

## 비산화성 분위기에 의한 용융아연도금의 특성 연구

진영구, 김홍윤\*

포항제철(주) 기술연구소 광양압연연구팀

\*산업과학기술연구소 표면처리연구팀

### Study of Characteristics of Hot Dip Galvanized Steel Strip by Oxygen-free Finishing

Y. G. Jin and H. Y. Kim

Kwangyang Rolling Research Team, Technical Research Lab., POSCO,  
Surface Treatment Team, Research Institute of Industrial Science & Technology,  
699 Kumho-dong, Kwangyang-city, Cheonnam, 544-090, Korea

#### Abstract

The effect of nitrogen finishing for the control of coating weight in a nitrogen sealing box on the coating surface property in hot dip galvanizing process has been studied. The coated surface is free of oxide marks and edge overcoated. The coating uniformity is excellent; the standard deviation of the coating thickness along width of the specimen was  $1\sim 1.2\mu\text{m}$  in the box whereas  $2.5\sim 3\mu\text{m}$  in the air. Considering surface quality of the coating such as oxide mark, edge overcoated and zinc dust, the oxygen content between 40 and 200 ppm was suggested in the box in addition the oxygen content of at least 40 ppm or the minimum dew point of  $-27^\circ\text{C}$  is required to prevent a zinc vaporization.

#### 1. 서 론

용융아연도금을 할 때 발생하는 top dross는 제조원가 상승은 물론 제품표면에 묻어 표면 품질을 열화시키므로 엄격한 표면품질이 요구되는 자동차 및 가전제품의 외판소재로 사용이 제한되고 있어 최근 20년간 이에 대한 해결을 위해 많은 연구가 수행되어 왔다. 용융아연도금 제조공정에 알칼리 청정설비 설치 및 환원로의 환원능력을 증가하여 strip의 청정도를 향상시키고 도금욕의 성분, 온도 관리 및 dross 회수장치 개발로 dross 문제해결에

도움을 주고 있으나 이에 대한 완전한 해결은 되지 못하고 있다.<sup>1)</sup>

도금욕중의 top dross는 strip이 도금욕에서 나올 때 도금량 조절을 위한 air wiping시 용융 아연의 산화에 의해 주로 발생하여 도금욕 상부에 떠 있다가 strip이 도금욕에서 나올때 strip 위에 dot 또는 patch 상태로 묻어 도금량을 불균일하게 하고 제품의 외관을 해치게 된다.<sup>2, 3)</sup>

따라서 본 연구에서는 용융아연도금에 있어 Zn-dross 문제를 해결하고 도금제품의 품질향상을 위해 도금욕 상부의 wiping 장치를 완전히 밀폐하고

wiping시 air 대신 N<sub>2</sub>를 사용할 수 있는 gas wiping 장치를 제작하여,<sup>3, 4)</sup> 비산화성 분위기에서 용융아연도금제품을 제조하고, air wiping에 의해 제조된 도금제품의 품질특성과 비교분석하여 비산화성 분위기에서 제조된 도금제품의 품질특성이 표면 품질 및 도금부착량 균일성 면에서 우수함을 확인하였으며 비산화성 분위기에서 용융도금제품 제조시 발생할 수 있는 예상 문제점을 발굴, 해결방안을 제시하였다.

## 2. 실험 방법

### 2. 1. 실험장치

Fig. 1에 비산화성 분위기에서 용융도금실험을 할 수 있는 gas wiping 실험장치의 개략적인 구성도를 나타내었다. gas wiping 실험장치는 seal box, gas knife, N<sub>2</sub>공급장치, O<sub>2</sub>분석기, dew point tester로 구성하였다. N<sub>2</sub>공급장치는 N<sub>2</sub>공급원으로 액화질소를 사용하였고 기화된 액화질소의 온도를 압축공기의 온도와 동일하게 조절할 수 있도록 water bath에 온도 controller를 설치하였으며 유량계, 압력 controller를 설치하여 gas knife의 N<sub>2</sub>량 및 압력을 조절할 수 있도록 하였다.

또한, N<sub>2</sub> gas중 수분의 함량을 조절할 수 있도록 N<sub>2</sub>공급 line에 humidifier를 설치하였다. O<sub>2</sub>분석기는 일본 Toray사 LC-700L을 사용하였으며 dew point 측정은 용융도금 simulator에 부착된 일본 Panametrics사 system 3A Hygrometer를 사용하였다.

