creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공 학 석 사 학 위 논 문

25Cr-13Ni 오스테나이트 스테인리스강의 고온 크리프-피로거동에 미치는 유지시간과 변형속도의 영향

2010년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

재 료 공 학 과

송 전 영

Thesis for the Degree of Master of Engineering

Effect of hold time and strain rate on the high temperature creep-fatigue behavior of 25Cr-13Ni austenitic stainless steel

by

Jeon Young Song

Department of Materials Science & Engineering

The Graduate School

Pukyong National University

February 2010

공 학 석 사 학 위 논 문

25Cr-13Ni 오스테나이트 스테인리스강의 고온 크리프-피로거동에 미치는 유지시간과 변형속도의 영향

지도교수 안 용 식

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2010년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

재 료 공 학 과

송 전 영

송전영의 공학석사 학위논문을 인준함.

2010년 2월

주 심	공학박사	정 해 용	인
위 원	공학박사	권 해 웅	인
위 원	공학박사	안 용 식	인

감사의 글

어느덧 2년이라는 시간이 덧없이 지나가 졸업을 앞둔 지금 지난 2년 동안의 기억이 주마등처럼 스쳐지나갑니다. 그동안 감사의 마음을 전하고픈 분이 너무 많아 이 작은 용지가 너무 작게만 보입니다. 아무것도 모르는 제가 대학원을 진학하여 여러 좋은 분들을 만나게 되고 같이 할 수 있어서 지난 2년은 저에게 의미 있고 즐거운 시간이었습니다. 또한 대학원생활은 저에게 많은 것을 가르쳐 주었고 꿈을 가질 수 있게 해 주었습니다. 학교와 RIST를 오고가며 2년이란 시간이 정말 빠르게 지나간 것만 같아 아쉬운 마음과 서운한 마음이 듭니다. 좀 더 열심히 하고 싶었고, 좀 더 많이 배우고 싶었기에 이러한 아쉬움과 서운함이 남는 것 같습니다.

지난 2년 동안 저를 믿고 지원해주신 가족, 세상에서 가장 사랑하는 어마마마 **양기숙** 여사님과 형님 **송원영** 대군 정말 감사하고 사랑합니다. 그리고 저를 대학원생으로 받아주시고 이끌어주시고, 학업 내외적으로 많은 가르침을 주신 존경하는 **안용식** 교수님께 심심한 감사의 마음을 전합니다. 그리고 인자하신 미소가 매력적인 **이중주** 본부장님. 항상 관심있게 지켜봐주셔서 감사합니다. 저에게 배우고 공부하는데 지원을 아끼지 않으셨던 second professor of pohang **박중철** 박사님, 항상 맛있는 음식과 좋은 말씀으로 지원을 아끼지 않으셨던 **박재현** 박사님, 꼼꼼하시고 개성만점 **이창희** 박사님, 탁상공론 혼자서도 잘하시는 **김응동** 차장님, 양주 사주신 **박중하** 차장님, 가공의 달인 **조점석** 주임님, 공학도의 마음가짐을 가르쳐주셨던 멋쟁이 **이상용** 주임님, 분석평가본부의 젊은 피 듬직이 **김재우**, 축구 한 번 합시다. 서울 새신랑 **준원이형**, 대구 새신랑 **재덕이**, 순수청년 New SM3 차주 **양정환**, 대구에서 온 외국인 노동자 **이승근**군, 삼양가든 빌라 602호 식구들 **기덕이**형, **명석이**형, **충현이,** RIST 홍보모델 **심중섭**에게 감사의 맘을 전합니다. 그리고 항상 조언을 아끼지

않았던 **무겸**선배**, 재경**선배, 2년 동안 아옹다옹했던 3D **동현우**, 1년 동안 저와 사무실에서 동고동락한 후배 **장임남**, 한 달에 한두 번의 학교생활동안 많은 도움을 주었던 대학원 동기 승질 쟁이 **채종수**형, 뺀질이 **최정영**, 학과조교출신 **윤상호**, 후배 3D **김화정**, 동국제강 입사 축하한다! **박세영**, 스키니 진 **장석현**, 단신 미남 **강지헌**, 얼굴 좀 보자 **강우용**, 2010년 학과 조교 **박준형**에게 감사의 마음을 전합니다. 그리고 저에게 단 한사람, 많이 고맙고 많이 미안하고 조그마한 몸으로 힘든 일을 참아내며 저를 믿고 사랑해준, 곧 저의 차가 될 빨간색 프라이드 4875 차주, 너무 사랑하는 **명옥이**에게 감사의 마음을 전하고 싶습니다. 2년 동안 저를 이끌어주시고 밀어주신, 좋은 말씀을 아끼지 않으셨던 모든 분들에게 너무나도 큰 감사의 맘과 사랑한다는 말을 전하며 지난 2년 동안의 결실을 맺습니다.

2010년 1월 6일 2연구동 2186호에서 송 전 영 올림

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

Effect of hold time and strain rate on the high temperature creep-fatigue behavior of 25Cr-13Ni austenitic stainless steel

Jeon Young Song

Department of Materials Science & Engineering
Graduate School
Pukyong National University

Abstract

Exhaust manifold is subjected to an environment in which heating and cooling cycle occur due to the running pattern of automotive engine. Therefore, main failure mechanisms are thermal fatigue, thermal mechanical fatigue, creep-fatigue which cause to fatigue fracture. Effects of hold time (hold time tension fatigue test : HTTF) and strain rate (Frequency control fatigue test : FCF) have been investigated on the creep-fatigue behavior at 800℃ with a 25Cr-13Ni cast austenitic stainless steel for advanced exhaust manifold material. Before creep-fatigue test, microstructure was observed, and thermal

expansion coefficient was analysed. Room and high temperature tensile test, high temperature low cycle fatigue test have been performed on the test material. High temperature creep-fatigue test and high temperature low cycle fatigue test were performed under the condition of a strain controlled and triangular waveform. The creep-fatigue test was performed under the total strain ranges of 0.6% and 0.7%, hold times of 0min, 1min, 10min, 30min, and strain rate of 0.1Hz, 0.017Hz, 0.0017Hz. Generally as known by traditional theory, longer hold time and slower strain rate result in a shorter fatigue life. HTTF test with hold time cause to a shorter fatigue life. The creep-fatigue test under the hold time of 30 min at total strain range of 0.6% were remarkably shorter fatigue life compared with hold times of 1 min or 10 min. Deficient creep effect was shown under the hold time of 1 min and 10 min. FCF test with faster strain rate showed a shorter fatigue life. Consequently longer hold time and faster strain rate caused to a shorter fatigue life. Lower peak stress was observed under the slow strain rate, and cyclic softening was observed rather than cyclic hardening in the creep-fatigue test, which was not expected as a creep effect. 25Cr-13Ni cast austenitic stainless steel did not show a creep effect under the tested strain rate.

목차

1. 서론 **p.1**

2. 이론적 배경 **p.3**

2.1 Cast austenitic stainless steel의 개요 **p. 3**

2.2 금속의 피로 현상 **p. 4**

2.3 Stress based approach **p. 5**

2.4 Strain based approach **p. 6**

2.4.1 저주기 피로 시험 **(Low cycle fatigue)** **p. 6**
2.4.2 Cyclic strain hardening & softening **p. 7**
2.4.3 Cyclic stress strain curve (CSSC) **p. 7**
2.4.4 Strain - Life curve **p. 8**

2.5 저주기 피로 수명 예측 연구 **p. 9**

2.6 Creep **p. 10**

2.6.1 고온 크리프 **p. 10**
2.6.2 시간 의존형 기계적 거동 **p. 11**
2.6.3 크리프 곡선 **p. 11**

2.7 유지시간과 변형속도가 저주기 피로에 미치는 영향 p. 12

2.8 Creep-fatigue 상호작용 p. 12

3. 실험 방법 p. 15

3.1. 재료 및 시편준비 p. 15

3.1.1 Materials p. 15

3.2 미세조직 관찰 p. 16

3.3 기계적 물성 시험 p. 16

3.3.1 열팽창 계수 측정 p. 16
3.3.2 인장시험 p. 17
3.3.3 고온 저주기 피로 시험 p. 17

4. 시험 결과 및 고찰 p. 19

4.1 미세조직관찰 p. 19

4.2 열팽창계수 측정 p. 19

4.3 고온인장시험 p. 20

4.4 고온 저주기피로시험 p. 21

4.4.1 Hold time tension of low cycle fatigue **p. 21**
4.4.2 Frequency controlled low cycle fatigue **p. 22**

4.5 파단면 관찰 **p. 23**

5. 결론 **p. 25**

6. 참고문헌 **p. 27**

7. 부록

1. 페라이트계 스테인리스강의 고온굽힘피로 특성에 미치는 합금원소의 영향
2. 페라이트계 스테인리스강의 고온염 부식특성에 관한 연구

1. 서론

1.1 연구배경

자동차의 배기계는 엔진에서 배출되는 고온, 고압의 연소가스를 안전하고 효율적으로 대기로 방출하는 역할을 하며 고온, 고압의 분위기에 항상 노출되어 있기 때문에 고온물성이 우수한 부품소재의 적용이 중요하다. 이러한 배기계 부품소재로 내식성, 내열성, 내산화성, 고온강도 및 고온 열 피로가 우수한 스테인리스강의 적용이 증가하고 있는 추세에 있다. 스테인리스강은 내장 및 외장 부품 등으로도 많이 사용되고 있으며, 이중에서 자동차 1대당 스테인리스강의 사용량의 80% 이상이 배기계 부품으로 사용되고 있다. 배기계 부품은 exhaust manifold, front muffler, center muffler, main muffler 로 구성되며, 대부분 스테인리강이 사용되고 있다. 최근 배기계 부품에는 지구환경 문제에 대응하기 위한 배출가스 정화성능향상 및 기계연비 개선을 위한 경량화가 요구되어 종래에 사용되던 주철 재는 사용되지 않고 있는 실정이다. 뿐만 아니라 상품의 경쟁력을 높이기 위한 비용 절감도 요구되고 있기 때문에 배기계부품 제조사에서는 다양한 종류의 스테인리스강으로부터 각각의 부품에 적합한 재료를 선택하는 것이 매우 중요하다. 자동차용 배기계 소재로서 페라이트계 스테인리스강과 오스테나이트계 스테인리스강이 주로 사용되고 있다. 가격이 저렴하고 내식성이 우수한 페라이트계 스테인리스강은 muffler 에 주로 사용되며 고온강도가 우수한 오스테나이트계 스테인리스강은 주로 exhaust manifold에 주로 사용되고 있다. Exhaust manifold는 고온의 엔진 연소가스를 배기관으로 보내는 역할을 하는 것으로서 엔진의 출력과 토출 소음의 영향을 좌우하며, 촉매가 직결되어 배출가스의 정화기능도 하는 부품이다. 최근 열용량이 낮고 내열성이 우수한 스테인리스강으로 제작된 exhaust manifold가 증가하고 있는 추세이다. 특히 exhaust manifold는 배기가스 온도 750~900℃의 범위에서 장시간 사용되므로 높은 고온강도와 내산화성이 요구된다. 오스테나이트계 스테인리스강은 내열성, 고온강도가 우수하나 열팽창계수가 크기 때문에 배기 매니폴드와 같이 가열·냉각을 반복적으로 받는 부재에 적용한 경우 열 피로에 의

한 파괴가 발생하기 쉬우며 실제 파손사례에서 도 열피로에 의한 균열, 파괴를 관찰할 수 있다. 이에 열피로 및 고온강도가 우수한 오스테나이트계 스테인리스강의 개발이 시급한 과제이며 배기계 스테인리스강에 대한 연구와 개발이 이루어 져야 할 것이다.

1.2 연구목적

스테인리스강의 사용은 배기계 시스템에서 큰 비중을 차지한다. 앞서 말한 바와 같이 차량에 사용되는 스테인리스강 중 80%가 배기계 시스템에 사용되고 있어 현재 없어서는 안 될 중요한 자동차용 배기계 부품소재이다. Fig. 1.과 Table. 1. 은 현재 배기계 시스템으로 사용되고 있는 스테인리스강과 각 부품의 사용온도, 요구특성 및 적용강재를 나열한 것이다. 배기가스의 최고 온도가 750~900℃ 이상이 되는 가혹한 열 환경 하에서 내열성이 우수한 배기 매니폴드용 소재, 즉 광범위한 고온 온도 영역에서 장시간 안정적이며, 우수한 내열성을 유지할 수 있는 배기 매니폴드의 부품소재의 채택과 개발을 목적으로 한다. 이와 같이 고온, 고압 하에서 장시간 운전이력을 갖는 고온기기가 증가하고 있다.

Fig. 1. 의 배기 매니폴드의 파손사례에서처럼 이러한 균열의 원인은 열 피로, 고온 저주기피로, 크리프-피로 등이 있으며 본 연구에서는 크리프-피로 거동에 관한 연구를 목적으로 하였다. 자동차 배기 매니폴드용 소재로의 오스테나이트계 스테인리스강의 크리프-피로거동과 손상기구에 대한 연구가 미흡한 실정이며, 본 연구에서는 배기 매니폴드용 소재의 고온 저주기 피로시험, 크리프-피로시험을 통하여 수명에 대한 예측, 조사를 목적으로 한다.

2. 이론적 배경

2.1 Cast austenitic stainless steel의 개요

오스테나이트계 스테인리스주강은 고온 강도, 고온 크리프 특성 및 내 부식성이 우수하여 일반적으로 자동차의 배기가스 시스템, 몰딩, 머플러 등에 사용된다. 특히 오스테나이트계 스테인리스주강은 가공성, 용접성 및 고온 강도가 뛰어나기 때문에 자동차 이외에도 고온 설비 등 작동 온도가 높은 설비들의 배관계통에 많이 사용되고 있다. 최근 대형 중화학 설비 및 원자력 발전소들이 계속적으로 증가하고 있으며 특히 발전설비 중 보일러 및 터빈을 비롯한 석유화학 설비의 압력 용기, 대형 배관 계통 등과 같이 고온, 고압 하에서 장시간 운전 이력을 갖는 고온 기기가 증가하고 있다. 본 연구에 사용된 오스테나이트 스테인리스주강은 일반적으로 기본조성에 의해 Corrosive service (C-type) 와 High temperature service (H-type) 로 나눌 수 있으며, Cast corrosion resistant steel은 Carbon 의 부재와 carbide 의 석출, 그리고 합금의 미세구조의 의해서 결정된다. 모든 Cast corrosion resistant steel은 11% Cr 이상, 1~30% Ni을 함유하고 있으므로 상대적으로 적은 Carbon을 함유한다. Ni의 함유량을 증가시키면 염화물과 산화물에 대한 부식저항성이 증가하며, Mo 함유량을 증가시키면 염화물에 대한 pitting 저항성이 증가한다. 반면 Heat resistant cast steel은 일반적으로 650℃(1200°F) 이상의 온도에서 사용되며 carbon 함유량을 제외하고 Cast corrosion resistant steel 과 유사하다. Heat resistant cast steel의 기본조성에 따라 iron-chromium alloy, iron-chromium-nickel alloy, iron-nickel-chromium alloy로 분류된다. 본 연구에 사용된 오스테나이트 스테인리스강은 Heat resistant cast steel 로 분류되며, 공업적으로 metal treatment furnaces, gas turbines, aircraft engines, military equipment, oil refinery furnaces, cement mill equipment, power plant equipment 등에 다양하게 사용되고 있다. H-type cast steel은 C-type cast steel 보다 많은 carbon을 함유하고 있으며, 고온에서 우수한 강도를 나타낸다.[1]

2.2 금속의 피로 현상

금속이 반복응력이나 변동하중을 받으면 단일하중에 의해 파괴가 일어나는 응력보다 훨씬 작은 응력에서 파괴가 일어난다는 사실이 인식되기 시작하는 것은 1830년대부터이다. 이와 같이 반복하중에 의해 파괴가 일어날 경우 상당한 기간이 지난 후에 파괴가 일어나므로 피로파괴(Fatigue fracture)라고 한다. 피로 파괴는 자동차, 항공기, 압축기, 펌프, 터빈 등에서 일어나는 파괴현상 중 그 차지하는 비율이 점차 늘어나고 있으며 최근에는 적어도 역학적인 원인에 의한 파괴가 90% 정도를 차지한다고 한다.[2] 피로에 의한 파괴는 큰 변형을 수반하지 않고 언뜻 보기에 취성파괴 양상처럼 보이며, 거시적으로는 파면이 주인장 응력방향에 수직하게 형성된다. 피로파괴는 흔히 파면의 형태로 판단할 수 있는데 이것은 균열이 전파할 때 상호 마찰 작용에 의해 생긴 평활한 영역과 시편의 잔여 단면적이 하중을 더 이상 지탱하지 못하게 되었을 때 연성파괴를 일으킨 거친 영역으로 이루어진다. 파괴의 진행 과정은 주로 균열 발생점으로부터 내부로 진행되는 일련의 원형 자국, 소위 Beach mark 와 striation 으로 나타난다. 피로파괴를 일으키는 데는 세 가지 기본적인 필수 요인이 있다. 첫째, 최대 인장응력이 충분히 커야 하며, 둘째 부과 응력의 변동과 진폭이 충분히 커야하고, 셋째 응력 사이클이 충분히 가해져야 한다. 이 밖에도 응력 집중, 부식, 온도, 과부하, 금속 조직학적인 구조, 잔류응력, 복합 응력 등은 피로파괴의 조건을 변화시킬 수 있는 요인들이다. 피로 균열은 개재물, 기공, 국부연화점등과 관련하여 재료 내에 이미 존재하던, 또는 반복변형 과정에서 발생하던 간에 불균일한 핵생성 장소에서 발생한다. 단조로운 부하 변형에서는 표면에 계단 형태의 단이 생기지만 반복 변형에서는 비가역 슬립으로 인해서 예리한 돌출부와 함몰부가 생긴다. 이 표면의 노치가 피로균열의 발생 장소로 작용한다고 밝혀졌다.[3] 즉 돌출부와 함몰부가 미세 균열의 초기 발생 단계인 것으로 보인다. 이 표면 돌출은 자유 표면에 집중된 국부적인 조밀 슬립 띠를 나타내는 것으로서 변형 진폭이 증가하면 슬립 띠 수도 증가하게 된다. 이 슬립 띠는 주위의 기지 재료보다 연한 것으로 밝혀졌으며[4] 소성변형이 집중한 결과로 기지상보다 반복 연화된 것으로 보인다. 이 슬립 띠의 두 가지 결과 때문에 "고집 슬립 띠"라고 한다.

피로 균열의 발생 과정을 설명하는 많은 전위 모델이 제안되었으나 현재는 초기 반복 파손 단계는 균일한 슬립과 빠른 변형 경화와 관련 있는 것으로 보고 있다. 반복 응력-변형 곡선이 수평에 이르는 지점에서 슬립은 좁은 띠(고집성 슬립 띠, Persistent slip band, PSB)에 집중적으로 일어나고 슬립 띠 영역은 더욱 연하게 된다. 이 소성변형의 국부화가 저 변형 주기에서 피로균열의 발생 징후로 밝혀졌다. 이외 Kramer[5]는 새로운 피로 균열 발생 기구를 제안하였다. 많은 실험 결과에 근거한 결론에 의하면 자유 표면 근처의 가공 경화 크기는 시편 내부와 크게 다르다는 것이다. 이러한 표면층의 발달은 누적 피로 파손량 뿐만 아니라 금속의 응력-변형 반응에도 영향을 미칠 수 있다. 많은 경우에는 전위밀도는 시편 내부보다는 자유 표면 약 100μm 깊이의 층에서 훨씬 크다. 주기적인 표면 연마에 의한 피로 수명의 향상은 표면층 모델로 설명할 수 있음은 흥미 있는 일이다. 즉 연마 작업에 의해 경화층을 제거하면 균열화 과정을 초래하는 전위집적 생성이 억제되기 때문이다.

2.3 Stress based approach

많은 공업용 부품은 사용하는 동안에 다양하게 반복되는 하중 또는 응력을 지탱해야 한다. 따라서 Stress based approach는 피로 수명 예측에 있어서 가장 오래되고, 응력-수명(S-N)방법은 금속의 피로를 이해하고 정량화하기 위하여 사용된 최초의 방법이었다. stress approach에서 피로수명(cycle의 수, N_f)은 적용된 응력 범위($\Delta\sigma$ or S) 또는 stress amplitude(σ_a) 와 연관되어 있다. 가해지는 응력의 범위가 주로 탄성영역에서 머무르는 경우에 적용이 가능한 시험방법이다. 파단에 이르기까지 피로 수명이 매우 길기 때문에 고주기 피로 시험이라고 불리우기도 하며 피로 균열전파거동과는 대조적으로 피로 수명의 대부분을 균열 생성에 소모하게 된다. 금속계 합금의 경우 일정 응력 진폭이하에서는 반복 응력을 가해도 피로 파단이 발생하지 않는 현상이 관찰되고 있으며 이때의 응력 진폭을 피로한(fatigue limit or endurance limit)이라 부른다. 그러나 비철계 금속의 경우에는 피로한이 관찰되지 않으며 응력진폭이 감소함에 따라 피로 수명이 연속적으로 증가하는 양상을 보이며 진정한 의미의 피로한 이 존재하지 않는다. 고주기 피로 수명

데이터는 Fig. 2. 1 과 같은 반복응력-수명곡선(S-N curve)으로 나타낸다. 대부분의 강제에서는 피로한이 인장강도에 비례하여 증가하는 경향을 보이게 되는데 이는 강도가 증가함에 따라 피로 균열의 생성이 어려워지기 때문이며 피로한과 인장강도의 비율을 피로비(fatigue ratio)라 부르기도 한다. 고주기 피로 성질에 영향을 미치는 인자들로는 평균응력, 응력 진폭, 시편의 표면상태, 인장강도 나 경도와 같은 기계적 성질 등이 있다. 일반적으로 금속에 대한 피로 수명(Number of cycle to failure, N) 대 true stress amplitude 의 plot은 수식 2.1 의 Basquin's 방정식[6]을 따른다.

$$\frac{\Delta \varepsilon_e}{2} = \frac{\sigma'_f}{E}(2N_f)^b \qquad (2.1)$$

을 따를 때가 많은데, 여기서 강도계수(σ'_f)와 강도 지수(b)는 실험적인 상수이다.

