



가솔린 터보차저용 Alloy1.4957 내열강의 석출 상 분석

이종관 · 이병주 · 이언식*

포항공과대학교 신소재공학과

Analysis of Precipitation Phase of Alloy1.4957 Heat-Resistant Steel for Gasoline Turbocharger

Jong-Kwan Lee, Byeong-Joo Lee, and Eon-Sik Lee*

Department of Materials Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology (POSTECH), Pohang 37673, Republic of Korea.

Abstract: Recently, strengthened environmental regulations have required the downsizing of gasoline engines, and as a result, demand for gasoline turbochargers has rapidly increased. The vane of a turbocharger controls the flow of gases toward the turbine, and it is manufactured by powder metallurgy due to its complex shape. Gasoline engines have a high exhaust gas temperature (~1000°C), and thus, Alloy1.4957 (GX15CrNiCo21-20-20) containing large amounts of Cr, Ni, and Co is used. In this study, Alloy1.4957 powders were sintered by hot isostatic pressing (HIP), and then homogenized and thermally exposed to exhaust gas temperatures. Then, a microstructural analysis was conducted to observe the changes that occurred for each process. M_6X carbonitride containing Si, called Cr_3Ni_2SiX , was observed to be the main precipitate phase in this alloy. In general, it is known that Cr_3Ni_2SiX is only rarely observed in heat-resistant steel. However, in Alloy1.4957, a large amount of Cr_3Ni_2SiX was precipitated or dissolved depending on the process, and this is probably due to the high Si and N content of Alloy1.4957. In addition to Cr_3Ni_2SiX , $Cr_{23}C_6$ and NbX were observed. $Cr_{23}C_6$ was dissolved during the homogenization process, but NbX, which has high thermal stability, retained a fine size during the homogenization process and provided a nucleation site for Cr_3Ni_2SiX during thermal exposure.

(Received 18 May, 2023; Accepted 5 July, 2023)

Keywords: heat-resistant steel, precipitation, powder metallurgy, turbocharger, carbonitride

1. INTRODUCTION

터보차저는 내연기관에서 발생하는 엔진의 배출가스 압력을 이용해 터빈을 돌리고 그 회전력을 이용해 흡입하는 공기를 대기압 보다 강한 압력으로 밀어 넣음으로써 출력을 높이기 위한 장치이다. 최근 환경 규제의 강화로 인해 내연기관 자동차 엔진의 다운사이징이 필수가 되었고, 디젤 자동차의 경우 이미 터보차저 장착을 통한 에너지 효율을 높이는 방법이 일반적으로 사용되고 있지만 가솔린 자동차는 배기 온도가 디젤 자동차보다 높아 터보차저의 사

용이 늦어졌으며 그로 인해 현재 가솔린 자동차용 터보차저의 수요가 급증하는 추세이다.

터보차저 부품 중 베인(vane)은 배기 가스의 흐름을 조절하는 부품으로 복잡한 형상으로서의 제조가 요구되기 때문에 분말야금으로 제조된다. 앞서 언급한 것과 같이 가솔린 엔진의 배기 가스 온도는 1000°C 이상으로 800°C인 디젤 엔진에 비해 훨씬 높으며, 가솔린 엔진의 높은 배기 가스 온도를 견딜 수 있도록 Cr, Ni, Co가 다량 첨가된 Alloy1.4957 내열강 분말이 베인 제조에 사용되고 있다. 최근 Hassend et al. [1]이 Alloy1.4957에 대한 연구 결과를 발표하였지만 이는 주조제에 대한 연구 결과로, Alloy1.4957 분말을 활용한 연구 결과에 대해서는 찾아볼 수 없다.

본 연구에서는 Alloy1.4957 분말을 고온등방가압(HIP,

- 이종관: 박사과정, 이병주: 교수, 이언식:교수

*Corresponding Author: Eon-Sik Lee

[Tel: +82-10-2842-6352, E-mail: eonsik@postech.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Table 1. Chemical composition of manufactured powder (wt%)

Fe	C	N	Cr	Ni	Co	Mn	Mo	Nb	W	Si
Bal.	0.31	0.16	19.2	19.1	18.6	1.38	2.55	1.04	2.21	1.94

Hot Isostatic Pressing)을 이용하여 소결하고 소결체에 대해 균질화 처리를 수행하였다. 이후 균질화 처리된 소결체를 배기 가스 온도에 노출시킴으로써 공정과 열간 노출에 따른 미세조직 변화를 관찰하였다. Alloy1.4957에서는 일반적인 내열강에서 형성 되기 어려운 Cr_3Ni_2SiX 상이 주요 석출 상으로 관찰되었으며, 특히, 많은 양의 Cr_3Ni_2SiX 이 공정에 따라 빠르게 용해되거나 석출되는 미세조직적 특성이 관찰되었다.

