

## 자동차용 페라이트계 스테인리스강의 고온인장성질에 미치는 합금원소의 영향

### Effect of Alloying Element on the High Temperature Tensile Property of Ferritic Stainless Steel for Automotive Exhaust System

송전영 · 이인섭 · 안용식

J. Y. Song, I. S. Lee and Y. S. Ahn

(접수일 : 2009년 11월 20일, 수정일 : 2010년 2월 3일, 채택확정 : 2010년 2월 5일)

**Key Words** : Ferritic Stainless Steel(페라이트계 스테인리스강), High Temperature Tensile Strength(고온인장강도), Alloying Element(합금원소), Precipitates(석출물)

**Abstract** : Ferritic stainless steel is currently increasingly used for automotive exhaust material. The material for exhaust manifold is used in the temperature range of 500~850°C. Therefore, high temperature characteristic is an important one that affects its life span. It has been investigated the effect of alloying elements of Cr, Mo, Nb, Ti in the ferritic stainless steel for exhaust manifold on the high temperature tensile strength. There was a few difference in the tensile strength at 600°C with the exception of low Cr steel, but the steels containing higher Cr, Mo or Nb elements showed significantly higher tensile strength at the temperature of 800°C. The precipitates of the specimens after heat treating at the test temperature were electrolytic extracted, and quantitatively analysed using by SEM-EDS and TEM. The alloying elements of Cr and Mo increased the tensile strength as a solid solution strengthener, and on the other hand Nb element enhanced the strength by forming the fine intermetallic compounds such as NbC or Fe<sub>2</sub>Nb.

#### 1. 서 론

최근 자동차 산업의 발달과 동시에 자동차용 배기 매니폴드는 최근 배기가스 규제에 의한 경량화의 필요성이 대두됨과 동시에 엔진의 고성능, 고출력 화에 따라 사용 환경이 점차 가혹해져 가고 있으며 이에 따른 새로운 소재의 개발이 필요하게 되었다. 배기 매니폴드는 특히 엔진의 가동/정지에 따른 잦은 온도변화에 기인하는 체적팽창/수축에 의하여 높은 굽힘 응력을 받게 되고 이로 인한 조기파손현상이 종종 발견되므로 탁월한 고온내식성 및 고온강도가 요구된다. 일반적으로 자동차용 배기계 소재로서 과거에는 고Si 구상흑연주철 또는 주강이 많이 사용되어 왔으나 주철과 주강은 내열성이 불

충분하고 경량화가 곤란하다는 단점을 지니고 있었다. 하지만 스테인리스강은 연비 및 내구성 향상을 위한 경량화와 내열성이 우수하다는 장점을 지니고 있다. 스테인리스강 배기 매니폴드는 주철 재에 비해 약 40%경량화가 가능하며, 열용량이 작기 때문에 촉매에 의한 온도상승이 개선되어 엔진시동 후 배타가스 배출량을 약15% 감소할 수 있다. 또한 계속된 기술 개발로 인한 시스템의 고효율이 요구됨에 따라 많은 구조물의 사용온도가 증가하게 되었다. 따라서 낮은 온도에서 발생하지 않았던 파손이 생겨나게 되었고, 현재에는 신뢰성에 관한 연구가 대두되고 있다. 오스테나이트계 스테인리스강은 우수한 내식성 및 가공성, 고온강도를 가지고 있으나, 페라이트계 스테인리스강에 비해 열팽창계수가 높고, 고가이므로 경제적이지 못하다는 평가를 받고 있다<sup>1,2)</sup>. 초기에는 11Cr을 함유한 type 409L 강이 많이 사용되어 왔으나 최근 엔진 온도의 증가에 따라 고온강도가 더욱 우수한 강종이 요구되어지고 있다.

안용식(교신저자) : 부경대학교 신소재공학부  
E-mail : ysahn@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6361  
송전영 : 부경대학교 신소재공학부  
이인섭 : 동의대학교 신소재공학과

Fig. 1 과 Table 1에서는 배기계에서 cylinder head gasket부터 tail pipe 까지 스테인리스강이 사용되는 부품과 사용온도를 나타내고 있다<sup>3)</sup>.