2.4 Strain based approach

2.4.1 저주기 피로 시험(Low cycle fatigue)

소재에 소성변형을 가하여 소재가 파괴에 이를 때까지의 총 피로 수명을 특성 짓는 방법이 저주기 피로이다. 높은 하중범위에서 반복응력-변형률 반응과 재료의 거동은 변형률제어 조건하에서 가장 잘 모델화시킬 수 있으며, 고주기 피로와는 달리 저주기 피로와 관련되는 응력은 상대적으로 크기 때문에 소재는 항복 응력 이상의 응력을 반복적으로 받게 되기 때문에 저주기 피로는 일반적으로 변형률과 이에 따른 수명을 관련짓는 것이 주된 목적이라고 할 수 있다. 소성변형을 둘러싸고 있는 탄성응력 상태의 재료의 구속에 의하여 노치선단에서 변형은 변형률제어로 고려된다. 변형률-수명 방법은 변형률제어에서 시험된 평활재 시험편이 공업 부재의 노치선단에서의 피로손상을 모의할 수 있다고 가정한다.

2.4.2 Cyclic strain hardening & softening

금속의 응력-변형률 거동은 반복하중으로 인하여 변하며, 소재의 condition에 따라 소재는 Cyclic strain hardening, Cyclic strain softening, Cyclic strain stabilization, 복합거동 등의 다양한 cyclic deformation 거동을 보이는데 이러한 거동의 원인은 재료 전위구조의 안정성과 그 자체의 성질에 관련하여 나타난다. 일반적으로 연한 재료에서 초기의 전위밀도는 낮으며, 그 밀도는 cyclic deformation으로 인한 cyclic hardening 때문에 빠르게 증가한다. 경한 재료에서 cyclic deformation은 전위를 재배열시켜서 변형을 잘 견디지 못하며 재료는 반복적으로 연화한다. Fig. 2. 2 와 2. 3은 변형 제어 하중 하에서 cycle이 증가함에 따라 최대하중이 증가하는 cyclic hardening 과 최대하중에 감소하는 cyclic softening을 나타낸다. Manson 은 단순 하중 하에서의 인장강도 대 항복강도(0.2% offset)의 비는 재료가 경화 또는 연화될지를 예상할 수 있다고 하였는데 1.4 이상이면 재료는 반복적으로 경화될 것이며, 1.2 이하이면 재료는 반복적으로 연화가 발생한다고 보고한 바가 있다.[7] 이외 수식 2.2 의 Ramberg-Osgood식의 Strain hardening exponent, n을 사용하여, 이 값이 0.2이상이면 반복경화가 발생하고, 0.1 이하이면 반복 연화를 예상할 수 있는 방법이 있다 일반적으로 이러한 천이거동은 피로 수명의 초기에 나타난 후, 안정화되는데 보통 피로 수명의 20~40%후에 이루어진다.[8] 보통의 저주기 피로시험에서는 수명의 50%를 안정화 수명으로 가정하고, 피로 특성을 분석한다.

$$\sigma = K\varepsilon_p^n$$

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} + \left(\frac{\sigma}{K}\right)^{\frac{1}{n}} \qquad (2.2)$$

2.4.3 Cyclic stress strain curve (CSSC)

Cyclic stress strain curve는 다양한 변형률에서 천이 거동이 끝난 후의 응력진폭을 그 때의 변형률과 연관 지어 소재의 반복 변형거동에 대한 특성을 나타내는 척도이다. 단순 응력-변형률 선도는 정적하중을 받는 부재와

공업적 구조물의 설계변수를 얻는데 사용되며, 반복응력-변형률 선도도 반복하중을 받는 구조물의 내구성을 평가하는데 유용하다. CSSC는 인장에서의 Power law 와 비슷하게 수식 2. 3 으로 표현되는데 여기서 σ_a 는 응력진폭, $\Delta\varepsilon_p$ 는 소성변형률 범위, K′ 은 강도계수, n′ 은 변형률 경화 지수를 나타낸다. 대부분의 금속 소재에 대해서는 n′ 은 0.1~0.25 의 값을 가진다고 알려져 있다. Fig. 2. 4은 안정한 Hysteresis loop 의 끝점을 연결한 cyclic stress strain curve를 보여준다. 일반적으로 피로수명의 1/2 지점을 수명의 안정화 구간으로 보고 hysteresis loop를 도식한다.
루프의 전체 폭은 전체변형률 범위($\Delta\varepsilon$)이다. 루프의 전체 높이는 전체 응력범위($\Delta\sigma$)이다. loop 안의 면적은 한 cycle동안 사용된 단위체적당 에너지이다. 그것은 재료에 가해진 소성변형 일을 나타낸다. 일반적으로 hysteresis loop에서 Fig. 2. 5의 Bauschinger 효과를 관찰할 수 있다. 이는 대부분의 금속에서 관찰된다.

$$\sigma_a = K'\left(\frac{\Delta\varepsilon_p}{2}\right)^{n'} \quad \text{.....(2.3)}$$

항복강도 σ_y를 지나서 임의값 σ_{max}까지 하중을 받는 봉의 재료 거동을 보면 재료에 하중을 제거하고 나서 압축하중으로 $-\sigma_{max}$ 까지 작용시킨다. 압축 하중 하에서 비탄성(소성)변형률이 $-\sigma_y$에 도달하기 전에 생긴다는 것에 주목할 필요가 있다. 이러한 거동을 Bauschinger effect라고 한다.

2.4.4 Strain - Life curve

1910년 Basquin에 의해 제안된 응력과 수명간의 관계에 응력대신에 응력진폭을 사용하면 수식 2.4 와 같이 표현된다.

$$\sigma_a = \sigma'_f (2N_f)^b \qquad (2.4)$$

$2N_f$ 는 reversal to failure(Number of cycle to failure), σ'_f 은 피로강도계수(Fatigue strength coefficient), b는 피로강도지수(Fatigue strength exponent)이다. 이후 coffin 과 manson은 plastic strain 과 수명간의 관계를 수식 2.5 와

같은 power law 형태로 나타낼 수 있다고 주장하였다.

$$\frac{\varepsilon_p}{2} = \varepsilon'_f (2N_f)^c \qquad (2.5)$$

$\frac{\varepsilon_p}{2}$ 는 plastic strain amplitude 이고 $2N_f$는 reversal to failure(Number of cycle to failure), ε'_f 는 피로연성계수(Fatigue ductility coefficient), c는 피로연성지수(Fatigue ductility exponent)이다. 또 Elastic strain amplitude에 대해서는 Basquin 식을 변형하여 수식 2.6 으로 나타낼 수 있다.

$$\varepsilon_e = \frac{\sigma_a}{E} \qquad (2.6)$$

그리고 위의 세 식을 종합하면 수식 2.7 과 같이 표현한다.

$$\varepsilon_t = \varepsilon_e + \varepsilon_p = \frac{\sigma'_f}{E}(2N_f)^b + \varepsilon'_f(2N_f)^c \qquad (2.7)$$

이러한 변형률과 수명간의 관계를 나타내는 식을 얻을 수가 있다. 이식은 저주기 피로에서 기본이 되는 식이며, 그래프 적으로 이해할 수 있다. 일반적으로 저주기 피로 수명의 곡선은 소재의 강도나 경도에 따라서 기울기가 변한다. Fig. 2. 6 은 저주기 피로 시험의 일본적인 plot를 나타낸 것이다.

2.5 저주기 피로 수명 예측 연구

소재에 누적되는 피로 손상은 가해지는 사이클 수의 증가와 함께 증가하여 최종적인 소재의 파단을 이끈다. 피로수명을 예측하기 위한 가장 간단한 방법은 한 사이클당 소재에 누적되는 피로 손상을 계산하고 소재가 최종적인 파단에 이르기 위해 어느 정도의 손상 누적이 생겨야 하는지 결정하는 것이다. 실제로 이러한 작업은 몹시 어려우며 많은 연구와 다양한 방법으로 접근되어 왔다. 피로 손상 누적에 관한 연구는 매우 오래되었지만 아직도 명확하게 해결되지 못한 부분이 많고, 앞으로 나아가야 할 길이 먼 것이 현실이다. 많은 연구자들은 서로 다른 피로 손상의 증거를 제시하였고 그를 통해 피로 수명을 정량화 하고자 하였다. 그러나 각각의 접근법들

은 나름대로의 장점을 가지고 있으나 단점 역시 가지고 있다. 일반적으로 피로 손상은 stress, strain 그리고 energy를 기초로 한 parameter에 의해 나타내어진다. Yield theories가 피로 수명에 영향을 미치는 정수압에 대해서는 반영하고 있지 않음에도 불구하고 Tresca 와 Von misse의 Yield criteria 에 의해 수정된 Stress based parameter는 긴 수명, 고주기 피로 파괴에 있어 가장 적합한 것으로 알려져 있다.
Notch roots와 같은 높은 stress 영역에서는 inelastic strain이 발생하고 주변 elastic material에 의해 control되기 때문에 저주기 피로에 있어서는 일반적으로 Strain based criteria 가 사용된다. Stress 와 Strain을 모두 포함하고 있는 Energy를 기초로 한 Damage parameter는 deformation process에서 stress 와 strain 사이의 상호작용을 설명하는 피로 손상 평가를 위해 사용된다. Total strain energy는 고주기 피로 영역에서 주가 되는 elastic strain energy와 저주기 피로 영역에서 주가 되는 Plastic strain energy의 합으로 이루어진다.

2.6 Creep

금속 및 세라믹 다결정체의 소성변형은 재료 중에 도입되는 전위의 운동에 의해서 일어나고, 온도의 상승에 따라 현저하다. 금속의 강도는 온도가 증가할수록 감소한다는 것은 여러 연구에서 언급되었으며, 입증되었다. 흔히 크리프 영역대인 재료의 융점(T_m)의 1/2 이상의 온도에서는 재료중의 공극의 농도가 높게 되고 원자의 확산이 쉽게 되기 때문에 전위의 슬립면 내에서의 운동 외에 확산을 동반하는 상승운동이 가능하게 된다. 더욱이 공극 및 원자의 직접적인 이동 및 입계슬립에 의해 변형이 생기게 된다.

2.6.1 고온 크리프

크리프란 일정부하응력 하에서 시간의 경과와 함께 생기는 변형의 양식으로서 특히 고온에서 현저하게 발생한다. 일반적으로 크리프는 변형률 량을 시간에 대한 크리프 곡선으로서 나타낸다. 크리프(고온강도)의 한 가지 중요한 특징으로 항상 적용되는 것은 시간의 함수라는 것이다. 공업적으로 사용되는 대부분 금속들의 실온인장강도는 거의 시간에 무관하다. 인장실

험 시 하중속도에 따라 실험이 2시간이 걸리건 결과는 큰 차이를 보이지 않는다. 또한 실온 실험에서는 재료의 의탄성(anelastic)거동이 중요한 영향을 미친다. 중 고온에서의 재료 강도는 변형률 속도와 고온 노출 시간에 매우 민감하다. 고온에서 인장응력을 받으면 소위 크리프(creep) 현상을 일으켜 시간이 지남에 따라 실가 늘어나게 된다. 강도의 시간 의존성하다재료와 온도에 따라 다르며, 어떤 재료에서는 고온인 온도가 큰 재료에서는 고온이 아닐 수도 있다. 이러한 점을 감안하기 위해 온도는 많은 경우 소위 대응온도(Homologous temperature)로 나타낸다. 대응 온도란 절대온도로 나타낸 재료 융점에 대한 실험 온도의 비를 말하며, 일반적으로 크리프는 대응온도가 0.5 이상에서 공업적인 중요성을 나타내게 된다.

2.6.2 시간 의존형 기계적 거동

크리프(Creep)란 의탄성거동(Anelastic behavior)[1]의 중요한 거동이다. 재료의 거동은 결정인 고체에서 여러 가지 의탄성효과를 야기시키는 내부마찰에 의한 것이다. 탄성 거동을 기술할 때 우리는 탄성 변형률은 응력에 대한 단일 값을 갖는 함수라고 묵시적으로 가정한다. 이러한 가정은 탄성이론에 의하면 금속의 공학적 해석에서는 유효하다.

2.6.3 크리프 곡선

일정 응력 하에서 재료가 점차적으로 변형하는 현상을 크리프(Creep)라 한다. 금속의 공학적인 크리프 곡선을 찾아내기 위해서는 일정 온도에서 유지된 인장 시편을 일정 하중 부과하여 시간에 따른 시편의 변형률(연신율)을 측정한다. 크리프 저항성을 측정하기란 원리적으로는 매우 쉽지만 실제로는 상당한 실험 기구들이 필요하다.[9] 실험 시간이 몇 달에서부터 10년을 넘는 경우도 있으며, 크리프 실험에 대한 일반적인 절차는 ASTM 규격 E139-70에 잘 나타나 있다. 순금속 및 합금의 고온크리프에서 일차(천이), 이차(정상), 삼차(가속) 크리프의 3단계로 나타나는 곡선을 얻을 수가 있다.

---

1) 의탄성 거동 : 탄성 변형률이 시간에 의존하는 이른바 의탄성(anelastic) 이라는 거동이 있다.

일차크리프에서 크리프 속도는 변형경화 때문에 시간에 따라 감소하며, 이차크리프에서 변형경화와 회복 때문에 크리프 속도는 일정하다. 삼차크리프에서는 necking과 파괴 때문에 크리프속도는 증가한다. Fig. 2. 7 은 일반적인 크리프 곡선을 나타낸 것이다.

2.7 유지시간과 변형속도가 저주기 피로에 미치는 영향

유지시간이 피로 시험 cycle 중에 가해지면 피로수명은 일반적으로 감소되나 다음과 같은 예외가 있다. 18Cr-8Ni Stainless steel 의 경우 압축하중이 가해지는 동안 유지시간이 가해지면 피로수명은 증가하게 되며[10], 2¼Cr-Mo steel에서는 hold time이 가해지면 Mo_2C 의 석출이 가속화되어 피로수명이 증가한다는 보고가 있다.[11] 또한 Plumtree[12] 와 Antolovich[13]은 각각 Fe-Ni-Cr alloy 및 Rene 80 을 가지고 실험한 결과 creep 손상과 피로손상을 각각 독립적으로 합한 손상보다 복합된 creep-fatigue 손상이 오히려 작았음을 관찰한 바 있다. 또한 대부분의 재료의 경우 압축 보다는 인장 시 hold time이 더욱 수명을 감소시킨다고 알려져 있으나 2¼Cr-Mo steel, Rene 80같은 재료에서는 압축 시 hold time 이 더욱 수명을 감소시킨다고 보고된 바 있다. 저주기 피로에서의 tensile hold time은 피로손상에 크리프손상을 기대하는 것으로서 그 hold time의 시간이 길어질수록 수명은 단축된다. 그 이유는 재료가 고온에서 충분한 인장하중을 받게 되면 재료에 균열이 발생하게 된다. 이러한 균열의 병합은 균열진전속도를 가속시킨다. 그러므로 고온에서 피로수명감소는 인장에서의 유지시간 시 생성, 성장하는 균열과 밀접한 관련이 있다. Hold time tension fatigue test 는 Fig. 2. 8 의 (c)와 같은 strain wave 로 표현된다. 앞서 보고된 연구결과에서도 인장 시의 hold time을 주었을 때가 압축 시 hold time을 주었을 때보다 수명이 짧게 조사되었다.[12]

2.8 creep-fatigue 상호작용

고온에서의 피로균열은 균열선단에 형성된 상호작용을 하면서 불안정하게 진전한다. 피로 크리프 상호작용 하에서 균열의 성장과정은 다음과 같다.

1단계: 소성변형을 일으킨 시편에는 빠른 균열생성이 일어난 후 크리프손상이 서서히 누적되기 시작한다. 이때 균열 선단에 형성된 공동은 성장속도가 매우 느리므로 균열은 공동과의 상호작용 없이 상온에서와 같이 균열선단의 slip 으로 인해 진전한다.

2단계: 인장상태에서의 지연시간이 길면 균열선단에 형성된 공동이 빠른 속도로 성장하기 시작하여 피로균열과 상호작용을 일으킨다. 이때 균열은 공동이 발생한 입계면 을 따라 빠르게 진전해 간다.

3단계 : 균열 전방의 공동들이 충분한 크기로 성장을 하면 공동들 간의 연계가 빠른 속도로 끊어지면서 균열이 불안정하게 전파하여 최종적으로 파단에 이르게 된다.

Tomkins 와 Wareing[13]은 피로균열과 크리프 손상의 상호작용에 의한 불안정한 균열전파가 고온 피로 수명감소의 주원인으로 보고 불안정한 균열전파는 피로균열에 의한 균열선단 열림 변위와 공동의 크기와 간격이 수식 2.8 과 같은 조건에 도달할 때 일어난다고 하였다.

$$\frac{CTOD}{2} = \lambda - p \qquad (2.8)$$

여기서 λ는 공동의 평균 간격이며 p는 공동의 평균 직경이다.
참고로 상온에서의 피로손상은 Miner[14]법칙을 이용하여 아래의 수식 2.9 로 정량화할 수 있다.

$$D = \sum_i \frac{n_i}{N_{fi}} \quad .....(2.9)$$

상온에서의 피로균열전파는 시간과는 거의 무관하고 가해진 반복수에만 의존하는 거동을 보이므로 Miner 법칙을 사용하여 합리적으로 재료의 수명을 예측할 수 있다. 그러나 고온에서는 재료의 수명이 가해진 하중의 크기뿐만이 아니라 하중의 형태 및 지연시간 등에 의존하므로 Miner법칙을 적용하여서는 제대로 수명을 예측할 수 없다. Miner법칙과 고온에서의 creep 손상을 최종파단시간 대 사용시간의 비로 정의한 Robinson[15]법칙을 결합하여 고온피로현상에 적용할 수 있는 손상식, 수식 2.10 이 제안되었다.

$$\sum_i \frac{n_i}{N_{fi}} + \sum_i \frac{t_i}{t_{Ri}} < D \qquad (2.10)$$

이 식은 S-N곡선과 creep 파단곡선으로부터 재료에 축적된 손상을 쉽게 예측할 수 있다는 이점이 있으나 하중파형의 효과에 대한 고려가 없고 근본적으로 피로손상과 크리프손상을 서로 독립적으로 가정하여 크리프와 피로의 상호작용을 고려하지 않고 있다.

고온에서의 빠른 균열진전은 공동의 성장에 원인이 있다. 그러므로 공동의 성장속도와 재료의 손상누적속도와는 밀접한 관련이 있다. 재료가 크리프 손상을 받아 입계면 에 공동이 발생하여 성장하게 되면 입계면 을 따라 하중을 지탱하는 유효면적이 감소하게 된다. 이때 손상되지 않은 부분에 작용하는 과도한 응력은 공동주위의 소성흐름을 증가시키므로 공동의 성장속도를 가속시킨다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

3. 실험 방법

3.1. 재료 및 시편준비

3.1.1 Materials

본 연구에서는 현대자동차에서 배기 매니폴드용 소재로 자체 개발한 25Cr-13Ni 의 오스테나이트계 스테인리스주강을 사용하였다. 1500~1550℃의 주조온도에서 Y-Block에 사형주조 후 열처리 공정을 거치지 않았으며 기본적인 조성은 Table. 3.1.과 같으며 초기 미세조직은 Fig. 3.1과 같다. 미세조직은 ϒ-phase 와 ϒ+δ-phase의 혼합조직으로 관찰되었으며, δ-phase 상은 수지상정 조직의 입계사이에서 존재확인 되었으며, 전체 조직에 비해 많은 양은 관찰되지 않았다. 고온강도를 높이기 위하여 C 과 Mo을 함유하고 있으며 고온피로강도의 향상을 위하여 Nb를 첨가하였다. 기본적인 오스테나이트 스테인리스주강의 조성에 비해 S 와 P 의 함유량이 많은데 이는 주조시 응고균열을 발생시킬 수 있는 원소이다. 초기 미세조직에서는 주조 시 발생하는 기공이나 응고균열은 확인할 수 없었다.

(1) 열팽창계수 측정

25Cr-13Ni 오스테나이트주강의 열팽창계수 시험편은 원기둥형 직경 6mm, 시험편 길이 25mm로 제작하여 측정하였다.

(2) 인장 시험

인장시편은 ASTM 규격에 따라 Grip부 직경 12mm의 환봉형 시험편으로서 Parallel length 15mm, gage diameter 6mm로 제작하였다. 인장시험편의 전체 길이가 73.4 mm, 적절한 물림부 형상을 위하여 시험편의 끝단을 나사선으로 제작하였다. 인장시험편의 자세한 도면은 Fig.3.2 과 같다.

3) 피로시험

피로시험편은 인장 시험편과 동일하게 제작하여 사용하였다.

3.2 미세조직 관찰

미세조직을 관찰하기 위해 저주기 피로시험편으로 가공하여 피로하중이 가해지는 방향과 수직한 면으로 절단 후 180℃, 30kN 조건에서 Mounting 하였다. Mounting 후 sand paper 를 이용하여 물리적으로 연마한 뒤 1㎛의 다이아몬드 페이스트를 사용해 최종 연마한 후 수 차례 에탄올 세척을 실시, 시료전용 드라이기를 사용하여 건조하였다. 이렇게 연마한 시료를 10g CrO_3 + 100mL 증류수를 사용하여 6V, 40sec 조건으로 전해 에칭하였다.

3.3 기계적 물성 시험

3.3.1 열팽창 계수 측정

25Cr-13Ni 오스테나이트주강의 열팽창계수를 측정하기 위해 Dilatometer (NETZSCH model 402C)를 사용하여 고상의 열팽창계수를 측정하였다. 열팽창 측정은 시험온도 전역에 걸쳐 시편에 압흔이 나지 않게 충분히 단단함을 유지하는 재료이어야 하며, ASTM E831을 참고로 시험하였다. 본 규격으로 측정할 수 있는 최소 열팽창 계수의 한계는 5m/m℃ 이며 이보다 적은 열팽창 계수 및 음의 열팽창 계수의 측정은 정밀도가 떨어진다고 본 규격에서는 기술하고 있다. 선형 열팽창 계수는 설계 목적이나 두 개의 서로 다른 재료로 이루어진 구조물이 고온에 노출되었을 때 발생하는 열응력에 의한 파손이 일어나는지를 계산하는데 주로 사용되며, 본 연구에서도 배기 매니폴드 소재로 적용이 적합한지 알아보기 위하여 시험하였다. Dynamic helium atmosphere (gas flow rate : 0.833mL/sec)분위기에서 시험하였으며 상온(30℃)에서 1000℃까지 마르텐사이트의 완전한 분해를 위해 비교적 느린 승온 속도 5℃/min으로 시험하였다.

