔류응력을 부여한 쇼트피닝 시험편을 3.5% NaCl 수용액에서 30일 동안 침지 후 무게감소량을 측정하여 나타낸 것이다. 무게감소량은 부식 환경조에 침지시킨 후 일정기간마다 시험편을 꺼내어 부식생성물을 완전히 제거한 후 그 중량변화로서 측정하였다. 시험편의 초기 무게감소량을 관찰하기 위해 5일, 15일, 30일로 기간을 정하여 무게감소량을 측정하였다.

Table 10은 10% HNO_3 + 3% HF 수용액에서 30일 동안 침지 후 쇼트피닝 시험편을 5일, 15일, 30일마다 측정한 무게감소량을 나타낸 것이고, Table 11은 6% $FeCl_3$ 수용액에서 30일 동안 침지 후 쇼트피닝 시험편을 5일, 15일, 30일마다 측정한 무게감소량의 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 16은 각 수용액에서의 쇼트피닝 시험편의 침지기간에 따른 무게감소량을 나타낸 것으로서, 각 수용액별로 비교해보면 6% $FeCl_3$ 수용액 가장 높은 무게감소량을 나타내고 있고, 10% HNO_3 + 3% HF 수용액에서 가장 낮은 무게감소량을 나타내고 있다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 입계에서의 탄화물 석출로 인해 입계부식에서 가장 좋은 부식저항성을 나타내고 있으며, 쇼트피닝 가공을 할 경우 부식진행에 따라 생성되는 성장응력이 기존에 재료표면에 생성된 압축잔류응력과의 상호작용에 의해 보호피막의 탈락이 저지됨으로써 쇼트피닝의 효과가 있는 것으로 판단된다[15].

Table 9 Weight loss of shot peening specimens in 3.5% NaCl solution

Specimen No	Weight loss (㎎) 5 days	Weight loss (㎎) 15 days	Weight loss (㎎) 30 days
1	24	80	183
11	25	73	176
21	21	70	174
31	26	77	179
average	24.00	75.00	178.00

Table 10 Weight loss of shot peening specimens in 10% HNO_3 + 3% HF solution

Specimen No	Weight loss (㎎) 5 days	Weight loss (㎎) 15 days	Weight loss (㎎) 30 days
4	8	22.6	61.6
14	6	21.5	59.1
24	10	26.8	62.5
34	12	28.7	64.4
average	9.00	24.90	61.90

Table 11 Weight loss of shot peening specimens in 6% $FeCl_3$ solution

Specimen No	Weight loss (㎎) 5 days	Weight loss (㎎) 15 days	Weight loss (㎎) 30 days
7	48	182	381.1
17	52	189	388.8
27	54	192	394.9
37	46	177	378.8
average	50.00	185.00	385.90

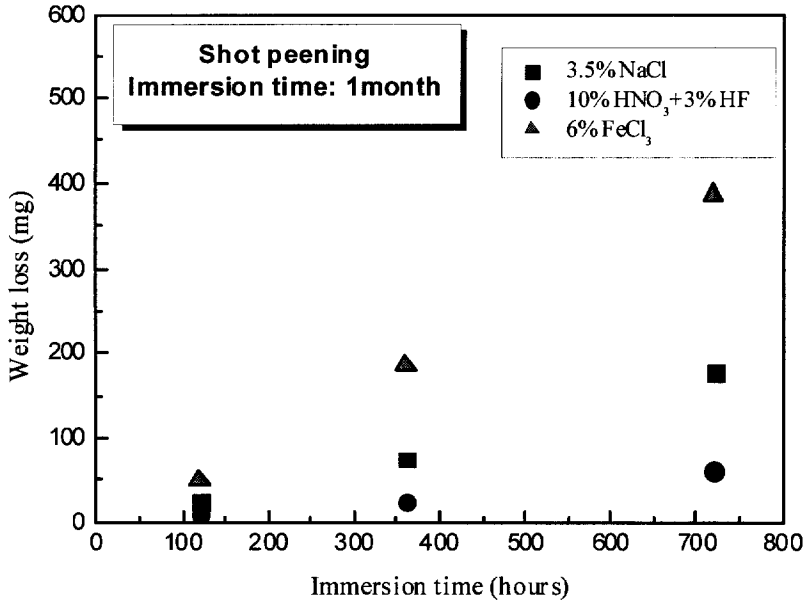


Fig. 16 Weight loss versus immersion time of shot peening specimens

4.2.3 침지 720시간에서 쇼트피닝과 언피닝의 무게감소량 비교

Fig. 17~19는 세 가지 수용액 (3.5% NaCl 수용액, 10% HNO_3 + 3% HF 수용액, 6% $FeCl_3$ 수용액)에서 침지 1개월 동안 측정한 쇼트피닝 시험편과 언피닝 시험편의 무게감소량의 변화를 비교 도시화하여 나타낸 것이다.

전반적으로 쇼트피닝 시험편이 언피닝 시험편에 비해 낮은 무게감소량을 나타내고 있으며, 시간이 경과할수록 두 시험편의 무게감소량의 차이가 증가하고 있는 것을 알 수가 있다. 각 수용액별로는 6% $FeCl_3$ 수용액에서 가장 높은 무게감소량을 나타내었고, 10% HNO_3 + 3% HF 수용액에서 가장 낮은 무게감소량을 나타내었다.

이는 6% $FeCl_3$ 수용액에서는 전면부식보다는 공식의 진행에 따라 생성된 미소균열과 기공에 염소이온의 농축으로 인해 금속의 용해가 쉽게 이루어졌기 때문이다. 또한 세 가지 수용액 중에서 6%$FeCl_3$ 수용액의 경우 쇼트피닝 시험

편은 518.3(㎎)이고, 언피닝 시험편은 385.9(㎎)으로서 약 1.3배 정도밖에 차이가 나지 않는 것을 알 수가 있다.

일반적으로 응력상태가 현저히 다른 상태가 재료에 발생할 경우 재료에는 상이한 응력들이 공존하게 되며 응력이 많이 걸린 부분이 양극으로 작용하여 국부전지에 의한 부식의 진행이 활성화되어진다. 따라서 쇼트피닝 가공시 재료의 표면에 균일하게 형성된 압축잔류응력층이 공식의 진행에 따라 불균일한 압축잔류응력층을 유도함으로써 부식진행 활성화의 요인으로 작용한 것으로 판단된다.

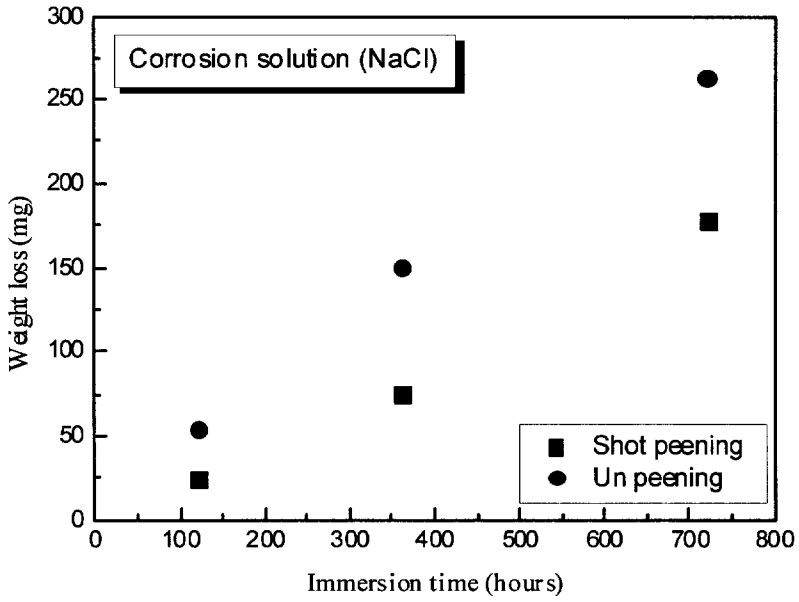


Fig. 17 Weight loss versus immersion time of specimens in 3.5% NaCl solution

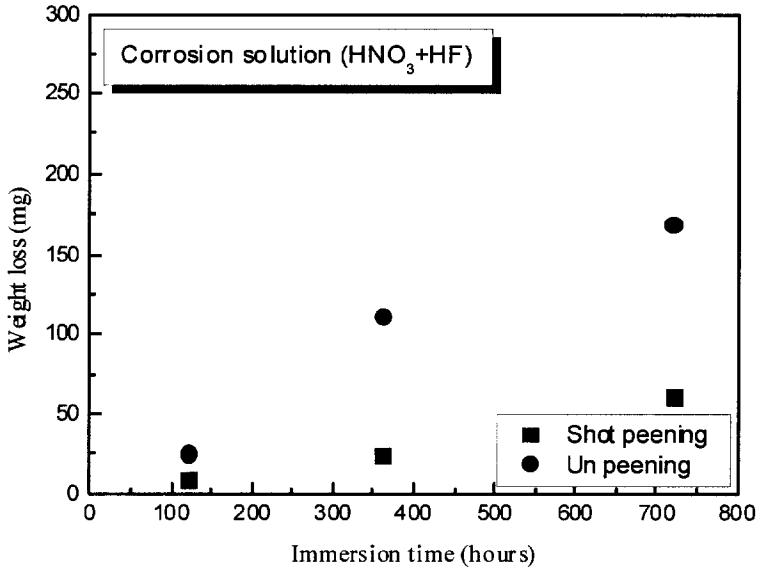


Fig. 18 Weight loss versus immersion time of specimens in 10% HNO_3 + 3% HF solution

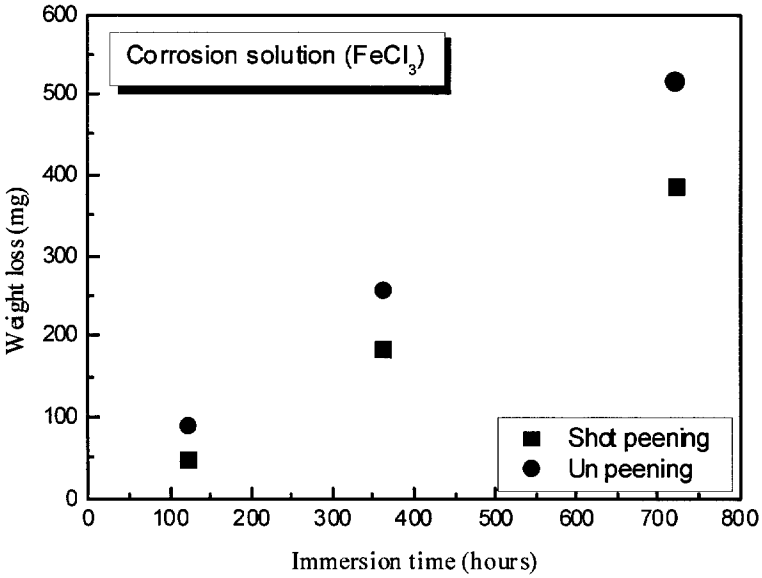


Fig. 19 Weight loss versus immersion time of specimens in 6% $FeCl_3$ solution

4.2.4 언피닝 시험편의 부식전위

Table 12는 탈기처리(deaeration) 하지 않은 3.5% NaCl 수용액에서 30일 동안 침지시켜 측정한 부식전위의 변화를 나타낸 것이다. 부식전위 측정은 무게감소량의 측정을 위해 부식 환경에서 생성된 부식생성물을 제거하고 다시 침지한 시험편(RCC : Removal Corrosion Chemicals)과 계속 침지한 시험편(CIS : Continuous Immersed Specimens)으로 나누어 측정 비교하였다. 부식전위 측정은 수용액에 침지시킨 다음 10분 동안 안정화시킨 후에 측정하였다.

Table 13은 탈기처리 하지 않은 10% HNO_3 + 3% HF 수용액에서 30일 동안 침지시켜 측정한 부식전위의 변화를 나타낸 것이고, Table 14는 탈기처리 하지 않은 6% $FeCl_3$ 수용액에서 30일 동안 침지시켜 측정한 부식전위의 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 20은 각 수용액에서의 침지기간에 따른 부식전위의 변화를 나타낸 것으로서, 전반적으로 초기에는 부식생성물을 제거하고 다시 침지한 시험편과 계속 침지한 시험편의 전위가 비슷한 양상을 나타내고 있었으나, 부식생성물을 제거하고 난 시점 후부터 부식생성물을 제거하고 다시 침지한 시험편이 비한방향(-측 방향)으로 이동하는 양상을 나타내고 있다. 이는 부식 환경에서 시간이 경과함에 따라 표면에 생성된 산화피막이 부식 생성물을 제거할 시점에 같이 떨어져 나감으로써 외부의 부식 환경에 대한 모재의 보호층 역할을 수행하지 못함으로 해서 이와 같은 결과가 나온 것으로 판단된다.

