용접부의 수소 취성 저감을 위한 용접 플럭스 개발

정 성 훈^{*,†} · 손 일^{**} · 정 홍 철^{*}

^{*}포스코 철강솔루션연구소 접합연구그룹

^{**}연세대학교 신소재 공학과

Development of Welding Flux to Reduce Hydrogen Embrittlement in Weld Zone

Sunghoon Chung^{*,†}, Il Sohn^{**}, and Hong-Chul Jeong^{*}

^{*}Welding & Joining Research Group, Steel Solution Research Lab., POSCO, Pohang, 37859, Korea

^{**}Department of Materials Science and Engineering., Yonsei university, Seoul, 03722, Korea

[†]Corresponding author : tonychung@posco.com

(Received January 25, 2019 ; Revised February 7, 2019 ; Accepted February 14, 2019)

Abstract

The effects of NaF and basicity (CaO/SiO₂) of the welding flux system were investigated to decrease the diffusible hydrogen from weld zone. The flux composition varied the domination of hydrogen dissolution mechanism. At lower basicity less than 0.6, the incorporated hydroxyl mechanism is dominant in the flux system, in which SiO₂-based complex structural units were pronounced. At lower basicity larger than 1.0, the free hydroxyl mechanism was pronounced due to the strong network-modifier. A combination of Fourier transformed infrared (FTIR) and Raman was used to determine the structural behavior with respect to NaF additions and basicity. High NaF contents and basicity values depolymerized the complex structural units of the molten flux by supplying greater amounts of network-modifying free oxygen and fluorine anions to the flux system. Additionally, the flux with high basicity and NaF addition was significantly effective in decreasing the diffusible hydrogen in the weld metal of the SAW

Key Words : Welding flux, Hydrogen solubility, Structural analysis, Diffusible hydrogen, Hydrogen embrittlement

1. 서 론

최근 산업의 발전으로 인해 고 기능성 및 고강도강을 요구하는 업체들이 늘어나고 있다. 안전 규제 및 연비 효율을 높이기 위해 차체 경량화와 인장 강도 1GPa 이상 급 초고강도강에 대한 개발이 활발한 상태이다. 고 기능성 철강 제품의 생산에 따라 용접 기술 및 용접 재료가 개발 되어야 하지만 용접 재료 및 플럭스에 대한 연구는 미비한 상태이다. 이러한 경향에 따라 고 기능성을 가진 고강도강 및 여러 철강 제품들이 개발되고 있다. 개발된 철강 제품들의 용접부에서 저온 균열에 의한 취성이 이슈가 되고 있다. 수소 취성이 발생되기 위해 확산성 수소, 인장 잔류응력과 민감한 미세조직

이렇게 3가지 인자에 의해 작용된다고 보고되고 있다.¹⁾ 하지만 저온 균열의 발생은 용접부에 집중된 확산성 수소가 가장 높은 원인으로 알려지고 있다. 고강도강의 용접부 일수록 미량의 확산성 수소가 수소지연파괴를 야기시킨다는 연구가 많이 진행 되어 왔다²⁾. 확산성 수소는 대부분 수분의 형태로 대기 및 윤활제에 흡수 되어있다.

흡수된 수분은 용접부에 수소지연파괴 영향을 끼치고 있으며 이를 최소화 하기 위해 산업 현장에서는 저수소계 용접 재료를 개발하여 실제 사용하고 있다. 또한 확산성 수소를 저감 시키기 위하여 용접 전 예열 및 층간 온도를 제어하여 용접 재료를 엄격히 관리하고 있다. 하지만 산업 현장에서 대기중의 수분이 용접 재료에 흡수되는 것을 제어하긴 힘든 실정이다. 용접 재료로 사용되는 용접 플럭스는 슬래그를 형성시켜 용접부를 외

Fig. 1 Schematic of hydrogen source in the welding process

부 환경으로부터 보호하는 역할을 한다. 예로는 FCAW 재료에서는 코어 내부에 충전 시켜 사용하며 SAW에서는 용접 플럭스로 용접부를 덮은 상태에서 아크를 발생시켜 용접을 진행한다. 이때 플럭스는 아크에 의해 용융되어 산화물을 형성하는데 이 것을 슬래그라 하며 이는 대기 및 윤활제의 수분과 반응하여 수산화기를 생성한다. Fukushima³⁾에 따르면 용융 플럭스 내에서 수소의 용해는 염기도(CaO/SiO_2)에 따라 두 가지 거동을 가지며 그 반응은 식 (1), (2)에 나타내었다.

