

## 분말야금법과 주조법으로 제조한 자동차 터보차저강의 고온산화

박 순 용 · 이 동 복<sup>†</sup>

성균관대학교 신소재공학부

(2015년 1월 20일 접수, 2015년 5월 1일 수정, 2015년 6월 26일 채택)

## High-temperature Oxidation of Turbocharger Steels Manufactured by Powder Metallurgy and Casting

Soon Yong Park, and Dong Bok Lee<sup>†</sup>

School of Advanced Materials Science &amp; Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received January 20, 2015; Revised May 01, 2015; Accepted June 26, 2015)

Turbocharger steels were manufactured by the powder metallurgical and casting method. They consisted primarily of a large amount of  $\gamma$ -Fe, a small amount of  $\alpha$ -Fe, and fine  $Nb_6C_5$  precipitates. The casting method was better than the powder metallurgical method, because a sound matrix with little oxides were obtained. When turbocharger steels were oxidized at 900 °C for 50 h,  $Mn_2VO_4$  and (Mn,Si)-oxides were formed along grain boundaries, while  $Mn_2O_3$  and  $CrMn_2O_4$  were formed intragranularly. Fe, Nb, and Ni were depleted in the oxide scale.

**Keywords :** turbocharger, oxidation, powder metallurgy, casting

## 1. 서 론

유럽연합(EU)에서는 자동차 배출가스 규제를 위하여 2014년부터 EURO-6 라는 제도가 도입되어<sup>1,2)</sup> 이 규제를 만족하기 위하여 자동차업계에서는 질소산화물을 저감시키면서 연비를 절감하기 위해 엔진크기를 줄이면서도 동일 성능을 내기 위한 제품개발이 진행되고 있다. 자동차 터보차저용 부품의 경우 Fe-20%Cr-10%Mn-6%Ni-1.5%Si-1%Nb-0.6%V-0.3%C-0.17%S을 기반으로 하는 새로운 조성의 오스테나이트계 강을 개발하고 있는데, 이 재종은 turbine-inlet에 적용되며, 최고 900 °C에서 사용되기 때문에 고온 내마모성과 내부식성이 우수하여야 된다<sup>3)</sup>. 이 재종이 적용된 부품을 사용하게 되면 기존의 EURO-4 대응 터보차저 카트리지와 비교하여 중량이 48 % 감소하여 배출가스와 연비 절감 등의 이점이 있다<sup>3,4)</sup>. EURO-6 대응 터보차저 카트리지 재종을<sup>3,4)</sup> 주조법으로 제조하면 공정이 비교적 단순한 장점이 있지만 형상이 복잡하면 여러 단계를 거쳐 절삭, 연마하기 때문에 가공비가 증가하는 단점이 있다. 그리고, 분

말야금법으로 제조할 경우는 용탕에서 목적 조성의 금속을 녹인 후 수분사법(water jet)을 이용하여 분말로 만든 후, 이 분말을 원료로 사용하여 원하는 형상의 부품으로 만들기 때문에 복잡한 형상도 바로 만들 수 있어 가공비가 절감되는 장점이 있지만, 원료분말을 만드는데 추가 비용이 발생하고, 의도치 않게 산소가 원료분말에 혼입되어 산화물이 다량 함유될 수 있다<sup>5)</sup>. 본 연구의 목적은 EURO-6 대응 터보차저 카트리지 재종을 주조법과 분말야금법으로 제조하였을 때 미세조직과 터보차저의 최고 사용온도인 900 °C에서의 고온산화 거동을 조사함이다<sup>6-8)</sup>.

## 2. 실험 재료 및 방법

Fe-20%Cr-10%Mn-6%Ni-1.5%Si-1%Nb-0.6%V-0.3%C-0.17%S (wt.%) 조성을 가진 터보차저 재종을 주조법과 분말야금법으로 제조하였다. 주조법의 경우 STS310강에 합금원소를 추가한 후 1 ton급 고주파유도로에서 약 1500 °C로 교반하여 잉곳을 제조한 후, 100 kg급 고주파유도로에서 원심주조법으로 제조하였다. 분말야금법의 경우 수분사법으로 제조된 2-10  $\mu$ m 크기의 상용의

<sup>†</sup> Corresponding author: dlee@skku.ac.kr

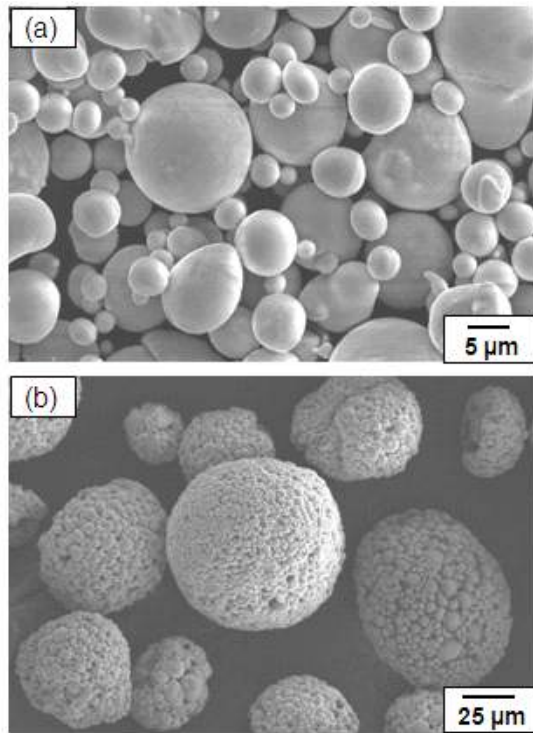


Fig. 1. SEM image. (a) commercially available starting powders, (b) agglomerated starting powders.

