

■■■■■■■■■■  
 論 文  
 ■■■■■■■■■■

## 페라이트계 스테인레스 주강의 고온강도에 관한 연구

안수정 · 강미리 · 서도수 · 김용현\* · 이광학 · 김흥식

### A Study on the High Temperature Strength of Ferritic Stainless Cast Steels

Soo-Jung Ann, Mi-Ri Kang, Do-Soo Seo, Yong-Hyun Kim\*, Kwang-Hak Lee and Heung-Shik Kim

#### Abstract

A Study on microstructure and elevated temperature strength of 18Cr-2Mo ferritic stainless steel castings strengthened by alloying small amounts of titanium and carbon, has been conducted. The morphology of titanium carbides showed spherical in shape and their distribution depended on the amount of alloying elements. Maximum density ( $7 \times 10^5/cm^2$ ) of titanium carbides has been formed in the alloy containing 2.0 wt.% titanium and 0.5 wt.% carbon as alloying elements and the size of carbide particles is in the range of 0.5 to 3.0  $\mu m$ . High temperature tensile and fatigue strength of this alloy were the highest among the alloys tested in this research. The fracture mode of the alloys containing alloying elements less than 2.0 wt.% titanium and 0.5 wt.% carbon showed intercrystalline fracture at room temperature, while the alloys containing higher amounts of alloying elements showed transcrystalline fracture. All of the alloys showed creep or ductile rupture mode at elevated temperature.

(Received August 21, 1998)

#### 1. 서 론

자동차 배기계 재료로서 종래에 쓰이던 주철이나 알루미늄 피복강관은 자동차의 경량화와 연비의 향상과 같은 대기환경 규제에 의하여 내구성과 내식성이 우수한 스테인레스강으로 점차 대체되어 가고 있다[1].

엔진에 부착되어 고온의 배기가스(800~900°C)에 직접 접촉하는 매니폴드는 FCD500과 같은 주철로 제조되어 왔으나 이들 주철은 내열성이 충분하지 못하고 경량화를 달성하기 어렵다는 문제가 있다. 따라서 SUS430계열 스테인레스 강관을 용접하여 제작한 매니폴드가 고가의 자동차를 중심으로 점차 많이 이용되고 있다[2-4]. 그러나 용접제 매니폴드는 외관이 불량하고 내열성과 피로강도가 충분하지 않기 때문에 스테인레스 주강제 매니폴드를 개발하고자 하는 연구가 진행되고 있다.

주강제 소재로서 가장 먼저 개발된 NSS444N 합금

(Fe-18Cr-2Mo-0.4Nb-0.01C)은 SUS430강의 기본조성에 Mo과 Nb을 소량 첨가하여 고용강화와 함께 탄화물에 의한 분산강화 효과를 부여한 합금이다[5]. 그 후에 NSS444N합금의 조성중 C와 Nb의 함유량을 증가시켜 탄화물에 의한 분산강화를 극대화 시킨 합금(Fe-18Cr-0.5Mo-1.2Nb-0.12C)이 개발되었다[6, 7]. 최근에 소량의 Co와 Ni을 첨가하여 탄화물로 강화한  $\delta$ 상과  $\alpha$ 상의 복합조직을 가진 페라이트 합금강(Fe-20Cr-2Co-3Ni-1Si-0.1Hf-0.3C)과 Si와 Nb을 첨가하여 내산화성과 내열성을 향상시킨 페라이트 주강합금(Fe-18Cr-1.5Si-0.7Nb-0.5V-0.3Mo-0.2C)이 개발되어 특허로 출원되었고, 미츠비시 자동차는 W과 Mo으로 고용강화한 TR115합금(Fe-19Cr-2W-1Nb-0.15Mo-0.05C)을 개발하였다[8-10].

주강제 매니폴드 소재개발과 함께 용접구조용 매니폴드 소재개발 연구도 추진되어 용접성, 내산화성 및 고온강도가 개선된 페라이트계 합금강 R444EX (Fe-

울산대학교 재료공학 · 금속공학부(Dept. of Materials and Metallurgical Eng. of Ulsan University)

\*영동전문대 금속과(Dept. of Metallurgical Eng. of Yeong Dong Juni. College)

19Cr-2Mo-0.5Nb-0.006C)와 NSSEM-2(Fe-18Cr-1Mn-2Mo-0.5Nb-0.2Cu-0.01C)가 개발되었다[11-13].

따라서, 본 연구는 내열강 소재를 개발하기 위한 기초연구로 SUS430합금의 기본조성에 Mo과 Ti을 소량 첨가한 주방상태합금을 제조하여 고온 인장시험을 수행하고 내부조직을 전자현미경으로 관찰하므로서 티타늄 탄화물에 의한 분산강화가 페라이트계 합금주강의 고온강도에 미치는 영향을 분석하고자 하는데 그 목적이 있다.

## 2. 실험방법

### 2.1 합금의 제조

SUS430 페라이트 스테인레스강 조성에 고용강화 효과를 주기 위하여 Mo을 2.0 wt.% 첨가하고, 티타늄 탄화물에 의한 분산강화 효과를 주기 위하여 Ti을 0.5~5.0 wt.%, C를 0.1~1.2 wt.%까지 첨가하여 진공용해로에서 용해한 후 90φ×250 mm 크기의 금형에서 빌렛으로 주조하여 4종류의 합금시편을 제작하였으며 합금시편의 화학적 조성은 Table 1과 같다.

### 2.2 고온인장 및 피로시험

직경 8 mm, 표점거리 60 mm가 되도록 봉재로 가공한 시편을 상온, 400°C, 600°C, 800°C 및 1000°C로 가열하여 20분간 유지한 후 MTS819를 이용하여 고온인장시험을 수행하였으며 그 파단면을 주사전자현미경으로 관찰하였다.

한편, 피로시험은 표점거리 30 mm, 직경 6 mm가 되도록 가공한 봉재시편을 600°C 항온으로 유지하고 1 Hz sine파형의 반복속도로 인장-인장조건이 되는 Instron 8502를 이용하여 실험하였다.

### 2.3 주조조직 관찰

직경 20 mm로 절단한 주조시편을 얼음물로 10°C 이하에 냉각 유지한 800 ml ethanol+200 ml per-

chloric acid 혼합액에 침적하여 22V 정전압으로 5분간 전해연마를 실시하였다. 전해연마를 끝낸 시편을 초음파 세척 후 광학현미경으로 티타늄 탄화물의 분산 상태를 관찰하였으며 분산된 입자들의 성분은 SEM/EDS(JSM-820)으로 정성분석하였다.

## 3. 연구결과 분석

### 3.1 합금의 주방조직

M1강에서 M4강까지의 전반적인 주방상태조직을 알아보기 위하여 광학현미경으로 주조조직을 관찰한 결과를 Fig. 1에 보였으며 주사전자현미경(SEM/EDS)으로 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

M1강(Fe-18Cr-2Mo-0.5Ti-0.1C)은 티타늄 탄화물로 추정되는 제2상이 수지상 또는 세포상 경계를 따라 분포되어 있고 내부에는 크기 약 0.5~2.0 μm인 구상의 티타늄 탄화물입자가 6×10<sup>4</sup>개/cm<sup>2</sup>의 표면밀도로 무질서하게 분포되어 있음이 관찰되었다. M1강보다 Ti을 약간 더 증가시킨 M2강 (Fe-18Cr-2Mo-1.0Ti-0.1C)은 수지상 또는 세포상 내부에 분산된 구상의 티타늄 탄화물의 크기와 밀도가 M1강과 비슷하나 수지상 또는 세포상 경계를 따라 분포한 티타늄 탄화물의 양이 M1강보다 훨씬 많이 관찰되었다.