플럭스의 염기도가 낮은 경우, 수분과 silicate 망상 구조의 가교 산소 이온(O^0)이 반응하여 incorporated hydroxyl을 형성한다. 반대로 염기도가 높은 경우, 수분과 자유 산소 이온(O^{2-})이 반응하여 free hydroxyl을 형성한다. 연구자들³⁾에 따르면 수소의 용해도는 온도와 플럭스 조성의 열역학적 관계가 수반된다고 연구된 바가 있다. 이에 대한 구조적 컨셉 개략도⁴⁾를 Fig. 2에 나타내었다.

구조의 해리와 중합작용을 시각화 하였다. 염기성 산화물은 구조를 해리하여 silicate 망상 구조를 단순화시키며 이에 반대로 산성 산화물은 구조를 중합시켜 복잡한 구조를 구성하는 역할을 합니다. 산업에서 사용되는 플럭스는 수소 유입을 최소화 하기 위해 수소가 낮은 형태로 조성이 구성 되었으나 본 연구는 용접 플럭스의 수소 용해도가 높은 조성을 사용하여 용접부의 확산성 수소를 최소화 하는 방향을 제시하고자 한다.

2. 실험 방법

플럭스 샘플들은 시약급의 CaO , SiO_2 , Al_2O_3 와 NaF

Fig. 2 Schematic of structural concept

를 사용하였다. 각기 염기도 비율에 맞추어 20g의 혼합된 플럭스 샘플을 제작하였다. 준비된 샘플은 백금 도가니에 투입하여 Ar 가스(99.9999%) 분위기의 박스로 내에서 5시간 동안 1550℃에 pre-melting을 실시하였다. Pre-melting 후 액화 질소에서 빠르게 quenching을 실시하였다. Quenching 된 샘플들은 건조시켜 100μm이하로 분쇄하여 X-ray fluorescence (XRF S4 Explorer; Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany)를 이용하여 실험 전 후의 플럭스 화학 조성 분석을 진행하였다. 그 결과는 Table 1에 기입하였다.

플럭스의 수소용해도 측정 실험을 위해 수직 관상로 내에 Ar 가스의 유량을 200sccm로 제어하였고 humidifying vessel를 통해 수증기 분압 0.2atm을 Ar 가스와 혼합시켜 분위기를 제어했다. Fig. 3은 수직 관상로 내에서 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-15\text{Al}_2\text{O}_3-2.2\text{NaF}$ 플럭스에 대한 수증기와 반응시간에 따른 수소용해도 거동을 나타내었다.

위 결과를 통해 수소용해도의 반응시간은 최소 5시간 이상이 되어야 수소 용해도의 평형상태를 유지 하는 것으로 확인하였다. 이에 따라 수직 관상로 내에 플럭스 샘플을 투입한 뒤 1550℃에서 5시간 평형시간을 유지

Table 1 Pre- and post-experimental composition of the welding flux analyzed by XRF

No.	Pre-experimental composition (mass%)			Post-experimental composition (mass%)			H (mass ppm)	
	NaF	CaO	SiO ₂	NaF	CaO	SiO ₂	AVG	STDEV
CSF01	3	36.38	60.62	1.9	38.52	59.50	67.88	3.04
CSF02	6	35.25	58.75	4.0	37.50	58.41	62.73	0.95
CSF03	9	34.13	56.87	5.9	37.01	57.14	61.8	0.94
CSF04	9	40.45	50.55	5.5	43.62	50.88	62.02	1.19
CSF05	9	45.50	45.50	5.0	49.18	45.80	63.3	0.83
CSF06	9	49.64	41.36	4.3	53.69	41.98	65.55	0.97
CSF07	9	53.09	37.91	4.3	57.26	38.45	67.68	1.81

Fig. 3 Effect of reaction time on the hydrogen contents of welding flux system⁵⁾

하고 액화 질소 quenching을 실시하였다. 이때 제조된 비정질 샘플은 수소 및 구조 분석에 사용하였다. 수소 분석은 RH-600 (LECO, MI, USA)을 사용하였으며 구조 분석은 FTIR (Spectra100; Perkin-Elmer, Shelton CT, USA)과 Raman(PD-RSM300; Photon

