

Metallic Catalyst Substrates

金萬永, 선임연구원乙, 崔圭勳, 수석연구원, 디젤엔진시험팀, 譯
W. Addy Majewski, PhD, President of Ecopoint Inc., <http://www.dieselnet.com/tg.html>, 著

Abstract

금속박(箔)(metal foil)으로 만들어진 모노리스의 촉매지지체(monolithic catalyst support)는 벽두께를 얇게 할 수 있어서 세라믹 담체(ceramic substrate)보다 단위체적당 표면적(geometric surface area, GSA)을 크게 할 수 있다. 촉매지지체(support)로는 열내구성(thermal durability)이 높은 페라이트계의(ferritic) 철-크롬-알루미늄(iron-chromium-aluminum, Fe-Cr-Al) 합금이 사용된다. 한편, 금속박(箔)(metal foil)은 벌집모양의 통로(honeycomb channel)를 만들기 위하여 물결모양으로 주름진 형상(corrugation)으로 만들어 지는데, 이는 최종적으로 사인파 형태의 셀 형태를 이루게 된다.

1. Introduction

금속 촉매담체(metallic catalyst substrate)는 평평한 것과 물결모양으로 주름진(corrugated) 것 두가지의 조합으로 이루어져 벌집모양의 구조(honeycomb structure)를 형성하는 아주 얇은 금속박(箔)(metal foil)으로 만들어진다. 금속담체(metal substrate)는 벽이 얇기 때문에 표면적(geometric surface area, GSA)이 넓고 압력강하(pressure drop)가 작다는 장점이 있는 반면 금속으로 된 담체(metallic substrate)의 가격이 매우 높다는 단점을 가지고 있다.

승용차에서 금속담체(metallic substrate)의 사용이 점점 증가하고 있는데, 특히 가솔린 엔진의 전(前)변환기(preconverter)에 많이 사용되고 있다. 하지만 금속담체(metallic substrate)는 주문자상표 부착 생산방식(OEM) 디젤엔진에서는 아직 보편적으로 사용되고 있지 않지만, 디젤엔진 기존차량의 개조용(retrofit)으로는 많이 사용되고 있는 추세이다.

2. Substrate Materials

금속 촉매담체(metallic catalyst substrate)의 사용에 있어서 중요하게 생각되는 재료의 성질로는 (1) 충분한 내(耐)산화성(oxidation resistance), (2) 낮은 결정성장(grain growth) 경향 (즉, 높은 연성, 延性, ductility), 그리고 (3) 낮은 가격을 들 수 있다. 페라이트계의(ferritic) 철-크롬-알루미늄(iron-chromium-aluminum, Fe-Cr-Al) 합금은 많은 적용분야에서 작동온도(operating temperature)에 대한 요구조건을

만족시킬 수 있기 때문에 현재 상업화되어 있다. 이 합금은 일반적으로 15~25% Cr 과 약 5% Al 을 함유하고 있는데, 간혹 니켈(nickel, Ni)을 함유한 물질도 사용된다. 알루미늄(aluminum, Al)은 이러한 합금의 고온 내구성(durability) 메커니즘에서 중요한 역할을 한다. 스테인리스강(stainless steel)의 표면을 보호하는 산화크롬층(chromium oxide layer, CrO_2)은 약 900°C 이상에서는 분해되어 버리기 때문에 표면보호 능력이 상실된다. 한편, 산화알루미늄(aluminum oxide, Al_2O_3)은 약간 높은 온도에서도 이러한 보호기능을 수행할 수 있다.

고온에서 합금의 산화거동(oxidation behavior)은 질량증가시험(mass gain test)을 통하여 평가할 수 있다. 우선, 합금박(箔)(alloy foil) 견본(sample)을 고온의 대기에 노출시킨다. 예를 들어, 승용차의 촉매담체(catalyst substrate)에 사용되는 재질은 일반적으로 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ 에서 시험이 이루어진다. 실험이 진행됨에 따라 견본(sample)의 표면에 금속산화물층(metal oxide layer)이 형성되기 때문에 견본(sample)의 무게는 점점 증가한다. 이러한 무게증가는 산화의 정도(extent)와 율(rate)을 나타내는 척도이다. 아래의 Figure 1 에 알루미늄(aluminum, Al)을 함유한 합금의 산화거동(oxidation behavior)에 대한 그림이 나와 있다.