원료분말을 3 % PolyVinyl Alcohol (PVA) 수용액에 섞어서 20–100 μm 크기의 조대한 분말로 만든 후, 성형틀에서 600 MPa의 압력으로 성형한 후, 1300 °C의 Ar분위기에서 2시간 소결하였다. 제조된 터보차저 제품을 3×5×10mm<sup>3</sup> 크기로 절단하고, 표면을 SiC 연마지 #1000까지 연마하고, 아세톤과 알콜에 넣어 초음파 세척한 후, 열중량분석기를 이용하여 대기중에서 900 °C에서 최고 50시간동안 산화 실험하였다. 미세조직, 존재상, 산화막의 두께, 산화물 종류를 전계방출형 주사전자현미경 (FE-SEM), X선회절기 (XRD)를 이용하여 조사하였다. 미세조직 관찰시 (Picric acid 3g, HCl 5ml, 에탄올 100 ml)의 용액으로 에칭하였으며, X선시험시 X선은 Cu-Kα, 전압은 40 kV, 전류는 300 mA, 2θ는 20~80°, scan speed는 4°/분으로 하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 Fe-20%Cr-10%Mn-6%Ni-1.5%Si-1%Nb-0.6%V-0.3%C-0.17%S 조성의 상용 원료분말로서 2–10 μm 크기의 구형이다. 이 원료분말에 3 % PVA 수용액을 첨가하여 Fig. 1(b)와 같이 20–100 μm 크기의 분말로 성형한 후, 분말야금법으로 98 % 이상의 소결밀도를 가진 터보차저제품을 제조하였다.

분말야금법으로 제조된 터보차저제품을 X선회절분석한

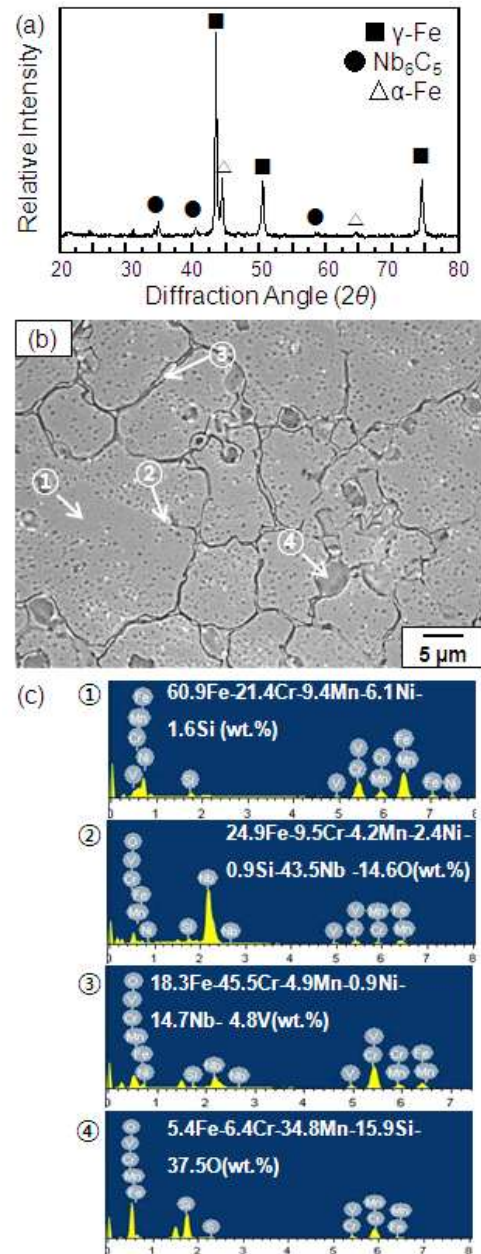
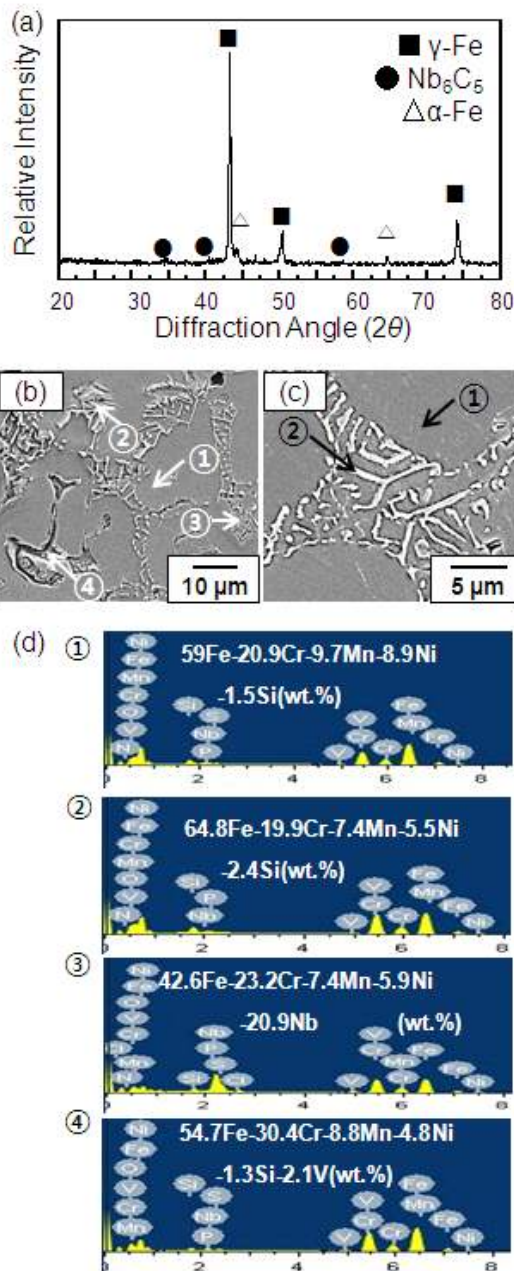


Fig. 2. Turbocharger manufactured by the powder metallurgical method using agglomerated starting powders. (a) XRD pattern, (b) etched SEM image, (c) EDS spectra of spot 1, 2, 3 and 4 shown in (b).