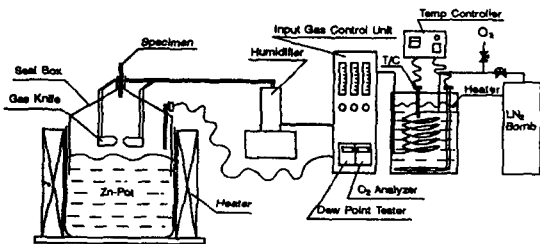


Fig. 1. Schematic diagram of gas wiping simulator.

### 2. 2. 비산화성 분위기에 의한 용융도금 모사실험

용융도금 모사실험용 시편은 광양 No.1 Continuous Galvanizing Line(CGL) 출측에서 채취된 0.6 mm 두께의 CQ계 도금강판을 100mm×200mm 크기로 절단하여 사용하였다. 비산화성 분위기에서의 용융도금제조실험은 460℃의 도금욕에서 전술한 소재를 30초간 침적하므로써 강판의 온도를 도금욕의 온도와 동일하게 승온한 다음 도금욕에 설치된 seal box내에서 N<sub>2</sub>에 의한 wiping으로 도금부착량 조절 실험을 하였다. 비산화성 분위기에 의한 도금강판품질특성을 일관 air wiping에 의한 도금제품과 비교 분석하기 위해 동일한 실험조건으로 N<sub>2</sub>대신 air에 의한 wiping을 실시하였다. 또한, 비산화성 분위기에서 seal box 내에서 O<sub>2</sub>함량을 변화시키면서 도금 실험을 실시하였다. seal box의 O<sub>2</sub>농도는 N<sub>2</sub> 및 O<sub>2</sub>공급 line에 부착된 유량계 및 유량조정 valve를 사용하여 농도를 일차로 조절하고 O<sub>2</sub> analyser로 O<sub>2</sub> 농도를 확인하면서 유량 valve를 미세 조정하여 실험목표 O<sub>2</sub>함량을 유지하였다. Pb가 0.1% 함유된 Zn 도금욕에서 regular spangle(이하 SR이라고 칭함) 제조 및 광양 Pickling & Galvanizing Line의 minimized spangle(이하 SM이라고 칭함) 제조용액인 PARCO-MS(NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)를 spray하여 SM제조실험을 하였으며 Table 1에 본 연구에서 실행한 주요 실험변수를 나타내었다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3. 1. 표면외관

Pb : 0.10%, Al : 0.015%, 도금욕 온도 460℃의 도금욕에서 wiping gas의 O<sub>2</sub>함량을 변화시키면서 wiping한 다음 자연냉각에 의한 제조된 regular spangle 제품 표면과 또한 상기조건에서 도금 후 광양 Pickling & Galvanizing Line(PGL)의 SM solution인 PARCO-MS(NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 2%) 수용액을 용액압력 1.8kg/cm<sup>2</sup>, 공기압력 3.5kg/cm<sup>2</sup>의 조

