

슈퍼듀플렉스 스테인리스강의 TIG 용접에서 질소 침투 모델에 관한 연구

이재형^{*†} · 정병호^{**} · 조상명^{***} · 전재호^{****}

^{*}두산중공업 원자력 생산기술2팀

^{**}부경대학교 금속공학과

^{***}부경대학교 신소재시스템공학과

^{****}부경대학교 신소재시스템공학과 대학원

A study of model for nitrogen permeation in TIG welding of super duplex stainless steel

Jae-Hyoung Lee^{*†}, Byong-Ho Jung^{**}, Sang-Myung Cho^{***} and Jae-Ho Jun^{****}

^{*}Doosan Heavy Industry Nuclear Manufacturing Engineering Team2, Changwon 642-792, Korea

^{**}Dept. of Metallurgical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

^{***}Dept. of Materials System Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

^{****}Dept. of Materials System Engineering, Graduate School, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

[†]Corresponding author : jaehyung.lee@doosan.com

(Received May 19, 2015 ; Accepted June 22, 2015)

Abstract

Superduplex stainless steels are important materials to the oil and gas industry, especially for off-shore production. TIG welding of super duplex stainless steels to obtain the optimal phase balance between austenite and ferrite is mainly achieved by controlling the cooling rate and the weld chemistry. The latter depends on the filler wire chosen and the shielding gas used. If TIG welding of superduplex stainless steels is performed with argon shielding gas only, then nitrogen gets lost from the weld pool, which can result in a ferrite-rich weld metal, with an inferior corrosion resistance than parent metal. In the present study, nitrogen permeation model from the shield gas which gets into the weld metal in DCEN-TIG welding has suggested. This plasma stream model shows characteristics of permeation of nitrogen ions into the molten metal due to the strong physical effect of plasma stream which formed by the arc pressure rather than the permeation of nitrogen ions caused by electric effect.

Key Words : Super duplex stainless steel, Weld metal, Nitrogen permeation, Plasma stream model, Arc pressure

1. 서 론

슈퍼듀플렉스 스테인리스강(Super Duplex Stainless Steel)은 높은 강도와 내식성으로 최근 원자력 설비 분야에 사용량이 꾸준히 증가하고 있다. 일반적으로 듀플렉스 스테인리스강은 γ 상과 α 상이 1:1로 존재 할 때 가장 높은 성능을 발휘한다. 이러한 상의 균형을 맞추기 위하여 용접이음부의 냉각속도 제어, 용접금속(Weld

metal)의 화학조성 제어가 필요하다. 이음부의 냉각속도 조절은 입열과 층간온도로 이루어지고 용접금속의 화학 조성은 용접재료와 실드가스(Shield gas)에 영향을 받는다¹⁾. 특히 공식(Pitting)^{2,3)}에 대한 내식성 평가지수인 PREN(Pitting Resistance Equivalent Number)에서 질소(N)의 영향은 상당히 커서 TIG 용접 시 발생하는 탈 질소 현상은 실드가스에 질소를 첨가함으로써 방지할 수 있다¹⁾. 실드가스의 질소가 용접금속으로 침투하는데 대한 연구들은 대부분 Sievert 법칙에 의한

질소의 침투로 설명되었으나 모두 용접금속으로의 질소 침투량은 Sievert 법칙에 의해 예상된 것보다 높게 나타났다⁴⁾. 이러한 이유는 실드가스 내의 질소가 플라즈마(Plasma)에 의해 단원자 형태로 해리되어 증가하거나⁵⁻⁷⁾, 또는 플라즈마 내에서 활성화된 형태의 질소 단원자와 분자의 영향 때문이었다^{8,9)}. 그러나 슈퍼듀플렉스 스테인리스강의 TIG 용접 시 형성되는 전장(Electric field)과 또 질소가 플라즈마 내에 존재할 수 있는지에 대해서는 명확하지 않다. 따라서 본 연구는 질소가 용접금속으로 침투하는 것에 대해 아크 압력의 영향을 고려한 좀 더 개선된 모델을 제시하고자 하였으며, 또 제시된 모델의 타당성을 입증하기 위해 실드가스의 조성(Composition)과 아크길이(Arc length)를 변경하여 용접금속 내의 질소 함유량을 먼저 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 Ar+2%N₂ 혼합가스를 이용한 STS 308의 용접

