

제설염에 의한 자동차 소음기용 400계 페라이트 스테인리스강의 부식특성

박찬진^{1*}, 유한진², 김영호²

¹광주광역시 북구 용봉동 300, 전남대학교 신소재 공학부

²경북 포항시 괴동동 1, POSCO 기술연구소 STS연구그룹

* E-mail: parkcj@chonnam.ac.kr

1. 서론

현재 겨울철 도로 제설을 목적으로 염화나트륨 (NaCl), 염화칼슘 (CaCl₂), 염화마그네슘 (MgCl₂)과 같은 염화물계 제설제가 사용되고 있다. 특히, CaCl₂는 NaCl등에 비해 동결온도가 낮고 제설효과가 뛰어나 현재 국내 주 제설제로 사용된다.

그러나, 겨울철 제설염이 살포된 도로를 주행한 차량의 경우 차량 바닥에 위치한 소음기 (muffler)의 부식피해들이 빈번히 보고되고 있다. 특히 고농도의 염분 환경에서 소음기 외면에 적축이 발생하게 되고, 심한 경우 공식에 의해 소음기 벽이 관통되는 경우도 나타난다. 이처럼 제설염에 의한 부식은 자동차 소음기의 미관 및 수명에 큰 영향을 미친다.

차량이 제설염이 살포된 눈길을 주행하는 동안 소음기 표면에 염수가 도포되게 되고, 일반 도로를 주행시 염수가 소음기 표면에서 건조되거나 깨끗한 눈길을 지나는 동안 세척된다. 차량이 정지하는 동안 일반 대기 환경에 노출됨으로써 소음기 표면은 건조되거나 습윤상태에 놓이게 된다. 이러한 과정은 겨울철 자동차를 주행하는 동안 끊임없이 반복된다.

따라서, 이러한 복잡한 자동차 소음기의 대기부식 환경을 모사하기 위해서 염수분무건조-습윤 단계를 기본으로 하는 복합 싸이클 부식시험 (Cyclic corrosion test, CCT)이 주로 사용되며, 각 자동차사 및 철강사 들은 자체 시험규격을 운영하고 있다.

본 연구에서는 복합싸이클 부식시험을 이용하여 NaCl과 CaCl₂ 제설염이 자동차 소음기용 400계 페라이트 스테인리스강의 부식특성에 미치는 영향에 대해서 비교-조사하였다.

2. 실험방법

부식 시험을 위해서 (주) POSCO 에서 생산되는 STS 409L, 439 냉연재를 사용하였다. 복합 싸이클 시험조건은 표 1 의 일본 자동차 협회 JASO M69-91 규격에 따라 진행하였다. 염수분무 환경은 비교를 목적으로 규격에 명시된 5% NaCl 뿐 아니라 5% CaCl₂ 용액을 사용하였다. 복합 싸이클 시험에서 1 싸이클은 염수분무 2시간 - 건조 4시간 - 습윤 2시간으로 구성하였다.

또한, 복합 싸이클 시험 중 각 시험단계에서 시편의 부식상태를 모니터링하기 위해서 그림 1 과 같이 자체 제작한 시험장치를 복합 싸이클 시험기 안에 장착하였으며, Zero resistance ammeter (ZRA)를 이용하여 시간에 따른 전위 및 전류차 변화를 측정하였다. 그림 1 에서 작동전극 (Working electrode, WE)은 노출면적 1cm² 의 두개의 동일한 스테인리스강 시편을 사용하였으며, 기준전극으로는 백금선 및 포화칼로멜 전극 (SCE)를 사용하였다.