Design, Japan)을 사용하였다. 수소 분석을 통해 수소 용해도가 높은 샘플을 기준으로 SAW(submerged arc welding)용접 플럭스로 제작하여 실험을 실시하였다. Table 2는 SAW용접에 사용된 용접 와이어, 플럭스와 모재의 조성을 나타내었다. 본 연구에서는 높은 염기도와 NaF를 함유하는 플럭스가 구조의 해리 작용을 통해 수소용해도를 높이는 영향을 나타낸다는 사실을 도출하였기에 이를 활용하여 용접부의 확산성 수소 거동을 분석하였다. 하지만 시약이 아닌 광석 형태로 샘플을 제조 하여 추가적인 산화물들이 일부 첨가 되었으나 영향은 미미하였다. 용접 전 용접 와이어 및 모재는 200℃에서 24시간 예열하여 사용하였고 플럭스는 300℃에서 24시간 박스로 내에서 건조 시킨 뒤 수분을 제거하여 사용하였다. SAW용접 속도는 50 cm/min, 시간은 25-27초로 진행 하였으며 quenching 시간은 19-22초 내로 진행 하였다. Quenching된 샘플은 액화질소 탱크에 저장되어 수소분석 전까지 보존시켰다. 확산성 수소 함량은 크로마토그래피(GC7000, Yanako, Japan)를 사용하여 측정을 실시하였다. 확산성 수소 분석은 표준분

Table 2 Pre and post composition of the designed welding flux system, base metal (ASTM A36) and SAW wire. (KD-50)

Unit : mass %	Pre-Experimental composition								
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaF ₂	NaF		
Original	28.0	28.0	20	4	20	-	-		
SF01	28	22	20	4	20	-	6		
Unit : mass %	Post-experimental composition								
	Cao	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaF ₂	NaF
Original	27.28	25.78	19.49	4.89	21.19	0.35	1.02	-	-
SF01	27.95	20.08	20.19	4.29	20.73	0.24	0.99	-	5.53
Unit : mass %	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
ASTM A36	0.177	0.461	0.419	0.012	0.001	0.008	0.014	0.001	0.011
KD-50	0.126	0.028	1.996	0.011	0.005	0.014	0.042	0.004	0.07

Fig. 4(a) Hydrogen contents in the welding flux as a function of NaF at basicity between 0.65 and 1.06

Fig. 4(b) Hydrogen contents in the welding flux as a function of NaF at basicity between 1.28 and 1.48

석법(AWS A4.3-93)에 따라 진행 되었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 플럭스 조성에 따른 수소용해도 영향

연구자들³⁻⁵⁾에 따르면 CaO와 같은 염기성 산화물, CaF₂와 NaF 같은 불화물은 플럭스 조성의 구조 단순화를 일으키는 silicate망상 구조 해리 역할을 한다고 알려져 있다. 실제 공정에서는 흡습성이 상당히 낮은 CaF₂를 많이 사용했으나 본 연구에서는 플럭스 내의 수소용해도를 높이는 것을 목적이므로 NaF를 활용하여 실험을 진행하였다. Fig 4(a), (b)⁵⁾는 현재 연구되어 온 NaF를 함유한 CaO/SiO₂계 및 CaO/Al₂O₃계 용접 플럭스의 수소용해도를 나타내었다. NaF 함량이 높아짐에 따라 용접 플럭스는 다른 거동을 보인다. CaO-SiO₂-NaF계 에서는 염기도 1.0보다 높아짐에 따라 수

소 용해도가 높아지며 NaF의 함량에 따라서도 용해도가 높아지는 경향을 보인다. 염기도가 높아짐에 따라 자유 산소 이온이 상당량 증가하여 이는 free hydroxyl을 생성하여 수소용해도가 증대 되었다고 예상한다. 이에 반하여 염기도가 1.0이하인 경우 수소 용해도가 NaF의 함량이 높아질수록 복잡한 구조를 이루고 있는 silicate망상 구조가 점차 해리되는 효과로 인해 수소용해도가 감소하는 영향을 볼 수 있다⁶⁾. CaO-Al₂O₃계는 Al₂O₃의 charge compensation효과로 인해 염기성이 높아질수록 산성 산화물로서의 역할을 하므로 NaF가 증가하여도 수소용해도는 감소하는 효과를 나타낸다. 높은 수소 용해도를 도출 하기 위해서는 NaF의 함량을 높이며 CaO/SiO₂계의 플럭스를 활용하는 것이 효과적일 것으로 예상 된다.