결과를 Fig. 2(a)에, 미세조직을 분석한 결과를 Fig. 2(b)와 (c)에 나타내었다. Fig. 2(a)에서 오스테나이트 안정화 원소인 Mn, Ni에 의해 γ-Fe상이 뚜렷이 검출되며, 철은 상온에서 α-Fe상이 안정하고, 오스테나이트를 불안정하게 하는 Cr도 제품내에 상당량 존재하므로 α-Fe상도 어느 정도 검출되고, 강력한 결정립미세화원소인 Nb는 탄소와 결합하여 Nb<sub>6</sub>C<sub>5</sub>로 소량 검출되었다. Fig. 2(b)는 피크릭산으로 에칭된 미세조직으로서, ①점은 모재의 결정립내를 표



**Fig. 3.** Turbocharger manufactured by casting metal lumps. (a) XRD pattern, (b) etched SEM image, (c) enlarged image of (b), (d) EDS spectra of spot 1, 2, 3 and 4 shown in (b)(c) EDS spectra of spot 1, 2, 3 and 4 shown in (b).

시한 것으로서, 모재 결정립은 다량의  $\gamma$ -Fe와 약간의  $\alpha$ -Fe상 등으로 구성되며, 조성은 Fig. 2(c)의 ①에 있는데 상용의 원료분말의 조성인 Fe-20%Cr-10%Mn-6%Ni-1.5%Si-1%Nb-0.6%V-0.3%C-0.17%S와 유사하지만 Nb, V 및 S는 이들의 양이 적거나 편석이 일어나지 않아서 EDS로는 검출되지 않았다. Fig. 2(b)의 ②점은 모재 전체에 산재해 있는 작은 밝은 점들과 대응되는데, Fig.

2(c)의 ②에 의하면 24.9%Fe-9.5%Cr-4.2%Mn-2.4%Ni-0.9%Si-43.5%Nb-14.6%O의 조성으로서 Nb가 가장 많은데, Fig. 2(a)와 SEM의 interaction volume을 고려해 보면 ②점은 Nb<sub>6</sub>C<sub>5</sub> 결정구조를 가지는 석출물 또는 산소가 혼입된 사실로부터 탄화물 주변에 복합산화물도 있는 것으로 사료된다. Fig. 2(b)에 표시한 ③점은 결정립계에 있는 밝고 얇은 띠인데, Fig. 2(c)의 ③에 의하면 다량의 Cr, Fe 및 Nb로 구성된 석출물이지만, 원료분말에서는 0.6% 존재하는 V가 4.8% 만큼 검출되어 V는 결정립계에 편석되는 경향이 있음을 알 수 있다. Fig. 2(b)의 ④점은 결정립계에 존재하는 수 μm 크기의 둥근 검은 점들과 대응되는데, 산소함량이 37.5%이므로 ④점은 산화물임을 알 수 있고, Nb가 없는 (Mn,Si)-계 산화물이다. 이상의 Fig. 2의 결과를 요약하면 다음과 같다. 분말야금법으로 제조된 터보차저제품의 모재 결정립은 다량의  $\gamma$ -Fe상과 소량의  $\alpha$ -Fe상으로 구성되고, 미세한 Nb<sub>6</sub>C<sub>5</sub> 석출물은 (Nb, Fe, Cr, Mn, Ni, Si, O)의 조성을 가지고 모재 내에 산재되어 있다. 또한, 그 양이 적어서 Fig. 2(a)에서는 검출되지 않았지만, SEM/EDS분석에 의하면 모재 결정립계에는 (Cr, Fe, Nb, Mn, V, Ni)-석출물과 (Mn, Si, Cr, Fe)-산화물이 약간 존재한다.

터보차저제품을 주조법으로 제조한 후, X선회절분석한 결과를 Fig. 3(a)에, 미세조직을 분석한 결과를 Fig. 3(b)와 (c)에 나타내었다. Fig. 3(a)의 X선회절패턴은 Fig. 2(a)와 유사하며, 모재는 다량의  $\gamma$ -Fe상, 소량의  $\alpha$ -Fe상 및 소량의 Nb<sub>6</sub>C<sub>5</sub>로 구성되어 있다. Fig. 3(b)에서 ①점은 모재상으로서  $\gamma$ -Fe상이고, Fig. 3(c)에서 ①점의 조성은 상용 원료분말의 조성인 Fe-20%Cr-10%Mn-6%Ni-1.5%Si-1%Nb-0.6%V-0.17%S와 유사하지만 Nb, V 및 S는 이들의 양이 적거나 편석되지 않아서 검출되지 않았다. 결정립계에는 그림 3(b)에서 ②점으로 표시한 pearlite조직이 관찰되며, 그림 3(d)의 ②에 의하면 조성은 64.8%Fe-19.9Cr-7.4%Mn-5.5%Ni-2.4%Si이다. 결정립계에 있는 또 다른 상은 Fig. 3(b)에 ③점으로 표시하였는데, 그림 3(c)의 ③에 의하면 조성은 42.6%Fe-23.2%Cr-7.4%Mn-5.9%Ni-20.9%Nb로서 원료분말의 조성과 비교하여 특히 Nb가 많이 편석되어 있으므로, 이들은 Nb<sub>6</sub>C<sub>5</sub>인 것으로 사료된다. 그림 2의 경우는 Nb가 모재내의 Nb<sub>6</sub>C<sub>5</sub> 석출물 (②점) 또는 결정립계에 있는 석출물 (③점)로 존재하였다. Fig. 3(c)의 ④의 조성은 54.7%Fe-30.4%Cr-8.8%Mn-4.8%Ni-1.3%Si-2.1%V인데, 주조법에서도 분말야금법과 마찬가지로 V는 결정립계에 강하게 편석됨을 알 수 있다. Fig. 2에서는 산화물 (④점)이 존재하였지만, Fig. 3에서는 어떠한 산화물도 검출되지 않아서 주조법이 분말야금법보다는 더 좋은 터보차저 제조법임을 알 수 있다.