Ti과 C를 M1강이나 M2강보다 훨씬 많이 함유시킨 M3강 (Fe-18Cr-2Mo-2.0Ti-0.5C)은 수지상 경계를 따라 분포한 티타늄 탄화물양보다 수지상 또는 세포상

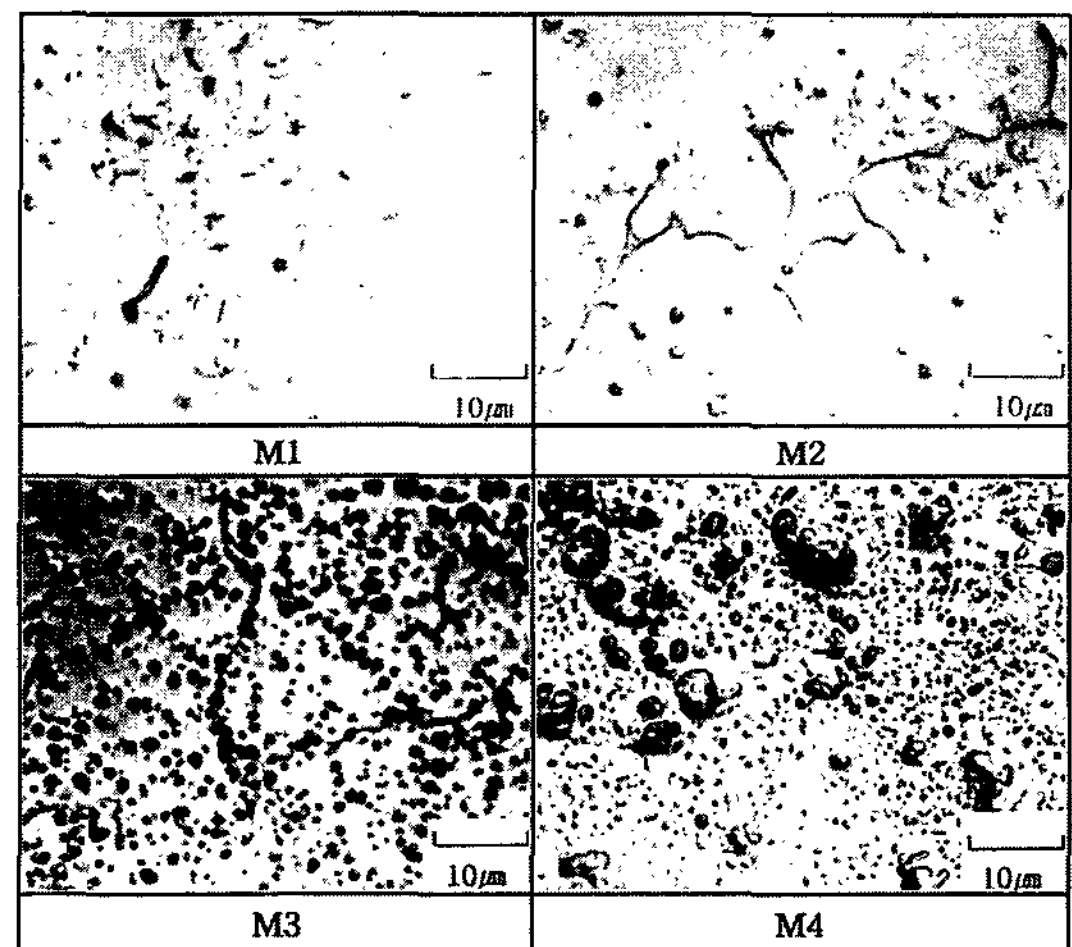


Fig. 1. Optical microstructure of as cast M1 to M4 ferritic stainless steels showing the distribution of spherical particles.

Table 1. Chemical composition of ferritic stainless steel (wt.%)

Element Type	Cr	Mo	Ti	C	Si	Mn	Fe
M1	18.03	2.04	0.52	0.10	0.11	0.04	bal.
M2	17.87	2.05	1.02	0.10	0.11	0.04	bal.
M3	17.92	2.04	1.90	0.52	0.13	0.03	bal.
M4	17.90	2.03	5.00	1.18	0.12	0.03	bal.

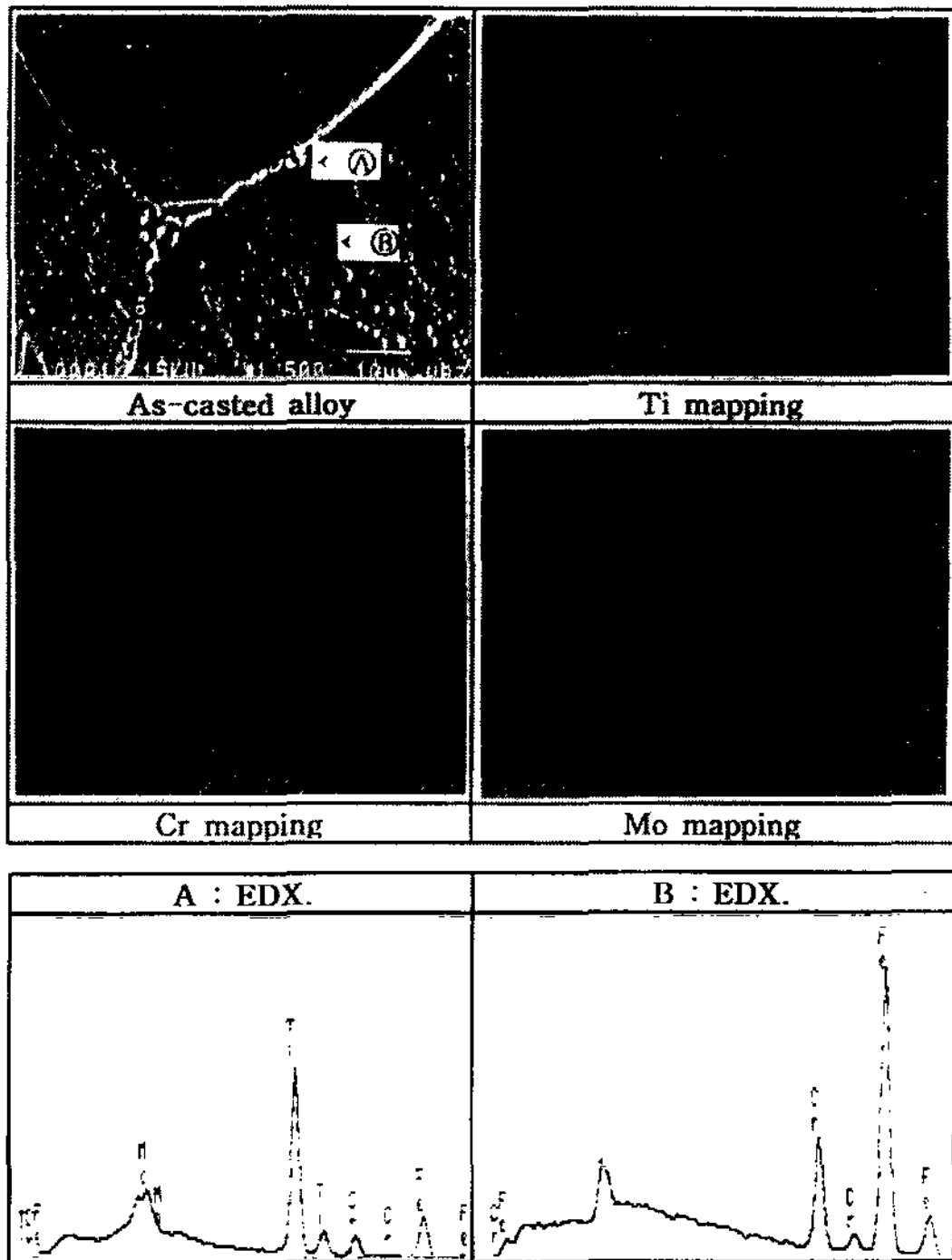


Fig. 2. EDX peaks and Scanning electron micrographs of as-cast M1 alloy.

내부에 구상으로 분산된 입자의 양이 훨씬 많이 관찰되었다. 수지상 또는 세포상 내부에 분산된 입자는 크기가 0.5~3.0 μm이고, 표면밀도는 7×10<sup>5</sup>개/cm<sup>2</sup>으로서 M1강이나 M2강의 표면밀도 보다 10배이상 높고 수지상이나 세포상 내부에 균일하게 분포하고 있어서 M3강의 고온강도와 파괴신율이 효과적으로 증가되었을 것으로 판단된다.

