

페라이트계 스테인리스강의 고온염 부식특성에 관한 연구

송전영* · 박중철** · 안용식†

(원고접수일 : 2009년 7월 3일, 원고수정일 : 2009년 8월 18일, 심사완료일 : 2009년 9월 7일)

High Temperature Salt Corrosion Property of Ferritic Stainless Steels

Jeon-Young Song* · Joong-Cheol Park** · Yong-Sik Ahn†

Abstract : It is very important to choose optimal material having good corrosion resistance and capabilities for the part materials such as the automotive exhaust system under a hot salt corrosion atmosphere. Generally, two types of corrosion come into the automotive exhaust system. One is 'Condensate Corrosion', which is occurred by exhaust gas condensate formed at the inner surface of exhaust system heated up during driving, which results in the acid condensate pitting. The other is 'High Temperature Salt Corrosion' occurring from the interaction between the chloride ion coming from salt at the seaside district or snow salt and the outer surface of exhaust system. By the corrosion attack, the main muffler is firstly damaged and the life cycle of an automobile is significantly decreased. It has been investigated that the hot salt corrosion properties of a STS 409L and 436L ferritic stainless steels which are well-known for the materials of the automotive exhaust system. In addition, the corrosion properties of hot dip aluminum coated STS 409L have been compared with uncoated steels. Aluminum coated STS 409L showed a superior corrosion resistance than uncoated STS 409L, and furthermore showed a better corrosion resistance than a STS 436L, which is an expensive ferritic stainless steel having a excellent corrosion resistance caused from more chromium content of an alloying element.

Key words : Ferritic stainless steel(페라이트계 스테인리스강), Al-coated stainless steel(알루미늄 도금강), High temperature salt(고온염), Pitting corrosion(공식부식)

1. 서 론

자동차 배기계용 소재로 종래에는 알루미늄 도금 강판 및 가격이 저렴한 주철 등이 주로 사용되어

왔으나 최근 엔진의 고성능, 내구성 및 자동차 경량화를 위하여 가격은 다소 비싸지만 내식성이 우수한 스테인리스강이 많이 사용되고 있다. 자동차의 배기계는 엔진에서 배출되는 고온, 고압의 연소

† 교신저자 (부경대학교 신소재공학부, E-mail: ysahn@pknu.ac.kr, Tel: 051-629-6361)

* 부경대학교 대학원 신소재공학부

** 포항 산업과학기술연구원

Table 1 Chemical compositions of used ferritic stainless steels(wt%)

	C	Cr	Mo	Mn	Ti	Ni	Si	S	P
STS 409L	0.0025	11.2		1.0	0.2		0.5	0.005	0.040
STS 436L	0.08	17.5	1.0	1.0	0.244	0.14	0.13	0.001	0.021
STS Al 409L	0.0025	11.2		1.0	0.2		0.5	0.005	0.040

가스를 안전하고 효율적으로 방출하는 역할을 한다. 특히 공기 중 염분농도가 높은 해안지방에서, 또는 겨울철 사용되는 제설염에 포함된 염화칼륨 등이 배기계의 하부에 침착되어 운행 중 배기계의 온도가 상승함에 따라 Cl⁻ 이온과 배기계 재료의 상호작용으로 발생하는 고온염부식은 소재의 수명을 급격히 감소시킨다.

Fig. 1에 배기계 시스템을 도시하였다. 배기계는 항상 고온 고압의 가스에 접촉되기 때문에 부품재료로는 우수한 내식성, 내열성 및 강도가 요구되고 있다. 최근 들어서는 오스테나이트 스테인리스강에 비해 열팽창이 작고, 내식성이 우수한 페라이트계 스테인리스강을 많이 사용하는 추세이다^[1,2].