Table 12 Corrosion potential of un peening specimens in 3.5% NaCl solution

Immersion time (days)	Corrosion potential (㎷)	
	RCC	CIS
0 days	-680	-680
10 days	-634.5	-633.1
20 days	-637	-635
30 days	-648	-637

Table 13 Corrosion potential of un peening specimens in 10% HNO_3 + 3% HF solution

Immersion time (days)	Corrosion potential (㎷)	
	RCC	CIS
0 days	-510	-510
10 days	-414.75	-412.45
20 days	-498.75	-495.5
30 days	-483.5	-456.25

Table 14 Corrosion potential of un peening specimens in 6% $FeCl_3$ solution

Immersion time (days)	Corrosion potential (㎷)	
	RCC	CIS
0 days	-620	-620
10 days	-591	-589.4
20 days	-592	-579.5
30 days	-595	-582

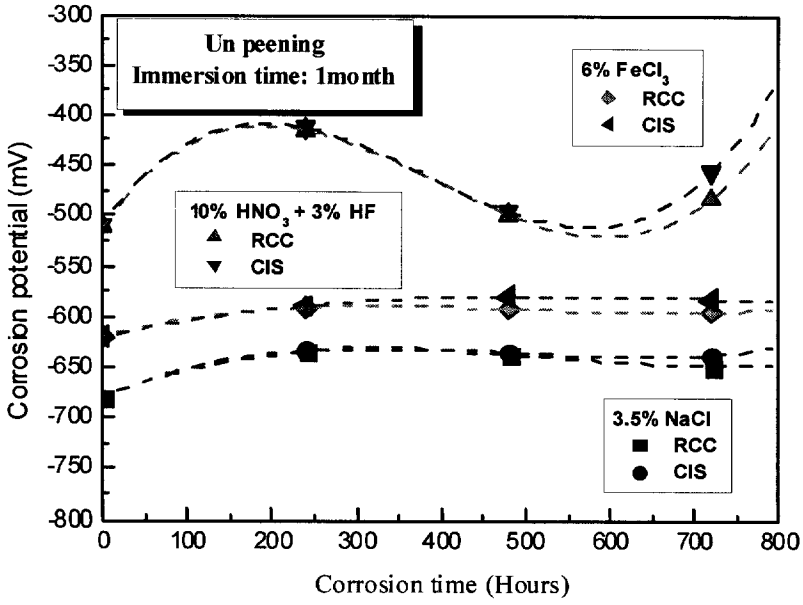


Fig. 20 Corrosion potential versus immersion time of specimens

4.2.5 쇼트피닝 시험편의 부식전위

Table 15는 CT시험편에 압축잔류응력을 부여한 쇼트피닝 시험편을 탈기처리 하지 않은 3.5% NaCl 수용액에서 30일 동안 침지시켜 측정한 부식전위의 변화를 나타낸 것이다. 부식전위 측정은 부식 환경에서 부식생성물을 제거하고 다시 침지한 시험편(RCC : Removal Corrosion Chemicals)과 계속 침지한 시험편(CIS : Continuous Immersed Specimens)으로 나누어 측정 비교하였다. Table 16은 탈기처리 하지 않은 10% HNO_3 + 3% HF 수용액에서 30일 동안 침지시켜 측정한 부식전위의 변화를 나타낸 것이고, Table 17은 탈기처리 하지 않은 6% $FeCl_3$ 수용액에서 30일 동안 침지시켜 측정한 부식전위의 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 21은 쇼트피닝 시험편의 각 부식용액에서의 부식전위 변화양상을 나타낸 것으로서, 전반적으로는 언피닝 시험편의 부식전위양상과 마찬가지로 부식생성물을 제거하고 다시 침지한 시험편이 비한방향(-측 방향)으로 계속 침지한 시험편은 귀한 방향(+측 방향)으로 이동하는 양상을 나타내고 있다. 수용액별로는 10% HNO_3 + 3% HF 수용액에서는 부식전위의 변화양상이 변동적으로 나타났으며, 나머지 두 수용액에서는 부식전위의 변화양상이 일정하게 나타나고 있음을 알 수가 있었다.

Table 15 Corrosion potential of shot peening specimens in 3.5% NaCl solution

Immersion time (days)	Corrosion potential (㎷)	
	RCC	CIS
0 days	-700	-700
10 days	-663	-661.8
20 days	-655	-649.25
30 days	-657.25	-651

Table 16 Corrosion potential of shot peening specimens in 10% HNO_3 + 3% HF solution

Immersion time (days)	Corrosion potential (㎷)	
	RCC	CIS
0 days	-530	-530
10 days	-429	-428.5
20 days	-492.75	-490.75
30 days	-474.75	-446.25

Table 17 Corrosion potential of shot peening specimens in 6% $FeCl_3$ solution

Immersion time (days)	Corrosion potential (㎷)	
	RCC	CIS
0 days	-650	-650
10 days	-602.5	-601.2
20 days	-581	-593
30 days	-599	-593

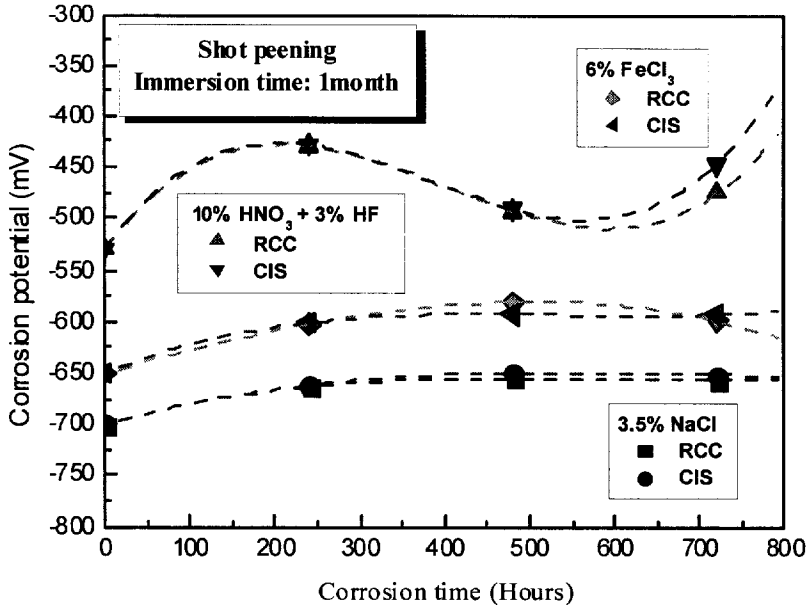


Fig. 21 Corrosion potential versus immersion time of specimens

4.2.6 침지 720시간에서 쇼트피닝과 언피닝의 부식전위의 양상

Fig. 22~24는 시험편에 압축잔류응력을 부여한 쇼트피닝 시험편과 부여하지 않은 언피닝 시험편의 세 가지 수용액 (3.5% NaCl 수용액, 10% HNO_3 + 3% HF 수용액, 6% $FeCl_3$ 수용액)에서 1개월 침지동안 부식전위의 변화양상을 나타낸 것이다. 전반적으로 침지 후 초기에는 쇼트피닝 시험편이 언피닝 시험편보다 부식전위가 (-)측 방향의 전위를 형성하고 있다. 이는 쇼트피닝 가공시 쇼트볼 충돌에 의한 표면이 거칠어져 부식이 가속화 될 수 있는 요인으로 작용하여 이와 같은 결과가 나온 것으로 판단된다[16]. 그러나 시간이 경과할수록 쇼트피닝 시험편은 (+)측 방향으로 언피닝 시험편은 (-)측 방향으로 전위가 이동하는 양상을 나타내고 있어 압축잔류응력이 부식에 대한 저항성을 높이는 것으로 판단된다.

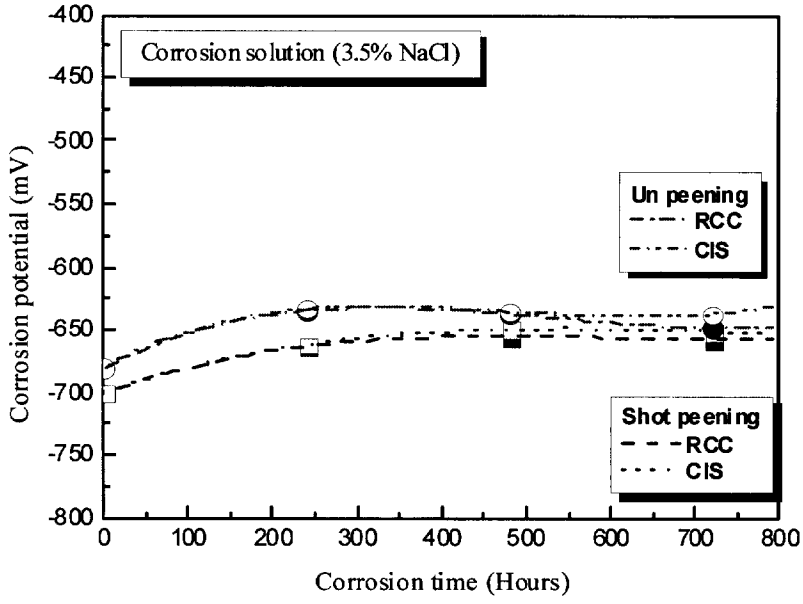


Fig. 22 Corrosion potential versus immersion time of specimens in 3.5%NaCl solution

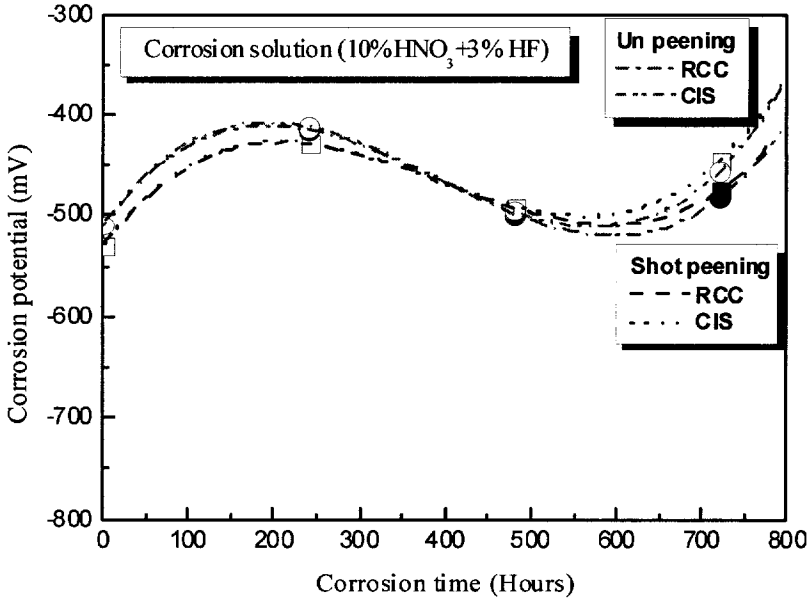


Fig. 23 Corrosion potential versus immersion time of specimens in 10% HNO_3 + 3% HF solution

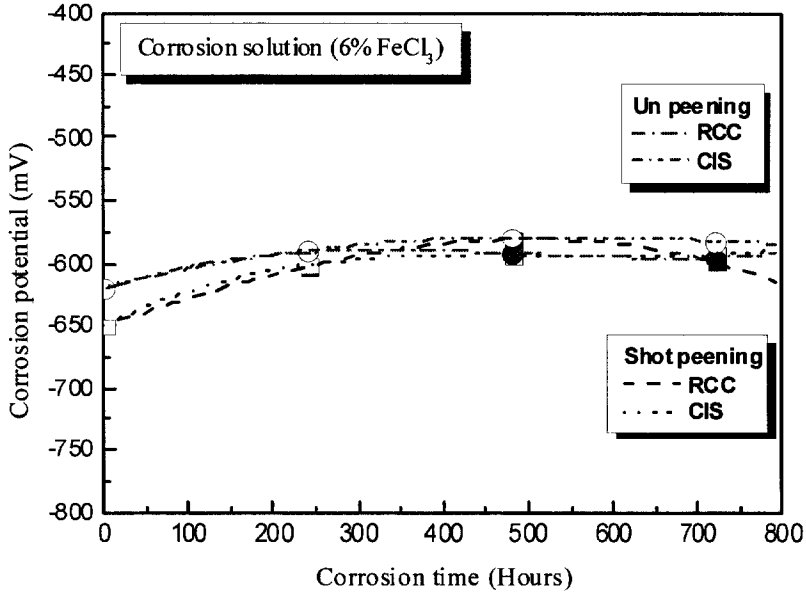


Fig. 24 Corrosion potential versus immersion time of specimens in 6% $FeCl_3$ solution

4.3 침지 2160시간에서의 쇼트피닝과 언피닝의 부식특성

4.3.1 언피닝 시험편의 무게감소량

Table 18은 3.5% NaCl 수용액에서 90일 동안 침지 후 언피닝 시험편의 무게감소량을 측정하여 나타낸 것이다. 이는 앞선 1개월 침지에서 얻은 무게감소량 데이터에 추가적으로 60일, 90일째에 시험편을 꺼내어 부식생성물을 제거한 후 중량변화로서 측정하였다. 또한 초기 무게감소량을 관찰하기 위해 부식생성물을 제거하고 다시 침지한 시험편(RCC)과 침지1개월, 침지3개월 동안 계속 침지한 시험편(CIS #1, #2)의 무게감소량을 측정하여 서로 비교하였다. Table 19는 10% HNO_3 + 3% HF 수용액에서 90일 동안 침지 후 언피닝 시험편의 무게감소량을 측정하여 나타낸 것이고, Table 20은 6% $FeCl_3$ 수용액에서 90일 동안 침지 후 언피닝 시험편의 무게감소량을 측정하여 나타낸 것이다.

Fig. 25~27은 언피닝 시험편의 각 부식용액에서 부식생성물을 제거하고 다시 침지한 시험편과 계속 침지한 시험편과의 무게감소량을 비교하여 나타낸 것으로서, 전반적으로 계속 침지한 시험편(CIS)의 무게감소량이 부식생성물을 제거하고 다시 침지한 시험편(RCC)에 비해 낮은 값을 나타내었다.

침지 1개월 동안 계속 침지한 시험편(CIS #1)의 경우 부식생성물을 제거하고 다시 침지한 시험편과의 무게감소량의 차가 크게 나타나고 있는데 이는 부식용액에 침지 후 부식진행에 따라 재료의 표면에 형성된 보호피막의 제거로 인해 외부 부식 환경에 노출됨으로써 이와 같은 결과가 나온 것으로 판단된다.