Ti과 C를 과다하게 합금시킨 M4강 (Fe-18Cr-2Mo-5.0Ti-1.2C)의 주방상태 조직은 0.5~2.0 μm 범위의 미세한 구상탄화물이 4×10<sup>5</sup>개/cm<sup>2</sup>의 표면밀도로 균일하게 분포되어 있으나 직경 약 6.0 μm의 조대한 탄화물이 산재하고 있음이 관찰되었다.

즉, M4강의 경우에는 Ti과 C를 과다하게 첨가하여 조대한 탄화물이 생성되므로서 M4강에 강화효과를 주는 미세한 탄화물의 상대적인 밀도가 M3강에 비하여 낮아 졌으며 그 결과 M4강의 분산강화 효과가 감소되었을 것으로 사료된다.

한편, 주방상태인 이들 합금을 열처리하므로서 기계적 강도를 증가 시킬 수 있는지를 알아보기 위하여 1200°C에서 20시간 가열하고 급냉한 후 광학현미경으로 단면조직을 관찰하여 보았다(Fig. 3참조). 수지상

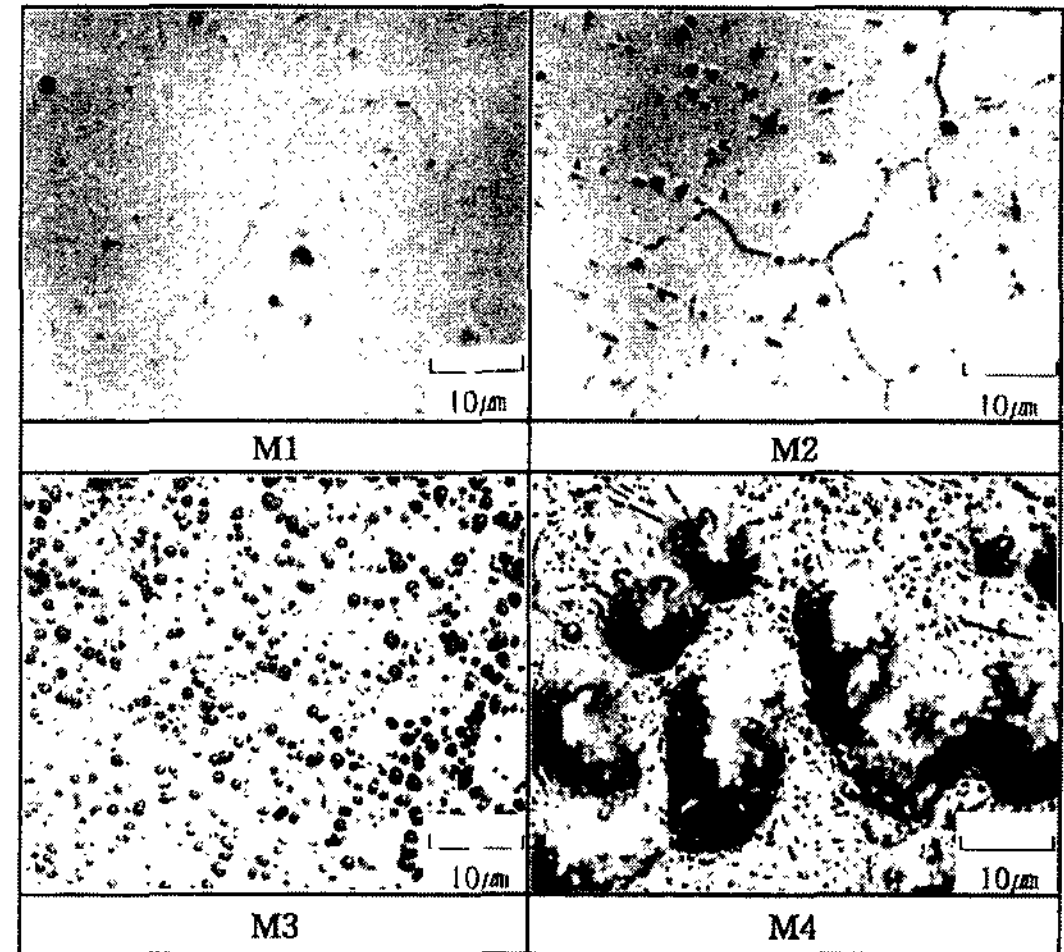


Fig. 3. Optical microstructure of solution treated (at 1200°C) M1 to M4 castings showing the distribution of spherical particles.

또는 세포상 경계에 분산된 탄화물이 약간 구상화되었고, M4강의 경우에 조대한 입자가 더욱 조대해진 것 이외에는 별다른 변화가 없음이 관찰되었다. 따라서 이들 합금강은 열처리에 따른 기계적 성질의 변화는 없을 것으로 사료된다.

### 3.2 인장특성

#### 3.2.1 상온 인장특성

설계된 합금들의 상온 인장시험 결과를 Fig. 4에 보였다. M3강의 인장강도가 약 53 kg/mm<sup>2</sup>으로서 가장 높은 값을 보였고, 파괴신율도 약 6.0%로서 가장 큰 값을 나타내었다. M3강은 430스테인레스강의 인장강도(45 kg/mm<sup>2</sup>)보다 상당히 큰 값을 가지나 430스테인레스강의 파괴신율(30%)에 비하면 매우 취약함을 알 수 있으며, 설계된 4종류의 합금 모두는 상온에서 매우 취약하였다. 한편, 상온에서 이들 합금이 인장파괴된 시편의 단면을 주사전자현미경으로 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 사진에서 보듯이, M1강과 M2강은 대체적으로 결정경계가 분리된 취성파괴(intercrystalline fracture)를 보였고, M3강과 M4강은 파단면에 미세한 줄무늬(river pattern)형상을 보인 입내파괴(transcrystalline fracture)의 전형적인 취성파괴를 보였다.

