

<기술보고서>

409 Stainless steel muffler의 pitting corrosion 발생 원인 규명*

서도수 · 송용화 · 김홍식
첨단소재공학부

<요 약>

머플러의 재질은 배기 온도의 고온화와 배기가스 정화 시스템 부착에 따른 내열성 및 내식성이 우수한 재료가 요구되며, 현재 사용 중에 있는 배기계용 재료에는 알루미늄 도금 강판, 스테인레스 409L, STS 436 등이 있는데, 각 재료는 품질 특성 및 수명이 고려되어 배기계 재료의 여러 부위의 요구 조건에 맞게 선택되어 적용되고 있다.

경제적인 이유로 인하여 스테인레스 409L을 많이 사용하고 있는데 일부 차종에서는 단시간 내에 안쪽 부분에서 피트(pit)가 발생하여 관통되는 사례가 빈번하게 발생되고 있는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 머플러의 부식원인을 규명하기 위해 부식이 진행되어 관통되어진 소음기를 수거하여 FE-SEM으로 관찰분석하고, 409 스테인레스 강을 염수분무실험을 통하여 소음기 부식원인을 규명하였다.

Corrosion properties pitting Corrosion of 409 Stainless steel muffler

Do-Soo Seo · Yong-Hwa Song · Heung-Shik Kim
School of materials Science and Engineering

1. 서 론

머플러의 기본적인 구조는 엔진의 배기구에 연결되는 “이그조스트 파이프(Exhaust pipe)”와

* 본 과제는 세종공업(주)의 지원(2002. 2. ~ 2003. 3)으로 수행되었습니다.

지름이 넓어져 가는 “프런트 콘”, 그리고 지름이 축소되는 좁은 “테일 콘” 및 이그조스트 파이프에 비해 안쪽지름이 현저하게 좁은 “테일 파이프”로 구성되어져 있다.

머플러의 재질은 배기 온도의 고온화와 배기가스 정화 시스템 부착에 따른 내열성 및 내식성이 우수한 재료가 요구되며, 일정기간이 경과되면 교환해 주어야 하나 신차가 출고되어 약 3년이 지나면 교환에 들어가기도 하며 특별한 이상이 없으면 계속 사용해도 무방하다.

현재 사용 중에 있는 배기계용 재료에는 알루미늄 도금 강판, 스테인레스 409L, STS 436 등이 있는데, 각 재료는 품질 특성 및 수명이 고려되어 배기계 재료의 여러 부위의 요구 조건에 맞게 선택되어 적용되고 있다.

경제적인 이유로 인하여 스테인레스 409L을 많이 사용하고 있는데 일부 차종에서는 단시간 내에 안쪽 부분에서 피트(pit)가 발생하여 관통되는 사례가 빈번하게 발생되고 있는 실정이다.

처음에는 국부적으로 pit가 발생하였다가 차차 전면에 걸쳐서 균일한 pit로 성장하였으며 결국에는 관통되어지는 경우이다.

따라서, 본 연구에서는 우선 부식이 진행되어 관통되어진 소음기를 수거하여 관찰 분석하고 원소재인 409 스테인레스 판재 시료를 비교 분석하였으며 염수분무실험을 통하여 소음기 부식원인을 규명하고자 하였다.

2. 부식이 진행된 소음기의 부식현상 관찰

2.1 부식된 소음기 부품의 표면 분석

이미 부식 관통된 409 스테인레스강 소음기 제품을 수거하여 표면 및 내부 상태를 디지털 카메라로 촬영하였으며 또한, 전자현미경(SEM/EDS)을 이용하여 부식된 pit 및 pit 주위를 관찰 및 분석하였다.

그림 1에서 보는 바와 같이 소음기 외부상태는 밑바닥 부분에서 pit가 심하게 발생하여 관통되어 있는 것을 볼 수 있으며 그림(A)에서는 pit의 흔적만 관찰할 수 있으나 (B), (C) 및 (D)의 그림에서는 pit가 완전히 관통되어 커다란 구멍이 생겨있음을 볼 수 있고 소음기 전체로 부식이 진행하고 있는 것을 확인 할 수 있었다.

그림 2에 보인 그림은 소음기 안쪽 표면을 확대하여 관찰한 그림으로 pit가 전체적으로 분포하고 있으며 특히 (D)의 그림은 커다란 구멍이 생겨있음을 관찰할 수 있었다.