Table 18 Weight loss of un peening specimens in 3.5% NaCl solution

Specimen No		Weight loss (㎎) 30 days	Weight loss (㎎) 60 days	Weight loss (㎎) 90 days
R C C	1	259.2	339.6	534.5
	6	265.5	344.5	539.7
	11	272.9	349.4	543.9
	16	257.2	336.9	529.9
	average	263.70	342.60	537.00
CIS #1 (30 days)			120.4	
CIS #2 (90 days)			451.3	

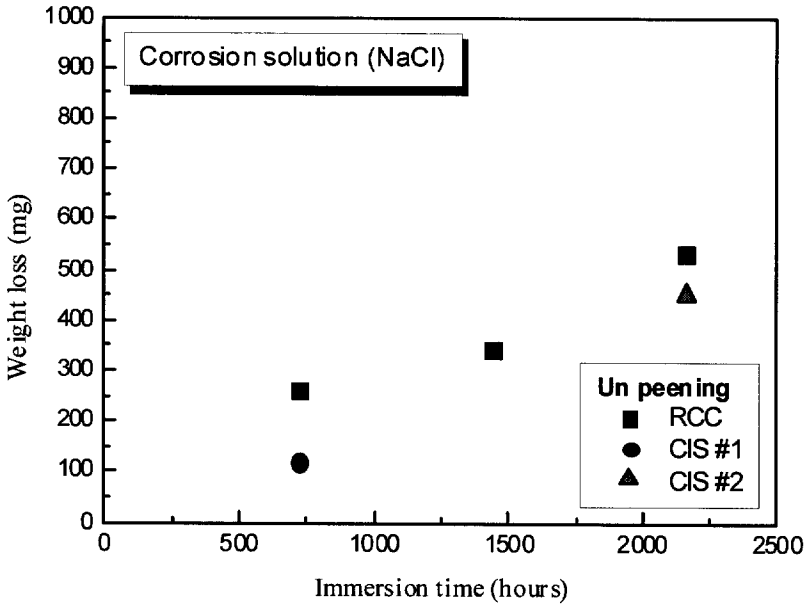


Fig. 25 Weight loss versus immersion time of un peening specimens

Table 19 Weight loss of un peening specimens in 10% HNO_3 + 3% HF solution

Specimen No		Weight loss (mg) 30 days	Weight loss (mg) 60 days	Weight loss (mg) 90 days
R C C	4	164.3	344.3	569.3
	14	169.4	354.4	579.6
	24	172.7	358.1	582.9
	34	168.8	349.6	574.2
	average	168.80	351.60	576.50
CIS #1 (30 days)			94	
CIS #2 (90 days)			384.2	

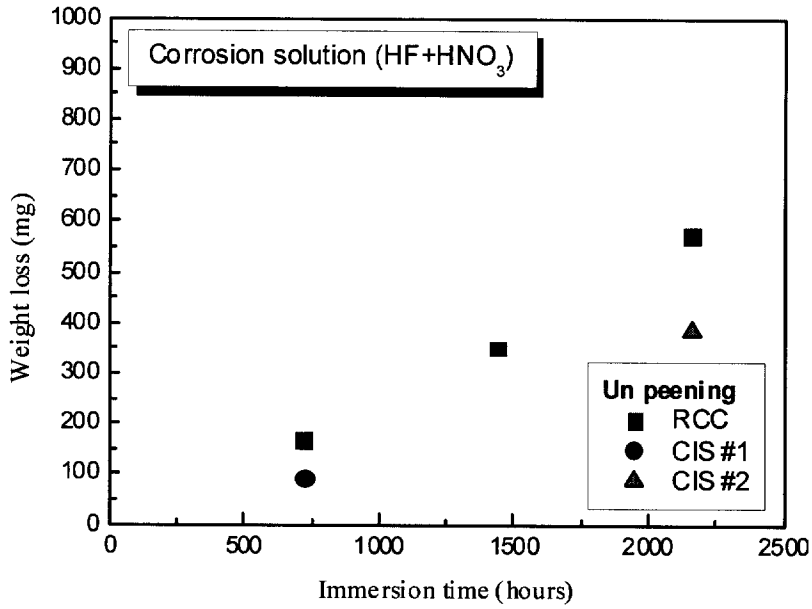


Fig. 26 Weight loss versus immersion time of un peening specimens

Table 20 Weight loss of un peening specimens in 6% $FeCl_3$ solution

Specimen No		Weight loss (mg) 30 days	Weight loss (mg) 60 days	Weight loss (mg) 90 days
R C C	7	523.3	674.5	994.4
	17	520.6	678.2	998.2
	27	518.7	670.1	990.7
	37	512.6	666.8	985.1
	average	518.80	672.40	992.10
CIS #1 (30 days)			223	
CIS #2 (90 days)			810.4	

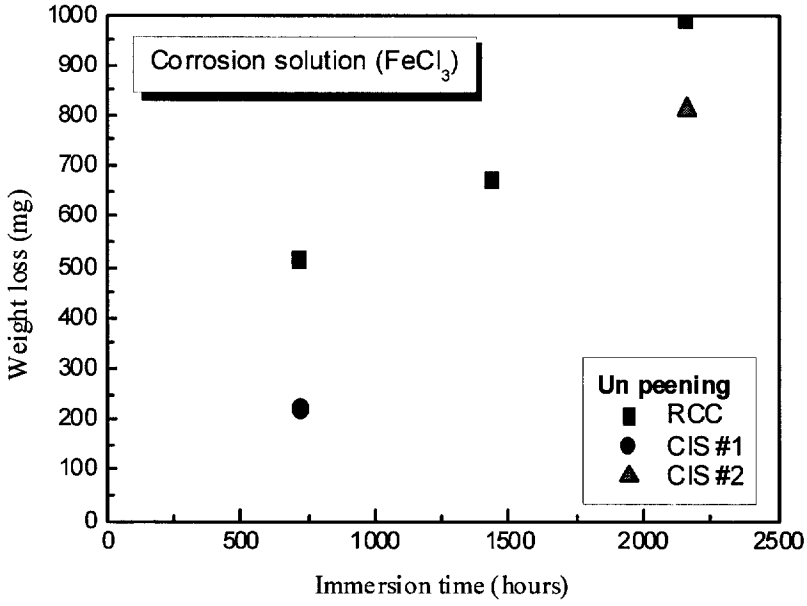


Fig. 27 Weight loss versus immersion time of un peening specimens

4.3.2 쇼트피닝 시험편의 무게감소량

Table 21은 시험편의 표면에 압축잔류응력을 부여한 쇼트피닝 시험편을 3.5% NaCl 수용액에서 90일 동안 침지 후 측정한 무게감소량을 나타낸 것이다. 이는 앞선 1개월 침지에서 얻은 무게감소량 데이터에 추가적으로 60일, 90일째에 시험편을 꺼내어 부식생성물을 제거한 후 중량변화로서 측정하였다. Table 22는 10% HNO_3 + 3% HF 수용액에서 90일 동안 침지 후 쇼트피닝 시험편의 무게감소량을 측정하여 나타낸 것이고, Table 23은 6% $FeCl_3$ 수용액에서 90일 동안 침지 후 쇼트피닝 시험편의 무게감소량을 측정하여 나타낸 것이다. 또한 언피닝 시험편과 마찬가지로 계속 침지한 시험편과 부식생성물을 제거하고 다시 침지한 시험편의 무게감소량을 측정하여 서로 비교하였다.

Fig. 28~30은 쇼트피닝 시험편의 각 부식용액에서 무게감소량을 측정하여 나타낸 것으로서, 부식 생성물을 제거하고 다시 침지한 시험편(RCC)이 계속 침지한 시험편(CIS)에 비해 높은 무게감소량을 나타내었다.

Table 21 Weight loss of shot peening specimens in 3.5% NaCl solution

Specimen No		Weight loss (㎎) 30 days	Weight loss (㎎) 60 days	Weight loss (㎎) 90 days
R C C	1	183	285.3	462.1
	11	176	281.4	453.2
	21	174	275.1	447.1
	31	179	282.6	458.4
	average	178.00	281.10	455.20
CIS #1 (30 days)			42	
CIS #2 (90 days)			275.5	

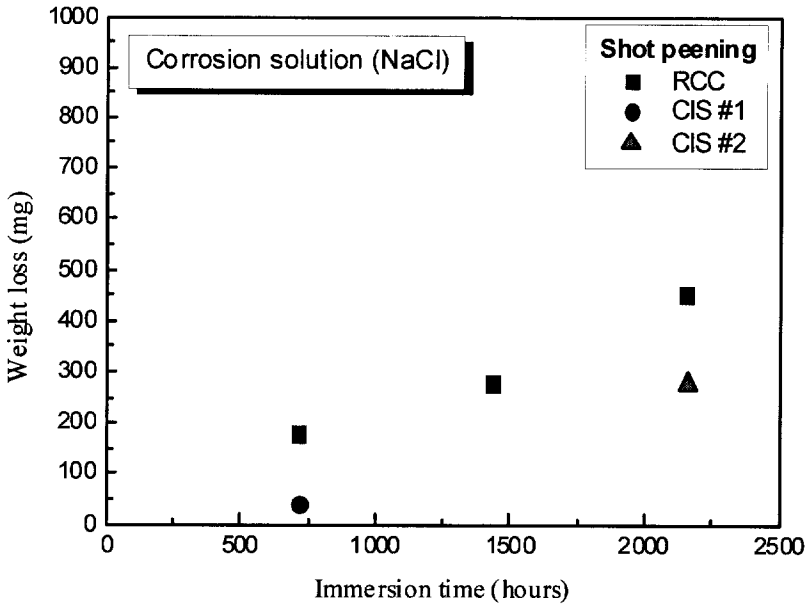


Fig. 28 Weight loss versus immersion time of shot peening specimens

Table 22 Weight loss of shot peening specimens in 10% HNO_3 + 3% HF solution

Specimen No		Weight loss (mg) 30 days	Weight loss (mg) 60 days	Weight loss (mg) 90 days
R C C	4	61.6	150.8	341.2
	14	59.1	149.5	339.4
	24	62.5	152.2	345.6
	34	64.4	154.7	350.2
	average	61.90	151.80	344.10
CIS #1 (30 days)			15	
CIS #2 (90 days)			210.3	

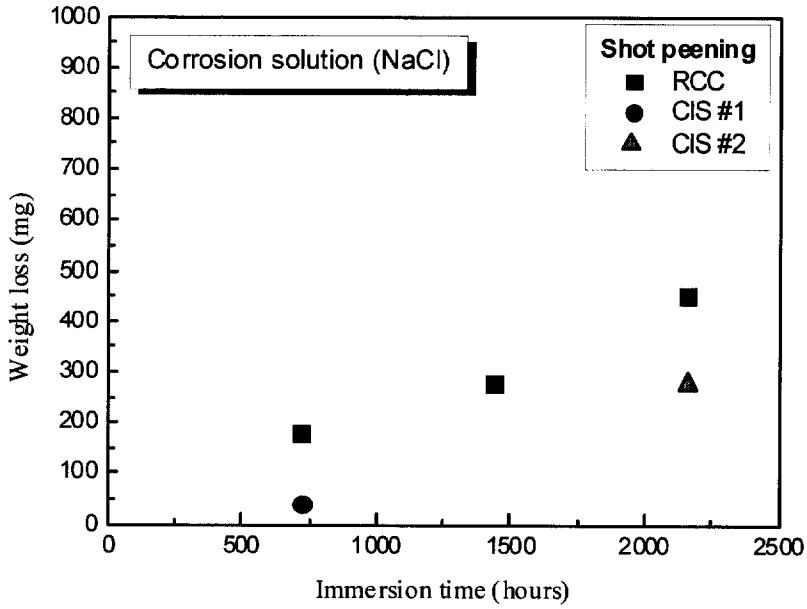


Fig. 29 Weight loss versus immersion time of shot peening specimens

Table 23 Weight loss of shot peening specimens in 6% $FeCl_3$ solution

Specimen No		Weight loss (mg) 30 days	Weight loss (mg) 60 days	Weight loss (mg) 90 days
RCC	7	381.1	506.8	819.4
	17	388.8	509.2	821.1
	27	394.9	512.5	828.5
	37	378.8	498.7	814.2
	average	385.90	506.80	820.80
CIS #1 (30 days)			115	
CIS #2 (90 days)			595	

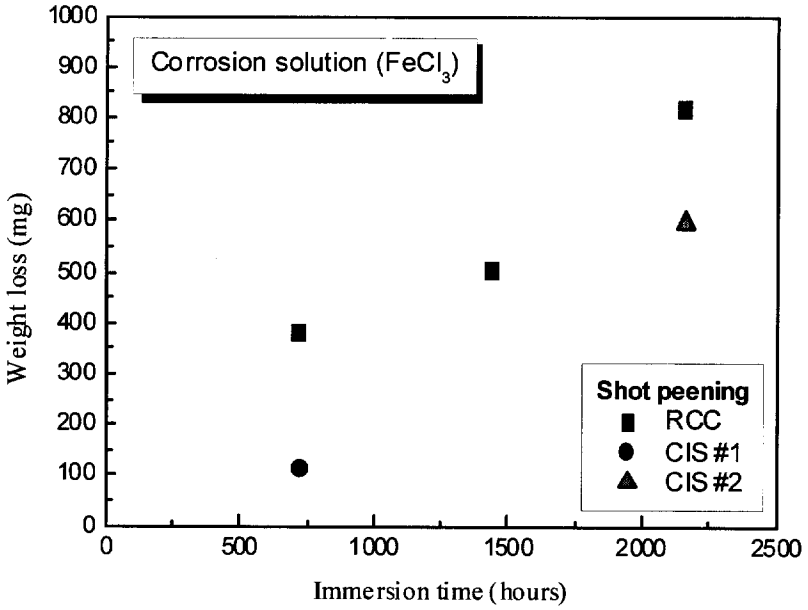


Fig. 30 Weight loss versus immersion time of shot peening specimens

4.3.3 침지 2160시간에서 쇼트피닝과 언피닝의 무게감소량

Fig. 31~33은 세 가지 수용액 (3.5% NaCl 수용액, 10% HNO_3 + 3% HF 수용액, 6% $FeCl_3$ 수용액)에서 침지 3개월 동안 측정한 쇼트피닝 시험편과 언피닝 시험편의 무게감소량의 변화를 비교 도시화하여 나타낸 것이다. Fig. 35에 보시는 바와 같이 시간이 경과함에 따라 6% $FeCl_3$ 수용액에서 가장 많은 무게감소량을 나타내었고, 쇼트피닝 시험편이 언피닝 시험편에 비해 낮은 무게감소량을 나타내었다.

