

〈研究論文〉

용융아연도금강판의 합금층형성에 관한 연구*

신현식 · 장현구

성균관대학교 공과대학 금속공학과

A Study of the Alloy Layer Formation in Hot Dip Galvanizing

H. S. Shin and H. K. Chang

Dep't of Metallurgical Eng., College of Eng.,

Sung Kyun Kwan Univ.

ABSTRACT

The effects of aluminum on the growth process of alloy layers have been studied at various dipping time and temperatures. High aluminum contents of 2%, 5% and 8% were added into the molten zinc baths.

In pure zinc baths, the thickness of alloy layer was increased with increasing dipping time and temperature in the range of 430°-510°C and 530°-550°C but decreased with temperature in the range of 510°-530°C. The thickness of alloy layers were decreased with increasing aluminum contents in aluminum-zinc baths. The alloy layers initially formed in local sites of steel surface resulted in uneven interface and the rate of compound formation enhanced with increasing temperature. The microstructures of alloy layers were dispersed compounds due to the dissolution of the steel substrates with increasing aluminum contents and dipping time.

1. 서 론

용융아연도금은 강의 내식성을 향상시키는데 경제적이고 유효한 방법이기 때문에 널리 행하여지고 있다. 최근에는 Ti, Mn 등을 사용하여 자동차용 고강도 용융아연도금강판의 개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며,¹⁾ 또한 도금층내의 기공을 제거시키고 도금층의 밀착성, 가공성, 도장성등을 개선시키기 위하여 Galvannealing이 행하여지고 있

다.²⁾

용융아연도금에 있어서 합금층의 형성은 철-소금속과 용융아연의 원자 상호간에 확산에 의하여 이루어지며 합금층형성에 관한 구동력은 고상-액상계면에서 아연원자의 농도구배로써 Fick의 법칙에 따라 진행된다.³⁾ 이와같이 형성된 철-아연금속간 화합물로는 Γ 상(Fe_3Zn_{10}), Γ_1 상(Fe_2Zn_7), δ 상($FeZn_7$, $FeZn_{10}$), ξ 상($FeZn_{13}$)이 있으며 두껍게 성장하면 가공시 박리의 원인이 되고 성형성을 악화시키는 경향이 있다.⁴⁾ 공업적으로는 아연욕에 알루미늄을 0.1~0.3% 첨가하여 합금층의 성장을 억

* 본 논문은 한국부식학회 1986년도 추계 학술발표대회(11월 8일, 성균관대학교)에서 발표한 것임.

제하고 있으며 육종 알루미늄첨가에 의한 합금층의 성장억제기구는 EPMA (Electron Probe Microanalyzer) 분석과 X선회절분석에 의하여 여러 연구자들이 제안하였다.⁵⁾

이 연구에서는 철-아연원자 상호반응에 의하여 생성되는 합금층의 성장과정을 광범위한 온도범위에서 성장속도론적인 측면에서 조사하였으며 알루미늄 2%, 5%, 8%를 첨가하였을 때 생성되는 합금층의 형성과정을 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료 및 실험 장치

이 실험에서는 피도금시편으로 두께 0.35mm의 저탄소냉간압연강판을 사용하였으며 용탕의 제조를 위하여 99.9%의 고순도 전기아연과 99.85%의 알루미늄지금을 사용하였다. Table 1에 강판의 화학조성을 나타내었다.

Table 1. Chemical composition of Steel. (wt.%)

C	Si	Mn	P	S	Fe
0.048	trace	0.19	0.12	0.1	bal

실험장치로는 전기로 내부의 분위기를 진공으로 한 후 알곤가스를 불어넣어 알루미늄의 산화 손실과 dross의 생성을 방지할 수 있도록 한 Glove Box를 사용하였다.

2.2 강판의 전처리

강판과 용탕간의 계면확산반응이 쉽게 진행되도록 하기위하여는 표면이 깨끗해야만 되기때문에 강판의 전처리는 필수적으로 행하여지며 전처리가 불량하면 Peeling현상을 유발하게되므로 특히 유의하였다. Fig. 1에 이 실험에서 행한 전처리과정을 나타내었다.