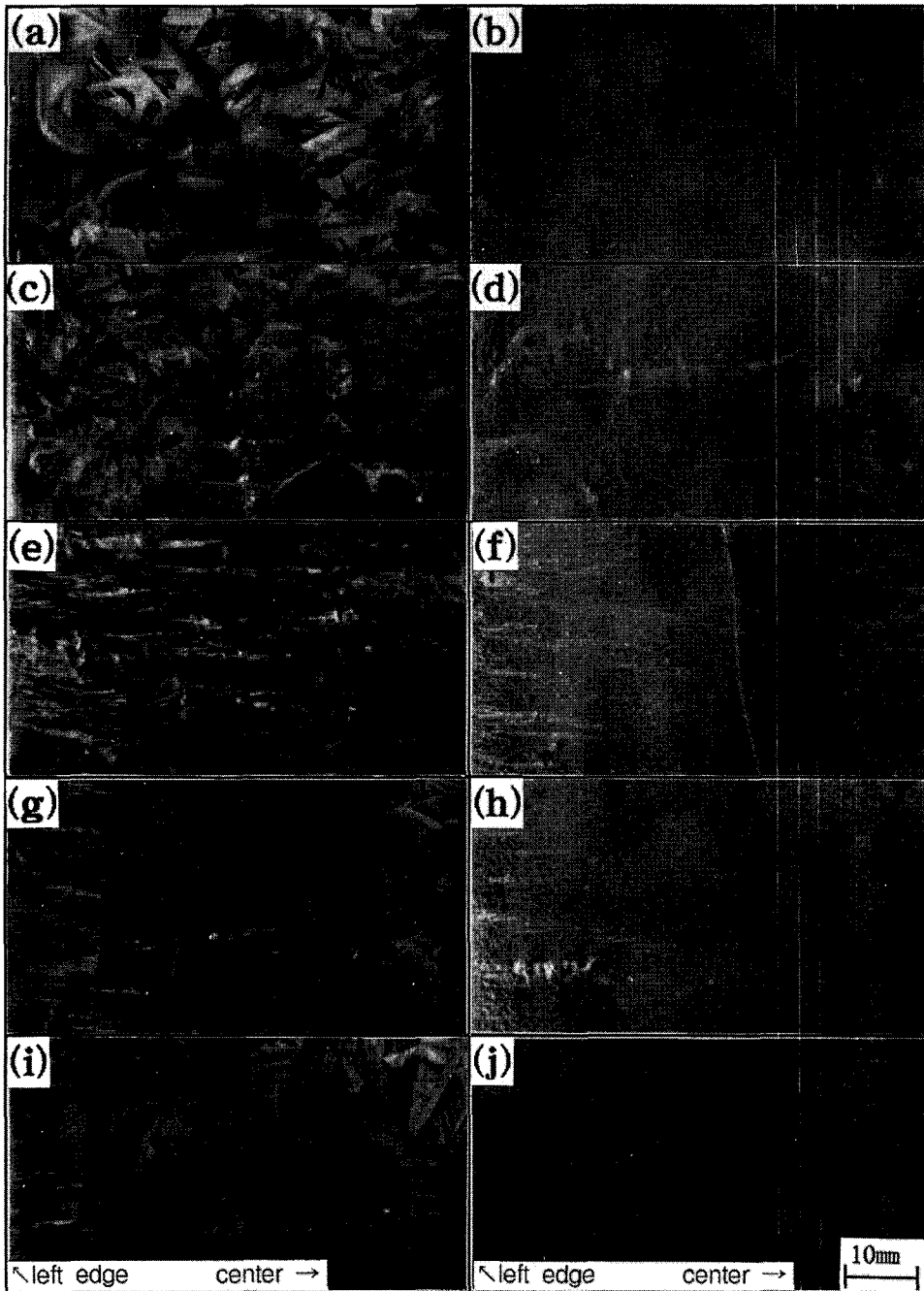


Fig. 2. Optical macrographs of coating surface with O<sub>2</sub> content.

- |                                  |                                      |
|----------------------------------|--------------------------------------|
| (a) SR, O <sub>2</sub> 1,000ppm  | (f) SM, air wiping in seal box       |
| (b) SM, O <sub>2</sub> 1,000ppm  | (g) SR, air wiping                   |
| (c) SR, O <sub>2</sub> 10,000ppm | (h) SM, air wiping                   |
| (d) SM O <sub>2</sub> 10,000ppm  | (i) SR, N <sub>2</sub> wiping in air |
| (e) SR, air wiping in seal box   | (j) SM, N <sub>2</sub> wiping in air |

Table 1. Test conditions

division	test item	value & description
Zn bath	<ul style="list-style-type: none"> <li>composition</li> <li>temperature</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>0.1% Pb-0.15% Al-Zn</li> <li>460°C</li> </ul>
N <sub>2</sub> wiping	<ul style="list-style-type: none"> <li>N<sub>2</sub> flow amount</li> <li>N<sub>2</sub> pressure</li> <li>N<sub>2</sub> temperature</li> <li>N<sub>2</sub> dew point</li> <li>O<sub>2</sub> content in seal box</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>210 ℓ /m</li> <li>1 kg/cm<sup>2</sup></li> <li>25°C</li> <li>-50°C</li> <li>26, 30, 100, 500, 1,000, 10,000ppm</li> <li>20.6% (without seal box)</li> </ul>
air wiping	<ul style="list-style-type: none"> <li>with seal box</li> <li>without seal box</li> <li>flow amount, pressure and temperature of air</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>same as N<sub>2</sub> wiping</li> </ul>
SR manufacture	<ul style="list-style-type: none"> <li>natural cooling</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>in air</li> </ul>
SM manufacture	<ul style="list-style-type: none"> <li>solution spray cooling</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>solution : NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></li> <li>concentration : 2% in water</li> <li>solution pressure : 1.8kg/cm<sup>2</sup></li> <li>air pressure : 3.5kg/cm<sup>2</sup></li> </ul>

