

연구논문

오스테나이트계 스테인리스강 용접부의 금속학적 현상에 관한 연구(2)

- STS 304 용접부 조직특성 및 고온균열 감수성에 미치는 질소의 영향 -

이종섭* · 김숙환*

*포항산업과학연구원 설비·용접연구팀

A Study of Weld Fusion Zone Phenomena in Austenitic Stainless Steels(2)

- Effect of Nitrogen on Microstructural Evolution and Hot Cracking Susceptibility of GTA Welds in STS 304 -

Jong-Sub Lee* and Sook Hwan Kim*

*Structural Integrity and Welding Research Team, RIST, Pohang 790-600, Korea

Abstract

The purpose of the present study was to investigate weld metallurgical phenomena such as primary solidification mode, microstructural evolution and hot cracking susceptibility in nitrogen-bearing austenitic stainless steel GTA welds. Eight experimental heats varying nitrogen content from 0.007 to 0.23 wt.% were used in this study. Autogenous GTA welding was performed on weld coupons and the primary solidification mode and their microstructural characteristics were investigated from the fusion welds. Varestraint test was employed to evaluate the solidification cracking susceptibility of the heats and TCL(Total Crack Length) was used as cracking susceptibility index. The solidification mode shifted from primary ferrite to primary austenite with an increase in nitrogen content. Retained delta ferrite exhibited a variety of morphology as nitrogen content varied. The weld fusion zone exhibited duplex structure(austenite+ferrite) at nitrogen contents less than 0.10 wt.% but fully austenitic structure at nitrogen contents more than 0.20 wt.%. The weld fusion zone in alloys with about 0.15 wt.% nitrogen experienced primary austenite + primary ferrite solidification(mode AF) and contained delta ferrite less than 1% at room temperature. Regarding to solidification cracking susceptibility, the welds with fully austenitic structure exhibited high cracking susceptibility while those with duplex structure low susceptibility. The cracking susceptibility increased slowly with an increase in nitrogen content up to 0.20 wt.% but sharply as nitrogen content exceeded 0.20 wt.%, which was attributed to solidification mode shift from primary ferrite to primary austenite single phase solidification.

(Received August 14, 1999)

Key Words : Austenitic stainless steel, Nitrogen, GTA welding, Primary solidification mode, Solidification cracking susceptibility, $\text{Cr}_{eq}/\text{Ni}_{eq}$ ratio

1. 서 론

질소는 오스테나이트 안정화 원소로서 오래 전부터 스테인리스강에 첨가되어 왔다. 강재에 첨가되는 질소의 영향에 관해서는 확실하지는 않지만 1926년 Adcock의 연구¹⁾가 그 효시로 알려져 있다. 그 이후, 1930년대 말과 1940년대 초 즉, 세계대전 당시 니켈

부족 현상으로 인하여 니켈을 대체하기 위하여 질소 단독첨가 또는 질소의 함유량을 증가시키기 위한 질소와 망간의 복합 첨가에 관한 연구가 활발히 진행되기 시작하였다. 질소는 오스테나이트 안정화 원소이기 때문에 고온에서는 델타 페라이트의 형성을 억제시키고 저온에서는 마르텐사이트 변태를 억제시키는 효과를 나타낸다. 또 질소는 탄소나 다른 고용 강화원소보다 flow strength를 더 증가시키며 중, 고온에서 탄소

보다 고용도가 크기 때문에 석출물의 생성을 감소시키게 되며 따라서 탄화물의 생성과 성장을 지연시켜 예민화 현상을 억제하는 효과를 나타내게 된다²⁾. 질소가 내식성을 향상시키는 것은 오랜 연구를 통하여 규명되어 있으나 SCC(Stress Corrosion Cracking, 용력부식균열) 측면에서는 반대의 효과를 나타낸다는 보고도 있다³⁾. 용접성 측면에서는 전술한 바와 같이 질소는 강력한 오스테나이트 안정화 원소이기 때문에 용접부의 초정 응고양식에 영향을 미치게 되며 고온균열 감수성, 용접부의 조직에도 크게 영향을 미치게 된다. 오스테나이트계 강재에서는 페라이트계 탄소강과는 달리 응고조직이 상온까지 유지되기 때문에 응고가 매우 중요하다. 용접부의 응고 및 조직에 미치는 질소의 영향에 관한 지금까지의 연구 결과에 의하면 질소 함량이 증가하게 되면 용접부의 초정 응고양식은 초정 페라이트에서 초정 오스테나이트로 바뀌며 조직도 오스테나이트 기지에 델타 페라이트가 혼재하는 이상조직(duplex structure)에서 오스테나이트 단상조직으로 바뀌는 것으로 알려져 있다^{3~6)}. 한편 질소가 응고균열 감수성에 미치는 영향은 연구자에 따라 다소 차이는 있으나 용접부가 이상조직인 경우는 질소함량 증가에 따른 균열 감수성의 증가가 무시할 정도로 미미하나 완전 오스테나이트 조직인 경우는 오히려 균열 감수성을 저하시킨다고 보고되고 있다^{5~11)}. 이처럼 스테인리스강 용접성에 미치는 질소의 영향은 합금 성분계, 질소함량에 따라 달라지며 다른 합금원소와의 상승작용(synergic effect)에 의하여 질소의 거동이 다르게 나타날 수도 있다. 또, 전술한 바와 같이 용접부의 제 금속학적인 특성은 용접성에 결정적인 영향을 미치지만 고질소강의 경우, 용접부의 거동이 충분히 밝혀져 있지 않은 상태이다.

따라서 본 연구에서는 304강 성분계에 질소함량을 0.007 ~ 0.23 wt.%까지 변화시킨 시험 용해강을 제조하여 금연, 금랭에 의해서 비평형 응고가 일어나는

용접부의 제 특성, 응고, 조직분포 및 용접균열 감수성에 미치는 질소의 영향을 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에 이용된 강종은 진공 용해에 의해 질소함량을 변화시켜 제조한 시험 용해강 8강종이었으며 Table 1에 시험재의 화학조성을 나타내었다. N11-N13은 304N1계를, N21-N25강은 304N2계를 기본 성분계로 하고 질소함량을 0.007wt.%에서 0.23wt.%까지 변화시킨 강종으로서 304N2계는 304N1계에 비해 망간의 함량이 높은 성분계이다. 시험재의 $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}$ 비는 Hammar & Svensson의 식¹²⁾을 이용하여 계산하였다. 시험재는 진공 유도용해로를 이용하여 무게 25kg의 잉고트를 제조한 후 두께 약 3.8mm의 판재로 열간 압연하였으며 열간 압연된 판재는 용체화 처리, 산세처리를 한 후 시험편으로 사용하였다.