표 1. 복합 사이클 부식시험 조건

항목	조건
염수분무 (SST)	염수: 5 % NaCl, 5 % CaCl ₂ 온도: 35 °C
건조 (Dry)	온도: 60 °C 상대습도: 30 %
습윤 (Wet)	온도: 50 °C 상대습도: 90 %

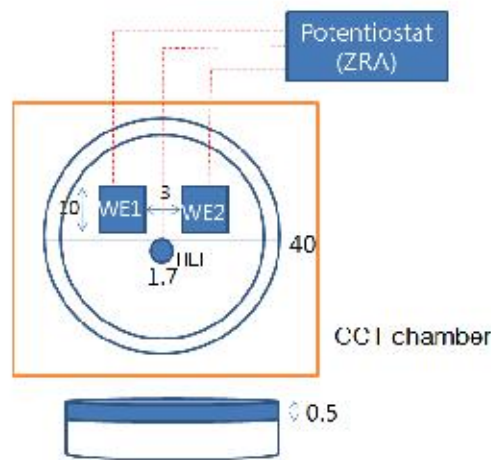


그림 1. 복합 사이클 부식시험 모니터링 용 셀 (Cell) 구성도

3. 결과 및 고찰

3-1. 염 종류별 액상 임계 포화조건 및 산성화도

제설염의 종류에 따라 건조 중 액상 임계포화조건, 산성화도 및 이온의 이동도 등에 차이가 있을 수 있으며, 이러한 차이는 소재의 부식특성에 차이를 줄 수 있다. 그림 2(a)는 NaCl 과 CaCl₂ 염의 액상 임계 포화조건을 보여준다. CaCl₂의 액상 포화농도는 74.5 %로 36 %인 NaCl 에 비해 약 2 배의 액상 포화농도 값을 갖는다. 또한, 그림 2(b)은 염 농도에 따른 염수의 pH 변화를 보여준다. 염 농도가 5 ~ 30 %로 변함에 따라 NaCl 의 pH 는 7.6 ~ 7.3 으로 거의 변화가 없는 반면에, CaCl₂ 는 7 ~ 6.2 으로 용액의 산성화도가 커지는 것으로 나타났다. 염수의 부식성은 액상 내 Cl⁻ 이온의 농도가 클수록, pH 가 낮을수록 커지며, 따라서 이상의 결과를 통해 CaCl₂의 부식성이 NaCl 에 비해 큼을 확인할 수 있다.

3-2. 복합사이클 부식 시험 중 염 종류 별 부식특성 평가

염수분무 (2 h) + 건조 (4 h) + 습윤 (2 h)로 구성되는 복합 사이클 시험 조건에서 염 종류에 따른 시험단계 별 소재의 부식거동을 모니터링하기 위해 그림 1 의 자체 제작한 시험셀을 복합 사이클 시험기 안에 장착하였으며, ZRA 를 이용하여 시간에 따른 전위 및 전류 변화를 측정하였다. 그림 3 는 5 % NaCl 염수를 사용한 복합 사이클 부식시험 중 STS 439 및 409L 시편의 전류 변화를 보여준다. 염수분무 중에는 낮은 전류값을 보이다 건조 초기에

전류가 급격히 증가한 후 건조가 완료된 후에는 0에 가까운 값을 가진다. 이는 건조 초기에 pit이 생성 및 성장하다가 건조가 완료된 후에는 부식반응이 완전히 멈추기 때문이다. 습윤 과정 중에는 높은 전류값을 유지하는데, 이는 습윤단계에서 주로 공식이 진행된다는 것을 보여주는 결과이다. 409L 강재의 경우 439 강재에 비해 염수분무 및 습윤 중에 측정되는 전류값이 훨씬 크며, 이는 409L 강재의 내식성이 439 강재에 비해 떨어지는 것을 반영한다.

