

## 강 용접부 자유질소 측정

### On the determination of free nitrogen content on steel weldment

김 병철, 손 대영, 방 국수

부경대학교 재료공학부

#### 1. 서론

강 중의 질소는 일반적으로 인성을 저하시켜, Hannerz는 C-Mn강 열영향부 (HAZ)에서 질소가 10ppm 증가함에 따라 천이온도는 2~4°C 증가한다고 하였다.<sup>1)</sup> 강 중 질소는 화합물상태나 고용상태로 존재하며 인성에 악 영향을 미치는 질소는 고용질소 (자유질소)이다. 따라서 질소첨가에 따른 인성변화를 조사하기 위하여서는 자유질소의 측정이 필요하다. 본 연구에서는 인장강도 600MPa급인 강을 대상으로 재현열영향부와 용접금속에 존재하는 자유질소를 내부마찰시험과 수소고온추출시험을 사용하여 측정하고, 열역학적 이론을 사용하여 계산한 값과 비교검토를 행하였다.

#### 2. 실험방법

시험재는 0.14%C-1.5%Mn-0.02%Ti를 기본조성으로 N을 0.0006~0.016%로 변화시켜 진공용해/가속 압연한 인장강도 600MPa 강으로 Table 1에 화학조성을 나타내었다.

HAZ에서의 자유질소 존재를 정성적으로 확인하기 위하여 강 E를 370A-31V-17cm/min 용접조건으로 CO<sub>2</sub> 용접을 행한 후 HAZ에서 5x1x110mm의 시편을 방전가공으로 채취하여 torsion pendulum식 시험기를 사용하여 내부마찰시험을 행하였다. 이때 주파수는 2.3Hz, 시험온도는 -30~240°C 이다.

HAZ 및 용접금속에서의 자유질소의 정량적 측정을 위해서는 재현 HAZ (P<sub>T</sub>=1350°C, Δt<sub>8/5</sub>=60s)와 용접금속 (200A-17V-8cm/min, TIG 용접)으로부터 두께 약 0.2mm, 길이 약 5mm의 milling chip을 약 2g 채취하여 LECO inert gas fusion법 (LECO TC-436)으로 수소고온추출 (hydrogen hot extraction)시험을 행하여 추출 전후의 질소량의 차이를 자유질소로 간주하였다.

#### 3. 실험결과 및 고찰

본 시험재는 기본적으로 C-Mn강으로 첨가 합금원소인 실리콘과 망간의 영향으로 내부마찰곡선은 순철과 다른 모습을 보인다. den Ouden의 C-Mn강 용접금속 시험결과, 내부마찰곡선은 순철에서 나타나는 탄소와 질소에 의한 두 개의 표준 피크 이외에 망간에 의한 네 개의 피크가 추가로 생긴다고 하였다.<sup>2)</sup> 이러한 실험결과에 따라 본 실험에서도 피크의 분할을 시도하였다. 본 실험에서 사용한 주파수는 den Ouden이 사용한 주파수와 다르기 때문에 먼저 피크들이 나타나는 온도를 다음 식을 사용하여 보정하였다.

$$\ln f_1 / f_2 = E/R (1/ T_2 - 1/ T_1)$$

여기에서  $f$ 는 주파수,  $E$ 는 각 피크를 나타내는 반응의 활성화에너지,  $R$ 은 가스정수 그리고  $T$ 는 온도이다. 다음에는 내부마찰곡선은 각 피크들의 중첩에 의하여 나타난다는 가정 하에 다음 식을 사용하여 곡선을 분할하였다.

$$Q^{-1}_T = \sum_{i=1}^n Q^{-1}_{i, \max} \operatorname{sech} [ E_i/R (1/ T_{i, \max} - 1/T) ]$$

여기서  $Q^{-1}_T$ 는 어떤 온도에서의 내부마찰,  $Q^{-1}_{i, \max}$ 는  $i$ 번째 피크의 최대치를 나타낸다. Fig. 1에 분할한 피크들을 그리고 Table 2에 분할된 각 피크들의 특성치를 나타내었다. Mn에 영향을 받는 질소에 의한 피크가 뚜렷이 나타나고 있음을 알 수 있다.