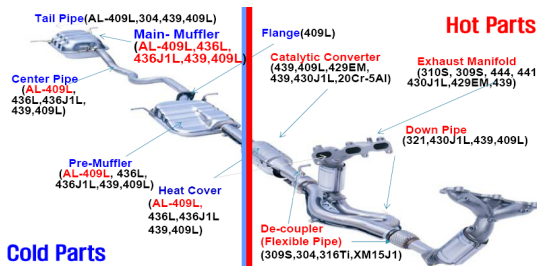


Fig. 1 Schematic view of automotive exhaust manifold system

배기계용 페라이트계 스테인리스강으로 초기에는 STS 409L 강이 많이 사용되어 왔으나 최근 내식성이 보다 우수한 STS 436L 스테인리스강의 사용이 증가하고 있다. 하지만 STS 409L 강에 비하여 STS 436L 강은 Cr, Mo 등의 원소가 합금원소로서 추가되어 첨가됨으로서 상대적으로 소재가격이 비싸다는 단점을 가지고 있다. 따라서 원자재 가격이 저렴한 STS 409L 강에 Al 도금처리된 소재의 사용이 고려되고 있다. 본 연구에서는 STS 409L 과 436L 그리고 hot dip aluminum

coated 409L 강들의 내식성 중 외부환경에 의한 고온염부식특성을 조사하였다. 고온염에 의해 배기계 외부에서 발생하는 대표적인 부식형태는 공식(pitting)이며, 공식부식의 발생은 소재의 종류^[3-6], 온도^[4], 염화물의 농도^[7], 음극/양극의 면적비, 시간 등에 따라 다르게 나타난다. 자동차 배기계의 온도는 구동 중 배기계 매니폴드의 경우 800℃ 이상 상승하며 프런트 파이프는 760℃, 머플러는 316℃ 정도 상승한다고 알려져 있다. 본 시험에서는 소재를 일정시간 침지, 습윤 그리고 소재의 적용온도에서 가열을 반복하는 반복 고온 염 부식 시험을 실시하였고, 동전위분극시험법에 의해 공식포텐셜을 측정하여 시험강종의 공식에 대한 저항성을 비교, 분석함으로써 자동차 배기계에서 Al-coated 409L강의 적용가능성을 조사하였다.

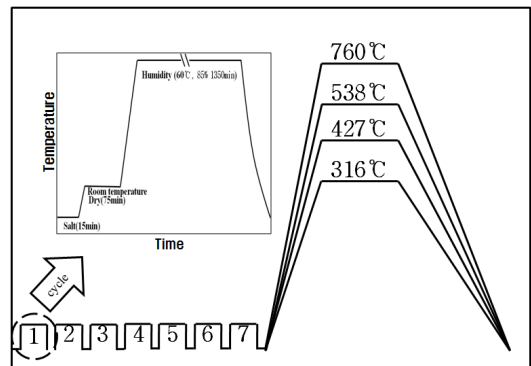


Fig. 2 Schematic diagram corrosion cycle

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 STS 409L, 436L, Hot-dip Aluminum coated 409L 3가지 페라이트계 스테인리스강종들의 화학적 조성은 Table 1과 같다. 배기계의 부식환경에서 발생하는 스테인리스강의

대표적인 부식 기구는 공식부식이다. 본 연구에서는 공식특성을 시험하는 방법으로는 반복 고온염 부식시험법 및 동전위분극시험법을 사용하였다.

반복 고온염 부식시험은 Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 5% NaCl 용액에서 15분간 침지하고 꺼내어 75분간 건조한 후 60°C에서 22.5시간 동안 유지하는 것을 1사이클로 하고, 7 사이클 반복한 후 시물레이션 온도에서 1시간 동안 가열하였다. 가열 시물레이션 온도는 배기계 머플러의 각 부분별 사용온도로서 316, 427, 538, 760°C로 각각 설정하여 시험하였다. 시험이 종료된 시험편을 질산용액에 3시간 산세한 후 마이크로미터를 이용하여 14 사이클(2주)마다 pit depth를 측정하였으며, 측정값의 신뢰도를 높이기 위하여 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 시험편 가장자리 10mm를 제외하고 시험편의 중앙부를 30회 측정하여 평균, 최대값을 표기하였다.