2. EXPERIMENTAL

본 연구에서는 가스 아토마이저를 활용하여 분말을 제조하였다. 탄소유황분석기(Carbon/Sulfur determinator)와 산소질소분석기(Nitrogen/Oxygen determinator)를 이용해 탄소와 질소의 조성을 측정하였고 이 외 다른 원소들은 유도 결합 플라즈마 분광 분석기(ICP-OES)를 이용해 조성을 측정하였다. 측정된 분말의 화학적 조성은 표 1에 나타내었다. 제조된 분말은 1165°C, 100 MPa 하에서 4시간 동안 고온등방가압을 이용해 소결 공정이 수행되었다. 소결체는 이후 1250°C에서 2시간 동안 균질화 처리되었고, 마지막으로, 가솔린 터보차저의 배기 가스 온도인 1000°C에서 2, 4, 8, 16시간 열간 노출을 실시하였다. 소결체의 밀도를 측정하기 위해 이미지 분석을 통해 면밀도를 측정하였다. 고온등방가압 소결 후 소결체의 면밀도는 99.7% 이상으로 측정되었고 이후 균질화 처리와 열간 노출 시에도 유사한 수준의 면밀도를 보였다.

소재의 기계적 물성을 평가하기 위해 마이크로 비커스 경도기를 사용하여 100 g의 하중 하에서 경도 시험을 수행하였으며, 시험의 신뢰성을 위해 각 조건에서 7회 시험을 실시 후 평균 값을 사용하였다. 미세조직 분석을 위해 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM; JSM-7100F, JEOL)을 사용하였으며, 기계적 연마를 진행 후 Acetic Glyceregia (10 mL HNO_3 + 10 mL acetic acid + 15 mL HCL + 5 drops glycerol) 용액을 사용해 에칭(etching)을 수행하여 SEM 이미지를 위한 시편을 제작하였다. 상 분석을 수행하기 위해 X선 회절 분석기(X-ray Diffractometer, XRD; D8-Advance Davinci, Bruker, Cu K_{α} radiation)를 사용하였다.

온도에 따른 상 분율 예측을 위해 열역학 계산 소프트웨어인 Thermo-Calc를 사용하였으며 데이터베이스는 TCFE11을 이용하였다.

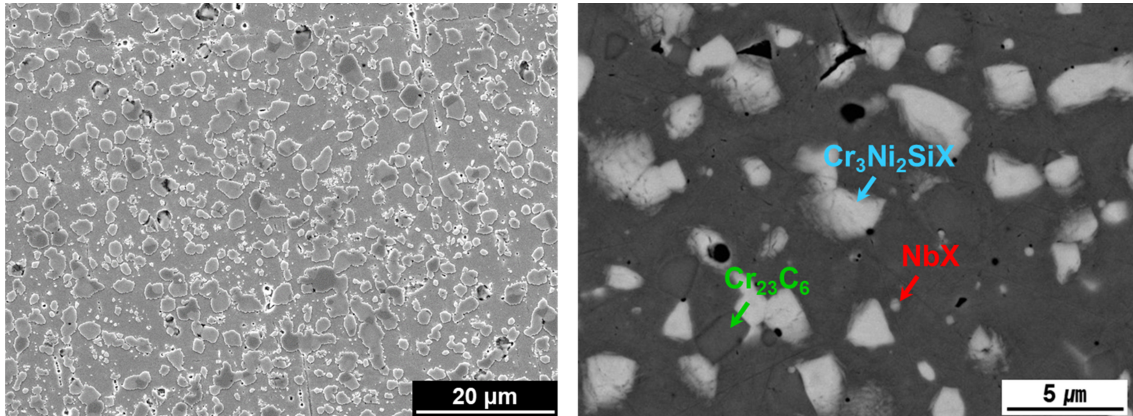
3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 소결체 미세조직

