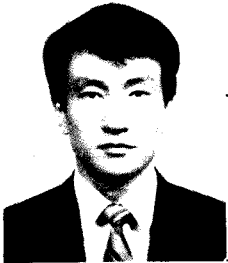


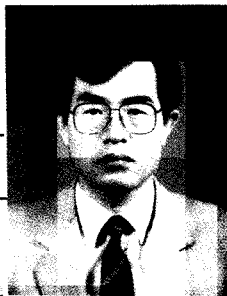
자동차 배기가스 촉매정화장치용 Fe-Cr-Al 극박소재의 개발동향



김영환

(산업과학기술연구소 스테인레스연구소실)

- '86 한양대학교 재료공학과(학사)
- '89 한양대학교 재료공학과(석사)
- '92 포항공과대학 재료금속공학과(박사)
- '92-현재 산업과학기술연구소 스테인레스연구소실 주임연구원



이용득

(산업과학기술연구소 스테인레스연구소실장)

- '75 한양대학교 금속공학과(학사)
- '77 한양대학교 금속공학과(석사)
- '87 호주 Monash 대학교 재료공학과(박사)
- '77-'79 포항제철기술연구소 연구원
- '79-'86 포항제철기술연구소 주임연구원
- '86-'87 포항제철기술연구소 열연선재그룹장
- '87-현재 산업과학기술연구소 스테인레스연구소실장

1. 서 언

최근 날로 심각해지고 있는 지구환경오염 및 대기온난화에 대비하여 미국의 CAFE(Corporate Average Fuel Economy)와 같은 환경규제법안과 일본의 GWCP(Global Warming Control Project) 등과 같이 범세계적으로 환경관련 프로젝트가 추진되고 있으며, 이에 따라 자동차 산업계에서도 배기가스 규제강화가 더욱 엄격해지는 새로운 산업환경에 직면해 있다. 이 문제에 대처하기 위하여는 엔진의 연소기능 향상 및 차량의 경량화와 함께 배기가스 정화장치의 부착은 물론 촉매정화효율을 극대화시키는 것이 중요한 당면과제로 인식되고 있으며, 이러한 환경관련 요구와 함께 엔진의 고성능화와 부품수명의 연장 등이 지속적으로 요구되고 있다.

자동차 배기계 부품용 소재는 전술한 요구조건들에 의해서 종래에 사용되어온 주철이나 Al 도금강으로부터 스테인레스강으로 급속히 대체되고 있으며, 현재 이 용도로의 스테인레스강의 수요가 크게 증가하고 있는 추세이다. 특히, 최근 들어 배기계 부품중 배기가스 촉매정화장치(catalytic converter)에 사용되는 촉매지지체(catalysis support)를 기존의 세라믹 하니콤(honeycomb)으로부터 Fe-Cr-Al계 스테인레스 하니콤으로 대체함으로써 배기가스의 정화효율을 높이는데 많은 관심이 모아지고 있으며, 선진국에서는 이미 이러한 금속 하니콤이 실용화되어 촉매 지지체로의 응용이 확대되고 있다.

본 고에서는 우선 자동차 배기계용 스테인레

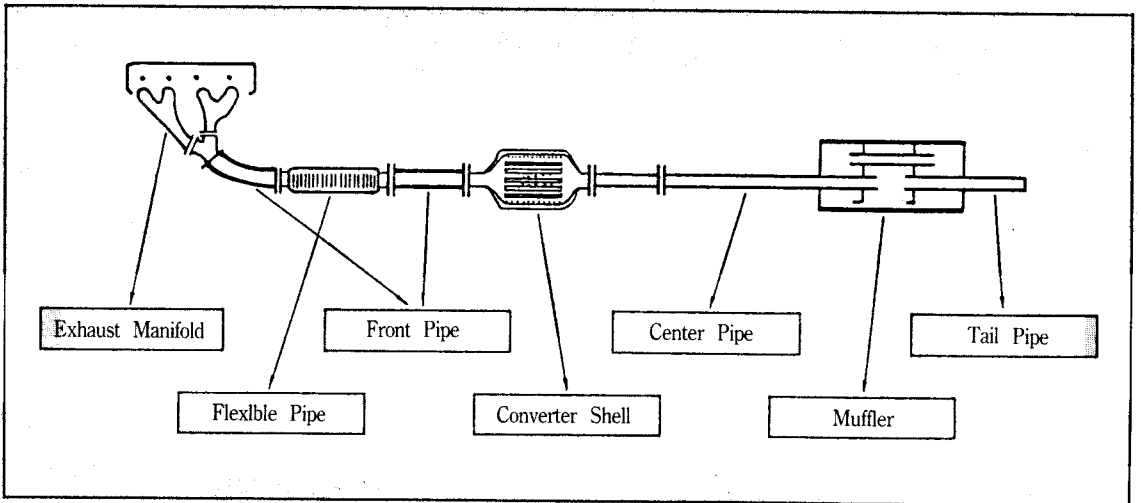


그림 1. 자동차 배기계 부품

스강의 전반적인 적용현황과 국내의 수요동향을 간략히 살펴보고, 배기계 부품 중 촉매정화장치에 사용되는 금속 하니콤의 최근 개발동향과 이를 제조하는데 필요한 Fe-Cr-Al 극박소재의 특성 및 제조기술 현황을 중점적으로 소개하고자 한다.

2. 배기계용 스테인레스강

그림 1은 통상적인 자동차 배기계의 모식도이다. 자동차 배기계 부품의 일반적인 품질요구 특성은 내고온산화성, 내식성, 가공성, 용접성 등이나 세부 부품에 따라 소재 선택의 기준이 다르다. 이 장에서는 촉매정화장치를 제외한 배기계 주요 부품별 스테인레스강의 적용현황을 기술한다.