동전위분극시험은 Potentiostat/Galvanostat (EG&G 273A)에서, 기준전극(Reference electrode)은 포화감홍전극(SCE, Saturated Calomel Electrode)을, 상대전극(Counter electrode)은 고밀도탄소봉을 사용하였다. 시험용액은 0.1M NaCl, 용액온도는 23°C로 일정하게 유지하였고, 주사속도(scanning rate) 20mV/min으로 시험하였다. 시험 전 표면에 있는 산화물을 제거하기 위하여 초음파 세척기로 5분간 세척하였으며, flat cell 장착 후 -700mV/sec에서 강제 환원시켜 표면에 존재하는 산화물을 제거하고 개방회로 전위(Open circuit potential)하에서 5분간 안정화시켜준 뒤 일정한 주사속도로 계속 상승시키는 동전위 분극 시험을 하였다. 시험 후 시험편은 증류수로 세척하고 분석은 6시간 이내에 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

스테인리스강의 내식성이 우수한 이유는 표면에 존재하는 Cr₂O₃ 부동태 피막이 재료와 주위 부식 환경간에 반응을 억제시켜 주기 때문이다. 노출된 표면은 Cl⁻와 반응하여 스테인리스강의 부동태 피막을 파괴함과 동시에 공식부식이 발생시킨다. 공

식부식은 배기계용 스테인리스강에 치명적인 수명 손상을 야기시킨다.

공식 부식의 메커니즘은 아래식과 같다.

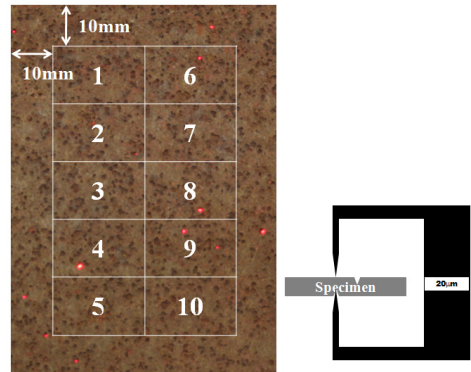
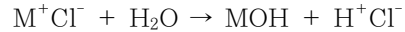


Fig. 3 Views of the measurement method of pit depth

Fig. 4는 각 시물레이션 온도의 반복 고온염부식 시험 후 pit의 평균깊이를 조사한 결과이다. STS 409L의 부식 저항성이 시험온도에 관계없이 가장 낮게 나타났으며, Al-coated 409L의 부식 저항성이 436L보다 높게 조사되었다.

본 시험에서 436L강이 409L에 비해 높은 공식 저항성을 나타낸 이유는 409L(11.2%Cr)보다 상대적으로 높은 Cr함량(17.5%)과 함께 공식저항성을 향상시키는 Mo를 1% 함유하고 있기 때문으로 판단된다. Cr 및 Mo 원소는 공식저항성을 향상시키는 원소로서 이미 널리 알려져 있으며 아래의 임계공식온도(CPT, Critical Pitting Temperature) 식에서도 나타내는 바와 같이 공식저항성을 향상시키는 중요한 원소로 알려져 있다.

$$CPT^{(8)} = 2.5[Cr] + 7.6[Mo] + 31.9[N] - 41.0$$

식에서 []안은 원소표시는 각 원소의 무게함량을 나타낸다. 이 식과 달리 Cr함량이 상대적으로 낮은 409L에 Al이 도금된 경우(Al-coated 409L) 17.5% Cr을 함유한 436L강 보다 내식성이 월등히 우수한 것으로 나타났는데 Fig. 4, 그 이유는 내식성이 우수한 Al 도금층이 부동태 피막의 파괴를 지연시키기 때문인 것으로 생각된다.