용접부의 응고균열 감수성은 현재 가장 범용적으로 이용되고 있는 Varestraint 시험을 실시하여 평가하였으며 GTA 용접시의 용접조건은 용접전류 120 ~ 150A, 용접속도 200 ~ 300mm/min.의 범위에서 조절하여 용입 깊이가 판 두께의 1/2 정도가 되도록 하였고 보호가스로는 순 Ar을 이용하였다. 변형량은 직경이 다른 4가지의 굽힘블록을 이용하여 변화시켰고 변형량은 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$\epsilon = t/(2R + t) \quad (1)$$

ϵ : 변형량, R: 굽힘블록의 반경, t: 판재 두께

Fig. 1은 Varestraint 시험방법을 보여주고 있다. 소재의 균열 감수성은 TCL(Total Crack Length)를 이용하여 평가하였는데 균열 길이는 균열부위를 stereoscope를 이용, 배율 25배의 사진을 촬영하여

Table 1 Chemical compositions of the experimental heats

Heat	Alloying element											Cr_{eq}	Ni_{eq}	$\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}$	
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Ti	Nb	N			
N11	0.060	0.659	0.393	0.021	0.003	19.35	8.44	0.496	0.398	0.017	<0.01	0.048	21.22	10.96	1.92
N12	0.061	0.633	0.346	0.029	0.003	19.32	8.38	0.496	0.399	0.020	<0.01	0.16	21.23	12.59	1.68
N13	0.057	0.650	0.345	0.023	0.003	19.32	8.51	0.480	0.400	0.009	<0.01	0.23	21.18	13.53	1.55
N21	0.057	0.743	1.66	0.023	0.005	18.83	7.93	-	-	0.039	0.08	0.007	20.06	9.80	2.06
N22	0.050	0.770	1.66	0.021	0.004	18.60	8.01	-	-	0.032	0.11	0.035	19.85	10.12	1.98
N23	0.050	0.761	1.67	0.024	0.005	18.54	8.02	-	-	0.032	0.10	0.070	19.78	10.63	1.88
N24	0.050	0.763	1.66	0.021	0.004	18.51	7.98	-	-	0.020	0.012	0.15	19.71	11.87	1.66
N25	0.049	0.762	1.65	0.020	0.003	18.35	7.86	-	-	0.013	0.08	0.22	19.53	12.57	1.56

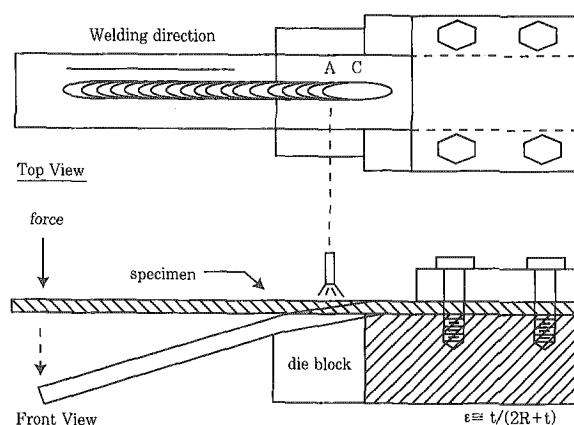


Fig. 1 Schematic of longitudinal varestraint test

tracing paper에 옮겨 그린 후 영상분석기(image analyzer)를 이용하여 측정하였다.

용접부의 초정 응고양식과 상온 조직은 용접된 시편의 단면과 윗면을 SiC paper로 연마한 후 질산 용액을 이용해 전해에칭하거나 혼합용액(mixed acid, 1/3 nitric acid + 1/3 sulphuric acid + 1/3 acetic acid)을 이용하여 에칭한 후 광학 현미경, SEM(Scanning Electron Microscope)를 이용하여 조사하였으며 성분원소의 재배치 및 편석은 EPMA(Electron Probe Micro-Analyses) 또는 EDS(Energy Disperse Spectrum)을 이용하여 측정하였다.

3. 실험결과

3.1 용접부의 응고 및 조직특성

질소함량을 0.007 wt.%에서 0.07 wt.%까지 변화시킨 304N2계인 N21-N23강의 용접부 조직을 Fig. 2에 나타내었다. 질소함량이 0.007 wt.% - 0.07 wt.%인 강종들의 용접부는 초정 페라이트로 응고한 이상조직을 보였다. 질소함량이 0.007 wt.%로 상업생산되는 304강의 0.030 - 0.050 wt.%보다 훨씬 낮은 N21강의 경우($\text{Cr}_{eq}/\text{Ni}_{eq} = 2.06$), 용접부는 초정 페라이트로 응고되고 응고 종료시 또는 응고 종료 후에 고상 변태에 의해 페라이트가 오스테나이트로 변태한 조직임을 알 수 있다. 이 강재의 용접부 조직(Fig. 2-A))에서는 오스테나이트 조직의 흰 띠상의 밴드(화살표)가 응고결정립계를 따라서 형성되어 있는 것이 관찰되었다. 이 밴드상의 오스테나이트는 응고 종료 직전 또는 응고 종료후 페라이트로부터 변태해 생성된 것으로 판단되며 N21강 용접부는 조직이 매우 미세한 다른 이상조직에 비해 응고 결정립이 매우 조대하고

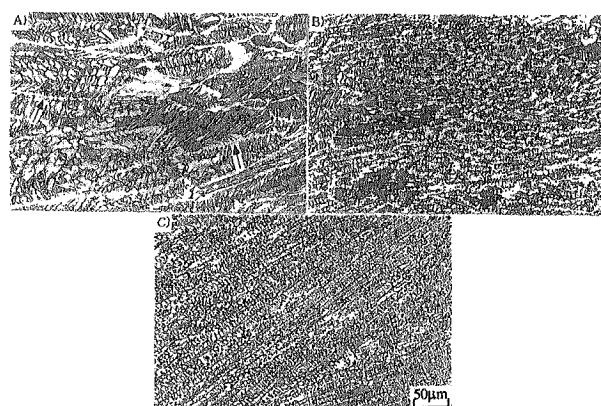


Fig. 2 Microstructures of GTA welds in nitrogen-bearing stainless steels.
A) N21(0.007% N), B) N22(0.035% N)
C) N23(0.07% N)

주상조직(columnar structure)이 그대로 관찰되는 것으로 보아 페라이트 단상 응고가 일어난 것으로 생각된다. 용접부에 존재하는 페라이트는 lathy, acicular, 괴상의 형상을 보이고 있는데 이는 용접부의 응고가 응고 종료시 또는 거의 응고 종료시까지 페라이트 단상으로 일어났기 때문이다. 전 논문¹³⁾에서 보고한 바와 같이 오스테나이트는 응고 말기 또는 고상에서 페라이트로부터 변태하였기 때문에 변태온도가 낮아 vermicular 페라이트 또는 공정 페라이트에 비해 확산 거리가 짧은 단거리 확산에 의한 lathy, acicular 또는 괴상의 페라이트가 형성되어 있다. 질소함량이 0.035 wt.%로 상업 생산되는 304강에 첨가되는 질소함량과 유사한 N22강 용접부에서는 acicular, 괴상 형태의 페라이트는 현저히 감소하고 대부분의 페라이트가 vermicular 또는 lathy 형태를 나타내고 있었으며 질소함량이 0.07 wt.%로 증가하면 vermicular 페라이트만 관찰되었다.