탈지는 20% NaOH수용액을 만들어 처리한 후, 마무리탈지로서 전해탈지를 하였다. 산세도중 발생하는 수소는 페라이트기내로 확산해 들어가서 수소취성을 일으킬 수 있지만 저탄소강에서는 용

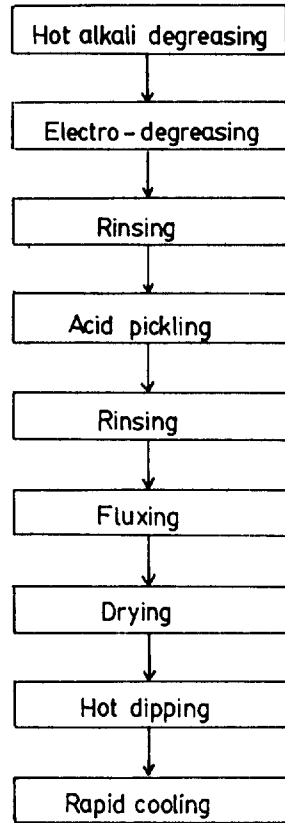


Fig. 1 Process of hot dip galvanizing.

탕온도가 높을 경우 활성인 수소가 빠져 나가서 그 염려는 없다. Flux처리는 전처리과정에서 가장 중요한 부분으로 강표면의 잔류산화물과 철염을 제거시키고 강판을 침지할 때 생기는 산화물을 제거하여 철기지와 도금층간의 초기반응을 감소시키게하는 작용을 한다. 이상과 같은 전처리과정에 의해서 강판과 용탕사이의 밀착성이 향상된다. Table 2에 이 실험에서 행한 전처리조건을 나타냈다.

시편의 크기는 가로 20mm×세로60mm×두께0.35mm의 강판을 사용하였으며 시편 holder를 만들어 침지하기 용이하게 하였다. 일정시간 침지가 끝난 시편은 물에서 급냉처리 하였으며 시편의 단면조각은 연마한 후 Amyl-nital 용액으로 에칭하여 관찰하였다.

Table 2 Experimental condition for hot dip galvanizing

Process	Conditions	Temp.(°C)	Time(min)
Degreasing	20 wt.% NaOH	60~70	10
Electro-degreasing	NaOH 75g/l, Na ₃ PO ₃ 10g/l, Na ₂ CO ₃ 14g/l NaCN 1g/l, 6V, 7~10 A/dm ²	80~90	20 sec
Pickling	12 wt.% HCl	25	20
Fluxing	ZnCl ₂ 20wt.%, NH ₄ Cl 10wt.%, H ₂ O 70wt.%	40~50	5
Drying	in oven	90~100	5
Dipping	Ar gas atmosphere	430~520	1~5

3. 실험결과 및 고찰

3.1 순아연욕중에서 도금한 강판의 단면조직 관찰

Photo. 1에는 욕온도 430°C에서 도금한 강판의 단면조직을 나타내었다. 이 사진에서는 철-아연반응에 있어서 초기에 형성된 ζ 상과 δ_1 상을 볼 수 있으며 침지시간이 길어짐에 따라 ζ 상, δ_1 상 모두 크게 성장하고 있음을 알 수 있다. 합금층은 대체적으로 균질한 조직을 나타내고 있으며 아연- ζ 상계면은 상당히 요철화 되어있다. 가공시에는 아연- ζ 상계면과 ζ 상- δ_1 상계면보다 δ_1 -철계면이 가장 취약하여 Peeling을 일으킬 가능성이 클 것으로 생각되며 실제로 시편가공시 계면에서 균열의 발생을 볼 수 있었다. 이와같은 이유는 δ_1 -철계면이 아연원자의 농도가 가장 낮으며 요철화되어 있지 않

고 선형적인 계면을 형성하기때문에 생각된다

Fig. 2와 3에는 합금층의 두께변화와 성장속도를 측정하여 나타내었다. 침지시간이 길어짐에 따라 합금층의 두께가 커짐을 알 수 있으며, 510°C에서 합금층은 가장 두껍게 성장하였고 530°C에서 가장 얇게 성장하였다.

