

전기화학 임피던스 분석을 통한 자동차용 코일스프링 강의 부식 평가

이 규 혁¹ · 박 중 현² · 안 승 호³ · 서 지 원³ · 장 희 진^{4,†}

¹조선대학교 첨단소재공학과, 광주광역시 동구 필문대로 309

²폴리바이오텍, 광주광역시 북구 추암로 249

³현대자동차 남양연구소 가속내구개발팀, 경기도 화성시 남양읍 현대연구소로 150

⁴조선대학교 재료공학과, 광주광역시 동구 필문대로 309

(2017년 11월 22일 접수, 2017년 12월 18일 수정, 2017년 12월 19일 채택)

Study on Corrosion of Automotive Coil Spring Steel by Electrochemical Impedance Spectroscopy

Kyu Hyuk Lee¹, Jung-Hyun Park², Seung Ho Ahn³, Ji Won Seo³, and HeeJin Jang^{4,†}

¹Advanced Materials Engineering, Chosun University, 309 Pilmundaero, Dong-gu, Gwangju 61452, Republic of Korea

²Polybiotech, 249 Chuamro, Bukgu, Gwangju 61003, Republic of Korea

³Accelerated Durability Development Team, Hyundai Motor R&D Center, 150 Hyundaeyeongsoro, Namyang-eup, Hwaseong-si, Gyeonggi-do 18280, Republic of Korea

⁴Department of Materials Science and Engineering, Chosun University, 309 Pilmundaero, Dong-gu, Gwangju 61452, Republic of Korea

(Received November 22, 2017; Revised December 18, 2017; Accepted December 19, 2017)

Coil spring steels from the automobile suspension part after field exposure for 10 years and those after anti-corrosion validation test in proving ground of 5,000 ~ 10,000 km were examined for corrosion damages. Partial loss of paint, accumulation of corrosion product, and cracking of paint and superficial material were observed. The surface and subsurface region of spring steels had compressive residual stress and high hardness by shot peening. The surface hardness values of the specimens were 620 ~ 670 Hv. They were 60 ~ 80 Hv higher than those of the samples taken from the middle part of the spring. The maximum compressive stress was -916 ~ -1208 MPa measured at depth of about 100 μm . Electrochemical impedance spectroscopy showed that the resistances of charge transfer and the paint layer of the spring steels ranged from several tens to millions $\Omega\cdot\text{cm}^2$. The resistance of the field samples was much higher than that of the proving ground samples used in this study, implying that the proving ground test condition would be more corrosive than the field environment.

Keywords : corrosion, automotive steel, painted steel, coil spring, electrochemical impedance spectroscopy

1. 서 론

자동차 산업이 발달할수록 최근에는 고성능화, 다기능화와 더불어 긴 내구 연한의 보증을 요구하는 추세이다. 한편으로는 도로 교통의 안전을 위해 동절기에는 제설제의 사용도 확대되어 왔는데, 제설제는 주로 염화물(염화칼슘, 염화나트륨, 염화마그네슘)을 주성분으로 하는 것이 널리 사용되고 있다. 따라서 자동차 부품은 기계적인 하중뿐만 아니라 제설염에 의한 강한 부식성 환경에도 대비해야 한다. 특

히 샤시 부품은 자동차의 하부에 위치하여 도로면의 물, 제설염, 모래나 자갈 등의 부식 환경에 많이 노출되어 부식되기 좋은 상황에 있다.

자동차 코일스프링은 현가 장치 부품으로서, 차량 주행 시 충격과 진동을 흡수하는 역할을 한다. 충격이나 진동을 흡수하는 과정에서 인장응력과 압축응력을 번갈아 반복적으로 받게 되므로, 장기간 부식환경과 노면 환경에 노출될 때 주로 피로 또는 부식피로에 의하여 파단된다 [1-15].

부식피로는 재료가 반복적인 응력과 부식 환경에 동시에 노출되어 있을 때 균열의 성장 및 재료의 파괴가 촉진되는 현상이다. 따라서 부식피로에 대한 내구 수명은 피로 저항

[†] Corresponding author: heejin@chosun.ac.kr

성 또는 부식 저항성을 향상시킴으로써 향상시킬 수 있다. 코일스프링의 피로 수명을 연장하기 위해서는 합금 조성을 조절하거나 적절히 열처리를 함으로써 금속 자체의 기계적 특성을 향상시킬 수도 있고 [2], 쇼트피닝 (shot peening) 을 통해 표면에 압축응력을 잔류시킴으로써 인장응력이 인가되었을 때 균열이 생성되거나 성장하는 것을 억제할 수 있다 [1-15]. 부식 수명 측면에서는 강 표면에 유기도장을 하여 부식을 억제한다. 이렇듯 자동차용 코일스프링 강의 내구 수명은 기계적 측면과 부식 측면에서 다를 수 있으며, 내구 성능의 평가 및 관리를 위해서는 쇼트피닝에 의한 압축 응력 분포와 미세구조 등 금속학적 측면에서의 시험평가와 더불어 부식 특성의 조사가 필요하다.