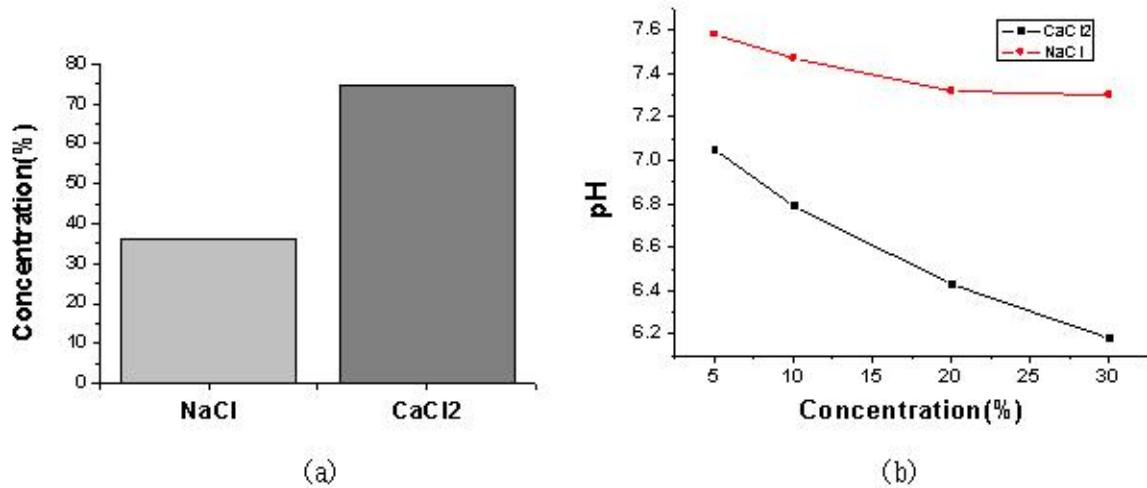


그림 2. (a) 임계 액상포화농도 및 (b) 염농도에 따른 용액 pH 변화

반면, 5% CaCl₂ 염수를 사용한 복합 사이클 부식시험 중 측정된 STS 439, 409L 시편의 전류 변화를 그림 4에 나타내었다. CaCl₂ 염수를 사용한 경우 NaCl 조건과는 다르게 건조과정 중 가장 높은 전류값을 보이며, 따라서 건조과정 중 공식이 주로 성장한다는 것을 알 수 있다. CaCl₂의 DH (Deliquesce humidity)는 35%로, 복합 사이클 시험 중 건조환경인 RH 30% 환경에서 염수가 완전히 건조되지 않고 고농도의 액상 상태를 유지하는 것으로 사료된다.

