

## 자동차배기관용 페라이트계 스테인리스강의 고온염부식에 미치는 Mo, Ti, Nb 원소의 영향

김 수 정\* · 안 용 식\*\*  
(97년 4월 10일 접수)

Effect of Mo, Ti, Nb on the hot salt corrosion behavior of ferritic stainless steels for automotive exhaust system

Su-Jung Kim\* · Yong-Sik Ahn\*\*

**Key Words** : Ferritic stainless steel(페라이트계 스테인리스강), High temperature NaCl(고온염), Corrosion rate(부식속도), Alloying element(합금원소)

### Abstract

The steel for automotive exhaust system needs a good corrosion resistance at the atmosphere of high temperature NaCl. Effect of the alloying elements Mo, Ti, Nb on the NaCl induced hot corrosion behavior was investigated at the temperatures between 550°C and 750°C for 18Cr ferritic stainless steels. The weight loss by corrosion has increased linearly with corrosion cycle time, and the corrosion rate has accelerated at higher temperature. The alloying of Mo significantly improved corrosion resistance of the steel and the effect was more pronounced at higher temperature. The addition of alloying elements Ti, Nb have also shown improved corrosion resistance by formation of Ti(C,N) or Nb(C, N) precipitates.

### 1. 서 론

현대사회는 산업화와 도시화에 따라 환경오염에 대한 위협이 날로 증대하고 있으며, 특히 교통수단의 대부분을 차지하는 자동차로 인한 환경오

염과 에너지원 고갈이 심각한 사회문제로 대두되고 있다. 이러한 관점에서 자동차의 연비향상과 저공해 자동차개발에 관한 연구가 활발히 진행 중에 있으며, 이에 따른 자동차 부품의 개발이 사회적으로 요구되고 있다.

\* 부산대학교 대학원 금속공학과

\*\* 부경대학교 재료공학과

자동차 배기계는 종래 알루미늄 도금강판이 많이 사용되어 왔지만 근래에는 자동차의 안정성 및 머플러 등의 수명을 위해 페라이트계 스테인리스강(STS409L, 410, 430 등)으로 많이 전환되었다. 그러나 최근에는 배기가스의 고온화와 배기가스 정화시스템의 부착 등에 의해 배기가스가 고온화됨에 따라 사용중에 있는 스테인리스강 배기계소재의 내구성에도 문제점이 대두되어 이에 대한 연구가 필요하게 되었다. 배기계소재의 내구성은 배기관 내측의 연소용축가스와 외측의 염화침전물에 의한 머플러의 부분부식에 의해 크게 좌우되고<sup>1)</sup>, 이 중 염화침전물에 의한 부식은 공기 중 염분농도가 높은 해양지방의 운행환경에서 또는 도로결빙방지용 염화물(KCl, NaCl 등)이 배기관 외측에 부착되는 경우 주로 발생한다. 머플러 외부에 염화물이 고착된 상태에서 온도가 상승하게 되면 심각한 부식현상이 발생하게 되고 이러한 현상이 반복되면 소재의 수명을 급격히 감소시키게 된다.

페라이트계 스테인리스강의 염부식에 대한 내구성을 증가시키기 위해서는 기존의 강에서 Cr량을 증가시키거나, 또는 다른 합금원소를 첨가하는 방법이 유력하게 논의되고 있다. 염수용액 속에서의 공식저항성의 경우 Cr, Mo의 합금원소 첨가에 의해 corrosion potential 또는 pitting potential이 상승한다는 사실은 알려져 있고, 이 중 pitting potential 증가의 경우 Mo이 Cr 보다 3.3배 정도 더 효과적이라고 한다<sup>2)</sup>. 이와같이 염부식에 관한 기존의 연구는 주로 소금물이나 용융염 또는 염수용액 속에서의 부식거동에 대해 다루어져 왔는데, 용융염이 분해될 때 발생하는 HCl 또는 SO<sub>2</sub> 등에 의해 부식이 촉진된다는 이론이었다<sup>3)~5)</sup>. 그러나 자동차 배기관의 경우에는 용융염 속에 있지 않고 고체소금이 외측에 고착되어 부식이 진행하게 되므로 다른 결과가 예상된다.

