한국부식학회지
J. Corros Sci. Soc. of Korea
Vol. 25 No. 3, September, 1996
〈연구논문〉

자동차배기관용 18Cr 스테인리스 강의 고온염부식에 관한 연구

안 용 식 · 김 수 정* · 박 수 호** · 박 찬 · 이 상 래*

부경대학교 공과대학 재료공학과, *부산대학교 공과대학 금속공학과, **POSCO 기술연구소 스테인리스 연구팀

NaCl-induced Hot Corrosion Behavior of 18Cr Stainless Steels for Automotive Exhaust System

Yong-Sik Ahn, Su-Jung Kim*, Soo-Ho Park**, Chan Park, Sang-Lae Lee*

Dept. of Materials Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739

**Dept. of Metallurgical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735*

*** Stainless steel Research Team, POSCO Technical Research Laboratories, Pohang 790-785*

In order to develop a steel for automotive exhaust system with good corrosion resistance, the NaCl induced hot corrosion behavior was investigated at the temperatures between 550℃ and 750℃ 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 with (Ti+Nb)/(C+N) ratio.

1. 서 론

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 연소응축가스와 외측의 염화침전물에 의한 머플러의 부분부식에 의해 크게 좌우되고,[1] 이 중 염화침전물에 의한 부식은 도로결빙방지용 염화물이 배기관 외측에 부착되는 경우, 또는 해변가의 운행환경에서 주로 발생한다. 머플러외부에 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. 염수용액속에서의 공식저항성의 경우 Cr, Mo의 합금원소 첨가에 의해 corrosion potential 또는 pitting potential을 상승한다는 사실은 알려져 있고, 이중 pitting potential 증가의 경우 Mo이 Cr 보다

3.3배 정도 더 효과적이라고 한다.[2] 이와같이 염부식에 관한 기존의 연구는 주로 소금물이나 용융염 또는 염수용액 속에서의 부식거동에 대해 다루어져 왔는데, 용융염이 분해될 때 발생하는 HCl 또는 SO_2 등에 의해 부식이 촉진된다는 이론이었다.[3,4,5] 그러나 자동차 배기관의 경우에는 용융염 속에 있지 않고 고체소금이 외측에 두껍게 고착되어 용융점 이하의 온도(200 800℃)에서 부식이 진행하게 되므로 다른 결과가 예상된다. 따라서 본 연구에서는 18Cr 페라이트계 스테인리스강에 Mo, Ti, Nb 등의 합금원소를 각각 첨가하여 재료의 사용환경과 가장 유사한 조건에서 반복 고온염부식시험을 실시하였다.

Shinata[6,7] 와 Hiramatsu[8]는 고체소금이 고온부식에 미치는 영향을 조사하여 부식기구는 Cr_2O_3와 NaCl의 반응으로 보호성이 없고 저융점이며 휘발성이 높은 Na_2CrO_4라는 부식생성물을 형성시키며 이것이 부동태피막을 활성상태로 만들어 부식을 촉진시킨다고 보고하고 있다. Yazawa[9]는 페라이트계 스테인리스강의 내식성 향상원소는 Cr, Mo, Nb라고 보고하였다. 그러나, 합금원소가 내고온염부식에 미치는 영향에 관하여 체계적인 연구결과로는 부족하다. 본 연구에서는 내고온염부식성 향상을 목적으로 18Cr강에 Mo, Ti, Nb등의 합금원소를 첨가시켜 그 함량과 부식거동과의 관계조사에 그 목적을 두었다.

2. 실험방법

본 연구에서는 필요한 합금성분을 진공유도용해로를 사용하여 실험실적으로 용해하였으며 그 조성표는 Table 1과 같다. 진공용해 제조된 ingot을 1250℃에서 2시간 30분간 재가열하고 4mm두께로 열간압연하였다. 열간압연시 최종압연온도는 760~800℃ 이었다. 열간압연된 강판은 950℃에서 5분간 소둔열처리하고 산세처리

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	**1.83**	–	0.27	0.011	**2.50**
#6	0.011	0.28	0.29	18.64	**0.56**	–	0.35	0.029	**8.75**
#7	0.009	0.28	0.3	18.65		–	0.38	0.003	**22.95**