또한 430°~510°C까지는 성장속도가 증가하고 있으나 510~530°C에서는 급격히 줄어들고 있다. 이와같은 온도구간에서는 합금층의 성장속도보다 용해속도가 크기때문으로 생각되며 이때에 용해되는 금속간화합물은 주로 ζ 상임이 EPMA분석을 통하여 확인되었다. 또한 530°C이상에서는 δ_1 상만 존재하게되며 욕온도가 증가함에 따라 성장하는 경향을 보이고 있다. Photo. 1(c)에서 합금층중의 철농도가 약 7%로 ζ 상(FeZn₁₃)이 존재함을 알 수 있으며 δ_1 상은 FeZn₁₀임을 추측할 수 있다.

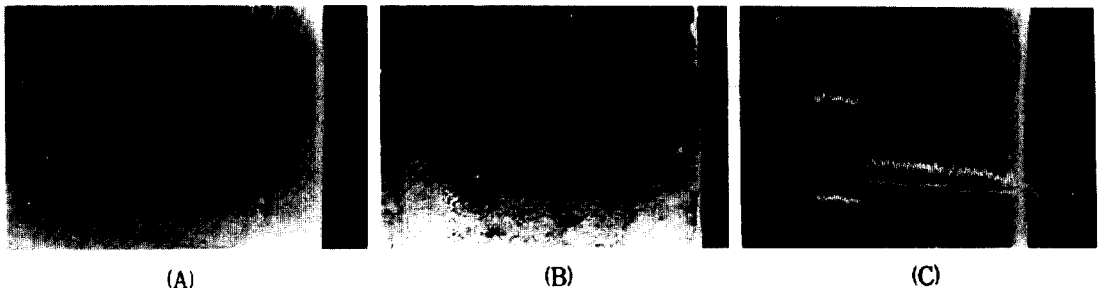


Photo 1 Cross sectional microstructure formed in pure Zn bath at 430°C. (Amy nital etch. X600)
A) 1 min. B) 3 min. C) 5 min.

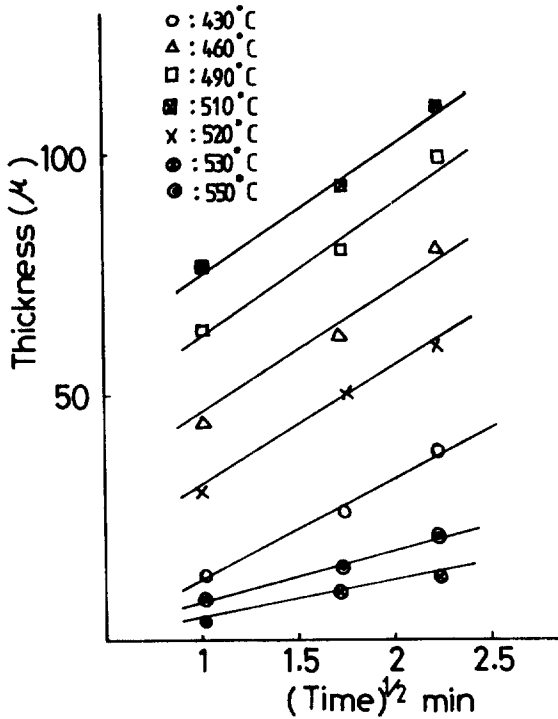


Fig. 2 Relation between thickness and dipping time of total alloy layer.