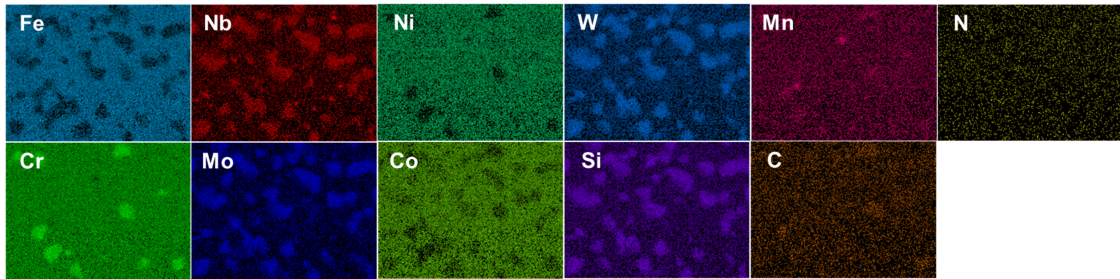
그림 1은 고온등방가압 소결된 합금의 미세조직을 나타내었다. EDS 분석 결과 1~2 μm 크기의 조대한 carbonitride가 주요 석출물로 관찰되었으며, 특히 해당 carbonitride는 Si 함량이 높은 특징을 가지고 있다. 그림 2(a)은 소결체의 XRD 분석 결과를 나타내었으며, 기지(matrix) 조직인 오스테나이트 외 M_6X 와 $Cr_{23}C_6$ peak이 관찰되었다. 내열강에서 드물지만 M_6X 의 M site에 Si이 포함된 상이 관찰된다 [2,3]. 이들을 M_5SiX 혹은 Cr_3Ni_2SiX 상으로 표현하며 다양한 합금 원소와 함께 비교적 넓은 조성 범위를 가지는 특징이 있다 [4-6]. 따라서, 주요 석출 상으로 나타난 carbonitride는 Cr_3Ni_2SiX 상으로 추측된다. 그림 2(b)는 Thermo-Calc 소프트웨어로 계산된 온도에 따른 상 분율을 나타낸 그래프이다. 열역학 계산 결과 소결 온도인 1165°C에서 $Cr_{23}C_6$, Cr_3Ni_2SiN , NbX 상이 나타난다. TCFE11 데이터베이스에서는 Cr_3Ni_2SiN nitride에 대해서만 모델링이 되어 있기 때문에 Cr_3Ni_2SiX carbonitride를 제대로 재현하지 못한다. 따라서, Cr_3Ni_2SiX 상에 대해 정확한 계산이 어려우며 이로 인해 실험 결과와는 다르게 소결 온도에서 주요 석출 상이 $Cr_{23}C_6$ 로 계산된다. 열역학 계산 결과와 미세조직 분석 결과 NbX 상 역시 관찰되며 낮은 분율로 인해 XRD 분석 결과에 peak이 나타나지 않은 것으로 생각된다.

3.2 균질화 처리된 미세조직

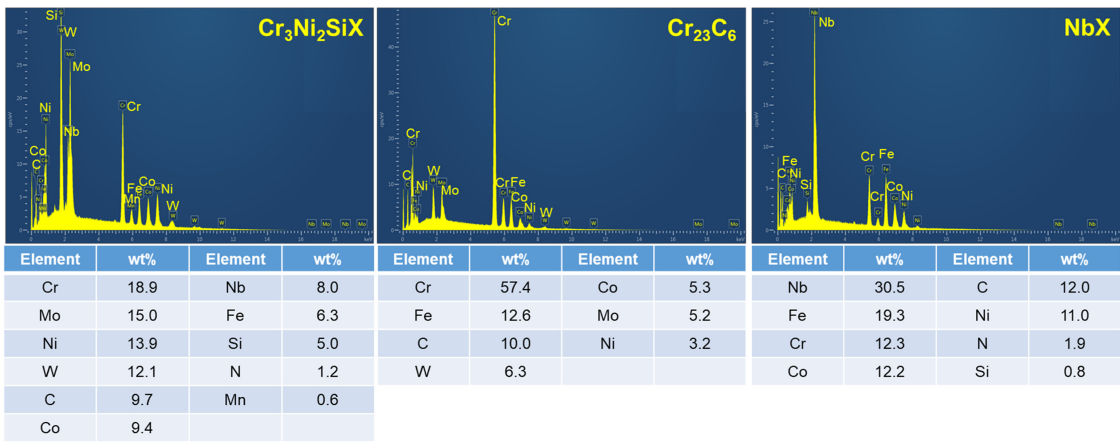
그림 3(a)은 균질화 처리 후의 미세조직을 나타내었다. 균질화 온도는 열역학 계산 결과를 바탕으로 Cr_3Ni_2SiN 의 용해 온도(1223°C)와 고체상선(solidus) 온도(1261°C) 사이에 해당하는 1250°C로 설정하였으며 해당 온도에서 2시간 균질화 처리를 수행하였다. 균질화 처리 과정 중 많은 석출물이 용해되어 석출물의 분율이 감소함을 확인할 수 있었다. 그림 3(b)는 균질화 처리 전/후 EBSD IPF map으로 grain size가 5.7 μm 에서 48.4 μm 로 크게 증가되었으며,



(a)



(b)



(c)

Fig. 1. (a) SEM-SE and SEM-BSE images of the sintered alloy and (b) EDS map corresponding to SEM-BSE image and (c) EDS spectrums of the precipitation phases

이는 석출물의 감소로 인해 grain boundary pinning 효과가 감소하게 되면서 발생한 것으로 보여진다[7]. 균질화 처리 후 미세조직 상에 조대한 석출물과 미세한 석출물이 함께 관찰되며, EDS 분석 결과 조대한 석출물은 Cr₃Ni₂SiX, 미세한 석출물은 NbX로 나타났다. 균질화 처리 전 존재하였던 Cr₃Ni₂SiX와 Cr₂₃C₆는 대부분 용해되고 일부 용해되지 않고 남은 Cr₃Ni₂SiX가 조대하게 존재하는 것으로 보

여지며, NbX는 높은 열적 안정성[8,9]으로 인해 열처리 과정 중 용해되지 않고 미세하게 남아 있는 것으로 보여진다.