Fig. 1은 STS 308L 용접금속 내의 N₂O₂ 분석을 위해 제작한 시험편 모식도이며, Table 1은 사용한 ER 308L 용접봉의 화학성분을 나타낸다. TIG 용접은

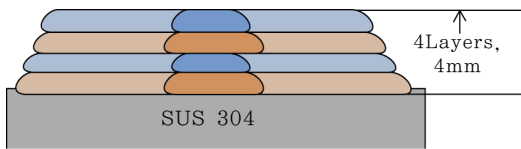


Fig. 1 Weld test specimen

Table 1 Chemical composition of ER 308L

Chemical composition(Wt.%)								N ₂ O ₂	PREN
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe	N	
0.02	0.38	1.90	0.026	0.002	9.77	19.79	Bal.	0.04	26.7

Table 2 Welding conditions

Electrode	DCEN Φ 3.2, 2%Th-W(45°)	
Weld rod	STS 308L	ER 2594, Φ 2.4
Arc current	190A	
Arc length	3mm	
Arc voltage	13V	
Welding Speed	14 cpm	
Wire feed speed	20 cpm	
Shield gas (Flow rate)	100%Ar (25L/min)	98%Ar + 2%N ₂ (25L/min)

Table 3 Chemical composition of ER 2594

Chemical composition(Wt.%)								N ₂ O ₂	PREN
C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Fe	N	
0.017	0.41	0.66	9.24	25.06	3.98	0.03	Bal.	0.23	41.9

DCEN(직류정극성)으로 2% Th-W(Φ 3.2mm)을 사용, 아래보기 자세로 아크전류 190A, 아크길이 3mm로 실시하였다. 그리고 실드가스는 98%Ar+2%N₂ 혼합가스를 사용, STS 304 모재 위에 4층(4mm)으로 오버레이 용접을 실시하였으며, Weld Rod는 Table 2의 ER 308L을 사용하였다. 또 N₂O₂ 분석 시험편은 모재와의 희석(Dilution)을 고려하여 오버레이 용접부의 최상층에서 채취하였다.

2.2 2%N₂ 첨가의 실드가스를 사용한 슈퍼듀플렉스 스테인리스강의 용접

슈퍼듀플렉스 스테인리스강의 용접에 사용되는 ER 2594 용접금속의 N₂O₂ 분석을 위해 제작한 시험편의 모식도는 Fig. 1과 동일하다. Table 3은 사용한 용접봉의 화학성분을 나타낸다. 그리고 Weld Rod는 Table 2의 ER 2594를 사용하였으며, TIG 용접은 DCEN(직류정극성)으로 2% Th-W(직경 3.2mm)을 사용, 아래보기 자세로 아크전류 190A, 아크길이 3mm로 실시하였다. 용접 후 시험편의 질소 함유량을 비교하기 위하여 실드가스는 100%Ar과 98%Ar+2%N₂ 혼합가스의 두 종류를 사용하였다. 용접은 STS 304 모재에 ER 2594로 4층(4mm) 오버레이 용접을 실시하였으며, 모재와의 희석을 고려하여 N₂O₂ 분석 시험편은 용접부의 최상층에서 채취하였다.