2.1 부품별 소재적용 현황

2.1.1 이그조스트 매니홀드(Exhaust Manifold)

엔진부품중 하나인 이그조스트 매니홀드는 종래고 Si 구상흑연주철 등으로 사용되어 왔는데, 연비향상을 위한 차체경량화와 촉매정화효율의 향상을 위한 촉매가열 속도의 상승, 그리고 제반 내열특성의 향상을 목적으로 스테인레스강으로의 대체가 급속히 진행되고 있다. 스테인레스강을 사용하는 경우, 기존의 주철에 비해 부품의 무게를 약 1/2까지 줄일 수 있는 경량화 효과¹⁾ 뿐 아니라 열

용량이 작아져서 촉매의 온도상승이 빨라지므로 엔진시동후 탄화수소(HC)가스 배출량을 약 15% 저감시킬 수 있다. 또한 이그조스트 매니홀드를 통과하는 배기가스의 온도는 최고 850~900°C에 도달하기 때문에 고온강도, 열피로 및 고온피로에 대한 저항성, 내산화성 등의 품질특성이 요구되므로 주철에 비해 제반 내열특성이 우수한 스테인레스강이 유리하다. 특히, 가열 및 냉각 사이클을 반복하기 때문에 열피로에 대한 저항성이 중요하므로 이 점에서 오스테나이트계 스테인레스강보다는 열팽창계수가 작은 페라이트계 스테인레스강이 적합하다.

표 1²⁾은 현재 이그조스트 매니홀드에 사용되고 있는 스테인레스강종을 나타낸 것이다. Ti을 함유한 11% Cr강(STS 409L)은 상온에서의 가공성이 우수해서 배기관용 스테인레스강재로 가장 널리 사용되고 있지만 고온강도가 페라이트계 스테인레스강 중에서 비교적 낮고, 900°C 이상의 온도에서 급격한 산화가 발생되기 때문에 사용온도가 800°C 이하로 한정된다. STS 430LX계는 스테인레스강 제조업체에 따라 약간의 성분차이는 있지만 주로 저C,N-19Cr-0.5Cu-0.5Nb 조성을 갖고 있으며, 고온강도와 내화성이 409L 보다도 우수하기 때문에 사용온도를 900°C까지 높일 수 있으므로 최근에는 이그조스트 매니홀드용 스테인레스 소재로 대체 적용되고 있다.

표 1. 이그조스트 매니홀드용 스테인레스강

| 代表 鋼 種 | | 機 械 的 性 質 | | | |
|----------|------------------------------|--------------------------------|----------------------------|-----------|-----|
| 鋼 種 名 | 代 表 成 分 | 0.2%YS (N/mm ²) | TS (N/mm ²) | El (%) | HV |
| SUS409L | 11Cr-0.2Ti | 226 | 382 | 38 | 130 |
| NSS442M3 | 19Cr-0.5Nb-0.5Cu | 314 | 490 | 33 | 155 |
| YUS180 | 19Cr-0.4Nb-0.4Cu | 314 | 500 | 32 | 153 |
| R430CuN | 19Cr-0.3Nb-0.5Cu | 363 | 490 | 31 | 157 |
| NAR160 | 16.5Cr-0.5Nb-0.4Cu | 314 | 510 | 31 | 157 |
| NAS430LM | 18Cr-0.3Mo-0.2Nb-0.2Ti-0.5Cu | 333 | 451 | 33 | 140 |

2.1.2 머플러(Muffler)

자동차 머플러 내에는 엔진 시동과 정지시 연소배기가스중 수분이 응축되고 여기에는 부식성 이온(SO₄²⁻, SO₃²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 등)이 투입된다. 배기가스 규제강화에 의해 3원 촉매방식의 정화장치가 채용됨에 따라 응축액의 pH 및 농도가 자동차의 주행상태에 따라 크게 변동되며, 이로 인해 부식환경도 복잡하고 전체적으로 부식성이 강하게 되었다. 따라서 머플러 내부에서는 배기가스 응축수에 대한 내식성이 필요하며 또한 한냉지에서의 도로 제설용염에 의한 외부부식에 대한 저항성이 함께 요구된다.

표 2^[3]에 머플러용 재료로서 용융 Al도금강판과 용융 Al도금 스테인레스강판 외에 사용되고 있는 스테인레스강판의 대표적인 예를 나타내었다.

표 2. 머플러용 스테인레스강

| 成分系 | 代 表 鋼 種 | |
|----------|----------|------------------------------|
| | 鋼 種 名 | 代 表 成 分 |
| AISI409L | - | 11Cr-Ti |
| SUS430LX | NSS442M3 | 12.5Cr |
| | YUS180 | 19Cr-0.5Nb-0.5Cu |
| | R430CuN | 19Cr-0.4Nb-0.4Cu |
| | NAR160 | 16.5Cr-0.5Nb-0.4Cu |
| | NAS430LM | 18Cr-0.3Mo-0.2Nb-0.2Ti-0.5Cu |
| SUS436L | - | 18Cr-1Mo-Ti(Nb) |
| SUS304 | - | 19Cr-9Ni |

2.1.3 기타 배기관 부품

Front pipe, flexible pipe는 소재온도가 800℃ 정도로 상승되기 때문에 이 온도에 견딜 수 있는 내고온산화성, 특히 가열 및 냉각을 반복할 때 견딜 수 있는 내식성이 요구되고 또 배기관 가공조립시 확관과 굽힘을 행하기 때문에 우수한 가공성이 요구 된다. 또한 배기관 부품제조시 파단이 일어나는 부위는 용접부위로서 용접부에서의 성형가공성이 중요한 품질요구 특성중 하나이다. Front pipe 용도로는 11Cr-Ti계가 주로 사용되고 있으며, flexible pipe로는 19Cr-13Ni-Si계의 오스테나이트계 스테인레스강이 사용된다. Center pipe, tail pipe 등은 기존에 Al도금강 소재가 사용되다가 배기관 외면과 내면에서의 부식문제 때문에 스테인레스강으로 대체되고 있다.