3.3 가솔린 터보차저 배기 온도에서 열간 노출된 미세조직

본 연구에서 연구 중인 Alloy1.4957은 가솔린 터보차저의 베인 부품에 사용되는 재료이기에 가솔린 터보차저의

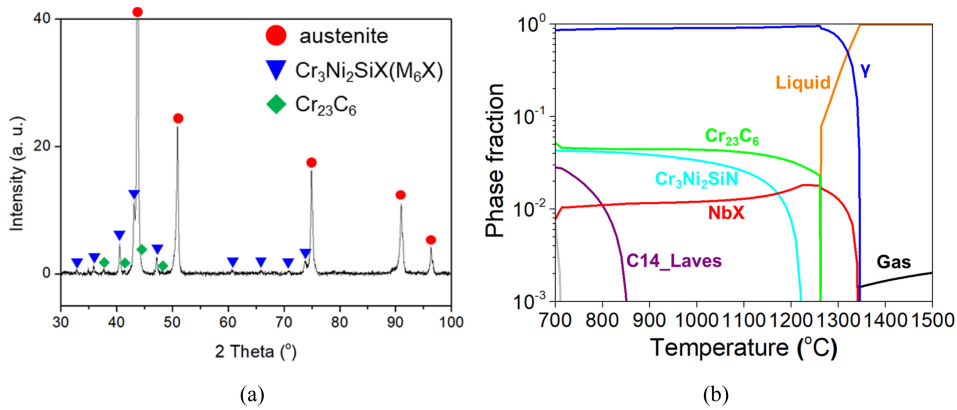


Fig. 2. (a) XRD pattern of the sintered alloy and (b) thermodynamically calculated phase fraction as a function of temperature

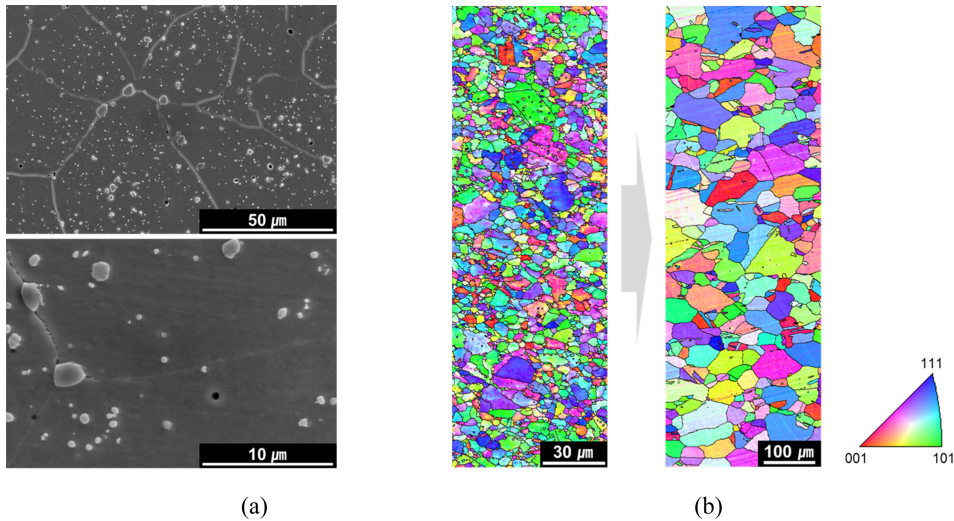


Fig. 3. (a) SEM images of the homogenized alloy and (b) EBSD IPF maps of the alloy before and after homogenization

배기 온도인 1000°C에서 열간 노출 시의 미세조직 관찰 역시 필요하다. 그림 4는 균질화 처리된 합금을 1000°C에서 2, 4, 8, 16시간 열간 노출된 미세조직을 나타내었다. 열간 노출 시 균질화 처리된 미세조직 (그림3(a)) 대비 상당히 많은 양의 석출물이 관찰되었다. 결정립 내부와 결정립계에서 석출이 발생하였으며, 결정립 내부에 길게 형성된 석출물은 오스테나이트에서 열처리 시 빈번히 발생하는 annealing twin[10,11]을 따라 형성된 것으로 추측된다. EDS 분석 결과 열간 노출 시 석출된 상은 $\text{Cr}_3\text{Ni}_2\text{SiX}$ 로 나타났다.

추가로, 결정립 내부에 조대하게 관찰되는 석출물 중 일부는 석출물 내 조성이 두 영역으로 구분되어 관찰되었으며, 그림 5는 해당 석출물의 SEM-EDS line scanning 분석 결과를 나타내었다. SEM-BSE 이미지에서 흐릿하게 나타나는 경계를 기준으로 가운데 영역은 Nb 함량이 높게

측정되었고 가장자리 영역은 $\text{Cr}_3\text{Ni}_2\text{SiX}$ 상 구성 원소들의 함량이 높게 측정되었다. 균질화 처리된 미세조직 분석을 통해 열적 안정성이 높은 NbX는 균질화 처리 과정에서 용해되지 않고 남아있음을 확인하였다. 석출물의 계면에서 새로운 상의 석출은 기존의 석출물에 존재하는 계면을 소멸하면서 석출이 이루어지기에 에너지적 이점과 함께 석출물 구성 원소를 단거리 확산을 통해 제공 받을 수 있는 이점 역시 존재한다 [12]. 따라서, 균질화 처리 후 남아있던 NbX가 $\text{Cr}_3\text{Ni}_2\text{SiX}$ 의 핵 생성 site를 제공하며, 해당 site에 $\text{Cr}_3\text{Ni}_2\text{SiX}$ 가 형성되면서 조성이 두 영역으로 구분되는 석출물이 형성된 것으로 예상된다.

