

研 究 論 文

大韓熔接學會誌  
第5卷第1號, 1987年3月  
Journal of the Korean  
Welding Society  
Vol.5, No.1, Mar., 1987.

## 열분석 방법을 이용한 AISI 5160스프링강의 용접시 Heat Affected Zone에서의 결함규명과 수소취성에 관한 연구

김 민 태\* · 이 재 영\*\*

### A Study on the Identification of the Weld Defects and Hydrogen Embrittlement in Heat Affected Zone of AISI 5160 Spring Steel using Thermal Analysis Technique

M. T. Kim\*, J. Y. Lee\*\*

**Key words :** Weld Defect(용접결함), Thermal Analysis(熱分析), Cold Cracking(冷間균열)

#### Abstract

To explore the possible application of thermal analysis technique as a probe for finding weld defects, Hydrogen trapping phenomena in Heat Affected Zone (HAZ) of the AISI 5160 spring steel were investigated.

HAZ was divided into five parts, which were used as thermal analysis specimens. Two types of trap sites were found in HAZ, ferrite/cementite interface and microvoid. The thermal analysis peak due to the ferrite/cementite interface increased its height toward the weld deposit. The thermal analysis peak due to the microvoid was the highest where the grain size was the smallest.

The correspondence between the cold cracking and hydrogen trap nature is also discussed.

#### 1. 서      론

용접으로 구조물을 만들 때 여러 가지 원인으로 많은 균열들이 발생하여 파괴의 원인이 된다.<sup>1)</sup> 이러한 균열의 생성과 전파의 기구(mechanism)는 많이 알려져 있지만 cold cracking에 대해서는 알려진바가 거의 없으며 시간에 따라서 변화하는 양상을 띠고있어 피해또한 매우 크다.

cold cracking은 여러 원인으로 발생하지만<sup>2)</sup> 기본적으로 수소, 잔류 응력, 미세구조등이 복합적으로 작용하여 발생한다.

용접봉을 용접하기 전에 가열하여 수분을 제거하면 cold cracking에 대한 저항성이 상당히 증가하는데, 이것은 수분에 포함된 수소가 cold cracking에 관여하기 때문이다. 그러나 용접시에 들어간 수소가 어떻게 미세구조와 작용하여 취성을 일으키게 되는

\* 한국 과학 기술원, 재료공학과

\*\* 한국 과학 기술원, 재료공학과, 정회원

지는 잘 알려지지 않고 있다.

다만 균열발생 부위가 비금속 개재물, 탄화물 부위, 상(相)계면, 전위가 집적된 부분, microvoid 등이며, 불순물이 석출된 입계, pearlite interlamellar, martensite/ferrite 계면등을 따라 균열이 성장하며, 이들 균열에 관여하는 결함들은 수소의 정상 확산을 방해하는 trap site로도 작용하는 것으로 미루어<sup>3-9)</sup> 수소 trap site와 cold cracking은 상당한 관련이 있을 것으로 생각된다. 또한 여러 연구가들에 의해 수소 취성이 trap이론으로 설명되고 있다.<sup>9-11)</sup> 그러므로 본 연구에서는 수소가 관여하는 cold cracking과 수소 trap현상과는 연관성이 있을것으로 사료되므로, thermal analysis technique을 이용하여 AISI 5160스프링강의 HAZ에 대한 수소 trap현상을 규명하며, 수소 trap현상과 cold cracking현상과의 연관성에 대하여 연구하고자 한다.

## 2. 열분석 이론

수소가 금속내에서 확산하다가 에너지적으로 안정한 trapping site에 모이는 trapping현상을 이해하기 위해서는 trapping site 주위에서 수소가 가지는 에너지 준위를 알아야 하는데, 일반적으로 trapping site와 정상격자의 침입형 위치와 이루는 에너지 준위는 Fig. 1과 같이 가정할 수 있다. 이때  $E_{aT}$ 는 수소가 trapping site에서 빠져나오는데 필요한 활성화 에너지이고  $E_B$ 는 정상 격자의 침입형 위치와 trapping site간의 에너지 차이이고,  $E_{aD}$ 는 정상격자를 통한 확산에 필요한 에너지이다.