그러나 질소함량 0.10 - 0.20 wt.%의 강종들에서는 응고양식을 구분하기 매우 힘든 조직들이 관찰되었다. Fig. 3은 질소함량이 0.15wt.%정도인 N12, N24강의 용접부를 질산으로 전해에칭하여 200배의 배율로 관찰한 사진으로 질소함량이 0.035 wt.%인 N22강의 용접부 조직과 유사하고 많은 부분이 전형적인 델타 페라이트 응고 조직처럼 보였으며 국부적으로 초정 오스테나이트로 응고한 후 응고결정립계 또는 아결정립계에 페라이트가 위치하고 있는 영역도 관찰되고 있었다. 동일한 용접부를 용접부의 페라이트 조직 관찰에 가장 효과적이라고 알려진¹⁵⁾ 혼합용액으로 에칭하여 편광 현미경으로 관찰한 사진을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 N12, N24강의 용접부에서는 델타 페라이트가 수지상 입계에 위치하고 있어



Fig. 3 Microstructures of GTA welds in nitrogen-bearing stainless steels.
A) N12(0.16% N), B) N24(0.15% N)

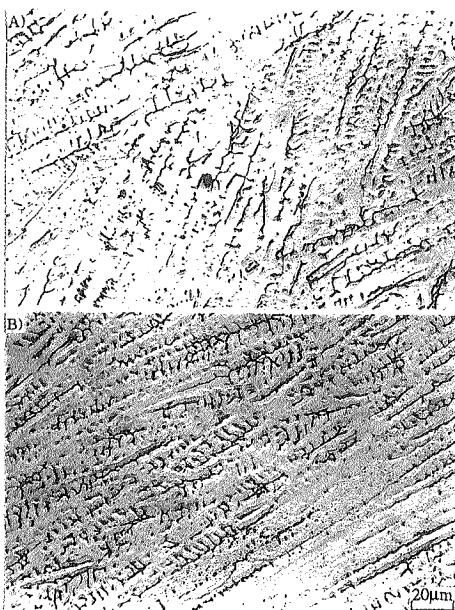


Fig. 4 Microstructures of GTA welds, mixed acid.
A) N12(0.16% N), B) N24(0.15% N)

용접부가 초정 오스테나이트로 응고하였음을 알 수 있으며 수지상 중심에 위치한 델타 페라이트도 일부 관찰되었으나 전체적으로 초정 오스테나이트로 응고한 영역이 더 넓게 나타났다.

한편, 질소함량이 0.20 wt.% 이상인 N13, N25강에서는 초정 오스테나이트로 응고한 완전 오스테나이트 조직이 관찰되었으며 N25강에서는 국부적으로 초정 페라이트로 응고한 영역도 관찰되었으나(화살표) 그 분율은 매우 작았다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 이들

고질소강의 용접부 조직은 초정 오스테나이트로 응고한 용접부에서 관찰되는 전형적인 조직인 셀형 또는 셀형 수지상 조직을 보여주고 있다. 초정 오스테나이트로 응고한 용접부의 조직에 비해 전반적으로 조직이 조밀하였으며 용융선(fusion boundary) 근처에서 관찰되는 미혼합역(unmixed zone)과 응고 종료후 고상 변태시 형성된 이동결정립계(migrated grain boundary)가 비교적 용이하게 관찰되었다.

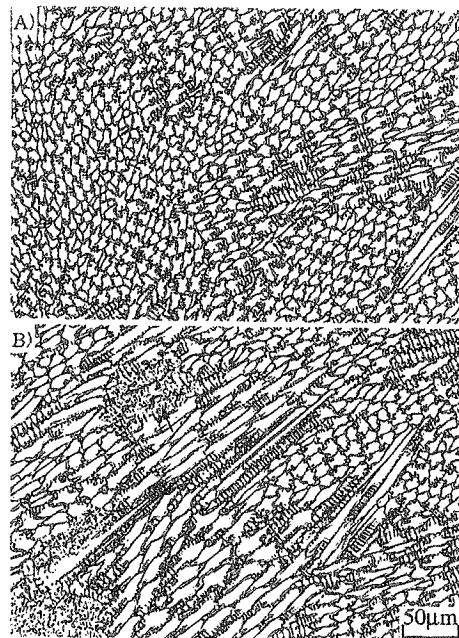


Fig. 5 Microstructures of GTA welds in nitrogen-bearing stainless steels.
A) N13(0.23% N) B) N25(0.22% N)

Fig. 6은 N25강 용접부의 조직을 광학 현미경과 SEM으로 관찰한 사진인데 인접한 셀 또는 셀형 수지상이 성장하다가 서로 마주치는 경계(화살표 1)를 따라서 응고결정립계가 형성되어 있으며 이 응고결정립계가 응고 종료후 고상에서 냉각시 표면 에너지를 줄이기 위하여 직선화하면서 이동한 이동결정립계(화살표 2)도 관찰되고 있다. 결정립계는 합금성분 또는 불순물 원소의 편석, 인접한 입자 사이의 결정방위 차이(misorientation) 때문에 금속 조직적인 관찰이 가능한 데 이동결정립계는 단지 결정학적인 입계(crystallographic boundary)이기 때문에 아결정립계, 응고결정립계처럼 분명하게 관찰하기가 쉽지 않다. 용접부에서 관찰된 응고결정립계 및 아결정립계는 EDS 분석결과(Fig. 7), 지금까지 보고된 바와 같이¹⁴⁾ Cr, Ni의 함량이 모두 기준보다 높게 나타났다.

고질소강 용접부에서 관찰되는 또 다른 조직적인 특

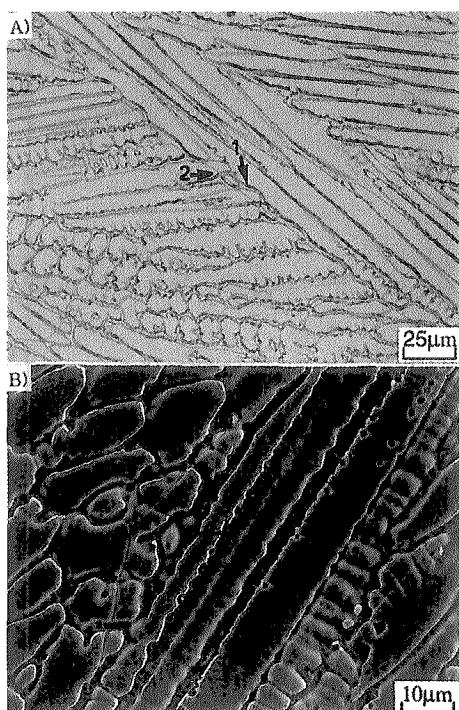


Fig. 6 Microstructure of GTA weld fusion zone in alloy N25 showing three types of grain boundaries (arrow 1: solidification grain boundary, arrow 2: migrated grain boundary)

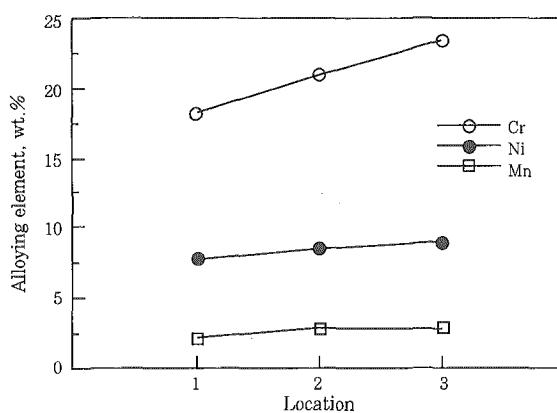


Fig. 7 EDS analysis on solidification structure in alloy N25 GTA weld fusion zone 1:matrix, 2:subgrain boundary and 3:solidification grain boundary