열간 노출 시간에 따른 기계적 물성의 변화를 확인하기 위해 비커스 경도 시험을 수행하였다. 그림 6은 열간 노출 시간에 따른 경도 변화를 나타내었다. 1000°C에서 열간 노출 시 4시간까지는 경도가 증가하며 이후 감소하는 경향

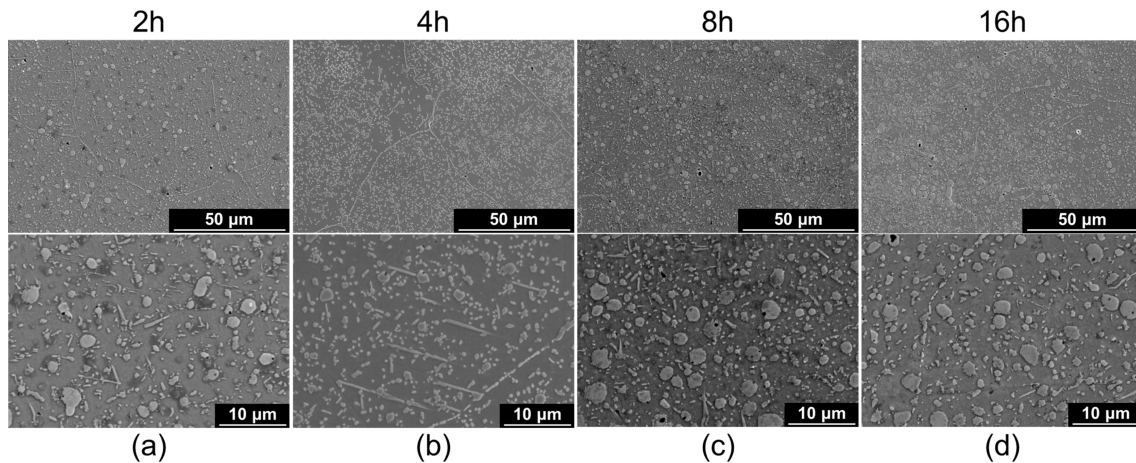


Fig. 4. SEM images of the alloy exposed at 1000°C for (a) 2h, (b) 4h, (c) 8h, and (d) 16h

을 보인다. 그림 4(a)와 (b)는 각각 열간 노출 2시간과 4시간의 미세조직으로 2시간에서 4시간으로 노출 시간이 증가함에 따라 석출물의 양이 증가하는 경향을 보인다. 따라서, 열간 노출 4시간까지의 경도 증가는 석출물 양의 증가로 인한 강화 효과에 의한 것으로 생각된다. 그림 4(c)와 (d)는 8시간과 16시간 열간 노출 시 미세조직이다. 8시간과 16시간 열간 노출 시 비교적 유사한 미세조직이 관찰되었다. 열간 노출 4시간의 미세조직(그림 4(b))과 비교하여 석출물의 크기가 증가하였으며 결정립계 부근과 같이 비교적 미세하던 석출물들이 소멸된 것을 관찰할 수 있었다. 따라서, 4시간 보다 장시간 열간 노출 시 조대화(coarsening)가 일어나는 것으로 예상되며 이로 인해 강화 효과가 감소하게 되면서 경도가 감소하는 것으로 생각된다.

3.4 Cr₃Ni₂SiX carbonitride

본 연구는 Alloy1.4957의 열처리에 따른 미세조직 변화를 관찰하였으며, 주요 석출물은 Cr₃Ni₂SiX로 확인된다. 일반적인 내열강에서 M₆X는 비교적 장시간 열처리 시 형성되는 것으로 알려져 있으며, 특히 Si이 포함된 M₆X인 Cr₃Ni₂SiX는 더욱 관찰이 되지 않는 것으로 알려져 있어 해당 상에 대한 연구 결과를 찾기 어렵다 [2].

그림 7은 Alloy1.4957의 열처리에 따른 XRD 분석 결과, 석출물의 크기 분포, 그리고 미세조직 변화의 모식도를 나타내었다. 일반적인 내열강에서 Cr₃Ni₂SiX 상이 매우 드물게 형성되는 것에 비해 Alloy1.4957에서는 열처리에 따라 매우 많은 양의 Cr₃Ni₂SiX가 빠르게 용해 혹은 석출됨을 확인할 수 있었다. 표 2는 상용 오스테나이트계 내열강의 조성을 나타내었다 [13]. Alloy1.4957의 N 함량이 타 내열강 대비 비교적 높은 것을 확인할 수 있다. Their et al.