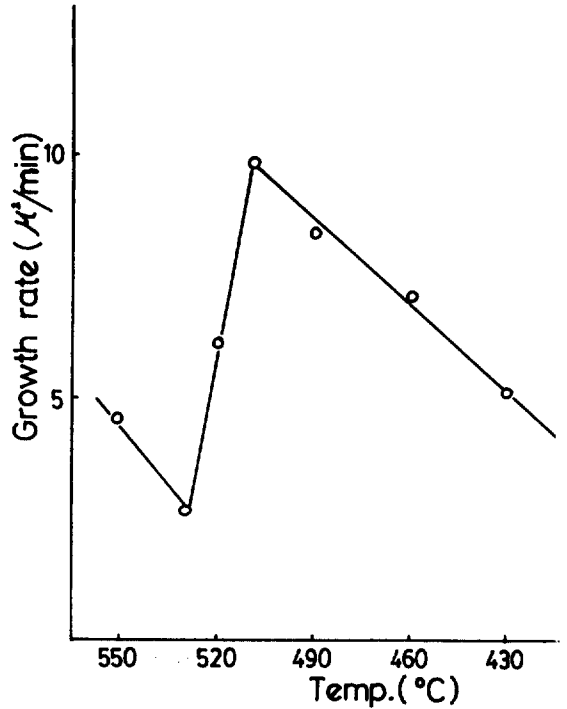


Fig. 3 Growth rate variation of total alloy layer formed in pure Zn bath at various temperatures. (dipping time; 1 min.)

Fig. 4와 5에는 욕온도 430°C에서 성장한 합금층의 두께와 성장속도를 측정하여 나타내었다. ζ 상은 δ_1 상보다 크게 성장하였으며 침지시간이 길어짐에 따라 그 차이는 더욱 커짐을 알 수 있다. 또한 ζ 상은 δ_1 상보다 성장속도가 빠르며 침지시간이 길어짐에 따라 성장속도는 감소함을 알 수 있다. 합금층의 두께, D와 침지시간, t와의 관계는 $D^2 = c \cdot t$ 로 나타낼 수 있는데 성장속도 Inc 값은 성장두께를 측정한 후 식에 대입하여 자연대수를 취한 값이다.

3.2 알루미늄-아연욕중에서 도금한 강판의 단면조직관찰

일반적으로 아연욕중에 알루미늄을 첨가함으로써 강판의 내식성, 도금표면의 광택, 도금층의 밀착성 등을 향상시킬 수 있는 것으로 보고되고 있다.⁷⁾ 현재 공업적으로 행하고 있는 용융아연도금에서는 소

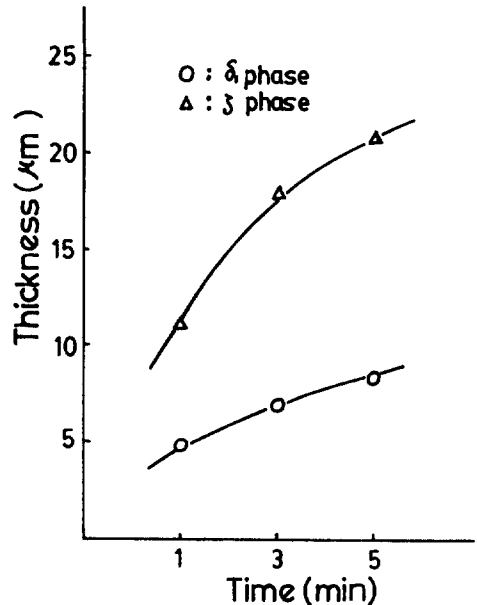


Fig. 4 Thickness variation of ζ and δ_1 phase formed in pure Zn bath. (Bath temp. : 430°C)