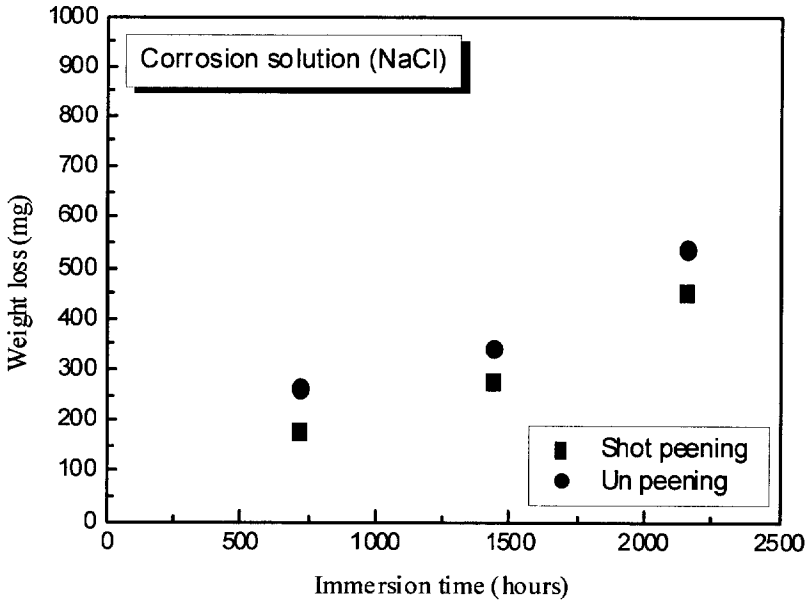


Fig. 31 Weight loss versus immersion time of specimens in 3.5% NaCl solution

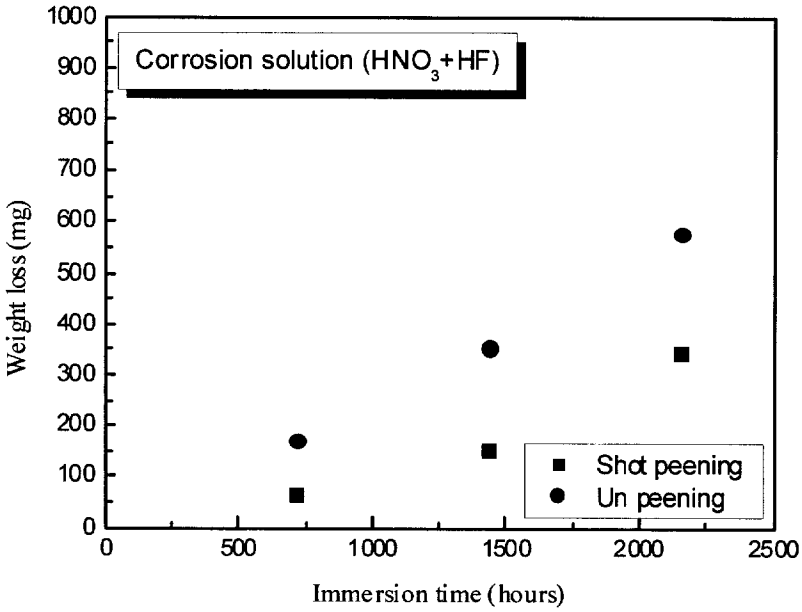


Fig. 32 Weight loss versus immersion time of specimens in 10% HNO_3 + 3% HF solution

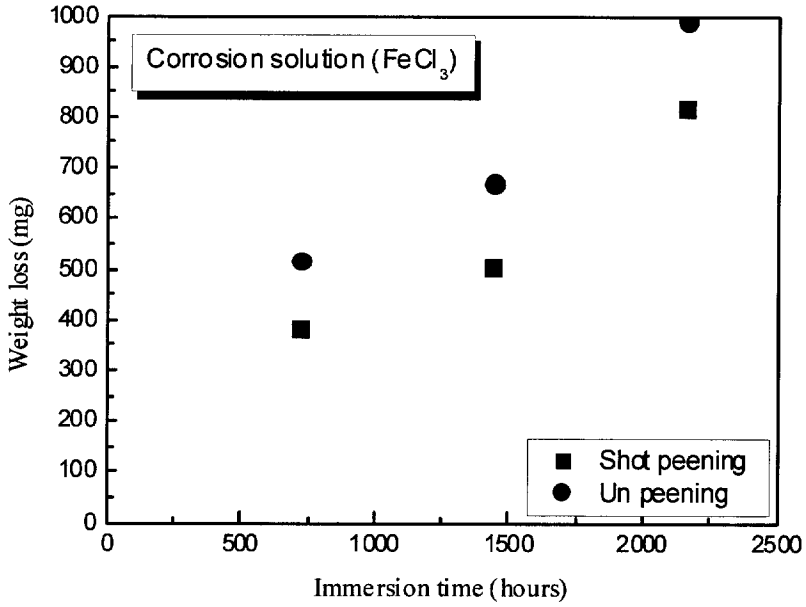


Fig. 33 Weight loss versus immersion time of specimens in 6% $FeCl_3$ solution

4.3.4 언피닝 시험편의 부식전위

Table 24~26은 탈기처리 하지 않은 세 가지 수용액 (3.5% NaCl 수용액, 10% HNO_3 + 3% HF 수용액, 6% $FeCl_3$ 수용액)에서 90일 동안 침지시켜 측정한 부식전위의 변화를 나타낸 것이다. 부식전위 측정은 부식 환경에서 부식생성물을 제거하고 다시 침지한 시험편(RCC: Removal Corrosion Chemicals)과 계속 침지한 시험편(CIS: Continuous Immersed Specimens)으로 나누어 측정 비교하였다. Fig. 34는 세 가지 수용액에서의 90일 동안 측정한 부식전위의 변화양상을 나타낸 것으로서, 먼저 6% $FeCl_3$ 수용액에서의 부식 전위 양상을 보면 초기에는 증가하다가 점차 일정한 전위값을 형성하는 것을 알 수가 있다. 이는 부식이 진행되는 초기에는 시험편 표면에 Cl^-이온의 농도가 증가함에 따라 다음과 같은 식 (6)의 반응에 의해 공식이 개시되는 것을 알 수가 있다. 따라서 공식이 개시된 이후에는 전위의 양상이 초기보다는 약간 증가하는 경향을 나타내었다.

$$Fe^{2+} + 2H_2O + 2Cl^- \rightarrow Fe(OH)_2 + 2HCl \quad \text{-----(1)}$$

Table 24 Weight of un peening specimens in 3.5% NaCl solution

Immersion time (days)	Corrosion potential (㎷)	
	RCC	CIS
30 days	-648	-637
40 days	-650	-627
50 days	-651	-636
60 days	-654	-646
90 days	-639	-630

Table 25 Weight of un peening specimens in 10% HNO_3 + 3% HF solution

Immersion time (days)	Corrosion potential (㎷)	
	RCC	CIS
30 days	-483.5	-456.25
40 days	-464	-459
50 days	-456	-449
60 days	-450	-436
90 days	-414	-430

Table 26 Weight of un peening specimens in 6% $FeCl_3$ solution

Immersion time (days)	Corrosion potential (㎷)	
	RCC	CIS
30 days	-595	-582
40 days	-585	-575
50 days	-601	-572
60 days	-604	-583
90 days	-577	-557

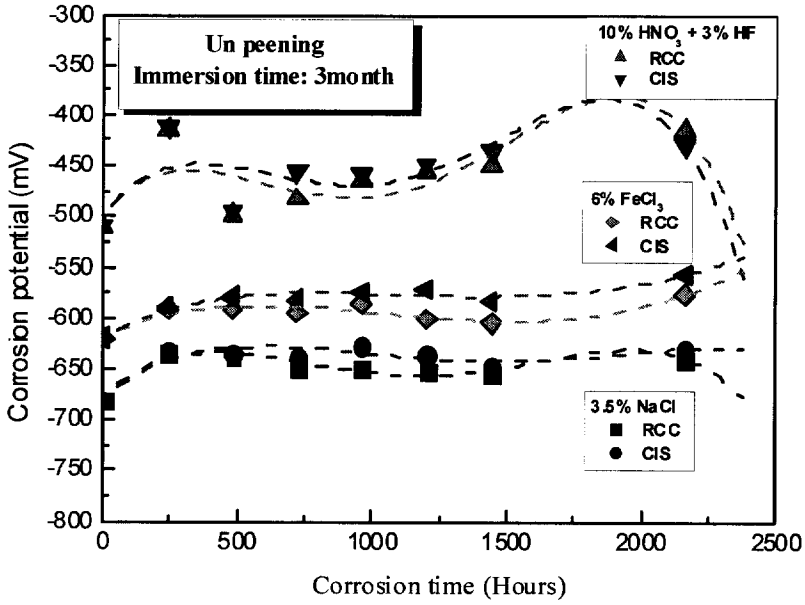


Fig. 34 Corrosion potential versus immersion time of specimens

4.3.5 쇼트피닝 시험편의 부식전위

Table 27~29는 탈기처리 하지 않은 세 가지 수용액(3.5% NaCl 수용액, 10% HNO_3 + 3% HF 수용액, 6% $FeCl_3$ 수용액)에서 쇼트피닝 시험편을 90일 동안 침지시켜 측정한 부식전위의 값을 나타낸 것이다. 부식전위 측정은 부식환경에서 부식생성물을 제거하고 다시 침지한 시험편(RCC : Removal Corrosion Chemicals)과 계속 침지한 시험편(CIS : Continuous Immersed Specimens)으로 나누어 측정 비교하였다.

Fig. 35는 세 가지 수용액에서의 부식전위의 변화양상을 나타낸 것으로서 3.5% NaCl 수용액의 경우에는 두 시험편의 부식전위의 차가 크게 나지 않고 시간이 경과함에 따라 안정화되고 있는 모습을 볼 수가 있다. 그러나 10% HNO_3 + 3% HF 수용액과 6% $FeCl_3$ 수용액의 경우에는 시간이 경과함에 따라 계속 침지한 시험편은 비활성 방향 쪽으로 전위가 이동하고 있는 것을 알 수가 있다. 이는 시간이 경과함에 따라 재료에 부동태 피막이 생성됨으로써 부식이 덜 진행되고 있기 때문이다.

Table 27 Weight of shot peening specimens in 3.5% NaCl solution

Immersion time (days)	Corrosion potential (㎷)	
	RCC	CIS
30 days	-657.25	-651
40 days	-658	-653
50 days	-656	-651
60 days	-652	-647
90 days	-636	-631

Table 28 Weight of shot peening specimens in 10% HNO_3 + 3% HF solution

Immersion time (days)	Corrosion potential (㎷)	
	RCC	CIS
30 days	-474.75	-446.25
40 days	-460	-474
50 days	-450	-446
60 days	-438	-427
90 days	-377	-370

Table 29 Weight of shot peening specimens in 6% $FeCl_3$ solution

Immersion time (days)	Corrosion potential (㎷)	
	RCC	CIS
30 days	-599	-593
40 days	-597	-587
50 days	-601	-585
60 days	-597	-561
90 days	-583	-569

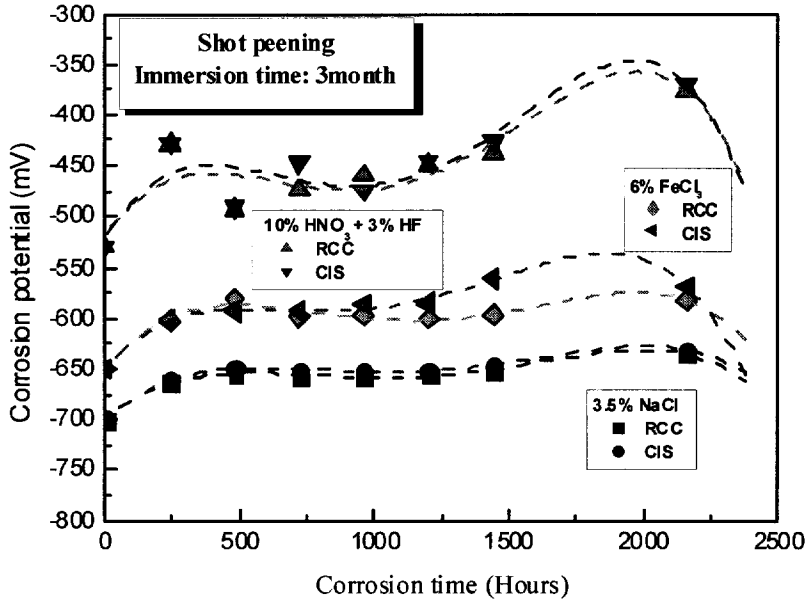


Fig. 35 Corrosion potential versus immersion time of specimens

4.3.6 침지2160시간에서 쇼트피닝과 언피닝의 부식전위의 양상

Fig. 36~38은 세 가지 수용액 (3.5% NaCl 수용액, 10% HNO_3 + 3% HF 수용액, 6% $FeCl_3$ 수용액)에서 침지 3개월 동안 쇼트피닝 시험편과 언피닝 시험편의 부식전위의 양상을 비교 도시화하여 나타낸 것이다.

전반적으로 침지 초기에는 재료의 표면에 산화피막의 형성과 더불어 피막내의 염소이온의 증가로 인해 부식전위가 증가 혹은 감소하는 경향을 보여주고 있다. 그러나 시간이 경과할수록 세 가지 부식액에서 모두 점차 안정화되는 경향을 보여주고 있다.