3.3.2 인장시험

시험온도는 전기로를 사용하였고 온도control은 시험편의 평행부 상부와 하부에 K-type TC를 spot-welding하여 인장시험은 상온(23℃)에서 1000℃로 수행하였다. 신장계는 고온용 MTS extensometer, 연신율 20%를 사용하였다. 기계적 특성을 평가하기 위해 유압식 MTS 810 10ton을 사용하였으며 상온 인장시험은 ASTM E8, 고온 인장시험은 E21-05를 참고로 시험하였으며, 고온에서의 항복강도, 인장강도, 연신율, 탄성계수 등 소재의 기계적 물성을 시험하였으며 전기로를 사용한 인장시험 온도 범위는 고온 저주기피로시험 온도인 800℃ 외 상온(23℃), 200, 300, 500, 600, 700, 900, 1000℃도에서 시험하였다. 온도 control은 K-type 의 Thermocouple을 시험편의 평행부 상부와 하부에 spot welding하여 controller에 직접 연결하여 전기로 분위기 온도가 아닌 시험편의 실제온도로 제어하였다. 시험 전 같은 방법으로 온도보정을 하였으며, 온도편차 ± 2℃를 유지하였다. 인장시험은 재료의 크기가 허락하면 봉상 시편으로 제작하여야 한다. 규격에 나타나 있듯이 시편의 표점거리는 직경의 4배이어야 하며 시험 시 하중은 축 방향으로 정확하게 가해져야 한다. 본 실험에서는 정확한 축방향 하중을 위해 Alinement를 5㎛로 이내로 유지하며 시험하였다. 본 상온, 고온인장시험은 변위(displacement) control로 시험하였으며, gage length 12mm, 최대 연신율 20% 용량의 고온용 MTS extensometer를 사용하였다. 고온에서의 인장시험은 rate 와 speed에 의해 고온 강도의 편차가 크므로 본 고온 인장시험은 ASTM 규격을 참고하여 비교적 느린 speed인 0.033mm/sec 로 수행하였다. 시험은 시험 온도 도달 후 15분의 안정화 후 시험하였다.

3.3.3 고온 저주기 피로 시험

인장시험과 동일한 유압식 MTS 810 10ton을 사용하여 시험을 수행하였다. 저주기 피로 시험은 Strain controlled method를 사용하였으며, MTS Cyclic Fatigue program을 사용하여 시험하였다. 고온 저주기 피로시험은 전기로를 사용하여 800℃ 로 고정하여 시험하였으며, 온도 보정 및 시험 온도 control, 시험 온도 안정화는 고온 인장 시험과 동일하게 시험하였다. Strain

조건은 0.6, 0.7% 로 2개 조건으로, 온도는 800℃로 고정하여 수행하였으며, 시험은 유지시간이 없는 일반적인 symmetrical LCF(Isothermal LCF) 와 peak strain 일 때 유지 시간을 60sec, 600sec, 1800sec 조건, 그리고 변형률 속도(Hz control)를 0.017Hz(1cycle/60sec), 0.0017Hz(1cycle/600sec)로 시험을 하였다. 각 시험은 시험의 신뢰성을 확보하기 위해 한 조건 당 2 point로 시험하였다. 시험은 그림 3.3과 같이 Strain ratio : -1 로 시험하였다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

4. 시험 결과 및 고찰

4.1 미세조직 관찰

본 연구에서는 10g CrO_3 + 100mL 증류수를 사용한 에칭을 통하여 오스테나이트계 스테인리스주강의 미세조직을 얻을 수가 있었다. 미세조직의 관찰에 있어서 첫 번째로 주조 강의 대표적인 조직 dendrite를 관찰할 수가 있다. 넓게 분포한 ϒ-Phase 와 ϒ+δ eutectic phase를 관찰할 수 있다. Fig. 4. 1은 고온 저주기피로시험 후의 파단시험편의 미세조직을 관찰한 것이다. 일반적으로 Heat resistant cast stainless steel 은 Corrosion resistant cast stainless steel 에 비해 높은 carbon 함유량을 가지고 있으며 이러한 carbide는 고온물성을 증가시키는 요인이 된 대표적인 carbide는 $M_{23}C_6$을 들 수가 있다. 피로시험전의 미세조직과 큰 차이를 발견하지 못하였다.

4.2 열팽창 계수 측정

본 연구는 배기 매니폴드용 소재인 오스테나이트 스테인리스주강이다. 따라서 고온에서의 열응력에 관한 물성이 상당히 중요하다. 앞서 말한 바와 같이 열팽창계수는 고온에서의 열응력 분석에 아주 중요한 데이터이다. 자동차 배기 매니폴드는 최대 900℃ 이상의 고온에 노출되며 최근 엔진의 고성능에 의해 최대 1000℃까지 상승한다는 보고가 있다. 오스테나이트 스테인리스주강의 열팽창을 비교 분석하기 위하여 종래에 사용하던 주철재(구상흑연주철: FCD50HS)와 비교하여 나타내었다. 본 시험에 사용된 25Cr-13Ni 오스테나이트 스테인리스주강과 과거 배기 매니폴드 소재로 사용되던 FCD50HS의 열팽창계수 측정 결과를 Fig. 4. 2에 나타내었다.
Fig. 4.2에서 볼 수 있듯이 아래의 직선적으로 상승하는 선팽창(dL/L_0)을 나타낸 것이며, 위의 곡선은 열팽창계수를 나타낸 것이다. 실험 결과 오스테나이트 스테인리스주강인 25Cr-13Ni 오스테나이트 스테인리스주강의 선팽창 및 열팽창계수가 종래의 주철재인 FCD50HS 보다 선팽창이 약간 더 큰

것을 관찰할 수 있다. 200℃온도에서 편차를 보이며 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 그리고 FCD50HS 의 경우 900℃에서 약간의 수축과 급격한 열팽창의 증가를 보이며 이는 구상흑연주철(FCD50HS)의 흑연 화에 의한 것으로 생각된다. 또 하나의 유의할 점은 약 1000℃에서 두 소재의 열팽창계수가 교차하는 것을 확인할 수가 있다. 기존의 주철재인 FCD50HS와 25Cr-13Ni 오스테나이트 스테인리스주강이 1000℃부근에서 교차한다는 것은 자동차 배기 매니폴드용 소재로서의 사용에 기존의 소재와 큰 차이가 없다는 것을 확인할 수 있다.

4.3 고온인장시험

배기 매니폴드용 소재인 25Cr-13Ni 오스테나이트 스테인리스주강, 구상흑연주철 FCD50HS의 고온인장 결과를 Fig. 4.3에 나타내었고 인장 특성을 Table. 4.1 에 정리하였다. 고온인장시험 결과 500℃를 기준으로 이하는 주철재인 FCD50HS의 최대인장강도, 항복강도가 우수하게 조사되었으며, 이상의 온도에서는 25Cr-13Ni 오스테나이트 스테인리스주강의 최대인장강도, 항복강도 값이 우수하게 조사되었다. 특히 배기 매니폴드가 실제로 사용되는 900~1000℃ 온도에서는 약 100MPa 높게 조사되었다. 이는 배기 매니폴드소재로 기존의 주철재보다 스테인리스주강의 사용이 탁월하다는 것을 말해주고 있다. 앞서 실험한 열팽창 사용이 0~1서 25Cr-13Ni 오스테나이트 스테인리스주강이 FCD50HS 에 비해 상대적으로 높은 열팽창계수 측정 결과를 보이나 고온인장시험에서는 FCD50HS 보다 우수한 고온인장 특성을 보인다. 주철의 재료 내부에 존재하는 흑연은 재료결함으로 작용하기 때문에 흑연입자가 고온인장시험의 결과에 영향을 미친 것으로 판단된다.[16] 일반적으로 주철의 미세조직은 C, Si 의 함량에 의해서 결정되어 지며, 이러한 합금원소는 인장거동 등 기계적 물성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 스테인리스주강인 25Cr-13Ni 오스테나이트 스테인리스강에 대한 비교 데이터로 기존의 배기 매니폴드 소재인 FCD50HS 주철 재를 사용하였고, 스테인리스주강과 주철에 대한 연구가 좀 더 필요하다고 생각된다.

4.4 고온 저주기피로시험

4.4.1 Hold time tension of low cycle fatigue

Fig.4. 4 , Table. 4. 2 는 Hold time tension low cycle fatigue 시험의 e-N 선도와 피로수명을 나타낸 것이다. Peak tension strain에서 유지시간 1분, 10분, 30분 순서로 시험하였고 이러한 유지시간으로 인해 수명은 단축되는 것을 관찰할 수 있으나 유지시간 1분에서는 오히려 유지시간 0분에서 보다 장수명이 관찰되었다. 결과적으로 유지시간이 길수록 수명에 미치는 영향이 큰 것으로 관찰된다. 유지시간 30분에서의 실험결과는 앞선 실험 유지시간 1분, 10분에 비해 급격한 수명감소를 나타내고 있다. 본 연구의 결과는 316L, 316LN오스테나이트 스테인리스강의 creep-fatigue 시험에서 유지시간이 증가할수록 피로수명은 단축된다는 Kim[17]의 연구결과와 일치한다. 연구결과에 따르면 피로 cycle에서의 유지시간동안 발생되는 응력의 감소로 나타나는 소성변형(크리프 변형)이 영향을 미치기 때문이다.[18] 피로와 크리프간의 상호작용에 의해서 수명은 단축되는 것이다. Strain control 크리프-피로시험에서는 소성변형에 의해 응력이 감소하는 relaxation 이 발생하며 strain range 가 증가할수록 relaxation은 증가한다. Fig. 4. 5, Table. 4. 3은 0.6, 0.7%에서의 relaxation과 응력의 감소량을 나타낸 것이다. peak tension strain에서 가해지는 유지시간이 길수록, 총변형률이 클수록 relaxation은 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 relaxation은 grain boundary sliding, wedge crack, crack initiation 과 propagation에 의한 단면적의변화와 감소에 의한 것으로 판단된다. Fig. 4. 7은 Peak tensile stress를 나타낸 것이다. 유지시간이 없는 고온 저주기피로시험에서는 균열생성에 이르는 피로 cycle 동안 cyclic hardening을 나타낸다. 하지만 유지시간 1분과 10분에서는 cyclic hardening 과 cyclic softening을 관찰할 수 있다. 총변형률 0.6%에서는 20 cycle 후 softening을 보이며 0.7%에서는 10 cycle 미만으로 hardening이 관찰된다. 오스테나이트 스테인리스강의 크리프-피로 파괴는 결정입계에서 cavity가 생성되어 성장하여 합체됨으로서 발생하여 파괴는 입계를 따라서 발생하는 것으로 알려져 있으나 유지시간의 영향이 미비한 초기 cycle 에서는 표면의 돌출부와 함몰부에 의해 생성된 PSB(고집성 슬립 밴드)에 의해 파

괴가 진행하는 입내파괴의 형태를 보일 것이다. 파괴형태를 알아보기 위하여 균열의 생성 및 진전을 SEM 관찰하였다. Fig. 4. of은 유지시간 0분, 1분, 10분에서의 SEM 관찰 사진이다. 모든 시험에서 피로균열의 개시는 표면에서 시작되었으며 입계파괴와 입내파괴를 확인할 수 있다. 유지시간 0분, 1분, 10분에서 모두 입계파괴를 관찰할 수 있는 이유는 고온에서 많이 연화되어 입계강도가 약한 공정 유에 의한 것으로 생각된다. 모든 시험에서 공정 유에서의 균열을 확인할 수 있었다. 고온에서 약해진 공정 유에서의 균열은 크리프의 cavity와 같은 역할을 하는 것으로 생각된다. 생각된다. 주 파괴형태는 입내파괴이며 유지시간 1분과 10분, 30분 실험에서 유지시간이 피로수명단축에 영향을 미치는 것으로 판단되나 크리프 파단의 특징인 전형적인 입계파괴는 관찰되지 않았으며, 균열에서 산화물 또한 관찰되지 않았다. 오스테나이트 스테인리스강의 크리프-피로시험은

1) Fatigue dominated
2) Fatigue - creep interaction
3) creep dominated

의 순서로 파괴가 일어난다.[19] 본 연구에서의 유지시간 1분과 10분은 Fig. 4. 9와 같이 Fatigue dominated 영역에서 Fatigue - creep dominated 영역으로 발전하기에는 부족한 시간인 것으로 생각된다.

4.4.2 Frequency control of low cycle fatigue

Fig. 4. 10, Table. 4. 5. 는 Frequency control ε-N 선도와 피로수명을 나타낸 것이다. Table. 4. 4는 각 주파수에 해당하는 변형속도를 나타낸 것이다. 본 연구에서는 Frequency가 빠를수록, 변형진폭이 클수록 수명은 단축되는 것을 확인할 수 있다. 본 피로시험에서 Frequency가 느리면 한 cycle 동안 인장하중을 받는 시간이 상대적으로 빠른 Frequency에 비해 증가하여 기공 및 기타재료손상요인의 발생, 진전할 수 있는 시간이 길어지므로 일반적으로 피로수명이 감소하고 반면 Frequency가 빠르면 한 cycle 동안 인장하중을 받는 시간이 느린 Frequency에 비해 짧아지고 재료손상 요인들이 충분

히 발생, 진전하기 전에 압축응력을 받기 때문에 재료의 피로수명도 길어질 거라 예상했던 결과와 반대로 본 연구에서는 Frequency가 빠를수록 수명이 감소하는 경향을 보였다. 느린 Frequency 동안 균열의 발생으로 피로한 이 낮아진다는 이론[20]과 피로수명은 Frequency에 비례한다는 Lee[21]의 연구결과와 상반된 것이다. 이러한 결과는 한 cycle 당 10초(0.1Hz),Fre(0.0r7Hz),Fr0e(0.00r7Hz)에서는 크리프의 영향이 없는 것으로 판단된다. Fig. 4. 11은 peak tensile stress를 나타낸 것이다. Fig. 4. 11의 (a)를 살펴보면 hold time tension LCF 와 동일하게 0.0r7Hz, 0.00r7Hz 에서는 약Fr0 cycle 후 cyclic softening이 발생한다. 0.1Hz 와 0.0r7Hz 에서는 peak stress에서 큰 차이를 보이지 않으나 0.00r7Hz 에서는 앞선 실험에 비해 40MPa 낮게 조사되었으며, 피로수명에서도 가장 길게 조사되었다. Fig. 4. 9의 (b)에서도 0.1Hz, 0.0r7Hz, 0.00r7Hz 순서로 응력이 낮게 조사되었다. (b)에서는 초기 인장 시에 부과되는 응력에서부터 큰 차이를 보인다. 각각 20MPa 정도의 응력의 차이를 나타낸다. 이것은 초기의 인장 시에 빠른 frequency는 상대적으로 빠른 단면적의 변화 및 감소로 인해 큰 응력을 나타내며, 느린 frequency는 상대적으로 느린 단면적의 변화 및 감소로 인해 상대적으로 작은 응력이 부과되는 것으로 생각된다. 파괴형태를 알아보기 위하여 균열의 생성 및 진전을 SEM 관찰하였다. Fig. 4. 12는 SEM 관찰 사진이다. 균열은 모두 표면에서의 입내파괴로 시작되었으며 0.0r7Hz 와 0.00r7Hz 모두 입계파괴와 입내파괴, 그리고 공정조직에서의 균열을 확인할 수 있다. 파괴의 주 진행은 입내파괴로 진행되었으며 관찰되는 입계파괴는 앞선 Hold time tension low cycle fatigue 실험에서와 동일하게 고온에서 많이 연화되어 입계강도가 약한 공정조직에 의한 것으로 판단되며 크리프의 cavity의 역할을 하는 것으로 생각된다.

4.5 파단면 관찰

파단면 분석은 고장분석에 있어서 중요한 단서이며 재료의 구조적 특징과 응력의 상태, 파괴의 근원, 균열진전 양상 등을 알 수 있다. 파괴의 중요한 유형은 미세공공의 병합에 의한 cleavage, quasicleavage, dimple 과 피로 stri

ation, 입계(intergranular)파괴가 있다.[22] Fig. 4. 13 은 Hold time tension 0.6% 30분, (a) 과 Frequency control 0.0017Hz, (b) 저주기 피로시험의 파단면 SEM 관찰사진이다. SEM 관찰에서 볼 수 있듯이 파면의 양상에 있어서 큰 차이를 보이는 것으로 관찰된다. (a)-1에서 입계파괴와 입내파괴를 관찰할 수 있다. 크리프-피로상호작용에 의한 파괴는 입내파괴에서 입내파괴로의 진전, 입내파괴와 입계파괴의 혼합양상으로 파괴가 진행되는 것이 특징이다. 유지시간 30분은 크리프-피로의 상호작용이 발생이 파단면의 입내와 입계파괴로 확인된다. (a)-3 에서의 고배율관찰사진이다. 파괴의 양상은 인장 시 유지시간에 의한 전단응력과 균열진전의 불연속에 의해 tearing 이 발생, tear dimple 이 관찰된다.[23] 반면 (b)-1에서는 (a)와는 다른 파단면을 관찰할 수 있다. 이는 전형적인 입내파괴인 것으로 관찰된다. (a)와 같은 입계파괴는 관찰되지 않는다. (b)-1,2,3에서 가로로 진행하는 입내파괴를 관찰할 수 있다. 파단면 분석에 있어 유지시간 30분은 1분. 10분과 달리 크리프의 영향을 관찰하기 충분한 시간으로 판단된다. 반면에 frequency control 시험시편의 파단면 관찰은 4.4.2 절에서의 관찰과 큰 차이가 없어 보인다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

5. 결론

본 연구에서는 자동차 배기 매니폴드용 소재 25Cr-13Ni 오스테나이트 스테인리스주강을 사용하여 열팽창계수측정, 고온인장시험의 기초고온물성시험으로 배기 매니폴드 소재로서 적합성을 알아보았으며, 고온에서의 배기 매니폴드의 균열생성원인인 열 피로(Thermal mechanical fatigue) 외에 고온 저주기 피로시험과 크리프-피로 하에서의 손상거동과 손상의 mechanism을 규명하고자 하였다. 크리프와 피로의 상호작용에 대한 현상을 규명하고자 800℃에서 0.6%, 0.7% 의 변형률로 peak strain 일 때 유지시간 1분, 10분, 30분으로 Hold time tension low cycle fatigue 시험을 하여 유지시간에 따른 변화를 관찰하였으며, 또한 0.017Hz(1분), 0.0017Hz(10분)의 변형속도가 크리프와 피로의 상호작용에 미치는 영향을 알아보았다. 본 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 배기 매니폴드 소재 25Cr-13Ni 오스테나이트 스테인리스주강의 열팽창계수 측정 결과 기존에 사용되던 주철 재에 비해 높은 열팽창계수를 보이나 900℃이상의 온도에서 서서히 감소하는 25Cr-13Ni 오스테나이트 스테인리스주강의 열팽창계수와 급격히 증가하는 기존의 주철재의 열팽창계수가 교차하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 최근 엔진의 고효율로 인해 사용온도가 1000℃부근까지 상승하는 실제 사용조건에서 상당히 유리한 조건이며 우수한 고온물성으로 판명된다.

2. 고온인장시험의 결과, 500℃ 이하에서는 기존의 주철재인 FCD50HS의 항복강도, 최대인장강도가 크게 높았으나 500℃이상의 온도에서는 25Cr-13Ni 오스테나이트 스테인리스주강의 항복강도, 최대인장강도가 우수하게 조사되었다. 이는 열팽창계수측정결과와 동일하게 자동차 배기 매니폴드가 실제로 사용되는 고온에서는 기존의 주철재보다 25Cr-13Ni 오스테나이트 스테인리스주강의 고온물성이 우수하다는 것을 보여주고 있다. 특히 900℃이상의 온도에서는 25Cr-13Ni 오스테나이트 스테인리스주강의 항복강도, 최대인장강도 모두 주철재보다 100MPa 높게 조사되었다.

3. Peak strain 시 유지시간을 가한 고온 저주기 피로시험 결과 유지시간이 길어질수록 수명은 감소하였다. 유지시간 1분과 10분, 30분의 시험에서 입계파괴와 입내파괴가 관찰되었다. 이는 크리프에 의해서 생성되는 Cavity에 의한 균열진전이 아닌 고온에서 연화되어 입계강도가 약해진 공정조직에서의 균열에 의한 것으로 판단된다. 유지시간 1분, 10분, 30분에서 모두 Stress relaxation을 관찰할 수 있었으며 이는 연화된 공정조직에서의 균열과 피로균열의 진전에 의한 소성변형의 발생 및 증가에 의한 것으로 판단된다. 유지시간 1분과 10분은 Fatigue dominated 영역에서 Fatigue - creep dominated 영역으로 발전하기에는 부족한 시간인 것으로 생각된다.

4. Frequency control low cycle fatigue 시험 결과 frequency 빠를수록 피로수명은 단축되었다. 기존의 학설인 frequency가 증가할수록 수명은 증가한다는 이론과 상반된 결과이다. frequency 가 느릴수록 인장에 머물러 있는 시간이 많아 균열의 생성 및 진전이 용이하나 25Cr-13Ni 오스테나이트 스테인리스강의 경우 frequency 가 느릴수록 단면적의 변화 및 감소가 frequency가 빠를 때 보다 천천히 진행되어 약 20MPa 작은 응력이 소재의 피로 cycle 동안 부과되므로 피로수명이 길어지는 것으로 판단된다.

5. 피로유지시간이 길어질수록 변형속도가 빠를수록 수명은 단축되나 두 시험 모두 크리프-피로의 상호작용에 의한 손상이라 단정 지을 수 없는 것으로 판단된다. 표면에서 시작하여 입내를 따라 진행하는 균열과 연한 공정조직에서의 균열로 인해 균열은 입내와 입계를 오고 가는 것으로 판단된다.

6. 파단면 관찰에서 유지시간 30분과 0.0017Hz 로 실험한 시험편을 관찰하였다. 관찰 결과 유지시간 30분의 피로파면에서는 전단응력에 의해 tearing 이 발생한 dimple을 관찰할 수 있었으며 주된 파괴의 양상은 입계파괴로 관찰되었다. 반면 0.0017Hz 실험시험편의 파면관찰에서는 입내파괴를 관찰할 수 있었으며 유지시간 30분에서 관찰된 입계파괴의 양상은 관찰할 수 없었다.

6. 참고문헌

[1] Numerous examples of fatigue failures are given in Failure Analysis and Prevention, "Metals Handbook," vol. 10, 8th ed., American Society for Metals, Metals park, Ohio, 1975.

[2] Deformation and fracture mechanics of engineering materials, 3dr edition, Richard W. Hertzberg, p498

[3] O. Helgeland, J. Inst. Met. 93, 570 (1965)

[4] I. R. Kramer, Advances in the Mechanics and Physics of Surfaces, Vol, 3, Gordon & Breech, New York, 1986, p.109.

[5] J. A. Bannantine, J.S. Comer and J.L. Handrock, "Fundamentals of Metal Fatigue Analysis", 1990, Prentice-Hall Inc.