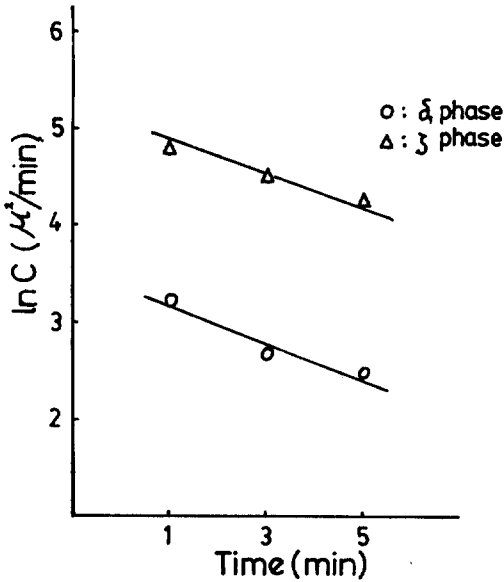


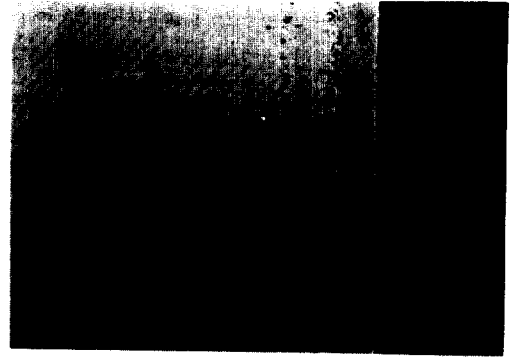
Fig. 5 Growth rate variation of ζ and δ_1 phase formed in pure Zn bath. (Bath Temp.:430°C)

량의 알루미늄이 첨가되고 있으나 알루미늄을 다량 첨가한 용융아연도금강판의 제조에 대한 연구가 활발히 진행중에 있다. 특히 55%Al-1.6%Si-Zn 피복을 입힌 Galvalume강판은 내식성, 내후성, 내열성이 우수하기때문에 새로운 소재로써 각광을 받고 있으며⁸⁻¹⁰⁾ 5%Al-Zn강판은 가공성이 상당히 우수한 것으로 보고되고 있다.¹¹⁾

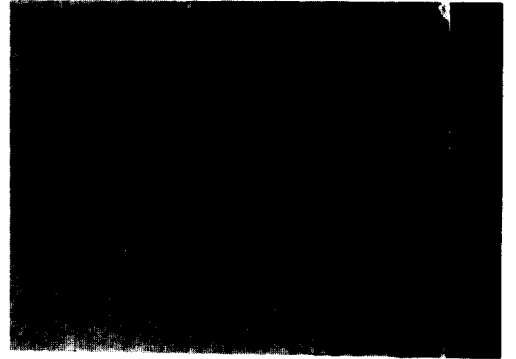
Photo. 2에서 합금층은 침지시간이 길어짐에따라 크게 성장하고 있으며 순아연욕중에서 형성된 조직보다 균질하지 못한 조직을 보이고 있다. 또한 철기판과 금속간화합물사이의 계면도 상당히 요철화되어있는 모양을 볼 수 있다.

Photo. 3에서는 낮은 욕온도에서 초기에 국부적으로 형성된 합금층조직을 볼 수 있는데 이러한 현상은 철계면에 있어서 아연원자의 농도차이에 의하여 핵생성속도가 다르기때문으로 생각이 되며 이와 같이 국부적인 합금층의 형성에 의하여 철-합금층간의 계면이 요철화됨을 알 수 있다.

Photo. 4에서는 높은 욕온도에서 침지시간이 길경우에 합금층이 붕괴되어 미세하게 분산된 형태를 보이고 있다. 알루미늄함량이 많을수록 합금층조직



(A)



(B)



(C)

Photo 2 Cross sectional microstructure formed in 2% Al-Zn bath at 520°C. A) 1min, B) 3 min, C) 5 min

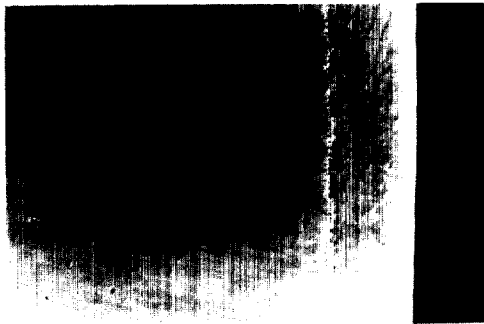
은 더욱 미세한 모양을 나타내고 있음을 알 수 있다.