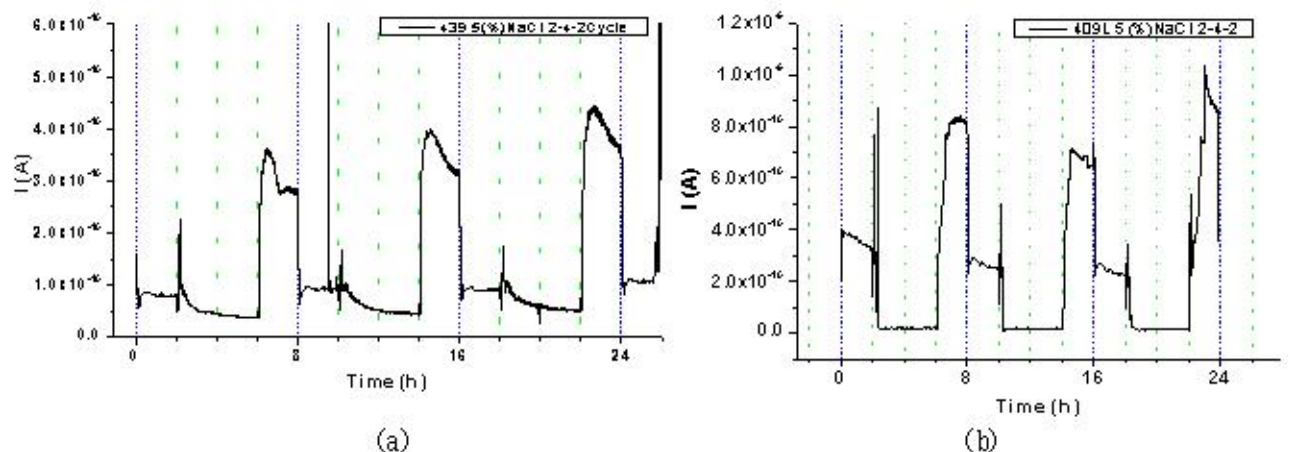


그림 3. 5% NaCl 복합 사이클 시험 중 (a) 439 및 (b) 409L 강재의 전류차 변화

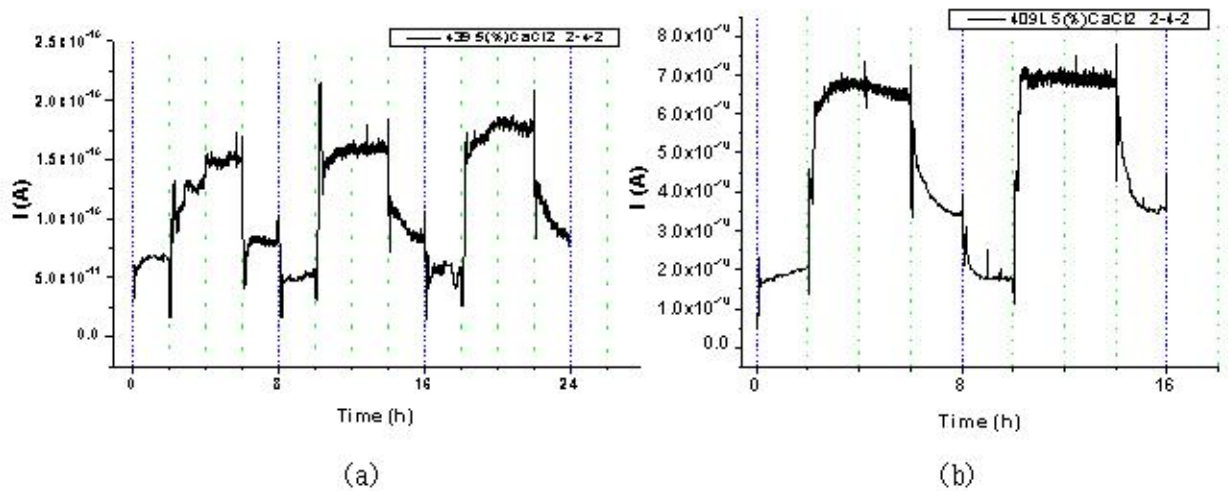


그림 4. 5 % CaCl₂ 복합 사이클 시험 중 (a) 439 및 (b) 409L 강의 전류차 변화

그림 5 는 너비 70 mm, 길이 150 mm 의 409L 냉연판을 앞서 ZRA cell 과 같은 복합 부식 시험기에 넣어 표면을 비교한 결과를 보여준다. NaCl 용액에서 시험한 경우 적녹이 표면을 타고 흘러내리는 듯한 형상을 보이며, CaCl₂ 의 경우 적녹이 점상으로 발전하는 모습을 볼 수 있다. NaCl 을 사용한 시험의 경우 습도가 높은 습윤과정 중에 부식이 주로 진행되기 때문에 시험편의 표면을 따라 녹물이 흘러내리는 모습을 취하며, CaCl₂ 의 경우 건조과정이 주 부식단계이기 때문에 물방울이 마른 흔적과 같은 형태를 취하는 것으로 사료된다. 또한, NaCl 조건에 비해 CaCl₂ 조건의 경우 동일한 실험 사이클 동안 적녹 발생면적이 큰 것으로 나타났다. 이는 그림 2 의 결과와 더불어 NaCl 에 비해 CaCl₂ 제설염의 부식성이 크다는 것을 의미한다.



그림 5. 복합 사이클 시험 3 사이클 경과 후 STS 409L 표면. (a) 5 % NaCl, (b) 5 % CaCl₂

4. 결론

NaCl 및 CaCl₂ 의 농도변화에 따른 pH 변화를 측정 한 결과, NaCl 에 비해 CaCl₂ 의 농축에 따른 산성화도가 더 큰 것으로 나타났다. 이는 동일한 농도에서 CaCl₂ 용액의 부식성이 더 큼을 의미한다. NaCl 분무조건에서 409L, 439 시편에 대해 복합 사이클 시험의 각 단계별로 전류치를 직접 모니터링 한 결과, 건조초기에 공식이 발생 및 발전하며, 건조기간 동안 부식이 멈추고, 습윤기간 중 공식이 주로 성장하는 것으로 나타났다. 반면, CaCl₂ 분무조건에서는 건조기간에 주로 공식이 생성되고 발전하는 것으로 나타나 상반된 결과를 보였다.