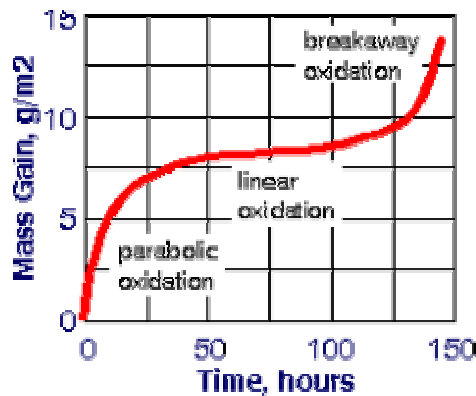


Figure 1. Oxidation of Fe-Cr-Al Alloy Material

산화의 첫번째 단계에서는 포물형 산화반응(parabolic oxidation)이 나타난다. 보호기능을 갖는 산화알루미늄(aluminum oxide, Al_2O_3) 표면층(protective surface layer)이 형성됨에 따라 견본(sample)의 무게가 증가하는 것을 관측할 수 있다. Al_2O_3 층이 성장하면 합금의 깊은 골(depth)을 산소와 격리시키는 장벽의 역할을 한다. 이 표면층에 나타나는 크랙(crack)은 합금의 안(depth)에서 표면으로 확산되는 알루미늄(aluminum, Al)에 의해 밀봉된다. 보호기능을 갖는 이러한 산화물층(protective oxide layer)의 두께는 느린 속도로 증가하는데, 이에 따라 견본(sample)의 무게도 선형적으로(linear) 천천히 증가한다. 한편, 알루미늄(aluminum, Al)이 전부 소진되면 임계변환점(critical transition point)이 나타난다. 결과적으로, 보호기능을 갖는 Al_2O_3 층에 나타나는 크랙(crack)은 더 이상 밀봉되지 않게 되어 합금 구성물질, Fe 와 Cr 은 산소와 자유롭게 반응하여 산화물(oxide)을 형성하게 되고 견본(sample)의 무게는 급속히 증가한다. 이 단계를 절단(breakaway) 또는 과멸산화(catastrophic oxidation)라고 한다.

재료의 가용수명(useful life)은 포물형산화(parabolic oxidation)과 선형산화(linear oxidation) 단

계로서, 재료공학에서의 목표는 위 Figure 1에 나타난 곡선의 평평한 부분(plateau part)을 최대한 연장하는 것이다. 알루미늄(aluminum, Al) 함유량을 증가시키면 내구성을 증가시킬 수는 있지만 취성(脆性, brittleness)이 증가하는 등 합금의 다른 성질의 악화를 초래할 수 있다. 한편, 적은 양의 희토류(稀土類)금속(rare earth metal)을 첨가함으로써 이러한 합금의 산화거동(oxidation behavior)을 향상시킬 수 있다. 이트륨(yttrium, Y)은 0.05% 정도의 매우 낮은 농도로도 내(耐)산화성(oxidation resistance)을 증가시킬 수 있다. (Brill, 1988) 촉매지지체(catalyst support)로 사용되는 물질에 흔히 존재하는 다른 첨가제(additive)로는 La, Ce, Zr, 그리고 Ti 등이 있다.

Fe-Cr-Al 합금을 고온에 노출시킬 경우 결정의 성장(grain growth)으로 인하여 연성(延性, ductility)이 낮아진다. 결정크기(grain size)가 110 micron 이하인 합금은 내구성이 약화되어 깨지기 쉽게 된다. 한편, 희토류(稀土類)금속(rare earth metal)을 첨가시킴으로써 연성(延性, ductility)을 증가시킬 수 있다.

크롬(chromium, Cr)의 함유량(약 13% 이상) 때문에 이 물질은 녹슬지 않는(rustproof) 스테인리스강(stainless steel)으로 분류된다. 크롬(chromium, Cr)을 함유시키면 이 물질은 산화제(oxidizing acid)에 대한 저항력이 강화되지만, 염산(hydrochloric acid)과 같은 환원제(reducing acid)의 공격에 민감해진다. 한편, 이 물질의 표면에서 갈색의 녹이 있는 점(brownish rust spot)을 종종 발견할 수 있다. 아래 Figure 2에 담층(washcoat layer)을 뚫고 성장해 있는 염화철(iron chloride)의 발톱모양의 결정(claw-like crystal)을 담은 현미경 사진이 나와 있다. 이러한 부식(corrosion)을 방지하기 위해서는 담층을 제조(washcoating)할 때는 물론 금속담체(metallic substrate)에 귀금속을 주입(impregnation)할 때에도 염화물(chlorine)을 함유한 화합물을 사용해서는 안된다.