하여 1.5mm두께까지 냉간압연한 후 다시 950℃에서 3분간 소둔열처리하여 30×40(mm^2)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 항온조에 유지된 위의 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 강의 합금원소에 따른 분극시험을 추가로 실행하여 부식전위를 측정하였다. 부식전위 측정은 EG&G Model 273 Potentiostat/Galvanostat 에서 3.5% NaCl수용액을 전해액으로 사용하여 동전위분극시험을 행하였다. 전극반응면적은 Working electrode면적을 1cm^2되게 하고 기준전극(Reference electrode)은 포화감홍전극(Saturated calomelelectrode : SCE)을, 보조전극(Counter electrode)으로는 탄소봉을 각각 사용하였다. 수용액은 30℃, 아르곤 가스분위기에서 60분간 탈기하였고, 같은 분위기에서 1시간 30분간 침적시키며 부식전위를 측정하였다. 전위측정시 주사속도는 0.2mV/sec, potential범위는 -0.25에서 1.5(V/E_{corr})이며 전류밀도는

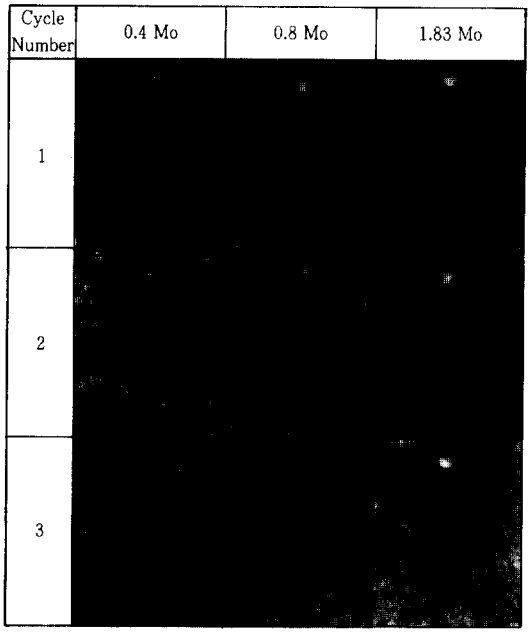

Fig. 1. The surface Photographs of specimens with various Mo content after 1, 10, 50 corrosion cycles at 650℃.

$100\mu A/cm^2$까지 행하였다. 부식시험이 끝난 후 XRD, SEM, EPMA에 의해 부식형상을 관찰하고, 부식층의 성분을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시험온도 및 Mo함량에 따른 부식거동

반복부식시험시 먼저 가열온도를 배기관 주가열온도부근인 650℃에서 실행하였으며 각 반복횟수(cycle number) 후 시편의 표면상태를 접사촬영하여 Fig. 1에 나타내고 있다. 그림에서 반복횟수가 증가할수록 금속 표면의 부식상태가 심해지고, 0.4(wt%)Mo (specimen #1) 및 0.8 (wt%) Mo(#2)가 첨가된 강종에서 반복횟수가 증가함에 따라 표층부의 부식이 점차 심하게 발생하여 침식된 상태를 관찰할 수 있다. 또한 소재의 Mo함량이 증가함에 따라 부식이 덜 발생한다는 사실을 알 수 있는데 1.83(wt%)Mo