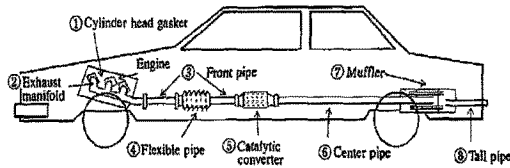


Fig. 1 Component parts of an automobile exhaust system

Table 1 Service temperatures of exhaust system parts

No	Parts	Service temp. (°C)
1	Cylinder head gasket	100
2	Exhaust manifold	900~800
3	Front pipe	800~600
4	Flexible pipe	
5	Converter shell	600~400
6	Center pipe	
7	Muffler	400~200
8	Tail pipe	

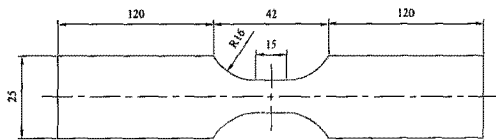


Fig. 2 Geometry of tensile test specimen

본 연구에서는 배기계 소재에 적합한 페라이트계 스테인리스강에서 Cr, Mo, Nb, Ti 등의 합금원소가 고온강도에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 각 합금원소가 고온에서 미치는 영향을 분석하기 위하여 전해추출분리법을 사용하여 고온에서 발생하는 석출물을 분리하여 SEM, TEM을 이용하여 조사하였으며 이것을 고온강도의 시험결과와 비교하였다.

Table 2 Chemical composition of used ferritic stainless steels

	C	Mn	Cr	Mo	Cu	Ti	Nb	N	C+N	(2Ti+Nb) /(C+N)
14Cr	90	0.197	14.05	0.01	0.485	0.156	0.331	60	150	43
18Cr5Nb	116	0.277	17.96	0.0	0.038	0.196	0.483	65	181	48
18Cr3Nb2Mo	57	0.247	18.65	1.94	0.057	0.018	0.343	71	128	30
18Cr5Nb2Mo	76	0.884	18.24	1.78	0.054	0.125	0.463	62	138	52

## 2. 실험 방법

본 연구에 사용된 소재는 두께 2mm의 페라이트계 스테인리스강종이며 Table 2에 성분을 나타내었다. 고온인장 시험은 600°C 및 800°C에서 각각 수행하였으며 시험편의 자세한 도면은 Fig. 2에 나타내었다. 인장시험은 MTS 810 시험기에서 1차 및 2차 변형속도를 각각 0.0033 (mm/mm)/min, 0.083 (mm/mm)/min로 시험하였다. 고온인장시험 시 인장하중을 가하기 전 시험온도에서 안정화를 위하여 1시간 정도 유지하였다. 이와 같이 안정화되는 동안 금속조직 내부에는 석출현상이 발생할 수 있으며, 또한 구조물로 사용 시 장시간 고온에서 노출될 수 있으므로 이와 같이 고온에서 노출되는 동안의 조직변화를 관찰하기 위하여 600°C 및 800°C에서 200시간까지 공기 중에서 열처리한 후 열처리 전 및 1시간, 20시간 및 200시간 후의 조직을 광학현미경으로 관찰하였다.

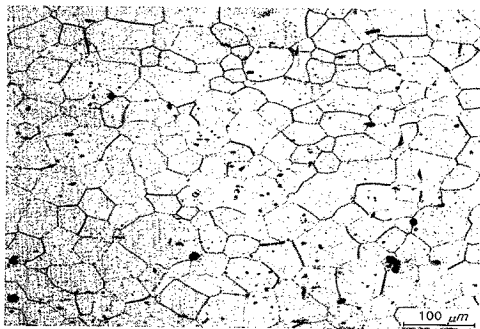
초기상태 및 열처리된 시편들은 전해추출분리법(Electrolytic extraction method)으로 석출물들을 분리하여 정량분석 하였고, XRD 및 TEM을 이용하여 석출물 잔사의 상을 분석하였다. 석출물들의 형상 및 크기는 carbon replica를 제작하여 SEM-EDS 및 TEM을 이용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