본 연구에서는 필드 주행 차량 및 실차 상태로 방청 검증 시험을 거친 차량의 코일스프링 고품을 대상으로 코일스프링의 열화 양상을 조사하였다. 재료의 금속학적 특성을 파악하기 위해 미세조직, 표면 경도, 잔류응력의 분포를 조사하였으며 전기화학 임피던스 분석을 통해 부식에 대한 저항성을 평가하였다.

2. 연구방법

2.1 시편 준비

10년간의 필드 주행 이력이 있는 자동차 1종 (시료명 F) 과 실차부식내구시험 주행 거리가 5,000 km인 차량 1종 (시료명 P1) 과 10,000 km인 차량 2종 (시료명 P2, P3) 의 코일스프링 고품을 대상으로 연구를 진행하였다. 차량마다 설치된 네 개의 코일스프링 중 앞쪽 좌측 부품에서 코일스프링의 1권부 (1st surface 및 1st middle로 표기) 와 하단부 (bottom surface 및 bottom middle로 표기) 를 절단하여 시편을 채취하였다.

2.2 조성 및 미세조직 분석

금속의 미세조직 분석을 위하여, 시편을 에폭시 수지로 마운팅한 후 SiC 연마지로 2000 grit까지 조연마한 후 0.05 μm alumina paste를 사용하여 미세연마하고 3% nital 용액으로 에칭하였다. FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope)를 이용하여 시편의 단면을 관찰하였다. 시료의 조성은 XRF (X-ray Fluorescence)를 통하여 분석하였는데, 측정 위치를 바꾸어 가며 4회 측정하여 평균을 내었다.

2.3 경도 측정

쇼트피닝에 따른 경도 차이를 비교하기 위하여 표면부와 심부 시편의 경도를 비교하였다. 심부의 경도는 쇼트피닝의 영향을 받지 않은 스프링 중간 부분의 단면을 0.05 μm 까지 연마한

후 측정하였으며, 표면부의 경도는 MEK (methyl ethyl ketone) 용액에 10분 이상 침지하여 도막을 제거한 코일스프링 표면을 최대한 알개 연마한 후 측정하였다. 경도 값은 각각 5회씩 비커스 경도 측정기를 사용하여 측정한 후 평균하였다.

2.4 잔류응력 측정

쇼트피닝에 의한 잔류응력의 분포를 XRD (X-ray diffractometry) 방식으로 측정하였다. MEK (Methyl Ethyl Ketone) 용액에 침지하여 도장을 제거한 시편을 전해연마함으로써 표면으로부터 0, 50, 80, 100, 120, 150, 250, 350, 450 μm 의 깊이에 해당하는 지점의 잔류응력을 측정하였다.

2.5 도막 두께 측정

전자기 유도식 도막 두께 측정기를 이용하여 유기 도막의 두께를 측정하였다. 육안으로 확인했을 때 도막이 온전한 부분과 손실된 부분의 두께를 각각 측정하여 비교하였다.

2.6 전기화학 임피던스 분광법

부식 저항성을 조사하기 위하여 전기화학 임피던스 분광법 (Electrochemical Impedance Spectroscopy)을 수행하였다. 전도성 접착제를 사용하여 시편의 뒷면에 구리선을 접합하였으며, 0.1 ~ 0.3 cm^2 정도의 면적을 남기고 실리콘 실린트를 이용하여 봉합하였다. 시편을 작동전극으로 하고 포화칼로멜전극 (SCE, Saturated Calomel Electrode)을 기준전극으로 하였으며 대전극으로는 백금 (Pt) 선을 사용하였다.