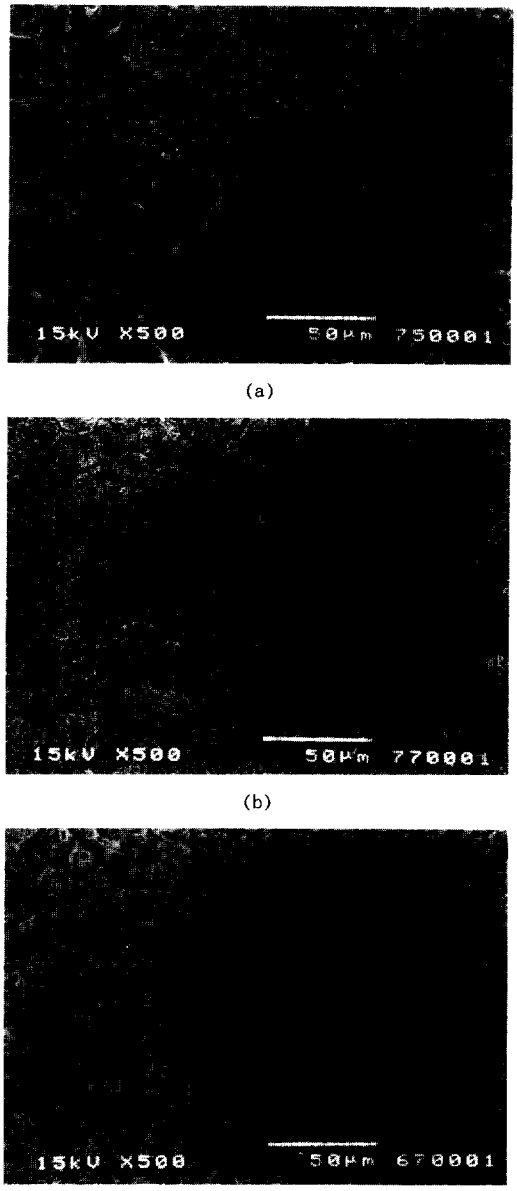

Fig. 2. The surface Micrographs of specimen #6 after 1, 10, 50 corrosion cycles at 650℃.

(#6)가 첨가된 강종은 반복횟수 50회 이 후에도 다른 강종과 비교해 볼 때 표면의 부식상태가 그다지 심하지 않은 것을 알 수 있다.

Fig. 2에서는 #6의 시편을 650℃에서 부식시험한 후 표면의 부식상태를 확대하여 나타내고

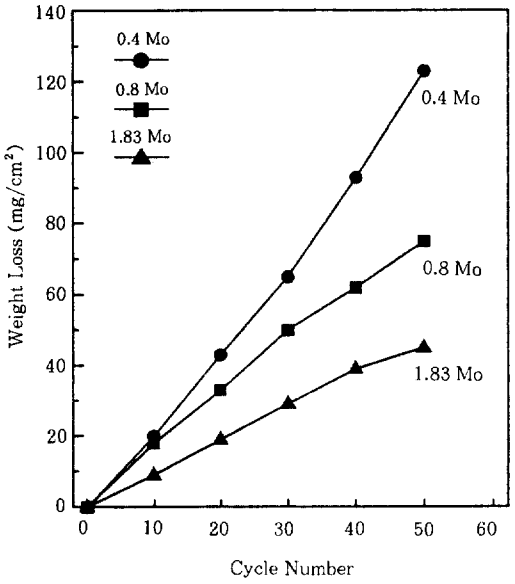

Fig. 3. Corrosion weight loss by hot salt test at 650℃.

있다. 그림에서 보면 공식과 입계부식이 동시에 발생하고 있음을 알 수 있다. Fig. 3에서는 반복회수 증가에 따른 부식감량의 변화를 나타내고 있으며, 반복회수가 증가함에 따라 부식감량이 직선적으로 증가하고 있다. 또한 Mo함량이 높을수록 부식에 따른 부식감량이 뚜렷이 작은 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 550℃, 750℃의 시험온도에서도 동일하게 나타났다.

Fig. 4는 10회 반복시험 후 무게감량을 측정한 결과인데, 온도가 높을수록 전체적인 부식무게감량이 높게 나타남을 알 수 있다. 또한 Mo 첨가가 무게감량에 미치는 효과는 저온인 550℃에서는 다소 약하게 나타났으나 배기관의 주가열온도인 650℃와 750℃의 온도구간에서는 Mo의 첨가량이 증가함에 따라 부식감량이 뚜렷히 감소하고 있음을 알 수 있다.

Mo원소는 오스테나이트계 및 페라이트계 스테인리스강에서 내공식성을 향상시키고 특히 Cl^- 기를 함유하는 분위기에서는 2%이상 첨가시 그 효과가 뛰어나다고 알려져 있다.[6,7] 그러나 본 연구에서는 0.4～1.8%의 첨가시에도 Mo