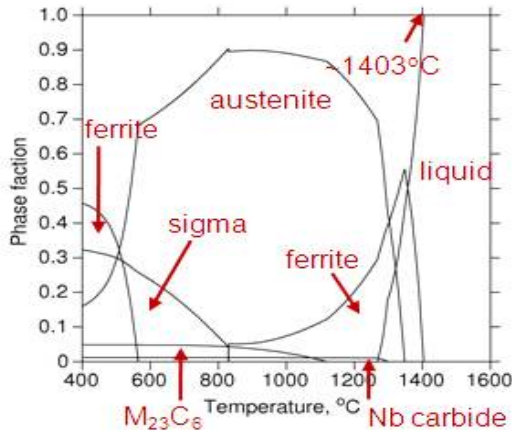


Fig. 4. Phase diagram of Fe-20Cr-10Mn-6Ni-1Nb-0.3C(wt.%) obtained by Thermo-calc.

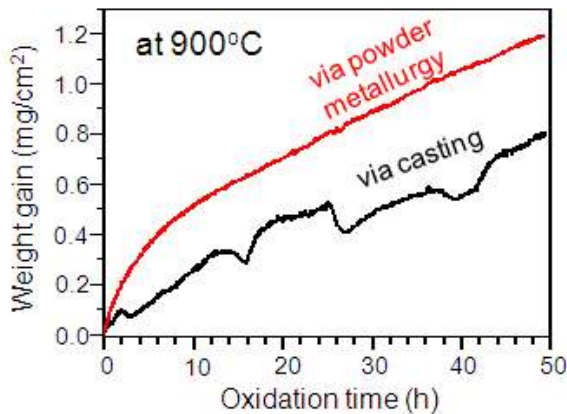


Fig. 5. Oxidation curves of turbocharger manufactured by the powder metallurgical method and the casting method.

Fig. 4는 Thermal-calc를 이용하여 Fe-20%Cr-10% Mn-6%Ni-1%Nb-0.3%C조성의 다원계 합금의 온도에 따른 존재상의 분율을 그린 것이다. Fig. 2(a)와 Fig. 3(a)의 XRD 분석결과와 유사하게,  $\gamma$ -Fe,  $\alpha$ -Fe상 및  $Nb_6C_5$  상이 존재할 수 있음을 알 수 있다. 그러나,  $M_{23}C_6$ 는 검출되지 않았는데, 이는 분말야금법에서 제품이 Ar가스 분위기에서 노냉되거나, 주조법에서 제품이 공냉될 때 좁은  $M_{23}C_6$  영역을 빠르게 지나가서 검출 안된 것으로 사료된다.

Fig. 5는 주조법과 분말야금법으로 제조한 제품을 열중량 분석기를 이용하여 900 °C에서 50 시간 동안 산화시켰을 때 시간에 따른 무게증가량을 나타낸 산화곡선이다. 분말야금법으로 제조한 시편은 포물선적 산화거동을 나타내어 산화반응은 확산에 의해 지배됨을 알 수 있고, 주조법으로 제조한 시편은 산화속도는 조금 느리지만 약 10시간 간격으로 산화막 박리가 일어나서 산화막이 어느 정도 두꺼워지면 산화막내에 응축되는 응력에 의해 산화막의 접착성이 저하됨을 알 수 있다.

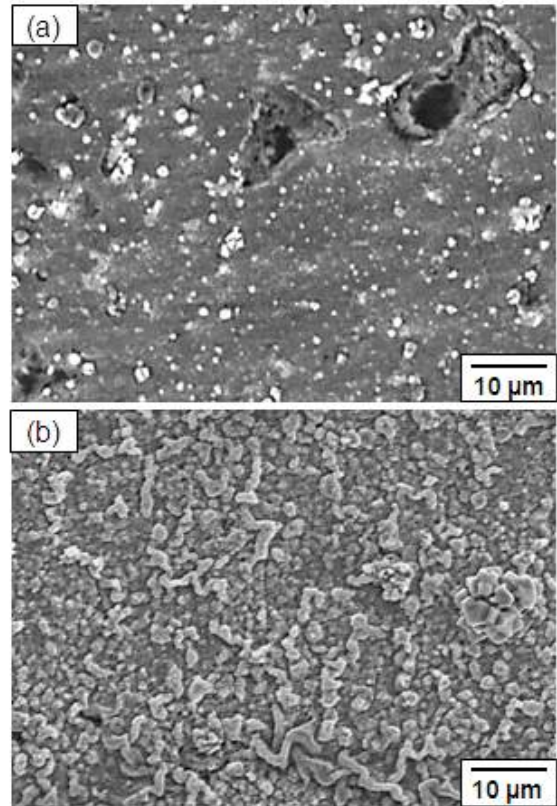
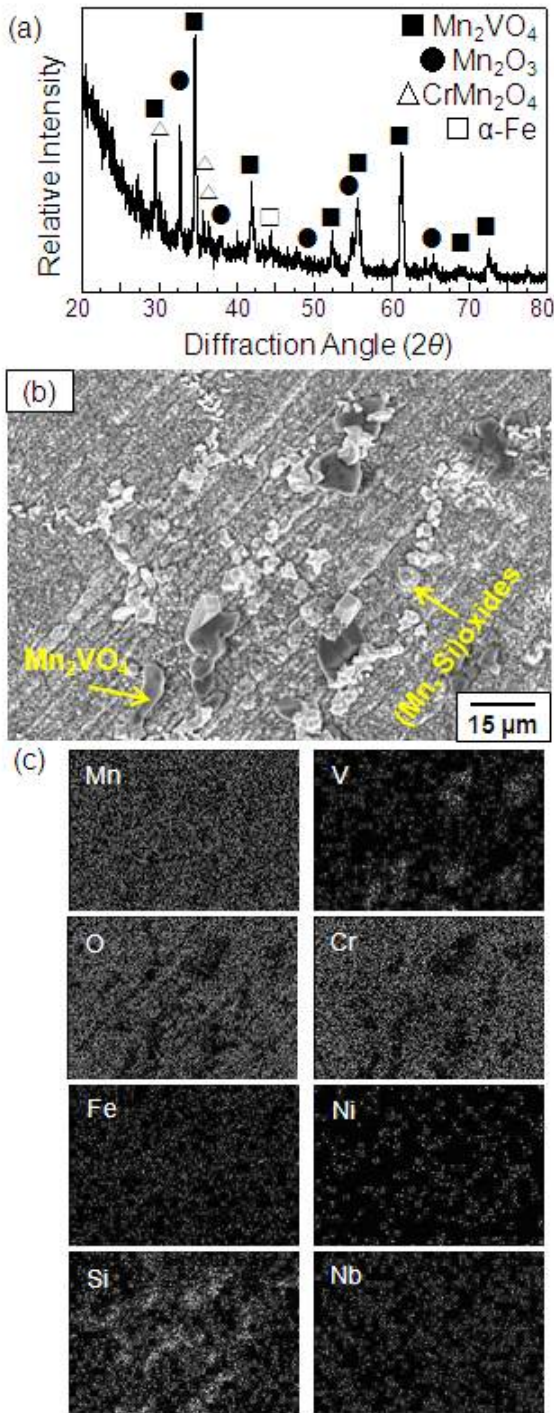