시험용액은 초고순도 (99.999%) N_2 가스로 30분간 탈기 한 50 $^\circ\text{C}$ 의 modified SAE용액 (3.5 wt% NaCl + 0.1 wt%

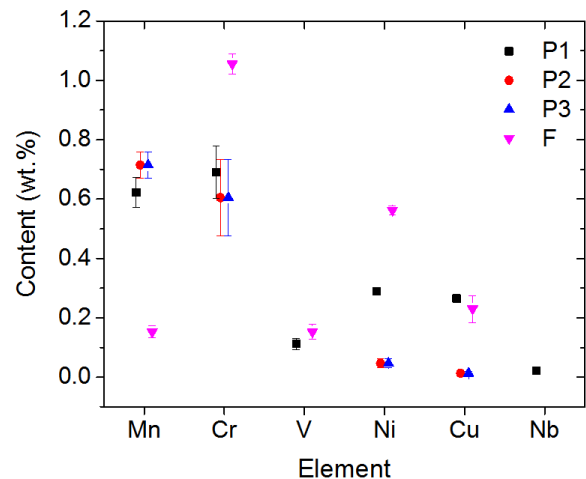


Fig. 1 Chemical composition of coil spring specimens measured by XRF (X-ray Fluorescence) with Fe balance.

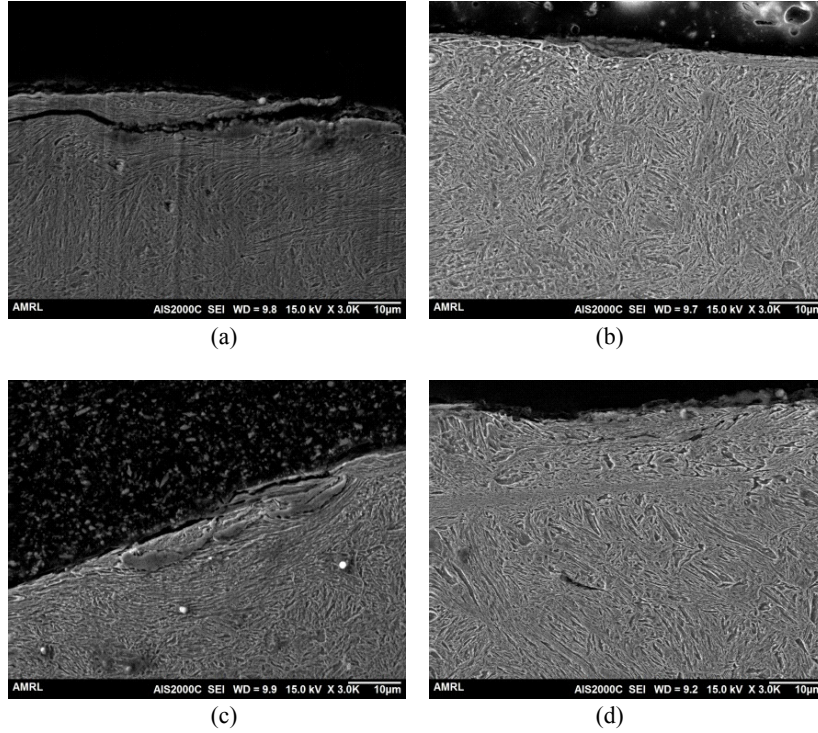


Fig. 2 SEM cross section images of (a) P1, (b) P2, (c) P3, and (d) F samples.

CaCl₂ + 0.075 wt% NaHCO₃ + 0.35 wt% (NH₄)₂SO₄)을 사용하였다. 실험하는 동안 N₂ 가스 주입을 지속하였다. 개방회로전위 (OCP, Open Circuit Potential) 모니터링 시간은 7시간, 인가 전위는 OCP 기준 0 V로 하였고, 100 kHz ~ 10 mHz의 주파수 영역에서 진폭 0.01 V를 가하여 측정하였다.

3. 연구결과 및 고찰

네 가지 차량에서 채취한 코일스프링강 시료에 함유된 원소의 함량을 Fe를 제외하고 Fig. 1에 나타내었다. P2와 P3는 거의 같은 조성을 나타내었으며, P1은 P2, P3보다 V, Ni, Cu, Nb가 약간 더 함유된 것으로 나타났다. F 차량은 P1, P2, P3에 비하여 Mn 함량이 적고 Cr과 Ni의 함량이 0.4 ~ 0.5 wt% 가량 높으며, Cu도 0.2 wt% 가량 높게 나타났다.