2.2 배기계용 스테인레스강의 수요동향

자동차에는 다양한 부품에 스테인레스 강종이 사용되고 있으나 그중 무게비로 80% 이상이 배기계용 소재이며, 이들은 거의 페라이트계 강종이다. 자동차용 스테인레스강의 수요는 계속 증가되고 있는데, 그림 2에 최근 일본에서의 자동차용 스테인레스강 판매의 수요 추이^[4]를 나타내었다. 또한 그림 3은 80년대와 90년대의 일본에서의 배기계용 판재 및 파이프 소재에 있어서 스테인레스강의 점유율^[1]을 비교한 것이다. 전술한 제반 요구인자들에 의해 배기계 소재로서 스테인레스

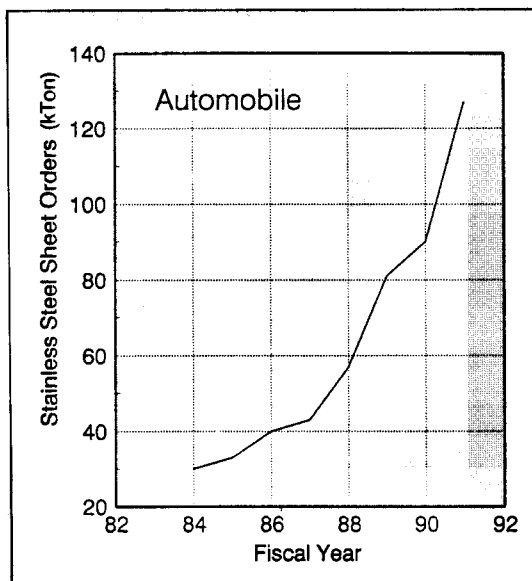


그림 2. 자동차용 스테인레스강판의 수요추이

강의 점유율이 점차 커지고 있으며, 총수요량도 계속 신장되고 있다.

현재 미국, 일본 등 선진국의 경우 승용차의 대당 스테인레스강 적용중량은 소형 승용차의 경우 10~12 kg/대, 대형 승용차의 경우 15~20 kg/대 정도이나 국산 승용차에서는 93년 현재 8.2 kg/대로 일본의 83년 수준에 머물고 있다. 93년도의 국산 자동차에서의 배기계용 스테인레스강의 소요량은 약 12,200톤으로 추정되며, 이중 90%이상이 STS 409L 강종이다. 현재까지는 국산 승용차의 경우 배기계용 소재로서 스테인레스강종의 채용 비율이 작고 일부 강종에만 국한되어 있으나, 향후 경량화, 수명연장, 배기가스 정화효율의 향상이 지속적으로 추진되어야 하므로 스테인레스강의 사용범위와 중량은 계속 확대될 것으로 기대된다.

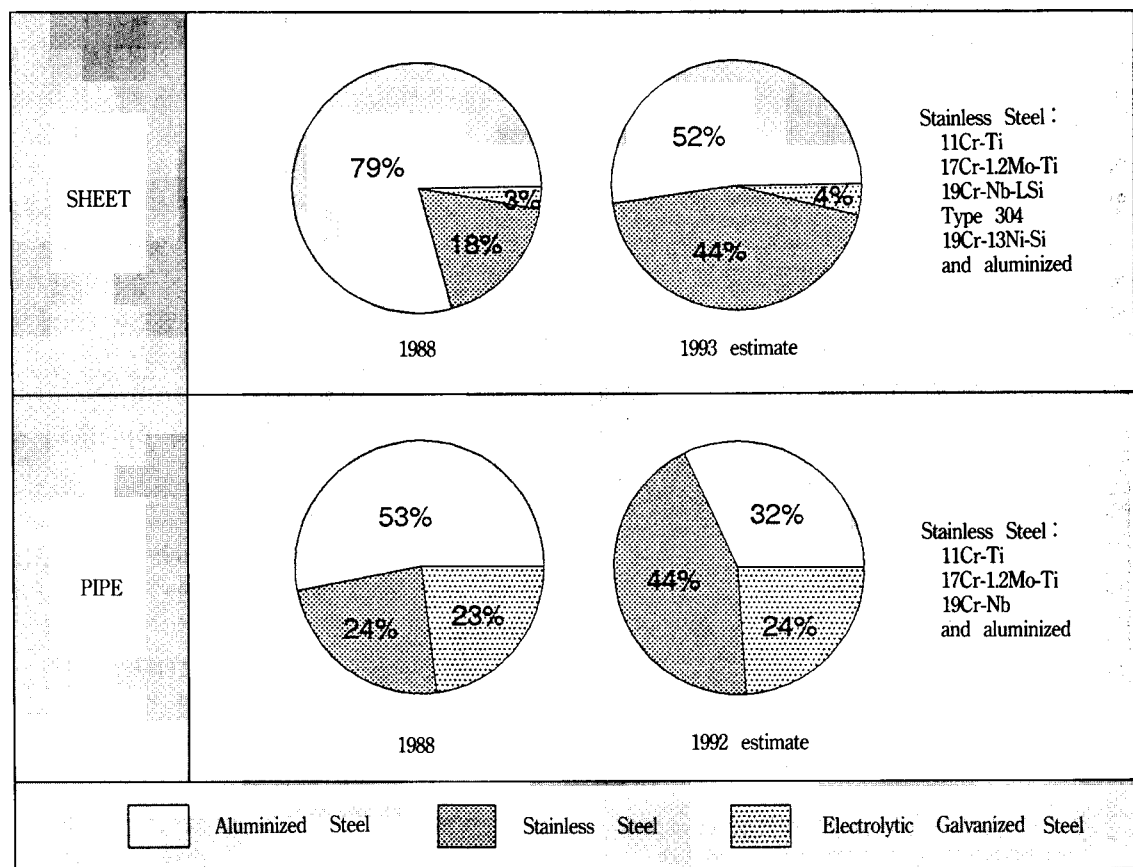


그림 3. 배기계용 소재중 스테인레스강 점유율

3. 배기가스 정화장치용 금속 하니콤 개발 동향

최근 들어 날로 엄격해지고 있는 배기가스 규제강화에 대응하여 현재 선진국의 자동차 업계에서는 촉매정화장치 내부의 촉매 지지체로 사용되어온 세라믹 하니콤을 정화효율이 우수한 금속 하니콤으로 대체하고 있는 추세이다. 여기서는 배기가스 정화장치의 기능과 금속 하니콤의 장단점 및 향후 수요전망에 대해 기술한다.

3.1 배기가스 정화장치

촉매정화장치는 배기가스 중에 포함되어 있는 일산화탄소(CO), 탄화수소(HC), 질소산화물(NO_x)을 산화 또는 환원시켜 제거하는 기능을 수행하며, 통상적인 정화방식은 산화와 환원반응이 동시에 일어나게 하는 3원촉매방식이다. 촉매의 주요성분은 활성제 역할을 하는 Pt와 Rd이며, 이 밖에 조촉매와 첨가제가 혼합되어 있다.