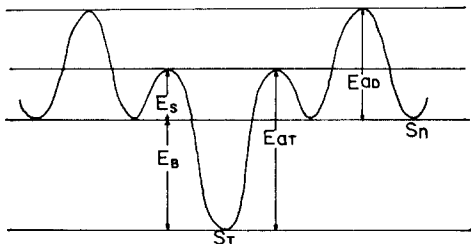


Fig. 1. Energy diagram of hydrogen atom at trapping site

- $E_{aD}$ : diffusion activation energy in normal site
- $E_S$ : saddle point energy
- $E_B$ : trap binding energy
- $E_{aT}$ : trap activation energy
- $S_T$ : trapping site
- $S_n$ : normal lattice interstitial site

trapping site에 trap된 수소가 열 에너지를 받게 되면 활성화 에너지  $E_{aT}$ 를 넘어 수소가 빠져나오는데, 이때의 반응은 열적 활성화 반응(thermally activated process)으로 (1)식과 같은 반응으로 생각할 수 있다.

$$(1)$$

수소가 빠져나오는 속도(dx/dt)는 (2)식과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x) \exp\left(-\frac{E_{aT}}{RT}\right) \quad (2)$$

이때

$$x = (N_0 - N) / N_0$$

: trap site에서 빠져나온 수소의 분율

$N_0$ :  $t=0$ 일때의 trapping site에서의 수소의 양

$N$ :  $t \neq 0$ 일때의 trapping site에서의 수소의 양

$T$ : 절대온도

$R$ : 기체상수

$A$ : 반응상수

(2)식에서  $(1-x)$ 는 trapping site에 남아있는 수소의 분율을 나타내고,  $\exp(-E_{aT}/RT)$ 는 수소가 열 에너지를 받아서 trapping site에서 정상 격자의 침입형 위치로 빠져나올 확률을 나타낸다. 수소가 주입된 시편을 일정한 가열속도로 가열하게 되면 절대온도  $T$ 가 증가함에 따라서  $\exp(-E_{aT}/RT)$ 항이 급격히 증가하며 따라서 수소가 trapping site로 부터 빠져나오는 속도(dx/dt)가 증가하게 된다. 그러나 온도가 계속 증가하면 trapping site에 남아 있는 수소의 양, 즉  $(1-x)$ 항이 작아지게 되어 수소의 방출속도가 떨어지게 되어, (dx/dt)를 온도에 따라 나타내면 Fig. 2와 같이 하나의 peak을 이루게 된다. 그러므로 한 시편에 여러 종류의 trap이 존재하면 각 trap site에 대응하여 수소 방출속도 peak이 나타나게 된다.

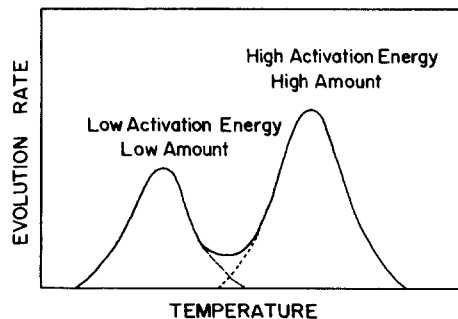


Fig. 2. Schematic illustration of thermal analysis results

이때 수소 trap활성화 에너지( $E_{AT}$ )가 큰 trap site에 trap된 수소는 고온에서 peak의 극대치가 나타나게 되며 활성화 에너지가 작은 trap site에 trap된 수소는 낮은 온도에서 peak 형태를 이루게 된다. 또한 peak의 면적은 trap되어 있는 수소의 양에 비례한다. (Fig. 2 참조)

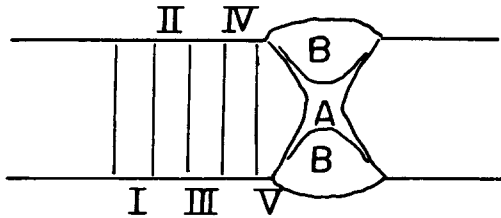
### 3. 실험 방법

본 연구에서 사용된 시편은 AISI 5160 스프링강에 E308-16 용접봉을 용접한 시편이며 스프링강과 용접봉의 화학성분은 table 1에 나타내었다.