각 코일스프링 시편의 미세구조를 전자현미경으로 관찰한 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 전체적으로 래스 마르텐사이트 (lath martensite) 상이 형성되어 있으며, 표면에서 10 ~ 20 µm 깊이까지는 쇼트피닝에 의하여 조직에 변형이 발생한 것을 볼 수 있다. 탄소강에 형성되는 마르텐사이트의 종류는 주로 두 가지로, 탄소 함량이 0.6 wt% 이하인 경우에는 주로 래스 마르텐사이트가 형성되고 1.0 wt% 이상인 경우에는 판상 마르텐사이트 (plate martensite)가

형성되며 0.6 ~ 1.0 wt% 범위에서는 두 형태의 혼합 조직이 나타나는 것으로 알려져 있다 [16]. 코일스프링에 사용되는 스프링강은 대개 JIS SUP10 강종으로, 0.4 ~ 0.6 wt% 가량의 탄소를 함유하고 있으므로 [17] 래스 마르텐사이트가 주로 형성된 것으로 보인다. 기지 금속과 코팅 사이의 계면에서는 부식 생성물이 관찰되기도 하였으며, Fig. 1a에 나타낸 바와 같이 금속 내로 계면에 평행하게 균열이 생성된 경우도 있었는데 균열의 주변은 부식 생성물로 덮여

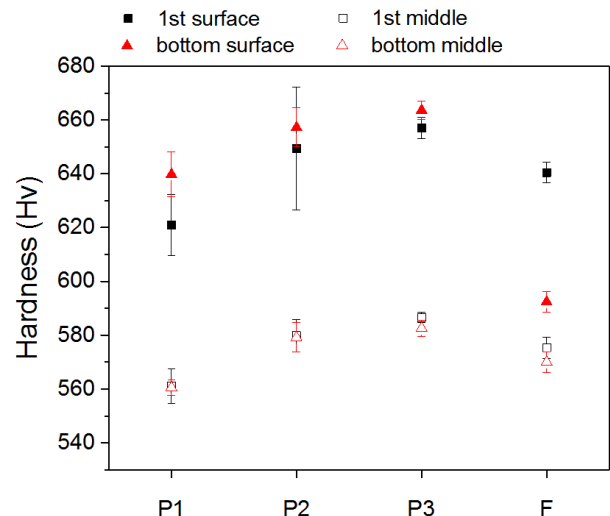


Fig. 3 Hardness of the surface and the middle samples.

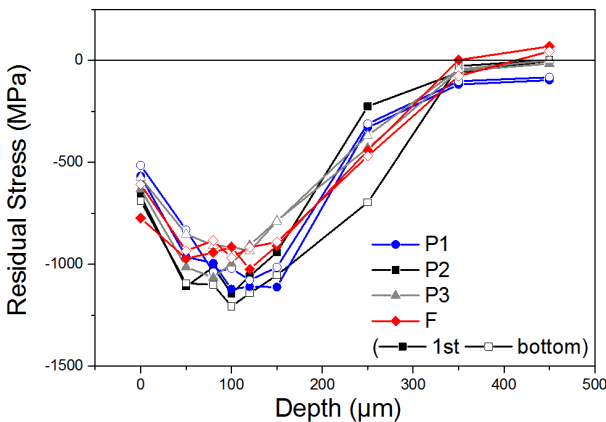


Fig. 4 Depth profile of the residual stress for the coil spring samples.

있었다. 기계적 응력에 의한 균열이라면 주행 중 가해지는 인장응력에 수직인 방향으로 성장할 것이므로, 기계적인 원 인보다는 도막과 소재 사이에서 시작된 부식 손상이 원인일 것으로 판단된다.

Fig. 3에 코일스프링의 표면부 시편 (surface)과 심부 시편 (middle)의 경도를 나타내었다. 심부의 경도는 561 ~ 587 Hv인 반면 표면부의 경도는 592 ~ 657 Hv로 F 차량의 하단부를 제외하고는 대개 심부보다 60 ~ 80 Hv 정도 높았다. 표면부의 경도 값은 심부보다 편차가 큰 편이며 이런 양상은 특히 P1, P2에서 더 두드러졌다. 표면의 경도 값에 편차가 발생하는 것은 쇼트피닝이 표면의 미세조직에 불균일하게 변형을 일으키기 때문인 것으로 생각되는데, 그렇다면 P3와 F 차량에서 표면 경도 값의 편차가 상대적으로 작은 것은 쇼트피닝 공정이 보다 고르게 이루어진 것으로 볼 수 있다.

한편, 표면부 시편의 경도 값이 대부분 하단부 경도가 1권 부보다 높으나 예외적으로 F 차량만 하단부의 경도가 1권 부보다 낮다. 정확한 원인은 알 수 없으나 코일스프링의 쇼트피닝 가공 과정이 P1, P2, P3와 세부적으로 차이가 있었거나, 혹은 필드 주행과 내구시험 주행 사이에 코일스프링 하단부의 온도나 응력 조건에 차이가 있었을 것으로 추측할 수 있다.