배기계에서 높은 가공성이 요구되는 flexible pipe를 제외하고는 모든 부품이 값싼 페라이트계 스테인리스강으로 대체될 수 있다. 특히 운행시 추가열온도가 600℃이상의 exhaust manifold와 각종 pipe 및 muffler부위는 외측에 소금이 잘 부착되고 부식이 급속히 발생하는 곳이다. 열팽창계수

가 작고 내식성이 우수하여 이미 개발되어 있는 409L 스테인리스강은 염 부착 후 고온에서 내식성이 열악하다. 따라서 유사 스테인리스강종의 내 고온염부식성을 향상시키면 두께감소에 의한 경량화와 수명향상의 두가지 효과를 동시에 얻을 수 있다. 본 연구에서는 18Cr 페라이트계 스테인리스강에 Mo, Ti, Nb 등의 합금원소를 각각 또는 복합첨가하여 재료의 사용환경과 유사한 조건을 모사하는 반복 고온염부식시험을 실시하였다.

## 2. 시험방법

본 연구에서는 필요한 합금성분을 진공유도용 해로를 사용하여 실험실적으로 용해하였으며

Table 1 The composition of Stainless Steels (wt%)

	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ti	Nb	N	(Ti+Nb) (C+N)
#1	0.024	0.27	0.23	18.35	0.40	-	0.47	0.017	11.46
#2	0.017	0.26	0.23	18.83	0.80	0.27	-	0.012	9.31
#3	0.022	0.33	0.25	19.39	0.78	0.19	0.16	0.087	3.24
#4	0.021	0.25	0.22	18.81	0.41	0.20	0.21	0.012	12.42
#5	0.097	0.24	0.30	18.91	1.00	-	0.27	0.011	2.50
#6	0.011	0.28	0.29	18.64	1.83	-	0.35	0.029	8.75
	0.009	0.28	0.3	18.65	0.56	-	0.28	0.003	22.95

그 조성표는 <표1>과 같다. 진공용해 제조된 ingot을 1250℃에서 2시간 30분간 재가열하고 4mm 두께로 열간압연하였다. 마무리 압연온도는 760~800℃ 이었다. 열간압연된 강판은 950℃에서 5분간 소둔열처리하고 산세처리하여 1.5mm두께까지 냉간압연한 후 다시 950℃에서 3분간 소둔열처리하여 30×40(mm)의 크기로 절단하였고 표면을 emery paper #400까지 연마하여 부식시험용 시편을 제조하였다.

부식시험용 용액은 이온 교환법으로 제조된 2차 증류수에 고체소금을 용해시켜 25%농도의 NaCl수용액을 사용하였으며, 부식시험시에는 20℃의 항

온조에 유지된 25%NaCl 용액에 5분간 침지 후 꺼내어 건조한 후, 즉시 550~750℃의 온도에서 2시간 동안 가열하고 수냉 하는 것을 1주기로 하여 침지 및 가열을 반복하였다. 반복회수는 1회부터 50회까지 실시하고 각 주기마다 브러시로 표면을 털어내고 무게 감량을 측정하였다.

또한 시료의 내공식성을 평가하기 위하여 EPR시험을 실시하여 공식전위를 측정하였다. 공식전위 측정은 EG&G Model 273 Potentiostat/Galvanostat에서 3.5% NaCl수용액을 전해액으로 사용하여 동전위분극시험을 행하였으며, 포화감홍전극(Saturated Calomel Electrode, SCE)을 기준전극(Reference electrode)으로, 보조전극(Counter electrode)으로 탄소봉을 하는 3극 system을 사용하여 시험하였다. 시험조건은 Table 2에 나타나 있다.

Table 2 EPR test conditions.