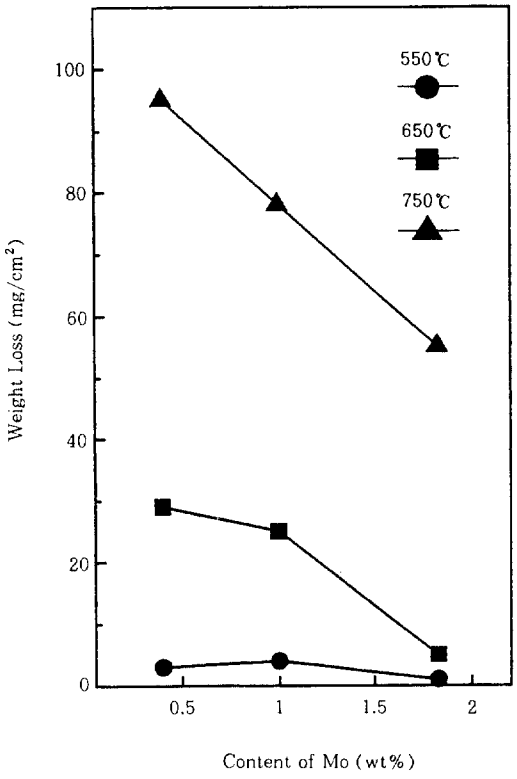

Fig. 4. Corrosion weight loss of specimens with different content of Mo at various test temperatures.

첨가에 따른 내식성향상을 뚜렷히 나타내고 있다. Mo은 공식에 우수한 저항성을 지닌 합금원소로 알려져 있으며, Mo원소의 첨가에 의해 파괴된 부동태피막의 형성이 가속화되거나, 부동태층이 안정화된다는[8,9] 등의 이론이 있다.

Fig. 5는 분극시험의 결과인데 0.4(wt%)Mo강에 비해 1.83(wt%)Mo강의 부식전위가 월등히 높았다. 이는 1.83(wt%)Mo강이 전면부식에 대한 저항성도 0.4(wt%)Mo강보다 우수함을 의미한다. 따라서 Mo함량이 증가하면 부식전위가 높아져 재부동태화가 용이해지는 것으로 사료된다.

3.2 Ti, Nb함량에 따른 부식거동

Ti와 Nb는 스테인리스강에서 C, N와 결합하여 Ti(C,N), Nb(C,N) 등을 형성하는 탄화물 또

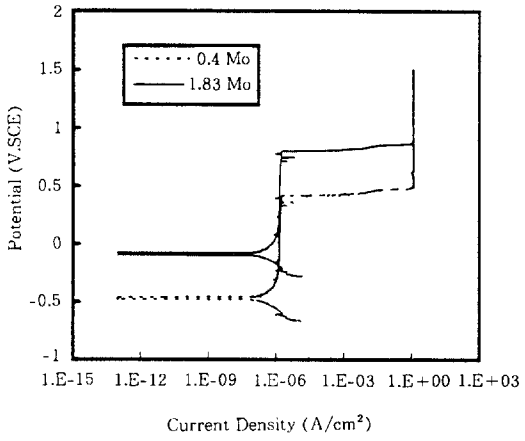

Fig. 5. Polarization curves of 18Cr Stainless steels.

는 질화물 형성원소로서 Ti원소의 원자량(47.9)이 Nb의 원자량(92.9)보다 작아 같은 무게를 첨가하였을 경우, Ti의 원자수가 많게 되므로 정확하게는 Ti가 Nb보다 C, N 등의 원소와 결합하는 양이 많다. 그러나 편의상 Ti와 Nb를 C와 N의 함량비로 나눈 값 (Ti+Nb)/(C+N)을 기준으로 내부식성을 비교하였다. Fig. 6에서 비교한 3가지 시편 #2, #3, #5의 경우, Mo함량을 비롯한 다른 합금원소의 함량이 유사하며 그림에서 (Ti+Nb)/(C+N)비가 증가할수록 부식무게감량이 감소하고 있다. (Ti+Nb)/(C+N)=9.31인 강종(specimen #2, 1.0wt% Mo)의 경우 (Ti+Nb)/(C+N)=2.5인 강종(#5, 0.8wt% Mo)에 비해 Mo 함량이 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 입계에 Cr을 위주로 하여 석출함으로서 입계예민화를 발생시키는 탄.질화물