그림 3는 부식된 자동차 소음기 안쪽 pit와 pit주위를 주사전자현미경으로 관찰한 결과로 그림에서 확인할 수 있듯이 pit는 여러 가지 부식 생성물들이 존재하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 pit들이 결국에는 관통되어 구멍이 난 현상을 보였는데 그림에서 보면 pit는 양극으로 작용하여 부식되어 관통되었고 pit 주위는 음극으로 부식생성물들이 쌓여 있는 모습을 보여주고 있다.

그림 4은 그림 3의 부식생성물인 ㉠부위를 FE SEM/EDS로 분석한 결과로 황(S), 칼슘(Ca), 실리콘(Si), 알루미늄(Al)등의 성분들이 다량 검출되었고, 그림 5는 그림 3의 부식되지 않은 ㉡부위를 분석한 결과로 모재성분인 크롬(Cr)과 철(Fe)만이 검출된 것을 확인 할 수 있었다.

따라서, 자동차 소음기의 pitting corrosion은 pit가 생긴 부분에 응축수에 함유된 황과 염소이온들이 스테인레스 판재에 농축되어 양극으로 작용하여 생겨난 것으로 여겨진다.

2.2 응축수 분석

응축수는 주로 SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , Cl^- 및 CH_3COO^- 등으로 구성되어 있는데, 각 이온의 성분은 차종 및 엔진의 디자인에 따라 다소 다르다. 본 연구에서는 자동차 소음기에서 응축수를 직접 채취하였기 때문에 휘발된 것도 있겠지만, 표 1에 보인 바와 같이 성분 함량을 보면 스테인레스강의 부동태 피막을 보충하여 주는 질산이온은 4ppm으로 매우 낮으나 pitting corrosion을 유발시키는 염소 이온은 49ppm으로 상당히 높으며 부식을 촉진하는 황 이온은 650ppm으로 매우 높다는 것을 확인할 수 있었다.

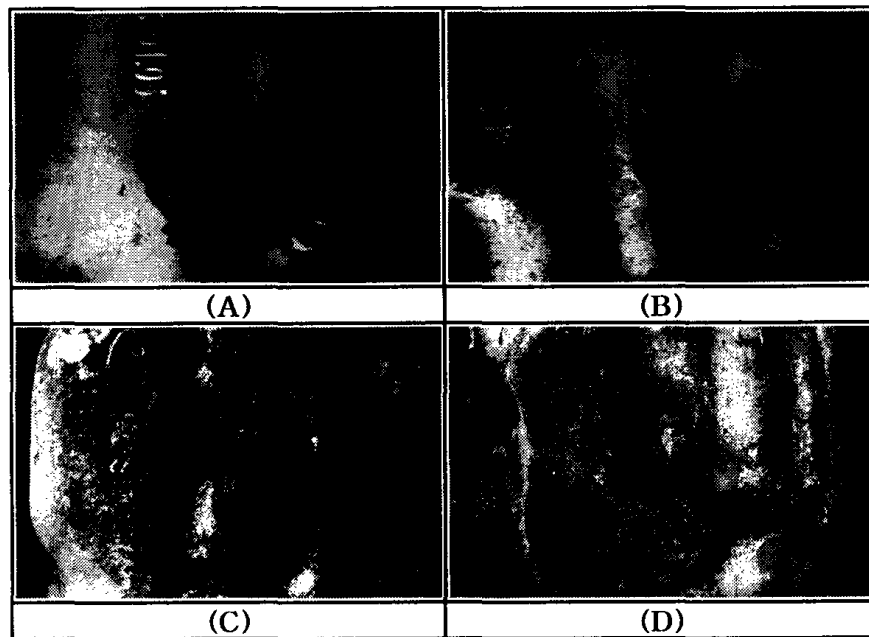


그림 1. 자동차 소음기 제품의 외부 부식된 상태.