2.3 아크 길이 변화에 따른 용접금속 내의 질소 함유량 변화

Fig. 2는 아크길이 변화에 따른 용접금속 내의 질소 함유량 변화를 알기 위한 모식도로, 용가재(Filler metal) 없이 Melt run 용접을 통해 아크길이 변화에 따른 용접금속 내의 질소 침투 현상을 조사하였다. Table 4는 사용한 모재의 화학성분을 나타낸 것이며, Table 5에는 STS 304에 대한 Melt run 용접조건을 나타내었다. DCEN-TIG 용접은 2%Th-W(직경 3.2mm)을 사용, 아래보기 자세로 아크전류 200A, 실드가스로는 98%Ar+2%N₂ 혼합가스를 사용하였다. 또 아크길이 변화에 따른 용접금속 내의 질소 함유량을 비교하기 위하여 아크길이를 3, 6, 9mm로 각각 변경하며 동일한 조건으로 용접을 실시하였다.

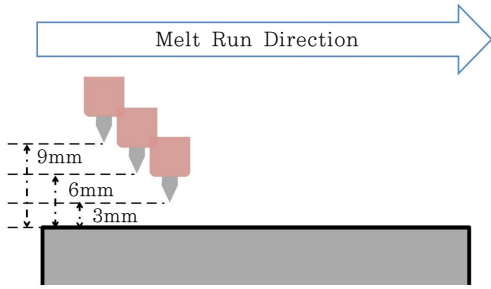


Fig. 2 Melt run test specimen

Table 4 Chemical composition of base metal

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe	N
0.06	0.48	1.90	0.034	0.005	9.77	19.79	Bal.	0.04

Table 5 Melt run conditions

Base metal	STS 304
Electrode	DCEN Φ 3.2, 2%Th-W(45°)
Welding position	Flat
Arc current	200A
Welding speed	300 cpm
Arc length	3mm
	6mm
	9mm
Shield gas(Flow rate)	100%Ar(25L/min)
	98%Ar+2%N ₂ (25L/min)

3. 결과 및 고찰

3.1 Ar+2%N₂ 혼합가스를 이용한 STS 308L의 용접

Fig. 3은 STS 304 모재에 98%Ar+2%N₂ 실드가스를 사용하여 ER 308L로 오버레이 용접한 비드(Bead) 모양이며, Table 6에 N₂O₂를 분석하여 용접 금속 내의 질소함량을 나타내었다. Table 6에서와 같이 사용 용접봉인 ER 308L은 질소 함량이 0.0445%인데 비해 용접금속의 질소 함량은 0.2982%로 증가하였다. 이러한 이유는 실드가스 중의 질소가 용접금속으로 침투하였기 때문이었다.

3.2 2%N₂가 첨가된 실드가스를 사용한 슈퍼듀플렉스 스테인리스강의 용접

Fig. 4와 5는 100%Ar 실드가스와 98%Ar+2%N₂ 혼합가스를 각각 사용한 경우에 ER 2594로 오버레이



Fig. 3 Bead appearance of ER308L welded with 98%Ar-2%N₂



Fig. 4 Bead appearance of ER2594 welded with 100%Ar



Fig. 5 Bead appearance of ER2594 welded with 98%Ar-2%N₂

용접한 비드(Bead)의 외관이다. 비드의 외관은 특별한 차이 없이 거의 유사한 형태임을 알 수 있다. Table 6은 모재와의 회석을 고려하여 최상층에서 N₂O₂ 시험편을 채취하여 질소의 함량을 측정된 결과이다. Table 6에서 알 수 있듯이 원래 ER 2594의 질소 함유량이 0.23 wt.%인데 비해 100%Ar으로 용접한 경우는 용접금속의 질소 함유량이 0.1188%로 측정되어 질소량은 0.1112% 감소되었고, 또 98%Ar+2%N₂ 혼합가스를 사용한 경우에는 용접금속의 질소 함유량이 0.2630%로 질소량은 0.033% 증가하였다. 이러한 이유는 100% Ar의 실드가스를 사용하면 용접금속 내의 질소와 실드가스 중의 질소의 분압차이로 인해 탈 질소가 발생하기 때문이며, 또 2%N₂가 혼합된 실드가스를 사용 시 용접금속 내의 질소가 용접봉의 질소 함량보다 증가한 이유는 실드가스 중의 질소가 용접금속 내로 침투하였기 때문이다