Items	Test Conditions
Solution	3.5% NaCl
Temperature	Room Temperature
Surface Finish	# 1000 grit Emery paper
Initial Potential	250 mV(vs SCE)
Final Potential	1500 mV(vs SCE)
current density	100 $\mu$ A/cm
Scanning rate	0.2 mV/sec
Surface Area	1 cm

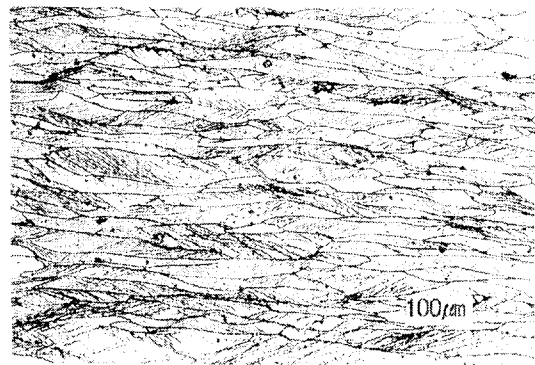
### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. Mo함량 및 시험온도에 따른 부식거동

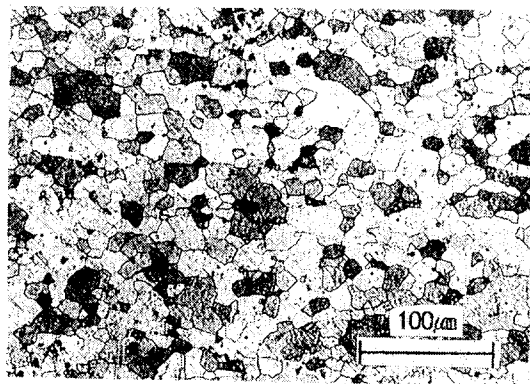
그림 1에서는 냉간압연 직후와 소둔열처리 후 시편번호 # 2 강판의 압연방향에 평행한 부위의 미세조직을 광학현미경으로 관찰한 것이다. 냉간압연 후의 가공조직에서 소둔열처리 후 전체적으로 재결정이 완벽하게 발생하였고, 페라이트 단상으로서 결정립크기는 직경이 10~30 $\mu$ m이다.

그림 2는 그림1의 시료와 동일한 # 2(0.8% Mo)시편을 배기관의 주가열온도 부근인 650℃에

서 1, 10, 50cycle 반복부식시험한 후의 표면상태를 관찰한 것인데, 그림에서 횡수가 증가함에 따라 표면의 부식상태가 심해지고 있으며, 특히 공식과 임계부식에 의한 침식이 동시에 발생하였음을 알 수 있다. 그림 3에서는 이와같은 반복횟수 증가에 따른 부식감량의 변화를 도시하고 있으며, 반복횟수가 증가함에 따라 부식감량이 직선적으로 증가하고 있다. 또한 그림3에서는 합금원소로서 Mo함량이 높을수록 부식에 따른 무게감량이 감소하는 현상이 뚜렷이 나타나고 있다. 이러한 경향은 550℃, 750℃의 시험온도에서도 동일하게 나타났다(그림 4).