#### 3.2.2 400°C와 600°C 인장특성

400°C에서 인장시험 한 결과는 Fig. 6에 보인바와 같이 인장강도는 상온에 비하여 크게 감소하지 않았

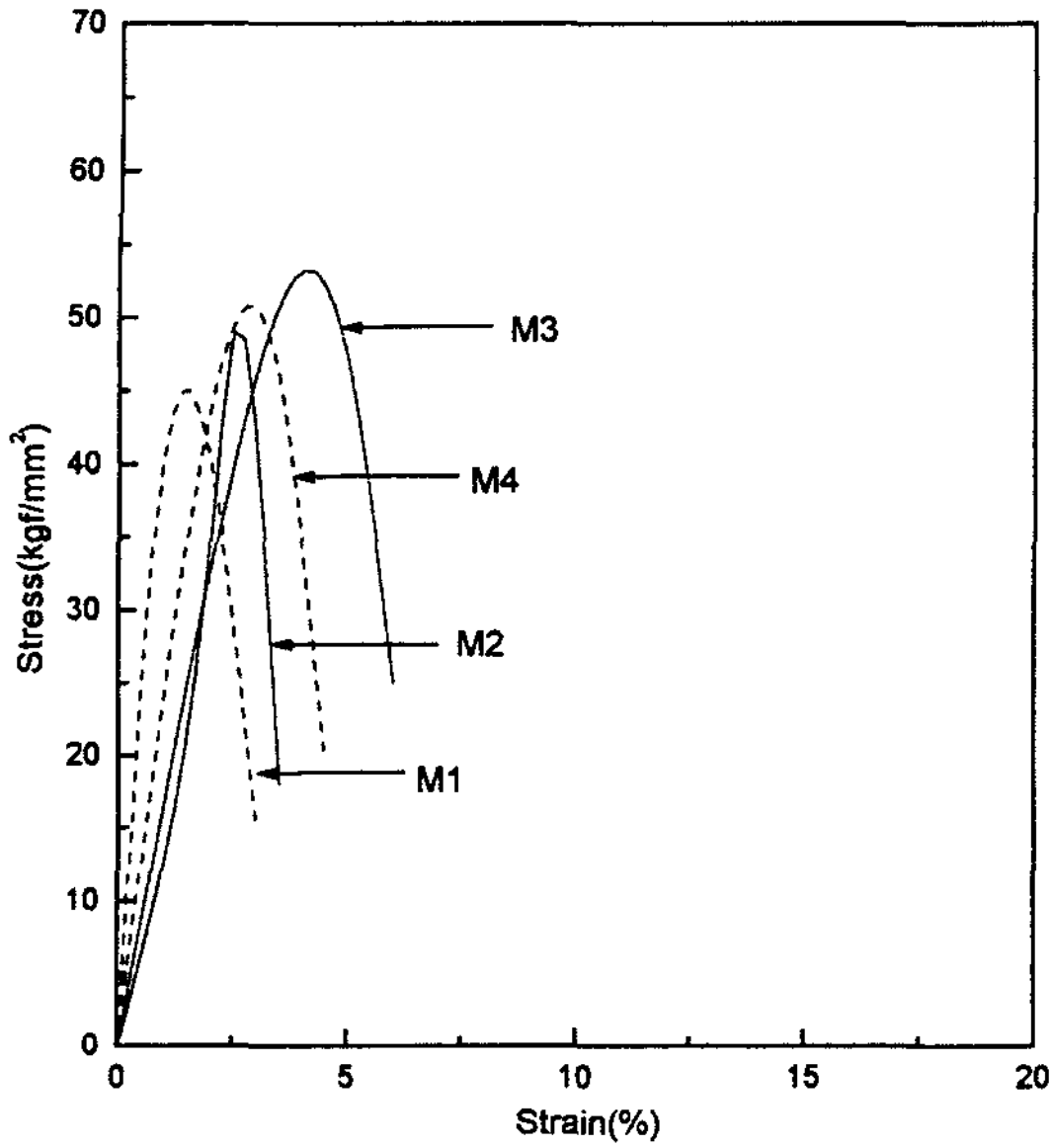


Fig. 4. Stress vs. strain curves for M1 to M4 alloys at room temperature.

는 반면에 파괴신율은 약 8~10%로서 상온의 파괴신율을 보다 상당히 크게 증가하였다. 상온 실험결과와 유사하게 M3강이 인장강도 46 kg/mm<sup>2</sup>, 파괴신율 약 10%으로서 가장 우수한 인장특성을 보여 주었다.

한편, 600°C에서 인장시험 한 결과를 Fig. 7에 보였다. 이 온도에서도 M3강이 가장 우수한 인장특성을 보여 주었으며, 인장강도 값은 약 38 kg/mm<sup>2</sup>이었고, 파괴신율은 약 28%이었다. 600°C에서 이들 합금시편

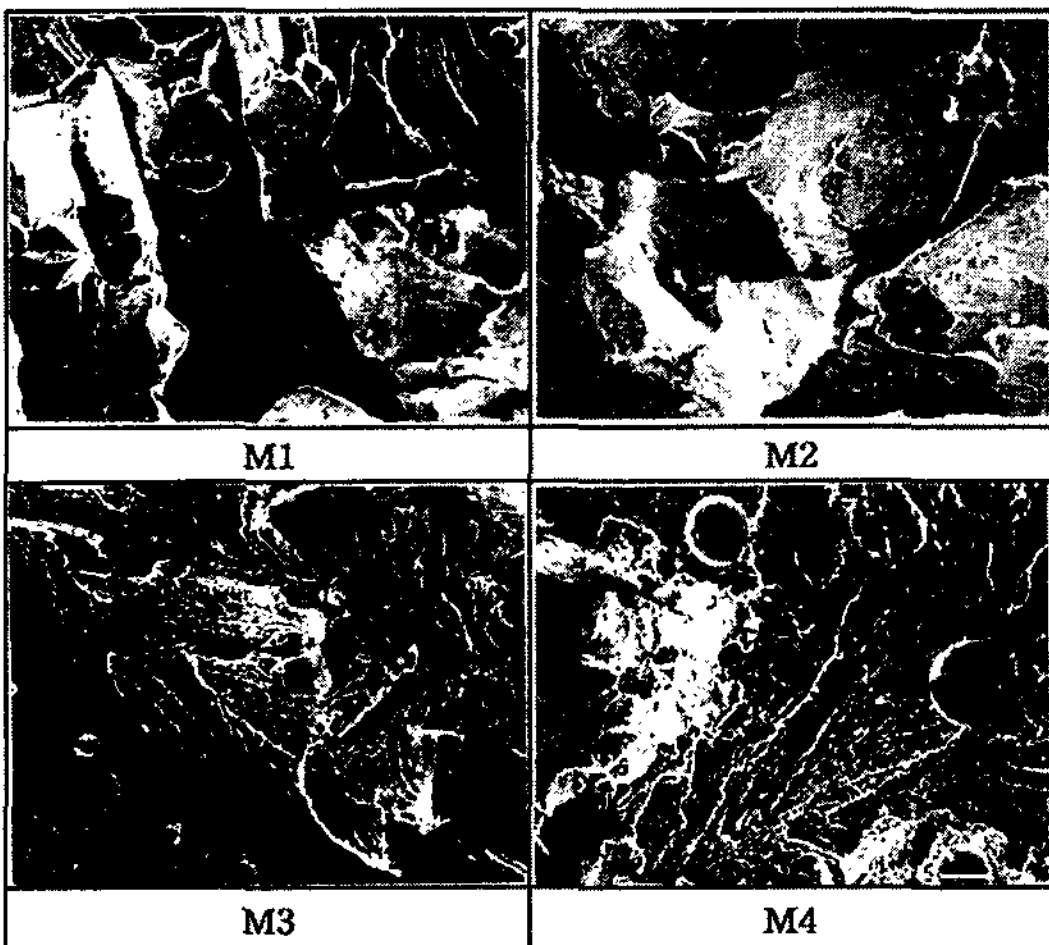


Fig. 5. SEM fractographs of tensile test fracture surface at room temperature for M1 to M4 alloys.