그림 4는 촉매정화장치의 개략도이다. 촉매는 이를 지지하는 지지체의 표면에 피복되어 있다. 일반적으로 지지체의 표면을 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 wash coat하여 유효표면적을 크게 하고 그위에 촉매를 도포한다. 지지체는 완충 및 단열작용을 하는 매트 에 쌓여 스테인레스 외통 안에 고정된다.

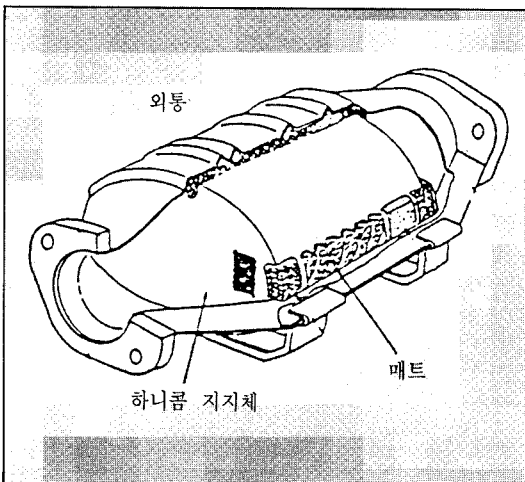


그림 4. 촉매정화장치

높은 정화효율을 위해서는 촉매의 정화기능 뿐 아니라 촉매 지지체의 소재와 구조가 적합해야 한다. 촉매 지지체의 요구특성을 살펴보면 다음과 같다.

설계상 요건

- 1) 촉매의 도포면적이 넓을 것
- 2) 엔진으로의 배압(back pressure)이 작을 것

소재 요건

- 1) 탁월한 내고온산화성을 가질 것
- 2) 열충격에 강하고 적당한 기계적 강도를 가질 것
- 3) 열용량이 작고 열전도도가 높아서 쉽게 가열될 것
- 4) 촉매의 도포 및 wash coat가 용이할 것
- 5) 가공이 용이할 것

촉매 지지체는 몇가지 형상이 있으나 하니콤 형태가 가장 일반적이다. 이 경우 배기가스가 정화장치를 통과하면서 발생하는 압력강화 및 엔진으로의 배압을 줄이기 위해서는 하니콤의 cell wall 두께를 얇게 하는 것이 좋다. 또한 높은 정화효율을 위해서는 정화장치가 고온에서 작용해야 하며, 승온이 빨라야 한다. 따라서 하니콤의 소재는 열용량이 작고 열전도도가 커야 하며 우수한 내고온산화성을 가져야 한다. 더우기 승온과 냉각이 반복되기 때문에 이러한 반복가열조건에서의 우수한 제반 내열특성이 요구된다.

3.2 세라믹 하니콤과 금속 하니콤의 장 단점

그림 5는 최근에 개발되고 있는 금속 하니콤 형상을 보여주며, 표 3과 표 4는 각각 금속 하니콤과 기존의 세라믹 하니콤의 구조특성과 성능의 장단점을 비교, 분석한 것이다. 세라믹 하니콤은 통상적으로 세라믹 소재 중 열전도도가 비교적 양호한 codierlite($2\text{Mg}0.2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)로 제조한다. 현재 미국 CORNING사 및 이의 기술을 사용하는 일본의 NGK에서 생산되며 cell wall 두께는 170 μm 정도이다. 이에 비해 금속 하니콤은

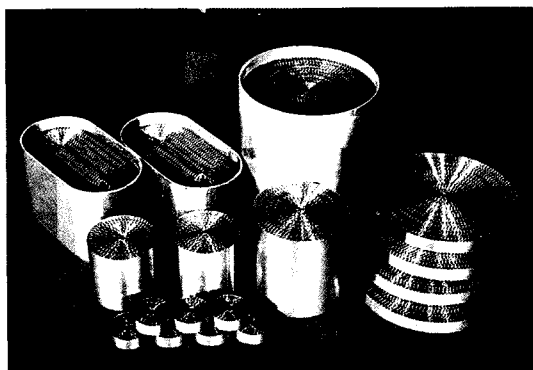


그림 5. 금속하니콤

표 3에 나타난 바와 같이 Fe-20Cr-5Al-REM계 스테인레스강으로 제조하며 cell wall 두께가 세라믹 하니콤에 비해 훨씬 얇은 50 μ m 정도여서 기하학적인 표면적과 aperture ratio가 세라믹 하니콤보다 크므로 촉매의 도포면적이 크고 배기가스의

압력강화 및 엔진으로의 배압이 낮다는 장점이 있다. 또한 세라믹 하니콤 보다 가열속도가 빠르고 열충격에 강하며 기계적인 강도 면에서 우수하다는 장점을 갖는다.

금속 하니콤은 내고온산화성 합금인 Fe-Cr-Al-REM 계 소재로 제조한다. 이 합금을 50 μ m 정도로 얇게 압연한 후 corrugation 처리를 하고 corrugated foil과 flat foil을 교대로 겹쳐 brazing하여 하니콤을 제조한다.

세라믹 하니콤에 대한 금속 하니콤의 단점은 제조원가가 현재 약 3배 가량 비싸다는 점과, 내고온산화성이 상대적으로 나빠서 사용 중 촉매 부착성의 저하가 우려된다는 점, 그리고 승온과 냉각 사이클에 의해 변형이 일어난다는 점 등이다. 특히, 높은 제조비용은 소재의 연성이 충분하지 못함으로 인해 열간 및 냉간압연이 까다롭다는 점에 기인한다. 현재 Fe-Cr-Al-REM 계 극박소재의

표 3. 금속 하니콤과 세라믹 하니콤의 구조특성

| | Stainless Steel Substrate | Ceramic Substrate |
|--|---------------------------|---|
| Figure of Honeycomb Cell | | |
| Material | 20Cr-5Al-REM | 2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂ |
| Geometrical Surface Area (cm ² /cm ³) | 38.8 | 26.9 |
| Aperture Ratio | 90.3 | 75.0 |

표 4. 금속 하니콤과 세라믹 하니콤의 성능 비교

| | 금속 하니콤 | 세라믹 하니콤 |
|----|--|---|
| 장점 | <ul style="list-style-type: none"> * 낮은 엔진 배압 * Warm-up 시간 단축 * 우수한 내열충격성 * 우수한 기계적 특성 | <ul style="list-style-type: none"> * 저렴한 제조단가 * 우수한 내고온산화성 |
| 단점 | <ul style="list-style-type: none"> * 고온산화에 의한 열화 * 높은 제조단가 | <ul style="list-style-type: none"> * 높은 엔진 배압 * 높은 열용량 * 기계적 취약성 |

제조비용 절감과 내고온산화성의 향상을 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며, brazing 기술의 개선과 열용력에 의한 변형의 최소화를 위한 하니콤 구조의 개발이 추진되고 있다.