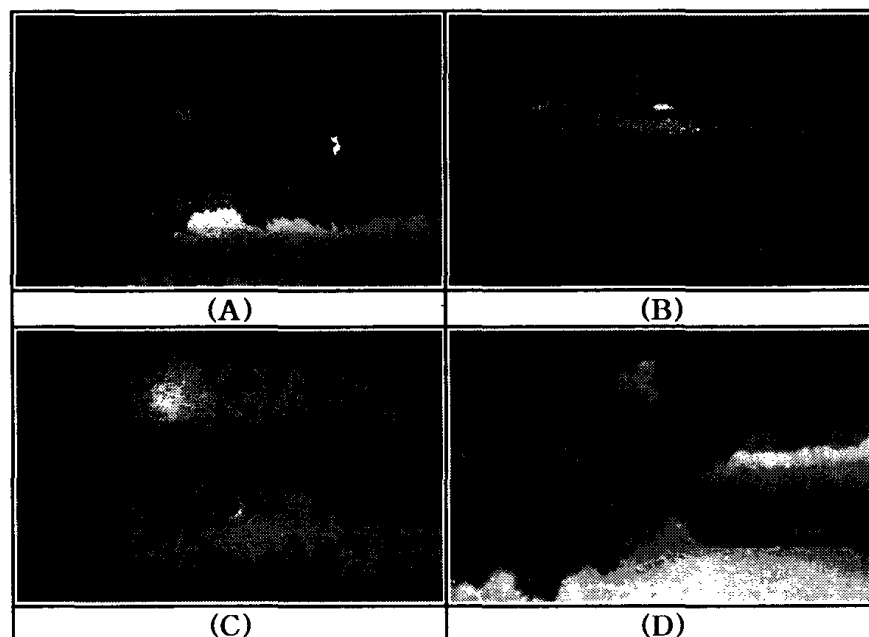


그림 2. 자동차 소음기 제품의 내부 부식된 상태.

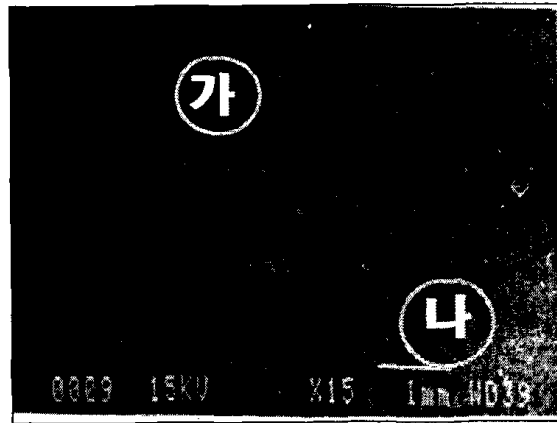


그림 3. 소음기의 부식 관통된 표면.

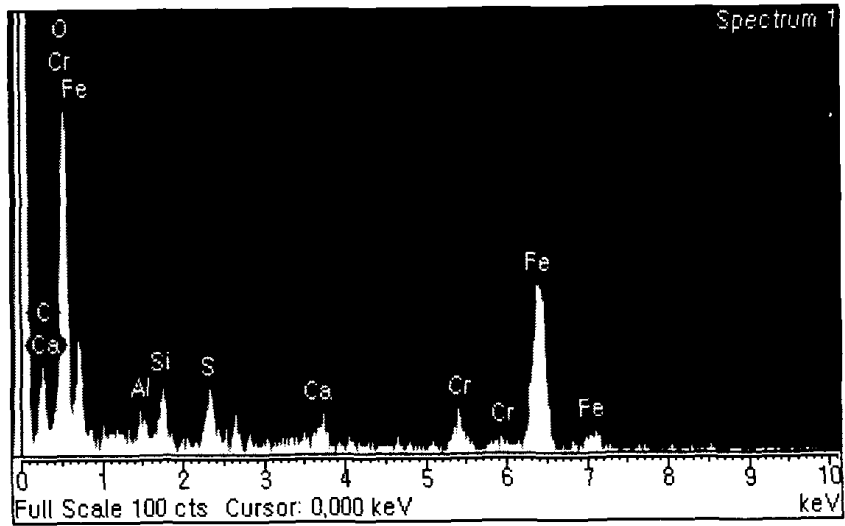


그림 4. 그림 2-3㉞ 부분의 EDS 분석.