Fig. 4는 잔류응력을 깊이에 따라 측정한 결과이다. 약 100 μm 깊이에서 최대 압축 잔류응력을 나타내고 300 ~ 400 μm 이상의 깊이에서는 잔류응력이 거의 없는 것으로 파악되었다. 표면의 잔류응력은 -515 ~ -773 MPa이며 최대 잔류응력은 -916 ~ -1208 MPa이었다. 표면에서의 잔류응력은 하단부의 압축응력이 1권부보다 약간 작거나 비슷한 수준인데 (20 ~ 60 MPa 차이), F 차량의 경우에만 하단부 압축응력이 1권부보다 180 MPa 작아 크게 차이가 난다. Fig. 3에서 F 차량 표면부 중 하단부의 경도가 1권

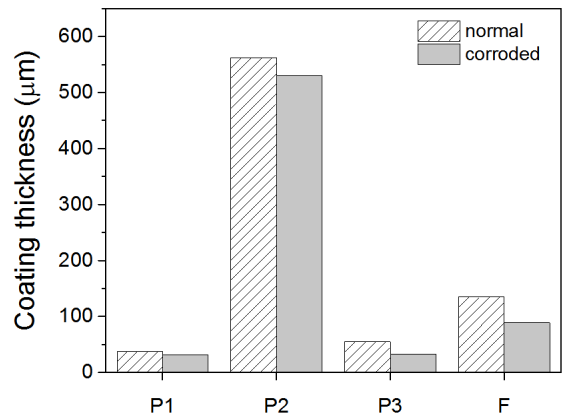


Fig. 5 Coating thickness of coil spring samples.

부보다 훨씬 작게 나타난 것은 이러한 잔류응력의 차이와도 관련이 있을 것으로 생각된다.

차량에 따라서는 P1, P2보다 P3와 F의 잔류응력 구배가 약간 완만한 편이다. 400 μm 이상의 깊이에서는 F 차량만 유일하게 잔류응력이 양의 값으로 측정되어, 압축응력의 분포 범위가 가장 얇다. 반면에 P1의 경우에는 450 μm 깊이에서도 -80 MPa 이상의 압축응력이 측정되어 압축응력이 가장 넓은 범위까지 분포하였다.

이와 같은 잔류응력 분포는 차량의 생산 규격에서 크게 벗어나지 않는다. 따라서 부식 내구 시험 또는 10년 간의 필드 주행 이후에도 코일스프링의 기계적 특성은 크게 열화되지 않는 것으로 생각된다.

Fig. 5는 코일스프링 고품의 도막 두께를 조사한 결과이다. 겉보기에 부식 손상이 없는 부분 (normal)의 도막 두께는 P1과 P3의 경우에 50 μm 가량으로 F 차량의 도막 두께 (150 μm 내외)보다 얇았지만 P2의 도막은 562 μm로 매우 두꺼웠다. 부식 손상이 눈에 띄는 부분 (corroded)의 도막 두께는 P1과 P3의 경우에는 32 ~ 33 μm, P2의 경우에는 530 μm, F의 경우에는 89 μm로, 손상이 거의 없는 부분에 비하여 6 ~ 46 μm 얇았고 F 차량에서 가장 큰 도막 두께 손실이 발생한 것으로 추정된다.

부식된 코일스프링 시편의 전기화학 임피던스 측정 결과 및 등가회로를 이용하여 임피던스 스펙트럼을 시물레이션한 결과를 Figs. 6 ~ 9에 함께 나타내었다. Fig. 10의 등가회로에서 R_s 는 전해질 용액의 저항, C_c 는 도막의 캐패시턴스, R_p 는 도막의 저항, C_{dl} 은 전기이중층의 캐패시턴스, R_{ct} 는 전하이동저항, W 는 Warburg 임피던스이다. Figs. 6 ~ 9에서, P2와 F의 임피던스 스펙트럼에서는 큰 저항을 나타내는 반원의 그래프가 뚜렷이 나타나나 P1과 P3에서는 고주파 영역에서 작은 저항 성분이 나타나고 저주파 영역에서는 와버그 임피던스 (Warburg impedance)의 특징이 뚜렷하게 나타났다. P1과 P3는 상대적으로 도막의 두께가 얇고

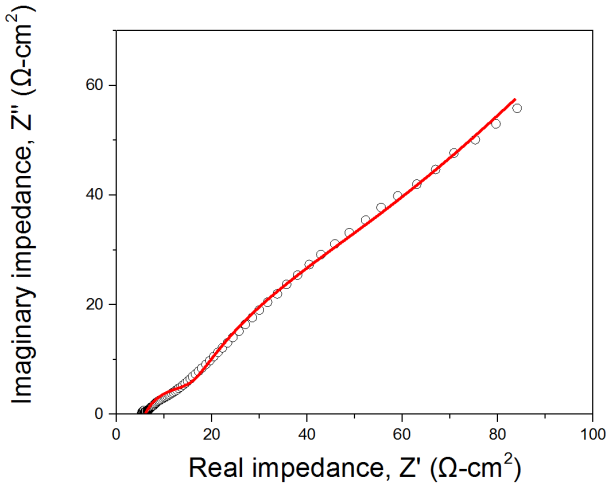


Fig. 6 Nyquist plot for electrochemical impedance of P1 coil spring; (a) impedance magnitude and (b) phase angle as functions of frequency.