**Table. 1. Chemical Composition of AISI 5160 spring steel and E308-16 electrode**

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
spring steel	0.53	0.26	0.73	0.021	0.018	0.80	—
E308-16	0.06	0.43	1.27	0.024	0.009	19.52	10.26

shielding gas는 Ar을 사용하였으며, manual arc welding을 행하였다. 용접후 시편을 300°C에서 2시간 동안 PWHT(post weld heat treatment)를 행하였으며 용접된 시편은 Fig.3과 같이 세분하였다. 이러



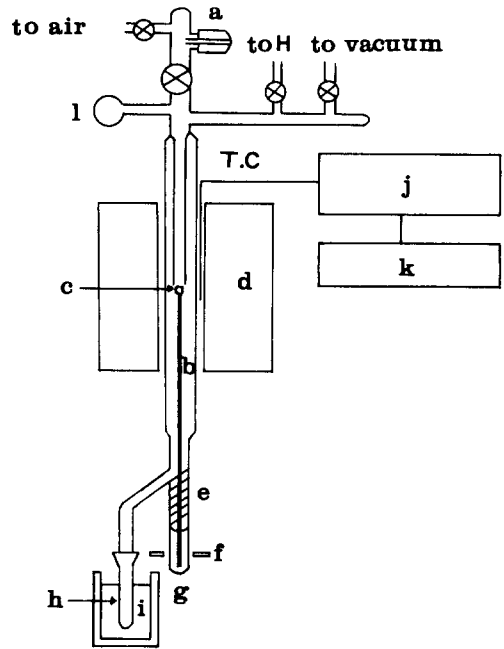
**Fig. 3. Subdivision of the HAZ**  
(sample I : unchanged zone  
sample II, III : fine grain zone  
sample IV, V : grain growth zone)

한 분리는 HAZ를 optical micrograph로 조사한 다음 조직상으로 구별되는 5부분을 시편으로 채취하였다.

시편의 형태는 직사각형으로써 두께가 약 0.5mm로써 HAZ를 5부분으로의 분리가 가능하였다.

세분된 시편에 대하여 수소를 주입하여 열 분석을 하였다.

수소주입에는 Fig.4와 같은 수소주입장치를 사용하였다. 수소 주입방법은 우선 시편이 위치하게 되



**Fig. 4. Schematic diagram of hydrogen charging apparatus**  
(a : sample holder b : vycor tube c : false bottom d : furnace e : aluminium linear magnet f : gathering bottle g : steel rod h : cooling chamber i : cooling chamber j : temperature controller k : thermometer l : pressure gauge)

는 석영관(b)의 끝 부분인 (c)를 원하는 온도로 가열시킨 후 emery paper로 시편표면의 산화층을 제거하고 acetone으로 씻은 시편을 시편 지지대인 (a)에 넣고 1기압의 수소를 채운 다음 시편 지지대를 회전시켜 시편을 (c)위에 떨어뜨려서 원하는 온도에서 수소가 주입되도록 한다. 수소주입 시간은 시편의 크기와 주입온도에서 수소의 확산속도를 고려하여 충분히 평형농도에 도달하도록 하였다.

수소주입후 자석(f)를 사용하여 수소가 주입된 시편을 0°C로 급냉하여 시편으로부터 수소가 빠져나오지 않도록 하였다.

이렇게 수소가 주입된 시편을 Fig.5와 같은 열분석 장치에 넣고 일정한 속도로 가열시키면서 시편에서 빠져나오는 수소방출속도를 측정하였다. 방출속도 측정방법은 temperature programmer(I)를 사용하여 일정한 가열속도로 가열하면서, 시편(A)로 부터 빠져나오는 수소에 의하여 미리 진공으로 유지하였던 반응관 내부의 압력이 증가하여 어느 일정한 값이 되면 vacuum gauge(G)에서 기전력이 일정한