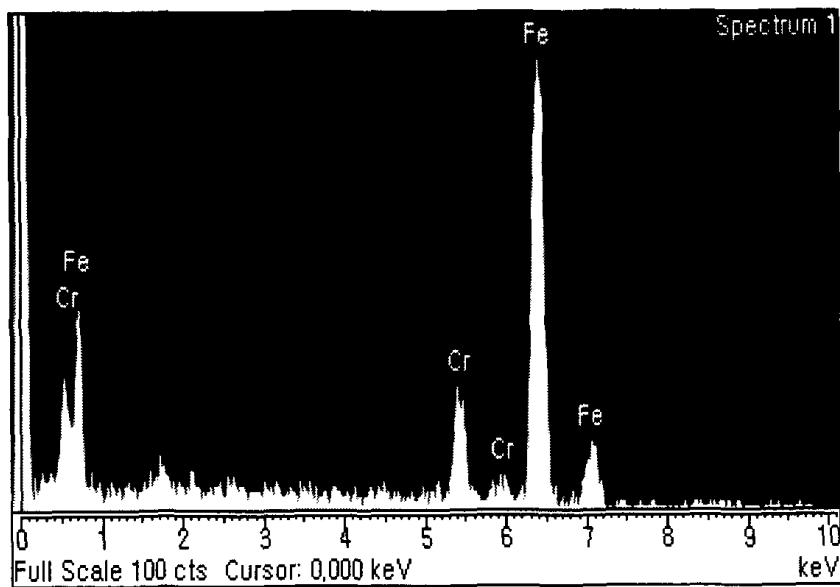


그림 5. 그림 2-3㉟ 부분의 EDS 분석.

표 1. 응축수 분석 결과.

음이온 종류 (ppm) 시험재료	Chloride	Nitrate	Sulfate
자동차 소음기 응축수	48.59	3.81	650.23

3. 염수 분무 시험

I사 및 P사 시료들의 표면 내식성을 평가하기 위하여 염수분무 시험을 실시하였다.

시험 조건은 KS에서 규정하는 조건에 의해서 실시하였으며 실험장치는 Marine series로 외장은 스테인레스 판재를 사용하고 내장은 PVC 판재로 분무실을 만들어 사용하였다.

시험 재료는 I사의 4915, 5195 및 5440과 P사의 시료 등 4가지 종류를 가지고 실험을 실시하여 시간의 경과에 따라 시료 표면상태를 관찰하여 내식성을 평가하였다.

또한, 100시간 경과 후에는 표면 스케일을 제거하고 표면 및 단면을 디지털카메라와 광학현미경으로 관찰하였으며 무게감량을 측정하여 부식속도를 측정하였다.

그리고, I사 및 P사의 시료들의 표면을 산화막 안정화 처리를 실시한 후 염수분무시험을 실시하여 비교하였다.

3.1 염수분무 100시간 경과 후 표면상태

염수분무 100시간 경과 후 각 시료의 표면 상태를 관찰하여 그림 6에 보였는데 I사 4915 시료의 표면 상태는 그림(A)에 보인 바와 같이 양호한 부분이 얼마 남지 않고 적청으로 뒤덮여졌으며 적청들이 계속 쌓여가고 있음을 볼 수 있었으며 5195 시료인 그림(B)에서는 새로운 적청이 발생되기보다는 적청이 발생했던 부분이 더욱 성장하였음을 확인할 수 있고 그림(C)의 5440 시료에서는 양호한 부분이 거의 남아있지 않고 전체적으로 적청이 뒤덮고 있음을 볼 수 있었다.

또한, P사의 시료인 그림(D)에서는 50시간 경과했을 때 발생된 적청 위로 또 다른 적청들이 발생하여 성장하고 있음을 확인할 수 있었지만 아직도 양호한 부분이 상당히 많이 남아 있음을 알 수 있다.

100시간 염수분무 시험을 실시한 후의 표면 상태를 살펴보았는데 적청들이 많이 발생되어 실제로 표면에 어떤 pit들이 생성되어 성장되었는지 알 수가 없었다. 따라서, 표면에 존재하는 스케일을 제거하고 표면과 단면 상태를 관찰해 보았다.

그림 7에 보인 그림이 표면에 있는 스케일을 제거하고 표면을 관찰한 것으로 I사 4915 및 5440 시료가 표면에 pit가 가장 많이 발생하여 성장한 모습을 확인할 수 있고, 그 중에서도 약간 5440 시료에서 더 많은 pit들을 관찰할 수 있었다.

5195 시료인 그림(B)을 P사의 시료인 그림(D)와 비교해 보면 거의 비슷한 pit 발생을 확인할 수 있지만 약간 5195 시료에서 pit가 더 많이 발생이 많았다.