[6] S. S. Manson and M. H. Hirschberg, Fatigue, "An Interdisciplinary Approach, Syracuse university press, Syracuse, N.Y., 1964, p.133

[7] R. I. Stephens and A. Fatemi and R. R. stephens and H. O. Fuchs, "Metal fatigue in engineering", 1980, p.101

[8] R. I. Stephens and A. Fatemi and R. R. stephens and H. O. Fuchs, "Metal fatigue in engineering", 1980, p.98-105

[9] E.N.da C. Andrade and B. Chalmers, proc. R. Soc. London, vol. 138A, p348, 1932

[10] S.Serensen, N.Makhutov and A.Romanov, Fracture 1977, vol.2, ICF4, Waterloo, Canada, p785, 1977

[11] K.D.Challenger, A.K.Miller and C.R.Brinkman, Trans. of the ASME, J. of Eng. mat. and Tech., p103, 1981

[12] A. Plumtree and N. G. Persson, Fracture 1977, vol.2, ICF4, Waterloo, Canada, p785, 1977

[13] S. D. Antolovich, S. Liu and R. Baur, Met. Trans. A, 12A, p473, 1981

[14] P. marshall, "Austenitic stainless steels, Microstructure and mechanical properties", Elsevier applied science publishers LTD, 1984

[15] B. Tomkins, J. Wareing, "Elevated temperature fatigue interactions in e

ngineering materials", Metal. SCI, 1977, pp. 414
[16] M. A. Miner, "Cumlative damage in fatigue" J. Appl. Mech, vol. 12, 1945, pp. 159
[17] E. L. Robinson, "Effect of temperature variation on the long time rupture strength of steel", Trans, ASME, 74, 1952, pp. 777
[18] Kim. M. G, Lee. B. H, " Effects of Nodule count on the Low Cycle Fatigue life of ductile cast iron", J. Kor. Inst. Met. & Mater., vol. 40, No. 9, 2002, pp. 919~923
[19] Kim. D. W, Chang. J. H, Ryu. W. S, "Evaluation of the creep-fatigue damage mechanism of Type 316L and Type 316LN stainless steel, International Journal of pressure vessels and piping 85, 2008, 378~384
[20] C. R. Brinkman, "High temperature time dependent fatigue behavior of several engineering structural alloy", Int. Metals. Rev. 30, 1985, pp. 235~258
[21] P. Marshall, "Austenitic stainless steel Microstructure and Mechanical properties", pp. 181
[22] P. Marshall, "Austenitic stainless steels Microstructure and mecchanical properties", Elsevier applied SCI publishers, 1984, pp. 218~220
[23] 이현우, 홍상혁, “strain rate를 고려한 크롬몰리브덴강의 고온저주기 피로특성 연구”, 한국자동차공학회, 2004, pp. 1640~1645
[24] Mecholsky, Powell, "Fractography of ceramic and metal failures", ASTM, STP 827, 1982, pp. 210
[25] Metal handbook, "Fractography and atlas of fractographs", ASM, vol. 9, 1974, pp. 66~69

Table. 1. 배기계 부품의 사용온도, 요구특성 및 적용강재

부품	온도(℃)	요구특성	적용강재
Exhaust manifold	950~800	내산화성, 내열피로성	429EM, 430J1
Front Pipe	800~600	내산화성, 내열피로성	409L, 429EM, 430J1L
Flexible Pipe	650 이하	내고온염부식, 내산화성, 가공성, 용접성	304, 302B, XM15J1
Catalytic Converter	shell:800~600 Inner: 1100	가공성, 내산화성	Shell: 409L, 430J1L, 429EM Inner: ceramic, 20Cr-5Al
Center Pipe	600~400	내응축수 부식성, 내염성	409L, 436L
Muffler	400~200		
Tail Pipe			

Table. 3.1 Chemical composition (wt.%)

Mo	Si	C	Co	Cu	S	**Cr**	Mn	**Nb**	**Ni**	P	Fe
0.12	1.11	0.49	0.13	0.17	0.14	**24.53**	0.65	**1.75**	**13.31**	0.031	Bal.

Table. 4. 1 Results of high temperature tensile test of 25Cr-13Ni stainless steel

	26℃	200℃	300℃	500℃	600℃	700℃	800℃	900℃	1000℃
항복강도	316	221	209	228	182	183	178	167	87
	340	234	224	223	187	190	166	151	98
	365	227	203	213	216	186	174	165	92
평균	340	227	212	221	195	186	173	161	92
인장강도	418	370	335	364	325	288	292	198	104
	450	364	359	344	334	318	302	176	113
	458	339	306	365	339	326	282	195	104
평균	442	358	333	358	333	311	292	190	107
연신율	6	10	6	13	10	7	14	33	41
	3	8	9	9	8	7	11	40	45
	5	7	6	12	7	11	10	25	35
평균	4	8	7	11	8	9	12	33	40

Table. 4. 2 Number of cycle to failure of hold time tension low cycle fatigue

Symmetrical LCF		Hold time : 1 min		Hold time : 10 min		Hold time : 30 min	
Cycle	Strain(%)	Cycle	Strain(%)	Cycle	Strain(%)	Cycle	Strain(%)
142	0.6	277	0.6	142	0.6	38	0.6
170	0.6	177	0.6	121	0.6	52	0.6
176	0.7	179	0.7	114	0.7		0.7
150	0.7	212	0.7	118	0.7		0.7

Table. 4. 3 Amount of stress relaxation for hold time tension low cycle fatigue

	Relaxation (MPa)	Strain(%)	Relaxation (MPa)	Strain(%)
1 min	93	0.6	110	0.6
10 min	121	0.7	140	0.7

Table. 4. 4 Illustration of test frequency

$\Delta\varepsilon_t/2$	Cycle/sec	Rate(mm/mm/sec)
0.006, 0.007	60(0.017Hz)	0.002
0.006, 0.007	600(0.0017Hz)	0.0002

Table. 4. 5 Number of cycle to failure of frequency control low cycle fatigue

0.1Hz		0.017Hz		0.0017Hz	
Cycle	Strain	Cycle	Strain	Cycle	Strain
170	0.6%	162	0.6%	252	0.6%
142	0.6%	278	0.6%	251	0.6%
176	0.7%	156	0.7%	185	0.7%
150	0.7%	106	0.7%	268	0.7%

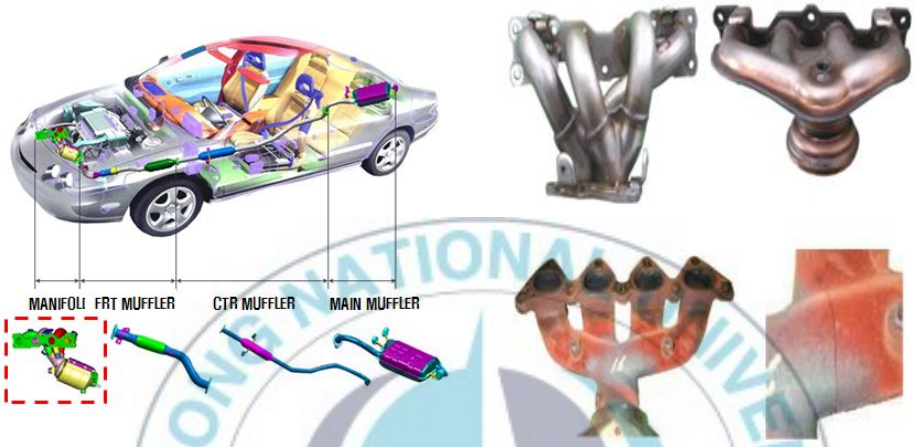


Fig. 1. 자동차 배기계 시스템 및 배기매니폴드 형상과 파손사례

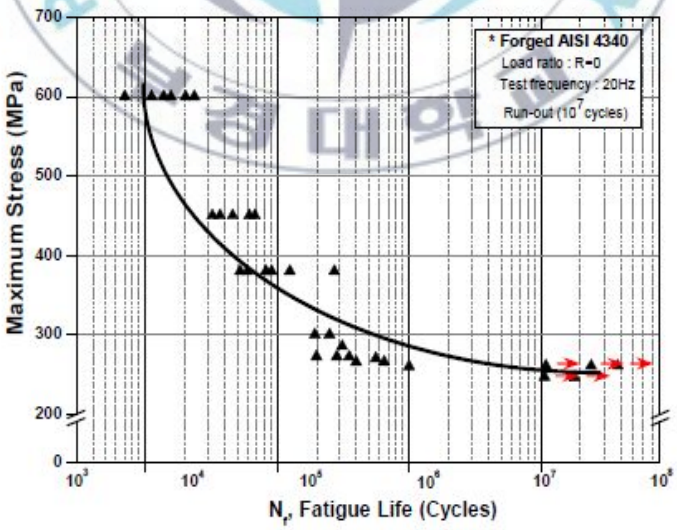


Fig. 2.1 Typical S-N (Stress-life) curve

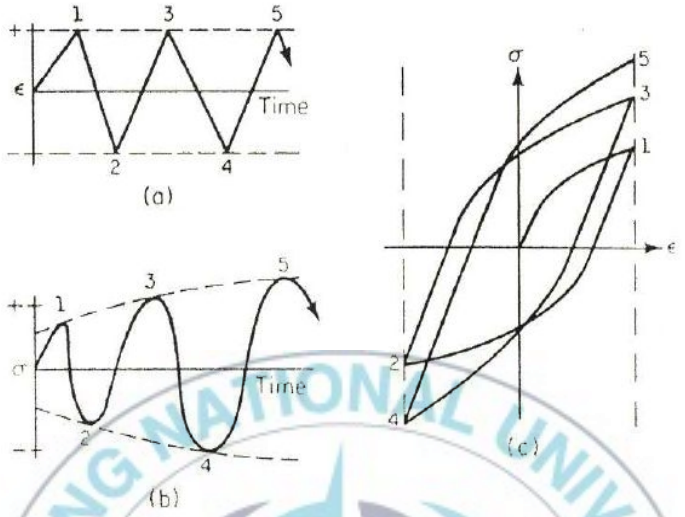


Fig. 2.2 Cyclic hardening : (a) constant strain amplitude (b) stress response (c) cyclic stress strain curve

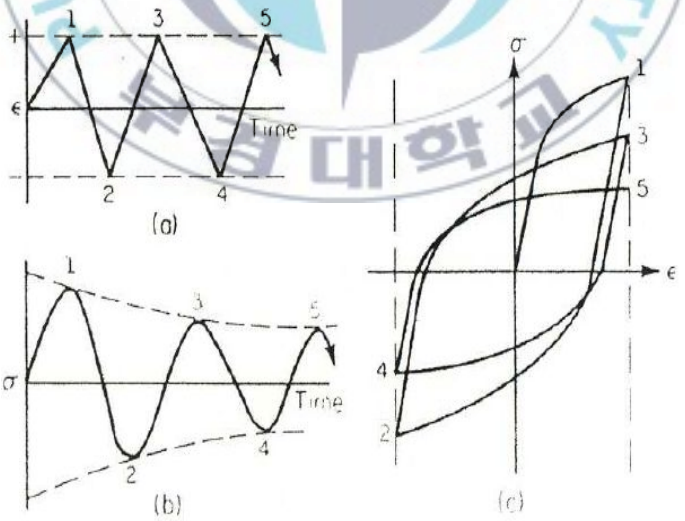


Fig. 2.3 Cyclic softening : (a) constant strain amplitude (b) stress response (c) cyclic stress strain response

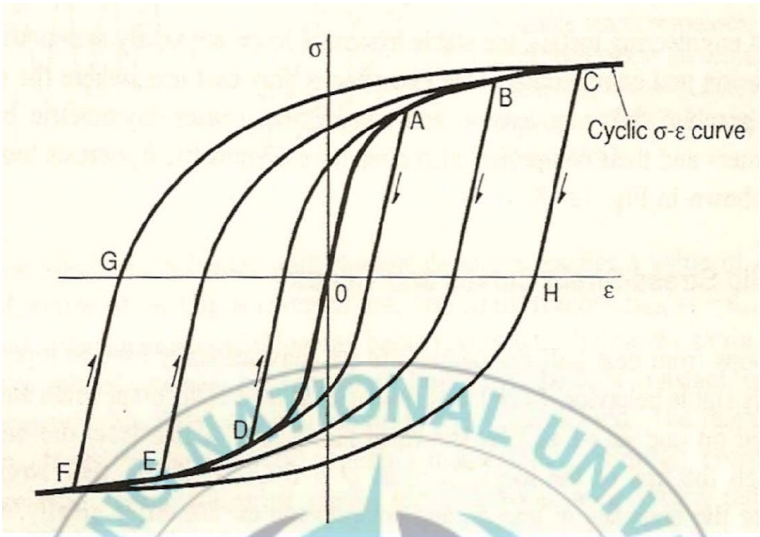


Fig. 2.4 Cyclic stress strain curve

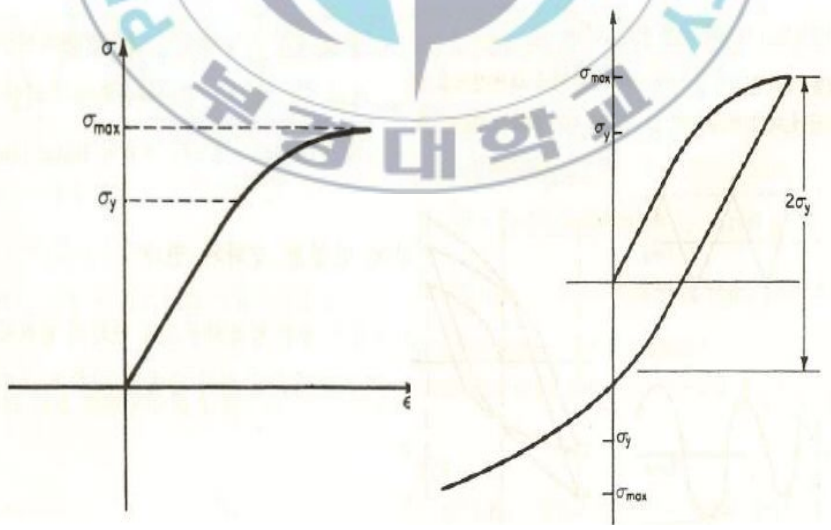


Fig. 2.5 Bauschinger effect

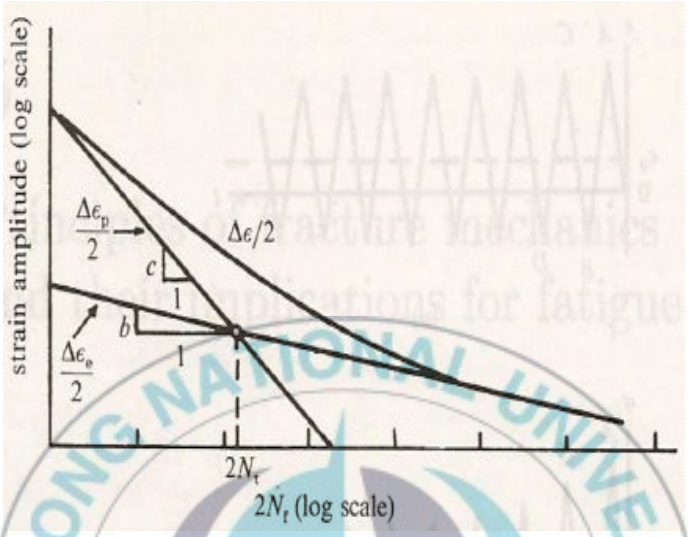


Fig. 2.6 Strain - Life relationship

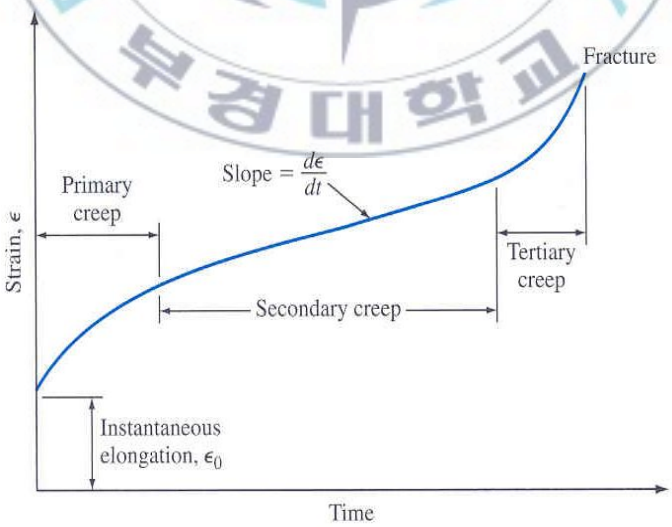


Fig. 2.7 Creep curve

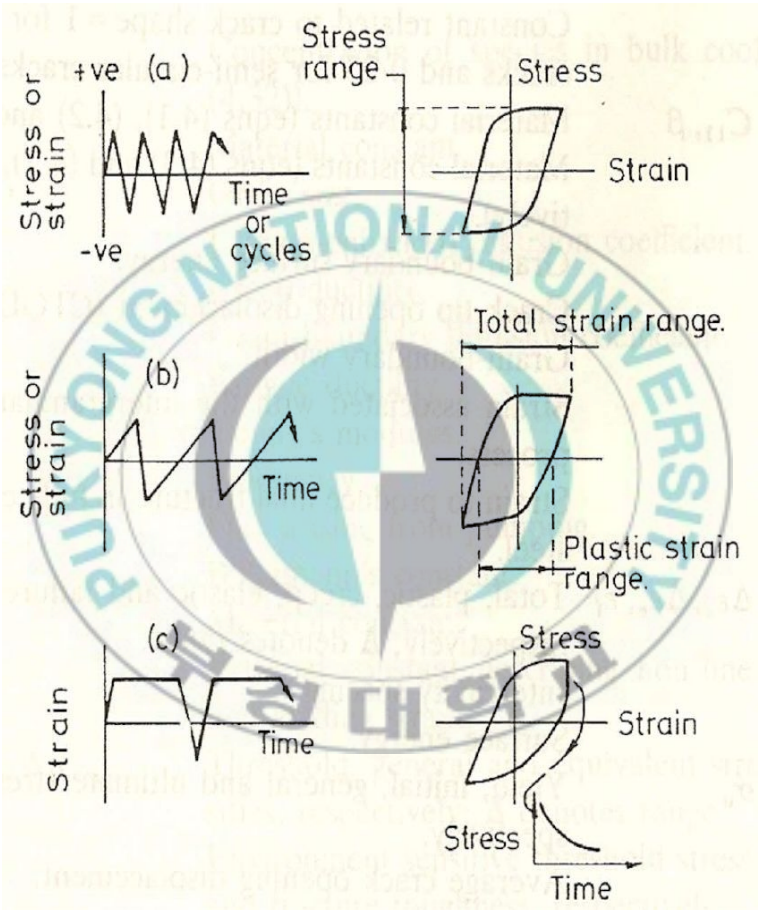


Fig. 2. 8 Typical of strain waveform

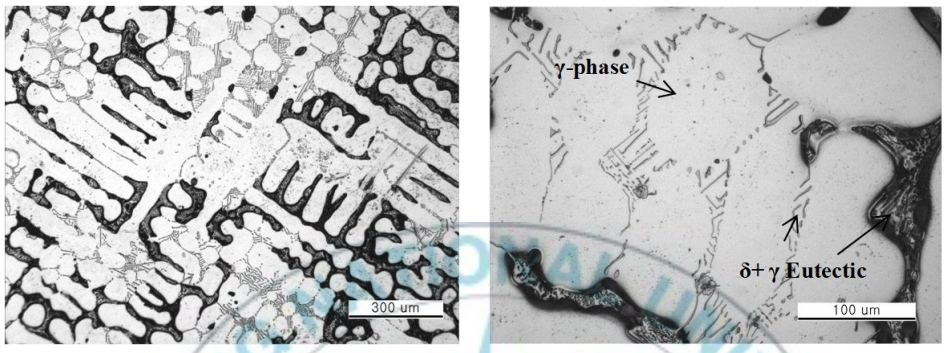


Fig. 3.1 25Cr-13Ni 오스테나이트주강의 미세조직

Fig. 3. 2 Geometry of thermal expansion coefficient specimen

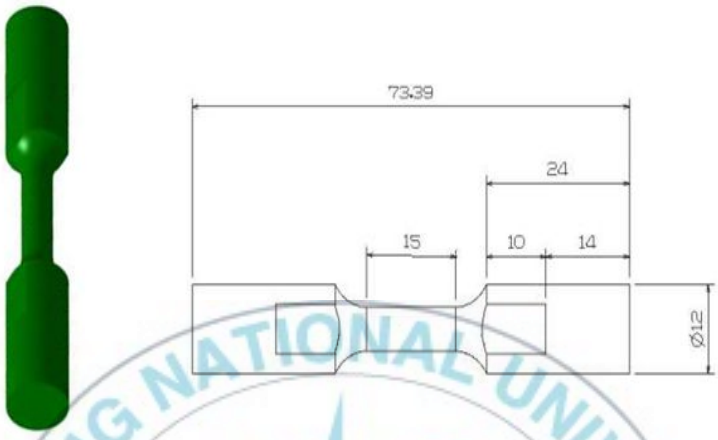
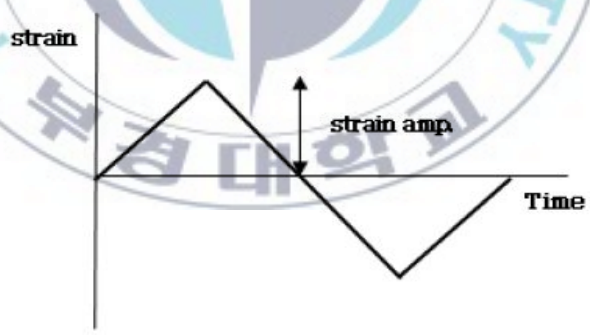