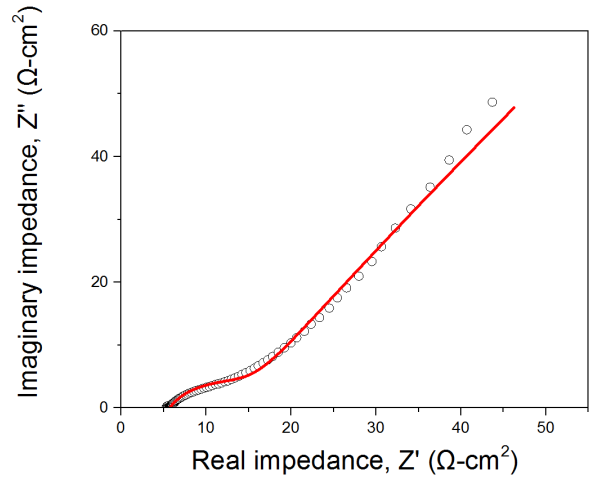


Fig. 8 Bode plot for electrochemical impedance of P3 coil spring; (a) impedance magnitude and (b) phase angle as functions of frequency.

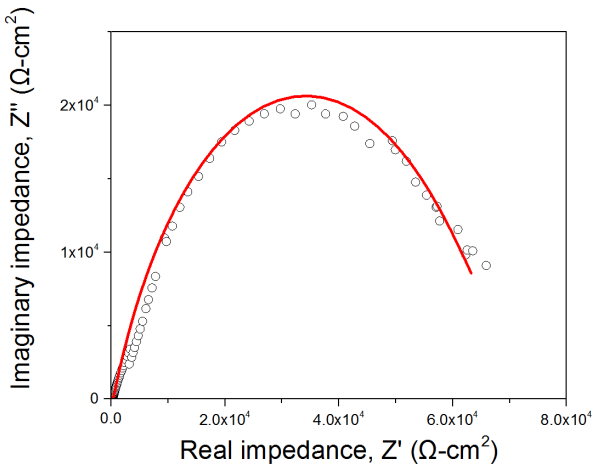


Fig. 7 Bode plot for electrochemical impedance of P2 coil spring; (a) impedance magnitude and (b) phase angle as functions of frequency.

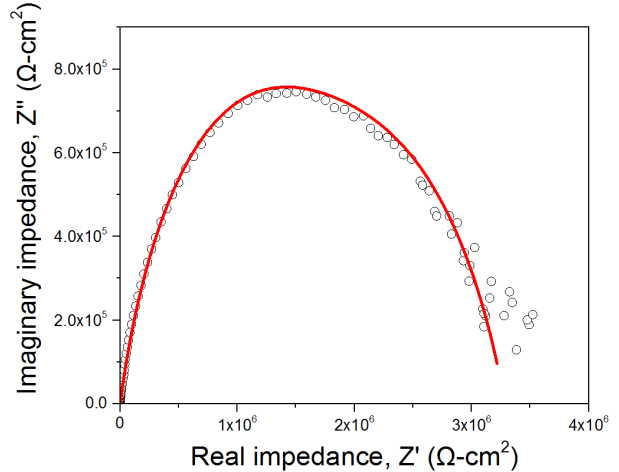


Fig. 9 Bode plot for electrochemical impedance of F coil spring; (a) impedance magnitude and (b) phase angle as functions of frequency.