(a) after cold rolling



(b) after cold rolling and annealing

Fig. 1 Optical Photographs of 18Cr-0.8Mo Stainless steel sheets

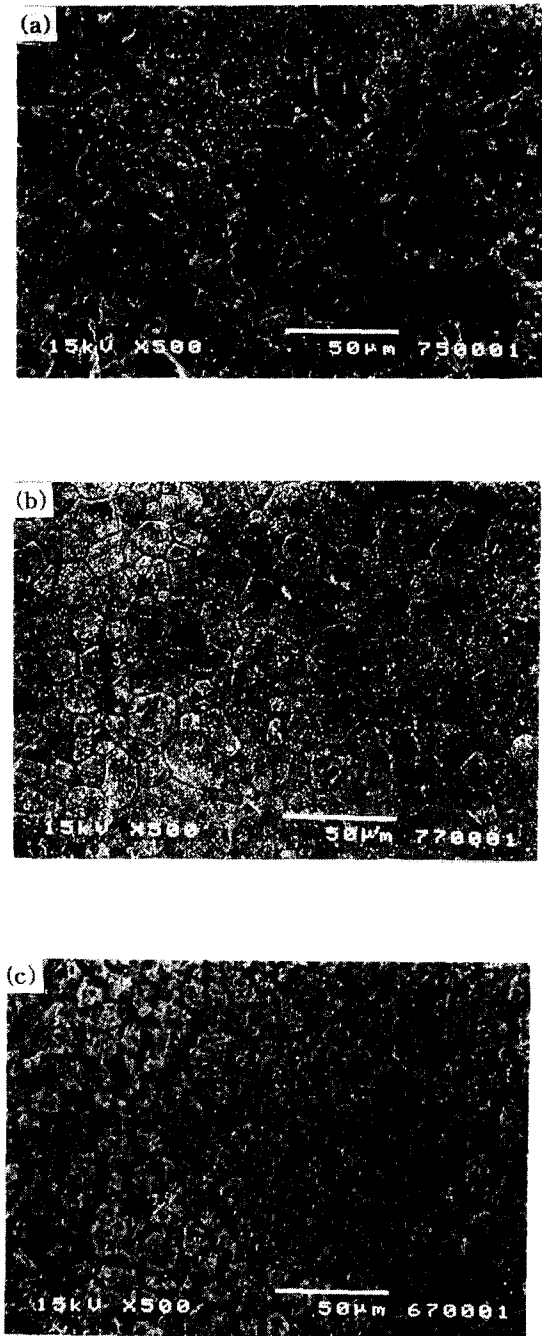


Fig. 2 The surface Photographs of specimen #2 after (a)1, (b)10 and (c)50 corrosion cycles at 650°C.

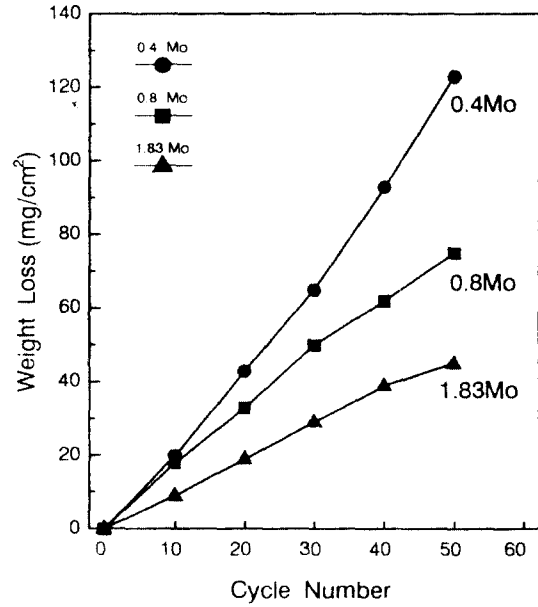


Fig. 3 Corrosion weight loss by hot salt test at 650°C.

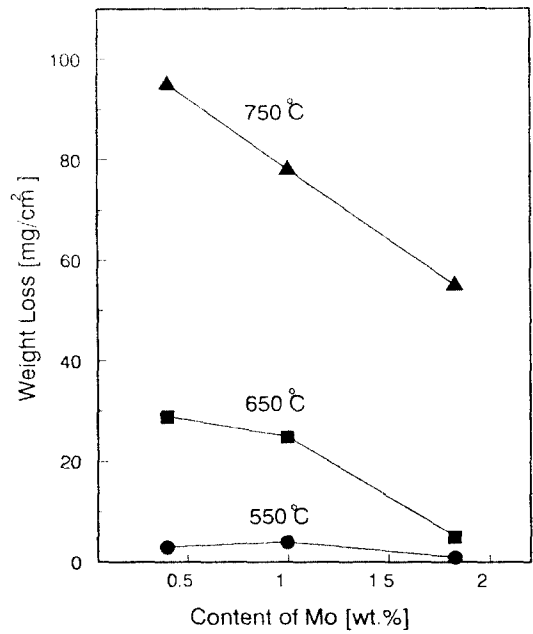


Fig. 4 Corrosion weight loss of specimens with different content of Mo at various test temperatures.