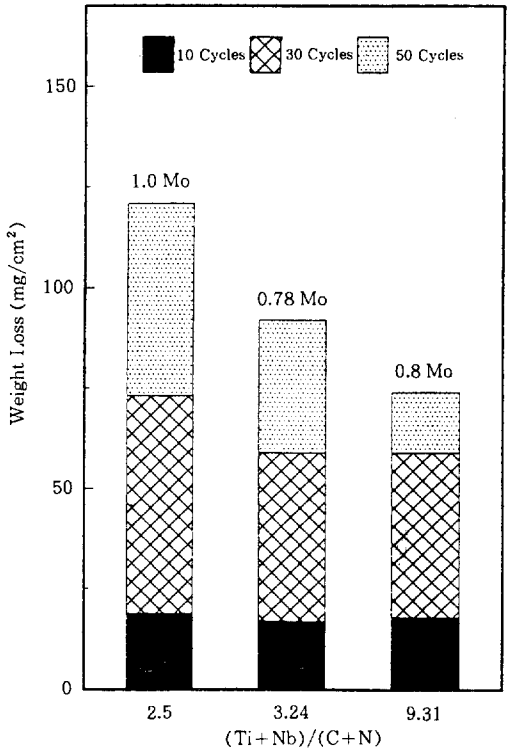

Fig. 6. Effect of(Ti+Nb)/(C+N) ratio on the hot salt corrosion test at 650℃.

($M_{23}(C,N)_6$)의 형성을 억제하게 되므로 내입계부식성이 향상된다는 이론인데, 이러한 현상에 대해서는 이미 Fukuzawa[10] 등에 의해 이미 알려져 있다. 본 연구에서는 Fig. 2의 부식표면관찰에서 나타내는 바와 같이 고온염부식시험 중에 발생하는 무게감량이 공식에 의한 것 뿐만 아니라 결정립계부식에 의한 효과도 상당할 것이라고 생각된다. 따라서 (Ti+Nb)/(C+N)비는 부식무게감량에 충분히 영향을 미칠 것으로 예상되며, 특히 (Ti+Nb)/ (C+N)비가 낮은 강종의 경우 시험횟수가 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 저융점이며 휘발성이 높은 Na_2CrO_4와 같은 부식생성물을 형성시키기 때문이고, 부동태피막을 구성하고 있는 Cr_2O_3가 NaCl과 반응하여 Na_2CrO_4를 생성함으로서 부식이 가속화된다고 하였다.[11,12] 이에 대한 각각의 반응식을 Barin의[13] 자료에 근거하여 열역학적으로 계산한 결과는 Table 2와 같다.

Table 2에서 NaCl이 고체상으로 존재하는 (1),(3)식의 경우 표면의 Cr_2O_3층과 반응하는 것이 열역학적으로 불가능하다. 그러나 (2), (4)식에서와 같이 NaCl이 gas상태로 존재할 때에는 Cr_2O_3층은 파괴되고 Na_2CrO_4가 형성된다. 위의 반응이 발생할 경우 표면의 부동태피막이 파괴되어 NaCl이 직접 Cr성분과 반응할 수 있으며 이 경우에는 (5), (6)식에서 나타낸 바와 같이 NaCl이 고체상태에서도 반응이 쉽게 일어나 Na_2CrO_4가 생성됨을 알 수 있다. 이와같은 반응에 의해 생성된 Na_2CrO_4는 보호성이 없고 수용성이므로 소금물에 침적시 위의 Table 2에서 다음의 반응식에 의해 용액 중에 용출하는 것으로 추정된다.

$$Na_2CrO_4 + 2H_2O = H_2CrO_4 + 2OH^- + 2Na^+$$

본 연구에서는 반복침적된 소금물용액을 원자흡광분석기(Atomic Absorber Analyser)에 의해 분석해 보았으나 Na_2CrO_4 및 H_2CrO_4 등의 원소들이 분석되지 않았다. 이는 이들이 용출되어 나온 양이 극히 미량이고, 일부 NaCl수용액의 Cl^- 이온이 Cr^{3+}이온을 흡착하여 $CrCl_3$상태에서 휘발하였기 때문이라고 생각된다. 또한 Table 2의 (2), (4), (5), (6)반응에 의해 형성된 Cl 및 HCl은 입계를 따라 모재내에 침입하면 (7), (8)식과 같이 Cr성분과 직접 반응할 경우도 충분히 예상되고, 이때에는 휘발성이 강한 $CrCl_3$를 형성함으로서 부식은 더욱 가속화될 것이다. 이와같이 Cr_2O_3의 파괴 및 위의 반응에 의해 내부의 Cr성분의 소비됨으로서 스테인리스강이 보호성을 잃게 되면 Fe성분이 염화 또는 산화함으로서 부식이 계속 진행될 것이다.