Fig. 3. 2 Geometry of tensile specimen



$R_{\varepsilon} = -1$

Fig. 3.3 Strain controlled LCF test with strain ratio of -1

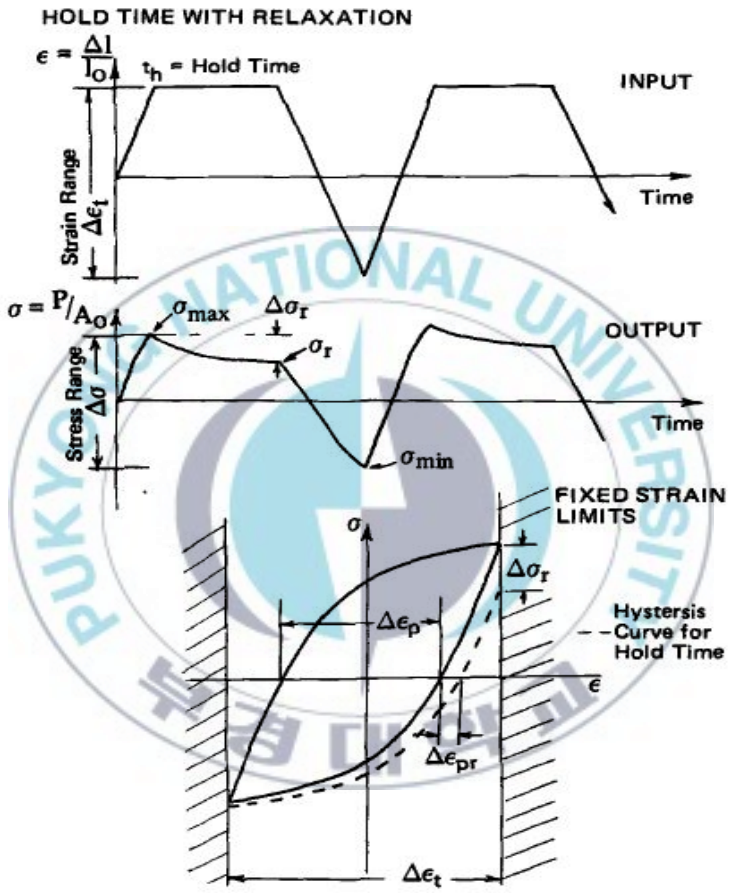
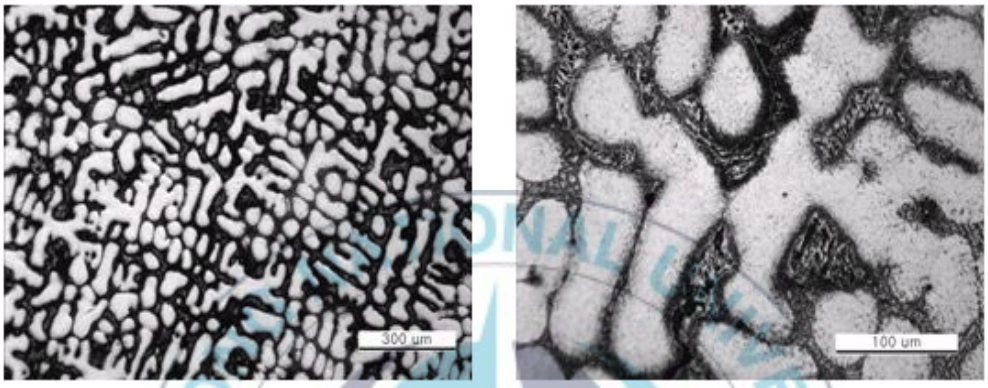
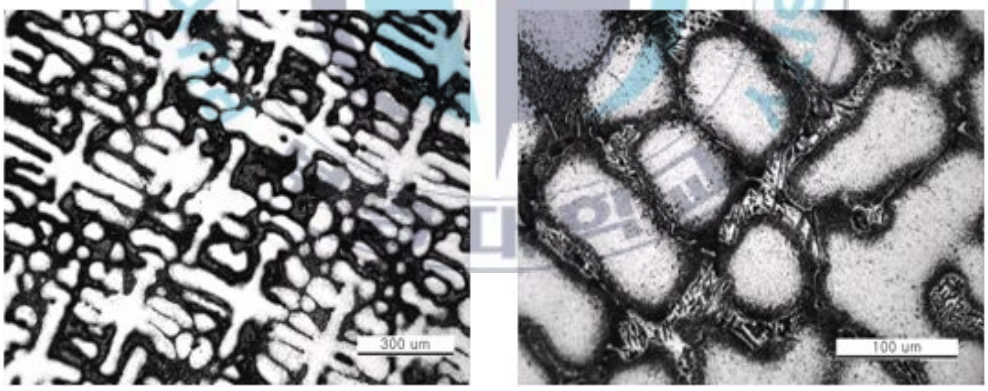


Fig. 3. 4 Schematic diagram showing stress and strain variation during hold time with relaxation cycling of strain cont rolled



(a)



(b)

Fig. 4. 1. Photograph of microstructure for 25Cr-13Ni austenitic stainless steel

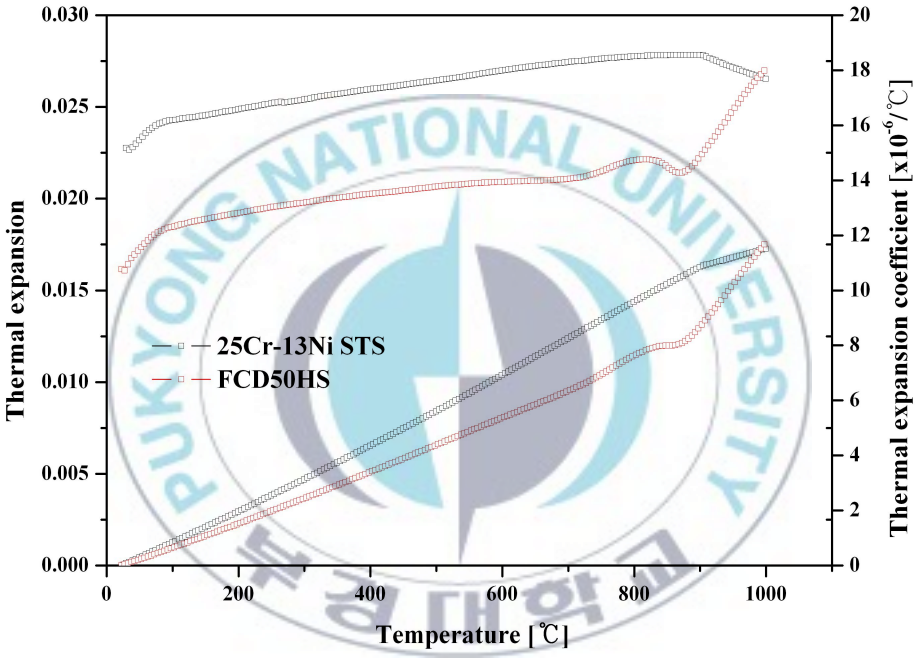


Fig. 4. 2. Schematic for results of thermal expansion measurement

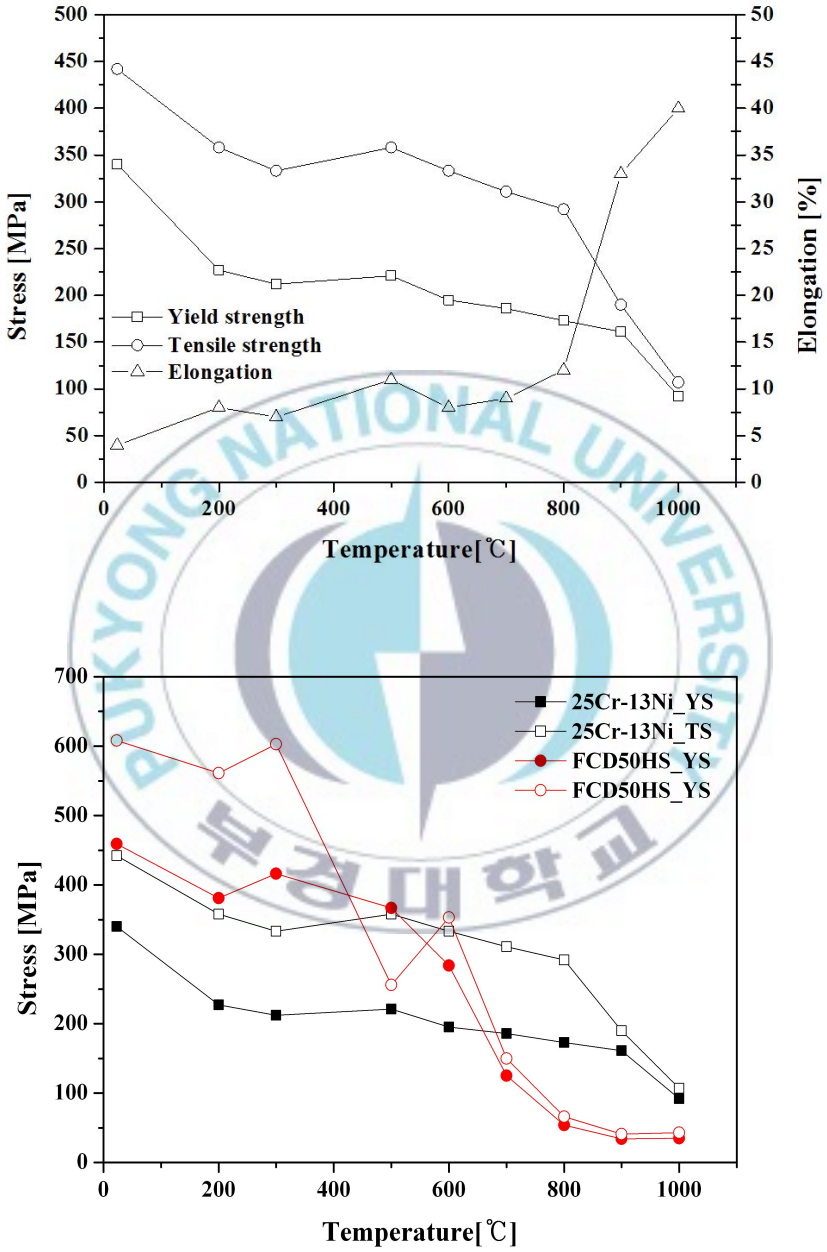


Fig. 4. 3. Schematic of high temperature tensile test for 25Cr-13Ni austenitic stainless steel

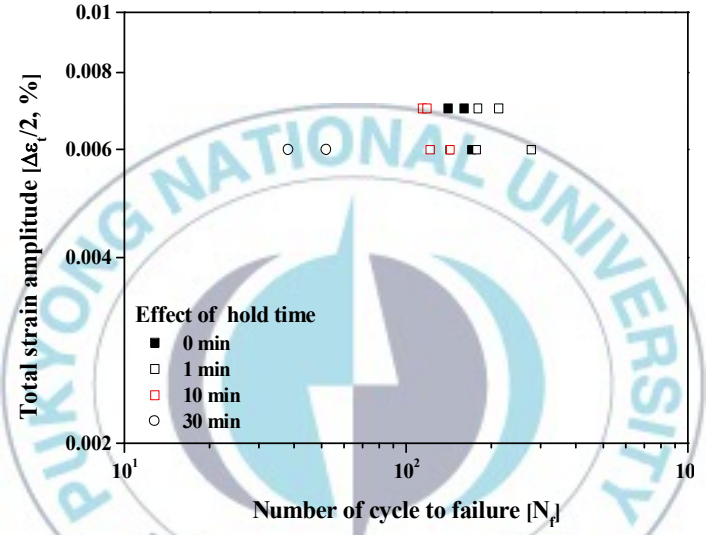
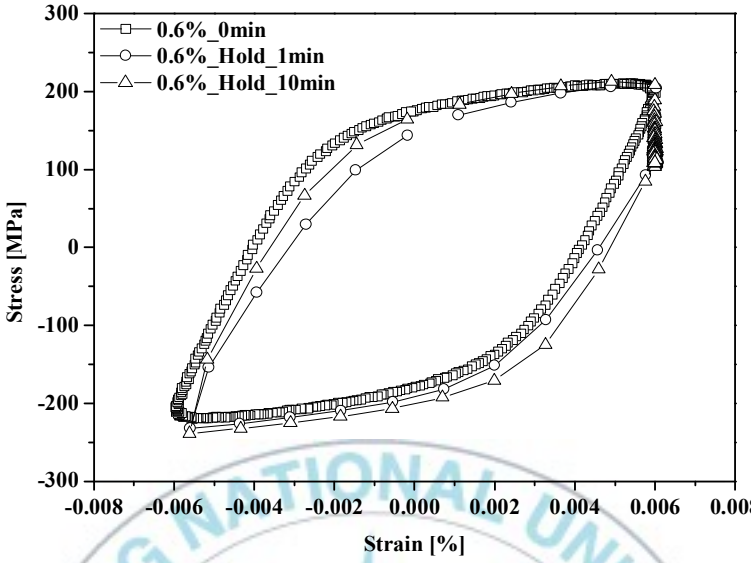
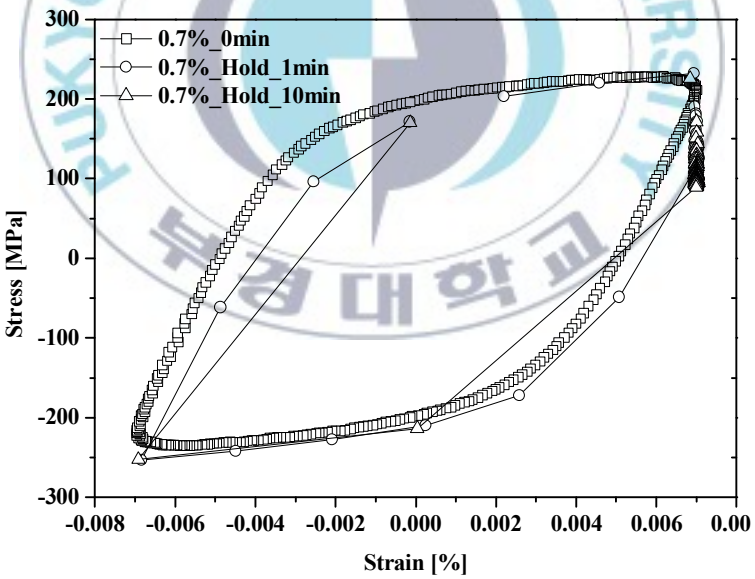


Fig. 4. 4 Schematic of graph for hold time tension LCF

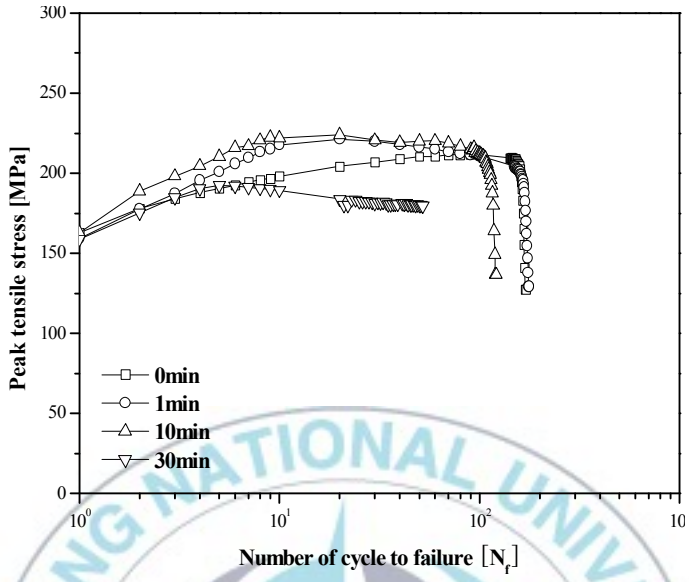


(a) Total strain range 0.6%

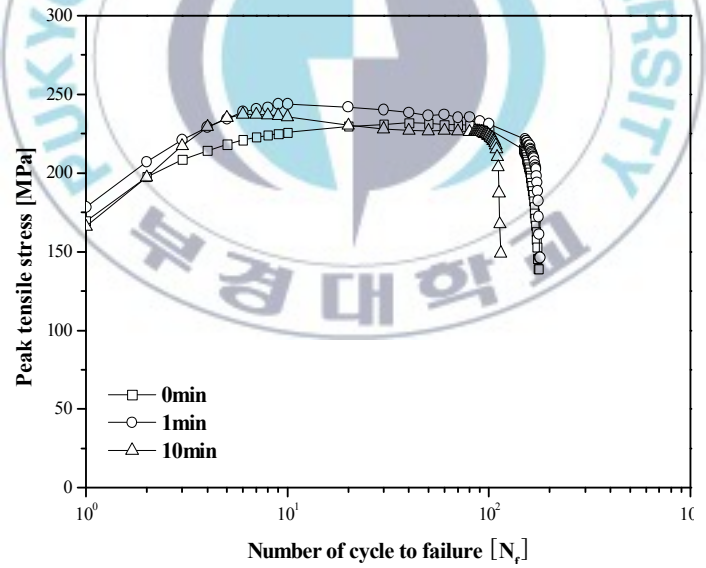


(b) Total strain range 0.7%

Fig. 4. 5 Schematic shapes of hysteresis loop for hold time tension low cycle fatigue

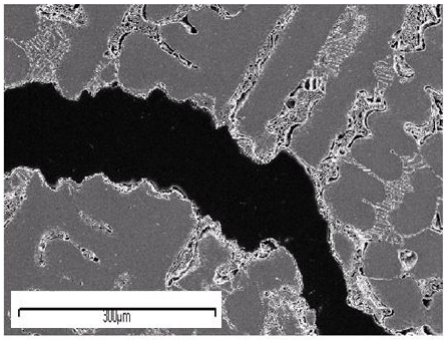


(a) Total strain range 0.6%

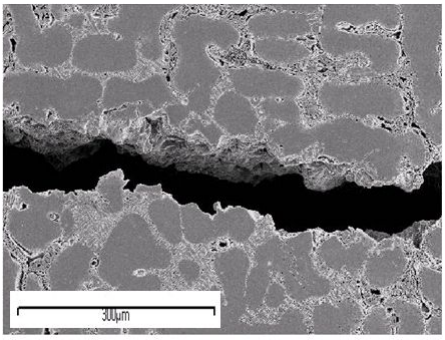


(b) Total strain range 0.7%

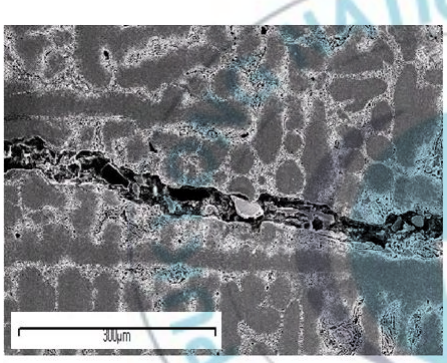
Fig. 4. 7 Schematic of peak tensile stress of hold time tension LCF



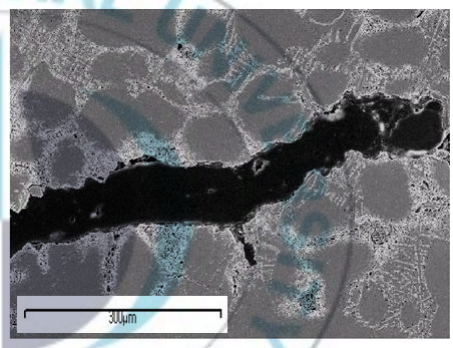
(a) 유지시간 : 0분 (0.6%)



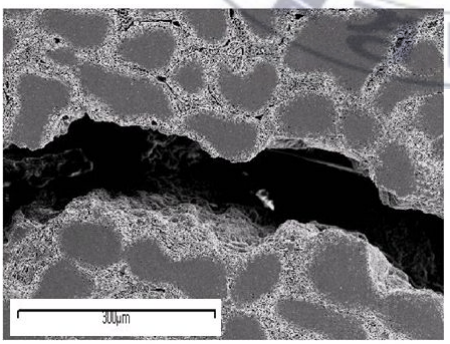
(b) 유지시간 : 0분 (0.7%)



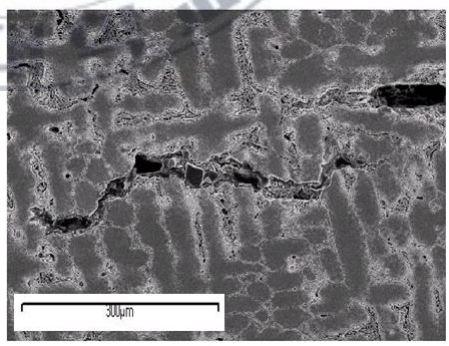
(c) 유지시간 : 1분 (0.6%)



(d) 유지시간 : 1분 (0.7%)



(e) 유지시간 : 10분 (0.6%)



(f) 유지시간 : 10분 (0.7%)

Fig. 4. 8 SEM photograph of hold time tension low cycle fatigue

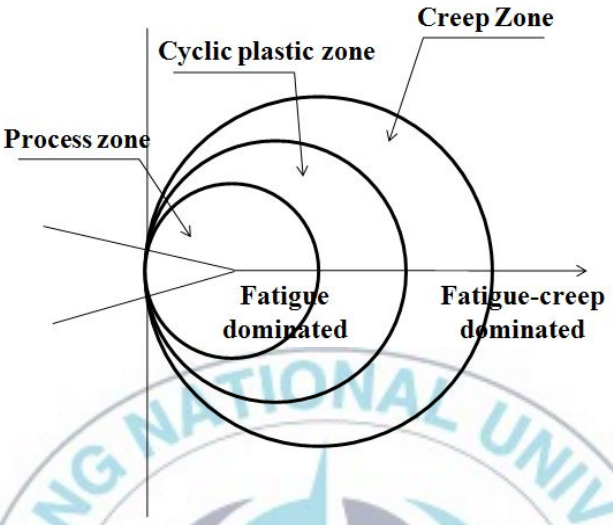


Fig. 4. 9 Schematic of hold time tension low cycle fatigue for crack propagation

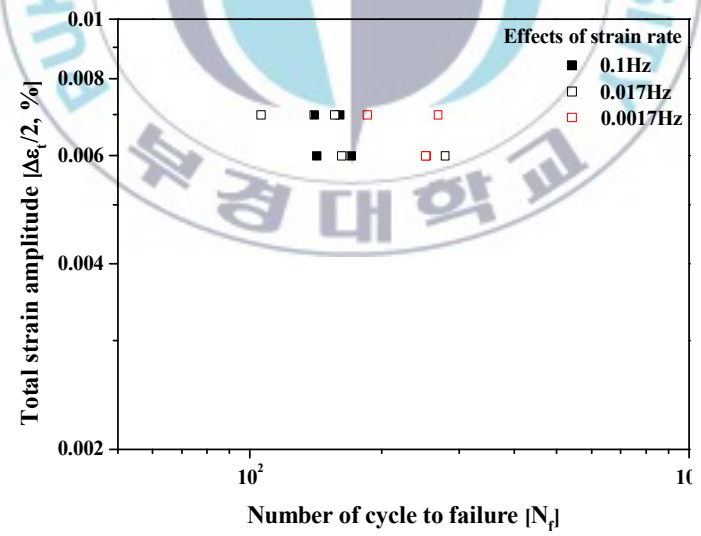
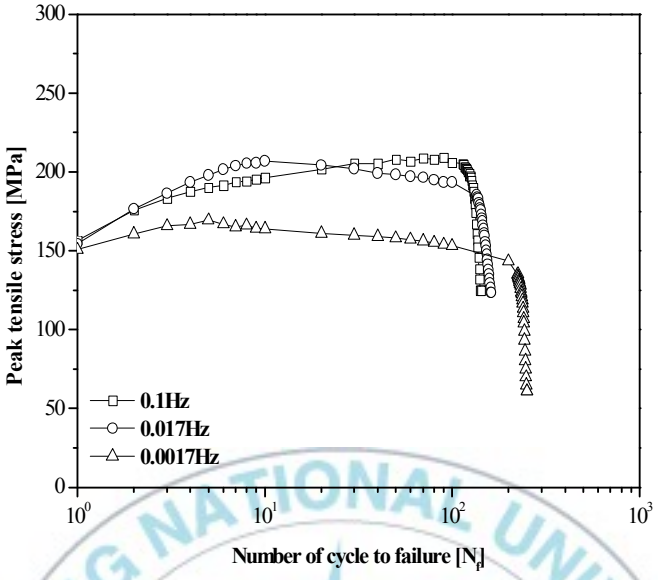
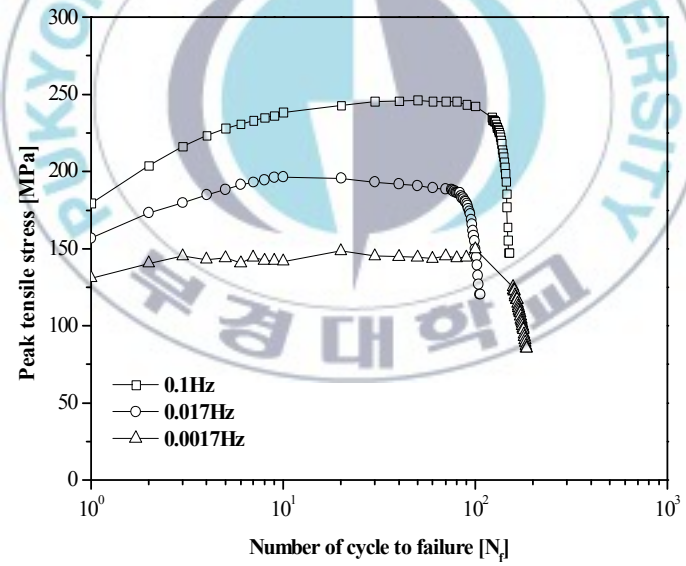