HAZ에 존재하는 자유질소의 정량적인 측정을 위하여 수소고온추출분석을 행하였다. Fig. 2에 추출시간에 따른 자유질소의 변화를 나타내었다. 시간의 증가와 함께 증가하여 4시간에서 거의 포화하고 있음을 나타낸다. Fig. 3에는 전질소에 따른 자유질소의 변화를 나타내었다. 전질소의 증가에 따라 자유질소도 거의 직선적으로 증가하고 있다. 보론을 첨가한 강F, G의 경우 보론을 첨가하지 않은 A~E강에 비하여 자유질소가 낮은 값을 나타내고 있다. 이것은 용접 열 사이클 냉각과정 중 빠른 확산계수를 가지는 보론이 고용질소와 결합하여 보론질화물을 형성하기 때문으로 생각된다. 이러한 BN의 석출은 저자들의 실험결과에서 확인되고 있다.<sup>3)</sup>

한편 HAZ에 고용되어 있는 질소는 평형열역학을 사용하여 추정하는 것도 가능하다. Fig. 4에는 Ti만을 첨가한 A~E강을 사용하여 최고가열온도인 1350°C에서 TiN과 평형적으로 존재하는 고용질소를 열역학적 모델을 사용하여 계산한 값과 수소고온추출시험으로 측정된 값을 비교하여 나타내었다. 질소가 적은 경우에는 차이를 보이지 않으나 0.011% 이상에서는 계산 값이 측정값보다 80~100% 높은 값을 보이고 있다. 따라서 실제 고용질소는 평형적으로 계산한 값보다 적음을 나타내고 있다.

Fig. 5에는 질소가 다른 용가재를 사용하여 TIG용접을 행한 후 용접금속 질소에 따른 자유질소의 변화를 나타내었다. HAZ에서와 동일하게 질소의 증가에 따라 자유질소는 거의 직선적으로 증가하여 0.018%에서 0.0125%를 나타낸 후 거의 포화하고 있음을 보여준다.

#### 4. 결론

1) 0.016% N 강 CO<sub>2</sub> 용접 열영향부 내부마찰시험 결과 15°C 및 42°C에서 망간에 의하여 영향을 받는 질소 피크, 30°C 및 47°C에서 순철에서 나타나는 질소 및 탄소 피크가 각각 관찰되어 열영향부에서 자유질소의 존재를 확인하였다.

2) 열영향부 및 용접금속에 존재하는 자유질소를 수소고온추출법으로 정량분석한 결과 전질소의 증가에 따라 자유질소도 거의 직선적으로 증가하였으며 보론의 첨가는 자유질소의 저감에 유효하였다.

#### 5. 참고문헌

- 1) N. E. Hannerz, Proc. Conf. on 'Welding of HSLA (microalloyed) structural steels', Rome, Italy, 1976
- 2) G. den Ouden, British Welding Journal, September (1968), 436
- 3) 김병철 외, 대한용접학회지 투고 중

Table 1 Chemical composition of steel used. (wt. %)

steel	C	Si	Mn	Al	Ti	B	N
A	0.13	0.11	1.53	0.04	0.02	-	0.0006
B	0.14	0.11	1.58	0.04	0.02	-	0.006
C	0.14	0.10	1.51	0.05	0.02	-	0.011
D	0.14	0.11	1.53	0.05	0.02	-	0.013
E	0.15	0.10	1.56	0.04	0.02	-	0.016
F	0.14	0.11	1.54	0.05	0.02	0.0013	0.006
G	0.15	0.10	1.52	0.05	0.02	0.0010	0.010

Table 2 Internal friction peak characteristics.