3.3 금속 하니콤의 채용전망

금속 하니콤은 전술한 일부의 단점에도 불구하고 cell wall 두께가 얇고 급속한 가열이 가능하다는 장점으로 인해 기존의 세라믹 하니콤을 대체하고 있다. 금속 하니콤의 채용은 특히, 엔진

쪽에 가깝게 설치된 촉매정화장치에서 큰 이점을 준다. 그림 6은 최근 일본에서 개발된 MC(manifold converter)를 보여주는 것으로서 이 경우 기존의 UCC(under-floor catalytic converter)에 비해 엔진과의 거리가 매우 짧기 때문에 엔진으로의 배압이 작은 금속 하니콤이 훨씬 유리하다. 또한 금속 하니콤의 채용은 향후 하니콤을 전기적으로 가열시키는 방식인 EHC(electrically heated converter)의 개발을 가능하게 해준다. 이는 시동 직후 촉매정화장치가 가열되는 시간을 최소화함으로써 시동 초기의 배기가스 정화 문제를 해결하는 새로운 기술로 기대되고 있다.

금속 하니콤은 현재 일본, 독일의 EMITEC, 미국의 CAMET사 등에서 실용화 생산되고 있으며, 이에 사용되는 기초소재인 Fe-Cr-Al-REM 극박은 대부분 일본의 스테인레스 5사에서 공급하고 있다. 현재까지 세계적으로 금속 하니콤의 적용비율은 전체 정화장치 생산량의 약 5%에 지나지 않으나 배기가스 규제강화가 점차 엄격해짐에 따라 기존의 UCC로부터 MC 및 EHC로 촉매정화장치가 전환되는 추세이므로 향후 금속 하니콤의 수요는 크게 확대될 것으로 기대된다. 금속 하니콤의 응용범위를 확대하기 위해서는 전술한 제반 단점들을 보완하는 것이 필요한데, 특히 제조비용의 절감을 위해 열간압연공정을 생략한 strip casting

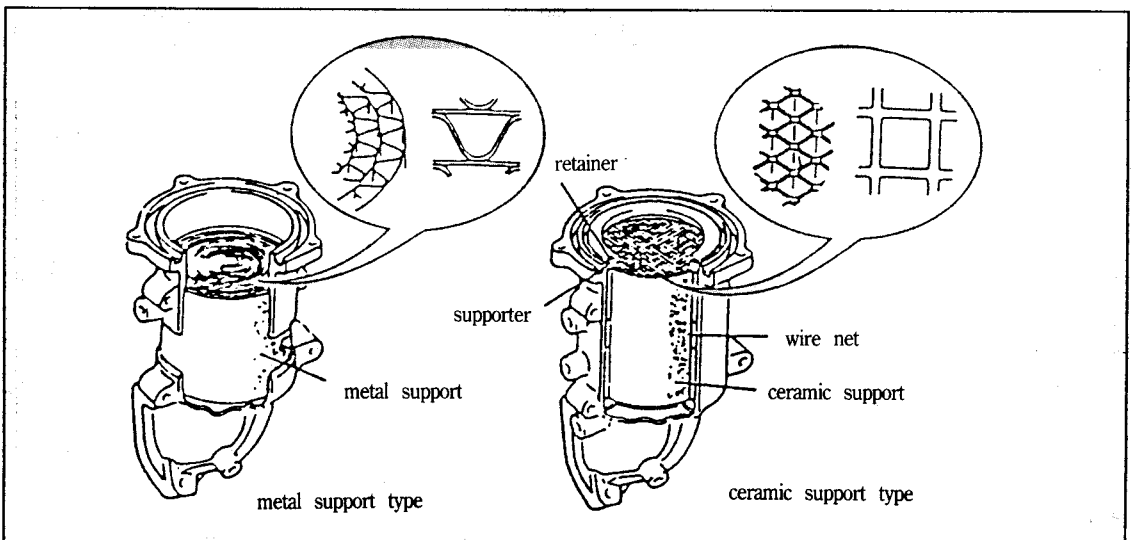


그림 6. 매니폴드 컨버터

공정의 적용, 압연가공을 용이하게 하기 위한 인성 향상에 관한 연구와 내고온산화성의 증진을 위한 연구 개발이 현재 활발히 진행되고 있다.

4. Fe-Cr-Al 극박의 특성과 제조기술

금속 하니콤포 소재로 사용되는 스테인레스 극박은 자동차의 엔진이 작동되는 동안 매우 높은 온도에 노출되고, 또한 엔진의 작동과 정지에 따라 반복적인 가열과 냉각을 받게된다. 따라서 엔진 수명과 동일한 내구성을 갖춘 금속 하니콤포로 응용되기 위해서는 적용소재가 대단히 우수한 내고온산화성과 열피로에 대한 저항성을 지녀야 한다. 이와 더불어 얇은 극박으로 제조하기 위해서는 통상적인 압연공정으로 극박판 가공이 가능하여야 한다는 요구특성을 갖는다.