성은 HAZ에서의 입자 조대화 현상이었다. Fig. 8은 질소 첨가강 용접부 용융선 근처의 조직을 관찰한 사진으로서 질소함량이 낮은 N21강에서는 HAZ 입자 크기가 모재에 비해 큰 차이가 없으나 고질소강인 N24강에서는 HAZ의 결정립자가 매우 조대화하여 있음을 알 수 있으며 이 같은 현상은 질소함량 약 0.07 wt.%부터 나타나기 시작하였다. 이처럼 고질소강에서 심각한 HAZ 입자 조대화가 일어나는 것은 모재에 입자 성장을 억제하는 제 2상 즉, 텔타 페라이트가 존

재하지 않기 때문이며 이 같은 사실은 ferrite scope에 의한 모재와 용접부의 텔타 페라이트 양 측정결과에서도 확인할 수 있었다. Fig. 9에서 알 수 있듯이 용접부에서는 질소함량이 증가함에 따라 텔타 페라이트의 함량은 급격히 감소하였으며 이 같은 경향은 모재에서도 동일하였다.

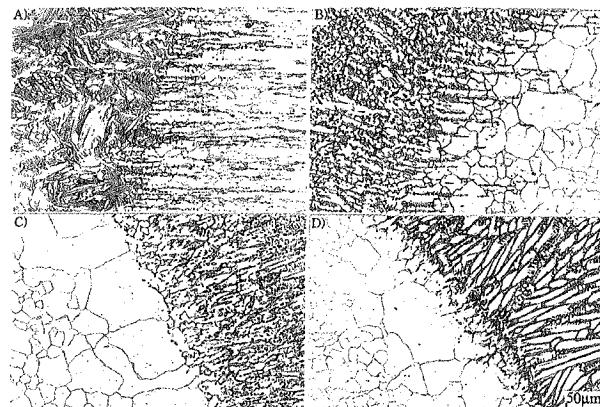


Fig. 8 Microstructures near fusion boundaries of GTA welds. A) N21(0.007% N), B) N23(0.07% N) C) N24(0.15% N), D)N25(0.22% N)

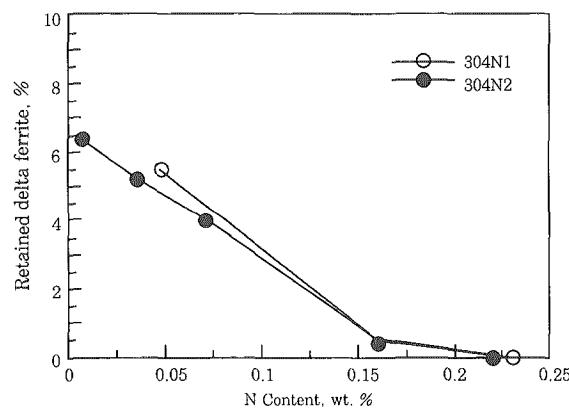


Fig. 9 Effect of nitrogen on ferrite content in GTA welds

3.2 용접부의 응고균열 감수성

Varestraint 시험에서 고려할 수 있는 균열 감수성 지수는 TCL, MCL(Maximum Crack Length), ACL(Average Crack Length) 등 여러 가지가 있지만 본 연구에서는 용접부의 응고균열 감수성을 평가하기 위하여 TCL을 사용하였다.

Fig. 10, 11은 질소 첨가강의 응고균열 감수성을 조사한 결과로서 횡축은 Varestraint 시험시 시험편에 주어진 급한 변형량이며 종축은 응고균열 감수성 지수로서 시험편에서 발생한 응고 균열들의 길이를 합한

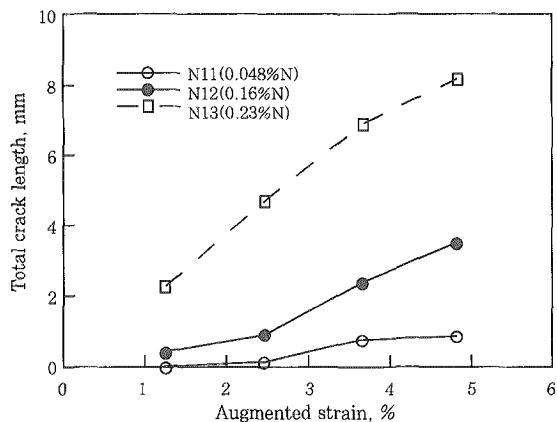


Fig. 10 Solidification cracking susceptibilities of the type 304N1 stainless steels.

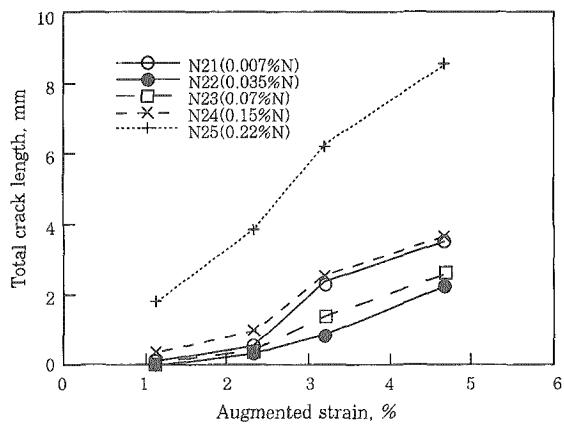


Fig. 11 Solidification cracking susceptibilities of the type 304N2 stainlesss steels.

TCL이다. 304N1계의 경우, 질소함량이 시판 304강 수준인 0.048wt.%인 N11강은 본 연구에서 가한 최대 변형량인 4.8%에서도 TCL이 1.0mm이하이었으며, N함량이 0.16%로 증가하면 동일 변형량에서 TCL이 약 3.5mm까지 증가하였다. 그러나 질소함량이 0.23wt.%로 용접부가 초정 오스테나이트로 응고한 N13강은 최저 변형량인 1.25%에서는 TCL이 약 2mm, 최대 변형량인 4.8%에서는 TCL이 8mm 정도까지 급격히 증가하였다. 이 같은 경향은 type 304N2계에서도 동일하였는데 질소함량 0.16%까지는 변형량 4.8%에서 TCL이 3.5mm 이하의 값을 나타냈으나 초정 오스테나이트로 응고한 질소함량 0.22%의 N25강은 응고균열 감수성이 급격히 증가하였다.

이 결과에서 알 수 있듯이 저망간계, 고망간계 모두 질소함량이 증가함에 따라 응고균열 감수성이 증가하고 있었으며 질소함량이 약 0.16wt.% 정도까지는 균열 감수성의 증가가 매우 완만하나 질소함량이 0.20wt.%를 넘어서면 감수성이 급격히 증가하였다.