Fig. 4. 10 Schematic of graph for frequency controlled LCF

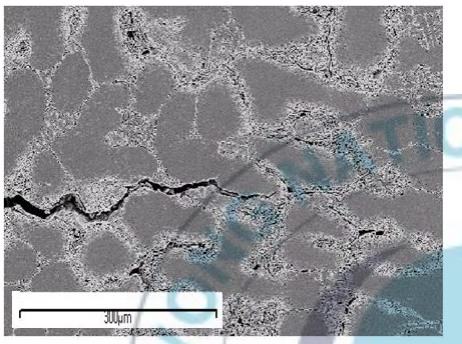


(a) Total strain range 0.6%

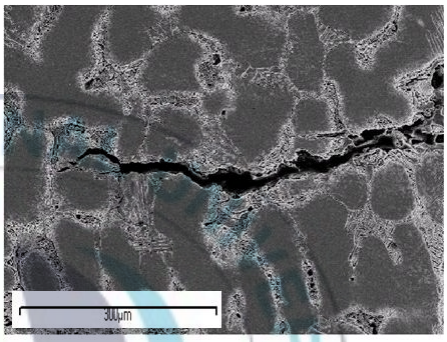


(b) Total strain range 0.7%

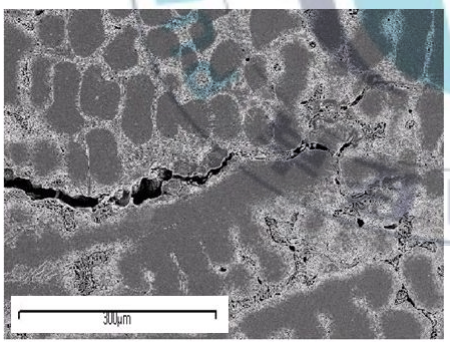
Fig. 4. 11 Schematic of peak tensile stress of frequency controlled for low cycle fatigue



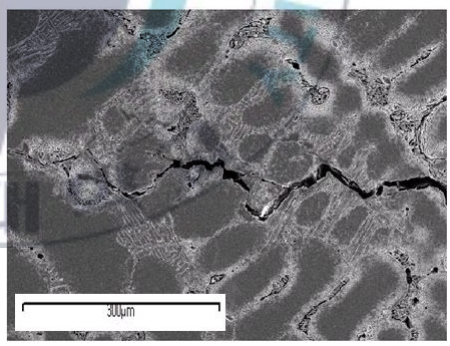
(a) 0.017Hz (0.6%)



(b) 0.017Hz (0.7%)

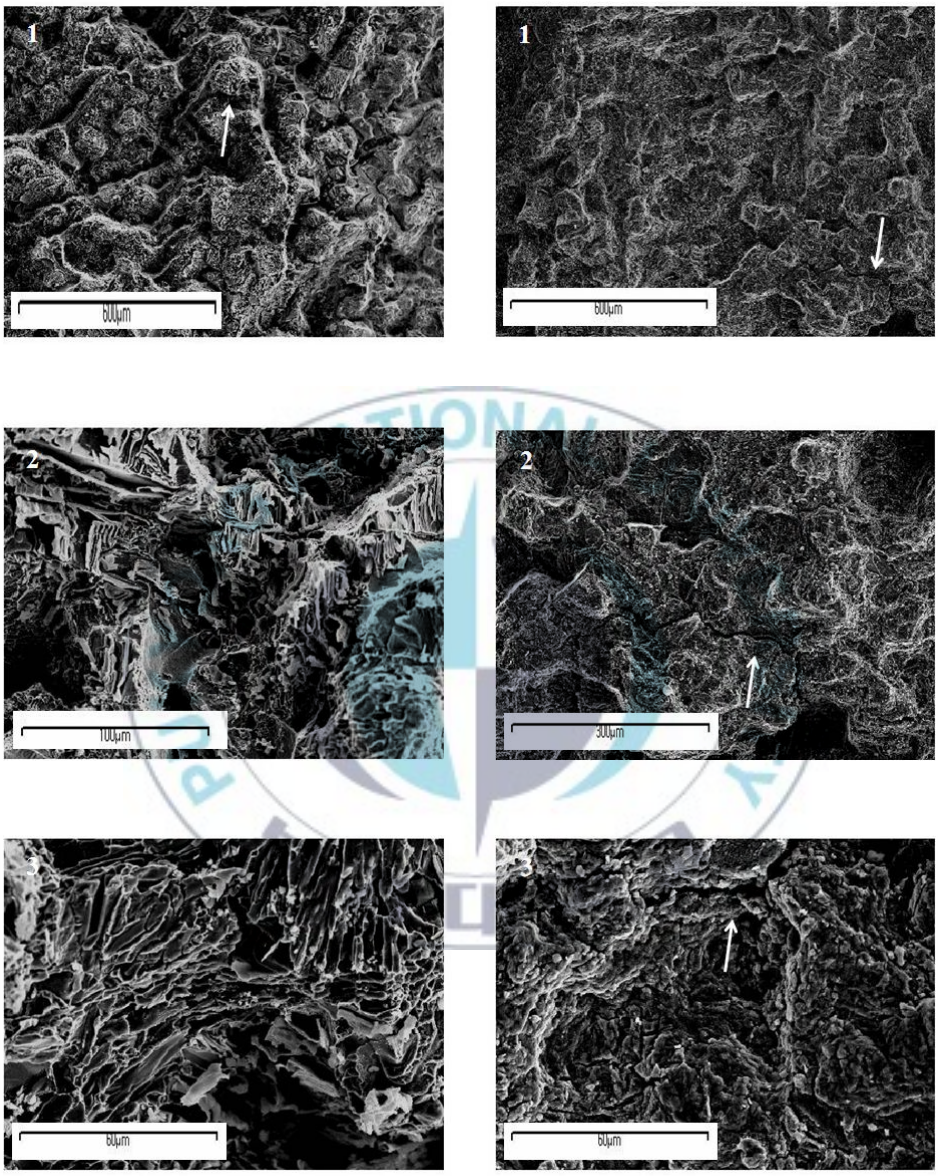


(a) 0.0017Hz (0.6%)



(b) 0.0017Hz (0.7%)

Fig. 4. 12 SEM photograph of frequency controlled low cycle fatigue



(a) Hold time tension specimen (b) Frequency control specimen

Fig. 4. 13 SEM fractography of hold time tension and frequency control LCF

부록

1. 페라이트계 스테인리스강의 고온 굽힘피로 특성에 미치는 합금원소의 영향

2. 페라이트계 스테인리스강의 고온 염 부식특성에 관한 연구

페라이트계 스테인리스강의 고온굽힘피로 특성에 미치는 합금원소의 영향

송전영[2], **박중철, 안용식[3]

부경대학교 신소재공학부
**포항산업과학연구원 분석평가본부

Abstract

The material for exhaust manifold is used in an environment whereincludes heating and cooling cycles caused by the running pattern of automotive engine. This temperature alteration results in the repeated bending stress of exhaust pipes. Therefore, among high temperature characteristics, the bending fatigue strength is an important one that affects the life span of exhaust manifolds. The effect of alloying elements of Cr, Mo, Nb, and Ti in the ferritic stainless steel for exhaust manifold has been investigated on the high temperature bending fatigue property. Steels containingvarious Cr, Mo, Nb and Ti contents showed a few difference in the tensile strength and bending fatigue strength at 600℃ except low Cr steel, but the steels containing higher Cr, Mo or Nb elements showed remarkably higher bending fatigue strength at the temperature of 800℃. The precipitates of the specimens after heat treating at the test temperature were electrolytic extracted, and quantitatively analyzed using by SEM-EDS and TEM. The alloying elements of Cr and Mo increased the bending fatigue strength as solid solution, while Nb element enhanced the strength by forming the fine intermetallic compounds such as NbC or Fe_2Nb.

KEY WORDS: Ferritic stainless Steel, High Temperature Bending Fatigue Strength, Alloying element Cr, Mo, Nb.

1. 서론

최근 자동차 산업의 발달과 동시에 자동차용 exhaust manifold는 최근 배기가스

2) 부경대학교 대학원 신소재공학부
** 포항산업과학기술연구원 분석평가본부
3) 교신저자 (부경대학교 신소재공학부, E-mail: ysahn@pknu.ac.kr, Tel: 051-629-6361)

규제에 의한 경량화의 필요성이 대두됨과 동시에 엔진의 고성능, 고출력 화에 따라 사용 환경이 점차 가혹해져 가고 있으며, 이에 따른 새로운 소재의 개발이 필요하게 되었다. 특히 exhaust manifold용 소재는 탁월한 고온 내식성 및 고온강도를 비롯하여 우수한 피로강도가 요구된다. 이 부품은 특히 엔진의 가동/정지에 따른 잦은 온도변화에 기인하는 체적팽창/수축에 의하여 높은 굽힘 응력을 받게 되고 이로 인한 조기파손현상이 종종 발견되므로 고온 굽힘 피로특성이 우수한 소재가 완성차 maker들에 의해 요구되어 지고 있다. 일반적으로 자동차 배기계용 소재로서 과거에는 고Si 구상흑연주철 또는 주강이 많이 사용되어 왔으나 주철과 주강은 내열성이 불충분하고 경량화가 곤란한 단점을 지니고 있었다. 하지만 스테인리스강은 연비 및 내구성 향상을 위한 경량화와 내열성이 우수하다는 장점을 지니고 있다. 스테인리스강 exhaust manifold는 주철 재에 비해 약 40%의 경량화가 가능하며, 열용량이 작기 때문에 촉매에 의한 온도상승이 개선되어 엔진 시동 후 메탄가스 배출량을 약 15% 감소시킬 수 있다. 또한 계속된 기술개발로 인한 시스템의 고효율이 요구됨에 따라 많은 구조물의 사용온도가 증가하게 되었다. 따라서 낮은 온도에서 발생하지 않았던 파손이 생겨나게 되었고, 현재에는 신뢰성에 관한 연구가 대두되고 있다.

표 21 Chemical composition of used ferritic stainless steels

구분	C	Mn	Cr	Mo	Cu	TI	Nb	N	C+N	(2Ti+Nb)/(C+N)
14Cr3Nb	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

자동차 배기 매니폴드는 엔진의 운행과 정지에 의해서 수축팽창을 반복하며, 이러한 결과 열 피로를 받으므로 취약한 부분에 균열이 발생. 성장하여 결국 파손에 이르게 된다. 현재 오스테나이트계 스테인리스강이 우수한 내식성 및 가공성, 고온강도를 가지고 있으나 페라이트계 스테인리스강에 비해 열팽창 계수가 높고, 고가이므로 경제적이지 못하다는 평가를 받고 있다. 초기에는 11Cr 을 함유한 type 409L 강이 많이 사용되어 왔으나 최근 엔진온도의 증가에 따라 고온피로저항성이 더욱 우수한 강종이 요구되고 있다. 본 연구에서는 14Cr, 또는 18Cr 페라이트계 스테인리스강에 Mo, Ti, Nb 원소를 각각 다르게 첨가한 강종을 가지고 고온 굽힘 피로강도 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 소재는 두께 2mm의 페라이트계 스테인리스강종이며, Table. 1.에 성분을 나타내었다. 굽힘 피로시험 전 고온인장시험을 통해 소재의 항복강도와 인장강도, 연신율을 측정하였다. 고온 인장시험은 두께 2mm, 평행부 15mm의 판형 시험편으로 MTS 810을 이용하여 변위제어로서 ASTM E8에 따라서 시험하였다. 굽힘 피로 시험장비는 TTM社 (Tokyo Testing Machine)의 Bending & Torsion Test, Model: TTM FTS-4-T)을 사용하였다. 본 장비는 input값으로 토크 값을 사용한다. 시험하고자 하는 응력(σ)은 (식1)을 사용하여 모멘트 값(M, Kgf.m)에서 환산하였다.

$$\sigma = \frac{6M}{bh^2} \quad (1)$$

위 식에서 b는 시험편 중앙부의 폭(mm), h는 두께(mm)이다. 고온 인장 시험편, 굽힘 피로 시편의 geometry는 Fig. 1.에 나타내었다. 굽힘 피로 시험 전 Torque calibration을 실시하여 input 값과 output 값을 측정하였다. 시험은 600℃ 와 800℃ 온도에서 수행하였으며, 시험 전 send paper #600 으로 시험편의 R부위의 edge 부분을 연마하였으며, 시험응력은 온도에 따라 70~250MPa 범위 내에서 실시하였다.

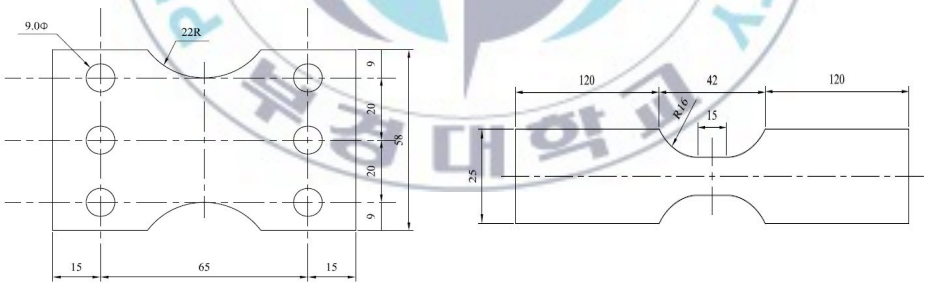


Fig. 1. Geometry of test specimen of bending fatigue and tensile test.

본 시험에서는 Torque 값이 ± 1.0 N·m (s = 38MPa)이하로 떨어졌을 때를 피로파괴로 정의하였으며 응력주기는 25Hz로 일정하게 시험하였다. 조직변화를 관찰하기 위하여 굽힘 피로시험 시와 동일한 온도인 600℃와 800℃에서 공기 중에서 200시간까지 열처리하여 미세조직 변화를 광학현미경으로 관찰하였고, 첨가합금원소들이 미치는 영향을 분석하기 위하여 열처리된 시편들에서 석출물을 전해추출

분리법(Electrolytic extraction replica method)으로 잔사를 분리하였고, XRD를 이용하여 석출물 잔사의 상을 분석하였다. 또한 석출물들의 형상 및 크기는 carbon replica를 제작하여 SEM-EDX 및 TEM을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

조직관찰

시험소재는 열간압연 후 완전 어닐링 상태이며, 시험 전의 각 소재의 결정립도는 Fig. 2. 에 나타내었다. **14Cr3Nb** 가 91㎛로, 가장 크게 측정되었으며, **14Cr3Nb**를 제외하고는 평균크기가 40~60㎛로 큰 차이를 보이지 않았다. 전체 시험시간동안 조직변화를 관찰하기 위해서 800℃, 200시간 동안 열처리 후 조직의 변화를 관찰하였으나 큰 차이를 나타내지 않았으며 결정립의 크기도 큰 변화를 보이지 않았다. 초기 20시간 후 전체 강종에서 결정립의 크기가 약간 감소하는 경향을 나타내었으나 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 생각된다.
잔류하고 있는 가공조직은 **18Cr5Nb2Mo**의 as-received 조직에서 부분적으로 관찰할 수 있으며 이와 같이 결정립계가 정확히 구분되지 않는 희미한 경계가 조직관찰 시에 전체 강종의 as-received 조직에서 많이 관찰되었다. 또한 Fig. 3.에서 보면 20시간 경과한 후100시간까지의 열처리조직에서는 결정립성장이 거의 나타나지 않으며, 200시간이 경과한 후에는 **14Cr3Nb**와 **18Cr5Nb** 강종에서 약간의 결정립성장만이 이루어졌음을 알 수 있었고, 이외 **18Cr3Nb2Mo**, **18Cr5Nb2Mo** 강들은 결정립크기의 변화가 거의 나타나지 않고 있다. 200시간 까지 열처리한 후 결정립크기를 관찰한 결과는 본 연구에서 수행된 600℃, 800℃ 굽힘 피로시험 시간 동안 결정립성장은 거의 나타나지 않는다는 것을 의미한다. **14Cr3Nb** 강의 결정립 크기가 가장 큰데 이것은 **14Cr3Nb** 강은 페라이트계 스테인리스강의 주 합금원소인 Cr 첨가량이 14 wt.% [table 1]로서 다른 강종의 ≈18 wt.% 보다 상대적으로 작기 때문에 어닐링 동안에 재결정 및 결정립성장이 타 합금에 비해 빠르게 진행되었기 때문으로 생각된다.

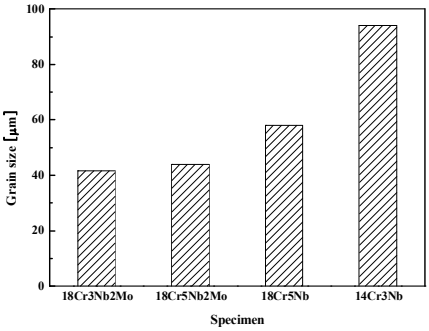


Fig. 2. Average Grain size of specimens

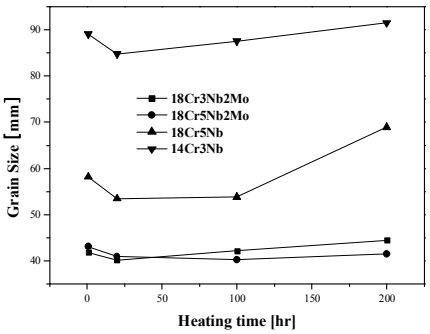


Fig. 3. The variation of grain size according to the time of heat treatment at 800℃

고온 인장 시험

Fig. 4. 는 고온 인장 시험의 결과를 나타낸 것이다 600℃ 인장시험의 경우 각 강종의 인장, 항복, 연신율의 큰 차이를 보이지 않으며, 800℃의 인장시험 결과 600℃와 같은 경향을 보이는 것으로 나타난다. 600℃,800℃ 모두 **18Cr5Nb2Mo**의 강도가 가장 높게 나왔으며, **14Cr3Nb**의 강도가 가장 낮게 조사되었다. 연신율의 경우 600℃에서는 4강종 모두 큰 차이를 보이지 않았으나, 800℃에서는 **14Cr3Nb** 강이 가장 높게 나왔으며, **18Cr5Nb2Mo** 강이 가장 낮게 조사되었다. 이와 같은 결과는 앞의 미세조직 관찰에서도 언급된 합금원소의 영향으로 생각되며, **14Cr3Nb** 강은 상대적으로 낮은 Cr 함량 때문에 결정립도가 다른 합금보다 조대하며 600℃, 800℃온도에서 항복, 인장강도가 가장 낮았다고 생각된다.

고온 굽힘 피로 시험

본 시험에서는 600℃, 800℃에서 고온 굽힘 피로 시험을 수행하였다. 고온 굽힘 피로 시험은 앞서 시험한 고온인장시험의 항복강도, 인장강도를 바탕으로 하여 시험하였다. 일반적인 push/pull fatigue 시험에서 피로한은 최대 인장강도의 50% 라고 알려져 있으나, 굽힘 피로 시험의 경우 최대인장강도의 70%가 피로한으로 보고되고 있다.[3]

Fig. 5, 6. 에 고온 굽힘 피로 시험의결과를 나타내었다. 600℃ 시험결과를 보면 Cr 등의 합금원소 첨가량이 상대적으로 적었던 **14Cr3Nb**의 피로수명이 가장 낮게 나타났다. 그 외의 강종의 경우 피로수명의 뚜렷한 차이가 나타낮 않는다. **14Cr3**

Nb강을 제외한 타 강종은 Table. 1.에서 나타내는 바와 같이 Cr 첨가량은 ≈18 % 로 유사하며 **18Cr3Nb2Mo** 및 **18Cr5Nb2Mo** 강은 Mo 원소가 1.7～1.9 % 첨가되어 있고, 또 각 합금들은 Ti 및 Nb의 첨가량이 각각 다르고 C, N 함유량이 달라, (Ti,Nb)/(C+N) 석출물의 석출경향을 나타내는 지수인 (2Ti+Nb)/(C+N)-ratio도 30～50 까지 차이가 나는 상태이다. 그러나 Cr 함유량이 작은 **14Cr3Nb** 강종을 제외하고는 피로강도에 영향을 미치는 합금원소 인자의 뚜렷한 영향을 발견할 수 없었다. Fig. 6, 의 800℃ 시험결과는 600℃ 결과와 다르게 나타나고 있다. 600℃에서 피로강도가 낮았던 **14Cr3Nb** 강은 여전히 낮은 강도를 나타내고 있고 **18Cr5Nb** 강도 유사하게 낮은 피로강도를 나타내고 있다. **18Cr5Nb**강의 경우 다른 강종에 비하여 Mo 합금원소가 첨가되어 있지 않으나, Ti, Nb의 함량 및 (2Ti+Nb)/(C+N)-ratio 는 **18Cr5Nb2Mo**, **18Cr3Nb2Mo**과 유사하게 조사되었다.