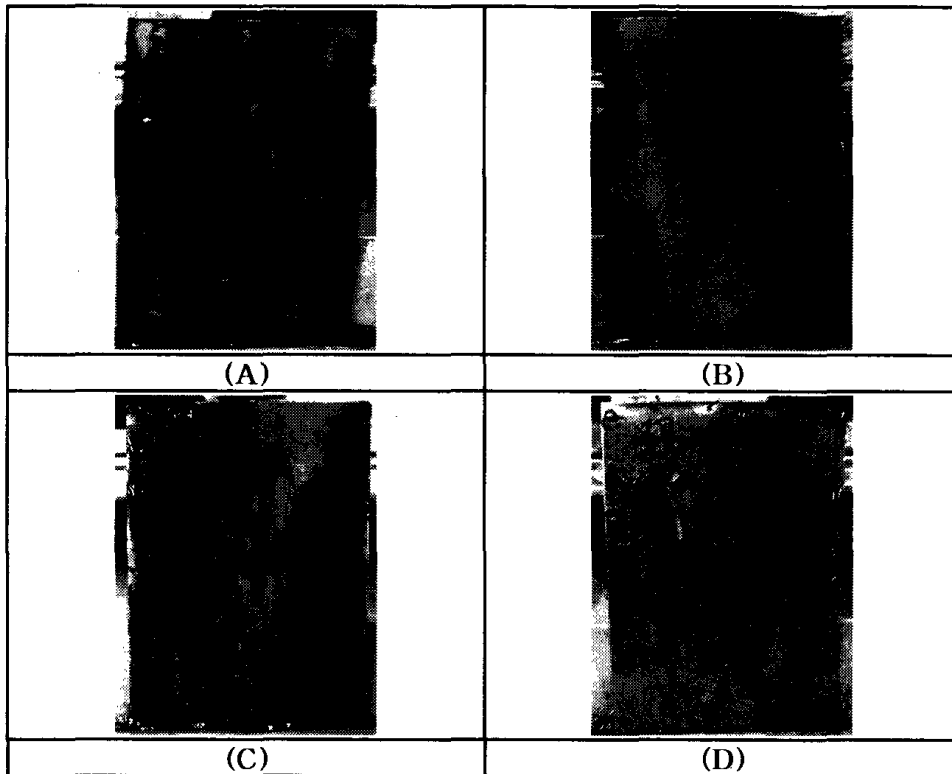


그림 6. 염수분무 시험 100시간 경과 후 409 스테인레스 판재의 표면 상태; (A) 4915 (B) 5195 (C) 5440 (D) P사

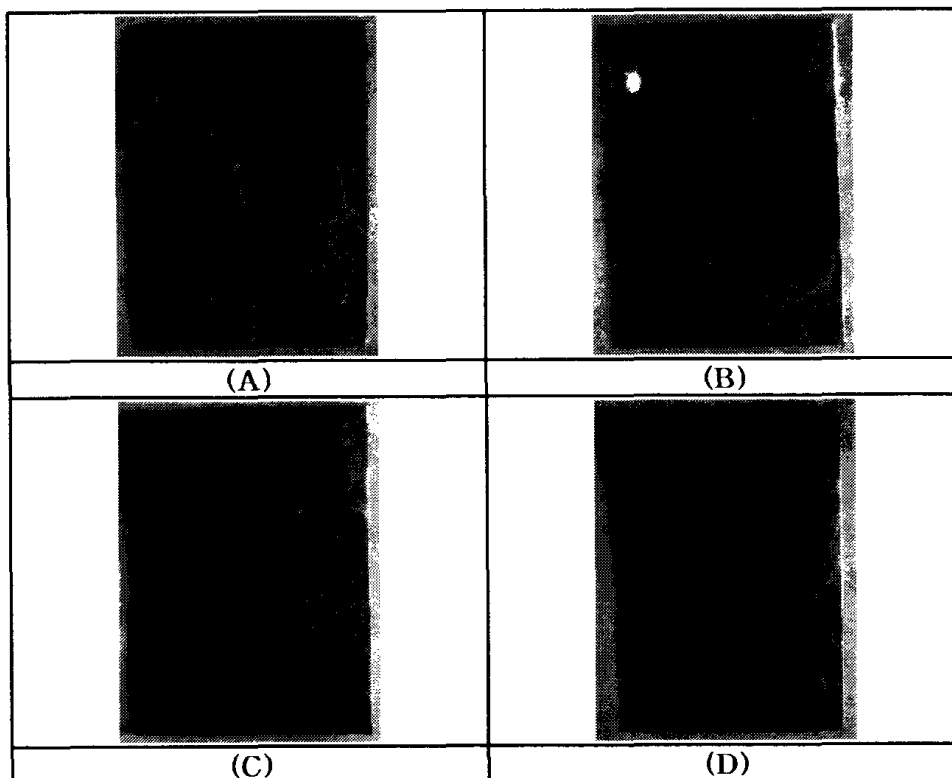


그림 7. 염수분무시험 100시간 경과 후 409 스테인레스 판재의 스케일을 제거한 표면 상태; (A) 4915 (B) 5195 (C) 5440 (D) P사