3.2 플럭스 조성에 따른 구조 분석

플럭스 조성은 용융 플럭스에서의 수소 용해도를 크게 변화시킬 수 있으며 플럭스를 포함하는 구조에도 큰 영향을 미칠 수 있으므로 구조 분석이 수반되어야 한다. 플럭스 내에서 O²⁻와 O⁰의 량에 따라 수소용해도의 거동이 정해질 수 있다. NBO/Si (Non bridged oxygen per Silicon)⁷⁾으로 산소 이온의 량에 따른 silicate 구조의 비를 통해 구조 분석을 실시하였으며 본 연구에서는 이를 분석하기 위해 FTIR과 Raman을 사용하였다. 우선적으로 NaF의 영향에 대해 분석을 진행하였다. Fig. 5는 FTIR을 이용하여 염기도 0.65에서 NaF의 함량에 따른 구조 변화를 나타내었다. 염기도 0.65의 플럭스에서 NaF함량이 증가할수록 SiO₄-tetrahedral stretching구간이 점차 넓어지며 단순화된 silicate 구조인 NBO/Si=4가 점차 증가하는 것을 확인하였다. 이는 NaF가 복잡한 silicate구조를 해리하여 단순한

Fig. 5 Structural behavior measured by FTIR for various mass % of NaF and basicity in CaO-SiO₂ flux system

Table 3 Polymerization ratio according to NaF content at a basicity of 0.65

Mass% of NaF (CaO/SiO ₂ =0.65)	NBO/Si=1
	NBO/Si=2
1.9	0.87
4.0	0.81
5.9	0.80

Fig. 6 Structural behavior measured by Raman as a function of NaF at a fixed basicity 0.65

silicate 구조를 증가시키는 역할을 한다는 사실을 알 수 있다⁸⁾. 또한 복잡한 구조를 가지는 NBO/Si=1과 단순화된 구조 NBO/Si=2의 비인 중합비를 통해 구조 해리와 중합됨의 기준을 정의할 수 있는 정성적 지표로 사용이 가능하다. NaF의 함량에 따른 중합비는 Table 3에 나타나 있으며 점차 감소하는 경향을 보이며 이는 silicate 구조가 해리되어 단순화 하고 있다는 사실을 확인할 수 있다.

Fig. 6은 Raman을 통한 염기도 0.65에서의 NaF 함량에 따른 구조 분석 결과를 나타내었다. 결과에 따르면 FTIR의 결과와 비슷한 경향을 나타내었고 구조가 해리되어 단순화된 silicate 구조(NBO/Si=2,4)가 증가하는 것과 더불어 산성 산화물로 인해 생성된 중합 구조인 Si-OH bending이 감소하는 경향도 확인하였다.

두번째로 고정된 NaF의 함량에서 염기도에 따른 영향을 분석하였다. Fig. 7은 FTIR를 이용하여 고정된 NaF에서 염기도 변화에 따른 구조 분석 결과이다. NaF의 영향과 비슷한 양상을 나타내며 SiO₄-tetrahedral stretching의 구간이 넓어지는 사실을 확인할 수 있으며 단순 구조인 NBO/Si=4의 함량이 점차 증가하는 추세를 확인할 수 있다. 이는 염기성 산화물인 CaO가 자유산소 이온을 공급함으로써 free hydroxyl을 증대시키는 역할을 한다고 보고되어 왔다. Free hydroxyl이 증대되면 silicate 구조 해리 작용에 의해 구조 단순화가 진

Fig. 7 Structural behavior measured by FTIR of CaO-SiO₂-1.4-1.9 mass % NaF flux system with various basicity

Fig. 8 Structural behavior measured by Raman spectra as a function of basicity at fixed NaF contents

행되고 수소의 용해도를 높이는 작용을 하게 된다.

Fig. 8은 염기도의 변화에 따른 Raman 구조 분석 결과를 나타내었다. 중합 구조를 가진 NBO/Si=1,3은 감소하는 경향을 보이며 NBO/Si=2,4는 급격히 증가하는 경향을 보여준다. 염기도의 증가 또한 NaF의 증가와 같이 silicate 구조를 해리하는 역할을 하며 이는 플럭스 내부의 수소 용해도를 증가시킬 수 있는 요인으로 작용 한다는 사실 또한 도출하였다.