그림 4는 10회 반복시험 후 무게감량을 측정한 결과인데, 온도가 높을수록 전체적인 부식무게감량이 증가하였다. 또한 Mo첨가가 무게감량에 미치는 효과는 저온인 550℃에서는 다소 약하게 나타났으나 배기관의 추가열온도인 650℃와 750℃의 온도구간에서는 Mo의 첨가량이 증가함에 따라 부식감량이 뚜렷히 감소하고 있음을 알 수 있다. Mo은 우수한 공식저항성(pitting resistance)을 지닌 합금원소로 이미 알려져 있으며, Mo원소의 첨가에 의해 파괴된 부동태피막의 형성이 가속화되거나, 부동태층이 안정화된다는<sup>6,7)</sup> 등의 이론이 있다.

그림 5는 분극시험의 결과인데 1.83Mo강의 공식전위는 약 0.8V(같은 조건에서 시험된 18-8 스테인리스강의 경우 약 0.3V)로서 0.4Mo강의 0.45V 보다 월등히 높아 우수한 공식저항성을 나타내었다. 따라서 Mo은 18Cr강에서 공식저항성을 상승시키는 원소로 작용함을 알 수 있다.

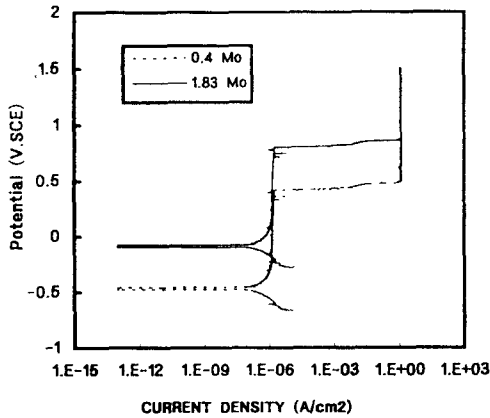


Fig. 5 Polarization curves of 18Cr Stainless steels.

### 3-2. Ti, Nb 함량에 따른 부식거동

Ti와 Nb는 C 또는 N과 결합하여 Ti(C,N), Nb(C,N) 등을 형성하는 탄화물 또는 질화물 형성 원소이므로 (Ti+Nb)/(C+N)비를 기준으로 내부식성을 비교하였다. 그림 6에서 비교한 3가지 시편 #2, #3, #5의 경우, Mo함량을 비롯한 다른 합금원소의 함량이 유사하므로 (Ti+Nb)/(C+N)비의 변화

에 따른 내식성을 비교하기가 용이하다. 그림에서 (Ti+Nb)/(C+N)비가 증가할수록 부식무게감량이 감소하고 있다.

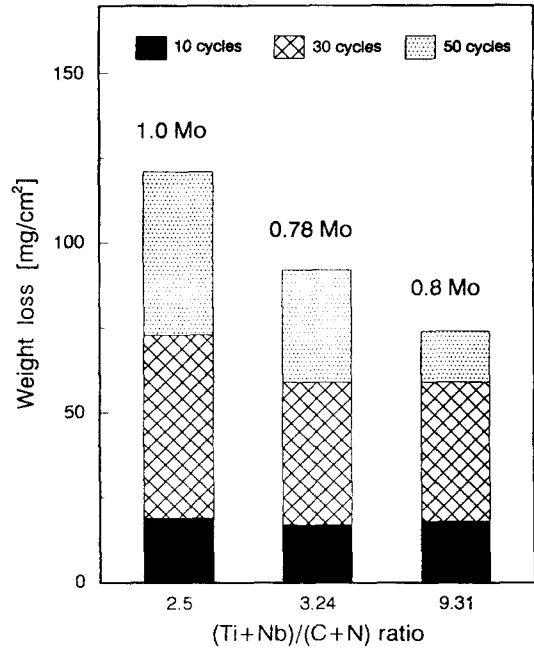


Fig. 6 Effect of (Ti+Nb)/(C+N) ratio on the hot salt corrosion at 650℃.