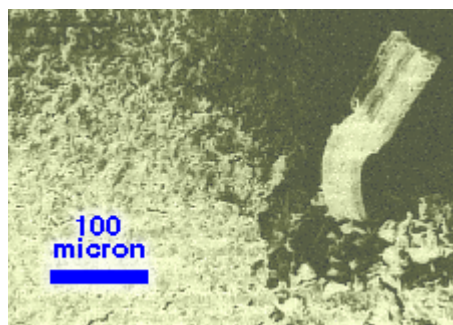


Figure 2. Chloride Corrosion of Fe-Cr-Al Alloy Foil

금속의 촉매지지체(metallic catalyst support)에 사용되는 재료들은 유럽, 일본, 그리고 북미의 여러 제강업자들로부터 구할 수 있다. 예를 들어, Krupp VDM 社로부터 얻을 수 있는 것으로는 Aluchrom Y와 Nicrofer 6025 HT가 있다. Aluchrom Y는 Fe-20%Cr-5%Al에 Y, Zr, 그리고 Ti 을 첨가한 것이다. Nicrofer는 Ni-25%Cr-10%Fe-2.1%Al+Y,Zr,Ti 로 구성된다. 이 물질들은 1100 °C 이상의 고온에서도 물성치가 변하지 않는 우수한 성질을 가지고 있다.

촉매변환기(catalytic converter)에 사용될 수 있는 Al 을 함유한 얇은 판(foil)을 제조하는 흥미있는 공정이 Texas Instruments 社에 의해서 개발되고 있다. (Chang, 1996; Jha, 1994) 이 공정에서,

이 회사가 소유하고 있는 회전식 접합기술(rolled bonding technology)를 이용하여 “clad stainless steel foil”을 제조한다. “Clad foil”은 두개의 순수 알루미늄층(pure aluminum layer) 사이에 “샌드위치 형태(sandwiched)”의 크롬(chromium, Cr) 스테인리스강(stainless steel)으로 구성되어 있다. 이후 확산어닐링(diffusion annealing) 공정을 거쳐서 “clad”로부터 촉매변환기(catalytic converter)에 사용될 수 있는 합금(TI DuraFoil)을 만든다. 확산어닐링(diffusion annealing) 공정은 900~1150 °C의 온도에서 일어나는데, 이 공정은 촉매지지체(catalyst support)의 여러 제조공정 중에서 얇은 판(foil)에 주름을 잡는 공정(corrugation)을 끝낸 후의 임의의 공정(이상적인 것은 마지막 조립(assembly)/도금(brazing) 공정단계)에서 이루어질 수도 있다. 한편, 이러한 “clad metal technology”의 장점으로는 판에 물결모양의 주름을 잡는 공정(corrugation)의 작업용이성(특히 어닐링(annealing) 공정 전에, 취성(脆性, brittleness)이 강하다.), 높은 내(耐)산화성(oxidation resistance), 그리고 낮은 비용을 들 수 있다.

3. Substrate Designs

촉매담체(catalyst substrate)는 두께 0.04~0.05 mm의 매우 얇은 판(very thin foil)으로 만들어진다. 담체(substrate)를 제조하는 상업용 조립기술에서는 주름진 판(corrugated foil) 또는 평평한 것과 주름진 것 두개의 판(flat and corrugated foils)의 서로 다른 조합을 이용한다. 물결모양의 주름(corrugation)은 요구되는 담체(substrate)의 셀밀도(cell density)에 맞도록 조절된다. 일반적으로 사인파 형태의 주름(sinu-soidal corrugation)이 사용되지만 다른 형태의 주름(corrugation)도 가능하다.

한편, 일부에서는 얇은 판(foil)을 벌집모양(honeycomb)의 구조물로 조립하기 전에 판(foil)의 표면에 촉매코팅(catalyst coating)을 먼저 하기도 한다. 이러한 방법으로 만든 담체(substrate)에는 셀(cell) 구석에 필렛(fillet)이 없을 뿐만 아니라 촉매코팅이 매우 균일하기 때문에 셀밀도(cell density)가 높은 촉매를 만들 수 있다. 하지만, 기계적 내구성과 열충격(thermal shock) 내구성이 취약해지는 단점이 있다. 한편, 일부에서는 코팅되지 않은 판(uncoated foil)으로 벌집모양 구조(honeycomb)의 담체(substrate)를 제조하기도 한다. 이 담체(substrate)는 세라믹 촉매담체(ceramic catalyst substrate)와 유사한 공정으로 담층을 부착(washcoating)시킨다.

금속 촉매변환기(metallic catalytic converter)의 설계 초기에는 나선형으로 감긴 형태(spiral wound design)가 주로 이용되었다. 하나는 평평한 판(flat foil)이고 또다른 하나는 주름이 잡혀있는 판(corrugated foil)으로 되어 있는 두개의 층(two layers of foil)을 같이 나선형으로 감는다. 하지만 단순히 나선형으로 감긴 형태는 “서로 포개어 지는(telescope)” 경향이 있을 뿐만 아니라 고온 및 열충격(thermal shock) 조건에서 사용하기에는 너무 경직되어 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여, 아래의 Figure 3에 나와 있는 것과 같은 이른바 “S”자 형태의 설계(S-shaped design) 방법이 개발되었다. 여기에서는 여러 개의 평평한 판(flat foil)과 주름진 판(corrugated foil)의 층(layer)를 쌓아 올려서 두 개의 중심으로 비틀어서 감아서 만든다. 감겨진 판(wound foil)은 강철 용기(steel shell)에 집어 넣고 나서 고온의 진공 공정으로 바깥 용기(shell)와 함께 용접된다. 이러한 “S”자 형태의 담체(substrate)는 승용차 부분에서 성공적으로 사용되고 있다.