Fig. 6. SEM top view of turbocharger manufactured by the powder metallurgical method. Oxidation condition; 900 °C for (a) 1 min, and (b) 5 min.

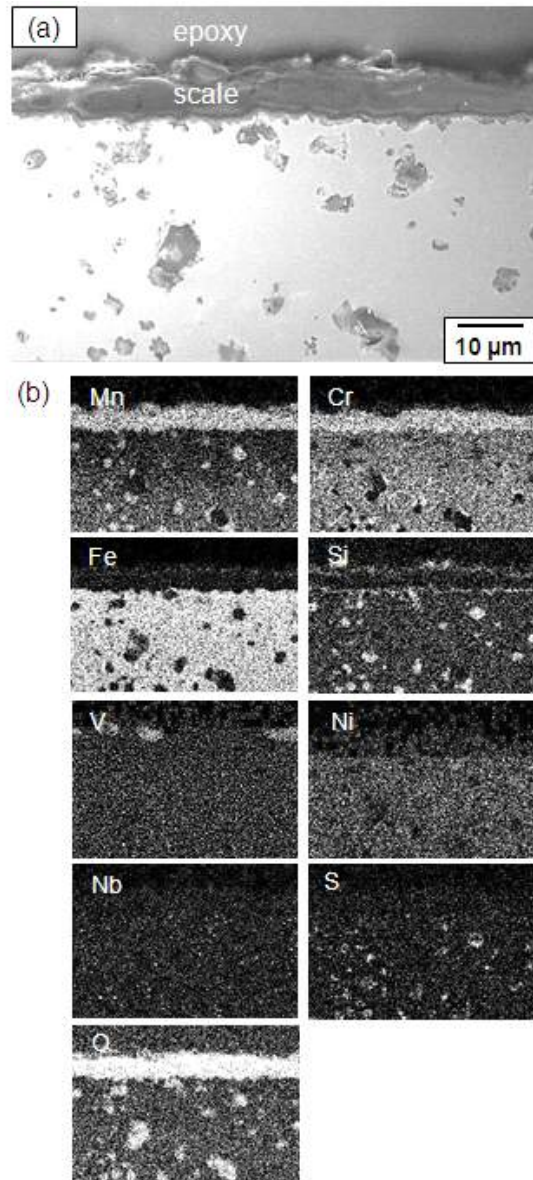
Fig. 6은 분말야금법으로 제조된 제품을 900 °C에서 산화시킨 후 산화막의 표면을 SEM/EDS분석한 결과이다. 초기산화단계인 Fig. 6(a)에서는 얇고 평활한 산화막표면이 국부적으로 박리되어 모재 기공이 보이며, 표면쪽에서 EDS로 성분을 분석하였을 때 원료분말과 유사한 조성인 57.6Fe-19.1Cr-10.4Mn-6.7Ni-1.6Si-4.6O (wt.%)의 관찰로부터산화막이 얇음을 알 수 있었다. 산화가 더 진행된 그림 6(b)에서는 단범위 확산경로인 모재의 결정립계를 따라 산화가 많이 일어났고, 산화물 입자는 성장하고 산화막의 표면은 거칠어졌다. 표면쪽에서 EDS로 성분분석하였을 때 조성은 44.6Fe-11.6Cr-21.4Mn-22.4O(wt.%) 이어서 시간이 경과하면 Cr보다 Mn이 더 쉽게 산화됨을 알 수 있는데, 이는 Cr보다 Mn이 산소친화력이 높기 때문이다.

Fig. 7은 Fig. 6에 나타낸 시편을 900 °C에서 50 시간 동안 산화시킨 후 산화막을 XRD/SEM/EDS 분석한 결과이다. 산화막이 두꺼워져서 Fig. 7(a)에서 모재회절패턴이 약하게 검출되며, 산화물의 양은  $Mn_2VO_4$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $CrMn_2O_4$  순으로 감소하였다. 한편, 표 1에 의하면<sup>7-9)</sup> 순수한 금속의 경우, 산소친화력은 Si, V, Nb, Mn, Cr, Fe, Ni의 순으로



**Fig. 7.** Turbocharger manufactured by the powder metallurgical method. (a) XRD pattern, (b) SEM top view, and (c) elemental maps. Oxidation condition; 900 °C for 50 h.