값으로 되어 signal을 solenoid valve(F)로 보내어 valve를 열어 다시 반응관 내부를 진공으로 만들었다. 반응관 내부의 진공도가 미리 정하여 놓은 값이 되면 다시 solenoid valve를 닫아서 위의 과정을 반복하였다. 본 연구에서는 시편으로부터 빠져나오는 수소에 의하여 반응관내 압력이 증가하여 압력이  $10^{-6}$  torr에서  $10^{-3}$  torr까지 증가하는데 걸리는 시간을 측정하여 시편으로부터 수소가 빠져나오는 속도의 척도로 삼았다.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 1. HAZ의 미세조직 관찰

Photo. 1은 HAZ을 Fig.3에서 나타낸 바와 같이 5부분으로 세분했을 때 각 부위에 나타나 광학현미경 사진이다. (a)는 sample I의 미세조직을 나타내고 있으며, ferrite조직과 pearlite 조직이 조대하게 나타

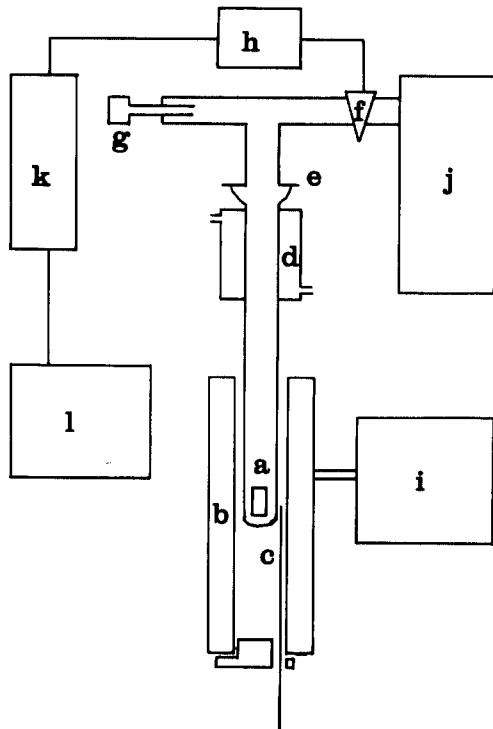


Fig. 5. Schematic diagram of hydrogen thermal analysis apparatus

(a: specimen b: furnace c: thermocouple  
d: water jacket e: ball and socket joint  
f: pneumatic vacuum solenoid valve g: vacuum sensor h: governor i: temperature programmer j: vacuum pump k: vacuum gauge l: recorder)

나고 있다. (b)는 sample II의 미세조직이며 sample I에 비하여 결정립 크기가 아주 작다. (c)는 sample III의 미세조직으로서, sample II에 비해 결정립 크기가 약간 커지고 있으며 bainite조직이 보인다. (d)와 (e)는 각각 sample IV와 sample V의 미세조직을 나타내는데, 결정립이 더욱더 성장하고 bainite 조직이 압도적으로 많은 부분을 차지하고 있음을 알 수 있으며 sample V의 경우 martensite조직으로 생각되는 부분이 보인다. 본 실험의 용접편의 HAZ에서 martensite조직을 잘 관찰할 수 없었던 것은 이 시편을 용접한 직후에 5160 스프링강의 martensite 생성온도인  $250^{\circ}\text{C}$ 보다 높은  $300^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 동안 PWHT를 했기 때문이다.