Table 6 Nitrogen content in weld metal

Filler metal	Shielding gas	Nitrogen Contents	
		Before welding	After welding
ER 308L	98%Ar+2%N ₂	Before welding	After welding
		0.0445 wt.%	0.2982 wt.%
		+ 0.2537	
ER 2594	100%Ar	Before welding	After welding
		0.23 wt.%	0.1188 wt.%
		- 0.1112	
ER 2594	98%Ar+2%N ₂	Before welding	After welding
		0.23 wt.%	0.2630 wt.%
		+ 0.033	

3.3 아크길이의 변화에 따른 용접금속 내의 질소 함유량 변화

Fig. 6에는 TIG 용접으로 Melt run 시험을 실시할 경우, Melt run, Arc run 및 Base metal 구역을 구분하여 나타내었다. Melt run(W.M) 구역은 아크 중심부로 모재를 녹여낸 구간이고, Arc run 구역은 아크의 주변부로, 아크의 영향은 받았지만 용융되지 않은 구역 그리고 모재(Base metal, B.W) 구역은 아크의 영향을 전혀 받지 않은 영역이다. Fig. 7은 질소 함유량이 0.04%인 STS 304 모재에 100%Ar 실드가스로 아크길이를 3, 6, 9mm로 각각 변경하여 용접하였을 경우 용접비드 표면의 EDX 분석 결과이다. 모재와 Arc run 구역 그리고 Melt run 구간의 질소 함유량에는 서로 차이가 거의 나타나지 않음을 알 수 있다.

Fig. 8과 9는 98%Ar+2%N₂ 혼합가스를 사용하여 STS 304에 아크길이를 3mm 및 9mm로 각각 변경시켜 TIG로 Melt run 용접 후 비드표면을 EDX로 분석한 결과이다. Fig. 8에서와 같이 모재영역의 질소함량과 Melt run, Arc run 영역의 질소함량은 서로 차이가 나타나 있으며, 또 Fig. 9에서와 같이 아크길이가 9mm로 증가하면 Arc run 영역의 질소 함유량이 더 증가함을 알 수 있다. 즉, 아크길이가 증가하면 아크 압력이 증가하기 때문에 많은 양의 질소가 침투된다고 볼 수 있다. 이와 같이 용접금속 내의 질소 손실을 방

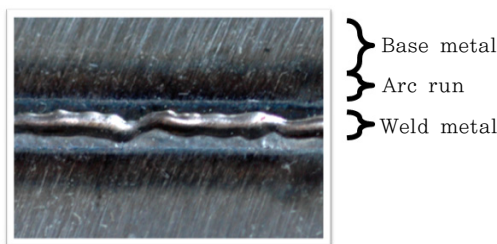


Fig. 6 Definition of melt run test area

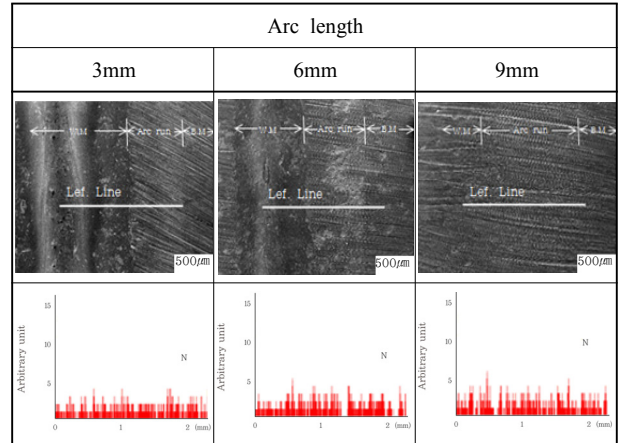


Fig. 7 EDX analysis of bead surface(Melt run welding with 100% Ar)