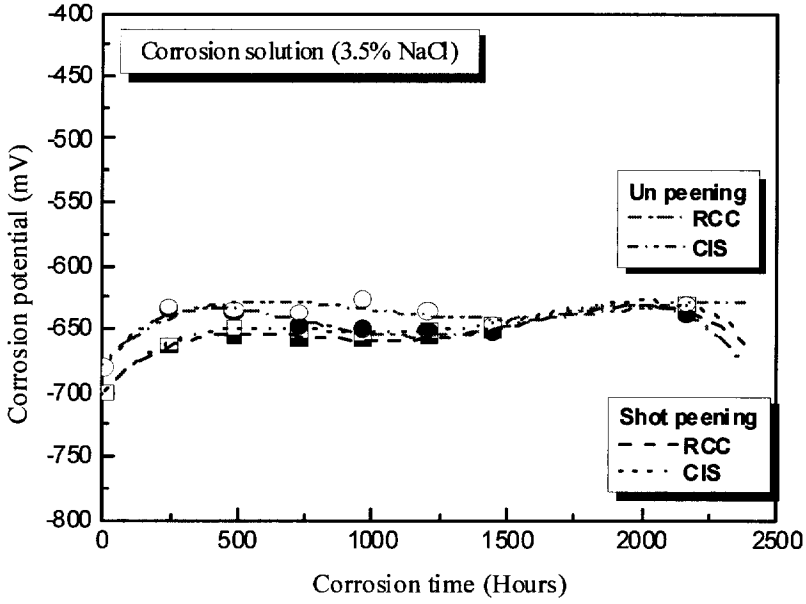


Fig. 36 Corrosion potential versus immersion time of specimens in 3.5%NaCl solution

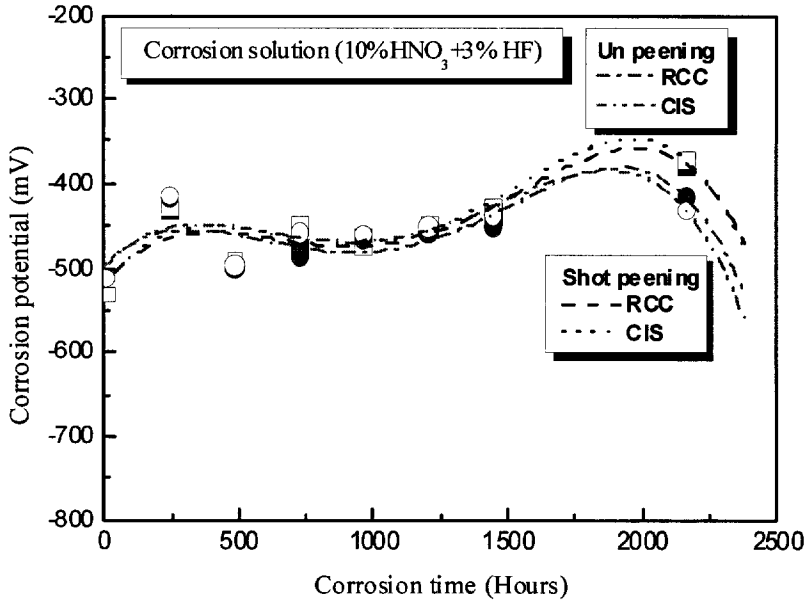


Fig. 37 Corrosion potential versus immersion time of specimens in 10% HNO_3 + 3% HF solution

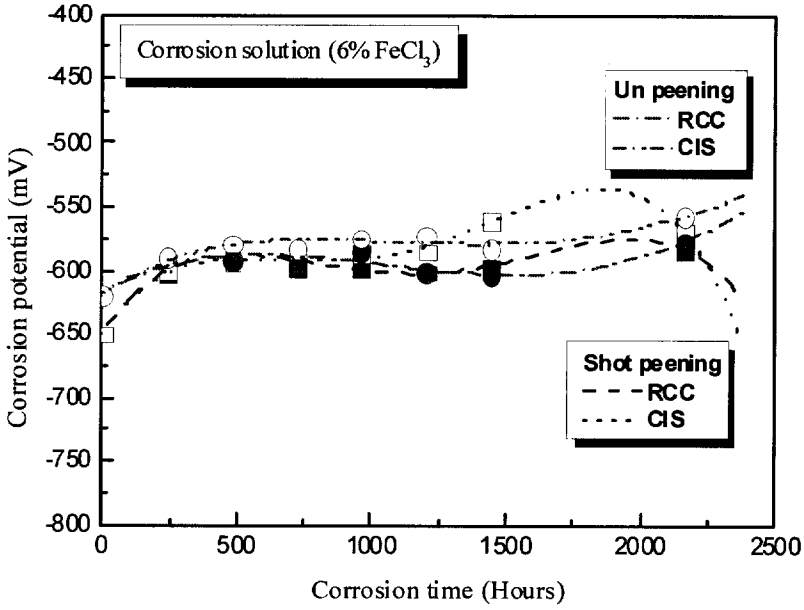


Fig. 38 Corrosion potential versus immersion time of specimens in 6% $FeCl_3$ solution

4.4 쇼트피닝과 언피닝의 부식거동 및 고찰

4.4.1 각 부식 수용액에서의 부식특성 비교

Fig 39는 3.5% NaCl 수용액에서 쇼트피닝 시험편과 언피닝 시험편의 90일 동안 침지 후 5일, 15일, 30일, 60일, 90일마다 꺼내어 측정한 무게감소량을 침지기간으로 나누어 초기 무게감소량과 시간의 경과에 따른 무게감소량을 일정하게 비교하기 위해 무게감소율(㎎/hours)로 나타낸 것이다. 먼저 초기 무게감소율을 보시면 쇼트피닝 시험편은 0.235(㎎/hours)인데, 언피닝 시험편은 0.45(㎎/hours)로 거의 2배에 가까운 무게 감소율을 나타내고 있다. 그러나 침지 후 90일째의 무게 감소율을 보면 쇼트피닝 시험편은 0.21(㎎/hours)이고, 언피닝 시험편은 0.248(㎎/hours)로 시간이 경과할수록 두 시험편의 무게 감소율의 차이가 크게 나타나고 있지 않는 것을 알 수가 있다. 이는 시간이 경과할수록 재료의 표면에 형성된 압축잔류응력층의 용해로 인해 쇼트피닝의 효과가 점차 감소하고 있는 것을 알 수가 있다.

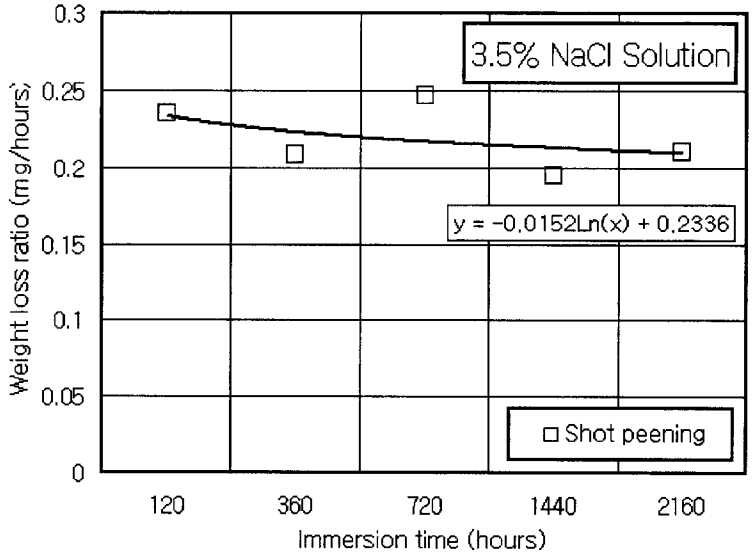
쇼트피닝 시험편과 언피닝 시험편의 침지기간과 무게감소율과의 관계는 다음과 같은 식에 의해 제안될 수 있다.

쇼트피닝 시험편의 침지기간과 무게 감소율의 관계

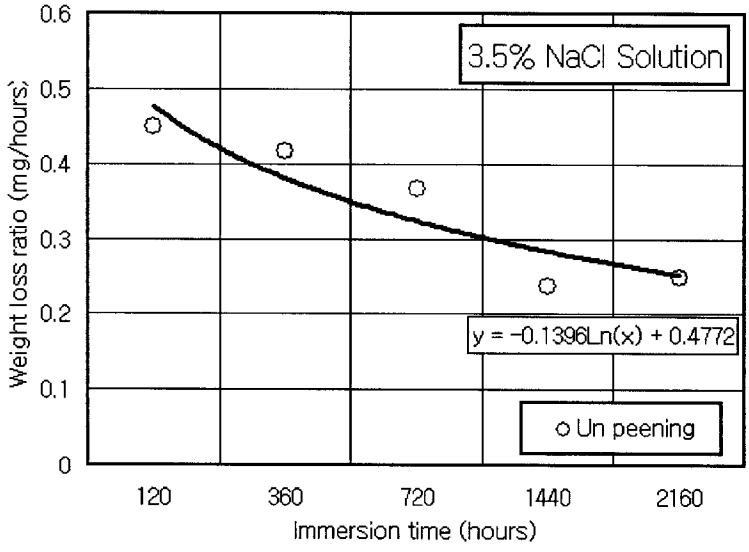
$$Y=-0.0152\ln(X)+0.2336 \quad \text{-----(2)}$$

언피닝 시험편의 침지기간과 무게 감소율의 관계

$$Y=-0.1396\ln(X)+0.4772 \quad \text{-----(3)}$$



(a) Shot peening



(b) Un peening

Fig. 39 Weight loss ratio versus immersion time of specimens in 3.5% NaCl solution

Fig 40은 10% HNO_3 + 3% HF 수용액에서 쇼트피닝 시험편과 언피닝 시험편의 90일 동안 침지 후 5일, 15일, 30일, 60일, 90일마다 꺼내어 측정한 무게감소량을 침지기간으로 나누어 초기 무게감소량과 시간의 경과에 따른 무게감소량을 일정하게 비교하기 위해 무게감소율(㎎/hours)로 나타낸 것이다. 먼저 초기 무게감소율을 보면 쇼트피닝 시험편은 0.075(㎎/hours)이고, 언피닝 시험편은 0.208(㎎/hours)로 거의 2.8배에 가까운 무게 감소율을 나타내고 있다. 침지 후 90일째의 무게감소율을 보면 쇼트피닝 시험편은 0.159(㎎/hours)이고, 언피닝 시험편은 0.266(㎎/hours)로서 시간이 경과하여도 쇼트피닝의 효과가 나타나고 있음을 알 수가 있다.

일반적으로는 부식 환경에서 금속결정의 입계부분에 가까이 있던 Cr원자가 탄소원자가 결합하여 탄화물을 만들어 입계에서 석출된다. 따라서 상대적으로 이 부분의 낮은 Cr농도와 내식성이 떨어져 재료의 파괴를 가져온다. 그러나 쇼트피닝 가공을 실시하면 입계에서의 탄화물 석출을 저지함으로써 상대적으로 언피닝 시험편에 비해 귀한 방향의 전위를 형성한 것으로 판단된다. 이에 대한 자세한 것은 추후 연구할 소지가 있을 것으로 생각된다.

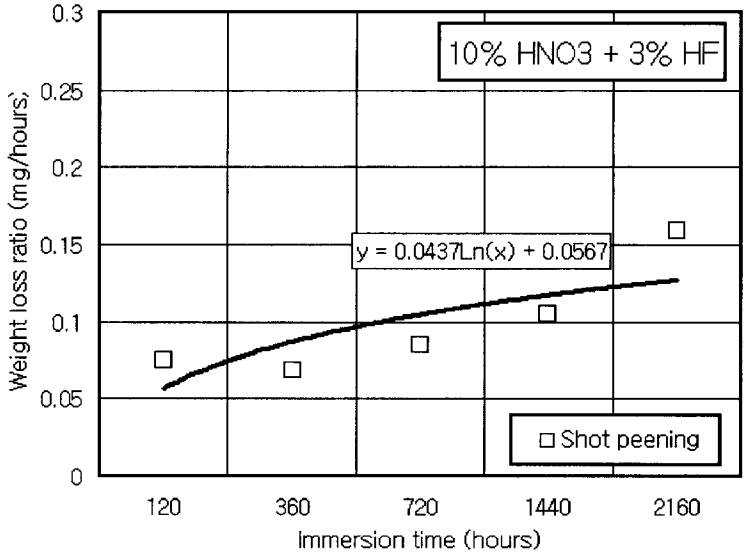
쇼트피닝 시험편과 언피닝 시험편의 침지기간과 무게감소율과의 관계는 다음과 같은 식에 의해 제안될 수 있다.

쇼트피닝 시험편의 침지기간과 무게 감소율의 관계

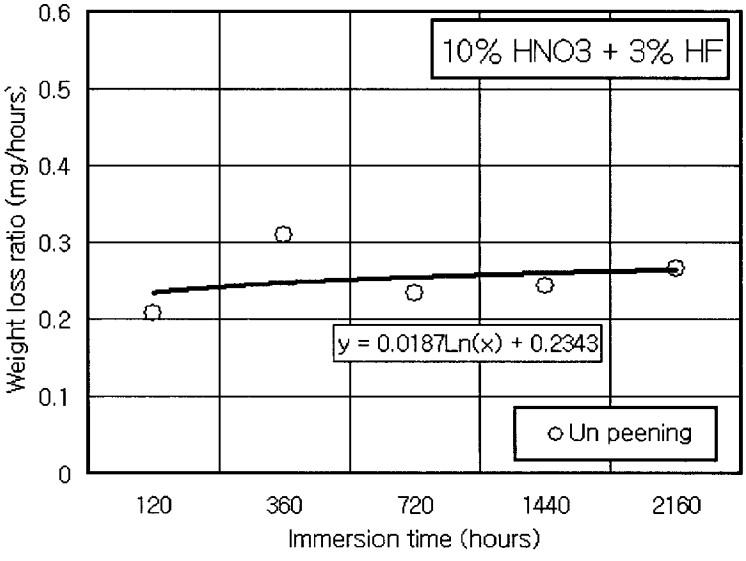
$$Y=-0.0437\ln(X)+0.0567 \quad \text{-----(4)}$$

언피닝 시험편의 침지기간과 무게 감소율의 관계

$$Y=-0.0187\ln(X)+0.2343 \quad \text{-----(5)}$$



(a) Shot peening



(b) Un peening

Fig. 40 Weight loss ratio versus immersion time of specimens in 10% HNO_3 + 3% HF solution

Fig 41은 6% $FeCl_3$ 수용액에서 쇼트피닝 시험편과 언피닝 시험편의 90일 동안 침지 후 5일, 15일, 30일, 60일, 90일마다 꺼내어 측정한 무게감소량을 침지기간으로 나누어 초기 무게감소량과 시간의 경과에 따른 무게감소량을 일정하게 비교하기 위해 무게 감소율(㎎/hours)로 나타낸 것이다. 초기 무게 감소율이 쇼트피닝 시험편은 0.416(㎎/hours)이고, 언피닝 시험편은 0.75(㎎/hours)로 세 가지 부식액 중에서 가장 높은 감소율을 나타내고 있다. 침지 후 90일째의 무게 감소율을 보면 쇼트피닝 시험편은 0.38(㎎/hours)이고, 언피닝 시험편은 0.459(㎎/hours)로서 두 시험편 사이의 무게 감소율의 차이가 크게 나타나고 있지 않은 것을 알 수가 있다. 이는 시간이 경과함에 따라 Fig. 42와 같이 재료의 표면에 염소이온이 침투하여 다음과 같은 식 (8), (9)에 의해 부동태 피막의 바깥층을 제거하여 Fe^{3+}로 분해되어 용액의 산성화 및 활성부식 영역이 발생하게 되어 금속의 양극용해가 증가하기 때문에 무게감소량이 크게 나타나고 있는 것으로 판단된다.

$$FeOOH + Cl^- \rightarrow FeOCl + OH^- \quad \text{-----(6)}$$

$$FeOCl + H_2O \rightarrow Fe^{3+} + Cl^- + 2OH^2 \quad \text{-----(7)}$$

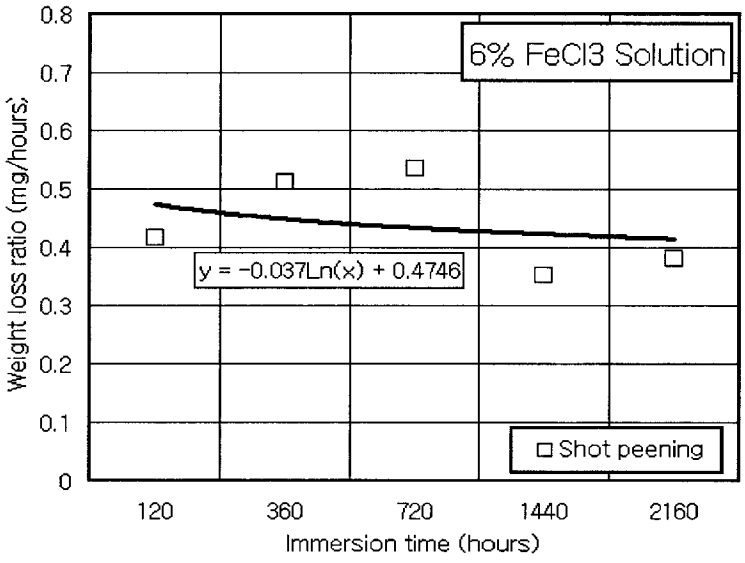
쇼트피닝 시험편과 언피닝 시험편의 침지기간과 무게 감소율과의 관계는 다음과 같은 식에 의해 제안될 수 있다.