Fe-Cr-Al계 합금은 일반적으로 우수한 내고온산화성을 지니며 비교적 낮은 열팽창 계수를 갖는 페라이트계 스테인레스강으로서 열피로(thermal fatigue)에 대한 저항성도 양호하다. 특히, 1970년대 후반에 Fe-20Cr-5Al에 Y를 첨가한 합금이 매우 탁월한 내산화성을 보인다는 보고가 있는 이후 이 합금은 촉매정화장치의 금속 substrate 소재로서의 응용이 기대되어 왔다. 그러나 Y의 첨가는 소재의 가격을 매우 높이기 때문에 동일한 내산화성을 얻으면서도 보다 저렴하고 제조할 수 있는 합금계의 개발이 추진되어 왔다. 최근에는 Y를 대체할 새로운 희토류원소(REM)로서 La이나 Ce를 첨가한 Fe-20Cr-5Al 합금 foil이 개발되어 사용되고 있다. 표 5는 현재 상업화되어 있는 Fe-Cr-Al-REM 계 극박소재의 종류⁵⁾를 나타낸

것이다. 일본에서는 주로 Fe-20Cr-5Al-Ce,La 계열의 합금이 개발되고 있으며, 또한 Al을 3% 정도로 낮게 첨가한 Fe-Cr-Al합금을 압연하여 극박으로 제조한 후 극박의 표면에 Al을 피복하는 경우도 있다. 영국에서는 Fecralloy라는 상품명으로 Si과 Y이 첨가된 Fe-Cr-Al 합금이 상품화되어 있으며, 최근 이를 strip casting 기술을 적용하여 생산단가를 낮추려하는데 관심을 가지고 있다.

4.1 내고온산화성

Fe-Cr 합금에 임계농도 이상의 Al이 첨가되면 그림 7에 나타난 것처럼 고온에서 소재의 표면에 Al이 선택적으로 산화되어 Al_2O_3 피막을 형성

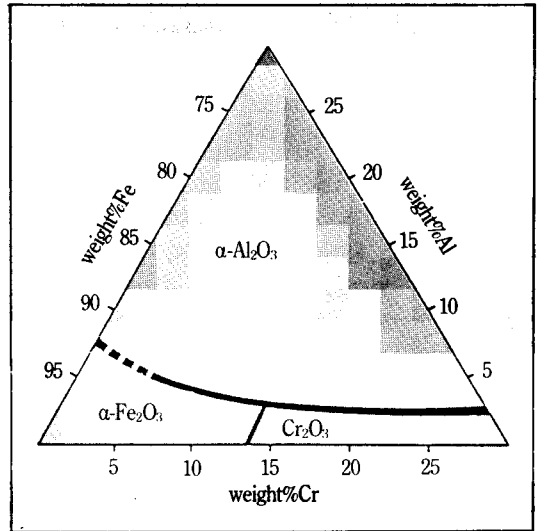


그림 7. 1000-1200°C에서 Fe-Cr-Al계 합금의 산화구역도

표 5. 금속 하니콤포용 스테인레스강

| 代表鋼種 | | 機械的性質 | | | |
|---------|----------------------|--------------------------------|----------------------------|-----------|-----|
| 鋼種名 | 代表成分 | 0.2%YS (N/mm ²) | TS (N/mm ²) | E1 (%) | HV |
| NCA-S | 20Cr-5Al-Ti-REM | 539 | 686 | 19 | 214 |
| R20-5SR | 20Cr-5Al-Ti-REM | 441 | 569 | 26 | 180 |
| - | 20Cr-5Al-Ce, La | 461 | 598 | 15 | 187 |
| - | 18Cr-3Al 표면에 Al전식 도금 | 441 | 569 | 29 | 181 |

한다⁶⁾. Al_2O_3 피막은 그 내부에서의 확산이 여타의 산화피막에 비해 느리므로 성장속도가 낮은 보호피막으로 작용함으로써 소재의 내고온산화성을 크게 증진시킨다. 예를 들어 Cr_2O_3 피막 내의 Cr 이온의 확산에 비해 Al_2O_3 피막 내의 Al 이온의 확산이 매우 느리기 때문에 고온에서 Cr_2O_3 가 형성되는 페라이트계 Cr강이나 오스테나이트계 Cr-Ni강에 비해 Fe-Cr-Al 합금은 탁월한 내고온산화성을 갖는다.

50 μ m 정도의 얇은 극박으로 제조하였을 때에는 소재의 산화거동이 두꺼운 판재에서와는 크게 달라지게 된다^{7,8)}. 일반적으로 두꺼운 판재의 경우 전형적인 parabolic oxidation 거동을 보이나 매우 얇은 극박의 경우에는 고온노출의 초기에만 판재와 유사한 parabolic oxidation 거동을 보이며 그 이후로는 대부분의 수명을 linear oxidation 거동으로 소모하고 최종적으로 breakaway에 의한 급격한 산화가 나타나는 것으로 알려져 있다. 제1단계의 parabolic oxidation 거동은 극박 표면에 Al_2O_3 의 형성에 기인한 것이다. 그러나 극박소재의 경우 소지금속 내의 Al이 Al_2O_3 피막의 성장에 따라 급속히 고갈되므로 그 이후에는 Al_2O_3 피막을 통과하는 산소의 확산유입으로 인해 Al_2O_3 피막과 소재 사이의 계면에서 Cr_2O_3 층이 생성, 성장함으로써 제2단계 linear oxidation이 나타난다. 제3단계 산화거동은 Fe의 확산에 관계되며 급속한 소재의 산화가 진행되는 것이 특징이다. 이러한 산화거동에 있어서 합금원소로 첨가한 Al과 Cr은 각기 제1단계와 제2단계의 산화속도에 중요한 영향을 준다. 즉, 가능한 많은 양의 Cr과 Al이 첨가될 때 제1단계 산화에 의한 합금내 Al의 고갈과 breakaway oxidation 단계의 도래를 지연시킬 수 있다.