3.3 SAW 플럭스 적용 결과 분석

실험으로 도출된 최적의 용접 플럭스 조성을 토대로 SAW 플럭스를 설계하여 SAW용접 실험이 수행되었다. Fig. 9에는 다양한 용접 플럭스에 따른 샘플의 단면이 나타나 있다. Original 플럭스는 불소가 없는 조성이며 SF01은 NaF가 함유된 플럭스로 설계되었다. NaF가 함유된 플럭스는 Original 플럭스 보다 높은 수소 용해도를 갖는 것으로 알려져 있으며 이를 활용하

Fig. 9 Samples after SAW welding according to various welding fluxes

Fig. 10 Diffusible hydrogen contents for various flux systems in the weld metal

여 2종류의 설계된 플럭스를 통해 용접부의 확산성 수소 흡수능을 비교하였다. Fig. 10은 다양한 플럭스 조성에 따른 용접부에서의 확산성 수소량을 나타내고 있다. 불소가 없는 Original 플럭스는 용접 금속 내부에 2.58 ml/g을 나타내는데 반면 불소가 첨가된 플럭스는 낮은 확산성 수소량을 나타낸다. NaF를 함유하는 플럭스는 용접시 용접부 내의 확산성 수소를 감소 시키는데 더 효과적이라는 것을 알 수 있다. 그러나 이 연구에서는 분위기 제어를 산업과 유사하게 통제하지 않았기 때문에 수소 함량이 산업에서 생산되는 다른 용접 재료 제품보다 높음을 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 용접부의 수소 취성 저감을 위한 최적의 용접 플럭스 개발을 수행하였다. 본 연구를 통해, NaF와 염기도가 증가함에 따라 silicate구조가 해리되

었으며, 높은 수소 용해도를 가진다는 사실을 확인하였다. 플럭스의 조성에 따라 수소 용해도의 거동이 변하였으며 이를 활용하여 실제 용접에 적용시켰다. NaF를 함유한 염기성 플럭스는 수소용해도가 높으므로 용접부 내의 확산성 수소를 흡수하여 수소량을 저감 시킬 것으로 예상하여 SAW 용접 플럭스로 설계하여 적용해본 결과 확산성 수소를 최소화되는 효과를 확인하였다. 하지만 확산성 수소를 저감하는 플럭스 개발에 집중하였기에 용접성과 슬래그 박리성에 대해서는 부족한 부분이 있다. 이 연구는 향후 점성, 열전도도 및 전기 전도도 특성을 심층 분석하여 용접성 좋으며 확산성 수소를 저감 할 수 있는 용접 재료를 개발하는데 필요한 기반을 구축하였다.

ORCID: Sunghoon Chung: <http://orcid.org/0000-0002-1458-3070>

ORCID: Il Sohn: <http://orcid.org/0000-0002-8571-9182>

ORCID: Hong-Chul Jeong: <http://orcid.org/0000-0002-2051-9438>

References

1. H. J. Kang, N.H Kang, S. J. Park and W. S. Chang, Evaluation of Hydrogen Delayed Fracture for High Strength Steels and Weldments, *Journal of KWJS*, 29(6) (2011), 653-659
<https://doi.org/10.5781/KWJS.2011.29.6.653>
2. C.S. Chai, T.W. Eagar: *Welding Research Supplement*, 61(7), (1982), 229-232
3. T. Fukushima, Y. Iguchi, S. Banya and T. Fuwa: The Solubility of Water in Liquid Silicate, *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 6 (1966), 19-26
4. J.W. Tomlinson: A note on the solubility of water in a molten sodium silicate, *Journal of the Society of Glass Technology*, 40 (1956), 25-31
5. S. H. Chung, Effect of Flux Composition on Hydrogen Solubility in Molten Fluxes, *Doctoral thesis*, Yonsei university, (2018), 1-189
6. S. Ueda, H. Koyo, T. Ikeda, Y. Kariya and M. Maeda: Infrared Emission Spectra of $\text{CaF}_2\text{-CaO-SiO}_2$ Melt, *ISIJ Int*, 40 (2000), 739-743
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.40.739>
7. B. O. Mysen, D. Virgo, and F. A. Seifert: Rev. The structure of silicate melts: Implications for chemical and physical properties of natural magma, *Geophys. Space Phys*, 20 (1982), 353
<https://doi.org/10.1029/RG020i003p00353>
8. S.H. Chung, J-Y Park, S-J Park, W-S Chang and Il Sohn: Effect of NaF and CaO/SiO_2 on the Hydrogen Dissolution in the $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ Based Flux System, *ISIJ Int*, 53 (2013), 27-33
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.53.27>