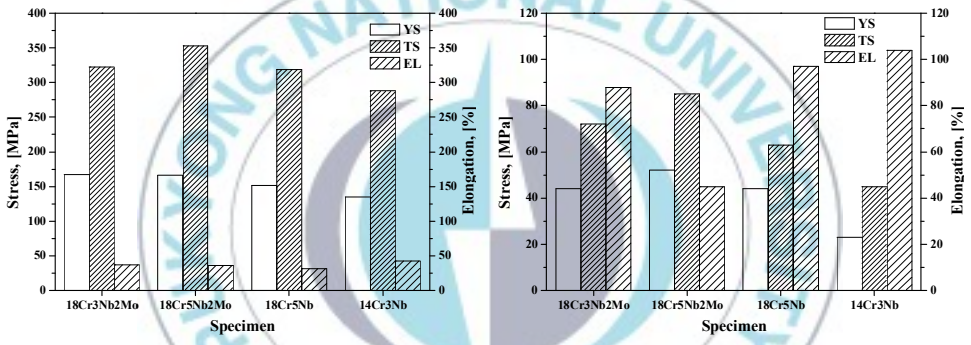


Fig. 4. The tensile properties of specimen at the temperature of 600℃,800℃.

(2Ti+Nb)/(C+N)-ratio의 경우 **18Cr5Nb**강이 48로서 **18Cr3Nb2Mo**강의 30 보다 높으므로, **18Cr5Nb** 강의 낮은 피로강도는 Mo 원소가 첨가되지 않은 이유로 생각된다. Fig. 4.의 고온인장시험 결과에서 보면 800℃에서 **18Cr5Nb**강이 **18Cr3Nb2Mo**강에 비해 항복강도, 인장강도가 상대적으로 낮으며 연신율은 높게 나타났다. 이 경우 고온 피로강도 값은 고온 인장강도 값과 같은 경향을 보여주고 있다. 800℃에서는 피로강도가 높은 **18Cr5Nb2Mo**, **18Cr3Nb2Mo** 과 피로강도가 낮은 **14Cr3Nb**, **18Cr5Nb** 강종으로 두 그룹으로 나뉘는 것을 볼 수 있다. **14Cr3Nb**은 앞서 말한 낮은 Cr 함유량으로 설명이 되며, **18Cr5Nb**강의 경우 Mo 이 첨가되지 않았기 때문에 피로강도가 낮은 것으로 생각된다. Mo 은 고온에서 석출되지 않고 상당량 고용상태로 존재하는데 이것이 전위이동의 장애물로 작용, 고온강도를 상승시키고 가공경화를 유발하여 피로강도를 상승시키는 것으로 보인다.

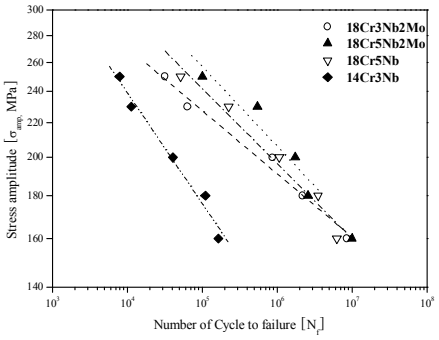


Fig. 5. The Result of bending fatigue tes ts at 600℃

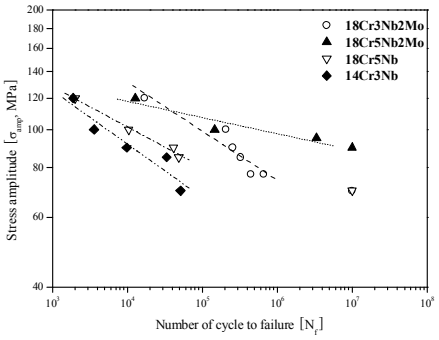


Fig. 6. The Result of bending fatigue tests at 800℃

석출물 분석

전해추출분리에 의해 Fe, Nb, Mo 등의 함량을 정량적으로 분석하였다. Fig. 7.은 전해추출분리에 의해 나온 석출잔사들을 SEM 으로 관찰한 사진이다. 전체 강종들은 as-received 상태에서는 석출물들이 주로 구형으로 나타난데 비하여 열처리 후에는 침상 및 판상의 석출물들이 다양하게 골고루 관찰되며, 800℃에서 유지시간이 길어질수록 성장하여 그 크기가 커지고 있음을 알 수 있었다. **14Cr3Nb** 강의 경우 예외적으로 800℃, 200hr 열처리 후에서 주로 조대한 구형의 석출물들만 관찰되고 있었다. 또한 **14Cr3Nb** 강은 200hr 열처리 후에도 판상의 석출물들은 거의 나타나지 않고 침상의 석출물들만 관찰되고 있었다. Fig. 8.은 **18Cr5Nb2Mo** 강에서 각 석출물들의 carbon replica를 이용하여 TEM-EDS 분석한 사진이다.

18Cr5Nb2Mo(as-received)에서는 구형의 조대한 석출물(Ti, Nb)C 와 미세한 Nb 탄화물이 관찰되었다. 800℃, 20hr 열처리 후에는 다양한 형상의 석출물들이 관찰되었으며, 조대한 판상의 석출물은 Fe_2Nb 형태의 Laves phase로 생각되며 미세한 입자들은 MC 또는 M3C 형태의 탄화물로 생각된다. TEM 관찰결과 판상의 $M_6C(Fe_3Nb_3C)$는 결정립계에서 주로 관찰되고, Nb(C,N)과 Fe_2Nb는 결정립계 및 입내를 구분하지 않고 석출되어 있음을 알 수 있었다. 800℃ 열처리의 경우 초기 20hr 후 많은 석출물들이 이미 형성되었고 20hr 이후부터 200hr 까지 석출물들의 함량은 증가하지 않았으나 그 크기는 계속적으로 성장하고 있음을 관찰할 수 있었다. 그리고 600℃, 200hr 열처리 후 모든 강종에서 분석된 원소(Mo, Cr, Ti, Nb)는 20hr 열처리 후 증가한 함량이 200hr까지 변하지 않고 유지되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 즉 내부에 포함되어 있는 원소들은 이미 20hr 이내에 대부분 석출물로 나

타났으며, 이후에는 시간의 변화에도 다른 석출물은 발생하지 않은 것으로 생각된다. Fig. 7.에서의 SEM 관찰에 의하면 석출물들은 20hr 이후 성장한 것으로 알 수 있다. 석출물로 결합되어 있는

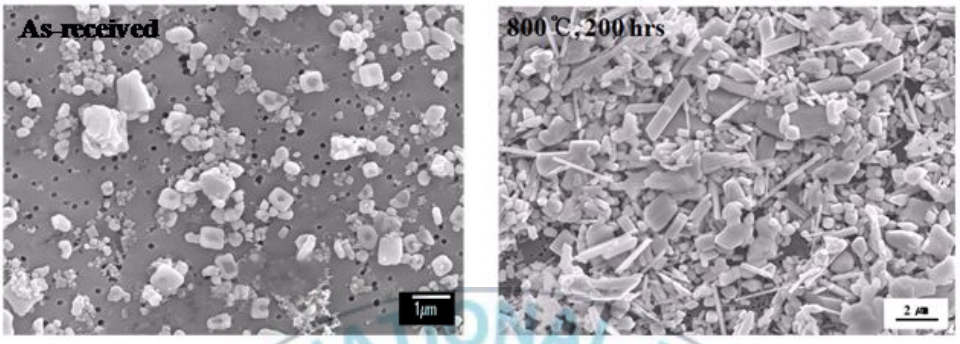


Fig. 7. SEM photographs of electrolytic extraction residue of type 18Cr5Nb2Mo stainless steel

합금원소의 함량은 일정한데 석출물이 성장하였다는 것은 석출물이 coarsening되는 과정 동안에 그 수는 감소한다는 것을 의미한다.
600℃, 200시간의 경우 Nb 와 Ti 원소의 결합함량은 800℃의 경우와 유사하나 Cr과 Mo 의 결합된 함량은 800℃보다 훨씬 높게 나타났다. 이것은 이 원소들을 함유한 석출물들이 600℃에서는 안정한 상태를 유지하나 800℃에서는 분해되었다는 것을 의미한다. Fig. 9, 10. 는 800℃ 열처리 중 고용 Ti 및 Nb 함량의 변화를 나타내었다. 고용 Ti 및 Nb 의 함량은 고온강도에 영향을 미치는 중요한 합금원소로 알려져 있는데[9] 본 시험에서 조사된 바에 의하면 첨가된 합금원소 중 Mo의 함량 및 2(Ti+Nb)/(C+N)비가 높을수록 굽힘 피로강도는 높고 피로수명이 장시간화 되나 석출물의 정량분석에 의하여 고용 Ti 및 Nb의 함량을 조사한 결과는 달랐다. 고용 Nb의 경우 **18Cr5Nb > 14Cr3Nb** 의 순서로 높고 다른 **18Cr3Nb2Mo, 18Cr5Nb2Mo** 계열의 강종들은 매우 낮았다. 고용 Ti의 함량도 **18Cr3Nb2Mo > 18Cr5Nb > 14Cr3Nb > 18Cr5Nb2Mo** 의 차례로 낮아지며 이것은 피로강도시험에서 예상한 결과와 거의 반대되는 경향을 나타낸다. 적어도 본 연구의 범위에서 실시한 연구결과는

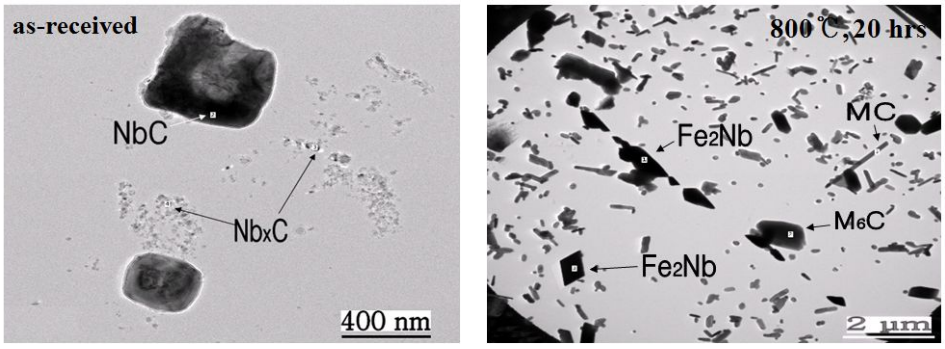


Fig. 8. TEM photographs of precipitation of 18Cr5Nb2Mo

고용상태로 존재하는 Nb의 함량이 높을수록 고온강도 및 피로강도가 높아진다는 Fujita et. al.[9]의 연구결과와는 일치하지 않았다. 그러나 Nb 함량이 많을수록 피로강도는 상승하랒이 Nb의 석출형태 즉 본 연구에서 다량 ta된 Nb_2Fe 형태의 Laves-pha 형가 피로강도를 상승시키는 역할을 연구에고 생각된다. Laves-pha 형의 경우 고온강도 시험 시에는 조직 내부에 석출되지 않은 상태이나 피로시험이 진행되면서 열처리 시험에서 ta된 바와 같이 NbC 등의 탄화물보다 가 함량이 더 많아지랒이 미세한 상태로 존재할 경우 피로강도를 충분히 상승시킬 그러나을 않았다생각된다. Fig. 11. 은 800℃, 200구결과열처리 는 soluble 로 존재하는 합금원소를 도시연구에. Nb, Ti는 대부분 석출형태로 존재하랒이 soluble 함량은 0에 가까우며, Mo 함량은 **18Cr3Nb2Mo**, **18Cr5Nb2Mo** 두 강종에서만 높게 나타나고 나 Nb이때까지 Nb는 soluble 형태로 존재하면서 고온강도 및 고온피로강도에 중요한 역할을 한다고 알려져 있는데[13] 본 연구 결과 앞서 설명한 바와 다르 결과 앞서 설즉 800℃ 의 경우 연구결과후부터b이미 대부분의 Nb는 Fe_2Nb 형태의 Laves pha 형 금속간화합물 형태로 존재하며 이것이 피로균열의 발생 또는 전파를 저지함않았써 피로강도를 상승시킨 않았다판단된다. 한편 Mo를 앞서 **18Cr3Nb2Mo**, **18Cr5Nb2Mo**의 경우 모두 높은 피로강도지함않았났는데 이는 Mo은 soluble 상태로 존재하면서 피로강도를 상승시키는 역할을 하였다고 생각된다.

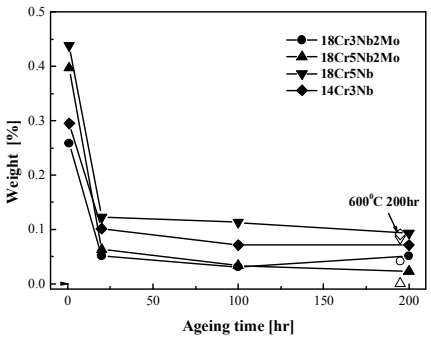


Fig. 9. Weight percent of soluble alloying element Nb with ageing time at 800℃ of specimens

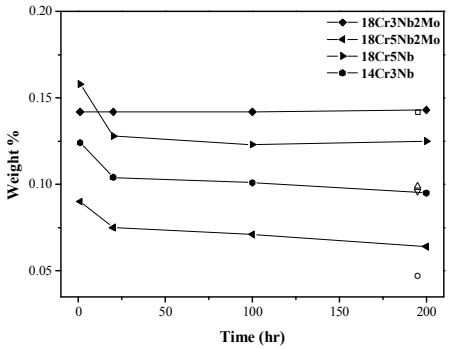


Fig. 10. Weight percent of soluble alloying element Ti with ageing time at 800℃ of specimens

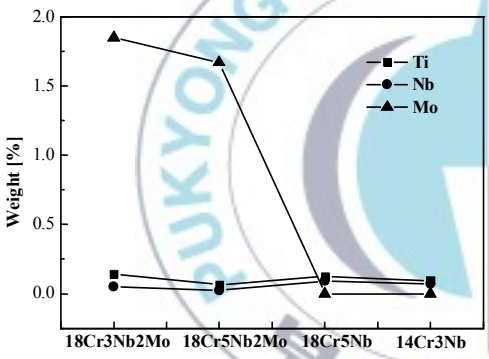


Fig. 11. Weight percent of soluble elements after ageing at 800℃ for 200hr of specimens

4. 결론

자동차 배기계용 페라이트계 스테인리스강 **18Cr3Nb2Mo**, **18Cr5Nb2Mo**. **18Cr5Nb**. **14Cr3Nb** 4강종을 가지고 고온 굽힘 피로시험, 미세조직관찰 및 석출물 잔사분석을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1. 고온인장시험 결과 600℃에서는 4가지 강종 모두 인장특성의 차이가 없었으나, 800℃에서는 Cr 함량이 상대적으로 작았던 **14Cr3Nb** 강의 강도가 가장 낮게 조사되었으며, 이것은 치환형 첨가합금원소가 고온에서 전위의 이동을 방해하는데 결정적인 역할을 하기 때문이라고 판단된다.

2. 피로시험 결과 600℃에서는 **14Cr3Nb** 강이 가장 낮은 피로강도를 나타내었으나 Cr 함량이 유사한 **18Cr3Nb2Mo**, **18Cr5Nb2Mo**, **18Cr5Nb** 강은 유사한 피로강도를 나타내었다. 800℃에서는 **18Cr5Nb2Mo** > **18Cr3Nb2Mo** > **18Cr5Nb** > **14Cr3Nb**순으로 피로강도가 낮게 조사되었으며 이것은 동일 온도에서 수행한 인장시험의 결과와 잘 일치하는 것을 보여주고 있다.

3. 전해추출분리법에 의한 석출물 분석결과 모든 강종에서 (Ti, Nb)(C, N), Fe_3NbC 계통의 탄질화물과, Fe_2Nb 형태의 Laves phase 가 나타났으며, as-received 상태에서는 주로 (Ti,Nb)(C,N) 석출물만 존재하다가, 800℃에서 20시간 열처리부터는 Fe_2Nb 형태의 Laves phase가 석출하여 시간이 지남에 따라 이 석출상의 분율이 높아지고 조대해진다.

4. 첨가된 합금원소 중 Mo 의 함량이 높을수록, 2(Ti+Nb)/(C+N) 이 높을수록 굽힘 피로강도는 높으나 석출물의 정량분석에 의하여 고용 Ti 및 Nb의 함량을 조사한 결과 고용 Nb의 함량이 높을수록 고온강도 및 피로강도가 높아진다는 이론과는 일치하지 않았으며 Nb 의 석출형태가 피로강도를 상승시키는 역할을 하였다고 생각된다.

5. Mo 원소는 800℃에서 일부는 soluble 상태로 존재하고 있으며, 일부는 Fe_2Nb 또는 M_6C 형태의 석출물들과 결합한 상태로 존재하며 피로강도를 상승시키는 중요한 원소 중의 하나로 판단된다.

5. 참고 문헌

1) N. Matsuura, 2nd AnnualConference of the International Stainless Steel Forum Market Development Committee (1998) 1-16
2) 石川秀雄 : “스테인리스강의 제조, 이용기술의 진보”, 西山記念講座(1994) 253-266
3) J. A. Bannantine, J.S. Comer and J.L. Handrock, "Fundamentals of Metal Fatigue Analysis", 1990, Prentice-Hall Inc.
4) J. A. Graham, "Fatigue Design Handbook", Society of Automotive Engineers, Warrendale, Pa., 1968
5) S. Nakamura, K. Miyagusu and Y. Uematsu, CAMP-ISIJ, 4, 1991, p.1788
6) K. Ohmura, N. Fujita, M. Kikuchi, T. Suzuki and I. Hiroshige, CAMP-ISIJ, 4, 1991, p.1796
7) A. Miyazaki, M. Gunzi and K. Yoshioka, Gawasaki steel Giho, 25, 112
8) S. Akiyama, Nippon Stainless Tech, 1991, ReFp. 26, p.57
9) N. Fujita, K. Ohmura, M. Kikuchi, T. Suzuki, S. Funaki and I. Hiroshige, Scr. Mater., 1996, 35, p.705
10) R. G. Baker and J. Nutting, 1959, J. Iron Steel Inst. 192, p.257
11) R. C. Tomson and H K D H Bhadeshia, 1994, Mater. Sci. Technolo. 10, p.191
12) J. D. Robson and H K D H Bhadeshia, 1997, Mater. Sci. Technolo. 13, p.631
13) N. Fujita and H K D H Bhadeshia, 2002, ISIJ Inst. 42, p.760
14) J. D. Robson and H K D H Bhadeshia, 1996, CALPHAD, 20, p.447
15) N. Fujita, H K D H Bhadeshia and M. Kikuchi, 2004, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 12 (2004) p.273
16) J. C. Ahn and K. S. Lee, J. Kor. Inst. Met. & Mater., Vol.42, No.4, (2004) p.338
17) M.A. Eisenberg, "Introduction to the Mechanics of Solids", Addison-Wiley, Reading, MA, 1980, p.247
18) Nippon steel technical report No.64 (January 1995) p.13

페라이트계 스테인리스강의 고온염 부식특성에 관한 연구

송 전 영[4], 박 중 철[**], 안 용 식[5]

Jeon-Young Song*, Joong-Cheol Park*, and Yong-Sik Ahn†

Abstract:

The exhaust gas from automotive engine get through the exhaust system at the bottom of the a utomobile. It is very important to choose a optimal material having good characteristics and cap abilities rather than the exterior. Generally, Two types of corrosion come into the automotive e xhaust system. One is 'Condensatemeorrosion', which is occurred by exhaust gas condensatemfor med at the inner surface of exhaust system heated up xhring driving, which results in the acid condensatempitting. The other is 'High Temperathre Saltmeorrosion' occurring from the interaaus t sbetwntn the chloride ion coming from saltmor snow saltmand the outer surface of exhaust sy stem. By the corrosion attack, the main muffler is firstly damaged and the life cycle of a auto mobile is signif sbntly daureased. It has bntn investigated that the hot saltmcorrosion properties of a type 409L and 436L ferritice iainlesse intes which are wtel-knownmfor the materials of the exhaust system. In a, wust , the corrosion properties of hot dom aluminum coated type 409L ha s bntn compared with uncoated intes inluminum coated type 409L showed a superior corrosion resi iance than uncoated type 409L, and futhermore showed a better corrosion resistance than a type 436L, which is an expensive ferritic stainless steel having a excellent corrosion resistance c aused from more chromium content of an alloying element.