Fig. 7은 표층부의 부식층을 XRD 로서 분석한 결과인데 산화물층은 Fe_2O_3와 Fe_3O_4로만 구성되어 있음을 알 수 있으며, 다른 화합물 특히 Cr산화물은 나타나지 않고 있다.

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 Fig. 8에서도 확인되고 있다. Fig. 8(a)는 부식단면의 형상을 나타내고 있으

Table 2. Gibbs free energy for the reactions in NaCl induced hot corrosion of 18Cr stainless steel

Reactions	⊿G(Kcal/mol)	
	550℃	750℃
(1) $Cr_2O_3+4NaCl(s)+5/2O_2=2Na_2CrO_4+2Cl_2$	+ 40.3	+ 42.1
(2) $Cr_2O_3+4NaCl(g)+5/2O_2=2Na_2CrO4_4+2Cl_2$	− 60.5	− 30.0
(3) $Cr_2O_3+4NaCl(s)+2H_2O+3/2O_2=2Na_2CrO_4+4HCl$	+ 42.1	+ 37.4
(4) $Cr_2O_3+4NaCl(g)+2H_2O+3/2O_2=2Na_2CrO_4+4HCl$	− 58.4	− 4.4
(5) $Cr+2NaCl(s)+2O_2=Na_2CrO_4+Cl_2$	− 88.5	− 81.6
(6) $Cr+2NaCl(g)+2O_2=Na_2CrO_4+Cl_2$	−138.8	−117.6
(7) $2Cr+6HCl+3/2O_2=2CrCl_3+3H_2O$	−176.6	−140.8
(8) $Cr+3/2Cl_2=CrCl_3$	− 86.9	− 73.9

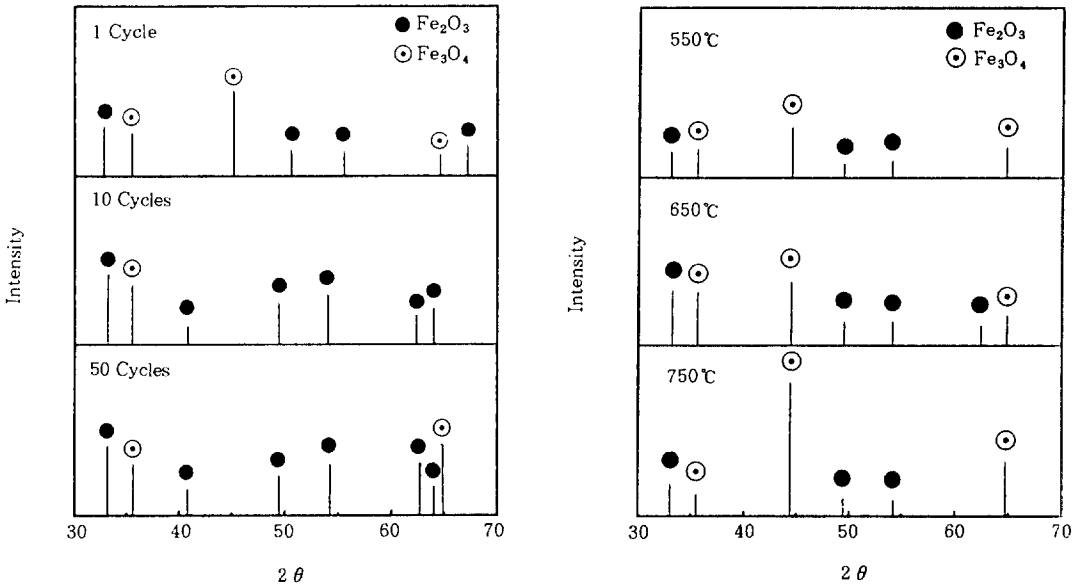

Fig. 7. XRD patterns of specimen with 1.83 wt% Mo after hot salt-corrosion cycles.