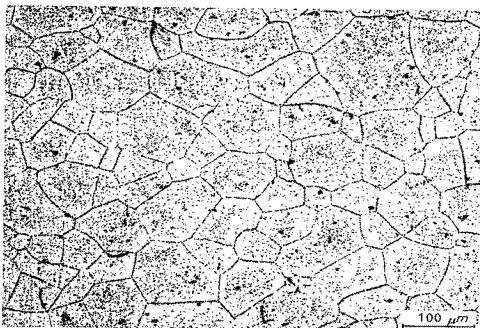
### 3.1 조직 관찰

시험소재는 열간압연 후 완전 어닐링 상태이며, 시험 전의 각 소재의 결정립도는 14Cr 강이 94μm로, 가장 크게 측정되었으며, 14Cr강을 제외하고는 그 크기가 41~58μm로서 큰 차이를 나타내지는 않았다. 전체 시험시간 동안 조직변화를 관찰하기 위해서 800°C, 200시간 동안 열처리 후 조직 변화를 관찰하였으나 Fig. 3에서 나타내는 바와 같이 결정립의 크기는 큰 차이를 나타내지 않았다. Fig. 4는 800°C에서 200시간까지 열처리한 각 합금의 결정립크기를

측정한 결과로서, 초기 20시간까지 전체 강종에서 결정립의 크기가 약간 감소하는 경향을 나타내고 있는데 이것은 열간압연 후 열처리한 as-received 소재들의 조직에서 아직 재결정이 완전히 이루어지지 않아 가공조직 중의 아결정립계 등이 남아 있어서 초기 결정립계 조사에서는 광학현미경으로 관찰될 수 없었던 부분들이 20시간 열처리 후 나타났기 때문이라고 생각한다. 또한 14Cr 강종의 결정립 크기가 가장 큰데 이것은 14Cr 강은 페라이트계 스테인리스강의 주 합금원소인 Cr 첨가량이 14 wt.% [Table 1]로서 다른 강종의  $\approx 18$  wt.% 보다 상대적으로 작기 때문에 어닐링 동안에 재결정 및 결정립 성장이 타 합금에 비해 빠르게 진행되었기 때문으로 생각된다. 한편 20시간 경과한 후 200시간까지의 열처리조직에서는 결정립성장이 거의 나타나지 않으며, 200시간이 경과한 후에는 14Cr강과 18Cr5Nb 강종에서 약간의 결정립성장만이 이루어졌음을 알 수 있었고, 이외 18Cr3Nb2Mo, 18Cr5Nb2Mo 강들은 결정립크기의 변화가 200시간까지 거의 나타나지 않고 있다.



(a) as-received



(b) heat treatment at 800°C

Fig. 3 Optical micrographs of 18Cr3Nb2Mo steel

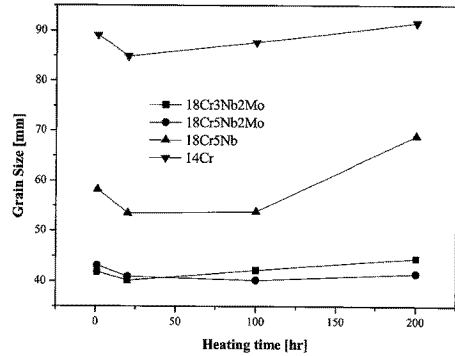
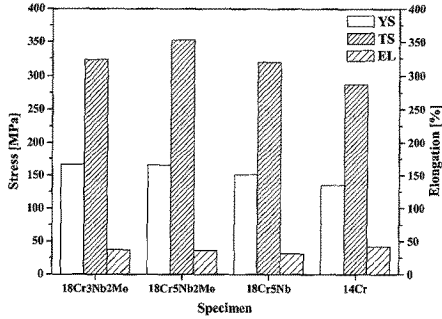