Fe-Cr-Al 합금에 미량 첨가되는 희토류원소들은 산화피막과 소재의 결합강도를 향상시킴으로써 내산화성을 향상시킨다는 사실은 오래 전부터 알려져 왔으며 Y, Sc, Zr, La, Hf, Ce, Yb, Th 등 희토류 또는 활성원소들의 영향에 관한 많은 보고가 있어 왔다. 일반적으로 Al_2O_3 의 선택적 산화가 일어나는 합금계에서 이들 첨가원소의 역할은 대개 다음의 다섯가지 기구⁹⁾로 설명된다. 첫째,

스케일/금속 계면에서 활성원소의 산화물이 금속 쪽으로 생성되고 이것이 Al_2O_3 로 천이되어 계면의 요철효과를 준다는 pegging 기구, 둘째, 활성원소의 산화물이나 금속간 화합물이 스케일/금속 계면 근처의 영역에서 기공의 생성을 억제한다는 vacancy sink 기구, 셋째, Al_2O_3 스케일 내부에서 Al이온의 확산을 억제하여 스케일의 성장이 스케일/금속 계면에서 일어나게 함으로써 스케일의 성장용력을 낮춘다는 성장용력기구, 넷째, Al_2O_3 의 결정립도를 미세화하여 고온에서 스케일의 크립 유동성을 제공한다는 스케일 크립 기구, 그리고 다섯째, 스케일/금속 계면에 편석하여 계면을 약화시키는 S의 편석을 억제한다는 계면편석기구 등이다. 그러나 두꺼운 판재에서와는 산화과정이 다른 극박소재의 경우 아직까지 첨가 희토류 원소의 역할에 관해서는 정확히 알려져 있지 않으며 소재의 내산화성을 보다 증진시키기 위해서는 이 분야에 관한 상세한 연구가 필요하다.

4.2 제조 특성

전술한 바와 같은 Fe-Cr-Al 합금 극박의 산화 거동의 특징으로 인해 이 합금의 가공성 증대를 위한 합금조성의 변동은 큰 제약을 받는다. 특히 이 합금의 낮은 가공성에 직접적인 연관이 있는 높은 Al 함량은 우수한 내산화성을 얻는데 필수적인 것이다. 따라서 얇은 극박으로 제조하는 데에는 열간 및 냉간압연 공정에 있어서 큰 기술적 어려움이 따르고, 이로 인해 이 소재는 아직까지 제조단가가 매우 높을 뿐 아니라 응용범위가 제한되어있으며, 이 소재의 국산화 개발에 있어서도 이러한 극박판 가공의 어려움이 중요한 장애요인이 되고 있다.

Fe-Cr-Al 합금의 가공성 개선을 위해서는 Cr이나 Al 조성의 개량보다는 C나 N 등의 치환형 합금 원소의 제어가 더욱 바람직하다. 이들 치환형 원소들은 합금 내에서 조대한 AlN 입자나 또는 입계에 불균일하게 석출하는 $Cr_{23}(C,N)_6$ 입자 등 nitride 또는 carbonitride 계열의 취약한 입자들을 형성시키기 때문에 극박판 가공시 취성과괴나 제조결함의 중요한 원인으로 작용한다. 따라서

이러한 2상입자들의 제거 또는 미세화가 미세조 직학적 측면에서 가공성 향상의 관건이 될 것이다. 2상입자의 제어를 위해서는 기본적으로 C와 N 함량의 최소화가 필요하며, C + N 함량이 100 ppm 이하일 때 통상적인 압연공정을 사용한 극박의 제조가 가능해진다.

또한 추가적으로 Ti와 같은 합금원소를 첨가하여 잔존하는 이들 치환형 원소들을 안정화 시킬 수 있다^[10]. 이와 같은 효과는 첨가된 Ti에 의해 잔류 C와 N이 미세한 Ti(C,N) 형태로 안정화되기 때문이다. 그러나 Ti의 첨가가 이 합금의 내산화성을 저해할 수 있을 뿐 아니라 과량의 Ti가 첨가되면 합금 내부에 조대한 TiN 입자가 형성되어 가공

성에 나쁜 영향을 주기 때문에 Ti의 첨가량은 이를 고려하여 제어되어야 한다.

4.3 극박압연기술

통상적인 스테인레스 냉연박판의 최소 판두께는 약 0.3mm이다. 그러나 최근 들어 50 μ m의 매우 얇은 두께로 제조되어야 하는 금속 하니콤용 Fe-Cr-Al 합금 foil을 비롯하여 여러 다양한 용도의 스테인레스 극박소재에 대해 관심이 모아지고 있다. 극박압연을 위해서는 압연형상의 정밀한 제어가 필수적이다. 그림 8(a)는 이를 위해 최근 Mitsubishi에서 개발한 12단 cluster mill을 나타낸