Photo. 5는 일정한 온도와 침지시간에서 알루미늄의 첨가량에 따른 합금층의 형성과정을 나타낸 사진이다. 알루미늄첨가량이 많을수록 전체적인 합금층두께는 얇아지고 있으며 미세하게 분산된 형태를 보이고 있다.

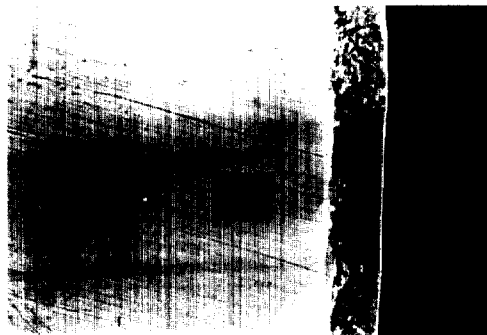
Photo. 6과 7은 알루미늄-아연욕중에서 형성된 합금층의 단면조직을 EPMA로 분석한 사진이다.

Photo. 6(A)는 합금층이 형성되지 않은 잠복기(Incubation Period)이내의 조직을 나타내고 있으며 (B)에 나타난 합금층조직은 Fe_2Al_3 이다.

Photo. 7에서 (A), (B) 모두 $FeAl_3$ 임을 알수 있으며 (B)에서는 떨어져 나온 금속간화합물이 철기판에 붙어있는 화합물과 같은 농도분포를 보이고 있다.

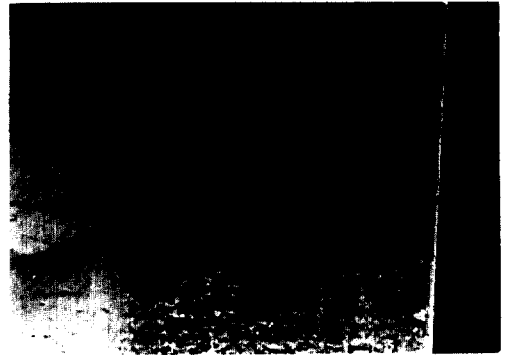


(A)



(B)

Photo 3 Cross sectional microstructure formed at 430°C for 1 min. (Amyl-nital etch. X600)
A) Pure Zn bath, B) 8% Al-Zn bath



(A)



(B)



(C)

Photo 4 Cross sectional microstructure formed at 520°C for 5 min. (Amyl-nital etch. X600)
A) 2% Al-Zn bath, B) 5% Al-Zn bath, C) 8% Al-Zn bath