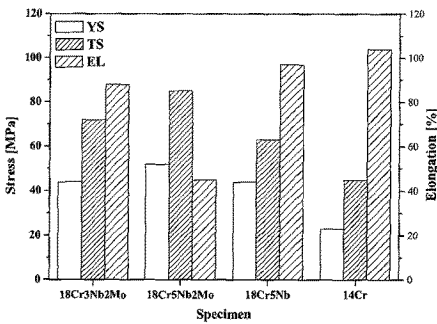
Fig. 4 The variation of grain size according to the time of heat treatment at 800°C

### 3.2 고온인장시험

Fig. 5는 고온 인장 시험의 결과를 나타낸 것이다. 600°C 인장시험의 경우(Fig.5(a)) 14Cr강을 제외하면 각 강종의 인장, 항복, 연신율의 큰 차이를 보이지 않는다. 14Cr강의 경우 다른 강종에 비해 낮은 항복 및 인장강도와 높은 연신율을 나타내고 있다. 이것은 14Cr강이 다른 강종에 비해 Cr 함량이 상대적으로 적기 때문인 것으로 생각되는데, Cr은 고온에서도 안정한 강력한 고용강화원소로서 작용하기 때문이다. 800°C의 인장시험 결과에서도(Fig.5(b)) 600°C와 같이 14Cr강은 가장 낮은 강도 및 높은 연신율을 나타내고 있는데, 다른 강종의 경우 800°C에서는 18Cr5Nb2Mo강의 강도가 가장 높게 나왔으며 다음으로 18Cr3Nb2Mo, 18Cr5Nb의 순서로 강도가 높게 나타났다. 연신율의 경우 600°C에서는 4강종 모두 큰 차이를 보이지 않았으나, 800°C에서는 14Cr강이 가장 높게, 18Cr5Nb2Mo강이 가장 낮게 나타났다. 이러한 결과는 앞의 미세조직 관찰에서도 언급한 바와 같이 합금원소의 영향으로 생각되며, 14Cr강은 상대적으로 낮은 Cr 함량 때문에 as-received 상태에서 다른 합금보다 결정립이 조대하고 이러한 결과가 Cr의 고용강화효과와 함께 작용하여 600°C, 800°C 온도에서 항복, 인장강도가 가장 낮았다고 생각된다. 한편 석출강화원소인 Nb가 많이 첨가된 18Cr5Nb강의 경우 Nb 첨가량이 상대적으로 적은 18Cr3Nb2Mo강보다 800°C에서의 고온 강도가 낮게 나타났는데, 이 2강종은 고온에서의 결정립크기가 유사하였기 때문에 결정립 크기의 영향은 무시할 수 있다고 생각되며 따라서 석출강화원소인 Nb 보다 고용강화원소인 Mo의 첨가가 고온강도를 상승시키는데 더 큰 역할을 하였기 때문이라고 판단된다.

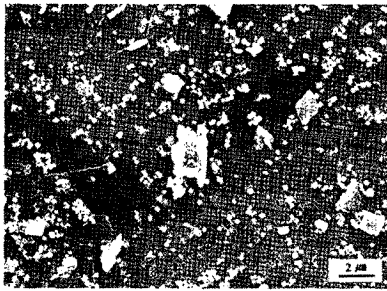


(a) 600°C



(b) 800°C

Fig. 5 The tensile properties of specimens at the temperatures of (a)600°C, and (b)800°C



(a) as-received



(b) after heat treatment at 800°C, for 200 hrs.

Fig. 6 SEM photographs of electrolytic extraction residue of type 18Cr5Nb2Mo stainless steel

Iguchi<sup>4)</sup>는 이미 Nb, Mo 및 W은 950°C에서 19Cr 스테인리스강의 항복강도를 상승시킨다고 하였다. 그러나 그의 연구에서도 이러한 합금원소들이 어떤 역할을 하여 고온강도를 상승시키는가에 대한 언급이 없었다. 종래의 다른 연구<sup>5-7)</sup>에 의하면 Nb 원소가 페라이트계 스테인리스강의 고온강도를 상승시킨다는 보고들이 발표되었으며 이는 본 연구의 결과와도 잘 일치한다.