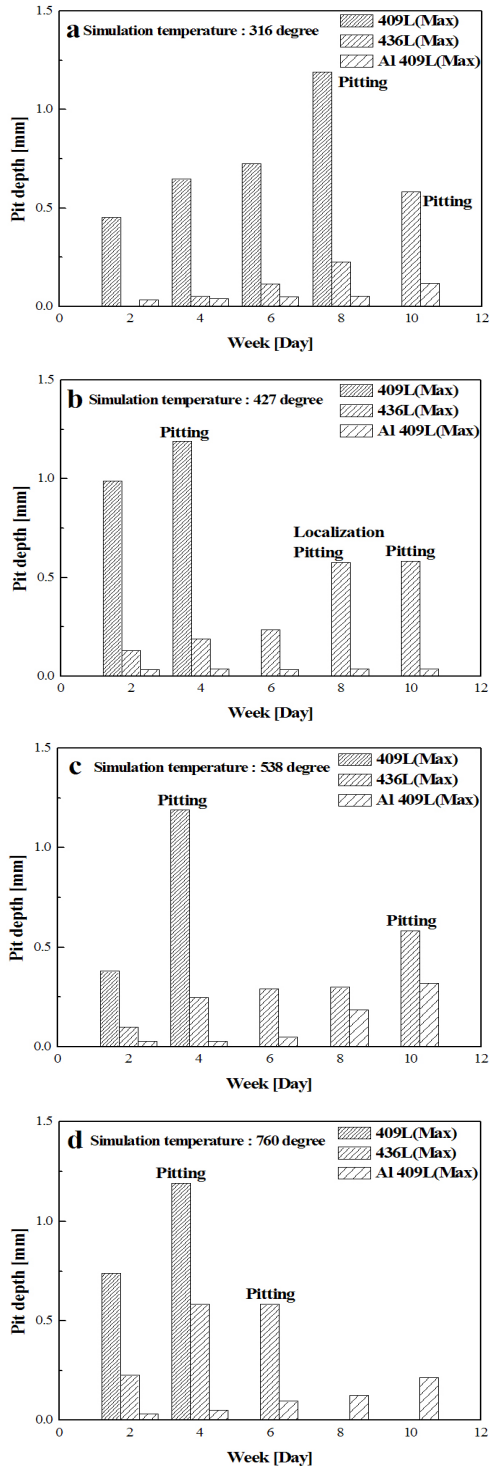


Fig. 4 Diagrams of pit depths at the various simulation temperatures

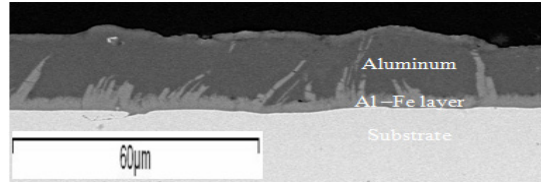


Fig. 5 Photograph of the cross section of Al-coated layer of STS 409L

침지, 분극 시험 전 Al-coated 409L 의 도금 층을 분석하였고, 분석결과 도금 층 두께는 28µm, 도금 층과 모재사이의 합금 층에서는 산화물, 균열이 발견되지 않았으며, 도금 층의 두께 또한 균일하였다.

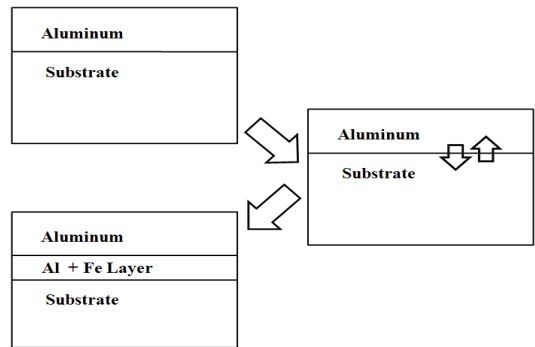


Fig. 6 Schematic view of the Al-coated layer

Fig. 5와 6에서는 Al-coated 409L 도금층의 단면부 SEM 사진 및 도금층의 모식도를 나타낸다. 소재는 hot dip aluminum 도금 후 모재와 aluminum 도금층의 밀착성 향상을 위하여 확산 열처리를 실시하였으며, 이때 모재와 도금 층은 확산에 의하여 Al-Fe 합금층이 발생하고 이 합금층은 부식 속도를 지연시키는데 지대한 역할을 하는 것으로 판단된다.