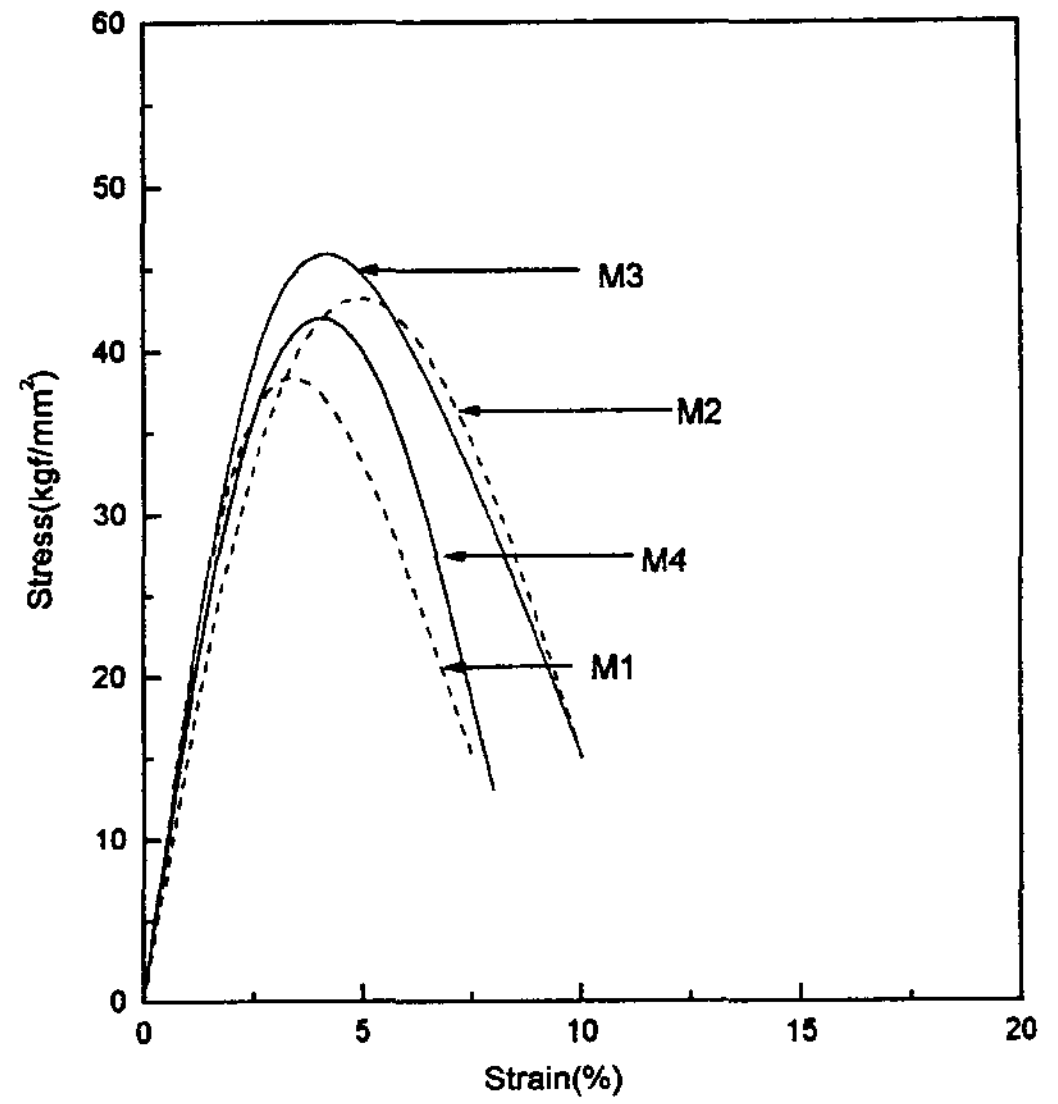


Fig. 6. Stress vs. strain curves for M1 to M4 alloys at 400°C.

의 파단면 형상은 Fig. 8에 보인바와 같이 미소한 공동의 합체에 의하여 파손된 모양을 한 전형적인 연성파괴(dimple fracture)를 보여 주었다.

### 3.2.3 800°C와 1000°C 인장특성

800°C에서 합금 설계된 모든 시편의 인장강도 값은 약 7~10 kg/mm<sup>2</sup>로 상온, 400°C 및 600°C의 인장강도 값에 비해 매우 작으며 Fig. 9에 보인바와 같이 항복변

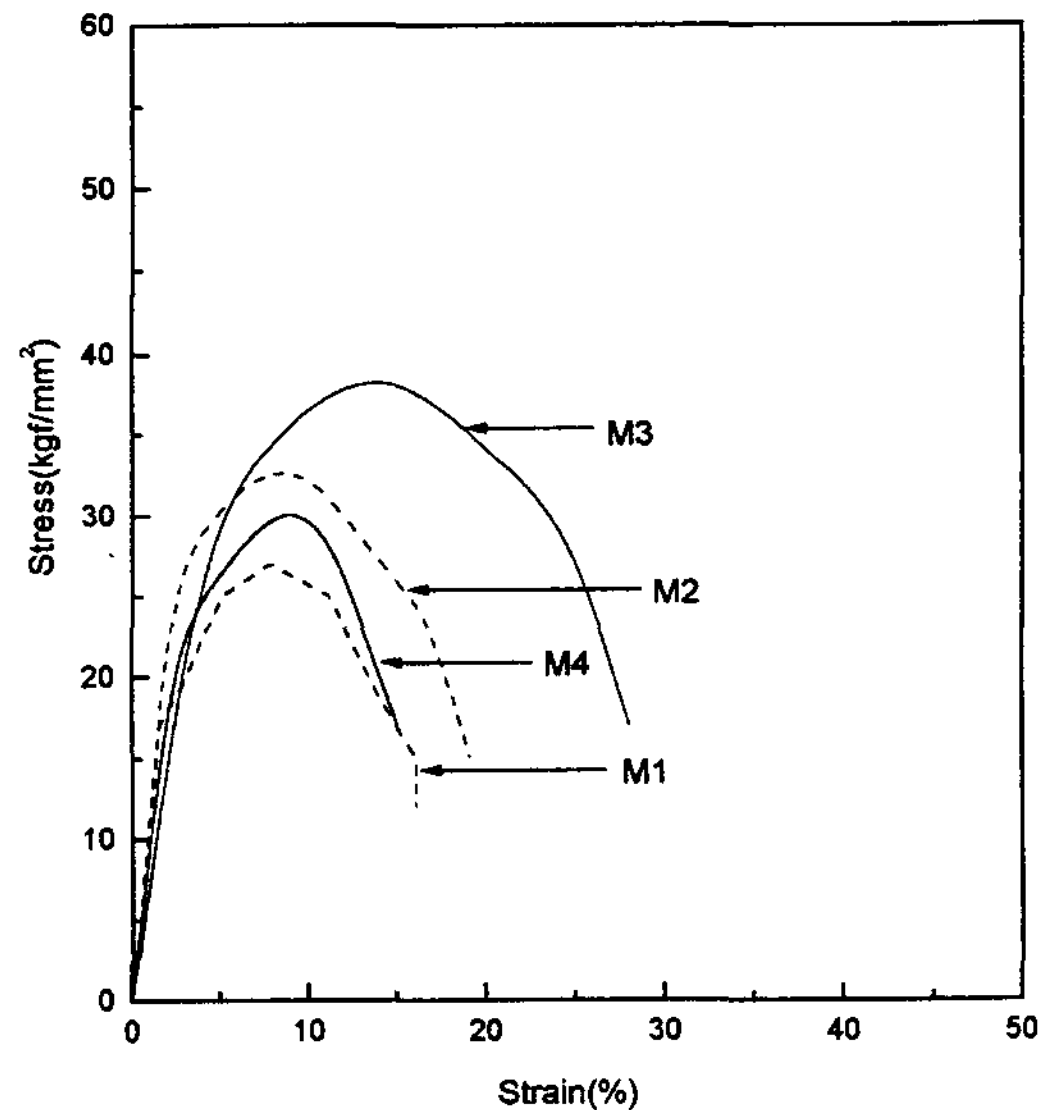


Fig. 7. Stress vs. strain curves for M1 to M4 alloys at 600°C.