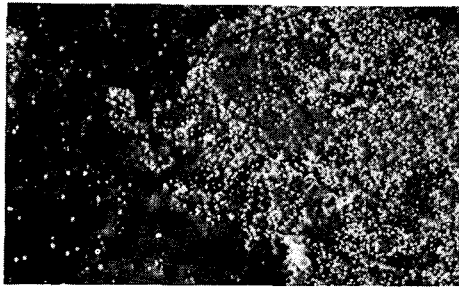
건으로 spray하여 제조한 minimized spangle 제품의 표면을 Fig. 2에 나타내었다. wiping gas중의 O<sub>2</sub>함량이 26, 30, 100, 500, 1000 ppm까지는 제품표면에 산화에 의한 결함은 발견되지 않았으며, Fig. 2의 (c), (d)에서 wiping gas중 O<sub>2</sub>함량이 1%인 경우 산화에 의한 결함이 나타나고 있다. Fig. 2의(e), (f), (g), (h)에서 공기로 wiping한 경우 산화 mark가 sample의 edge부에서 발생하기 시작하여 center쪽으로 발전하여 새깃털 모양으로 크게 발생함을 알 수 있다. Fig. 2의 (i), (j)에 대기중에서 N<sub>2</sub>로 wiping한 제품의 표면을 나타내었다. 이 경우 air wiping에 의해 제조된 도금표면에 나타나는 산화 mark와 동일 유형의 산화 mark가 크게 발생함을 알 수 있다.

또한 wiping후 도금 sample 냉각중에 나타나는 흐름무늬는 wiping gas중 O<sub>2</sub>함량을 1% 이상 증가시부터 발생하여 O<sub>2</sub> 함량증가에 따라 증가하며 대기중에서 N<sub>2</sub>로 wiping한 경우도 흐름무늬가 발생하였다.

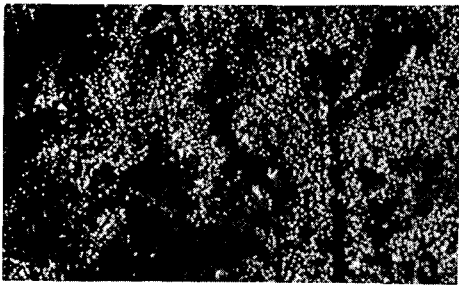
Fig. 3은 wiping gas의 O<sub>2</sub>함량 변화에 따른 regular spangle의 도금표면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 것으로 O<sub>2</sub>함량 30ppm이하에서는 Fig. 3(a), (b)에 나타난 바와같이 아연도금 표면에 dust가 다량 부착되어 있음이 확인되었고 이 dust가 집적된 부분은 광택성이 상대적으로 저하되었다.

Fig. 4는 O<sub>2</sub>함량이 25ppm인 seal box에서 도금이 않된 냉연강판위에 집적된 dust의 고배율 SEM 사진 및 EDS 분석 결과도로 이 dust의 성분은 Zn임이 판명되었다.

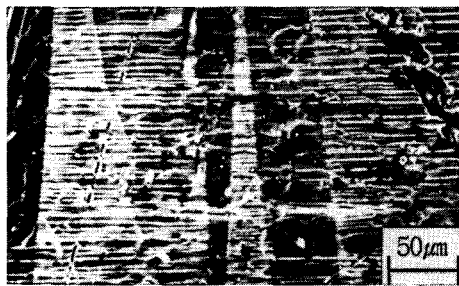
Fig. 3(c)는 air wiping시 sample edge부에 발생되어 center쪽으로 발전하는 우모상의 산화 mark를 주사전자 현미경으로 관찰한 것으로 이 산화 mark는 아연용고시 도금표면에서 미세 crack이 발생되고 crack 부위가 산화되어 나타나는 것으로 판단된다. air wiping시 도금표면 모두가 산화되거나 초기 응고되는 도금표층의 표면적은 인접하고 있는 도금표층 하부의 용융아연의 표면적과 정



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Scanning electron micrographs of surface appearance of regular spangle with O<sub>2</sub> contents of wiping gas.