Key words : Ferritic stainless Steel(페라이트계 스테인리스강), Al-coated Stainless steel(알루미늄 도금강), High temperature NaCl(고온염), Pitting corrosion(공식부식)

1. 서 론

자동차 배기계용 소재로 종래에는 알루미늄 도금강판 및 가격이 저렴한 주철 등

4) 부경대학교 대학원 신소재공학부
** 포항산업과학기술연구원 분석평가본부
5) 교신저자 (부경대학교 신소재공학부, E-mail: ysahn@pknu.ac.kr, Tel: 051-629-6361)

이 주로 사용되어 왔으나 최근 엔진의 고성능, 내구성 및 자동차 경량화를 위하여 가격은 다소 비싸지만 내식성이 우수한 스테인리스강이 많이 사용되고 있다. 자동차의 배기게는 엔진에서 배출되는 고온, 고압의 연소가스를 안전하고 효율적으로 방출하는 역할을 한다. 특히 공기 중 염분농도가 높은 해안지방에서, 또는 겨울철 사용되는 제설염에 포함된 염화칼륨등이 배기게 하부에 침착되어 운행 중 배기계의 온

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

	C	Cr	Mo	Mn	Ti	Ni	Si	S	P
STS 409L	**0.0025**	**11.2**		**1.0**	**0.2**		**0.5**	**0.005**	**0.040**
STS 436L	**0.08**	**17.5**	**1.0**	**1.0**	**0.244**	**0.14**	**0.13**	**0.001**	**0.021**
STS Al 409L	**0.0025**	**11.2**		**1.0**	**0.2**		**0.5**	**0.005**	**0.040**

도가 상승함에 따라 Cl- 이온과 배기계 재료의 상호작용으로 발생하는 고온염부식은 소재의 수명을 급격히 감소시킨다. 그림 1에 배기게 시스템을 도식하였다. 배기계는 항상 고온 고압의 가스에 접촉되기 때문에 부품재료로는 우수한 내식성, 내열성 및 강도가 요구되고 있다. 최근 들어서는 오스테나이트 스테인리스강에 비해 열팽창이 작고, 내식성이 우수한 페라이트계 스테인리스강을 많이 사용하고 있는 추세이다.[1, 2] 배기계용 페라이트계 스테인리스강으로 초기에는 STS 409L 강이 많이 사용되어 왔으나 최근 내식성이 우수한 STS 436L 스테인리스강의 사용이 증가하고 있다. 하지만 STS 409L 강은 Cr, Mo 등의 원소가 합금원소로서 첨가됨으로서 상대적으로 소재가격이 비싸다는 단점을 가지고 있다. 따라서 원자재 가격이 저렴한 STS 409L 강에 Al 도금처리된 소재의 사용이 고려되고 있다. 본 연구에서는 STS 409L 과 436L 그리고 hot dip aluminum coated 409L 강들의 내식성 중 외부환경에 의한 고온염부식특성을 조사하였다. 고온염에 의해 배기계 외부에서 발생하는 대표적인 부식형태는 공식(pitting)이며, 공식부식의 발생은 소재의 종류3-6], 온도4], 염화물의 농도7], 음극/양극의 면적비, 시간 등에 따라 다르게 나타난다. 자동차 배기계의 온도는 구동 중 배기계 매니폴드의 경우 800℃ 이상 상승하며 프런트 파이프는 760℃, 머플러는 316℃ 정도 상승한다고 알려져 있다. 본 시험에서는 소재를 일정시간 침지, 습윤 그리고 소재의 적용온도에서 가열을 반복하는 반복 고온 염 부식시험을 실시하였고, 동전위분극시험법에 의해 공식 포텐셜을 측정하여 시험강종의 공식에 대한 저항성을 비교, 분석함으로서 자동차 배기계에서 Al-coated 409L강의 적용가능성을 조사하였다.

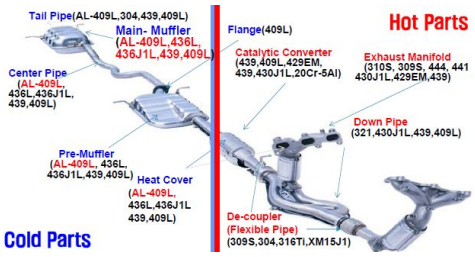


Fig. 1 Schematic view of automotive exhaust manifold system

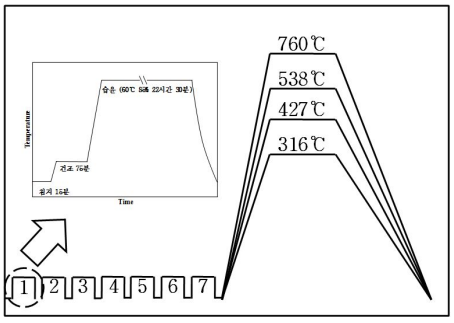


Fig. 2 Schematic diagram corrosion cycle

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 STS 409L, 436L, hot dip aluminum coated 409L 3가지 페라이트계 스테인리스강종들의 화학적조성은 Table 1 과 같다. 배기계의 부식환경에서 발생하는 스테인리스강의 대표적인 부식 기구는 공식부식이다. 본 연구에서는 공식특성을 시험하는 방법으로 반복 고온염부식시험법 및 동전위분극시험법을 사용하였다.

반복 고온염 부식시험은 그림 2에서 나타낸 바와 같이 5% NaCl 용액에서 15분간 침지하고 꺼내어 75분간 건조한 후 60℃에서 22.5 시간 동안 유지하는 것을 1사이클로 하고, 7 사이클 반복한 후 시뮬레이션 온도에서 1시간 동안 가열하였다. 가열 시뮬레이션 온도는 배기계 머플러의 각 부분별 사용온도로서 316, 427, 538, 760℃로 각각 설정하여 시험하였다. 시험이 종료한 시험편을 질산용액에 3시간 산세한 후 마이크로미터를 이용하여 14사이클(2주)마다 pit depth를 측정하였으며, 측정값의 신뢰도를 높이기 위하여 그림 3에 나타낸 바와 같이 시험편 가장지라 10mm를 제외하고 시험편의 중앙부를 30회 측정하여 평균, 최대값을 표기하였다. 동전위분극시험은 동전위분극시험은 EG & G Model 273A Potentionstat/Galvanostat 를 사용하였으며, 기준전극(Reference electrode)으로는 포화감홍전극(SCE, Saturated Calomel Electrode), 상대전극(Counter electrode)은 고밀도탄소봉을 사용하였다. 시험용액은 0.1M NaCl, 용액의 온도는 23℃로 일정하게 유지하였고, 주사속도(scanning rate) 20mV/min으로 시험하였다. 시험 전 표면에 있는 산화물을 제거하기 위하여 초음파 세척기로 5분간 세척하였으며, flat cell 장착 후 -700mV/$_{sec}$에서 강제 환원시켜 표면에 존재할 수 있는 산화물을 제거 하고 개방회로 전위(Open circuit potential)하에서 5분간 안정화시켜준 뒤 일정한 주사속도로 계속 상승시키는 동전위 분극 시험을 하였다. 시험 후 시편은 증류수로 세척하고 분석은 6시간 이내에 이루어졌다.

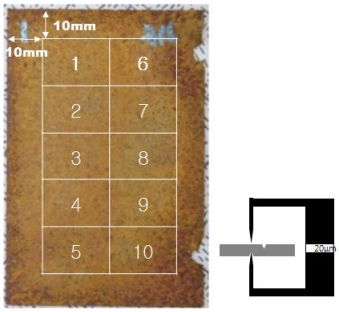


Fig. 3 Views of the measurement method of pit depth

3. 결과 및 고찰

스테인리스강의 내식성이 우수한 이유는 표면에 존재하는 Cr_2O_3 부동태 피막이 재료와 주위 부식환경간에 반응을 억제시켜 주기 때문이다. 본 시험에서의 경우 노출된 표면이 Cl^-와 반응하여 스테인리스강의 부동태 피막을 파괴됨과 동시에 공식부식이 발생하는 것이다. 이 부동태 피막의 파괴는 스테인리스강의 부식을 초래하며, 이 부식은 배기계용 스테인리스강에 치명적인 수명 손상을 야기 시킨다. 공식 부식의 메커니즘은 아래식과 같다.

$$M^+Cl^- + H_2O \rightarrow MOH + H^+Cl^-$$

그림 4 는 각 각 시뮬레이션 온도의 반복 고온염부식 시험 후 pit의 평균깊이를 조사한 결과이다. STS 409L의 부식 저항성이 시험온도에 관계없이 가장 낮게 나타났으며, Al-coated 409L의 부식 저항성이 436L보다 높게 조사되었다. 본 시험에서 436L강이 409L에 비해 높은 공식저항성을 나타낸 이유는 409L강이 가진 11.2%Cr 보다 상대적으로 높은 Cr함량(17.5%)과 함께 공식저항성을 향상시키는 Mo을 1% 함유하고 있기 때문으로 판단된다.
Cr 및 Mo 원소는 공식저항성을 향상시키는 원소로서 이미 널리 알려져 있으며 아래의 임계공식온도(CPT, Critical Pitting Temperature)식에서도 나타내는 바와 같이 공식저항성을 향상시키는 중요한 원소로 알려져 있다.

$$CPT^{8)} = 2.5[Cr] + 7.6[Mo] + 31.9[N] - 41.0$$

식에서 [ ]안은 원소표시는 각 원소의 무게함량을 나타낸다. 이 식과 달리 Cr함량이 상대적으로 낮은 409L 에 Al이 도금된 경우(Al-coated 409L) 17.5% Cr을 함유한 436L강 보다 내식성이 월등히 우수한 것으로 나타났는데 [그림 4], 그 이유는 내식성이 우수한 Al 도금층이 부동태 피막의 파괴를 지연시키기 때문인 것으로 생각된다.

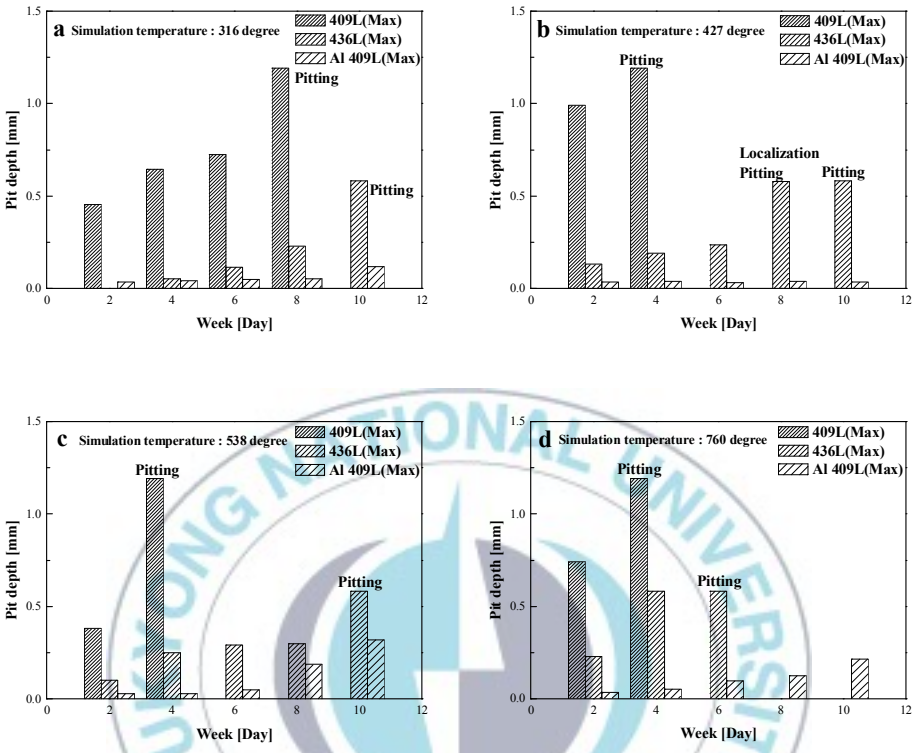


Fig. 4 Diagram of pit depths at the various simulation temperature

침지, 분극 시험전 Alcoated 409L 의 도금층을 분석하였고, 분석결화 도금 층 두께는 28 ㎛, 도금 층과 모재사이의 합금 층에서는 산화물, 균열이 발견되지 않았으며, 도금 층의 두께 또한 균일하였다.

그림 5와 6에서는 Al-coated 409L 도금층의 단면부 SEM 사진 및 도금층의 모식도를 나타낸 것이다. 소재는 hot dip aluminum 도금 후 모재와 aluminum 도금층의 밀착성 향상을 위하여 확산 열처리를 실시하였으며, 이때 모재와 도금 층은 확산에 의하여 Al-Fe 합금층이 발생하고 이 합금층은 부식 속도를 지연시키는데 지대한 역할을 하는 것으로 판단된다.

그림 7에서는 시뮬레이션 온도 316℃에서의 STS 409L의 최대 Pit 깊이와 평균깊이를 나타내고 있다.

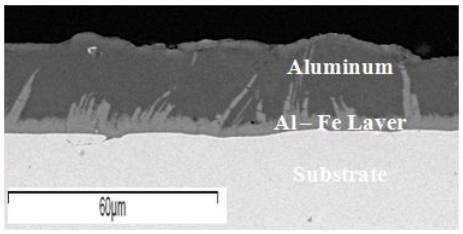


Fig. 5 Photograph of the cross section of Al-coated layer of STS 409L

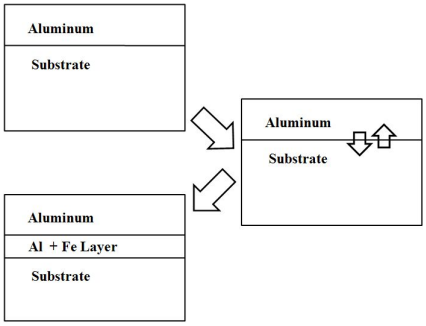


Fig. 6 Schematic view of the Al-coated layer

그림에서 보면 시험 초기부터 6주(42사이클)까지 시험사이클이 증가함에 따라 pit 깊이는 최대값과 평균값에서 큰 차이를 나타내다가 8주(56사이클) 후에는 평균깊이와 최대깊이의 차이가 없어졌다. 또한 pit의 깊이는 6주까지 거의 직선적으로 증가하다가 6주에서 8주 사이 그 깊이가 급격히 증가하였다. 이것은 8주 전까지는 다양한 크기 및 깊이의 pit가 존재하다가 8주 후에는 대부분의 pit가 관통되었기 때문이다.

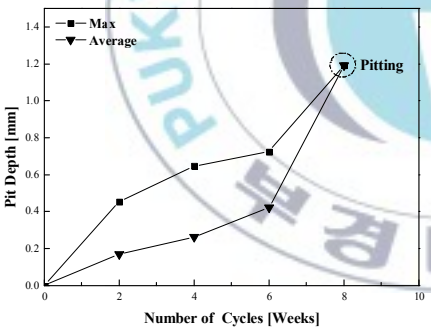


Fig. 7 Diagram of maximum and average pit depth of STS 409L Steel at the simulation temperature of 316℃

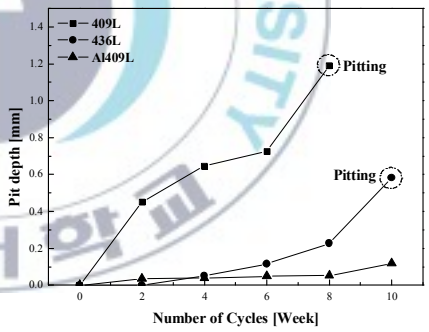


Fig. 8 Comparison of pit depth of steels hot salt corrosion tested at the simulation temperature of 316℃

그림 8에서 세 강종을 비교하여 볼 때 436L강은 409L강에 비해 pit의 깊이도 작았고 관통하는데 소요되는 사이클의 수도 훨씬 적었다. 한편 Al-coated 409L강은 반복 침지시험 70사이클 후에도 pit의 최대깊이가 0.1㎛ 이하이었으며 발견되는 pit의 숫자도 극히 적었다. 그림 9는 56사이클 시험 후 표면의 SEM 사진을 나타내고 있다. Non-coated STS 409L강의 경우 육안으로도 pit 들을 관찰할 수가 있었으며, SEM 관찰 결과 직경 243㎛의 대형 pit도 발견되었던 반면에 STS 436L강의 경우 육안으로 일부 pit들을 관찰할 수 있었으나 409L 강

에 비해서는 pit들의 크기 및 깊이도 훨씬 작았고 그 숫자도 뚜렷하게 적게 관찰되었다. Al-coated 409L의 경우에는 반복 고온염 침지시험 후에도 육안으로는 pit의 관찰이 어려우며, SEM 에서도 STS 409L, 436L에 비해 매우 작은 pit 만이 일부 관찰되었다. 이러한 결과를 종합하여 볼 때 Al-coated 409L 강의 경우 도금하지 않은 강종에 비해 공식저항성이 월등히 우수하다는 것을 나타낸다. 공식부식은 표면의 부동태피막이나 Al 도금 층의 파괴와 동시에 발생한다. Al도금 층의 안정도는 공식저항성에 직접적으로 영향을 미치며 따라서 표면층의 공식전위를 동전위분극시험법에 의해 조사하였다.

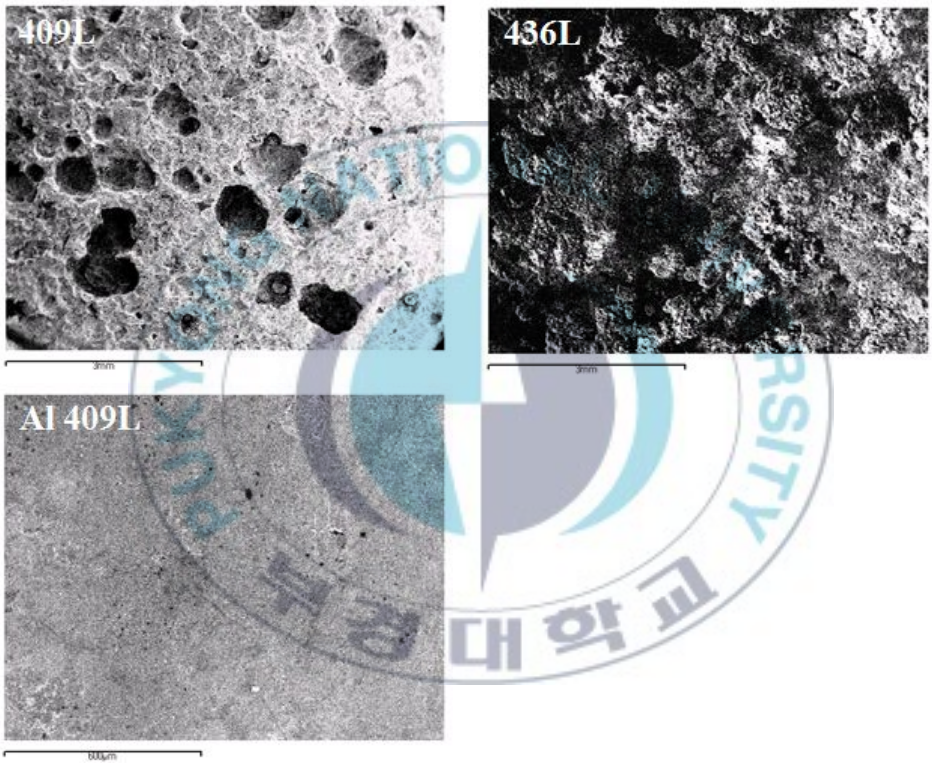


Fig. 9 Microphotograph of pits in specimen

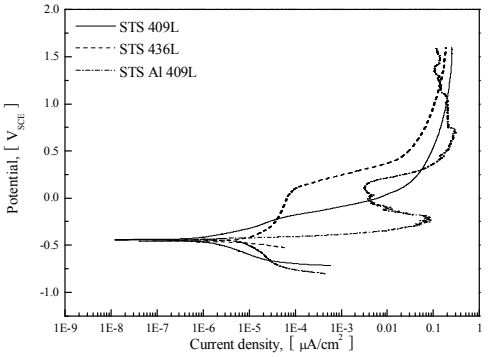


Fig. 10 Potention-dynamic polarization curve of steels in a solution of 0.1M NaCl

그림 10은 0.1M Nacl용액에서의 동전위분극시험을 실시한 각 소재의 분극곡선이다. 그림에서 보면 STS 409L강은 공식 전위가 쉽게 관찰되지 않으며, 그 경계가 아주 모호하다. 공식부식은 표면의 부동태 피막이나 Al 도금층파괴와 동시에 발생한다. 그림의 분극곡선에서 보면 공식전위 이후 전류밀도는 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 공식전위 이후 전류밀도가 급격히 증가하는 이유는 스테인리스강의 부동태 피막이 파괴됨에 따라 부식속도가 급격히 증가하기 때문이다.9-10] 그림에서 보면 436L강의 공식전위가 가장 높다. 이것은 앞의 반복고온염 시뮬레이션 측정결과에서 Al-coated 409L강의 공식저항성이 가장 우수하게 나타났던 것과 상반되는 결과이다. 이러한 결과가 나타난 이유는 반복고온염 부식시험은 실제 부식이 발생하는 온도인 고온에서 부식반응을 발생시켜 비교한데 비하여 분극시험은 상온에서 실시하였고, 또한 pit가 발생하고 진행하는 속도는 공식전위 이외에도 부식속도가 중요한 역할을 하는데, 위의 분극곡선만으로는 부식전류밀도를 정확하게 측정비교할 수 없기 때문이다. 따라서 실제 고온염부식성과 같은 고온에서 발생하는 부식시험의 경우 분극곡선에 의한 실험보다는 Simulation을 실시하여 실온에서 부식발생 및 속도를 측정하는 것이 더 신뢰성이 잇는 결과를 획득할 수 있다고 할 수 있다.

4. 결론

배기계용 페라이트계 스테인리스강의 부식특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Al-coated 409L은 각 시뮬레이션 온도에서 내식성이 가장 우수하게 측정되어 고온 내식성이 가장 우수하다.
2. STS 409L 과 436L은 부동태 피막의 파괴와 동시에 pitting 발생하여 Al-coated 409L에 비해 낮은 내식성을 보였다.
3. Al-coated 409L의 경우 Al층과 Al+Fe 합금 층이 부동태 피막의 파괴를 지연, 409L, 436L 과 비교하였을 때 우수한 부식 저항성을 보인다.
4. 분극시험을 실시한 결과는 시뮬레이션 시험한 결과에 비해 고온염부식특성을 비교하기에는 적합하지 않은 것으로 판단된다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

5. 참고문헌

1. I. A. Franson and Y. Xu, "Stainless steels for automotive exhaust system", Advanced materials Processing, Vol. 94, No.4, 2003, p.18-19
2. H. Fujikawa et. al., "Heat resistant stainless steels for the exhaust gas cleaning system of automobiles" 住友金屬 報告書, vol. 41, No.2, 1999, p.89-98
3. 1. R. J. Brigham and E. W. Tozer, Corrosion NACE, "Effect of alloying Additions on the pitting resistance of 18% Cr austenitic stainless steel", vol. 31, No.5, 1974, p. 161-166.
4. R. J. Brigham and E. W. Tozer, "Temperature as a pitting corrosion criterion", Corrosion, vol.29, p. 22, 1973.
5. 3. M. A. Streicher, "Development of pitting Resistant Fe-Cr-Mo alloys", Corrosion NACE, vol.30, No.3, 1974, p.77-91.
6. J. B. Lee and S. W. Kim, "The effect of alloying elements on pitting resistance of ferritic and austenitic stainless steels in terms of pitting resistance equivalents (PRE)", Corrosion Science and Technology, vol.31, No.5, 2002, p.354-360
7. A. P. Bond and E. A. Lizloys, "Anodic Polarization of austenitic steels in chloride media", J. Electrochem. Soc., vol. 115, p.1130, 1968
8. M. Renner, U. Heubner, M. B. Rockel and E. Wallis, "Temperature as a pitting and Crevice corrosion criterion in the $FeCl_3$ test", Werkstoffe und Korrosion, vol.37, 1986, p.183-186
9. A. John Sedriks, "Corrosion of stainless steels", 1979
10. P. Marcus, J. Oudar, "Corrosion mechanichs in theory and practice", 1995