쇼트피닝 시험편의 침지기간과 무게 감소율의 관계

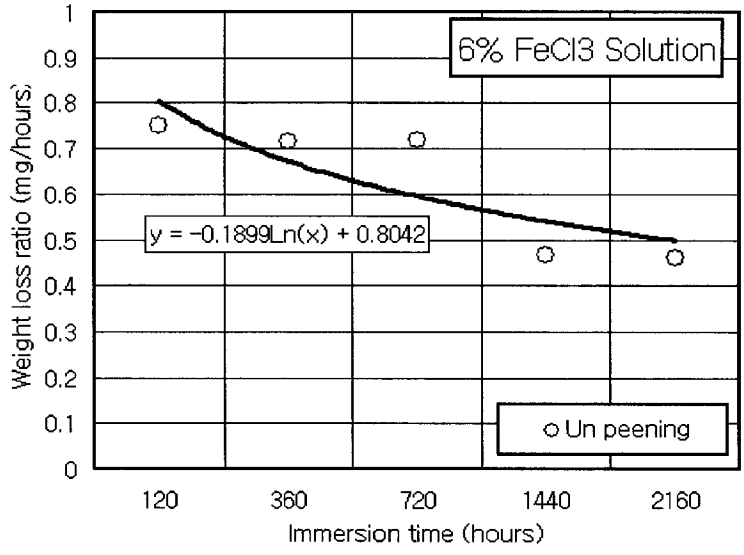
$$Y = -0.37\ln(X) + 0.4746 \quad \text{-----(8)}$$

언피닝 시험편의 침지기간과 무게 감소율의 관계

$$Y = -0.1899\ln(X) + 0.8042 \quad \text{-----(9)}$$



(a) Shot peening



(b) Un peening

Fig. 41 Weight loss ratio versus immersion time of specimens in 6% $FeCl_3$ solution

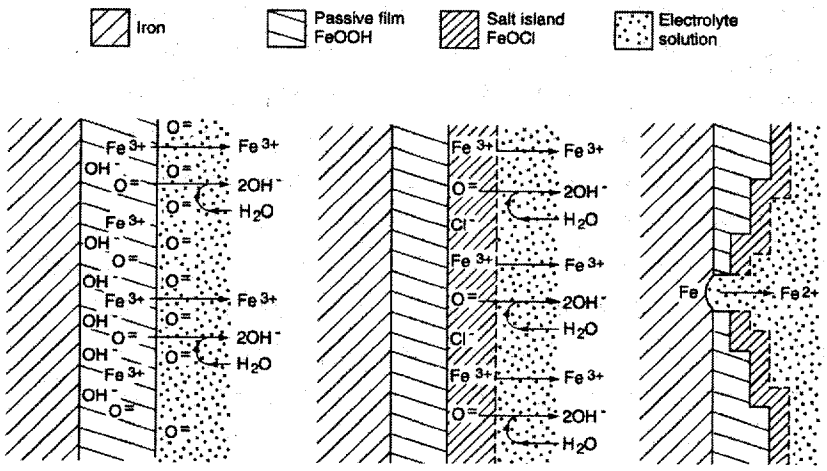
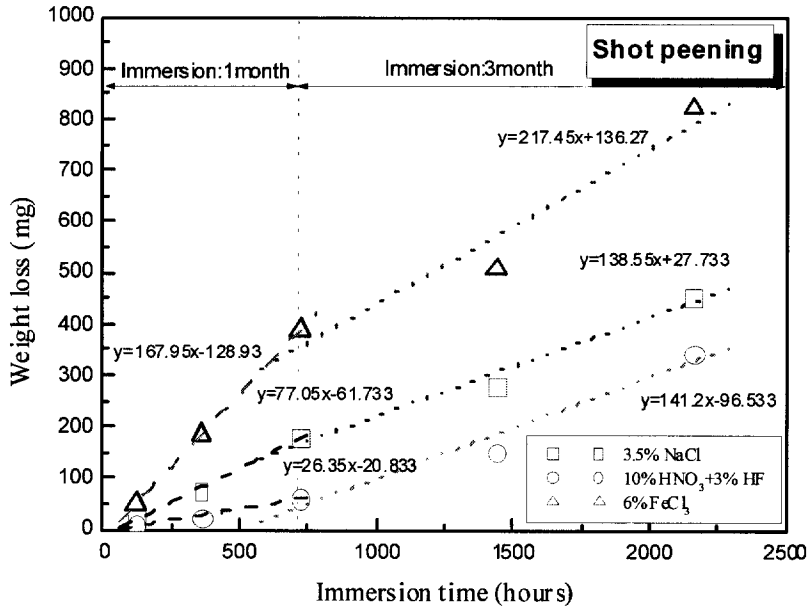


Fig. 42 Schematic diagram of passive films fracture by corrosion process

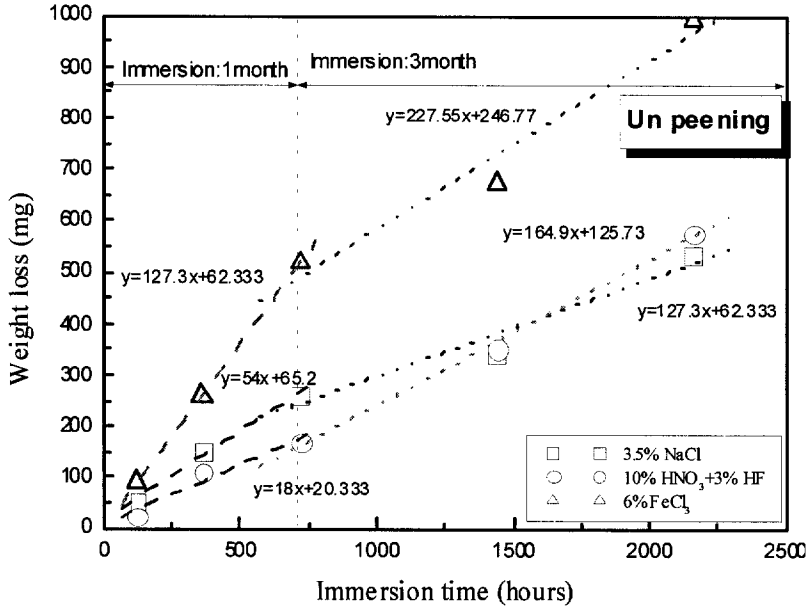
4.4.2 침지기간에 따른 부식특성 비교

Fig. 43은 세 가지 부식액에서 쇼트피닝 시험편과 언피닝 시험편의 침지기간에 따른 무게감소량의 변화를 도시화한 것이다.

전반적으로 침지기간이 1개월일 때의 무게감소량의 기울기가 침지기간이 3개월일 때의 무게감소량의 기울기보다 높은 것을 알 수가 있다. 즉 침지초기에는 금속의 양극용해와 Cl^-이온의 침투로 인해 부식이 활성화되어 많은 무게감소량을 나타내지만 시간이 경과함에 따라 금속의 표면에 보호피막이 생성됨에 따라 외부의 부식 환경에 대한 차단 역활을 함으로써 금속의 양극용해의 진행속도가 좀 더디어진 것으로 판단된다.



(a) Shot peening



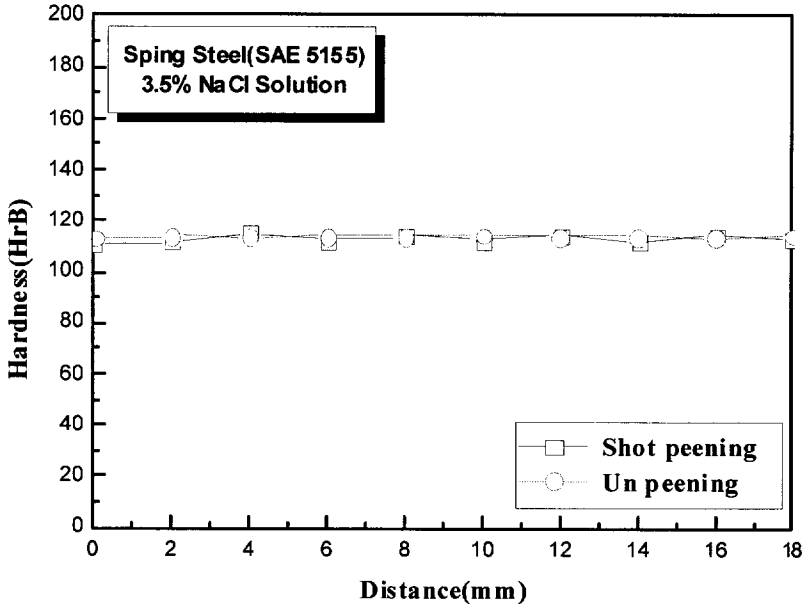
(b) Un peening

Fig. 43 Weight loss change according to immersion time of specimens by various corrosion solutions

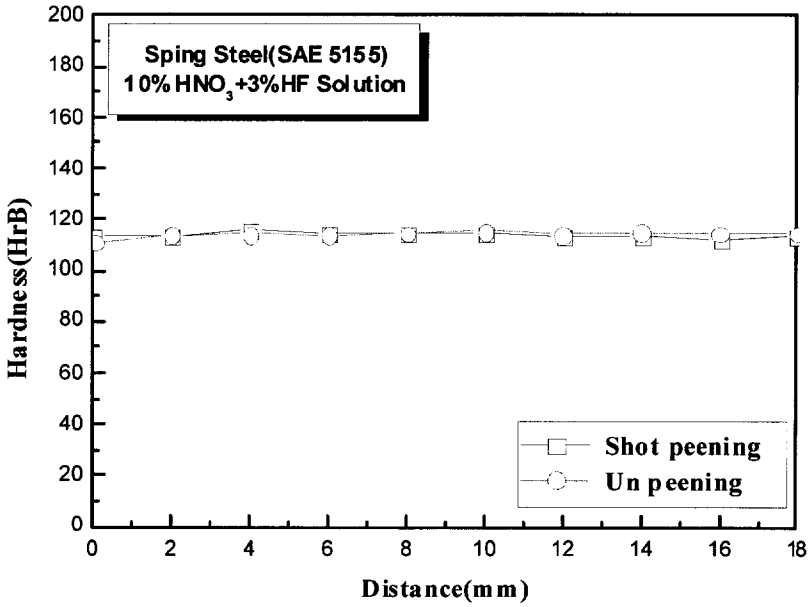
4.4.3 각 부식수용액에서의 경도분포

Fig 44는 세 가지 수용액 (3.5% NaCl 수용액, 10% HNO_3 + 3% HF 수용액, 6% $FeCl_3$ 수용액)에서 침지 3개월 동안 쇼트피닝 시험편과 언피닝 시험편의 경도분포를 나타낸 것이다.

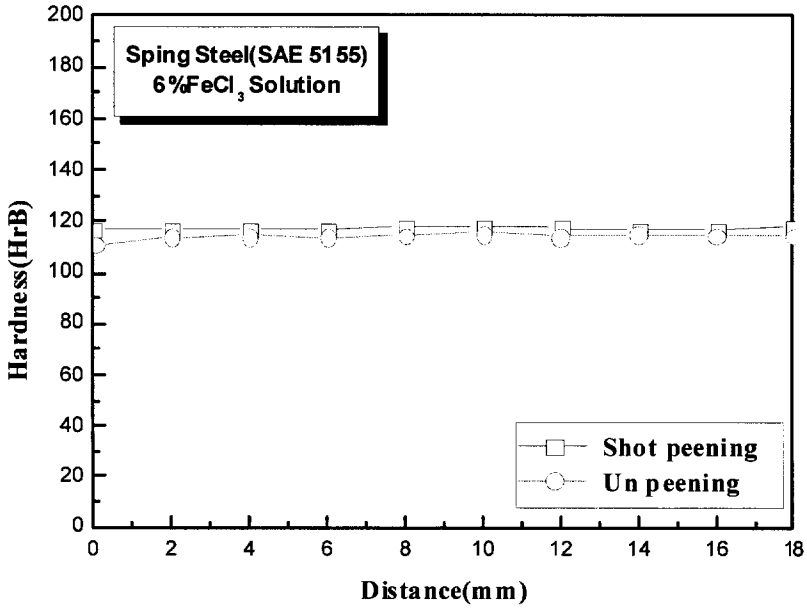
먼저 3.5% NaCl 수용액에서 경도분포의 평균값이 쇼트피닝 시험편이 113.3(HrB), 언피닝 시험편이 114(HrB)으로 나타났으며, 10% HNO_3 + 3% HF 수용액에서는 쇼트피닝 시험편이 113.7(HrB), 언피닝 시험편이 114(HrB)으로 나타났다. 6% $FeCl_3$ 수용액에서는 쇼트피닝 시험편이 117.1(HrB), 언피닝 시험편이 114(HrB)으로 나타나서 전반적으로는 쇼트피닝 시험편과 언피닝 시험편의 경도의 변화는 없다고 판단된다. 이는 스프링강의 강도와 경도가 높아서 쇼트피닝 가공에 의한 시험편 표면의 경도변화는 미비한 것으로 판단된다.