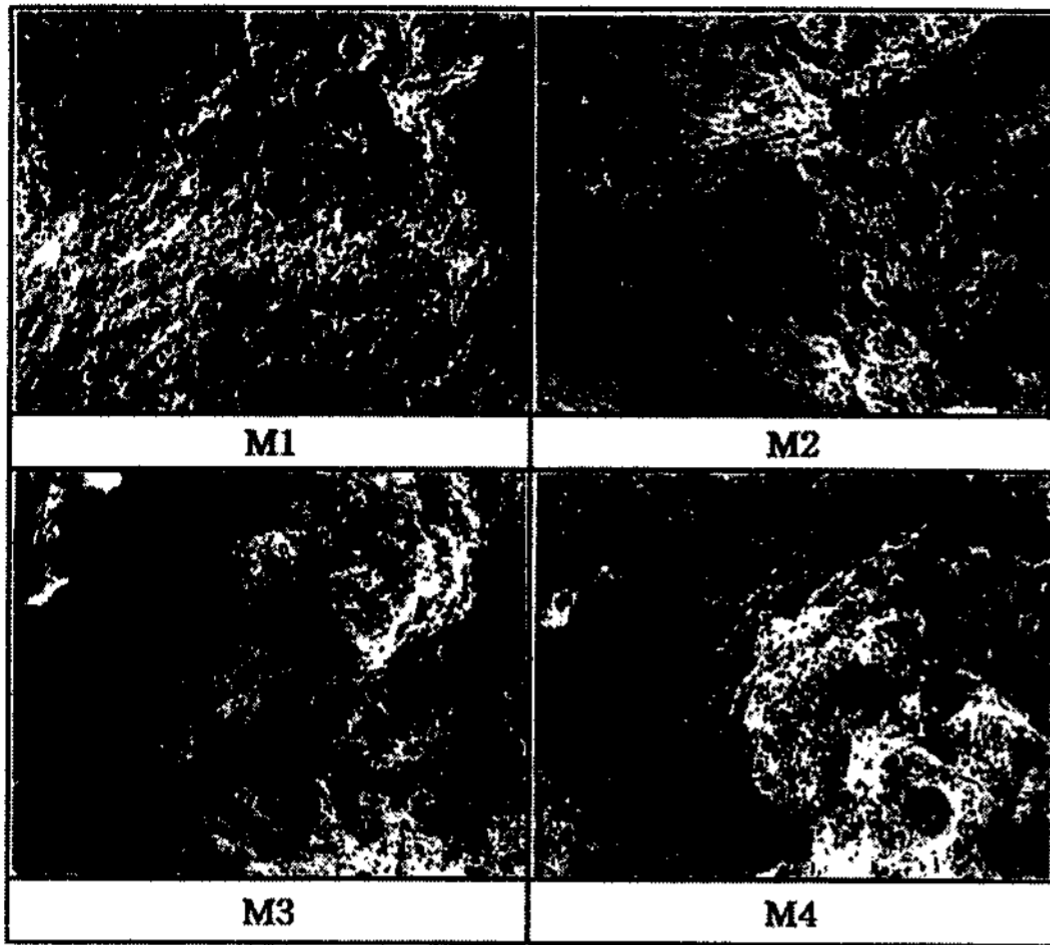


Fig. 8. SEM fractographs of tensile test fracture surface at 600°C for M1 to M4 alloys.

형점이 인장강도에 해당하고 소성불안정점인 인장강도 즉, 넥킹이 시작된 후 곧바로 파단되지 아니하고 약 40%이상의 큰 소성변형을 한 후에 파단에 이른다. 이 온도에서 각 합금들의 인장강도와 파괴신율은 거의 비슷하나 이들중 M3합금의 인장강도(약 10 kg/mm<sup>2</sup>)와 파괴신율(약 45%)이 가장 높은 값을 보였다.

한편, 800°C에서 인장파단한 이들 합금시편들의 파단면을 SEM으로 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 사진에서 보듯이, M1합금은 결정경계가

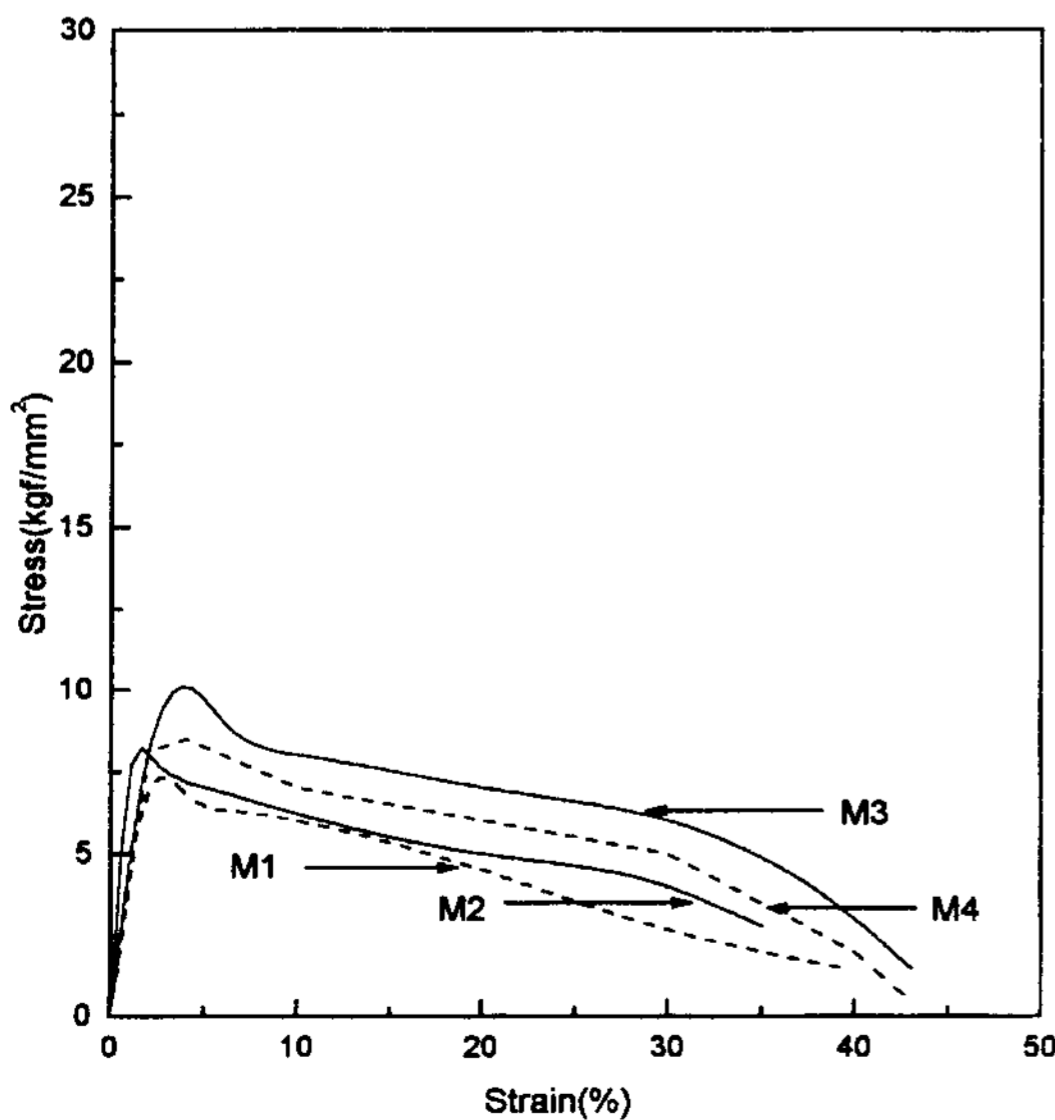


Fig. 9. Stress vs. strain curves for M1 to M4 alloys at 800°C.