3.2 부식 속도 측정

염수분무 시험 100시간 경과 후 표면에 존재하고 있는 스케일을 제거하고 무게감량을 측정해 본 결과를 표 2에 보였다.

표에서 알 수 있듯이 무게 감량은 I사의 5195시료가 약 0.6135g 정도 감소하였고 5440 시료가 약 0.9415g으로 가장 많은 무게 감량을 보였다. P사의 시료는 약 0.4960g으로 감량이 가장 적은 시료로 나타났다.

따라서, 부식 속도를 계산해 보면 I사의 4915 시료가 1.980 mm/yr, 5195 시료가 1.330 mm/yr 그리고 5440 시료는 2.186 mm/yr로 나타났으며, P사의 시료는 1.074mm/yr로 계산되어 부식속도가 가장 빠른 시료는 I사의 5440 시료이며, 부식속도가 가장 느린 시료는 P사의 시료인 것으로 나타났다.

표 2. 염수분무 시험 100시간 경과 후 I사 및 P사 409 스테인레스 판재의 무게 감량 및 부식 속도.

종 류	처음 무게(g)	나중 무게(g)	무게 감량(g)	부식속도(mm/yr)	
I 사	4915	23.4210	22.2550	0.8960	1.980
	5195	22.8075	22.1940	0.6135	1.330
	5440	23.7200	22.8055	0.9415	2.186
P 사	20.3050	19.8090	0.4960	1.074	

3.3 안정화 처리된 시료의 염수분무 시험 100시간 경과 후 표면상태

염수분무 100시간 경과 후 각 시료의 표면 상태를 관찰하여 그림 8에 보였는데 50시간 경과 때와 비교하여 그다지 많은 표면 변화가 보이지 않고 I사 4915 시료인 그림(A)와 5440인 그림(C)에서 적청이 조금 성장한 모습을 보여주고 있다.

특히, 5440 시료인 그림(C)에서는 새로운 적청이 생성하여 성장하였으며, 5195 시료인 그림(B)는 50시간 경과 때와 별로 많은 변화가 없고, POSCO사의 시료인 그림(D)에서도 새로운 적청이 생성되지 않았으며 기존에 생성되었던 적청도 성장하지 않고 양호한 표면이 많이 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

또한, 표면에 존재하는 스케일을 제거하고 표면을 관찰하여 그림 9에 보였다.

그림 9에 보인 바와 같이 I사 시료인 그림(A)의 4915 시료에서는 가장자리에서 pit가 발생하여 성장한 모습을 확인할 수 있으며, 5195 시료인 그림(B)에서는 모서리 부분에서 작은 pit들이 발생하였으나 표면 쪽으로는 성장하지 않는 모습을 보여주고 있다. 그림(C)에서는 5440 시료로 pit가 표면 전체에 걸쳐 발생하여 성장했으며 P사 시료인 그림(D)에서는 모서리 부분과 표면 안쪽에서 pit가 발생하여 성장한 모습을 관찰할 수 있었다.

따라서, 표면 안정화 처리했을 때 가장 양호한 시료가 I사의 5195 시료였으며, 다음이 P사 시료인 것으로 나타났다.

안정화 처리하기 전에는 P사의 시료가 가장 내식성이 우수하였으나, 안정화 처리를 하

고 난 후에는 I사의 4915시료가 내식성이 우수한 것으로 나타났다. 이는 P사의 시료는 이미 표면에 안정한 막이 형성되어 있어 안정화 처리가 별로 효과가 없었으나 I사 시료들은 상당한 표면 안정화가 이루어진 것으로 여겨진다.

3.4 안정화 처리된 시료의 부식 속도 측정

염수분무 시험 100시간 경과 후 표면에 존재하고 있는 스케일을 제거하고 무게감량을 측정해 본 결과를 표 3에 보였다.