Peak	Interstitial atom	Temperature at Maximum, °C	Activation Energy, cal/mol
N1	N in C-Mn	15	16,000
N2	N in pure Fe	30	18,600
N3	N in C-Mn	42	19,500
C	C in pure Fe	47	20,100

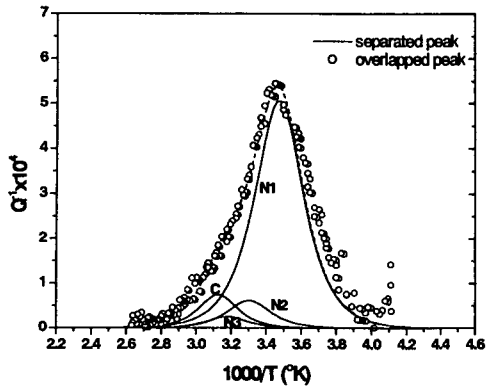


Fig. 1 Separation of measured internal friction curve

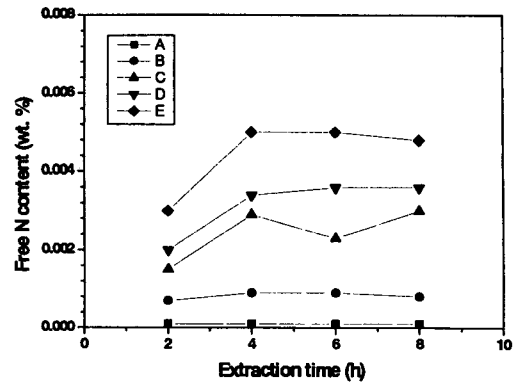


Fig. 3.2.13 Variation of free nitrogen content in HAZ as a function of extraction time in hydrogen hot extraction analysis

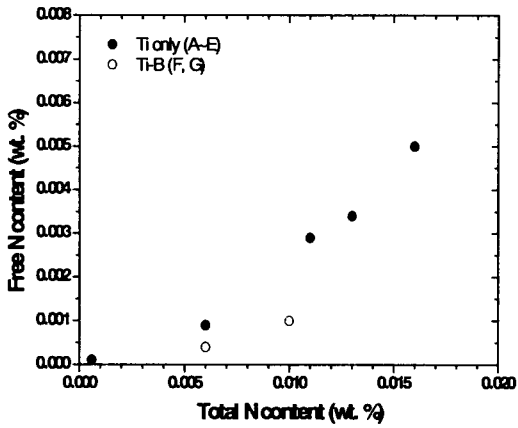


Fig. 3 Comparison of free nitrogen content in HAZ with and without boron

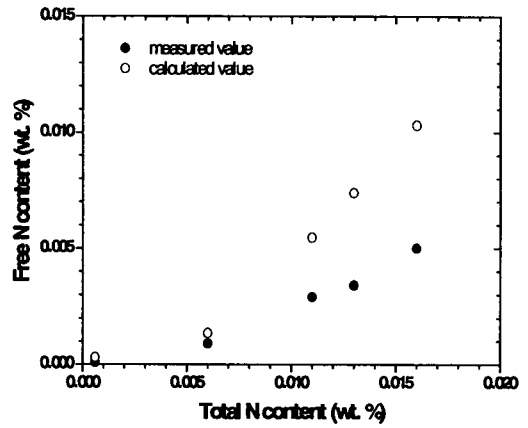


Fig. 4 Comparison of measured and calculated free nitrogen content in HAZ

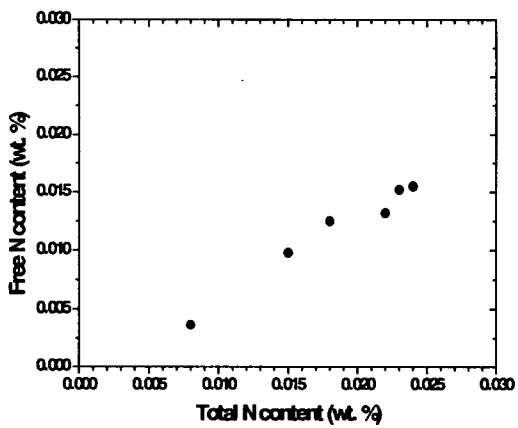


Fig. 5 Variation of free nitrogen content in weld metal as a function of nitrogen content in weld metal