부식 저항성이 낮은 시료로서, 계면 근방에서의 물질 이동이 반응 속도에 크게 영향을 주는 것으로 보인다. 임피던스 스펙트럼의 피팅 결과로부터, 부식 속도를 주로 결정하는 요소인 두 저항의 값을 도출하여 Fig. 11에 나타내었다. $R_p + R_{ct}$ 의 값은 약 $1.6 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2 \sim 3.3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 시편에 따라 큰 차이가 있었다. P1의 저항이 가장 작고 P3, P2 순이었으며 F의 저항이 다른 시편들보다 월등히 높았다. Fig. 2의 부식 단면 사진과 연관지어 살펴보면, P1의 단면에서 다른 시편들보다 심한 손상이 관찰된 것 (Fig. 2a)은 $R_p + R_{ct}$ 의 값이 가장 작아 부식에 가장 취약하기 때문인 것으로 생각된다. P2, P3의 단면에서는 부식생성물 층이 뚜렷하게 관찰되었는데 (Figs. 2b, c), 이

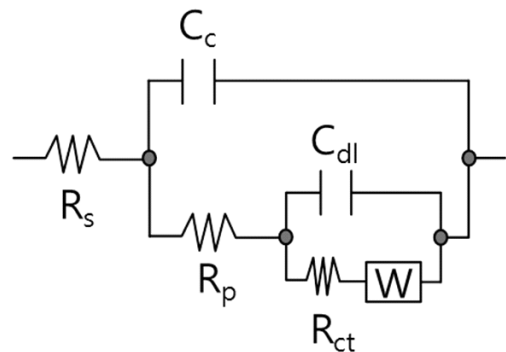


Fig. 10 Equivalent circuit for electrochemical impedance spectra.

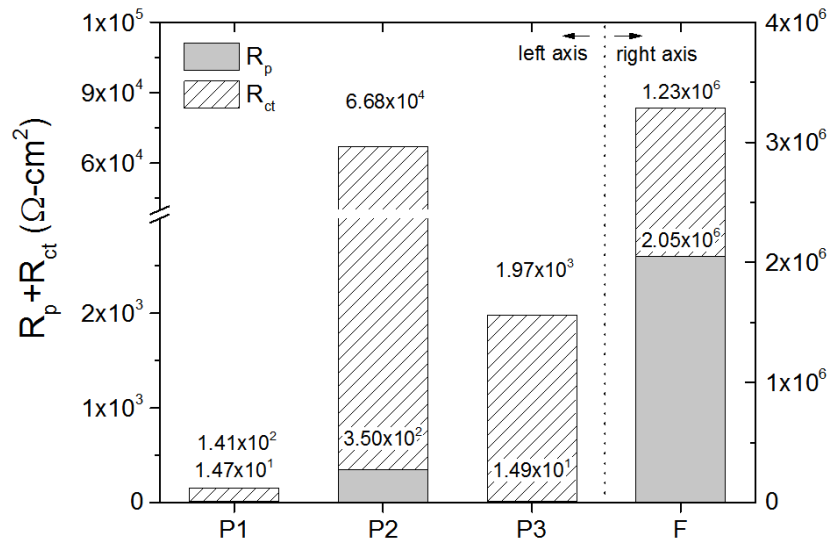


Fig. 11 Resistance of the coating and the charge transfer interface.

것이 R_{ct} 의 값이 $10^3 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 수준으로 크게 나타난 원인으로 보인다. Fig. 2d에서 F의 부식 손상 정도는 네 시편 중 가장 약한 것으로 보이는데, 도막 및 계면의 저항이 커서 부식 반응의 속도가 매우 느리기 때문으로 판단된다. P1, P2, P3에서 R_p 의 값은 도막이 두꺼울수록 컸다. Fig. 5에서 P1과 P3의 도막 두께가 유사하고 P2의 도막 두께가 이보다 11배 가량 컸는데, R_p 의 값은 P1, P3에 비하여 P2가 23배 정도 높았다. 도막 두께와 R_p 값이 정량적으로 비례하지는 않으나, 상식적으로 예상할 수 있듯이 도막이 두꺼울수록 전기화학적 저항이 커서 부식으로부터 금속을 보호하는 효과가 큰 것으로 볼 수 있다. 반면에, F 차량의 도막 두께는 P1, P3보다 약간 두껍고 P2보다 얇지만 R_p 의 값은 세 가지 내구시험 차량보다 훨씬 높게 나타났다. 조성 분석 결과 (Fig. 1)에서 알 수 있듯이 F 차량의 Cr, Ni 함량이 다른 차량들보다 약간 높으므로 산화 피막의 보호성이 높아 부식 저항성이 상대적으로 우수한 것일 가능성이 있다. 또는 F 차량에 본래 방식 성능이 높은 도장이 적용되었을 수도 있고, 만일 P1, P2, P3 차량과 F 차량의 도장 품질이 크게 다르지 않았다면 이는 실차부식내구시험 차량과 필드 주행 차량의 도막 열화 기구에 차이가 있을 가능성을 시사한다. 두께가 동일하다고 해도 필드 주행 차량의 도막이 실차부식내구 시험 차량의 도막보다 훨씬 높은 보호성을 갖는 것이다. 실차부식내구시험에 포함된 염수 노출, 습도 변화, 온도 변화, 물리적 충격 등의 부식 환경 요소들이 실제 주행 환경보다 더 가혹하여 사용자가 실제로 장기간에 걸쳐 차량을 운행하면서 발생하는 열화 과정을 단시간 내에 더 심하게 일으킨다는 의미가 될 수 있다. 실제 장기간 주행과 내구시험에서 도막 열화 기구가 구체적으로 어떻게 다르며 이를