4. 고찰

4.1 질소 첨가강 용접부의 응고

Fe-Cr-Ni 삼원계에서 Fe값이 일정한 값으로 고정되었을 때의 상평형을 나타낸 것이 Fig. 12에 나타낸 pseudo-binary diagram이다. 이상적인 액상+오스테나이트, 액상+페라이트 영역은 액상, 오스테나이트, 델타 페라이트가 공존하는 삼각형의 포, 공정역(peritectic/eutectic region)에 의해 분리되어 있다. 이 공정역보다 낮은 온도역에서는 페라이트와 오스테나이트의 고상선으로 둘러싸인 페라이트+오스테나이트의 이상역이 존재하며 이 이상역의 넓이는 Fe의 함량이 감소함에 따라 넓어진다. Pseudo-binary 상태도에서 3상역의 정점을 중심으로 Cr, Ni의 조성비가 정점 왼쪽에 위치하면 주로 초정 오스테나이트로 응고되며 오른쪽에 위치하면 초정 페라이트로 응고된다. Suutala는 용접부의 응고양식을 A(austenite), AF(austenite+ferrite), FA(ferrite+austenite), F(ferrite)의 4가지로 분류하였으며 초정 오스테나이트 응고와 초정 페라이트 응고의 경계는 $\text{Cr}_{eq}/\text{Ni}_{eq}$ 비로 약 1.48이라고 보고하였다^{13,14)}.

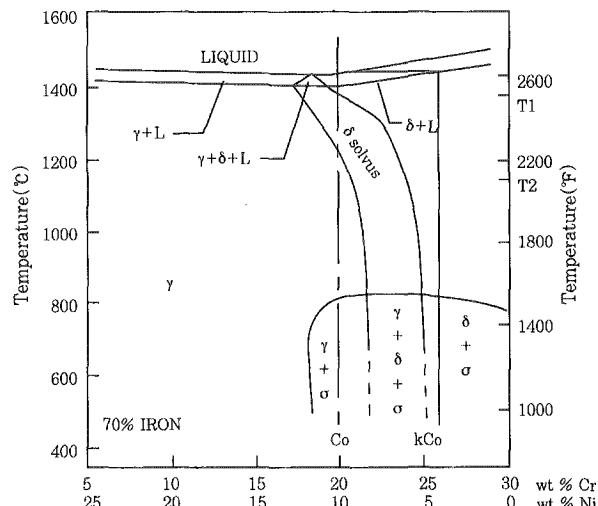


Fig. 12 Pseudo-binary phase diagram of Fe-Cr-Ni ternary system

본 연구에서 STS 304에 질소함량을 0.007wt.% - 0.23wt.%의 범위에서 변화시켜 용접부의 응고거동을 조사한 결과에서는 질소함량 0.10wt.% 이하에서는 초정 페라이트 응고, 질소함량 약 0.15wt.% 이상에서는 초정 오스테나이트 응고인 mode AF로 응고되었으며 0.20wt.% 이상에서는 초정 오스테나이트 단상응고(mode A)되었다. 질소함량이 0.15wt.% 부근인 N12, N24강이 초정 오스테나이트로 응고한다는 사

실은 Fig. 9에서 알 수 있듯이 용융부의 텔타 페라이트 함량이 1% 미만이라는 점으로도 확인이 가능하다. 304강 용접시 보호가스에 질소를 첨가하여 용착금속의 질소함량을 변화시켜 용접부의 응고를 조사한 Baeslack 등³⁾의 시험 결과에서도 질소함량이 0.10wt.% - 0.20wt.%인 경우에는 초정 오스테나이트로 응고되는 것으로 보고되어 있다. 그러나 저망간계인 304N1계의 경우는 고망간계인 304N2계에 비해 초정 오스테나이트로 응고되는 하한 질소량이 다소 높아질 것으로 생각되며 전 논문¹³⁾에서 질소가 0.12wt.% 정도 첨가된 304N1강은 초정 페라이트로 응고된다는 사실을 확인한 바 있다. Suutala의 분류에 본 연구에서 질소함량을 변화시켜 제조한 시험 용해강들의 $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}$ 비를 적용해보면 Table 1에서 알 수 있듯이 시험 용해강들의 $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}$ 비는 1.55 - 2.06의 범위로서 전 강종 모두 mode FA 또는 F 즉, 초정 페라이트 응고범위에 포함됨을 알 수 있다. 그러나 실제로 시험 용해강들의 용접부 조직을 관찰해 본 결과 저질소강은 초정 페라이트로 응고하였지만 고질소강은 $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}$ 비가 초정 페라이트 응고의 영역임에도 불구하고 초정 오스테나이트로 응고되어 초정 오스테나이트/초정 페라이트 응고의 경계 $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}$ 비가 Suutala의 결과보다 다소 높게 나타났다.

이 같은 차이의 원인으로서는 용접부의 질소함량이 모재와 다를 수 있다는 점, 304 성분계의 경우 Ni_{eq} 에 미치는 질소의 영향이 Hammar & Svensson의 식에서 다소 과소 평가되었을 수 있다는 점과 용접조건의 차이 즉, Suutala가 이용한 용접조건과 본 연구에서의 용접조건이 달랐던 점 등을 생각할 수 있다. 용접부의 질소함량은 모재의 조성뿐만 아니라 보호가스에 의해서도 영향을 받으며 용접시 주위로부터 흡수되거나 대기로 방출됨으로서 함량이 변할 수도 있다. Fig. 13은 용접부의 질소함량을 조사해 모재의 질소함량과

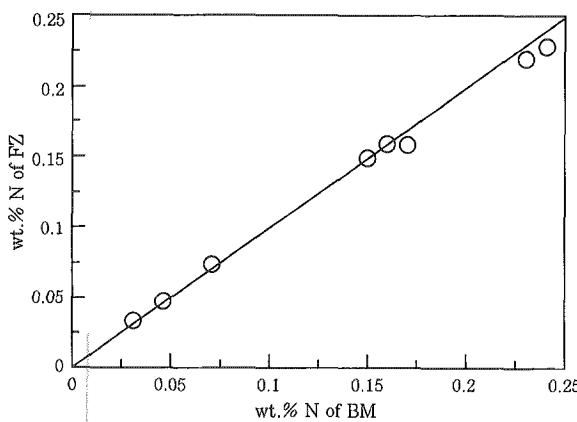


Fig. 13 Relationship between nitrogen contents in base metal and fusion zone

비교해 본 결과로서 용접부의 질소함량은 모재의 질소함량에 비해 거의 차이가 없음을 알 수 있다. 이는 본 연구에서 적용한 용접방법인 GTAW에서는 Ar가스가 용접부를 보호해 주기 때문에 질소의 흡수 또는 방출이 매우 적었기 때문으로 생각된다.