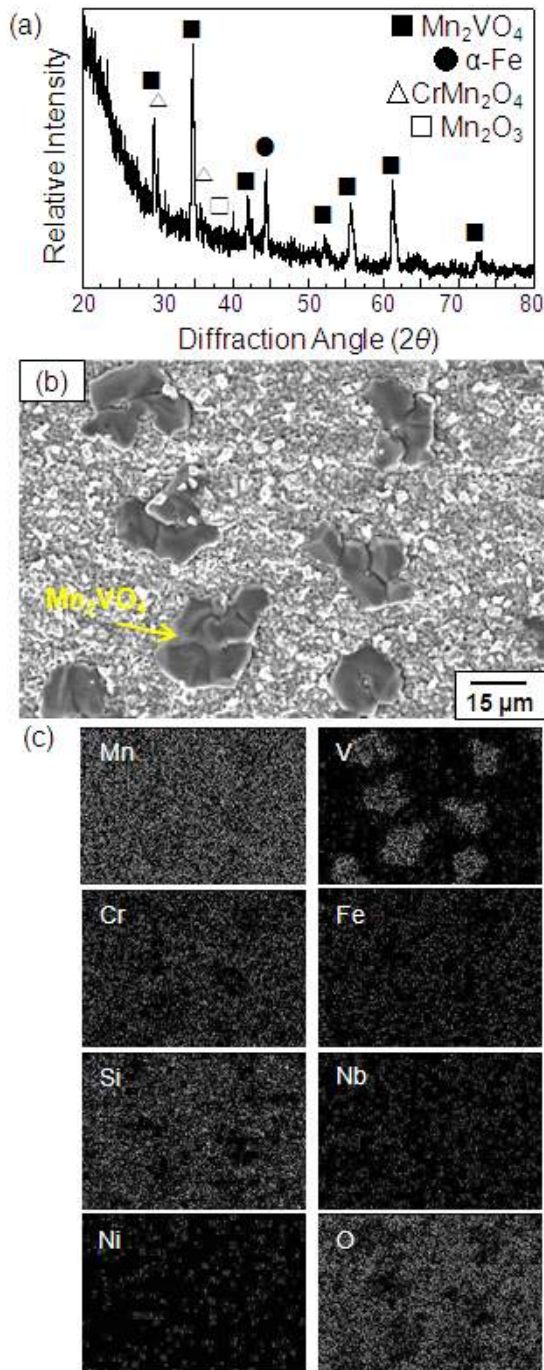
감소하고, 이들은 각각  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{VO} \rightarrow \text{V}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NbO} \rightarrow \text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ 로 산화된다. 그런데, 실제로 어느 원소가 어떤 산화물로 우선적으로 산화될 것인지는 모재내에서 각 원소



**Fig. 8.** Turbocharger manufactured by the powder metallurgical method. (a) SEM cross-sectional image, and (b) elemental maps. Oxidation condition; 900 °C for 50 h.

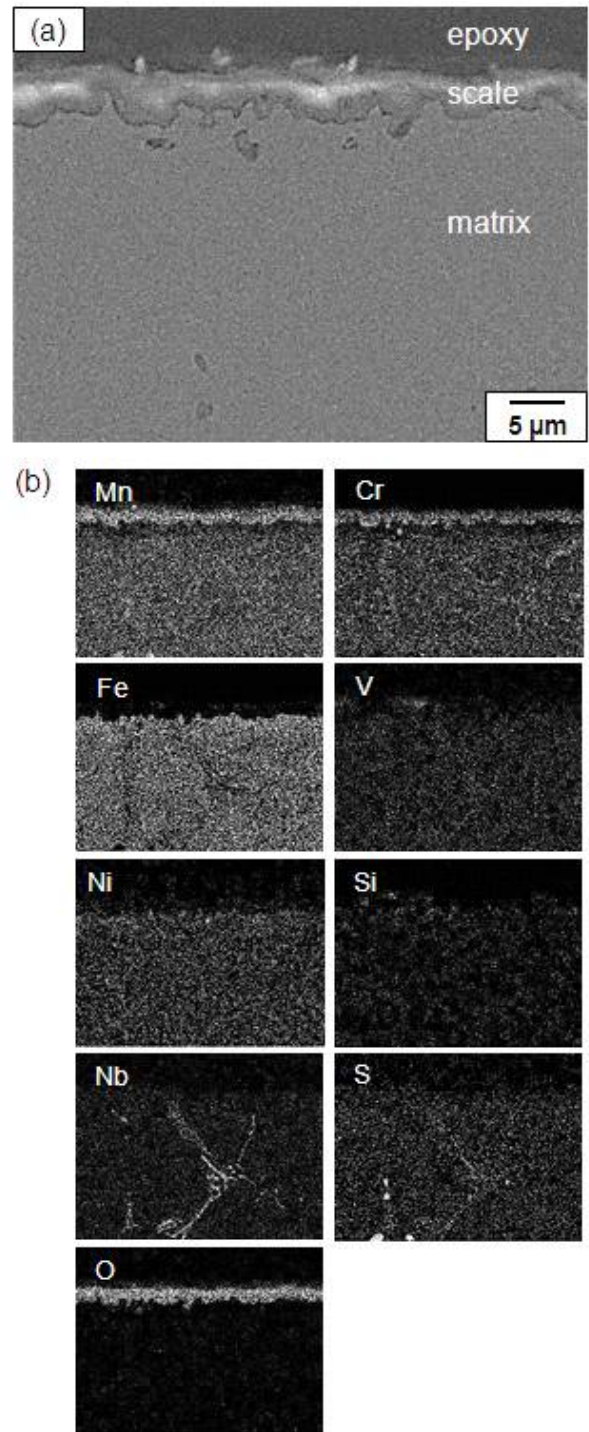
의 활동도, 확산속도 및 생성가능한 산화물의 생성자유에너지에 의해 결정된다. Fig. 7(a)에 의하면 열역학적으로 상대적으로 활성이고 모재내에 10 % 존재하는 Mn과 활성이고 모재내에서 0.6 % 존재하는 V가 우선적으로 산화되어  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$ 를 만들었고, 양은 많지만 비활성인 Cr은  $\text{CrMn}_2\text{O}_4$ 로 산화되었고, 가장 양이 많은 Fe, 양은 6 %이지만 비활성인 Ni 및 가장 활성이지만 양은 1.5 %인 Si의 산화물은 Fig. 7(a)에서 검출되지 않았다. 그림 7(b)에서는 시편 준비과정중 생긴 연마자국을 따라 산화물이 생성되어 있고, 단범위 확산경로인 모재의 결정립계를 따라 생성된 산화물





**Fig. 9.** Turbocharger manufactured by casting. (a) XRD pattern, (b) SEM top view, and (c) elemental maps. Oxidation condition; 900 °C for 50 h.