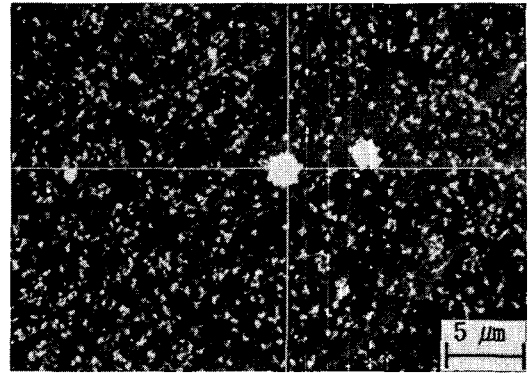
(a) O<sub>2</sub> : 26ppm

(b) O<sub>2</sub> : 30ppm

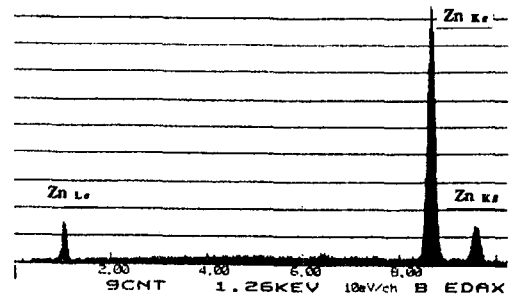
(c) O<sub>2</sub> : 20.6%

확히 동일하지 않으므로 초기 응고된 도금표층에 미세 crack이 발생하고 crack부 주변에 있던 용융 아연이 산화응고된다.

이 crack부에 응고된 도금표층은 불안정한 상태에서 응고되었으므로 주름이 발생하고 표면조도가 조대하며 빛의 난반사로 흰색으로 나타나는 것으로 판단된다.



(a)



(b)

Fig. 4. Analysis of dust concentrated on bare steel from Zn pot N<sub>2</sub>-sealed including O<sub>2</sub> of 25 ppm.

(a) SEM image

(b) EDS peaks shown in (a)

### 3. 2. 도금부착량 편차

Gas wiping simulator에서 100mm×200mm(가로×세로)의 시편을 Pb가 0.1% 함유된 Zn도금욕에서 도금후 wiping gas량 210 ℓ/min, 분사압력 1kg/cm<sup>2</sup>의 조건으로 seal box내에서 N<sub>2</sub> wiping, 대기중에서 N<sub>2</sub>로 wiping, air wiping하여 각 sample의 가로방향은 왼쪽 edge로 부터 0, 25, 50, 75, 100mm, 세로방향은 각 sample의 하부로부터 20, 70, 120mm를 교차하는 지점의 도금량을 측정하고 세로방향 측정값을 평균하여 그 sample의 지정위

치 도금량으로 하였다. 10개 sample에 대한 평균 도금량을 Fig. 5에 나타내었다. 또한 Fig. 6에 10개 sample의 도금량의 표준편차를 나타내었다. Fig. 5, 6에 나타난 바와같이 도금량 편차는 비산화성 분위기에서 N<sub>2</sub> wiping한 것이 air wiping한 것이나, 대기중 N<sub>2</sub> wiping한 것보다 양호하였다.

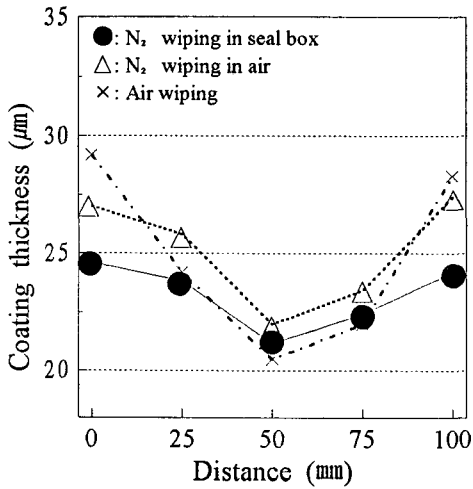


Fig. 5. Coating thickness to the cross direction of regular spangle with atmosphere.