[14]은 다른 N 함량을 가진 316강에서 M₆C carbide의 형성을 관찰하였고 N 함량이 높은 316강에서 더욱 빠르게 M₆C carbide가 형성됨을 확인하였다. 또한, Alloy1.4957은 타 내열강 대비 매우 높은 Si 함량을 가지고 있다. Si은 Cr₃Ni₂SiX 상의 구성 원소로 높은 Si 함량은 해당 상의 빠른 석출에 기여할 수 있을 것으로 보여진다. 결과적으로 Alloy1.4957의 미세조직 분석 결과 빠른 Cr₃Ni₂SiX의 석출은 높은 N와 Si 함량이 원인인 것으로 추측된다.

4. CONCLUSIONS

본 연구는 가솔린용 터보차저의 베인 부품에 사용되는 Alloy1.4957 분말에 대해 소결, 균질화 처리 그리고 열간 노출에 따른 미세조직의 변화를 관찰하였다. Alloy1.4957 분말을 1165°C에서 고온등방가압으로 소결 시 Cr₃Ni₂SiX, Cr₂₃C₆, NbX 상이 형성됨을 확인하였다. 이후 1250°C에서 균질화 처리 시 고온 안정성이 뛰어난 NbX를 제외한 Cr₃Ni₂SiX와 Cr₂₃C₆의 상당량이 용해되어 합금 내 석출물의 분율이 감소하였다. 하지만, 다시 1000°C에 열간 노출 시 많은 양의 Cr₃Ni₂SiX가 석출됨을 확인하였다.

특히, Cr₃Ni₂SiX는 일반적인 내열강에서 매우 드물게 관찰되는 석출물로 알려져 있다. 하지만, Alloy1.4957에서는 주요 석출물로 관찰되었으며 빠르게 용해 혹은 석출됨을 확인할 수 있었으며, 이는 Alloy1.4957의 높은 Si와 N 함량에 의한 것으로 추측된다.

Alloy1.4957은 고온 소재로 사용되고 있지만 합금의 설계 방향에 대한 정보를 찾기 어렵다. 합금에서 석출물은 합금의 물성을 결정짓는 주요 요소이다. 본 연구를 통해 Alloy1.4957이 다량의 Cr₃Ni₂SiX이 석출되도록 설계되었으