(a) 3.5% NaCl solution



(b) 10% HNO_3 + 3% HF solution



(c) 6% $FeCl_3$ solution

Fig. 44 Result of hardness test by various corrosion solution

4.4.4 부식 환경에서의 쇼트피닝의 효과

상온과 달리 부식 환경에서의 쇼트피닝의 효과는 쇼트피닝 가공 시 재료의 표면에 형성된 압축잔류응력층의 영향에 따른 것으로 보인다. 일반적으로 재료의 표면에 현저히 다른 응력상태가 발생할 때 재료에는 상이한 응력들이 공존하게 되며, 응력이 많이 걸린 부분은 양극으로 작용하여 국부전지에 의한 부식의 진행이 활성화 된다. 그러나 쇼트피닝 가공의 경우 초기에 재료 표면에 형성된 균일한 압축잔류응력층이 부식진행에 따라 생성된 성장응력과의 상호작용에 의해 외부환경에 대한 모재의 보호층 역할을 한 것으로 판단된다[17), (18)].

다시 말하자면 Fig. 45에 나타낸 것처럼 부식 환경에서는 부식이 진행됨에 따라 보호피막이 생성 및 성장하여 보호피막이 탈락하게 된다. 이 보호피막을 탈락하게 하는 힘이 성장응력으로서 성장응력이 (+)측 응력이면 압축잔류응력은 (-)측 응력으로서 응력이완에 의해 보호피막의 형성시간이 길어져 외부 부식환경에 대한 모재의 보호기능이 우월해진 것으로 판단된다.

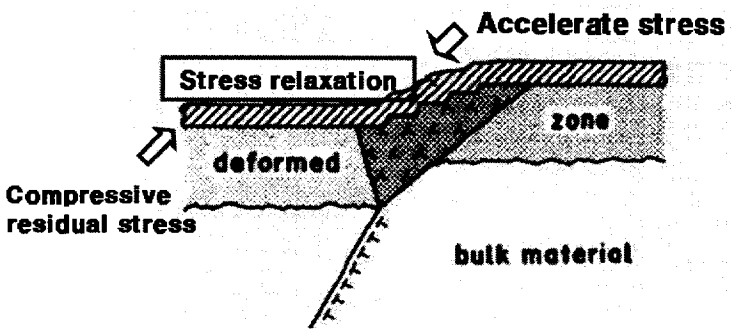


Fig. 45 Schematic diagram of stress decrease by corrosion

4.5 부식 환경에 따른 표면의 형상 및 조직

Fig. 46~47에 시험편 표면에 압축잔류응력을 부여한 쇼트피닝 시험편과 부여하지 않은 언피닝 시험편의 침지시험 전후의 시험편 표면의 형상을 나타낸 것이다.

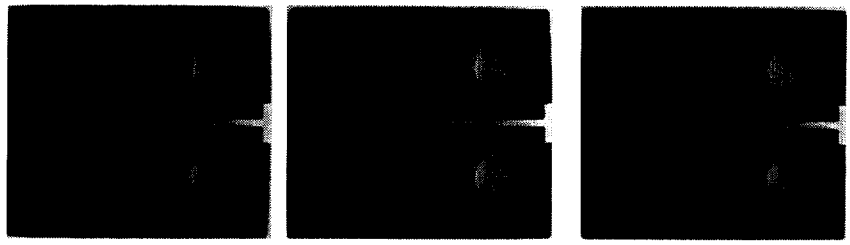
전반적으로 세 가지 부식액에 2160시간 동안 침지시킨 후 시험편 표면의 양상을 육안으로 관찰해보면 언피닝 시험편이 쇼트피닝 시험편에 비해 부분적으로 부식이 많이 진행되어 있는 모습을 볼 수 있었다.

부식액별로 비교를 해보면 쇼트피닝 시험편은 10% HNO_3+3% HF 수용액에서 가장 양호한 표면을 나타내었고, 언피닝 시험편은 세 가지 부식액에서 모두 부식된 표면을 나타내었다.

Fig. 48~50은 세 가지 부식액에서 2160일 동안 침지 후 시험편 표면을 SEM 촬영한 사진을 나타내고 있다. Fig. 48은 3.5% NaCl 수용액에서의 부식표면의 양상을 나타낸 것으로서, 언피닝 시험편이 쇼트피닝 시험편에 비해 부식피트가 많이 생성되어 있고, 부식진행에 따라 생성된 탄화물이 떨어져 나간 후의 표면양상을 나타내고 있다.

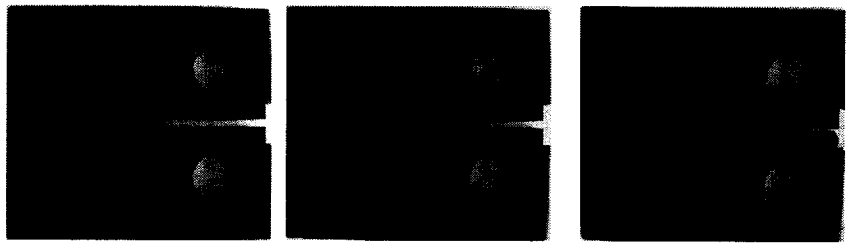
Fig. 49는 10% HNO_3 + 3% HF 수용액에서의 부식표면의 양상을 나타낸 것으로서 언피닝 시험편이 쇼트피닝 시험편에 비해 표면의 요철이 다소 거칠어져 있는 모습을 알 수가 있으며, 뚜렷하지는 않지만 부분적인 탄화물의 석출 및 탈락으로 인해 표면이 불균일한 모습을 나타내고 있었다.

Fig. 50은 6% $FeCl_3$ 수용액에서의 부식표면의 양상을 나타낸 것으로서 전형적인 부식형태 중의 공식진행에 따른 표면의 양상을 나타내고 있으며, 언피닝 시험편이 쇼트피닝 시험편에 비해 혹 모양의 부식피트의 깊이와 크기면에서 큰 것을 알 수가 있다. 이는 부식진행에 따라 생성된 작은 부식피트가 시간이 경과함에 따라 성장 및 합체를 함으로써 크기가 조대해진 것으로 판단된다.



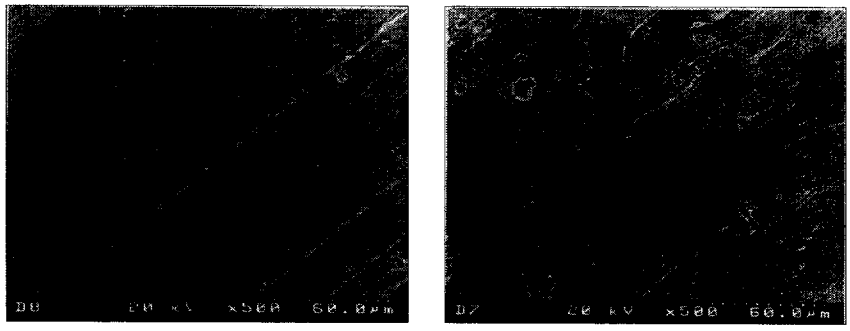
(a) 3.5% NaCl (b) 10%HNO_3+3%HF (c) 6%$FeCl_3$

Fig. 46 Corrosion pattern of shot peening specimens by various corrosion solutions



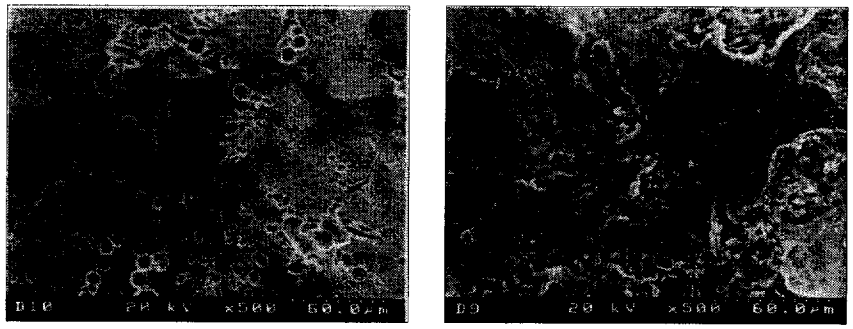
(a) 3.5% NaCl (b) 10%HNO_3+3%HF (c) 6%$FeCl_3$

Fig. 47 Corrosion pattern of un peening specimens by various corrosion solutions



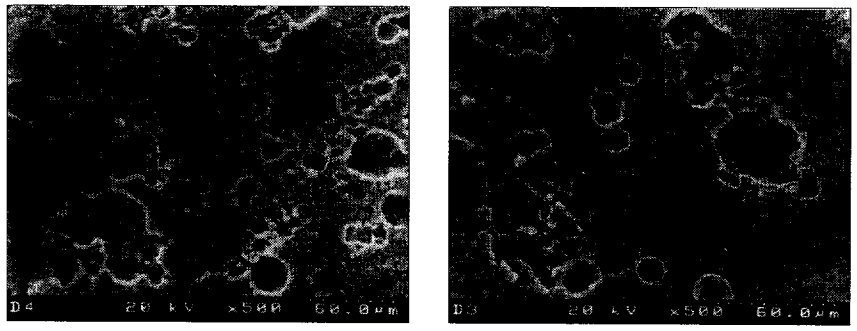
(a) Shot peening (b) Un peening

Fig. 48 SEM photography of corroded surface in 3.5% NaCl solutions



(a) Shot peening (b) Un peening

Fig. 49 SEM photography of corroded surface in 10% HNO_3 + 3% HF solutions



(a) Shot peening (b) Un peening

Fig. 50 SEM photography of corroded surface in 6% $FeCl_3$ solutions

4.6 부식 환경에 따른 표면조도의 변화

Fig. 51은 상온에서의 쇼트피닝 시험편과 언피닝 시험편의 표면조도를 측정하여 비교한 것이다. 표면조도 측정은 0.25㎜구간을 굴곡의 중심선 산술평균값(R_a)과 굴곡의 최대값(R_y)으로 나타내었다.

상온에서 쇼트피닝 시험편은 R_a가 1.50㎛ R_y가 6.95㎛로 측정되었고, 언피닝 시험편은 R_a가 0.22㎛ R_y가 1.86㎛로 쇼트피닝 시험편이 더 높은 값을 나타내었다. 이는 쇼트피닝 가공 시 쇼트볼 충돌로 인해 표면이 거칠어져 이와 같은 값을 나타낸 것으로 판단된다.

Fig. 52는 각 부식조건에서의 1개월 침지 후 두 시험편의 표면조도를 측정하여 나타낸 것이다. 모든 부식용액에서 상온에 비해 표면조도 값이 증가한 것을 알 수가 있으며, 6% $FeCl_3$수용액에서 가장 높은 표면조도 값을 나타내었다. Fig. 53은 각 부식조건에서 3개월 침지 후 시험편의 표면조도를 측정하여 나타낸 것이다. 10% HNO_3 + 3% HF수용액의 경우 90일 침지 후 언피닝 시험편은 약 1.27배(1.57㎛→2.00㎛), 쇼트피닝 시험편은 약 0.76배(1.68㎛→1.29㎛)로 쇼트피닝 시험편의 경우 침지기간이 길어질수록 표면조도 값이 감소하는 경향을 나타내었다.

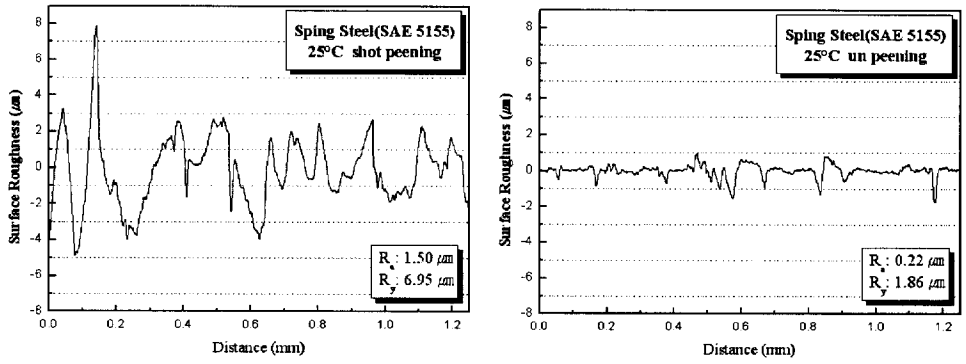
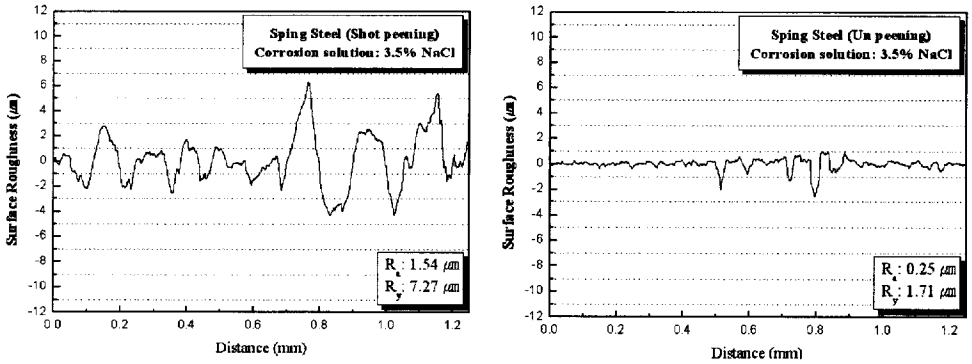
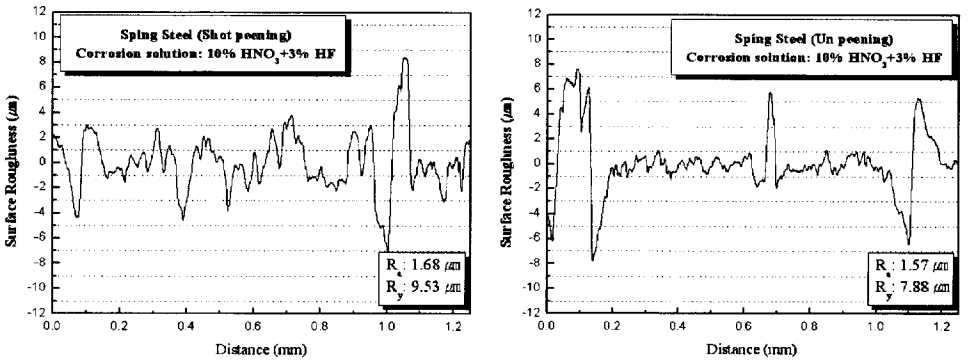