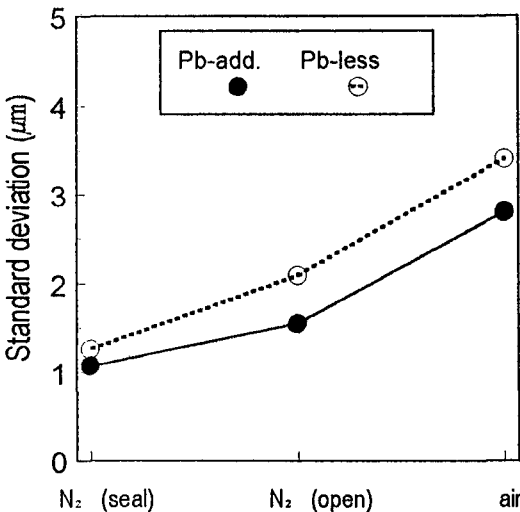


Fig. 6. Standard deviations of coating thicknesses to the cross direction of regular spangle with atmosphere.

### 3. 3 edge 과도금

Pb가 0.1% 함유된 Zn 도금욕에서 비산화성 분위기에 의한 도금량 조절시 wiping gas중 O<sub>2</sub>함량에 따른 sample의 edge부위 과도금 발생현황을 관찰하기 위해 O<sub>2</sub>함량을 26, 30, 100, 500, 1000 ppm, 20.6%로 변화하여 도금후 자연냉각하여 제조한 regular spangle과 PARCO-MS수용액을 분사하여 제조한 minimized spangle의 edge부위를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7의 (a)에서 O<sub>2</sub>함량이 500ppm까지는 sample edge부가 외관상 매끄러우며 Fig. 7의 (b)~(f)에서 O<sub>2</sub>함량이 1000 ppm초과시 edge외관이 찌그러져 보임을 알 수 있고 손에 대한 감촉은 O<sub>2</sub> 500 ppm에서부터 거칠기를 느낄 수 있었다. 이와같이 비산화성 분위기에서 O<sub>2</sub>함량이 증가함에 따라 strip edge부가 과도금되는 경향을 보였으며, 이것은 O<sub>2</sub>함량이 증가함에 따라 용융금속의 상부가 산화되어 산화아연이 발생하고 용융금속의 유동성이 떨어져 산화아연이 strip edge부를 따라 올라가며 또한 strip edge부에서는 wiping gas 압력이 떨어지고 도금물질이 edge쪽으로 퍼지는 경향이 있어 wiping능력이 떨어지기 때문에 spangle edge부가 과도금이 된다. 이러한 현상은 Fig. 7(f)에서 볼 수 있듯이 대기중에서 N<sub>2</sub> wiping시에도 edge 과도금 현상이 뚜렷이 나타나고 있다.

### 3. 4 도금표면

profile Fig. 8은 비산화성 분위기와 air wiping에 의해 제조된 도금제품의 edge부위의 세로방향 도금 표면 profile을 나타낸 것으로 비산화성에 의해 제조된 제품의 도금표면 세로방향 도금표면 profile이 air wiping한 것 대비 현격히 작아짐을 알 수 있어 비산화성 분위기에서 wiping시 edge 과도금은 크게 개선될 것으로 판단되며, seal box 없이 대기중에서 N<sub>2</sub> wiping은 도금 표면 profile 개선 효과가 나타나지 않았다.