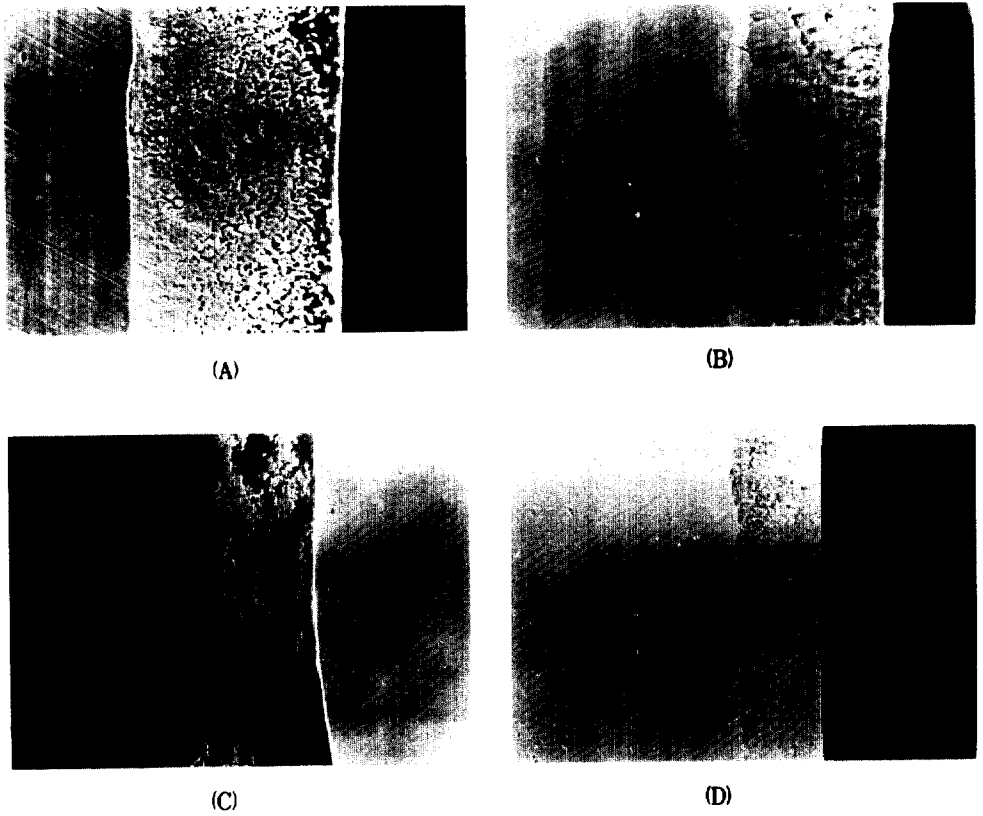


Photo 5 Cross sectional microstructure formed in Al-Zn bath.
(Amyl-nital etch. X600, bath Temp.:490°C, dipping time:3 min.)
A) Pure Zn bath, B) 2%Al-Zn bath,
C) 5%Al-Zn bath, D) 8%Al-Zn bath

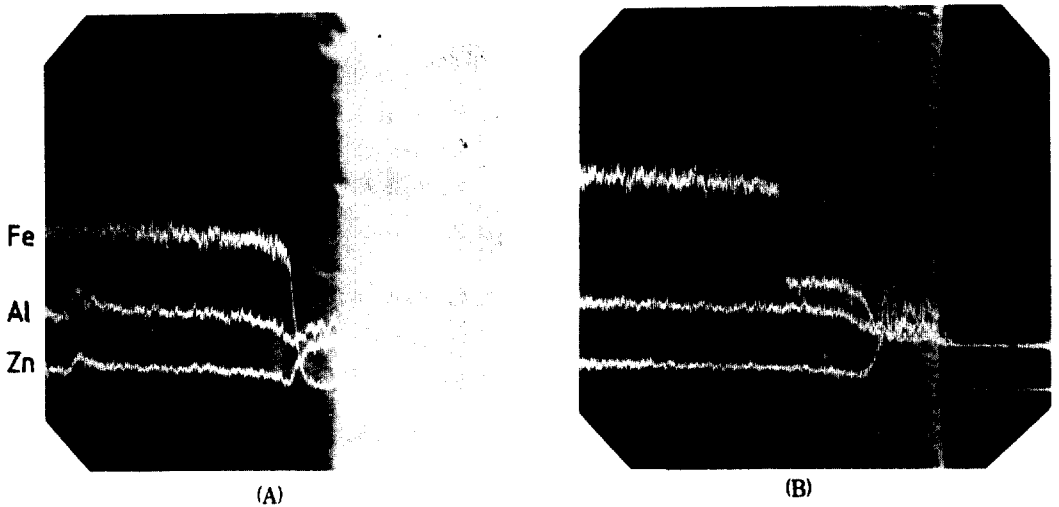


Photo 6 Variation of Fe,Zn and Al concentration in alloy layer dipped in 2%Al-Zn bath.
A) 460°C,1min. B) 490°C,1min.