표에서 알 수 있듯이 무게감량은 I사의 4915시료가 약 0.296g, 5195 시료가 0.164g 그리고 5440 시료가 0.327g 정도 감소한 것으로 보이며 P사 시료는 약 0.168g 정도가 감소되었다.

이 무게 감소량을 토대로 부식속도를 계산해 본 결과 4915 시료가 1.151mm/yr, 5195 시료가 0.638mm/yr 그리고 5440 시료가 1.172mm/yr 정도이었으며 P사 시료는 0.701mm/yr 정도의 부식속도를 나타내었다.

따라서, I사 시료 중 5195 시료가 가장 내식성이 좋은 것으로 보이며 P사 시료와 비슷한 내식성을 보이는 것으로 나타났다.

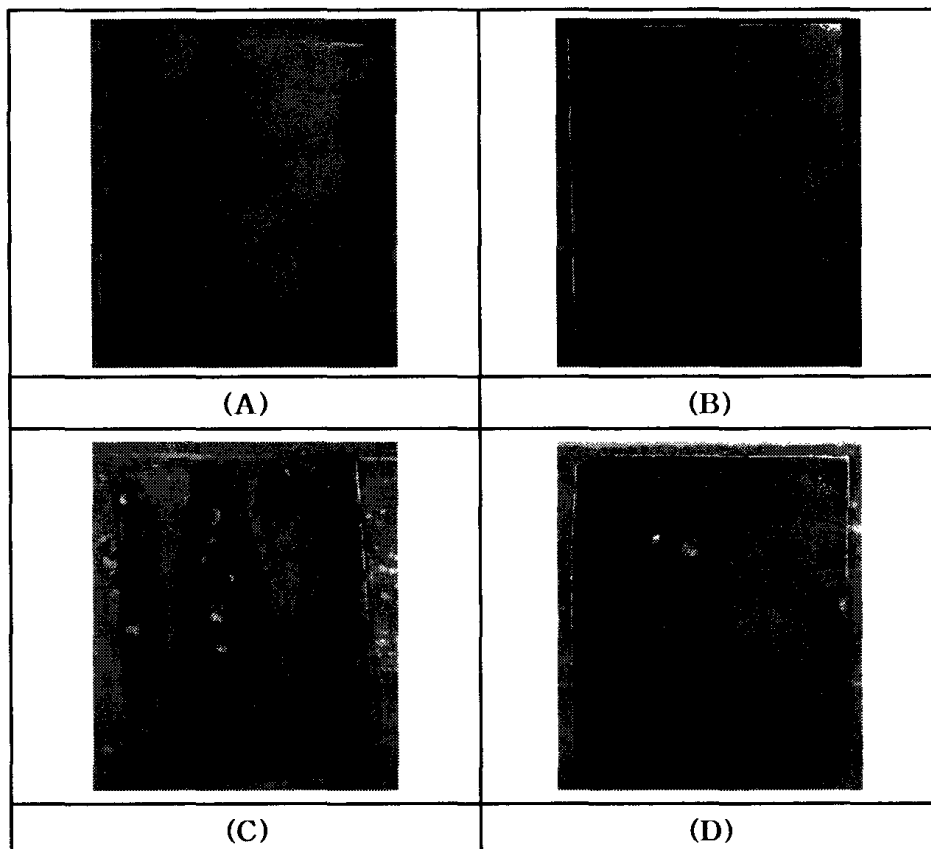


그림 8. 염수분무 시험 100시간 경과 후 409 스테인레스 판재의 표면상태
(A) 4915 (B) 5195 (C) 5440 (D) P사

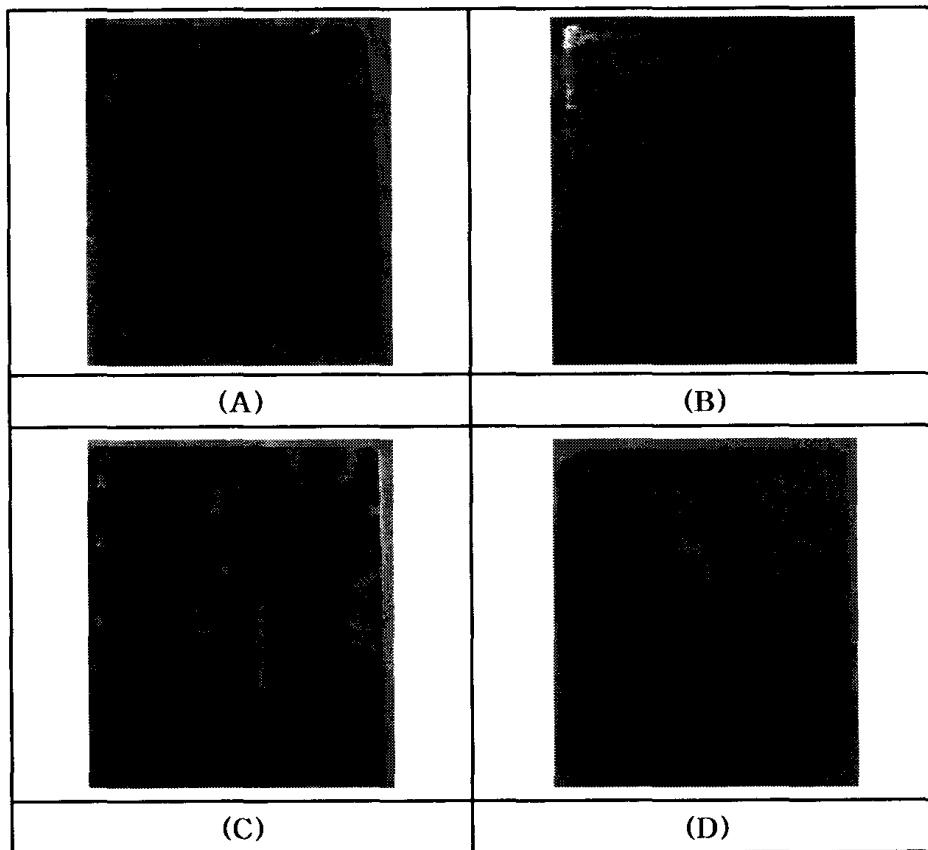


그림 9. 염수분무 시험 100시간 경과 후 409 스테인레스 판재의 스케일을 제거한 표면 상태; (A) 4915 (B) 5195 (C) 5440 (D) P사

표. 3. 안정화 처리된 시료의 염수분무 시험 100시간 경과 후 I사 및 P사의 409 스테인레스 판재의 무게 감량 및 부식속도

종 류	처음 무게(g)	나중 무게(g)	무게 감량(g)	부식 속도(mm/y)	
I 사	4915	14.147	13.851	-0.296	1.151
	5195	13.405	13.241	-0.164	0.638
	5440	14.441	14.114	-0.327	1.172
P 사	12.600	12.432	-0.168	0.701	

4. 결 론

409 스테인레스 강 소음기의 pitting corrosion 발생원인을 규명하기 위하여 부식이 진행되어 관통되어진 소음기를 수거하여 분석하고 409 스테인레스 강을 염수 분무 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 소음기의 pitting corrosion은 배기가스가 한가지 원인으로 보이며, 응축수 중 황과