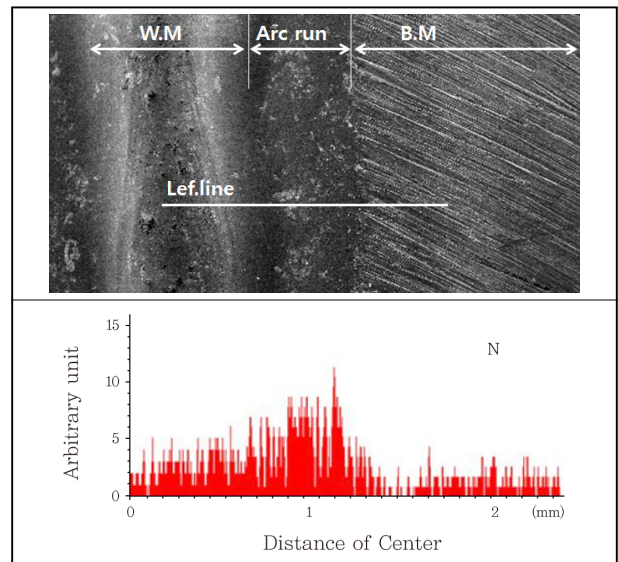


Fig. 8 EDX analysis of bead surface(Melt run welding with 98%Ar+2%N₂, Arc length 3mm)

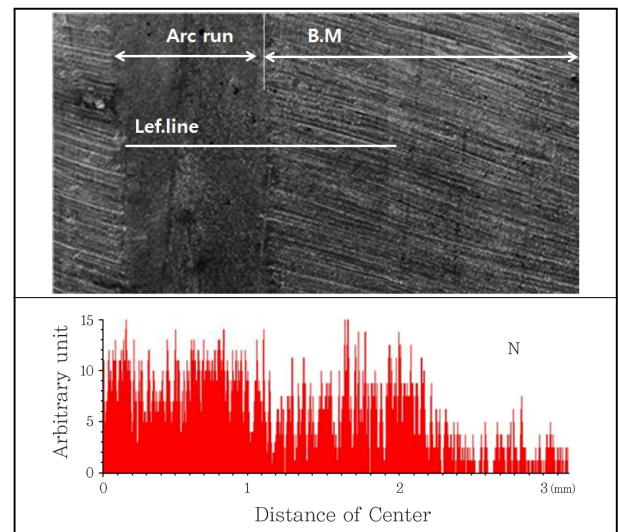


Fig. 9 EDX analysis of bead surface(Melt run welding with 98%Ar+2%N₂, Arc length 9mm)

지하기 위해서는 100%Ar 실드가스를 사용하는 것 보다 98%Ar+2%N₂ 혼합가스를 사용하는 것이 좋으며, 또 아크길이를 증가시키면 질소의 침투 량도 증가한다고 판단된다. 따라서 98%Ar+2%N₂ 혼합가스의 사용은 용접금속의 질소 손실을 방지할 수 있어 PREN의 감소와 상균형(Phase balance)도 제어할 수 있는 유용한 방법으로 생각된다.