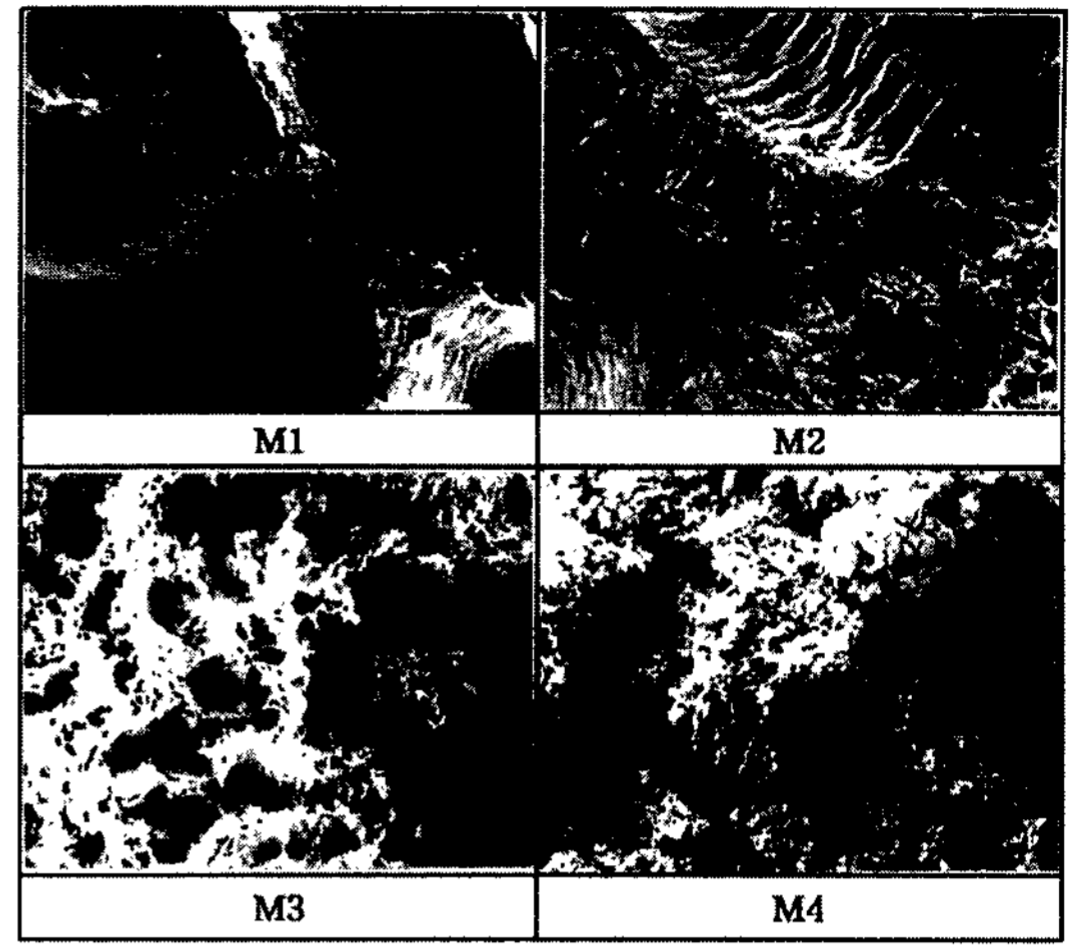


Fig. 10. SEM fractographs of tensile test fracture surface at 800°C for M1 to M4 alloys.

미끄러짐으로서 최종파단에 도달하였고, M2합금은 결정입자의 소성유동에 의하여 파단(plastic rupture)되었다.

소성파단면에 비교적 큰 공동들이 균일하게 분포된 모양을 보이는 M3합금은 구상의 탄화물입자가 소성유동에 저항하는 과정에서 비교적 큰 공동을 형성한

Table 2. Diameter and density of titanium carbide

	Diameter (μm)	Density (개/cm <sup>2</sup> )
M1	0.5~2.0	6 × 10 <sup>4</sup>
M2	0.5~3.0	4 × 10 <sup>4</sup>
M3	0.5~3.0	7 × 10 <sup>5</sup>
M4	0.5~6.0	5 × 10 <sup>5</sup>

Table 3. Tensile properties of ferritic stainless alloy at room and elevated temperature

Properties	Alloys	Temp. (°C)				
		25	400	600	800	1000
Tensile strength (kg/mm <sup>2</sup> )	M1	45.0	38.0	26.0	6.8	1.9
	M2	50.0	43.0	32.0	7.9	2.0
	M3	53.0	44.0	35.0	8.7	2.9
	M4	50.0	42.0	32.0	8.1	2.2
Fracture strain (%)	M1	2.0	8.0	16.0	40	46
	M2	2.5	10.0	19.0	35	48
	M3	5.0	10.0	28.0	45	54
	M4	3.0	8.0	15.0	43	48
Reduction of area (%)	M1	1.5	18	45	68	80
	M2	1.2	30	57	70	82
	M3	1.2	30	66	85	96
	M4	1.0	10	30	62	82

것으로 보이며 그 결과로서 M3합금이 다른 합금들 보다 인장강도가 약간 더 높은 값을 갖는 것으로 사료된다. M4합금의 파단면은 입계 미끄럼이나 소성파단(plastic rupture)현상은 보이지 않으며 전형적인 연성 파괴인 dimple fracture 모양을 보인다.

또한, 1000°C에서는 Table 3에 보인바와 같이 인장강도 값은 약 2~3 kg/mm<sup>2</sup>로 매우 낮아 실용성이 거의 없으며 따라서, 이들 4종류의 합금은 대체적으로 800°C 이상에서는 실용 가능성이 없을 것으로 판단된다.

### 3.3 인장강도와 피로강도의 비교

합금 설계된 모든 시편의 온도 단계별 인장강도 값을 Fig. 11에 나타내었으며 그림에 보인바와 같이 M3합금의 인장강도가 시험한 모든 온도에서 가장 높았다. 한편, 이들 합금에 대한 고온피로특성을 알아보기 위하여 현재 exhaust manifold 소재로 사용하고 있는 FCD500 주철과 M1 및 M3합금의 피로특성을 600°C에서 시험하여 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 그림에 보인바와 같이 M1합금은 FCD500 주철과 거의 유사한 피로강도 사이클을 나타내고 있다. 즉, 20 kg/mm<sup>2</sup>의 응력에서 FCD500 주철은 약 182 사이클 그리고 M1합금은 약 165 사이클을 보였다. 반면에 M3합금은 동일 응력하에서 약 11018 사이클로 M1 및 FCD주철에 비해 매우 우수한 열피로 특성을 나타내

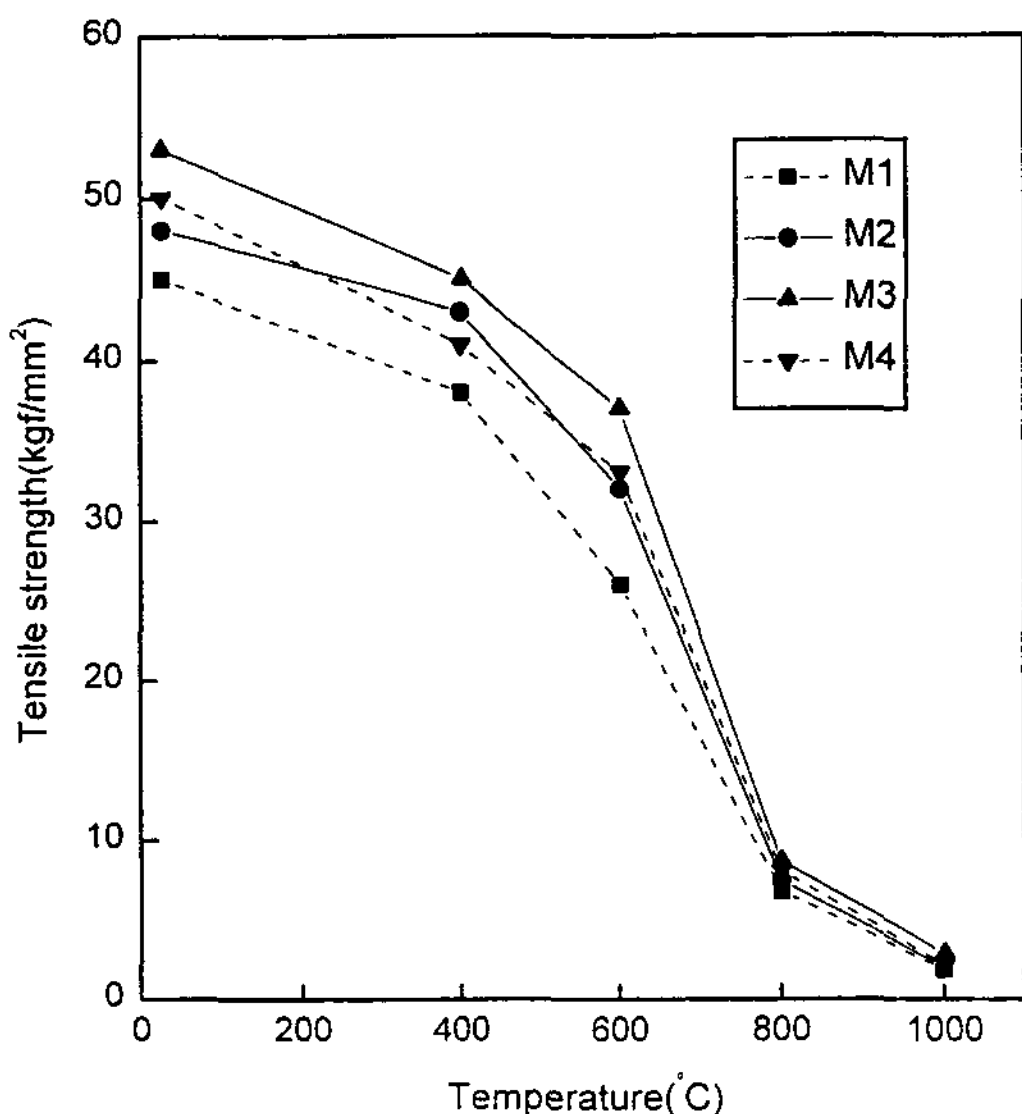


Fig. 11. Tensile strength vs. test temperature curves for M1 to M4 alloy castings.