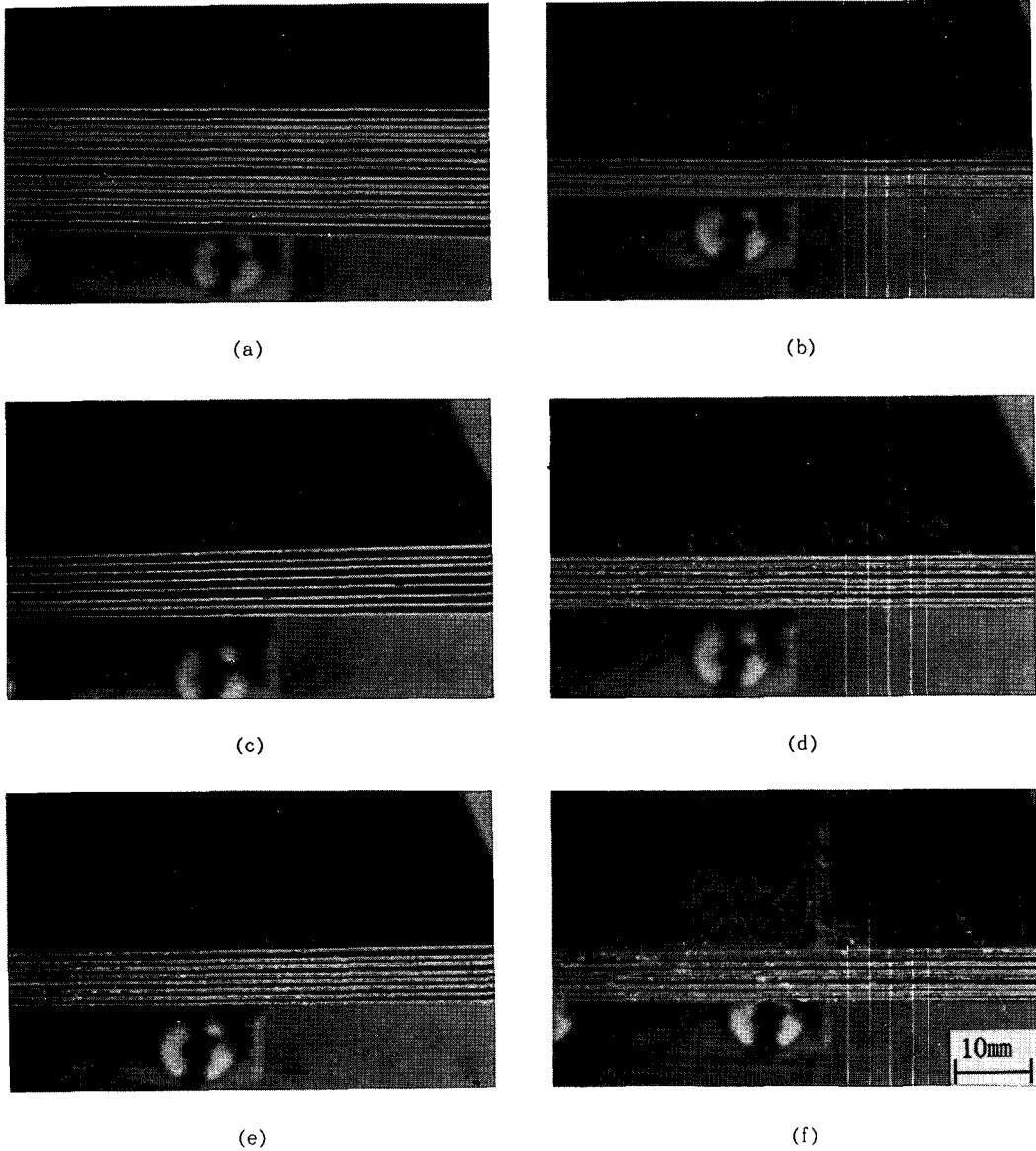


Fig. 7. Optical macrographs of edge overcoated strip with O<sub>2</sub> contents.