은 조대하다. Fig. 7(a)와 (c)로 부터 Fig. 7(b)의 결정립계에는 Mn<sub>2</sub>VO<sub>4</sub> 산화물 입자가 있음을 알 수 있는데, 이들 입자의 위치는 Fig. 2(b)에 표시한 ③점의 위치와 상응한다. 나머지 결정립계에는 (Mn,Si)-산화물 입자들이 존재하여 열역학적으로 가장 활성인 Si가 Fig. 7(a)에서는 검출



**Fig. 10.** Turbocharger manufactured by casting. (a) SEM cross-sectional image, and (b) elemental maps. Oxidation condition; 900 °C for 50 h.

되지 않았지만 비교적 쉽게 산화됨을 알 수 있다. Fig. 7(b)의 결정립계에 생성된 Mn<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>, (Mn,Si)-산화물은 구성 원소인 Mn, V, Si 이온의 외방확산에 의해 생성되었다. Fig.

7(c)에서 결정립내에는  $Mn_2O_3$ ,  $CrMn_2O_4$ 가 주로 존재하며, Fe, Nb, Ni의 산화경향은 약함을 알 수 있다.

Fig. 7에 나타난 시편의 횡단면을 SEM/EDS로 분석한 결과를 그림 8에 나타내었다. 그림 8(a)에서 산화막의 두께는  $13 \mu m$  정도이고, Fig. 8(b)에 의하면 산화막의 주성분은 Mn, Cr인데, Fig. 7(a)에 의하면 이들은  $Mn_2O_3$ ,  $CrMn_2O_4$ 이다. Fig. 7(a)에서 검출된  $Mn_2VO_4$ 는 Fig. 8(b)에 의하면 산화막의 외부에 띄엄띄엄 군락으로 존재하는데, Fig. 7(b)에서는  $Mn_2VO_4$ 의 외부형상을, Fig. 7(c)에서는  $Mn_2VO_4$ 의 외부분포상황을 알 수 있다. Fig.7(c)에서 설명한 결정립계에는 존재하는 (Mn, Si)-산화물 입자는 Fig. 8(b)에서는 산화막의 외부와 산화막/모재계면에 소량 존재한다. Fig. 7(c)에서 설명한 바와 같이 Fig. 8(b)에서도 Fe, Nb, Ni는 산화막내에는 결핍되어 있다. Fig. 8(b)에서 황은 산화막내에 약간 고용되어 있는데, 황은 산화막의 접착력을 크게 저하시키는 원소이어서<sup>12)</sup> Fig. 6(a)에서 관찰된  $900^\circ C$ 에서 1분 동안 산화시켰을 때 발생한 산화막 박리를 야기한 것으로 사료된다. Fig. 8(a)에서 모재내에 산재해 있는 둥근 검은 반점들은 Fig. 8(b)에 의하면 주로 (Mn,Si)-잉여 산화물이고, Fig. 2(b)에 표시한 ④점과 대응되며, 구체적인 조성은 그림 2(c)의 ④에 보인 바와 같이 (Mn,Si,Cr,Fe)-산화물이다. Fig. 8(a)에서 모재내에 산재해 있는 나머지 검은 반점들은 Fig. 8(b)에 의하면 황화물이다.

Fig. 9는 주조법으로 제조된 제품을  $900^\circ C$ 에서 50 시간 동안 산화시킨 후 산화막을 XRD/SEM/EDS 분석한 결과이

다. Fig. 9(a)의 XRD회절패턴에서는 Fig. 7(a)와 유사하게  $Mn_2VO_4$ ,  $CrMn_2O_4$ ,  $Mn_2O_3$  산화물이 검출되었기 때문에 제품제조방법이 다르더라도 조성이 동일하면 동일한 산화물이 생성됨을 알 수 있다. Fig. 7(a)와 비교하여 Fig. 9(a)에서는 모재상으로서  $\alpha-Fe$ 상이 뚜렷이 관찰되었는데, 이는 Fig. 5에 보인 바와 같이 분말야금법보다 주조법으로 제조한 제품에서 산화막 박리가 더 많이 일어나고 무게증가량도 작기 때문이다. 원래, 모재에는 Fig. 2(a), 3(a)에 보인 바와 같이 다량의  $\gamma-Fe$ 상, 소량의  $\alpha-Fe$ 상이 있었는데, Mn-잉여 산화물을 만들기 위해 모재내에서 오스테나이트 안정화원소인 Mn이 다량 소모되었기 때문에 Fig. 7(a), 9(a)에서  $\alpha-Fe$ 상과 달리  $\gamma-Fe$ 상은 관찰되지 않았다. 그림 9(b)와 (c)에서는 조대한 검은색  $Mn_2VO_4$  입자로 구성된 다량의 산화물 군락과 주변의 상대적으로 미세하고 평활한  $Mn_2O_3$ ,  $CrMn_2O_4$  산화물 입자가 인식되며, Fig. 7, 8, 9(a)의 결과와 같이 Fe, Nb, Ni의 산화경향은 Fig. 9(c)에 보인 바와 같이 약하였고, Fig. 7(b)에 보였던 (Mn, Si)-산화물은 Fig. 9(a)에서는 검출되지 않았지만 Fig. 7(c)와 유사하게 Fig. 9(c)에서는 산화막의 주성분인 Mn과 함께 열역학적으로 가장 활성인 Si가 산화막 표면과 산화막/모재 계면에 약간 존재한다.