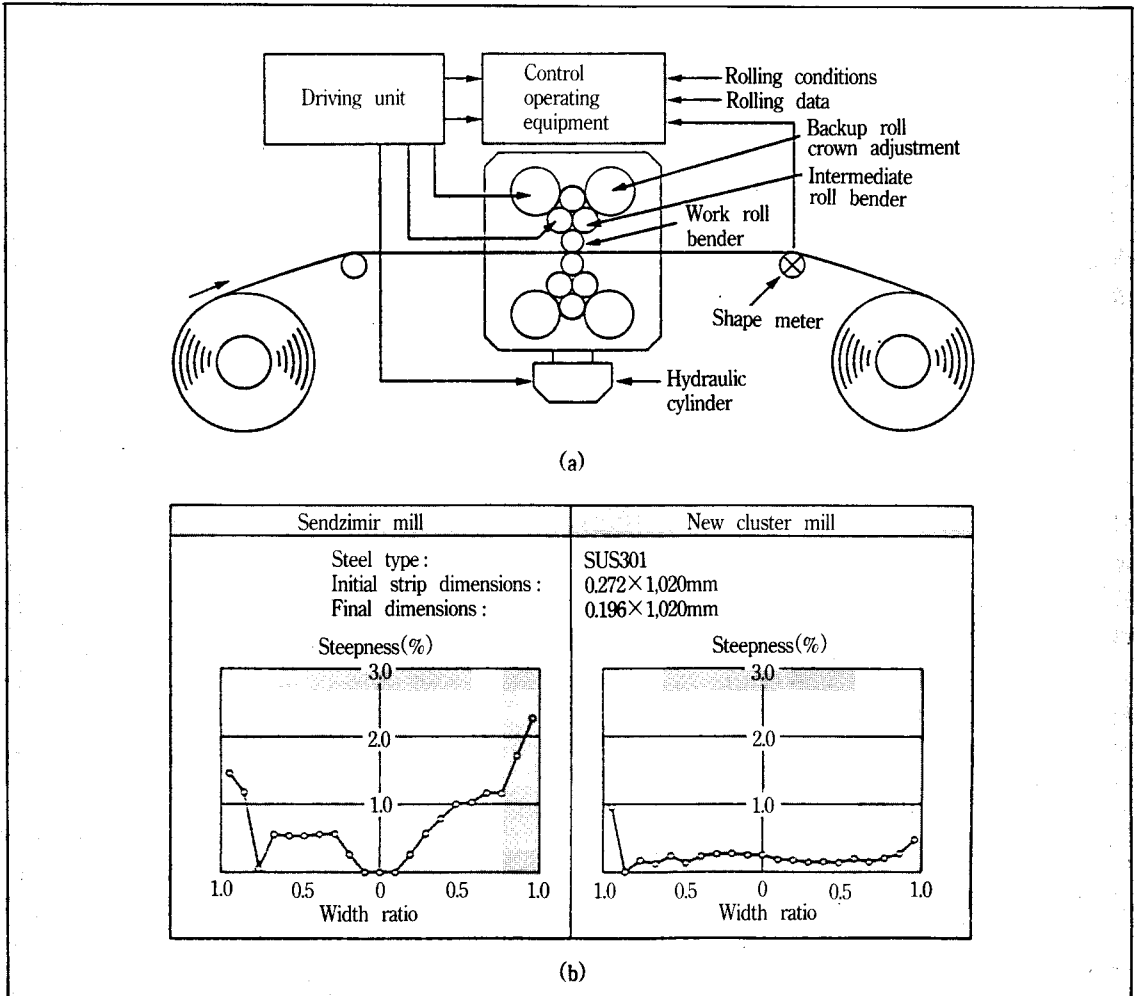


그림 8. 극박압연용 12단 Cluster Mill(a)과 Sendzimir Mill과의 평탄도 비교(b)

것이다. 이 12단 mill에는 work roll(WR)과 단층의 intermediate roll(IMR)에 각각 roll bender가 장착되어있고, 이들과 segmented back up roll(BUR)에 의해 crown control이 된다. IMR이 단층이므로 BUR crown이 WR로 예민하게 전달되고 IMR bender는 압연중 조업이상을 보상하는 역할을 한다. 또한 shape meter에서 측정된 압연형상이 feed back 되어 압연형상을 연속적으로 제어한다. 그림 8(b)는 이 12단 cluster mill과 통상적인 Sendzimir-mill에서의 표면 평탄도의 차이를 나타낸 것이다. 최근 일본의 스테인레스 업계에서는 극박소재의 수요 증가에 따라 극박압연재의 광휘소둔기술 및 형상교정기술에 관해서도 많은 연구 개발이 이루어지고 있다.

5. 결 언

자동차 배출가스의 규제강화와 경량화 추세에 따라 배기계 부품용 스테인레스강은 계속 발전되는 변혁기에 있고, 앞으로 이러한 움직임은 계속될 것이다. 촉매정화장치의 경우 촉매의 조기 활성화와 정화효율의 더욱 큰 향상을 위해 exhaust manifold 직후에 위치한 manifold converter와 electrically heated converter의 채용도 예상되므로 금속 하니콧의 수요가 크게 신장됨은 물론, 소재의 내열성, 내산화성에 관한 요구가 더욱 엄격해질 것이다. 또한 고정화효율의 촉매정화장치의 보편화와 자동차 생산대수의 증가는 고품질의 금속 하니콧용 스테인레스 극박소재에 대한 수요를 크게 늘림과 동시에 생산단가의 저감에 대한 요구도 더욱 커질 것으로 보인다.

국내에서는 아직까지 금속 하니콧용 Fe-20Cr-5Al-REM 합금 극박소재에 관한 연구개발이 거의 이루어지지 않았다. 특히, 이 합금은 열연강판의 연성이 매우 낮아서 50 μ m의 극박판으로 제조하는데 큰 어려움이 있는 것으로 알려져 있으나 아직까지 제조상의 특성과 문제점에 관한 상세한 연구보고가 없는 실정이다. 따라서 이러한 고부가가치 스테인레스강의 국산화 개발과 실용화를 위해서는 소재 및 부품업계와 자동차 업계의 공

통된 관심과 함께 이 분야에 관한 국내 대학과 연구기관에서의 활발한 기초연구활동이 요구된다.

참 고 문 헌

- [1] T. Sunami and M. Arakawa, "Stainless Steel for Automotive Exhaust System Parts," in Proc. 3rd Global Market Development Forum for Stainless Steel, NDI-ICDA, 45-49, 1992
- [2] 植松美博, 官楠克久, "ステンレス鋼の新製品, 排カ"스用材料1", 스텐레스, No. 3 10-16, 1991
- [3] 橋高敏晴, "ステンレス鋼の新製品, 排カ"스用材料2", 스텐리스, No. 4 2-7, 1991
- [4] Annual Statistical Report of Order Booked Stainless Steel Plate and Sheets by Uses, JSSA, Tokyo, 1992
- [5] 스텐레스協會 自動車委員會, "自動車用ステンレス材の使用部位別鋼種實狀調査", 스텐레스, No. 12 12-19, 1989
- [6] G. C. Wood and F. H. Stott, "The Development and Growth of Protective α -Al₂O₃ Scales on Alloys," High Temperature Corrosion, NACE, 227-250, 1983
- [7] T. Kawasaki and K. Ishii, "Development of Oxidation Resistant Fe-20Cr-5Al Foil for Automobile Catalytic Converter Use," Proc. Inter. Confer. stainless Steels, ISIJ, 1205-1211, 1991
- [8] F. Togashi et al., "Effects of Alloying Elements on the High Temperature Oxidation Behavior of Fe-20Cr-5Al Alloy Foils for Automotive Catalytic Support," SAE paper 920637, 473-478, 1992
- [9] D. P. Whittle and J. Stringer, Phil. Trans. Roy. Soc. London, A295, 305, 1980
- [10] K. Ohmura et al., "Development of Fe-Cr-Al Foil for the Use of Automotive Exhaust System," Proc. Inter. Confer. Stainless Steels, ISIJ, 1212-1219, 1991