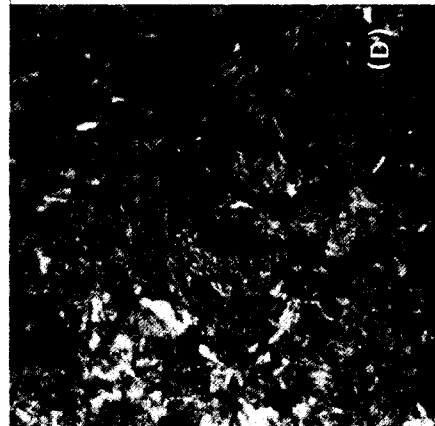
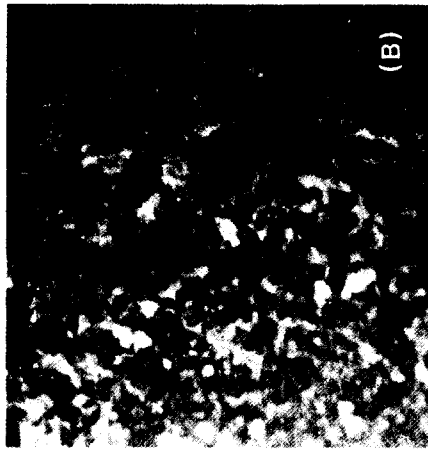
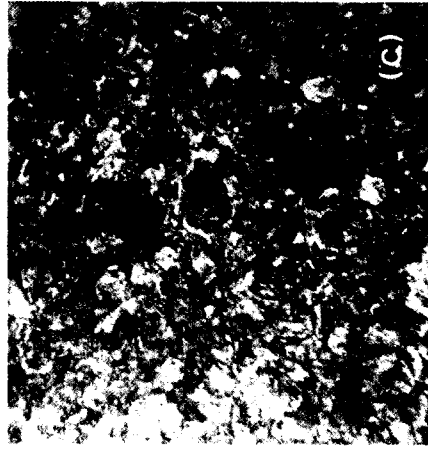
##### 2. HAZ의 열분석

Fig. 6은 용접된 5160 스프링강의 HAZ에서 채취된 시편을 수소 1기압,  $400^{\circ}\text{C}$ 에서 수소주입후  $3.3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 가열속도로 가열하였을 때의 열분석 결과이다.

Fig. 6을 살펴보면  $130^{\circ}\text{C}$ 와  $330^{\circ}\text{C}$ 에서 수소방출속도가 극대를 이루는 것을 알 수 있다.

Fig. 7과 8은 각각 탄소강과 순철의 열분석 결과이다.<sup>12,16)</sup> Fig. 7은 탄소의 양과 열처리 방법을 변화시켜 cementite의 모양을 달리 한 탄소강의 열분석 결과로서  $205^{\circ}\text{C}$ 에 해당하는 peak은 전위주위에 trap된 수소의 peak이며<sup>16)</sup> 약  $115^{\circ}\text{C}$  부근에서 나타나는 peak은 ferrite/cementite계면에 trap된 수소에 의한 것이다.<sup>12)</sup> 그러므로 Fig. 6에서의  $130^{\circ}\text{C}$ 의 peak은 ferrite/cementite계면에 trap된 수소에 의한 것이다. 이러한 사실은 photo. 1의 미세구조의 관찰로도 알 수 있다. 즉  $130^{\circ}\text{C}$  peak은 WDZ에 근접할수록 peak의 높이가 증가하는데, WDZ에 근접할수록 bainite양이 증가하고 또한 bainite는 그 구조가 아주 미세한 pearlite로 형성되어 있기 때문에 ferrite/cementite계면의 양이 증가하게 되므로  $130^{\circ}\text{C}$  peak은 ferrite/cementite계면에 trap된 수소에 의한 것이다. Fig. 9는 HAZ에서 미세경도의 결과로서 WDZ에 근접할수록 결정립 크기가 증가함에도 불구하고 미세경도가 증가하였는데 이러한 사실도 역시 WDZ에 근접할수록 bainite양이 증가한다는 것을 나타낸다.

한편 Fig. 8은 순철에서 밀도가 틀린 시편의 열분석 결과로서 밀도가 감소함에 따라서  $310^{\circ}\text{C}$  peak이 급격히 증가한다.<sup>16)</sup> 밀도 변화에 직접적으로 영향을 주는 금속학적 인자는 microvoid이므로  $310^{\circ}\text{C}$  peak은 microvoid에 trap된 수소에 의한 것이다. 그러므로 Fig. 6에서의  $330^{\circ}\text{C}$  peak은 microvoid에 trap된 수