질소는 Ni_{eq} 값에 매우 큰 영향을 미치는 원소로서 Hammar & Svensson의 식에서는 그 계수(coefficient)가 14.2이며 DeLong식에서는 그 계수가 30, Hull과 Epsy의 식에서도 그 영향이 14.2보다 더 큰 것으로 나타나 있다. Fig. 14, 15는 각각 Hammar & Svensson과 DeLong식에 의한 Cr_{eq} , Ni_{eq} 값과 초정 응고mode와의 상관관계를 보여주는 그래프이다(Suutala). 이 그림에 시험재의 Cr_{eq} , Ni_{eq} 값을 삽입하여 검토해 보면 질소의 계수가 14.2인 Hammar & Svensson식을 이용한 경우에는 모든 시험재가 초정 페라이트 응고영역에 들어가 있어 본 실험에서의 결과와는 잘 일치하지 않았으며 본 연구 결과 얻어진 응고mode간 경계는 Suutala의 결과보다는 저 Ni_{eq} 쪽으로 다소 낮게 나타남을 알 수 있다(점선). 한편 질소의 계수가 30인 DeLong식의 경우에는 질소 함량이 0.22, 0.23wt.%인 N13, N25강은 초정 오

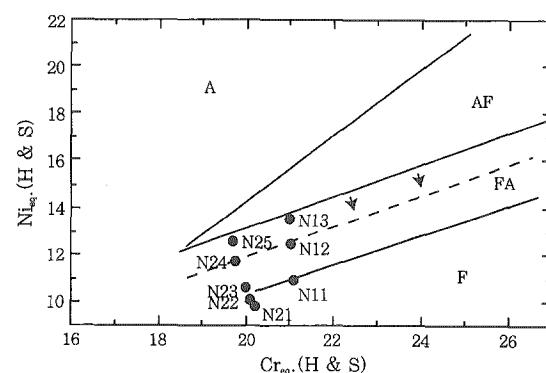


Fig. 14 Relationship between primary solidification modes and Cr_{eq} & Ni_{eq} calculated by Hammar and Svensson's equation

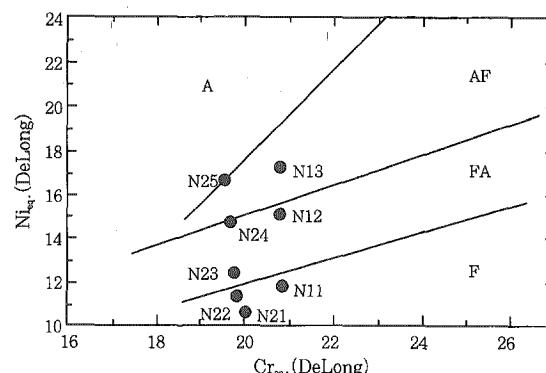


Fig. 15 Relationship between primary solidification modes and Cr_{eq} & Ni_{eq} calculated by DeLong equation

스테나이트 응고영역에, 질소함량이 0.16, 0.15 wt.%인 N12, N24강은 초정 오스테나이트와 초정 페라이트 응고의 경계선 근처에 위치하고 있어 응고양식 간 경계선이 실제 결과와 비교적 잘 일치하고 있는 것을 알 수 있다. 이 같은 사실과 함께 저질소 오스테나이트계 스테인리스강의 초정 응고양식이 Hammar & Svensson식에 의해 양호하게 예측하고 있는 점을 감안해 볼 때, Ni_{eq} 에 미치는 질소의 영향이 Hammar & Svensson식에서는 과소평가 되어 있음을 알 수 있다.

본 연구와 Suutala의 연구에서 이용한 용접조건의 경우에는 Suutala가 이용한 용접조건이 입열량 17-21 kJ/cm 정도로¹⁷⁾ 본 연구에서 적용한 입열량 5.5-8.5 kJ/cm 보다 커서 시편의 두께 차를 감안하더라도 본 실험에서의 용접부 냉각속도가 빨랐기 때문에 두 응고양식 사이의 경계선이 저 Ni_{eq} 측 즉, Fig. 14에서 화살표로 표시한 방향으로 다소 이동할 수도 있다. 그러나 통상 동일한 용접방법에서는 현장 적용이 가능한 범위내에서 입열량이 다소 변하더라도 초정 응고양식에는 거의 변화가 없고 응고양식간 경계선 이동 정도도 매우 작을 것으로 판단된다. 용접부 초정 응고양식에 미치는 냉각속도의 영향은 S.A. David¹⁸⁾, J.C. Lippold¹⁹⁾ 등의 시험결과에서와 같이 냉각속도가 빨라지면 응고양식은 초정 페라이트에서 초정 오스테나이트로 바뀌는 경향을 나타내게 되는데 이는 Fig. 14, 15에서의 초정 오스테나이트, 초정 페라이트 응고의 경계선이 약간 아래쪽으로 이동하는 결과를 나타내게 된다. 그러나 이들의 연구에서도 응고mode의 변화는 용접방법이 arc 용접에서 laser, EB 등의 고밀도 용접으로 바뀌었을 때 관찰되었다. 따라서 용접조건의 차이가 두 연구 결과 차이의 주 원인은 아니라고 판단된다.

4.2 용접부 조직

Fig. 16은 Cr/Ni비 또는 Cr_{eq}/Ni_{eq} 비에 따른 페라이트 형상의 변화를 모식적으로 보여주는 그림이다. Cr/Ni비가 큰 경우 즉, 초정 페라이트 단상 응고가 일어나는 경우에는 고상(solid-state)에서 오스테나이트가 특정한 habit plane을 따라 석출하며 그 Widmanstatten 오스테나이트 사이의 경계에 페라이트가 존재하는 형상의 Widmanstatten 페라이트나 acicular 페라이트의 형상을 나타내게 된다. 응고양식이 mode FA인 경우에는 Cr, Ni 함량에 따라 초기에 응고된 델타 페라이트 수지상들이 서로 마주치는 경계에 잔존하는 액상에서 포, 공정 반응에 의해 오스테나이트가 석출, 수지상들을 잠식하면서 성장하거나 응고

종료 후 계속 냉각되는 과정에서 고상변태 (solid-state transformation)에 의해 페라이트로부터 오스테나이트가 석출하게 되며 페라이트로부터 오스테나이트로의 변태에 필요한 구동 에너지 (조성, 냉각속도 등), 변태시점, 변태온도 등에 따라 여러 형상의 오스테나이트가 석출하게 된다. 질소함량이 증가하게 되면 즉, Cr_{eq}/Ni_{eq} 비가 감소하게 되면 페라이트의 형상은 질소함량이 낮은 강종, N11, N21, N22강에서 나타나는 Widmanstatten 페라이트나 acicular 페라이트의 형상에서 lathy 페라이트의 형상을 거쳐 vermicular 형상으로 바뀌어 가게 된다(Fig. 2-4 참조). 전술한 바와 같이 응고는 초정 페라이트로 시작하며 페라이트 수지상 사이에 잔존하는 액상으로부터 $L + \alpha \rightarrow \gamma$ 또는 $L \rightarrow \alpha + \gamma$ 의 포정 또는 공정 반응에 의하여 오스테나이트가 처음으로 생성되게 된다. 이렇게 생성된 오스테나이트는 304강 성분계에서는 조성적으로 안정된 상이기 때문에 페라이트 수지상을 잠식하면서 성장하게 되며 변태가 완전히 종료된 후에는 델타 페라이트는 Cr과 같은 페라이트 안정화 원소의 함량이 높아 성분상 가장 안정된 위치인 수지상 중심에만 남게 되어 vermicular의 형태로 존재하게 된다¹³⁾. 질소함량이 더 증가하게 되면 초정 응고양식은 초정 페라이트에서 초정 오스테나이트로 변하게 되며 mode AF 응고가 일어나는 경우에는 1-2% 미만의 공정 페라이트가 초정 오스테나이트 수지상 사이에 존재하게 된다. 괴상 또는 acicular 페라이트가 단거리 확산 또는 massive transformation에 의해 변태하는데 비해 vermicular 페라이트, 공정 페라이트는 장거리 확산에 의해 생성되는 상이다.