(a) O<sub>2</sub> 500ppm

(b) O<sub>2</sub> 1,000ppm

(c) O<sub>2</sub> 10,000ppm

(d) air wiping in seal box

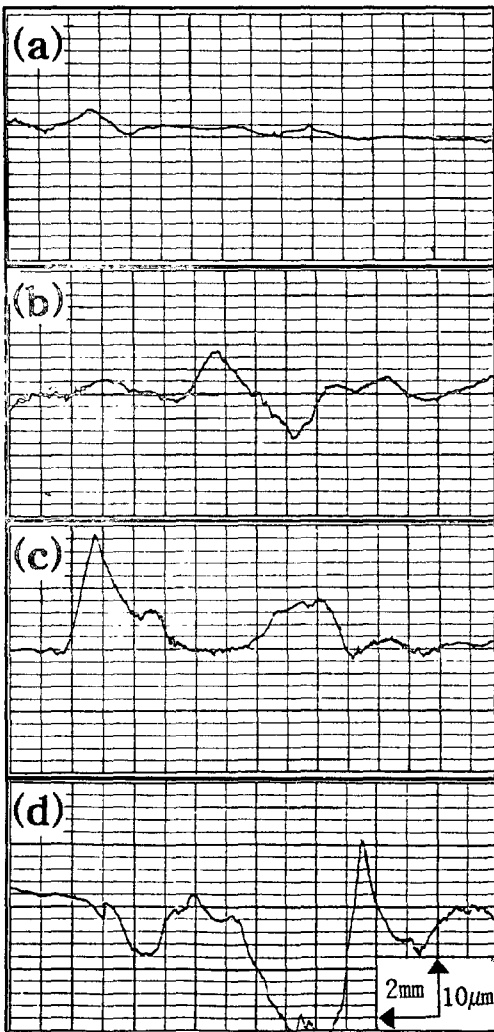
(e) air wiping

(f) N<sub>2</sub> wiping in air

### 3. 5. 비산화성 분위기에서의 용융아연 도금시 Zn-dust 발생 방지 방안

Al 0.15%, Pb 0.10%를 함유한 도금욕에 seal box를 설치하고 gas knife에 N<sub>2</sub> gas를 공급하여

비산화성 분위기를 만들고 O<sub>2</sub>를 인위적으로 투입하여 O<sub>2</sub>량 변화에 따른 Zn-dust발생 상태를 관찰하기 위해 No.1 CGL입측에 채취한 냉연강관을 탈지제로 세정하여 seal box속에서 1분간 정체후 꺼내서 냉연강관위에 붙어 있는 Zn-dust를 관찰하



Measuring length (mm)

Fig. 8. Profiles of coating surfaces to the vertical direction with atmosphere.

- (a) N<sub>2</sub> wiping
- (b) N<sub>2</sub> wiping in air
- (c) air wiping
- (d) air wiping in seal box

였다. N<sub>2</sub>중 O<sub>2</sub>함량이 200, 400, 40ppm에서는 Zn-dust가 발생하지 않았으며 O<sub>2</sub>함량이 25, 18, 11ppm으로 감소함에 따라 Zn-dust 발생량은 증가하였다. seal box에 공급되는 N<sub>2</sub> gas를 humidifier에 통과시켜 dew point를 조정하여 수분함량에 따

라 아연증기 발생현황을 관찰하였다.

dew point -54℃, -45℃, -36℃, -27℃, -14℃, -18℃에서 냉연강판위에 부착되는 아연증기량은 dew point가 올라감에 따라 점차 감소하여 D/P -27℃에서는 seal box내에 냉연강판을 10분간 유지하였는데도 아연증기는 발생하지 않았다. 이것은 분위기중 H<sub>2</sub>O가 Zn과 반응하여 ZnO로 산화되어 Zn-pot산부에 얇은 산화피막을 형성, 아연증기 발생을 억제하였기 때문이다. 따라서, gas wiping시 wiping하는 gas의 dew point를 -27℃ 이상 유지하거나, O<sub>2</sub>함량을 40ppm이상 유지하면 아연증기 발생을 방지할 수 있다.

#### 4. 결 론

gas wiping 장치를 제작하고 N<sub>2</sub>를 사용하여 비산화성 분위기에서 용융아연도금시편을 실험실적으로 제조하고 그 도금품질특성을 air wiping에 의해 제조된 도금시편의 품질특성과 비교분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 비산화성 분위기에서 용융아연 도금시편을 제조하므로써 산화에 의한 결함을 방지할 수 있어 용융아연 도금시편의 표면품질을 크게 향상시킬 수 있다.

2) 비산화성 분위기에서 제조된 도금시편의 도금량편차는 1.0~1.2µm로 air wiping에 의한 도금시편의 도금량편차 2.5~3.0µm 대비 양호하였다.

3) 비산화성 분위기에서 용융아연 도금시편 제조시 edge과도금을 방지할 수 있다.

4) 비산화성 분위기에서 O<sub>2</sub>함량이 30ppm이하에서는 Zn-dust가 발생하므로 O<sub>2</sub>함량을 40ppm 이상으로 관리하거나 분위기 gas의 dew point를 -27℃ 이상으로 관리하면 Zn-dust발생을 방지할 수 있다.



## 후 기

본 연구는 포항제철(주)의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. Hukushima, Noguchi : Materials & Processes, 3 (1990) 1566
2. D. R. McCormick : Armco Technical Report, 10 (1991) 7
3. M. B. Pierson, C. Flinchum : U. S. Patent 4, 330, 574 (1982)
4. H. Nitto, K. Sakai, K. Saito : U. S. Patent 4, 369, 211 (1983)