### 3.3 석출물 분석

Fig. 6은 전해추출분리에 의해 나온 석출잔사들을 SEM 관찰한 사진이다. 모든 강종의 as-received 상태(Fig. 6(a))에서는 소량의 석출물들만 관찰되었으며 대부분의 석출물들은 주로 구형 또는 입상으로 나타났다. 한편 열처리 후에는 막대상 및 판상의 석출물들이 다양하게 골고루 관찰되며, 800°C에서 유지시간이 길어질수록 성장하여 그 크기가 커지고 있음을 알 수 있었다. 이러한 양상은 600°C에서 열처리한 강종의 경우에도 같았으며 600°C 열처리한 강종의 경우 그 크기가 800°C 열처리 후보다 약간 미세하게 나타났다. 또한 14Cr강은 200hr 열처리 후에도 판상의 석출물들은 거의 나타나지 않고 침상의 석출물들만 관찰되고 있었다.

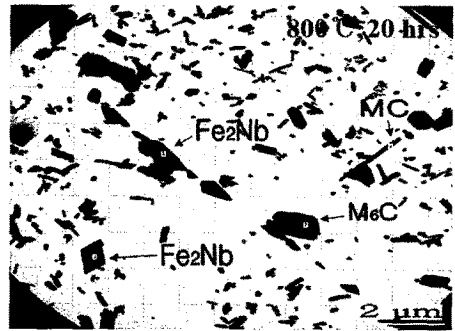


Fig. 7 TEM photographs of various precipitates in 18Cr5Nb2Mo steel heat treated at 800°C, for 200 hrs.

Fig. 7은 18Cr5Nb2Mo강에서 추출된 각 석출물들의 carbon replica를 이용하여 TEM-EDX 분석한 사진이다. 그림에서 입상 또는 구상의 석출물들은 MC 형태의 NbC 또는 M<sub>6</sub>C 형태의 탄화물로 밝혀졌으며 침상 또는 막대상의 석출물들은 대부분 Laves 상 형태의 Fe<sub>2</sub>Nb상으로 판명되었다.

As-received상태의 18Cr5Nb2Mo강에서는 구형의 미세한 (Ti,Nb)C 와 Nb 탄화물들이 주로 관찰되었

으나, 그림에서 나타내는 바와 같이 800°C, 200hr 열처리 후에는 다양한 형상의 석출물들이다. 조대한 판상의 석출물은 Fe<sub>2</sub>Nb 형태의 Laves phase이며 미세한 입자들은 MC 또는 M<sub>3</sub>(C,N) 형태의 탄질화물로 분석되었다. TEM 관찰결과 판상의 M<sub>6</sub>C (Fe<sub>3</sub>Nb<sub>3</sub>C)는 주로 결정립계에서, Nb(C,N)과 Fe<sub>2</sub>Nb는 결정립계 및 입내를 구분하지 않고 석출되어 있음을 알 수 있었다.

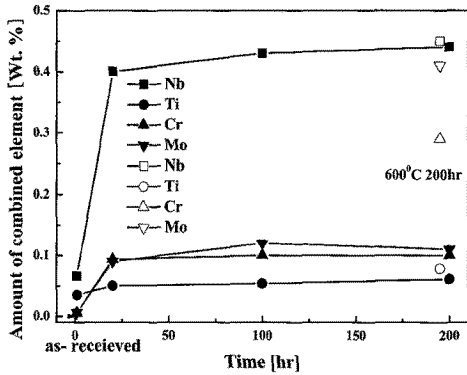


Fig. 8 Change of the amount of combined alloying elements in precipitates of 18Cr5Nb2Mo according to the ageing time at 800°C