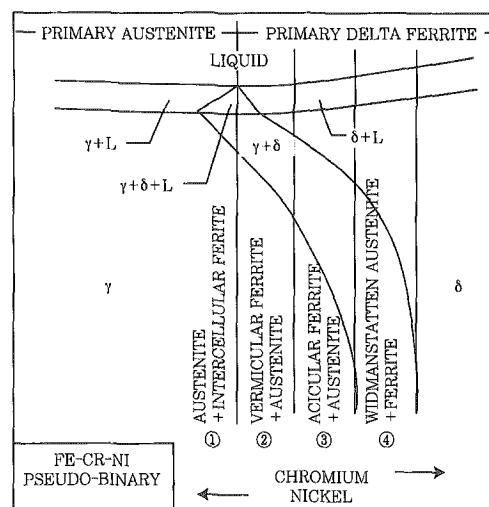


Fig. 16 Schematic pseudo-binary diagram illustrating the effect of composition on austenite-ferrite morphology in austenitic stainless steel welds

4.3 응고균열 감수성

Fig. 10, 11에 나타낸 고온균열시험 결과를 용접부 응고양식 및 조직분포와 연결하여 고려해 보면 용접부 조직이 이상 조직을 나타내는 경우 즉, 초정 페라이트로 응고한 경우에는 질소함량의 증가에 따른 균열 감수성의 증가가 완만하였으나 초정 응고양식이 오스테나이트로 바뀌게 되면 균열 감수성이 급격히 증가하였는데 초정 오스테나이트로 응고하더라도 용접부에 소량의 공정 페라이트가 존재하게 되면 즉, mode AF로 응고되는 경우에는 질소함량이 증가하더라도 균열 감수성 증가의 정도는 작게 나타났다. 질소함량 측면에서 재정리해 보면 초정 페라이트로 응고하는(mode F 또는 FA) 질소함량 0.10 wt.%까지는 질소함량 증가에 따른 균열 감수성 증가가 완만하였고 초정 오스테나이트로 응고하지만 소량의 공정 페라이트가 존재하는 질소함량 0.16 wt.% 정도까지도 균열 감수성의 증가 정도는 크지 않았으나 초정 오스테나이트로 단상 응고되는 질소함량 0.20 wt.% 이상에서는 균열 감수성이 급격히 증가하였다. 상온 조직측면에서는 용접부가 이상 조직을 나타내는 경우(공정 페라이트가 함유되어 있는 경우도 포함)에는 균열 감수성이 낮았고 초정 오스테나이트 단상 응고에 의한 완전 오스테나이트 조직인 경우에는 균열 감수성이 급격히 높아졌다. 용접부가 오스테나이트 단상으로 응고하는 경우, 균열 감수성이 급격히 증가하는 원인으로서는 고온에서 오스테나이트와 페라이트의 P, S와 같은 불순물 원소 용해도의 차이, 두 가지 상의 고온성질차, 젖음성(wettability) 차이 등 많은 가설들이 제시되어 있으나 가장 타당성이 있는 설명은 다음과 같다. 응고균열은 응고의 최종 단계에서 불순물 원소의 편석이 일어나 응고온도가 낮아진 입계에서 얇은 액상의 막이 형성되어 일어난다. 이 때, 초정 페라이트로 응고하는 경우와 초정 오스테나이트로 응고하는 경우에 균열 감수성에 큰 차이를 보이는 것은 서로 다른 상의 계면이 같은 상의 계면보다 쉽게 젖지 않는다는 점, 오스테나이트와 페라이트가 공존하는 이상조직의 경우 오스테나이트 단상조직보다 입자가 미세해 입계면적이 크다는 점, 균열의 잠재적 경로가 이상조직인 경우 단상조직보다 더 꼬불꼬불하다는 점을 들 수 있다.

Fig. 17은 질소함량이 각각 0.15, 0.22 wt.%인 N24, N25강 Varestraint 시험편에서 발생한 응고균열을 관찰한 사진으로서 전술한 바와 같이 N24강 용접부에는 상당량의 공정페라이트가 존재하고 있으며 N25강 용접부는 오스테나이트 단상으로 응고한 완전

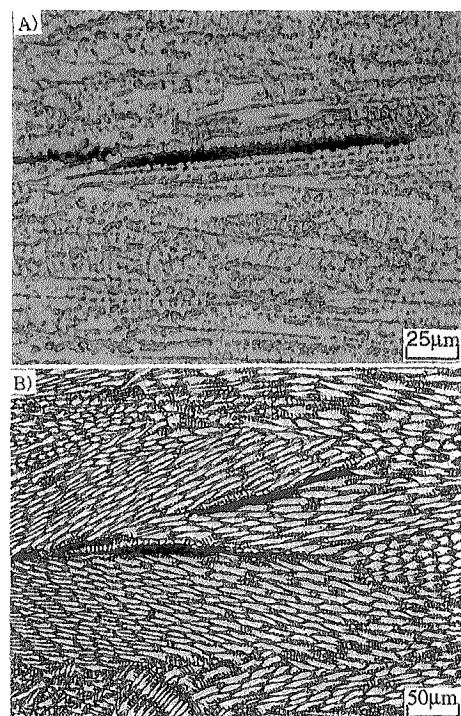


Fig. 17 Solidification cracks observed in alloy N24 and N25 GTA welds

오스테나이트 조직을 나타내고 있음을 알 수 있다. 응고 균열은 용접부의 조직에 관계없이 가장 늦게 응고하는 응고결정립계 또는 아결정립계를 따라 발생, 전파하였다. N25강 용접부에서는 서로 다른 결정 방위를 가진 셀 또는 셀형 수지상 군들의 경계를 따라 균열이 전파하고 있어 응고균열의 발생 및 전파가 응고결정립계를 따르고 있음을 쉽게 확인할 수 있었으며 오스테나이트 기지에 공정 페라이트가 혼재해 있는 N24강 용접부에서도 균열 감수성은 훨씬 낮았지만 균열의 전파는 응고결정립계를 따르고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 고질소강의 Varestraint 시험편에서는 Fig. 18에 나타낸 HAZ 액화균열도 관찰되었다. HAZ 액화균열은 사진에서도 알 수 있듯이 용융선(fusion line)을 가로질러 용접부와 HAZ에 걸쳐서 존재하며 HAZ 쪽으로 2~3개 입자 직경 정도만을 전파하는 미세한 입계 균열이다. HAZ 액화균열의 기구로서는 침투기구(penetration mechanism)와 입계 스위핑(sweeping), 파이프라인 확산(pipe line diffusion) 등이 제안되어 있다. 본 연구에서 이용한 소재들은 NbC, TiC 등의 안정된 탄화물을 다량 함유하는 성분계가 아니기 때문에 전술한 기구들중에서 입계 스위핑 또는 파이프라인 확산에 의해서 균열이 발생하는 것으로 생각된다. Varestraint 시험으로도 HAZ 액화균열 감수성의 평가가 가능하나 균열 자체가 매우 작고 균

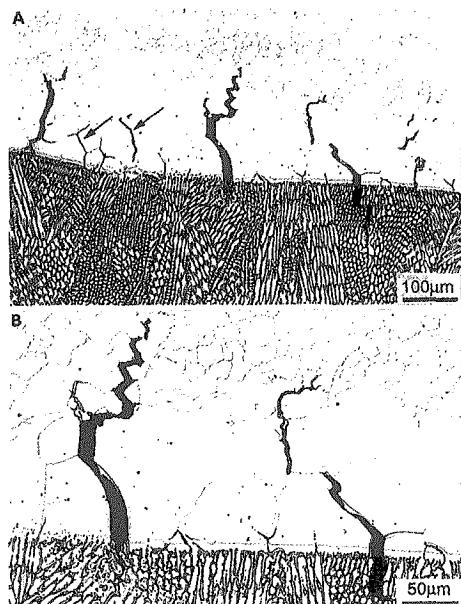


Fig. 18 HAZ liquation cracks observed in alloy N25 GTA weld.