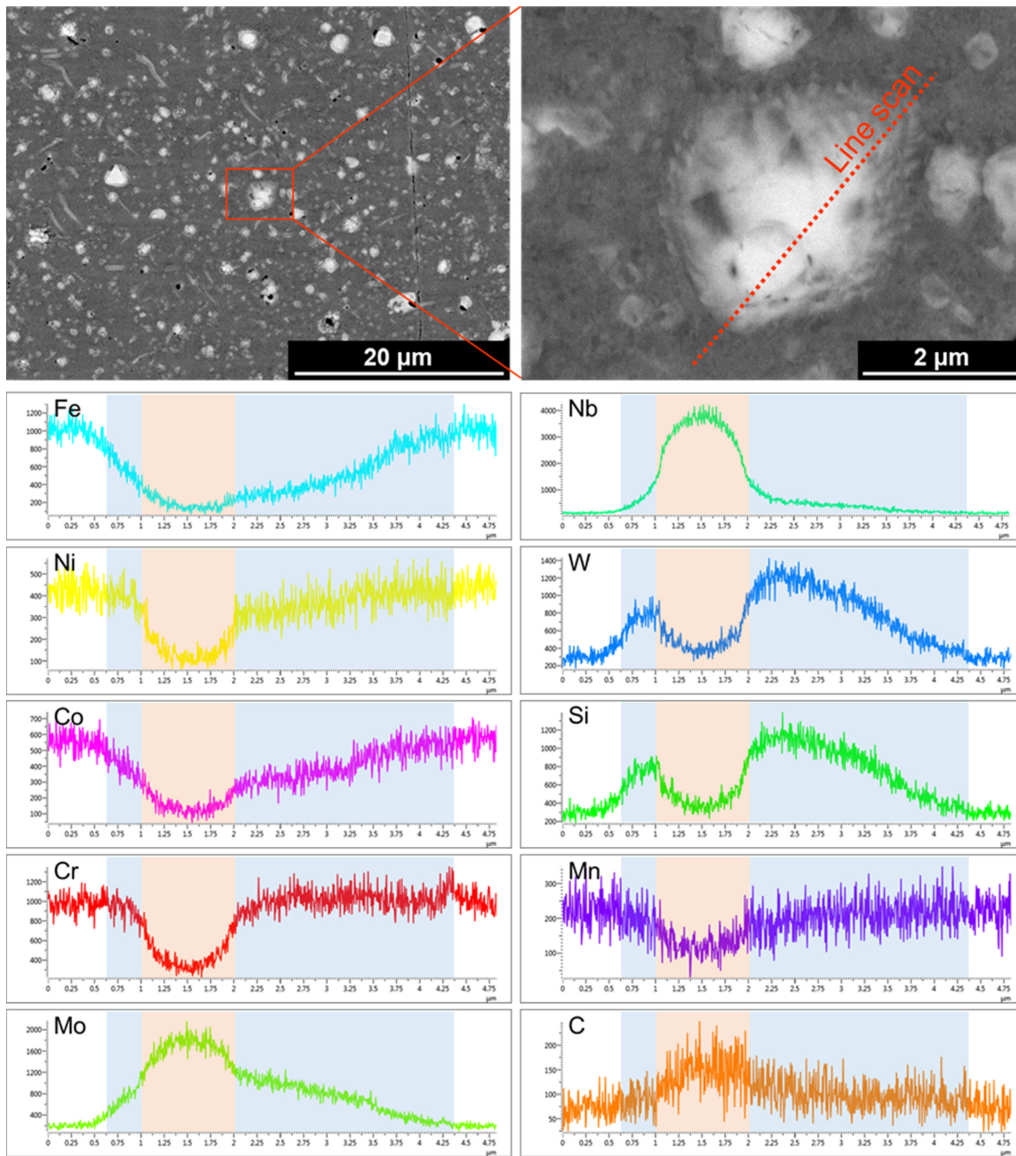


Fig. 5. SEM-BSE images of the alloy exposed at 1000°C for 4 hours and EDS line scans

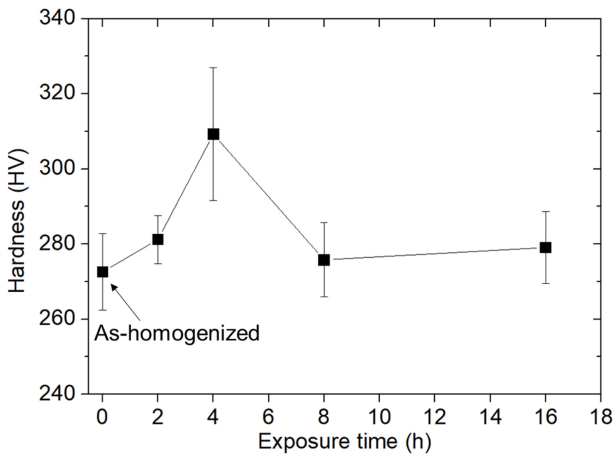


Fig. 6. Variation in hardness with exposure time

며 고온 재료인 만큼 고온 기계적 물성 혹은 내산화성 향상을 목적으로 Cr_3Ni_2SiX 를 활용했을 것으로 추측된다. 하지만, Cr_3Ni_2SiX 가 내열강에서 관찰이 어려운 만큼 물성과의 상관관계에 대한 연구 결과를 찾기 어렵다. 따라서, Cr_3Ni_2SiX 가 내열강의 물성에 미치는 영향에 대한 추가적인 연구가 필요해 보인다.

ACKNOWLEDGEMENT

본 연구는 한국산업기술평가관리원 [20015365]의 지원 사업으로 수행되었습니다.