Fig. 8에서는 18Cr5Nb2Mo강의 800°C 열처리 시간에 따른 석출물 중의 합금원소 즉 combined element의 함량을 나타낸 것이다. 그림에서 800°C 열처리의 경우 초기 20hr 후 많은 석출물들 특히 Nb를 포함한 석출물이 이미 형성되었고 20시간 이후부터는 석출물로 결합되어 있는 원소들의 함량은 증가하지 않았다. 그러나 잔사들을 SEM으로 관찰한 결과 그 크기는 계속적으로 성장하고 있음을 관찰할 수 있었다. Fig. 8에서 open symbol로 표시되고 있는 600°C, 200시간 열처리 후에는 Nb와 Ti 원소의 결합함량은 800°C의 경우와 유사하나 Cr과 Mo의 결합된 함량은 800°C보다 훨씬 높게 나타났다. 이것은 Cr 및 Mo를 함유한 석출물들이 600°C에서는 안정한 상태를 유지하나 800°C에서는 분해되었다는 것을 의미한다. 강의 내부에 함유되어 있는 원소들은 이미 20시간 이내에 대부분 석출물로 결합되어, 이후에는 시간의 변화에도 다른 석출물은 발생하지 않은 것으로 판단되므로 SEM에 의해 관찰된 석출물들은(Fig. 6) 이미 열처리 초기에 발생한 것으로 알 수 있다.

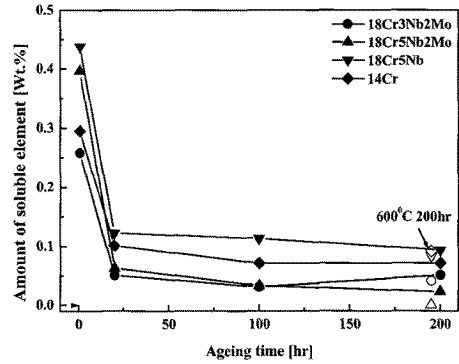


Fig. 9 Weight percent of soluble alloying element of Nb with ageing time at 800°C of specimens

Fig. 9에서는 800°C 열처리 시 고용 Nb 함량의 변화를 나타내었다. 고용 Nb의 경우 18Cr5Nb > 14Cr 강의 순서로 높고 다른 18Cr3Nb2Mo, 18Cr5Nb2Mo 강종들은 매우 낮았다. 고용 Ti의 함량도 18Cr3Nb2Mo > 18Cr5Nb > 14Cr > 18Cr5Nb2Mo의 차례로 낮아지며 이것은 고온강도시험에서 예상한 결과와 거의 반대되는 경향을 나타낸다.

본 연구범위에서 실시한 연구결과는 Nb의 함량이 높을수록 고온강도가 높아진다는 Fujita et. al.<sup>5,6</sup> 및 Ahn<sup>7</sup>의 연구결과와는 일치하였으나 그 상승을 일으킨 원인 즉 Nb가 고용상태에서 치환형합금원소로 작용하여 강도를 상승시킨다는 그들의 연구결과와는 일치하지 않았다. 본 연구에서는 600°C 및 800°C에서 단시간 유지되었을 경우 고용(free) Nb는 거의 남아있지 않았으므로 Nb의 석출형태, 즉 다량 관찰된 Fe<sub>2</sub>Nb 형태의 Laves-phase가 고온강도를 상승시키는 역할을 하였다고 생각된다. 즉 Nb원소는 주방상태(as-received)의 경우 미세한 NbC 등의 석출입자로 존재하지만 600°C 및 800°C 등의 고온에서 유지한 시간이 길어짐에 따라 대부분의 Nb는 Fe<sub>2</sub>Nb 형태의 Laves phase 금속간화합물 형태로 존재하며 미세한 상태로 존재할 경우 고온강도를 상승시킬 수 있을 것으로 생각되나, 매니폴드소재로서 고온에서의 사용시간이 길어질 경우 석출물의 coarsening에 의해 강도를 저하하는 작용을 할 것이 분명하다.