Fig. 7에서는 시뮬레이션 온도 316°C에서의 STS 409L의 최대 Pit 깊이와 평균깊이를 나타내고 있다. 그림에서 보면 시험 초기부터 6주(42사이클)까지 시험사이클이 증가함에 따라 pit 깊이는 최대값과 평균값에서 큰 차이를 나타내다가 8주(56사이클) 후에는 평균깊이와 최대깊이의 차이가 없어졌다. 또한 pit의 깊이는 6주까지 거의 직선적으로 증가하다가 6주에서 8주 사이 그 깊이가 급

격히 증가하였다. 이것은 8주 전까지는 다양한 크기 및 깊이의 pit가 존재하다가 8주 후에는 대부분의 pit가 관통되었기 때문이다.

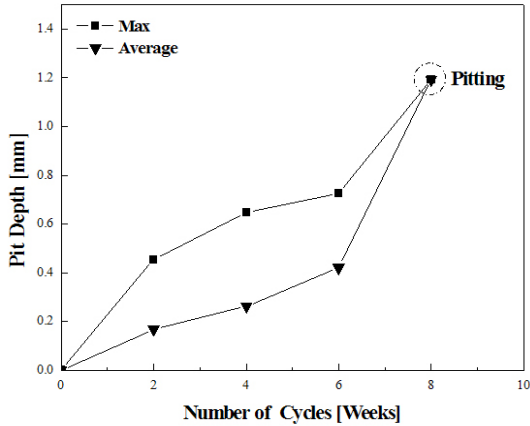


Fig. 7 Diagram of maximum and average pit depth of STS 409L steel at the simulation temperature of 316 °C

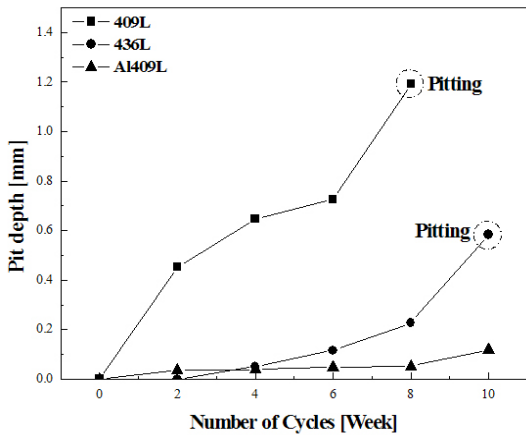


Fig 8 Comparison of pit depth of steels hot salt corrosion tested at the simulation temperature of 316 °C

Fig. 8에서 세 강종을 비교하여 볼 때 436L강은 409L강에 비해 pit의 깊이도 작았고 관통하는데 소요되는 사이클의 수도 훨씬 적었다. 한편 Al-coated 409L강은 반복 침지시험 70 사이클 후에도 pit의 최대깊이가 0.1 μm 이하이었으며 발견되는 pit의 숫자도 극히 적었다.

Fig. 9는 56사이클 시험 후 표면의 SEM 사진을 나타내고 있다. Non-coated STS 409L강의 경우 육안으로도 pit 들을 관찰할 수가 있었으며, SEM 관찰 결과 직경 243μm의 대형 pit도 발견되었던 반면에 STS 436L강의 경우 육안으로 일부 pit들을 관찰할 수 있었으나 409L 강에 비해서는 pit들의 크기 및 깊이도 훨씬 작았고 그 숫자도 뚜렷이 적게 관찰되었다.