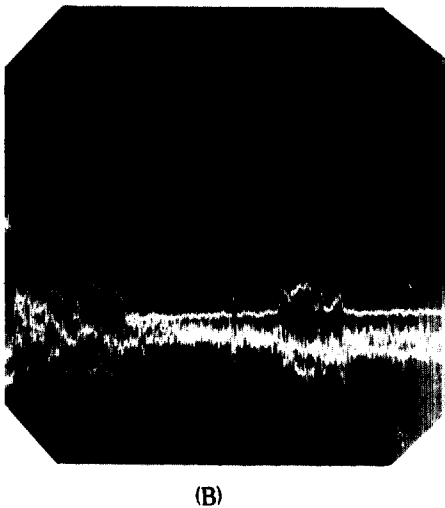
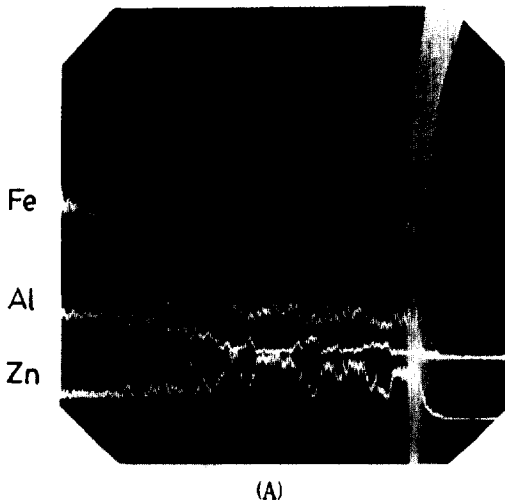


Photo 7 Variation of Fe, Zn and Al concentration in alloy layer at 460°C.

A) 5%Al-Zn bath, 3 min.

B) 8%Al-Zn bath, 5 min.

4. 결 론

430°~550°C의 순아연욕중에서 온도와 침지시간에 따른 합금층의 성장속도를 측정하고 욕중에 알루미늄을 2%, 5%, 8%첨가하여 합금층의 형성과정

을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 순아연욕중에서 합금층의 두께는 침지시간이 길어짐에 따라 증가하였으며 욕온도 430°~510°C, 530°~550°C에서는 증가, 510°~530°C 범위에서는 감소하는 경향을 나타내었다.
2. 아연욕중에 알루미늄을 첨가한 경우 합금층의 성장은 알루미늄의 첨가량이 많아짐에 따라 억제되었다.
3. 합금층은 도금초기에 강판의 표면에서 국부적으로 형성되어 계면을 요철화 하였으며 온도가 높을수록 짧은시간동안에 형성되었다.
4. 알루미늄첨가량이 많을수록 침지시간이 길수록 철기판의 용출이 가속화되어 합금층은 미세하게 분산된 형태를 보였다.

5. 참고문헌

1. 高田 寿, 須藤 正俊, 塚谷 一郎, 井 伝栄, 長谷 明, 辻 邦夫: 鉄と鋼 68, 9 (1982)
2. E. V. Proskurkin and N. S. Gorbunov: "Galvanizing, Sheradizing and other Zinc diffusion Coating Technicopy Ltd(1975)
3. S. J. Makimattila and E. O. Ristolainen: Scripta Metallurgica 19, 211 (1985)
4. 著松良徳, 大西正己: 鉄と鋼 13, 1808 (1982)
5. C. J. Harvey and P. D. Mercer: Met Trans. 4, 619 (1973)
6. D. E. Tonini and H. F. Graff: Metals Handbook Vol. 5, ASM (1983) p323.
7. A. R. P. Ghuman and J. I. Goldstein: Met Trans. 2, 2903 (1971)
8. 佐藤秀之: 金属表面技術 34, 3 (1983)
9. H. E. Townsend and T. C. Zoccola: Materials Performance, October, 13 (1979).
10. D. J. Brickwede: 鉛と亜鉛 11, 110 (1982)
11. 鳥田聰一: 鉄と鋼 S 1229 (446), 25 (1985)
12. 大部 操, 麻川健一: 金属表面技術 25, 6 (1974)