모사하기 위해 어떠한 시험 조건의 도입이 필요한지를 파악하기 위해서는 환경 조건과 시간의 경과에 따른 유기 도막 자체의 조성이나 구조의 변화에 대한 별도의 연구가 필요할 것으로 생각된다.

4. 결론

필드 주행 차량 1종 (10년 주행)과 실차부식내구시험 차량 3종 (5,000 ~ 10,000 km 주행)의 코일스프링 고품을 시료로 하여 미세구조, 경도, 잔류응력, 도막 두께, 전기화학 임피던스를 조사하였다. 미세구조 분석 결과, 래스 마르텐 사이트 상이 형성되었으며 쇼트피닝에 의하여 표면 근방 10 ~ 20 μm 범위의 조직이 변형된 것을 확인하였다. 또한 쇼트피닝의 영향으로 표면의 경도는 621 ~ 657 Hv까지 상승하고 표면에서 약 450 μm 정도의 깊이까지 압축 잔류응력이 형성되어 있었다.

도막의 두께는 32 ~ 562 μm 로 손상 정도 및 차량에 따라 차이가 컸다. 필드 주행 차량은 실차부식내구시험 차량에 비하여 도막 두께 손실량이 컸으나 전기화학 저항은 매우 높았다. 따라서 실차부식내구시험의 부식 환경이 실제 필드 주행 환경보다 훨씬 가혹한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2017년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 에너지인력양성사업으로 지원받아 수행한 인력양성 성과입니다. (No. 20174030201620)

References

1. K. D. Park, W. T. Ki, and Y. J. Sin, *Transactions of KSAE*, **15**, 1 (2007).
2. D. L. Seo, J. W. Park, E. J. Jun, and H. O. Ban, *Proc. KSAE Conf.*, p. 1344, KSAE, Gyeongju, Korea (2012).
3. G. Y. Lee, D. H. Bae, S. C. Park, and W. W. Jung, *Proc. KSAE Conf.* p. 102, KSAE, Pyeongchang, Korea (2004).
4. D. H. Bae, G.Y. Lee, and W. S. Jung, *Key engineering materials*, **306-308**, 459 (2006).
5. D. H. Bae, G. Y. Lee, W. S. Jung, S. C. Park, and W. W. Jung, *Key Engineering Materials*, **297-300**, 357 (2005).
6. J. Matejcek, P. C. Brand, A. R. Drews, A. Krause, and C. Lowe-Ma, *Materials Science and Engineering: A*, **367**, 306 (2004).
7. S. K. Das, N. K. Mukhioadhyay, B. Ravi Kumar, and D. K. Bhattacharya, *Engineering Failure Analysis*, **14**, 158 (2007).
8. L. Del Llano-Vizcaya, C. Rubio-Gonzalez, G. Mesmacque, and A. Banderas-Hernandez, *Materials & design*, **28**, 1130 (2007).
9. H. Mano, S. Kondo, and A. Matsumuro, *Proc. 2006 International Symposium on Micro-NanoMechatronics and Human Science Conf.*, p. 1, IEEE, Nagoya, Japan (2006).
10. G. J. Kim and M. S. Thesis, pp. 44 - 46, Korea Polytechnic University, Seoul (2001).
11. M. S. Lim, Cold coil spring heat treatment method for improvement of inner side residual stress and fatigue life, 10-2013-0127481 (2013.10.25).
12. M. S. Lim, Surface treatment method of coil spring, 10-2011-0116842 (2011.11.10).
13. I. Kazuya, Compression coil spring and method for producing same, 10-2015-7009184 (2011.08.11).
14. T. Akira, Coil spring for a suspension of an automobile and manufacturing method thereof, 10-2010-7006561 (2009. 06. 17).
15. H. G. Go, Spring manufacturing method, 10-2014-0133138 (2014.10.02).
16. W. Smith, *Structure and properties of Engineering Alloys 2nd ed.*, pp. 29 - 32, McGraw-Hill, New York (1990).
17. Y. Nakajima and K. Tone, *Materials of Automotive*, p. 122, Golden bell, Seoul (1997).