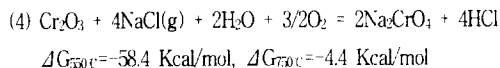
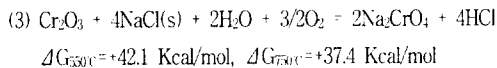
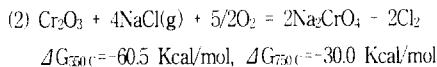
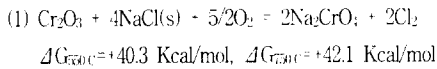
(Ti+Nb)/(C+N) = 9.31 인 강종(specimen #2, 1.0wt.% Mo)의 경우 (Ti+Nb)/(C+N) = 2.5인 강종(#5, 0.8wt.% Mo)에 비해 Mo함량이 낮음에도 불구하고 무게감량이 상대적으로 적은데 이것은 Ti, Nb역시 내식성에 미치는 영향이 크다는 것을 의미하며 특히 시험횟수가 증가할수록 이러한 경향은 더욱 뚜렷히 나타났다. (Ti+Nb)/(C+N)비가 내식성에 영향을 미치는 이유는 다음과 같다. Ti, Nb 등의 합금원소들은 900℃ 이상의 고온에서 소둔열처리시 Ti(C,N), Nb(C,N) 등의 석출물을 형성하여 고용탄소를 안정화시키게 된다. 고용탄소가 안정화되면 입계에민화를 발생시키는 크롬석출물(Cr<sub>23</sub>(C,N)<sub>6</sub>)의 형성을 억제하게 되므로 내입계부식성이 향상된다는 이론인데, 이러한 현상에 대해서는 이미 Fukuzawa<sup>8)</sup> 등에 의해 이미 알려져

있다.

앞의 그림 2에서의 부식표면관찰에 의하면 고온염부식시험 중에 발생하는 무게감량이 공식에 의한 것 뿐만 아니라 결정립계부식에 의한 효과도 상당하였다. 따라서 (Ti+Nb)/(C+N)비는 부식 무게감량에 충분히 영향을 미칠 것으로 예상되며, 특히 (Ti+Nb)/(C+N)비가 낮은 강종의 경우 시험 횟수가 증가함에 따라 입계부식이 심해져 결정립이 탈락하는 현상이 발생하기 때문에 반복횟수가 증가할수록 부식감량의 차이가 더욱 커지는 것이라고 생각된다.

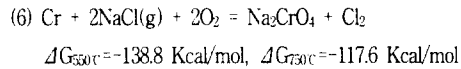
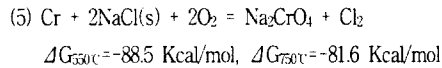
### 3-3. 표층부 부식생성물의 분석

일반적으로 NaCl이 고온에서 스테인리스강의 부식을 가속화시키는 이유는 보호성이 없고 저용접이며 휘발성이 높은 Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>와 같은 부식생성물을 형성시키기 때문이고, 부동태피막을 구성하고 있는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 NaCl과 반응하여 Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>를 생성함으로써 부식이 가속화된다고 하였다.<sup>9),10)</sup> 이에 대한 가능한 Barin<sup>11)</sup> 등의 자료에 근거하여 열역학적으로 아래와 같이 계산하였다.