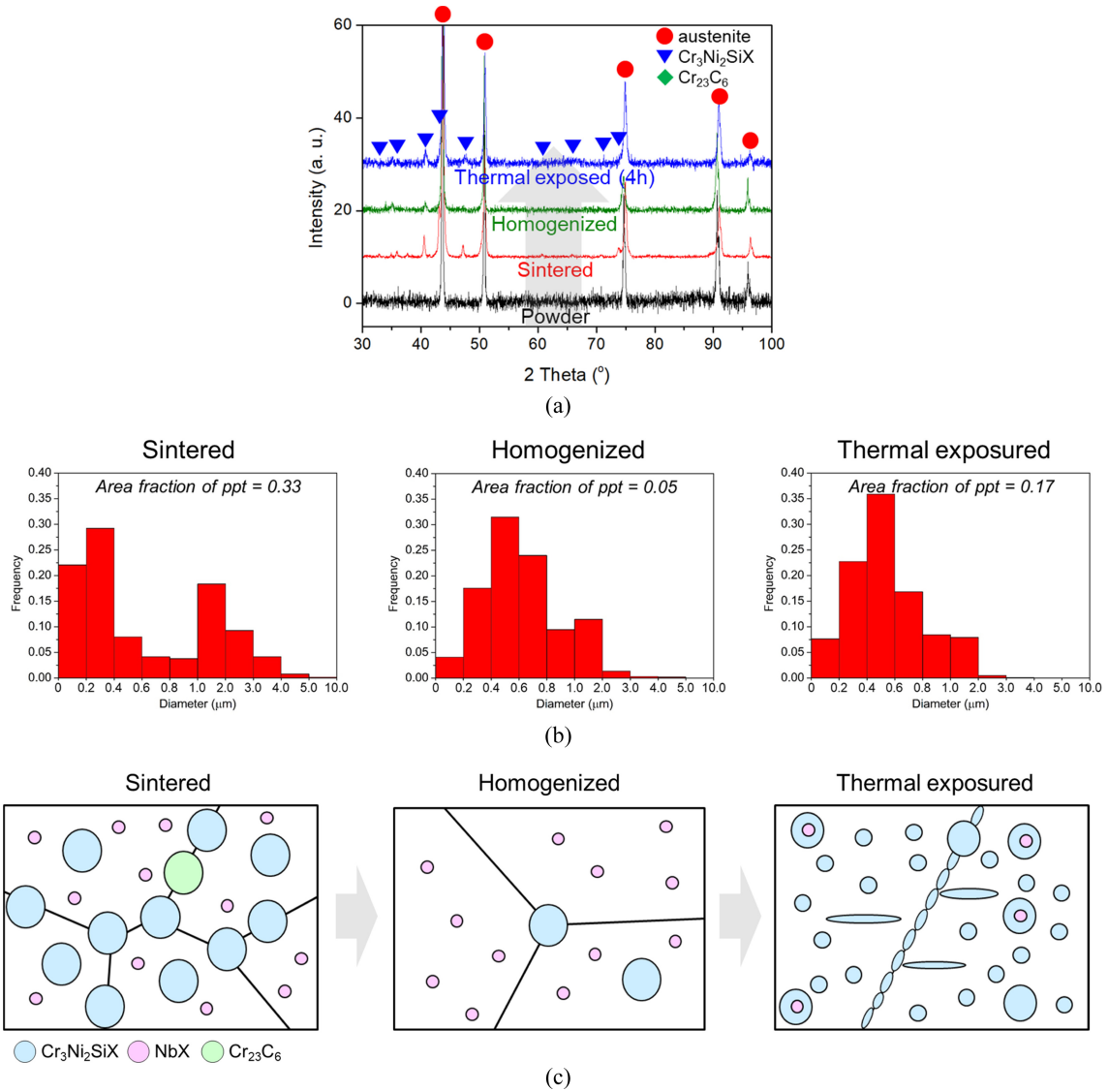


Fig. 7. (a) XRD patterns and (b) precipitate size distribution and (c) schematics of microstructure according to the process of the alloy

Table 2. Chemical compositions of austenitic heat-resistant steels

강종	Fe	C	N	Cr	Ni	Mn	Mo	Nb	W	Si	Ti	V	Cu
NF709	Bal.	0.15	0.167	20	25	1.0	1.5	0.2	-	0.5	0.1	-	-
Super304H	Bal.	0.1	0.1	18	9	0.8	-	0.4	-	0.2	-	-	3.0
Sanicro25	Bal.	0.08	0.2	22	25	1.0	-	0.5	3.5	0.1	-	-	3.0
CF8C-PLUS	Bal.	0.07	0.25	19	13	4.0	0.3	0.8	-	0.5	-	-	-
HTUPS	Bal.	0.08	0.021	14	16	2.0	2.5	0.15	-	0.15	0.3	0.5	-

REFERENCES

1. F. van gen Hassend and S. Weber, *Metals* **10**, 1123 (2020).
2. T. Sourmail, *Mater. Sci. Technol.* **17**, 1 (2001).
3. J. Zhao, H. Wang, C.-Q. Cheng, Y.-Y. Fang, and X.-N. Li, *High Temp.* **32**, 461 (2015).
4. T. Sourmail and H.K.D.H. Bhadeshia, *Metall. Mater. Trans. A* **36**, 23 (2005).
5. V. Vodarek, *Scr. Mater.* **66**, 678 (2012).

6. E.A. Kenik, P.J. Maziasz, R.W. Swindeman, J. Cervenka, and D. May, *Scr. Mater.* **49**, 117 (2003).
7. I. Yoo, S.-W. Ko, J. Kim, and B. Hwang, *Korean J. Met. Mater.* **60**, 102 (2022).
8. Y. Zhou, Y. Liu, X. Zhou, C. Liu, J. Yu, Y. Huang, H. Li, and W. Li, *J. Mater. Sci. Technol.* **33**, 1448 (2017).
9. M. G. Jo, S. H. Ryu, K. I. Kim, D. E. Kim, J. I. Kim, K. T. Kim, S. S. Kim, and G. S. Cho, *Korean J. Met. Mater.* **60**, 251 (2022).
10. N. Bozzolo and M. Bernacki, *Metall. Mater. Trans. A* **51**, 2665 (2020).
11. Y. Jin, M. Bernacki, G.S. Rohrer, A.D. Rollett, B. Lin, and N. Bozzolo, *Mater. Sci. Forum.* **753**, 113 (2013).
12. A. Deschamps and C.R. Hutchinson, *Acta Mater.* **220**, 117338 (2021)
13. J.H. Shima, E. Kozeschnik, W.S. Jung, S.C. Lee, D.I. Kim, and J.Y. Suh, *CALPHAD* **34**, 105 (2010).
14. H. Their, A. Baumel, and P. Schmidtman, *Arch. Eisenhüttenwes.* **40**, 333 (1969).