비나선형 제품(non-spiral product)의 또 다른 한 예는 접힌 형태의 촉매 설계(folded catalyst design)를 들 수 있다. 얇은 금속박(箔)(metal foil)에 물결모양의 주름을 만들고 촉매를 담지시키고 나서 용기(shell)의 형상에 맞도록 차례로 접어서 하나의 단품을 만든다. 경사진 주름(slanted corrugation) 또는 “생선뼈 형태(herring-bone)”의 주름(corrugation)을 사용하면 한 줄의 얇은 판(single strip of foil)을 차례로 접어서 변환기(converter)를 제조하는 것이 가능하다. 마지막으로, 이 단품을 용기(shell)에 넣고 용기(shell)의 양 끝을 용접하여 밀봉시킨다. 이러한 형태로 만들어진 변환기(converter)는 여러 분야의 정지산업(stationary application)에 사용되고 있다. 한편, 담체(substrate)의 기계적 내구성과 열충격 내구성(thermal shock durability)을 향상시키기 위하여 촉매가 미리 담지된 얇은 판(foil)을 용접(brazing)하는 방법을 도입하려는 시도도 진행되고 있다. (Metteon, 1996)



Figure 3. S-shaped Metal Catalyst Substrate

초기의 금속담체(metal substrate)는 담층의 부착(washcoat adhesion)에 관한 문제를 겪었다. 일반적으로 금속판(metal foil)은 담층(washcoat) 물질의 부착(adhesion)에 필요한 거칠기(roughness)를 가지도록 표면처리를 한다. 현재의 금속담체(metal substrate)는 일반적으로 표면 Al_2O_3 가 형성되도록 미리 산화

를 시키는데, 이때 생성된 표면 Al_2O_3 는 담층(washcoat)의 산화알루미늄(alumina, Al_2O_3)과 호환이 된다. 한편, 금속판(metal foil)에 희토류(稀土類)금속(rare earth metal)이 존재하는 경우 담층(washcoat)의 부착(adhesion) 성능이 향상된다.

4. Emitec Metallic Substrates

Emitec GmbH 社에서 제조된 촉매담체(catalyst substrate)는 가장 성공적인 금속담체(metallic substrate)로 평가받고 있다. “S”자 형태의 담체(substrate)의 사진이 위의 Figure 3에 나와 있다.

아래의 Table 1은 이 담체(substrate)의 기술 데이터(technical data)를 나타낸다. 이 표에 있는 담체(substrate)에 사용된 얇은 판(foil)의 물성치는, 두께 0.05 mm, 밀도 7150 kg/m^3 , 비열(specific heat) $0.5 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$ 이다. 코팅된 담체(coated substrate)의 경우 코팅의 두께는 0.05 mm로 가정한다.

Table 1 Metallic Catalyst Substrates (Emitec)

Cell Density, cpsi	100	200	300	400	500
Matrix Density, kg/m^3	340	550	630	740	-
Matrix Specific Heat, $\text{J/K} \cdot \text{cm}^3$	0.17	0.28	0.32	0.37	-
Uncoated Substrate					
Hydraulic Diameter, mm	2.192	1.419	1.211	0.997	0.914
Open Area, %	96	94	93	92	91
Geometric Surface Area, m^2/ℓ	1.75	2.65	3.07	3.67	3.97
Coated Substrate					
Hydraulic Diameter, mm	2.35	1.60	1.34	1.08	0.998
Open Area, %	89	83	81	78	76
Geometric Surface Area, m^2/ℓ	1.52	2.07	2.41	2.89	3.05

참 고 문 헌

1. Brill, U., and Heubner, U., 1988, “Werkstoffe fuer Metalltraeger von Automobil Abgaskatalysatoren,” MTZ Motortechnische Zeitschrift, 49. Jahrgang, Heft 9/1988.
2. Chang, C. S., et al., 1996, “Aluminum Clad Ferritic Stainless Steel Foil for Metallic Catalytic Converter Substrate Applications,” SAE 960556.
3. Jha, S. C., and Forster, J. A., 1994, “Catalytic converters -- metal foil material for use therein, and a method of making the material,” U.S. Patent 5,366,139 (Texas Instruments).
4. Metreon, 1996, “A Catalyst for Change,” Product Brochure.