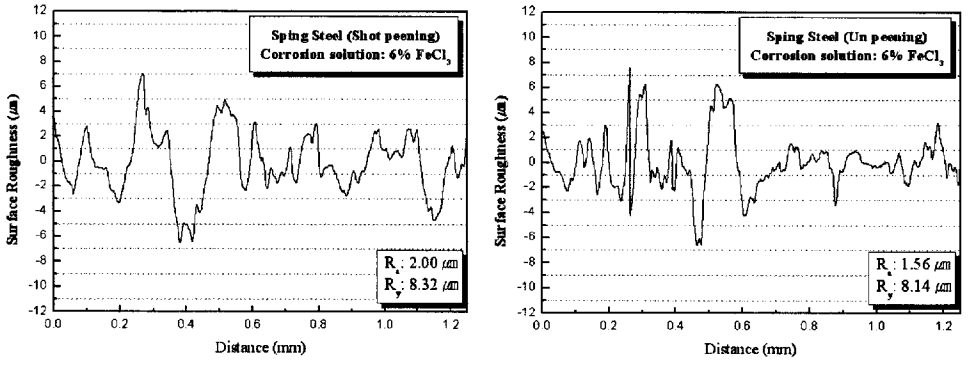
Fig. 51 Profile of surface roughness pattern in ambient



(a) 3.5% NaCl solution

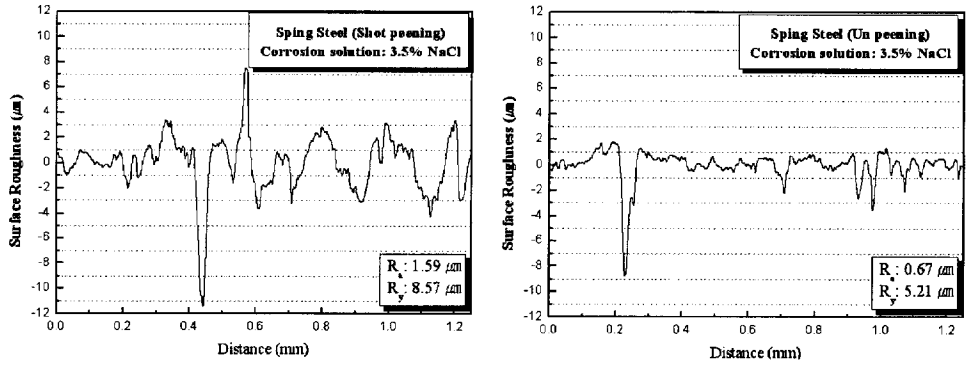


(b) 10% HNO_3+3%HF solution

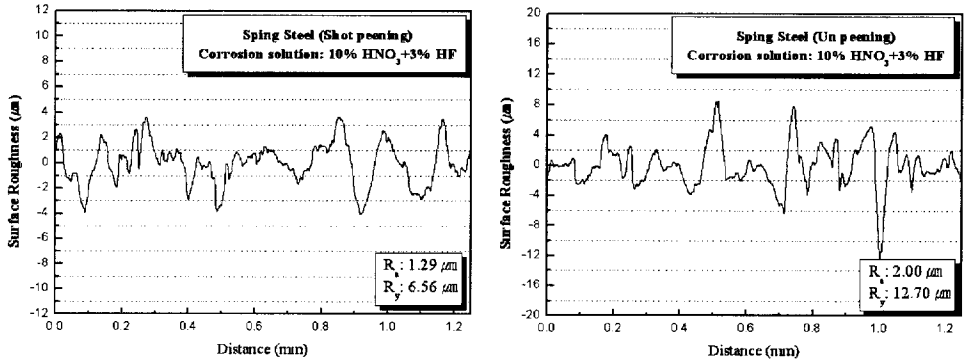


(c) 6% $FeCl_3$ solution

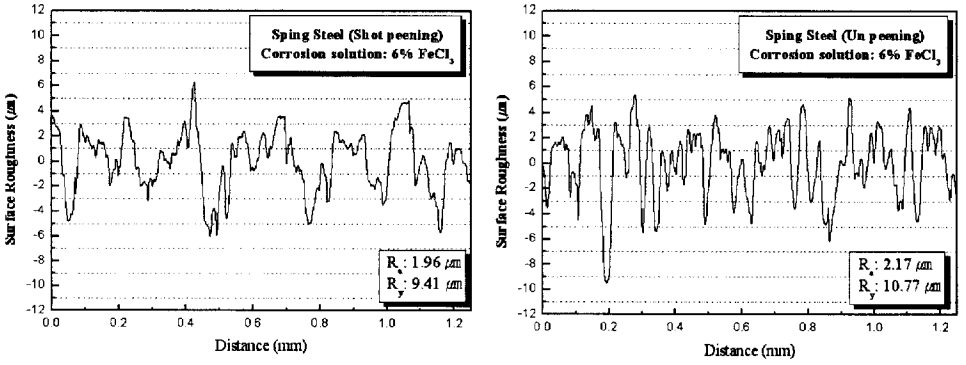
Fig. 52 Profile of surface roughness pattern after immersion test during 30days



(a) 3.5% NaCl solution



(b) 10% HNO_3+3%HF solution



(c) 6% $FeCl_3$ solution

Fig. 53 Profile of surface roughness pattern after immersion test during 90days

5. 결 론

본 연구에서는 스프링강의 세 가지 조건의 부식 환경에서의 부식특성에 미치는 쇼트피닝의 영향에 대하여 조사하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 부식전위는 침지초기에는 쇼트볼 충돌로 인해 생성된 거친 표면으로 인해 쇼트피닝 시험편이 더 활성화된 방향의 전위를 형성하였으나 시간이 경과함에 따라 쇼트피닝 시험편은 비활성화 방향으로 언피닝 시험편은 활성방향으로 이행하는 양상이 나타났다.
2. 쇼트피닝 시험편의 무게감소량은 6% $FeCl_3$ 수용액에서 가장 높은 무게감소량을 나타내었고, 10% HNO_3 + 3% HF 수용액에서 가장 낮은 값을 나타내었다. 그러나 언피닝 시험편의 경우에는 3.5% NaCl 수용액에서 가장 낮은 값을 나타내어 입계부식에서의 쇼트피닝의 효과가 크게 나타나고 있음을 알 수가 있었다. 따라서 부식 환경 중 에서 여러 가지 부식조건에서의 내식성 향상을 위해서는 별도의 추가공법에 대한 연구가 요구될 것으로 생각된다.
3. 쇼트피닝 시험편과 언피닝 시험편의 초기 무게 감소율의 차이가 침지기간이 길어질수록 점차 줄어들고 있는 경향이 나타났으며 각 부식액에서 두 시험편의 침지기간과 무게 감소율의 관계는 식 (2)~(9)와 같이 제안되었다.
4. 부식 환경에서 쇼트피닝 시험편이 외부 부식 환경에 대한 저항성이 높은 것으로 나타났다. 이는 쇼트피닝 가공 시 재료의 표면에 형성된 압축잔류응력이 부식의 진행에 따라 생성된 성장응력과의 상호작용에 의해 보호피막의 형성시간이 길어져 외부 부식 환경에 대한 모재의 보호기능이 우월해진 것으로 판단된다.

5. 표면조도에 있어서는 침지 전에는 쇼트피닝 시험편이 높은 값을 형성하였으나 시간이 경과함에 따라 쇼트피닝 시험편에 비해 언피닝 시험편이 더 거친 부식표면을 형성하고 있음을 알 수 있었다.

※ 참고문헌

(1) 村上, 大南, オーム社, 破壞力學入門, pp. 121~127, 1979.

(2) W. Luo, "The Corrosion Resistance of $Cr_{19}Ni_9$ Stainless Steel Arc Welding Joints with and without Arc Surface Melting", Materials Science and Engineering, Volume 345, pp. 1~7, 2003.

(3) J. X. Guo, J. X. Li, L. J. Qiao, K. W. Gao and W. Y. Chu, "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen-Induced Cracking of Amorphous $Fe_{74.5}Ni_{10}Si_{3.5}B_9C_2$", Corrosion Science, Volume 45, pp. 735~745, 2003.

(4) D. A. Lopez, A, W. H. Schreinerb, S. R. de Sancheza and S. N. Simisona, "The Influence of Carbon Steel Microstructure on Corrosion Layers An XPS and SEM Characterization", Applied Surface Science Volume 207, pp. 69~85, 2003.

(5) D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, 2nd Edition, Prentice Hall Company, New Jersey, 1995.

(6) 정성균, 이승호, 쇼트피닝 가공개론, 세화출판사, pp. 6~12, 13~29, 78, 2001.

(7) S. Tekeli, "Enhancement of Fatigue Strength of SAE 9245 Steel by Shot peening", Materials letters, Volume 57, pp. 604~608, 2002.

(8) M.P.Muller, C.Verpoort and G.H.Gessinger, "The Influence of Shot Peening on the Fatigue and Corrosion Fatigue Behavior of an Austentic-Ferritic Stainless Steel", Proc. of the 1st International Conference on Shot Peening, Vol. 1, Paris, pp. 479~484, 1981.

(9) Lin, Y. C. and Chen, S. C., "Effect of Residual Stress on Thermal Fatigue in a Type 420 Martensitic Stainless Steel Weldment", Jour. of Materials Processing Technology, in Press, 2003.

(10) 임우조, 양학회, 인현만, 이진열, 부식과 방식, 원창출판사, pp. 1~8, 1996.

(11) Fontana, M. C., "Corrosion Engineering", 3rd Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1986.

(12) 小林英男, 破壞力學, 東京, 共立出版株式會社, pp. 57~63, 131~135, 1993.

(13) 朴卿東, 原子爐用 低合金鋼의 高溫疲勞 크랙전이와 크랙開閉口 特性에 關한 硏究, 동아대학교 박사학위논문, 1983.

(14) 박경동, 정찬기, "스프링강의 피로크랙진전거동에 미치는 압축잔류응력의 영향", 대한기계학회논문집A, 제27권, 제1호, pp.200~207, 2003.

(15) 박경동, 안재필, "3.5% NaCl 수용액에서 SAE 5155의 부식거동에 미치는 쇼트피닝의 영향", 한국마린엔지니어링학회지, 제29권, 제6호, pp.100~108, 2005.

(16) 박경동, 하경준, "스프링강의 부식에 미치는 쇼트피닝의 영향", 한국해양공학회지, 제17권 제3호, pp39~45, 2003.

(17) KISUKE IIDA, MASAYOSHI OHSHIMA, "The Influence on Corrosion with Residual Stress and Transformation Induced in Shot-Peened Austenitic Stainless Steel", Proc. of the 7th International Conference on Shot Peening, Vol. 7, Poland, pp. 192~198, 1999.

(18) M. S. RAWAT, T. R. JAYARAMAN, C. R. K. PRASAD, Y. KALPANA, "Influence of Shot Peening on Corrosion Properties of Steam Turbine Blading Steel", Proc. of the 7th International Conference on Shot Peening, Vol. 7, Poland, pp. 184~191, 1999.

The Effect of Compressive Residual Stress on Corrosion Characteristics for Spring Steel

Jae-pil An

Dept. of Precision Mechanical Engineering,
Graduate School of Pukyoung National University

Abstract

The compressive residual stress, which is inducing by shot peening process, has the effect of increasing the intrinsic fatigue strength of surface and therefore would be beneficial in reducing the probability of fatigue damage. However, it was not known that the effect of shot peening in corrosion environment.

In this study, the influence of shot peening and corrosion condition for corrosion property was investigated on immersed in 3.5% NaCl, 10% HNO_3 + 3% HF, 6% $FeCl_3$. The immersion test was performed with two kind of specimen. The immersion periods was performed 30days and 90days. Corrosion potential, weight loss were investigated from experimental results. From test results, the effect of shot peening on the corrosion characteristics was evaluated. The important results of the experimental study as the effect of shot peened spring steel on the environment corrosion are follows

The corrosion solution(6% $FeCl_3$) has more accelerate corrosion of the specimens than the other solutions for weigh loss. Moreover, in case of

potential RCC(removal corrosion chemical) specimen has more activated negative direction as compared with CIS(continuous immersed specimen) specimen.

Key words : Shot Peening(쇼트 피닝), Compressive Residual Stress(압축 잔류응력), Corrosion Characteristics(부식특성), Corrosion Potential(부식전위), Weight Loss(무게감소량), Corrosion Solution(부식 수용액)

감사의 글

더 많은 것을 배우고 경험하기 위해 시작한 대학원 생활이 이제는 결실을 맺을 때가 다가왔습니다. 대학원에 들어와서 새로운 것을 배울 때가 엊그제 같은데 벌써 많은 시간이 흘러 아쉬움도 있지만, 많은 것을 느낄 수 있는 시간이었습니다.

먼저 논문이 완성되기까지 학문적인 지도를 해주신 여러 교수님께 감사드립니다. 먼저 논문과 배움에 있어서 많은 지도와 격려를 해주신 지도교수 박경동 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 심사와 평가를 통해 많은 조언을 해주신 김영대 교수님과 김형자 교수님께 감사드립니다. 또한 바쁘신 와중에 도움을 주신 공동실습관 홍순혁 선생님께도 감사드립니다.

그리고 대학원 생활을 하면서 힘들 때마다 도움을 주신 노영석 조교님과 류찬욱 조교님께 감사드리며, 대학원 동기이자 친구인 정인수에게도 감사의 말을 전하고 싶습니다. 그리고 논문을 완성하는데 도움을 준 노영진과 김균택 그리고 같은 실험실원의 김동욱과 이주영에게도 감사의 말을 전합니다. 새로운 한해를 맞이하기 전에 만나서 저에게 많은 웃음과 용기를 준 소현씨에게도 감사의 말을 전합니다.

마지막으로 대학원까지 공부를 할 수 있게 항상 뒷바라지를 해주신 아버지, 어머니 그리고 누나에게 감사를 드리며 이 기쁨을 함께 나누고 싶습니다.

2006년 2월

안 재 필 드림