**SAMPLES**

- (A) I
- (B) II
- (C) III
- (D) IV
- (E) V

**x 400**

**Photo. 1.** A series of optical micrographs of the HAZ divided into five parts.

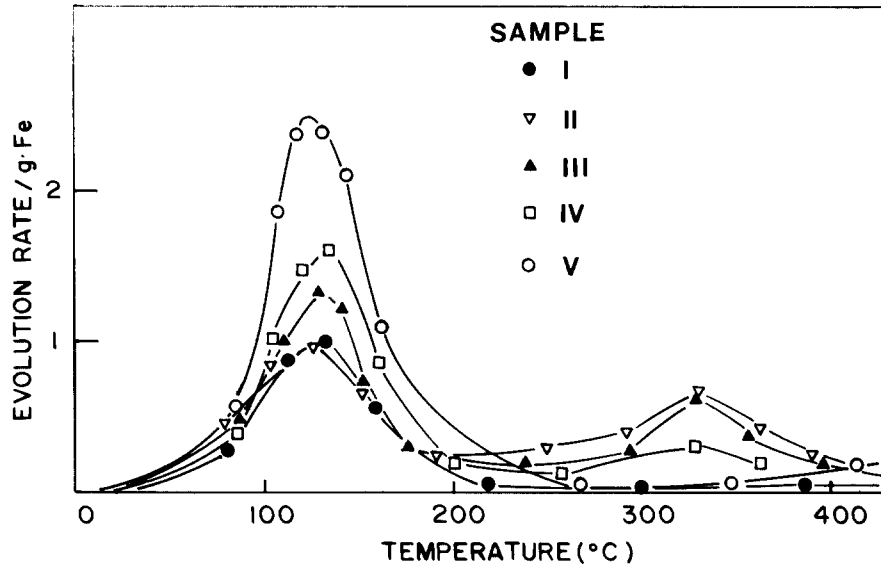


Fig. 6. Dependence of the peak heights on the distance from the weld wall (heating rate : 3.5°C/min)

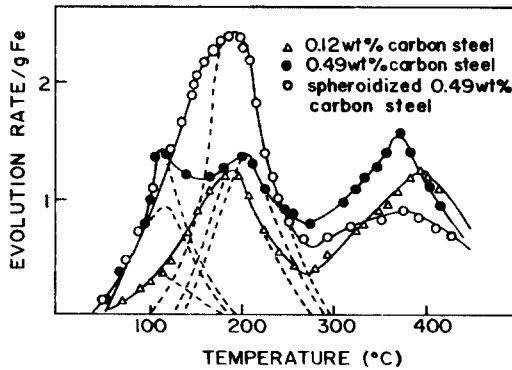


Fig. 7. Dependence of the peak heights on the amount of ferrite/cementite interface (heating rate : 2.6°C/min)

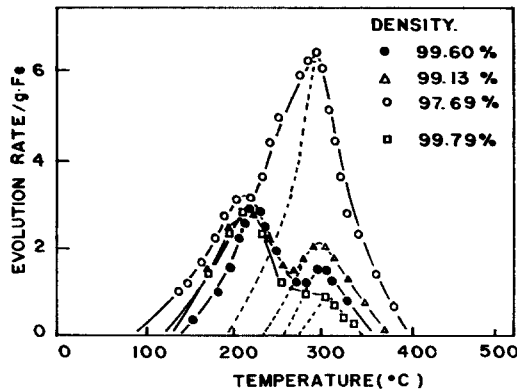


Fig. 8. Dependence of the peak heights on the amount of microvoids(heating rate:2.6°C/min)

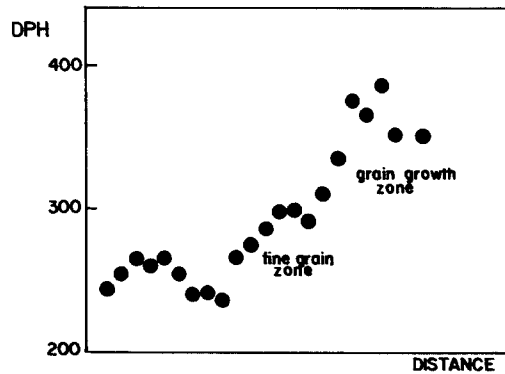


Fig. 9. Vickers microhardness in HAZ

소에 의한 것이다.

(\*註; 각 실험결과에서 peak의 위치가 약간 차이가 나는 이유는 가열속도의 차이가 있기 때문이며, 17) evolution rate의 크기는 실험시 사용된 반응관의 부피 및 evolution rate의 척도로 삼는 진공범위 등과 같은 실험변수에 의하여 틀러지므로, 각 실험결과들의 비교 분석은 의미가 없다.)