Fig. 9에 나타난 시편의 횡단면을 SEM/EDS로 분석한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10(a)에서 모재는 산화물이 없는 비교적 건전한 조직을 가지며, 산화막은  $7 \mu m$  정도 두께이다. Fig. 10(b)에 의하면 산화막의 주성분은

**Table 1. Standard free energy change of the given reaction at  $900^\circ C$ <sup>7)</sup> and Pilling-Bedworth ratio<sup>8,9)</sup>**

reaction	$\Delta G^\circ(kJ/mol \text{ of } O_2)$	P-B ratio (%)
$2 Fe(s)+O_2 \rightarrow 2 FeO(s)$	-392.2	1.68 <sup>8)</sup>
$3/2 Fe(s)+O_2 \rightarrow 1/2 Fe_3O_4(s)$	-370.2	2.10 <sup>8)</sup>
$4/3 Fe(s)+O_2 \rightarrow 2/3 Fe_2O_3(s)$	-345.2	2.14 <sup>8)</sup>
$4/3 Cr(s)+O_2 \rightarrow 2/3 Cr_2O_3(s)$	-555.2	2.07 <sup>8)</sup>
$2 Mn(s)+O_2 \rightarrow 2 MnO(s)$	-597.9	1.75 <sup>9)</sup>
$4/3 Mn(s)+O_2 \rightarrow 2/3 Mn_2O_3(s)$	-438.2	2.10 <sup>9)</sup>
$Mn(s)+O_2 \rightarrow MnO_2(s)$	-	2.27 <sup>9)</sup>
$2 Ni(s)+O_2 \rightarrow 2 NiO(s)$	-268.9	1.65 <sup>9)</sup>
$Si(s)+O_2 \rightarrow SiO_2(s)$	-700.3	2.13 <sup>9)</sup>
$2 Nb(s)+O_2 \rightarrow 2 NbO(s)$	-627.2	1.38 <sup>9)</sup>
$4/5 Nb(s)+O_2 \rightarrow 2/5 Nb_2O_5$	-556.0	2.68 <sup>8)</sup>
$2 V(s)+O_2 \rightarrow 2 VO(s)$	-659.9	1.37 <sup>9)</sup>
$4/3 V(s)+O_2 \rightarrow 2/3 V_2O_3(s)$	-613.6	1.81 <sup>9)</sup>
$4/5 V(s)+O_2 \rightarrow 2/5 V_2O_5$	-427.9	3.19 <sup>8)</sup>

Mn, Cr이고, Fig. 9(a)에서도 이들은  $Mn_2O_3$ ,  $CrMn_2O_4$ 로 존재하였다. 유사한 현상은 Fig. 8(b)에서도 관찰되었다. Fig. 9(a)에서 검출된  $Mn_2VO_4$ 는 Fig. 10(b)에 의하면 산화막의 외부에 띄엄띄엄 군락으로 존재하는데, Fig. 9(b)에서는  $Mn_2VO_4$ 의 외부 형상을, Fig. 9(c)에서는  $Mn_2VO_4$ 의 분포상황을 알 수 있었다. 이와 같이 V-잉여 산화물이 산화막의 외부 표면에 검출되는 이유는 V은 휘발성 산화물인 VO,  $VO_2$ 를 만들기 때문으로 사료된다. Fig. 8(b)와 유사하게, Fig. 10(b)에서도 Si은 산화막의 외표면에 미량 존재하고, Fe, Nb, Ni는 산화막내에 결핍되어 있다. 한편, 황은 산화막의 접착력을 크게 저하시키는 원소이어서 산화막 박리를 촉진시킬 수 있음을 Fig. 8(b)에서 설명하였는데, 산화막 박리의 또 다른 원인은 Table. 1에 나타낸 바와 같이 Mn이  $MnO \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow MnO_2$ 로 될 때 175-227 %의 부피팽창, Cr이  $Cr_2O_3$ 로 될 때 207 %의 부피팽창, V이  $VO \rightarrow V_2O_3 \rightarrow V_2O_5$ 로 될 때 137-319 %의 부피팽창이 일어나서 산화과정 중 과도한 응력이 발생하게 되기 때문이다.

#### 4. 결 론

주조법과 분말야금법을 이용하여 제작된 자동차 터보차저용 부품은 다량의  $\gamma$ -Fe상, 소량의  $\alpha$ -Fe상 및 미세한  $Nb_6C_5$  석출물로 주로 구성되며, 산화물이 있는 분말야금법 시편과 달리 주조법 시편은 건전한 모재조직을 가졌다. 사용최고온도인 900 °C에서 50시간 산화시켰을 때 분말야금법보다 주조법으로 제조한 시편이 느리게 산화되지만 산화막의 박리는 더 많이 일어났다. 두 종류 시편 모두에서 결정립계에는  $Mn_2VO_4$ , (Mn,Si)-산화물이 생성되며, 결정립내에는  $Mn_2O_3$ ,  $CrMn_2O_4$ 가 주로 존재하며, Fe, Nb, Ni은 산

화막내에 결핍되어 있었다.

#### 후 기

본 연구는 2013년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제(에너지인력양성사업 No. 20134030200360)입니다.

#### References

1. J. Cooper, P. Philips, *Platin. Met. Rev.*, **57**, 157 (2013).
2. J. S. Chang, G. T. Kalghati, A. Amer, P. Adomeit, H. Rohs, B. Heuser, *SAE Int. J. Engines*, **6**, 101 (2013).
3. M. Jung, Borg-Warner Turbo Systems, Material Specification No. 33029-1 (2010).
4. K. Osako, Y. Jinnai, A. Samata, H. Suzuki, S. Ibaraki, N. Hayashi, *Mitsubishi Heavy Industries Report*, **43**, 31 (2006).
5. M. C. Baran and K. S. Narasimhan, SAE Tech. Paper, 2002-01-0670 (2002).
6. S. K. Kang, P. S. Park and J. S. Cho, *Corros. Sci. Tech.*, **2**, 1 (1973).
7. Y. Zhang, J. Y. Liu and C. J. Wu, *Corros. Sci. Tech.*, **9**, 98 (2010).
8. I. R. Sohn, J. C. Park and J. S. Kim, *Corros. Sci. Tech.*, **9**, 259 (2010).
9. I. Barin, F. Sauer, E. Schultze-Rhonhof, and W. Sheng, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, Weinheim, Germany (1989).
10. A. S. Khanna, *Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion*, p. 204, ASM International, USA (2002).
11. E. McCafferty, *Introduction to Corrosion Science*, p. 236, Springer, NY (2010).
12. N. Birks, G. H. Meier and F. S. Pettit, *Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals*, 2<sup>nd</sup> ed., Cambridge University Press, England (2006).