Fig. 10에서는 800°C, 200hr 열처리 후 고용상태로 존재하는 합금원소를 도시하였다. 2 wt.% Mo을 함유한 18Cr3Nb2Mo, 18Cr5Nb2Mo강의 경우 모두 높은 고온강도를 나타냈는데, Fig. 8 및 9에서 나타난 바와 같이 Mo은 석출물에서의 combined 상태로

존재하는 양이 고온에서 장시간 유지하여도 0.1% 이하로 매우 적으며 대부분의 첨가 Mo는 고용원소로 분리되어 있는 것을 알 수 있다. 즉 Mo 원소는 고용상태로 존재하면서 강력한 고용강화원으로 작용한 것으로 판단된다.

하고 있으며 고온강도를 상승시키는 중요한 원소 중의 하나이다.

### 참고 문헌

1. N. Matsuura, 2nd Annual Conference of the International Stainless Steel Forum Market Development Committee, 1998, pp. 1~16.
2. 石川秀雄, 1994, "스테인리스강의 제조, 이용기술의 진보", 西山記念講座, pp. 253~266.
3. H. Matsui, "The Stainless" 1992, pp. 8~20.
4. S. Iguchi, 1991, Journal of JSAE, 45(8) pp. 18~25.
5. N. Fujita et al., 1996, "Effect of Nb on high temperature properties for ferritic stainless steel", Scr. Mater., vol. 35, pp. 705~712.
6. N. Fujita and H K D H Bhadeshia, 2002, ISIJ Inst. 42, pp. 760~771.
7. J. C. Ahn and K. S. Lee, 2004, "Effects of aging treatment on high temperature strength of Nb containing ferritic stainless steel" J. Kor. Inst. Met. & Mater., Vol. 42, No. 4, pp. 338~344.

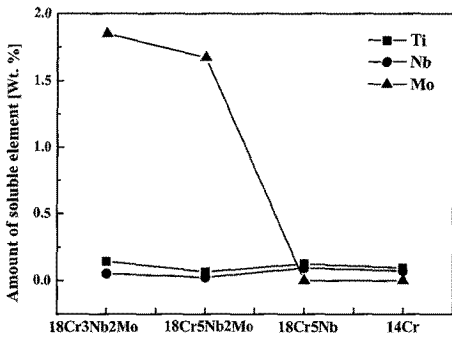


Fig. 10 The amount of soluble alloying elements in steels after ageing at 800°C for 200hr

### 4. 결 론

자동차 배기재용 페라이트계 스테인리스강으로 사용될 수 있는 18Cr3Nb2Mo, 18Cr5Nb2Mo, 18Cr5Nb, 14Cr 4강종을 가지고 고온 인장시험, 미세조직관찰 및 석출물 전자분석을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1) 고온인장시험 결과 600°C에서는 4가지 강종 모두 인장특성의 큰 차이가 없었으나, 800°C에서는 Cr 함량이 상대적으로 작았던 14Cr강의 강도가 가장 낮게 조사되었으며, 이것은 치환형 첨가합금원소인 Cr이 고온에서 전위의 이동을 방해하는데 결정적인 역할을 하기 때문이라고 판단된다.

2) 전해추출분리법에 의한 석출물 분석결과 as-received상태에서는 주로 (Ti,Nb)(C,N) 및 M<sub>6</sub>C 계통의 탄질화물만 존재하다가, 800°C에서 20시간동안 열처리한 후부터는 Fe<sub>2</sub>Nb 형태의 Laves phase가 석출하여 시간이 지남에 따라 이 석출상의 분율이 높아지고 조대해진다.

3) 첨가된 합금원소 중 Mo의 함량이 높을수록, (2Ti+Nb)/(C+N) 비가 높을수록 고온강도가 높았으며, 석출물의 정량분석에 의하여 고용 Ti 및 Nb의 함량을 조사한 결과, Nb의 석출형태인 미세한 Fe<sub>2</sub>Nb가 고온강도를 상승시키는 역할을 하였다.

4) Mo 원소는 800°C에서 대부분 고용상태로 존재