이 330°C peak은 가장 결정립이 작은 sample II에서 가장 높게 나타났으며 WDZ에 근접할수록 이 peak은 감소하는 경향을 보였다.

Lomer에 의하면<sup>13)</sup> 시편이 급냉될 때 주어진 온도  $T_L$ 에서 vacancy fraction  $V$ 는

$$\int_{T_q}^{T_L} \frac{\partial V}{\partial T} dT = \int_{T_q}^{T_L} \frac{V \exp(-E_f/KT)}{n\beta(T-T_L)} V \exp(-E_M/KT) dT$$

로 주어진다.

이때,

$n$ : vacancy가 어떤 sink로 가기까지의 평균 Jump수.

$\beta$ : 냉각상수.

$E_f$ : vacancy형성 에너지.

$E_M$ : vacancy의 이동 활성화에너지.

$T_L$ : sample이 급냉된 후의 온도.

$T_q$ : sample이 급냉되기 전의 온도.

따라서 위 식에 의하면 WDZ에 접근할수록 상온에서의 vacancy fraction이 많아짐을 예측할 수 있다. 그러나 vacancy가 수소의 trap site로 작용한다는 보고는 있지만,<sup>14)</sup> vacancy가 본 연구의 microvoid의 형성에 어떤 영향을 주는지에 대해서는 확실히 밝혀지지 않고 있다.

그러나 Lopez와 Schewmon<sup>15)</sup>은 합금강을 690°C에서 소려시켰을 때 입계에 석출되는 탄화물 주위에 microvoid가 생성됨을 주사전자현미경으로 관찰하고 탄화물 석출시 그 주위에 생긴 격자의 변형 때문에 vacancy들이 탄화물 주위로 확산해서 microvoid가 생성된다고 보고하였다.

Photo. 1의 광학현미경 사진 관찰에서 WDZ에 근접할수록 bainite양이 증가하고 있음을 알 수 있었다. 그런데 이 bainite는 급냉으로 생성된 구조이므로 입계에 탄화물 석출은 WDZ에 근접할수록 억제되리라 생각된다. 그리고 탄화물 석출 부위인 입계의 면적이 결정립이 미세한 영역으로 갈수록 커지며 소려조직(tempered structure)이 많아질 것으로 예측되어 HAZ에서 microvoid양은 결정립이 미세한 영역에서 높아지리라라고 생각된다.

### 3. 수소 traoh현상과 cold cracking의 연관성에 관한 고찰

일반적으로 강의 경도가 증가하면 수소취성에 대한 저항성이 감소하는데, 때로는 그와 반대되는 경향을 나타내기도 한다.<sup>18,19)</sup> 이러한 현상은 수소와 미세구조와의 상호작용에 의한 것으로서 수소 trap site의 특성과 강의 수소취소거동 사이에 상당한 연관성 있는 것으로 제안되기도 한다.<sup>20)</sup>

미세구조적 관점으로 수소취성에 대한 민감도가 증가하는 순으로 나열하여 보면 다음과 같다.<sup>20,21)</sup>

1. Quenched and tempered martensite.
2. Ferrite with carbide (i.e. pearlite)
3. Bainite

4. Bainite mixed with martensite

5. Martensite

6. Martensite with some ferrite and bainite

미세구조에 따라 수소취성 민감도가 다른 것은 금속내부에 존재하는 수소 trapping site와 상당한 연관성이 있는 것으로 밝혀지고 있으며 특히 탄화물의 모양과 분포에 상당히 관련되어 있다.<sup>9,20)</sup>

HAZ에 대한 열분석 결과 carbide/ferrite 계면에 trap된 수소양의 증가 양상이 수소취성 민감도가 증가하는 순서와 거의 일치하고 있다. (2항 부터 5항 까지)

pearlite와 bainite는 탄화물 모양이 같은 반면 수소취성 민감도가 다른 것은 본 연구결과, bainite 주위의 수소가 가지는 에너지 준위와 관계가 있을 것으로 생각된다. ferrite/cementite 계면은 가역 trap site로 작용하기 때문에<sup>8,22,23)</sup> bainite자체에 trap된 많은 수소로 인하여 bainite근처에 균열이 존재할 때 보다 빠르게 이동할 수 있어서 수소취성 민감도가 높을 것으로 생각된다.