3.4 용접금속 내의 질소 침투 모델

3.4.1 Gas-Plasma 시스템에서 용접금속 내의 질소 침투

일부 연구자들은 용접금속의 질소 흡수는 Sievert 법칙²⁾에 의해 예측된 질소의 평형 고용도 이상으로 증진된다고 하였으며, 이는 플라즈마 아크 내의 질소가 원자상의 질소(N)로 존재하기 때문이라고 하였다^{1,4)}. 즉, 용융철(Molten iron) 내의 질소의 평형농도는 분자상의 질소 가스 환경보다 원자상의 가스 환경에서 훨씬 더 농도가 높아진다고 하였다¹⁰⁾. 실제 플라즈마의 수축 아크로 인한 고온은 분자 상태를 해리시켜 원자 상태의 질소로 되기 쉽게 해 준다^{5,6)}. Fig. 10은 Gas-Plasma 시스템에서 질소 이동 모델에 대한 기존의 모식도이다¹⁰⁾. Fig. 10에서와 같이 플라즈마 내에서 가스는 분자, 중성원자, 이온으로 구성되며, 전자가 금속 표면으로 이동하여 금속표면은 음(-)으로 하전 되어 있다. 또 음으로 하전 된 금속 표면으로 양이온이 끌려가게 되고 양이온이 금속표면에서 전자를 흡수하여 단일 원자와 분자를 형성하고 있다. 따라서 이 때 형성된 원자와 분자들이 용융풀(Molten pool)에 고용되는 모델이다. 그러나 이 모델은 용접 아크의 발생 시 생기는 아크압력의 영향을 고려하지 않은 문제점이 있다. 즉, 전극이 음극, 모재가 양극인 DCEN-TIG 용접의 경우에 발생하는 전장을 고려하면 전자는 전극에서 모재로, 양이온은 전극으로의 이동이 예상되기 때문에 Fig. 10에서 설명하는 것과는 다소 다른 개선된 모델이 필요하다.

3.4.2 용접금속 내의 질소 침투의 개선 모델

플라즈마 아크 내에서 질소는 분자, 원자 및 양이온의 형태로 존재할 수 있으며, 전극이 음극, 모재가 양극으로 되면 전장이 형성 된다. 전장 내에서 전자는 전극에서 모재로 이동을 하고, 양이온은 전극으로 인력을 받는다. 이러한 원리를 이용한 것이 플라즈마 질화(Plasma nitriding)이다. 플라즈마 질화처리는 음극인 피처리물 근방에서 글로우(Glow) 방전이 일어나고, 플

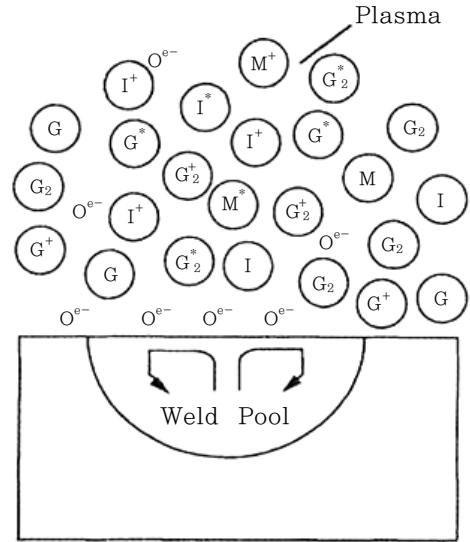


Fig. 10 A schematic diagram of the gaseous species near a metal surface exposed to plasma. The plasma consists of electrons(e⁻), neutral atoms(G, I, M) and molecules(G₂), excited atoms(I^{*}, G^{*}, M^{*}) and ions(G⁺, G₂⁺, I⁺)