위에서 NaCl이 고체상으로 존재하는 (1),(3)식의 경우 자유에너지가 양의 값을 가지므로 표면의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층과 NaCl이 반응하는 것이 열역학적으로 불가능하다. 그러나 (2),(4)식에서와 같이 NaCl이 gas상태로 존재할 때에는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층은 파괴되고 Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>가 형성된다. 이러한 반응이 발생할 경우 표면의 부동태피막이 파괴되어 NaCl이 직접 Cr성분과 반응할 수 있다. 이 경우에는 아래의 식에서

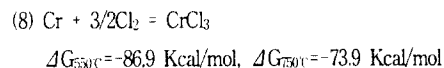
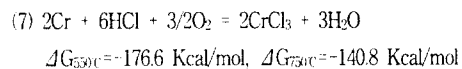
나타내는 바와 같이 NaCl이 고체상태에서도 반응이 쉽게 일어나 Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>가 생성됨을 알 수 있다.



이와같은 반응에 의해 생성된 Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>는 보호성이 없고 수용성이므로 소금물에 침지시 다음의 반응식에 의해 용액 중에 용출하는 것으로 추정된다.



본 연구에서는 반복침지된 소금물용액을 원자흡광분석기(Atomic Absorber Analyser)에 의해 분석해 보았으나 Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 및 H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 등의 원소들이 분석되지 않았다. 이는 이들 용출되어 나온 양이 극히 미량이고 일부 NaCl수용액의 Cl 이온이 Cr<sup>3+</sup>이온을 흡착하여 CrCl<sub>3</sub>상태에서 휘발하였기 때문이라고 생각된다. 또한 (2),(4),(5),(6)반응식에 의해 형성된 Cl 및 HCl은 입계를 따라 모재 내에 침입하면 아래의 (8), (9)식과 같이 Cr성분과 직접 반응할 경우도 충분히 예상되고, 이때에는 휘발성이 강한 CrCl<sub>3</sub>를 형성함으로써 부식은 더욱 가속화될 것이다.



이와같이 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 파괴 및 위의 반응에 의해 내부의 Cr성분의 소비됨으로서 스테인리스강이 보호성을 잃게 되면 Fe성분이 염화 또는 산화함으로써 부식이 계속 진행될 것이다.

그림 7은 표층부의 부식층을 XRD 로서 분석한 결과인데 산화물층은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로만 구성되어 있음을 알 수 있으며, 다른 화합물 특히 Cr산화물은 나타나지 않고 있다.

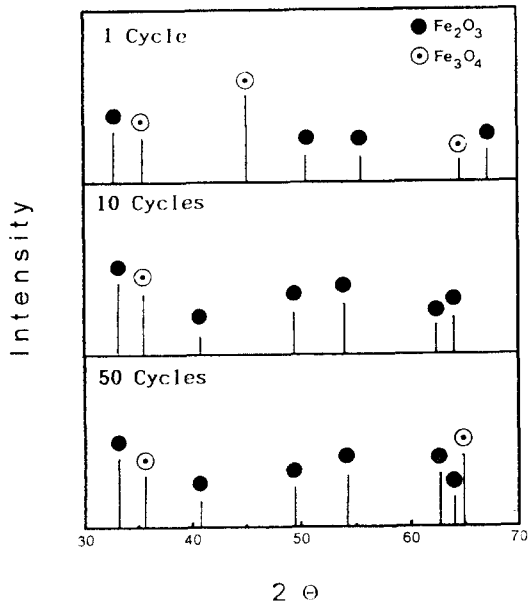


Fig. 7 XRD patterns of specimen with 1.83 wt% Mo after hot salt corrosion cycles.

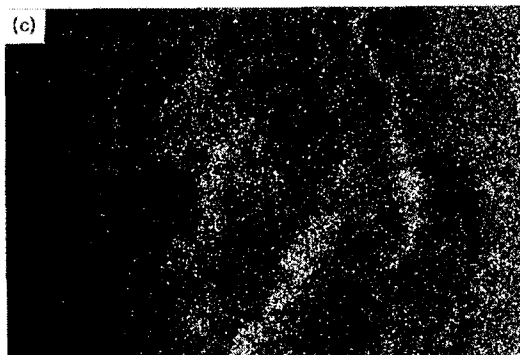
XRD결과에서 보면 스테인리스강에서 보호피막을 형성하는 Cr성분이 반응하여 용해되었거나 소비되었다는 것을 의미하며, 이것은 표층부의 Cr산화물 및 Cr성분이 NaCl등과 반응시 이온화하여 용출되는 앞의 반응식들로서 잘 설명된다. 이러한 사실은 650℃에서 10회 부식시험한 후 EPMA로 면분석한 그림 8에서도 확인되고 있다. Fig. 8(a)는 부식단면의 형상을 나타내고 있으며 두껍게