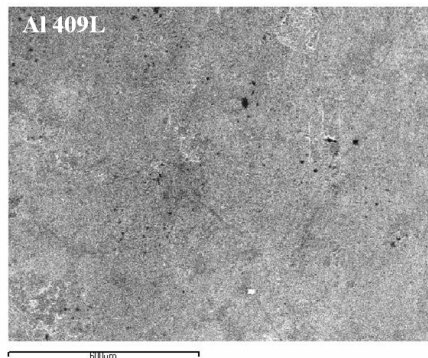
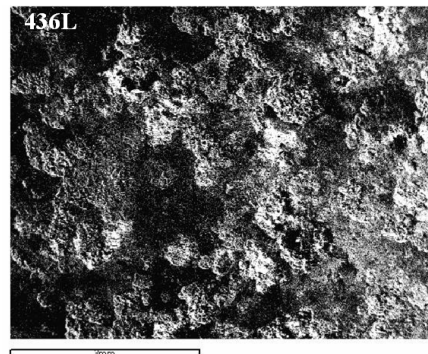
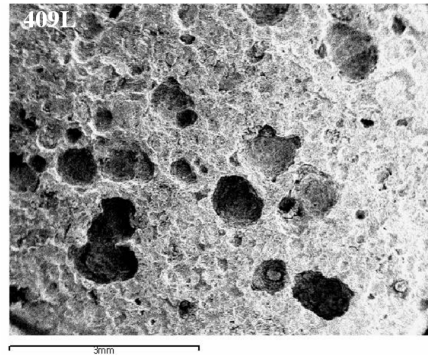


Fig. 9 Microphotograph of pits in specimen

Al-coated 409L의 경우에는 반복 고온염 침지 시험 후에도 육안으로는 pit의 관찰이 어려우며, SEM 에서도 STS 409L, 436L에 비해 매우 작은 pit 만이 일부 관찰되었다. 이러한 결과를 종합하여 볼 때 Al-coated 409L 강외의 경우 도금하지 않은 강종에 비해 공식저항성이 월등히 우수하다는 것을 나타낸다. 공식 부식은 표면의 부동태 피막이나 Al 도금 층의 파괴와 동시에 발생한다. Al도금층의 안정도는 공식저항성에 직접적으로 영향을 미치며 따라서 표면층의 공식전위를 동전위분극시험법에 의해 조사하였다. Fig. 10은 0.1M NaCl 용액에서의 동전위분극시험을 실시한 각 소재의 분극곡선이다. 그림에서 보면 STS 409L강은 공식전위가 쉽게 관찰되지 않으며, 그 경계가 아주 모호하다.

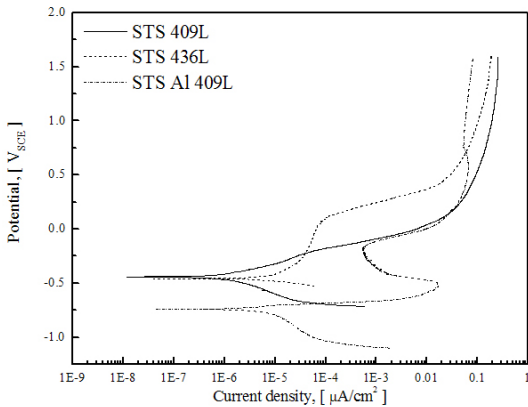


Fig. 10 Potentio-dynamic polarization curve of steels in a solution of 0.1M NaCl

공식 부식은 표면의 부동태 피막이나 Al 도금층 파괴와 동시에 발생한다. 그림의 분극곡선에서 보면 공식전위 이후 전류밀도는 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 공식전위 이후 전류밀도가 급격히 증가하는 이유는 스테인리스강의 부동태 피막이 파괴됨에 따라 부식속도가 급격히 증가하기 때문이다^[9-10]. 그림에서 보면 436L강의 공식전위가 가장 높다. 이것은 앞의 반복고온염 시물레이션 측정결과에서 Al-coated 409L강의 공식저항성이 가장 우수하게 나타났던 것과 상반되는 결과이다. 이러한 결과가 나타난 이유는 반복고온염 부식시험은