염소 이온들이 소음기 안쪽 표면의 기존 pit 내부에 농축되어 부식을 촉진시킨 것으로 확인되었다.

- (2) I 사의 부식속도는 4915 시료 1.980 mm/yr, 5195 시료 1.330 mm/yr 그리고 5440 시료는 2.186 mm/yr로 나타났으며, P사 시료의 부식속도는 1.074 mm/yr 이었다.
- (3) I 사 409 스테인레스 강 시료가 P 사의 409 스테인레스 강보다 내식성이 불량한 원인은 스테인레스 강 표면의 내식성 산화막 Cr_2O_3 의 안정화 처리가 불량한 것으로 판명되었다.

참고문헌

1. S.T Kim, Y.S Park, H.J Kim, J. Corros. Sci. Soc. of Korea, Vol. 28, No. 4, p. 286 (1999)
2. Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluation Corrosion Test Specimens, ASTM G1-90, p. 1-4 (1999)
3. Takumi Ujiro, Makoto Kitazawa, and Fusao Togashi, "Corrosion of Muffler Materials in Automotive Exhaust Gas Condensates", p. 49-53(1994)
4. Fiji Sato, Satoshi Ito, "Method of Evaluation of Localized Corrosion of Stainless Steels by Exhaust Gas Condensate", p. 58(1991)
5. S. Turner and F.P.A Robinson, "The Effect of the Surface Oxides Produced during Welding on the Corrosion Resistance of Stainless Steel", Corrosion, Vol. 45, No. 9, p. 714(1989)