열 감수성 측정시 상당한 오차를 함유할 위험이 있기 때문에 본 연구에서는 HAZ 액화균열 감수성을 평가하지 않았으나 HAZ 액화균열은 주로 고질소강, 높은 변형량의 조건에서 발생하였다.

4. 결 론

304강 성분계에 질소함량을 변화시켜 용접성에 미치는 질소함량의 영향을 조사한 결과 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) 질소함량이 증가함에 따라 용접부의 초정 응고양식은 초정 페라이트에서 초정 오스테나이트로 변하였다. 질소함량 0.10 wt.% 이하에서는 초정 페라이트로 응고하였으며 질소함량 0.15 wt.% 부근에서는 초정 오스테나이트+페라이트(mode AF)로, 질소함량이 0.20 wt.% 이상에서는 초정 오스테나이트 단상으로 응고하였다.
- 2) 용접부 응고mode는 모재 및 용접재료의 화학조성 즉, Cr_{eq} , Ni_{eq} 에 의해 결정되는데 304강 성분계의 경우, Ni_{eq} 에 미치는 질소의 영향은 최소한 Hammar & Svensson식의 질소계수 14.2 보다는 큰 것으로 판단되었다.
- 3) 용접부 조직 측면에서는 질소함량이 증가함에 따라 잔류 페라이트의 함량이 감소하였으며 페라이트의 형상도 괴상, 침상(acicular), lathy, vermicular, eutectic 페라이트로 바뀌었다. 또한 고질소강 HAZ에서는 입자 조대화 현상이 관찰되었는데 이 같은 입

자 조대화 현상은 질소함량 약 0.07 wt.% 이상에서 일어났다.

4) 질소 함유량이 증가함에 따라 응고균열 감수성이 증가하였는데 질소함량 0.20 wt.% 이하에서는 균열 감수성이 완만히 증가하였으나 0.20 wt.% 이상에서는 급격히 증가하였다. 용접부의 응고양식 및 조직 측면에서는 초정 페라이트 및 초정 오스테나이트+페라이트로 응고되어 이상 조직을 나타내는 경우에는 균열 감수성이 미치는 질소의 영향이 작았으나 초정 오스테나이트 단상으로 응고하는 질소함량 0.20 wt.% 이상에서는 균열 감수성이 급격히 증가하였다. 따라서 STS 304 성분계에 질소를 첨가하는 경우에는 용접성 확보를 위해서 질소함량을 0.20%이하로 제어하는 것이 바람직하다.

참 고 문 헌

1. F. Adcock: The Effect of Nitrogen on Chromium and some Iron-Chromium Alloys. *J. Iron Steel Inst.*, 114(1926), pp. 119-126
2. R.P. Reed: Nitrogen in Austenitic Stainless Steels. *JOM*, 3(1989), pp. 16-21
3. W.A. Baeslack, III, W.F. Savage and D.J. Duquette: Effect of Nitrogen on the Microstructure and Stress Corrosion Cracking of Stainless Steel Weld Metals. *Weld. Res. Supplement*, 3(1979), pp. 83s-90s
4. N. Suutala: Effect of Manganese and Nitrogen on the Solidification Mode in Austenitic Stainless Steel Welds. *Metall. Trans.*, vol. 13A, 12(1982), pp. 2121-2130
5. F. Matsuda, H. Nakagawa, S. Katayama and Y. Arata: Solidification Crack Susceptibility in Weld Metals of Fully Austenitic Stainless Steels. *Trans. JWRI*, vol. 12, (1), pp. 89-95
6. R.K. Okagawa, R.D. Dixon and D.L. Olson: The Influence of Nitrogen from Welding on Stainless Steel Weld Metal Microstructures. *Weld. Res. Supplement*, 8(1983), pp. 204s-209s
7. T. Ogawa and E. Tsunetomi: Hot Cracking Susceptibility of Austenitic Stainless Steels. *Weld. J.*, (3)1982, pp. 82s-93s
8. T. Ogawa, K. Suzuki and T. Zaizen: The Weldability of Nitrogen-Containing Austenitic Stainless Steels. *Weld. J.*, 63, (7)1984, pp. 213s-223s
9. F. Matsuda, H. Nakagawa, S. Katayama and Y. Arata: Solidification Crack Susceptibility in Weld Metals of Fully Austenitic Stainless Steels. *Trans. JWRI*, vol. 11, (2), pp. 79-85
10. J. Honeycome and T.G. Gooch: Solidification Cracking of High Speed TIG and Laser Welds in Austenitic Stainless Steel Sheets. *Metal Construction*,

- (11)(1986), pp. 703R-710R
11. C.H. Lee: "Weldability and Microstructural Analysis of Nuclear Grade Austenitic Stainless Steels", Ph. D. Thesis, University of Tennessee(1988)
12. O. Hammar and U. Svensson: Solidification and Castings of Metals, TMS, London(1979), pp. 401-410
13. 이종섭, 김숙환: 오스테나이트계 스테인리스강 용접부의 금속학적 현상에 관한 연구(I) - 시판 오스테나이트계 스테인리스강의 용접성, 대한용접학회지, 제 16권, (3), pp. 239-248
14. J.C. Lippold and W.F. Savage: Solidification of Austenitic Stainless Steel Weldments: Part 2-The Effect of Alloy Composition on Ferrite Morphology, Weld. J., 61, (12)1982, pp. 388s-396s
15. W.A. Baeslack: private communication
16. N. Suutala and T. Takalo: The Relationship between Solidification and Microstructure in Austenitic and Austenitic-Ferritic Stainless Steel Welds, Metall. Trans., vol. 10A, (4)1979, pp. 512-514
17. N. Suutala: Effect of Manganese and Nitrogen on the Solidification Mode in Austenitic Stainless Steel Welds, Metall. Trans., vol. 13A, (12)1982, pp. 2121-2130
18. J.C. Lippold: Solidification Behavior and Cracking Susceptibility of Pulsed Laser Welds in Austenitic Stainless Steels: Weld. J., 73, (6)1994, pp. 129s-139s
19. S.A. David, J. M. Vitek and T. L. Hebble: Effect of Rapid Solidification on Stainless Steel Weld Metal Microstructures and Its Implications on the Schaeffler Diagram: Weld. J., 66, (10)1987, pp. 289s-300s