라즈마 내에서 양이온으로 해리된 질소 양이온이 음극인 피처리물로 전기적 작용에 의해 모재로 침입, 모재에서 전자를 공급받아 질소 원자가 피처리물 내로 침투되는 방법이다. 그러나 TIG 용접에서는 일반적으로 전극이 음극, 모재가 양극이므로 아르곤(Ar)과 질소(N)의 혼합가스를 실드가스로 사용할 경우에는 질화처리와 같이 질소 분자는 플라즈마 내에서 분자, 중성원자, 이온으로 존재하게 된다. 그러므로 양전하를 띠는 질소 이온은 음극인 전극으로 일부 이동하지만, 큰 질량을 갖는 대부분의 질소 양이온들은 용융금속 내로 침투하여 용접금속 내의 질소 함유량을 증가시킨다. 이러한 형태는 플라즈마 스트림(Plasma stream)의 간단한 물리적 현상을 이용하여 설명할 수 있지만, 슈퍼듀플렉스 스테인리스강의 TIG 용접 시 용접금속 내의 질소 손실을 방지하기 위해 98%Ar+2%N₂ 혼합가스를 사용할 때 아크길이에 따라 아크압력도 변화되기 때문에 용접 시 발생하는 아크 압력의 영향을 고려하지 않으면 안 된다. Fig. 11은 GTA(Gas tungsten arc) 용접에서 축 방향과 반경 방향 사이의 압력 차이로 발생하는 플라즈마젯(Plasma jet) 내에서의 아크압력^{11,12)} 분포를 나타낸다. 아크 길이의 증가는 아크압력을 증가시키며, 또 압력분포에 따라 고압에서 저압 방향으로 플라즈마 스트림이 형성되어 전극봉에서 모재 방향으로 플라즈마 스트림이 흐른다¹¹⁾. 따라서 아크 내에서 질량을 보유하는 질소 양이온의 거동은 양극인 모재가 밀어내

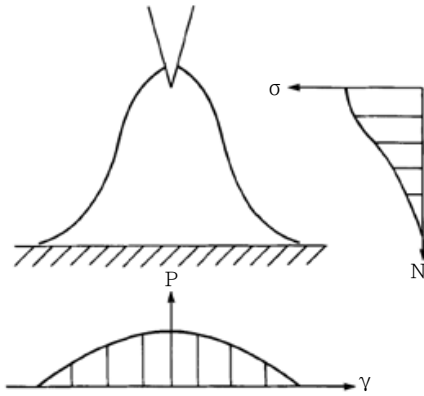


Fig. 11 The electromagnetically induced static gas pressure in both radial direction and axial direction

는 척력, 음극인 전극이 당기는 인력의 전기적 작용 보다는 아크압력으로 인해 형성된 플라즈마 스트림의 강한 물리적 작용으로 인해 용융금속에 충돌, 침투하게 되며, 또 침투한 질소 양이온은 모재로부터 전자를 공급받아 질소 원자를 형성하여 용접금속 내에 질소 함유량을 증가 시키게 된다. 따라서 본 연구에서는 아크압력을 고려한 이러한 질소 침투 기구를 Fig. 12와 같은 모식도로 나타내었다. 이 모델은 기존의 Gas-Plasma 시스템에서의 질소 침투 이론을 보완한 개선된 플라즈마 스트림 모델로 볼 수 있다. 즉, 플라즈마 내부의 질소 양이온들이 전기적 작용으로 음극의 전극봉(Electrode)으로 일부는 이동하지만, 큰 질량을 갖는 대부분의 질소 양이온들은 용융금속 내에서 질소 원자가 되어 아크압력으로 형성되는 플라즈마 스트림의 강한 물리적 작용으로 인해 용융금속에 충돌·침투하는 특징을 보여준다.

4. 결 론

슈퍼듀플렉스 스테인리스강의 TIG 용접 시 용접금속 내로의 질소 침투 모델에 관한 연구 결과는 다음과 같다.

- 1) 0.23%의 질소를 함유한 슈퍼듀플렉스 스테인리스강의 DCEN-TIG 용접에서 실드가스로 100% Ar을 사용하면 용접금속의 질소는 감소하였지만, 98%Ar-2%N₂의 혼합가스를 사용하면 용융금속으로 질소가 침투하여 용접금속에 질소가 증가하였다.
- 2) 아크길이의 증가로 아크압력이 증가되어 용접금속 내의 질소 침투 량은 증가하였다.
- 3) 용접금속 내로의 질소 침투에 관한 플라즈마 스트림 모델은 질소 양이온들이 전기적 작용보다는 아크압력으로 형성되는 플라즈마 스트림의 강한 물리적 작용으로 인해 용융금속에 충돌·침투하는 특징을 가진다.