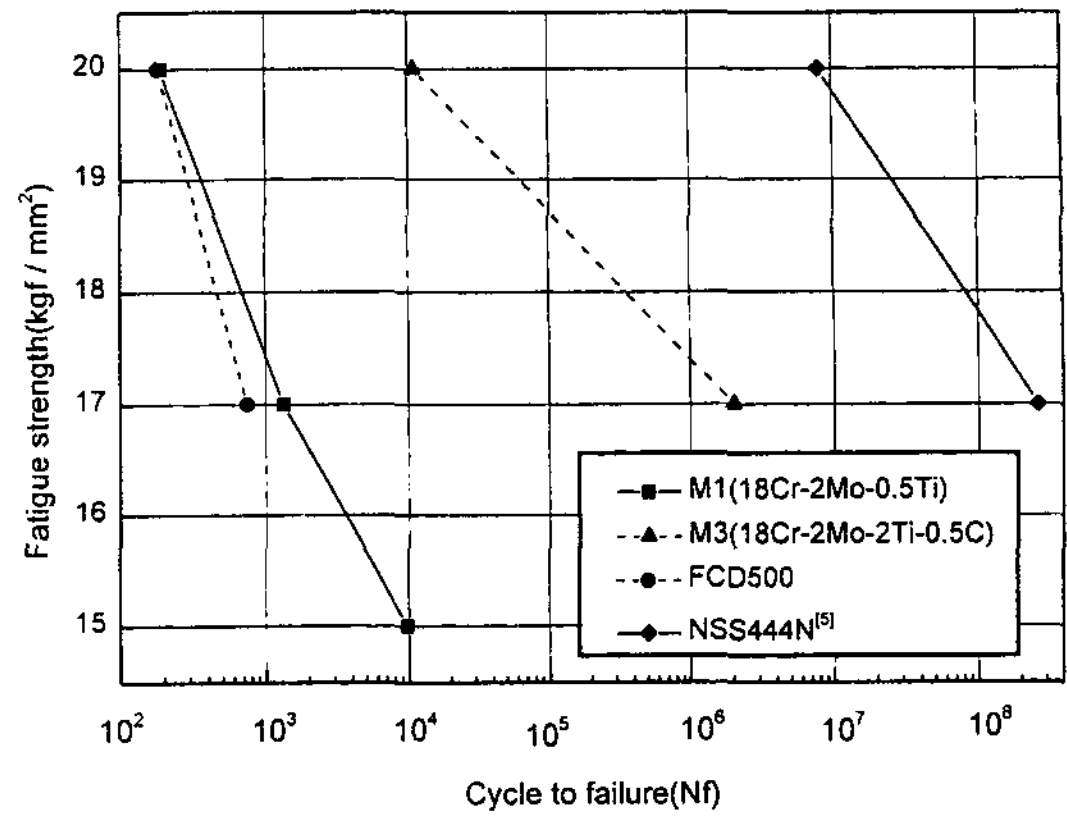


Fig. 12. Fatigue strength of M1, M3 alloys and FCD cast iron.

었다. 따라서 고온강도 값이 클수록 열피로 강도도 우수함을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

SUS430 페라이트 스테인레스강 조성에 Mo를 2.0wt.%, Ti를 0.5~5.0wt.%, C를 0.1~1.2wt.% 범위로 첨가한 4가지 합금을 진공유도용해로에서 용해한 후 금형에 주조하여 제조한 스테인레스 합금주강에 대하여 주조조직을 관찰하고 고온강도를 시험한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

(1) 티타늄 탄화물의 형상은 구상이었으며 이들의 크기와 분포밀도는 합금에 첨가한 Ti과 C 함유량에 따라 달라진다. Ti과 C 첨가량이 너무 과소하여도 탄화물입자의 형성이 불충분하였고, 너무 과다하면 조대한 탄화물이 형성되어 탄화물의 분포를 불균질하게 만들었다.

(2) Ti과 C를 각각 2.0 wt.% 및 0.5 wt.% 첨가한 합금이 탄화물 형성상태가 가장 양호하였고, 이때 탄화물입자의 크기는 약 0.5~3.0 μm이었으며, 탄화물 분포밀도는 약 7×10<sup>5</sup>개/cm<sup>2</sup> 이었다.

(3) Ti과 C를 각각 2.0 wt.% 및 0.5 wt.% 첨가한 합금이 고온 인장강도와 피로 강도가 가장 우수하였으며 파괴신율도 가장 큰 값을 보였다.

(4) Ti과 C의 함유량이 낮은 합금은 상온에서 입계 파괴 되었으나, Ti과 C 함유량이 2.0 wt.%, 0.5 wt.% 이상인 합금은 상온에서 입내파괴가 일어난 것으로 판단된다.

(5) 고온에서는 모든 합금이 연성파괴가 일어났으나 Ti과 C의 함유량이 각각 2.0 wt.%, 0.5 wt.%을 첨가한 합금은 탄화물입자가 연성파괴에 저항을 보인 공동이 형성되면서 파괴되었다.

### 참 고 문 헌

- [1] S. Hisamatsu : "Current Status and future trends of automotive application of stainless steel", Proc. of Int. conf. stainless steel, 1991, Chiba, ISIJ, (1991) 1156.
- [2] S. Akiyama : "Development of New stainless steels for Automotive Exhaust systems", Nippon stainless Tech. Rep. 26 (1991) 57.
- [3] Y. Tarutani, M. Miyahara, T. Hashizuma : "Heat Resistant Stainless Steels for the Exhaust System of Automobile", Sumitomo Metals 45(5), (1993) 92.
- [4] S. Kawamoto, T. Shimamoto, Y. Shioya and N. Tanaka : "Development of Stainless Steel Tubular Exhaust Manifolds", Mitsubishi Motor Co. Technical Review 4 (1992) 73.
- [5] Isami Schimizu and Yoshihiro Uemausu : 技術資料, (1990).
- [6] S. Nakamura, N. Hiramatsu, I. Shimizu and Y. Uematsu : "Heat Resisting Properties of Ferritic Stainless Steel", Nisshin Steel Technical Report 62 (1990) 128.
- [7] M. Ike, K. Akiyama, K. Ohtsuka and K. Itoh : "Development of heat-resistant cast steel for exhaust manifold", Int. J. of Materials and Product Technology, 6(3), (1991) 243.
- [8] R. Watanabe and K. Sato (Hitachi Metals) : "Heat-Resist Ferritic Cast Steel Having Excellent Thermal Fatigue Resistance", Pat. No. US5096514, USA Adate : 30 Jan. 1991, 17 Mar. (1992).
- [9] Y. Genma et al(Toyota Jidosha) : "Ferritic Heat-Resisting Cast Steel and a Process for Making the Same", Pat. No. US5202088, USA Adate : 27 Dec. 1991, 13 Apr. (1993).
- [10] T. Shimamoto, K. Asano, Y. Shioya and S. Ando (Mitsubishi Motors Corp.) : "Development of the Stainless Cast Steel Exhaust Manifold", SAE Paper No. 930621, (1993) 50.
- [11] A. Miyazaki, M. Gunchi and K. Yoshioka : "High formability R429Ex and heat resistant R444Ex stainless steels for automotive manifold", Kawasaki Steel Technical Report 31 (1994) 21.
- [12] N. Fujita, K. Ohmura, E. Sato and A. Yamamoto : "Development of heat resisting ferritic stainless steel for automotive by controlling precipitation at elevated temperature", Materia Japan 34(5), (1995) 629.
- [13] M. Oku, S. Nakamura and Y. Uematsu : "Development of heat-resistant ferritic stainless steel, NSSEM-2", Nisshin Steel Technical Report 71 (1995) 65.