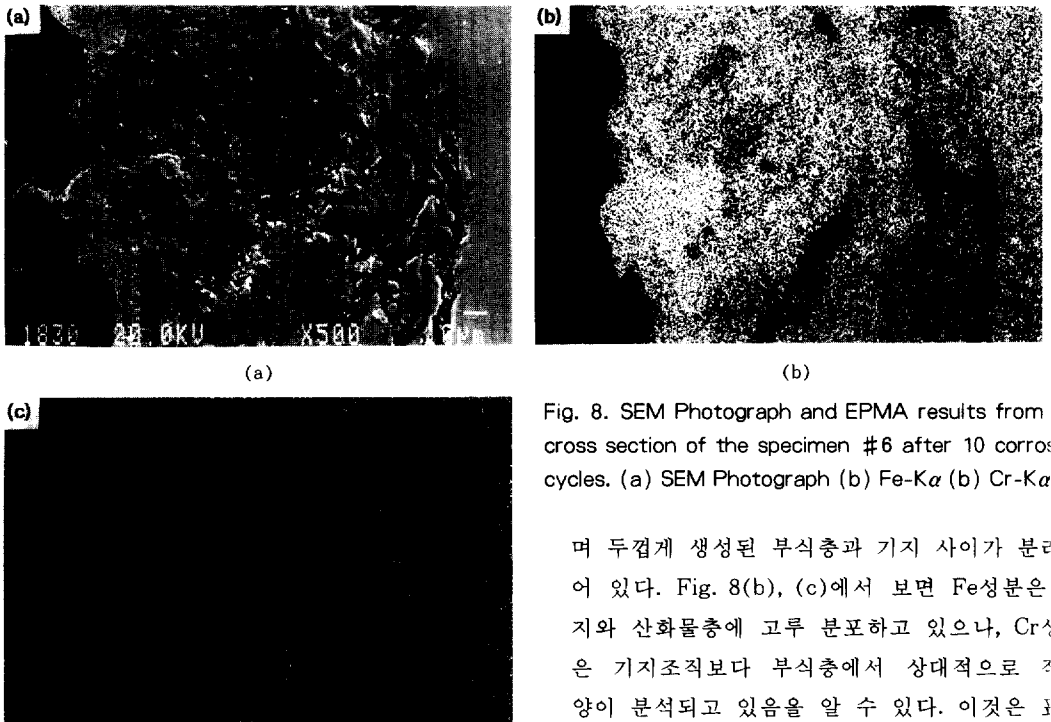

Fig. 8. SEM Photograph and EPMA results from the cross section of the specimen #6 after 10 corrosion cycles. (a) SEM Photograph (b) Fe-Kα (b) Cr-Kα

며 두껍게 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 소금물용액에 침지하고 550℃~750℃에서 2시간 동안 가열하는 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 Mo, Ti, Nb원소는 첨가량이 증가할수록 내고온염부식성을 향상시키며, 특히 Mo의 경우 반복가열의 온도가 높을수록 내식성향상에 미치는 효과가 뚜렷히 나타났다. Ti, Nb원소는 (Ti+Nb)/(C+N)비에 의존하며, 이것은 정전압분극시험에서도 동일한 결과를 가져왔다.

3) 반복가열에 의해 표층부의 Cr_2O_2부동태피막은 NaCl과 반응하여 파괴되고 반응생성물은 소금물에 침적되어 용해됨으로서 표면에 생성된 부식층의 대부분은 Fe_2O_3와 Fe_3O_4이었다.

4. 후 기

본 연구는 포항종합제철주식회사의 연구비지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

5. 참 고 문 헌

1. Y. Uchida et al.:NISSHIN Tech. Report, 160 (1989) p. 122.
2. G. Herbsleb:Werkst. Korros. 33 (1982) p. 334.
3. C. A. C. Sequeira and M. G. Hocking:Corrosion, 37 (1981) 392.
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 (1991) p. 343.
6. R. J. Brigham and E.W. Tozer:Corrosion, 30, No.5 (1974) p. 161.
7. M. A. Streicher:Corrosion, 30, No.3 (1974) p. 77.
8. Y. Yazawa et al.:Proc. Conf. on stainless steel, 91, ISIJ (1991) p. 337.
9. Z. Szklaska, Smialowska:Corrosion, 27, No. 6 (1971) p. 223.
10. T. Fukuzuka et al.:Special Metals and Alloys, 32 (1977) p. 54.
11. Y. Shinata and Y.Nishi:Oxid. Metals, 26 (1986) p. 201.
12. Y. Shinata:Oxid. Metals, 27 (1987) p. 135.
13. I. Barin, O. Knacke and O. Kubaschewski: Thermochemical properties of inorganic substances, vol. 1, 1973 and vol. 2, 1978.