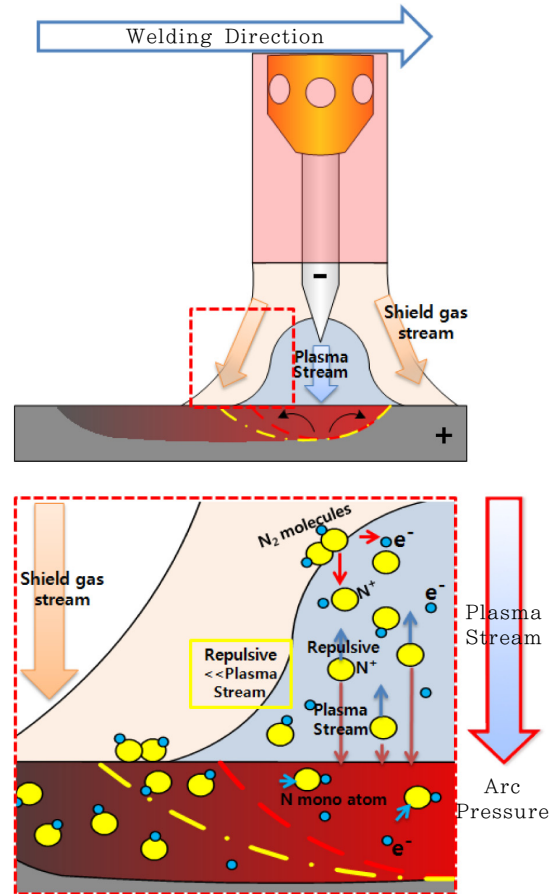


Fig. 12 Advanced plasma stream model of nitrogen permeation into weld metal

References

1. R Wiktorowicz and AJ Crouch, Shielding gas developments for TIG welding of duplex and super duplex stainless steels, *Welding and Metal Fabrication*, 62 (1994), 379-382
2. Bok-Su Jang, In-June Moon, Se-Cheol Kim and Jin-Hyun Koh, Heat Treatment Effect on Pitting Corrosion of Super Duplex Stainless Steel UNS S32750 FCA Welds, *Journal of KWJS*, 31 (2013), 20-25
3. Seong-Kil Nam, Se-Jin Park, Hye-Sung Na and Chung-Yun Kang, Effect of Thermal Cycle on Microstructure and Pitting Corrosion Property of Multi-pass Weldment of Super-duplex Stainless Steel, *Journal of KWJS*, 28 (2010), 18-25
4. Robert N Gunn, Nitrogen bearing gases, *Abington publishing, Cambridge England*, (1997), 122-125
5. Debroy T, David S. A, Physical processes in fusion welding, *Rev Mod Phys*, 67 (1995), No. 1, 85
6. Elliott JF, Gleiser. M, Thermochemistry for steelmaking, *Addison-Wesley Publishing Company, USA*, (1960), 74
7. K. Migiakis & G. D. Papadimitriou, Effect of nitrogen and nickel on the microstructure and mechanical properties of plasma welded UNS S32760 super-duplex stain-

- less steels, *J Mater Sci.*, 44 (2009), 6372-6383
8. J. D. Katz and T. B. King, *Metall. Trans. B*, 20B (1989), 175-185
9. V. I. Lakomsky and G. F. Torkhov, *Sov. Phys.*, 13 (1969), 1159
10. K. Mundra and T. Debroy, A General Model for Partitioning of Gases Between a Metal and Its Plasma Environment, *Metallurgical and materials Transactions B*, 26B (1995), 149-157
11. M. L. LIN and T. W. Eagar, Pressures Produced by Gas Tungsten Arcs, *Metallurgical Transactions B*, 17B (1986) 601-607
12. J. F. Lancaster, *The Physics of Welding*, Pergamon Press, England (1984)