(a) SEM Photograph



(b) Fe-Kα



(c) Cr-Kα

Fig. 8 SEM Photograph and EPMA results from the cross section of the specimen #6 after 10 corrosion cycles.

생성된 부식층과 기지 사이가 분리되어 있다. Fig. 8(b),(c)에서 보면 Fe성분은 기지와 산화물층에 고루 분포하고 있으나, Cr성분은 기지조직보다 부식층에서 상대적으로 적은 양이 분석되고 있음을 알 수 있다. 이것은 표층부의 부식층은 Fe를 주체로 하는 화합물로 구성되어 있다는 것을 확인시켜 주고 있다.

#### 4. 결 론

18Cr페라이트계 스테인리스에 Mo, Ti, Nb 등의 합금성분을 첨가한 소재를 가지고 25% NaCl 용액에 침지하고 550℃~750℃에서 2시간 동안

가열하는 과정을 반복하는 반복 고온염부식시험을 하고 결과를 분석 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) NaCl이 표면에 침착된 상태에서 반복횟수의 증가에 따라 부식무게감량이 비례적으로 증가하였다. 또한 부식감량은 가열온도의 증가에 의해서도 증가하였다.
- 2) 18Cr 스테인리스강에서 Mo원소를 첨가하게 되면 NaCl분위기에서의 공식전위가 상승되어 내고온염부식성을 향상시키며, 특히 Mo의 경우 반복가열의 온도가 높을수록 내식성향상에 미치는 효과가 뚜렷히 나타났다.
- 4) Ti, Nb원소는 (Ti+Nb)/(C+N)비의 증가에 따라 내식성을 향상시키며, 이것은 Ti, Nb 등의 원소가 Ti(C,N), Nb(C,N) 등의 탄화물 또는 질화물을 형성하여 강중의 고용탄소량을 감소시킴으로서 입계에민화를 억제하기 때문이다.
- 5) 반복가열에 의해 표층부의  $Cr_2O_3$ 부동태피막은 NaCl과 반응하여 파괴되고 반응생성물은 소금물에 침지되어 용해됨으로서 표면에 생성된 부식층의 대부분은  $Fe_2O_3$ 와  $Fe_3O_4$ 이었다.

## 참고문헌

- 1) Y. Uchida et al., NISSHIN Tech. Report, 160, p.122, 1989
- 2) G. Herbsleb, Werkst. Korros. 33, p.334, 1982
- 3) C.A.C. Sequeira and M.G. Hocking, Corrosion, 37, 392, 1981
- 4) M.K. Hossain and S.R.J. Saunders, Conf. High Temperature Alloys Gas Turbines (1978) 239
- 5) Y. Tarutani et al., Proc. Conf. on Stainless Steel 1991, Chiba, ISIJ, p.343, 1991
- 6) Y. Yazawa et al., Proc. Conf. on stainless steel, 91, ISIJ, p.337, 1991
- 7) Z. Szklaska, Smialowska, Corrosion, 27, No.6, p.223, 1971
- 8) T. Fukuzuka et al., Special Metals and Alloys, 32, p.54, 1977
- 9) Y. Shinata and Y.Nishi, Oxid. Metals, 26, p.201, 1986
- 10) Y. Shinata, Oxid. Metals, 27, p.135, 1987
- 11) I. Barin, O. Knacke and O. Kubaschewski, Thermochemical properties of inorganic substances, Vol.1, 1973 and Vol.2, 1978