실제 부식이 발생하는 온도인 고온에서 부식반응을 발생시켜 비교한데 비하여 분극시험은 상온에서 실시하였고, 또한 pit가 발생하고 진행되는 속도는 공식전위 이외에도 부식속도가 중요한 역할을 하는데, 위의 분극곡선만으로는 부식전류밀도를 정확하게 측정비교할 수 없기 때문이다. 따라서 실제 고온염부식성과 같은 고온에서 발생하는 부식시험의 경우 분극곡선에 의한 실험보다는 simulation을 실시하여 실온에서 부식발생 및 속도를 측정하는 것이 더 신뢰성있는 결과를 획득할 수 있다고 할 수 있다.

4. 결 론

배기계용 페라이트계 스테인리스강의 부식특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) Al-coated 409L은 각 시물레이션 온도에서 내식성이 가장 우수하게 측정되어 고온 내식성이 가장 우수하다.
- (2) STS 409L과 436L은 부동태 피막의 파괴와 동시에 pitting 발생하여 Al-coated 409L에 비해 낮은 내식성을 보였다.
- (3) Al-coated 409L의 경우 Al층과 Al+Fe 합금 층이 부동태 피막의 파괴를 지연, 409L, 436L 과 비교 하였을 때 우수한 부식 저항성을 보인다.
- (4) 분극시험을 실시한 결과는 시물레이션 시험한 결과에 비해 고온염부식특성을 비교하기에는 적합하지 않은 것으로 판단된다.

참고문헌

- [1] I. A. Franson and Y. Xu, "Stainless steels for automotive exhaust system", *Advanced Materials Processing*, Vol. 94, No. 4, pp. 18-19, 2003.
- [2] H. Fujikawa et. al., "Heat resistant stainless steels for the exhaust gas cleaning system of automobiles" 住友金屬 報告書, Vol. 41, No.2, pp. 89-98, 1999.

- [3] 1. R. J. Brigham and E. W. Tozer, "Effect of alloying Additions on the pitting resistance of 18% Cr austenitic stainless steel", Corrosion NACE, Vol. 31, No. 5, pp. 161-166, 1974.
- [4] R. J. Brigham and E. W. Tozer, "Temperature as a pitting corrosion criterion", Corrosion, Vol. 29, p. 22, 1973.
- [5] 3. M. A. Streicher, "Development of pitting resistant Fe-Cr-Mo alloys", Corrosion NACE, Vol. 30, No. 3, pp. 77-91, 1974.
- [6] J. B. Lee and S. W. Kim, "The effect of alloying elements on pitting resistance of ferritic and austenitic stainless steels in terms of pitting resistance equivalents (PRE)", Corrosion Science and Technology, Vol. 31, No.5, pp. 354-360, 2002.
- [7] A. P. Bond and E. A. Lizloys, "Anodic Polarization of austenitic steels in chloride media", J. Electrochem. Soc., vol. 115, p. 1130, 1968.
- [8] M. Renner, U. Heubner, M. B. Rockel and E. Wallis, "Temperature as a pitting and Crevice corrosion criterion in the FeCl₃ test", Werkstoffe und Korrosion, Vol. 37, pp. 183-186, 1986.
- [9] A. John Sedriks, "Corrosion of stainless steels", 1979.
- [10] P. Marcus, J. Oudar, "Corrosion mechanichs in theory and practice", 1995.

저 자 소 개



송전영(宋全永)

2008년 부경대학교 재료공학과 졸업,
2008년 부경대학교 대학원 입학, 현재
부경대학교 석사과정 재학



안용식(安龍植)

1982년 부산대학교 금속공학과 졸업,
1989년 독일 슈트트가르트대 공학박사,
현재 부경대학교 신소재공학부 교수



박중철(朴重澈)

1994년 영남대 금속공학과 졸업, 2003
년 영남대 기계공학과 공학박사, 현재
포항산업과학연구원 분석평가실 주임
연구원