입계에 탄화물 석출로 인해 생긴 것으로 추측되는 microvoid는 본 연구결과 결정립 크기가 미세한 부분에서 가장 많이 생겼음을 알 수 있었다. 이러한 microvoid는 비가역 trap site로 작용하기 때문에<sup>8,24)</sup> 수소취성 민감도를 높이기도 하지만 그 자체가 균열 발생 부위로 작용하며<sup>15)</sup> 고압의 수소와 접했을 때 hydrogen attack의 원인이 된다.

## 5. 결 론

AISI 5160 스프링강의 HAZ에 대한 열분석 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. HAZ부분에서 경도가 큰 구조일수록 ferrite/cementite에 trap된 수소의 양이 많았으며, 이것은 수소 취성민감도 증가와 일치하였다.
2. microvoid에 trap된 수소의 양은 소려 조직일수록, 결정립이 작을수록 증가하였는데 이것은 소려시 입계주위에 생긴 변형때문에 vacancy 이동으로 기인하여 microvoid가 생겼다고 추측된다.

## References

1. Kenneth Easterling; in Introduction to the Physical Metallurgy of welding, Butterworths

- Monographs in Metals, 1983.
2. A.T. Fikkers and T.Muller, *Welding in the world*, vol.143, 238, 1976.
  3. R.Giballa. *Trans. AIME*, vol. 239, 1574, 1967
  4. G.M. Evans and E.C. Rollanson, *J.I.S.I.*, vd. 207, 1484, 1969
  5. A.M. Adair and R.E. Hool, *Acta Metall.*, vol. 10, 741, 1962.
  6. H.Hargi, Y.Hayashi and N.Ohtani, *Trans. JIM*. vol.20, 349, 1979.
  7. M.Kotyik and H.M. Davis, *Trans. ASM. Quart.*, vol. 53, 654, 1961.
  8. G.W. Hong, KAIST Ph.D. Thesis, 1983.
  9. M.F. Stevens, I.M. Bernstein and W.A. Mc-Inteer, in *Hydrogen effects in Metals* (I.M. Bernstein and A.W. Thompson, eds., *The Metallurgical Society*, Warrendale, PA, 1981)
  10. J.K. Tien, A.W. Thompson, I.M. Bernstein and R.K. Richards, *Met. Trans.*, vol. 7A, 821, 1976.
  11. W.Y. Choo and J.Y. Lee, *Met. Trans.*, vol. 13A, 135, 1982.
  12. W.M. Lomer, *Pro. Metal Physics*, vol. 8, 255, 1959.
  13. K.B. Kim and S.I. Pyun, *Arch. Eisenhuttene-wes*, vol. 53, 397, 1982.
  14. H.Lopez and P.G. Shewnon, *Acta Metall.*, vol. 31, 1945, 1983.
  15. W.Y.Choo and J.Y.Lee, *J. Mat. Sci.*, vol. 17, 1930, 1982.
  16. H.E. Kissinger, *Anal. Chem.*, vol.29, 12, 1976.
  17. J.D. Hobson and C.Sykes, *JISI*, vol. 169, 209, 1951.
  18. A.W. Thompson and I.M. Bernstein, in *Meta-llurgical Treaties* (J. K. Tien and J.Elliot, eds., *The Metallurgical Society*, Warrendale, PA, 1981)
  19. I.M. Bernstein, A.W. Thompson, F.Cutierrez-Solana and L.C. Christodulou, *Current Solutions to Hydrogen Problems in steels*, *Proc. of the 1st international Conf. ASM.* 259, 1982)
  20. G.E. Linnert, *Welding Metallurgy* vol.2, 245, 1967.
  21. A.J. Kumnick and H.H. Johnson, *Acta Metall.*, vol. 28, 33, 1980.
  22. J.L. Lee, KAIST Ph. D Thesis, 1985.
  23. M.McKimpson and P.G. Shewnon, *Met. Trans*, vol. 12A, 825, 1981.