한국표면공학회지
Journal of the Korean Institute of Surface Engineering
Vol. 32, No. 4, Aug. 1999
<연구논문>

Zn-0.18Al 도금욕에서 Ni첨가에 따른 아연 도금강의 계면반응

이경구, 기회봉*, 이도재**

한려대학교 제철금속학과
*아시아자동차 기술연구소(주)
**전남대학교 공과대학 금속공학과

Interfacial Reaction of Galvanized Steel in Ni Added Zn-0.18Al Bath

K. K. Lee, W. B. Ghi* and D. J. Lee**

Department of Iron & Metallurgical Engineering, Hanlyo University, Kwangyang 545-800
*Technical Research Center, ASIA MOTORS, Kwangju 502-250
**Department of Metallurgical Engineering,
Chonnam National University, Kwangju 500-757

Abstract

The interfacial reaction, spangle and coating thickness of galvanized steel in Ni added Zn-0.18Al bath have been investigated. The size of spangle and thickness of reaction layer were observed under an optical microscope, SEM and EDS.

Analysing the experimental results concerning spangle size of galvanized steel it was found that Ni addition in Zn-0.18Al bath tended to be minimized spangle size. For Zn-0.18Al bath, addition of 0.1Ni suppressed the formation of Fe-Zn intermetallic compounds but increased with Ni content above 0.1%. The coating thickness of galvanized steel was reduced with Ni addition in Zn-0.18Al bath, especially in Zn-0.18Al-0.05Ni bath. Addition of Al in Ni containing bath resulted in forming the Al-Ni intermetallic compounds such as Al_3Ni_2 and Al_2Ni which consist most of top precipitates.

1. 서 론

용융아연 도금강판은 90년대 이후 수요의 증가와 더불어 품질에 대한 요구도 엄격하고 까다로워져 전기도금에 버금가는 품질을 요구하고 있다. 이러한 요구에 부응하기 위하여 용융아연 도금욕에 합금원소를 첨가하는 방법, 도금층이 응고하기 전에 금속분말을 분사하는 방법 등의 연구를 통하여[1, 2] 고광택, 고내식 용융아연 도금강판이 제조되고 있다. 용융아연 도금강판에 요구되는 특성중

의 하나는 평활하고 균일한 도금층과 부착량의 제어인데, 이러한 특성들은 기판의 종류와 도금욕 성분에 의해 가장 큰 영향을 받는다. 최근 Si함유 강판의 용융아연 도금시 발생하는 과도한 도금층의 두께 제어를 위해 도금욕에 Ni을 첨가하여 제조하는 Technigalva 공정이 일부 시도되고 있으나 Ni 첨가에 따른 도금두께의 제어 기구 등에 관한 이론적 연구는 거의 없으며 대부분 기술보고서의 형태로 발표되고 있다.[3-5] 또한 용융아연 도금은 다양한 강종의 도금이 동시에 이루어지기 때문에 Si이 함유되지 않은 강판으로의 적용을 위해서는 저 Si강판에 대한 용융아연 도금시 도금층 및 합금층의 밀착성에 관한[6,7] 연구도 수행되어야 할 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 도금욕에 Ni을 첨가하여 저 Si강판을 용융아연 도금시킴으로서 Si가 함유되지 않은 강판에 Technigalva 공정을 응용하고자 하였다. 도금은 Zn-0.18wt%Al(이하 언급이 없는 한 wt%임) 도금욕에 Ni의 첨가량을 달리하여 도금하였으며, 480℃에서 침지시간을 달리하여 도금시킨 후, 계면에서의 도금층 두께와 반응층을 관찰하였다. 계면에서 출현하는 각 상은 SEM 및 EDS를 이용하여 분석하였다.

2. 실험방법

도금을 위한 소지금속은 POSCO에서 제조된 저탄소용 냉연강판으로 Si이 함유되지 않은 강판을 사용하였다. 도금을 위한 강판은 표면의 유기물 제거를 위하여 아세톤으로 초음파 세척하고 700℃, 수소 분위기 중에서 30분간 유지하여 환원처리를 하였다. 용융아연 도금욕의 조성은 도금층과 강판의 계면반응을 억제하기 위해 Zn-0.18Al을[2] 기본 조성으로 하고 여기에 첨가원소로 Ni 첨가량을 달리하였다. 도금욕의 주성분인 Zn은 99.99%의 괴를 사용하였으며, 표면의 이물질 제거를 위해 밀링으로 연삭하고 적당한 크기로 절단하여 산화피막을 제거한 후 용해하였다. Ni첨가는 Ni이 0.5% 첨가된 모합금을(Union Miniere社, Belgium) 사용하여 첨가량을 변화시켰으며, Al은 순도 99.99%의 것(고순도화학연구소, 일본)을 사용하였다. 이와 같이 제조된 합금은 DSC(Differential Scanning Calorimetry)분석을 통하여 융점을, ICP분석을 통하여 조성을 확인하였다. ICP분석은 약 0.5g의 시료를 1ml의 HNO_3용액에 용해시킨 뒤 50ml의 증류수로 희석하여 분석하였다.용융아연 도금을 위한 강판은 $ZnCl_2$와 NH_4Cl을 3 : 1의 비율로 혼합한 용제에 침지한 후 200℃에서 약 1분간 유지하여 용제를 건조시켰으며, 건조분위기는 시편의 산화를 방지하기 위해 고순도 아르곤 분위기로 유지하였다. 용제처리 된 Fe판은 목표한 조성으로 용해된 아연도금욕에 침지 하였으며, 도금 후 수중에 급랭하였다. 침지시간에 따른 도금층의 두께는 도금이 완료된 강판을 HCl용액에서 도금층을 용해시켜 Zn층을 완전히 제거한 후 무게의 차이를 이용하여 측정하였다. 이때 도금층의 제거는 도금강판을 HCl용액에 침지하여 수소가스가 발생되지 않은 시점을 도금층이 완전히 제거된 시점으로 하였으며[8], 데이터의 신뢰도를 높이기 위해 5회 측정 후 평균값을 구하였다. 도금강판 표면의 스팽글은 도금된 표면을 광학 현미경으로 촬영하여 표면상태를 관찰하였다.도금욕의 조성 및 강판의 침지 시간에 따른 계면 반응층의 거동을 고찰하기 위하여 용융아연 도금욕에 침지시간을 달리하여 제조한 시편을 적당한 크기로 절단한 후 단면부위의 계면 반응층을 관찰하였다.반응층의 확인은 3% HNO_3로 부식한 후, 광학현미경, SEM 및 EDS분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1-a는 Zn-0.5Ni 모합금의 미세조직을 나타낸 것으로 Zn 기지내에 미세하게 분산된 석출물이 나타났으며, o로 표시한 석출상을 EDS 분

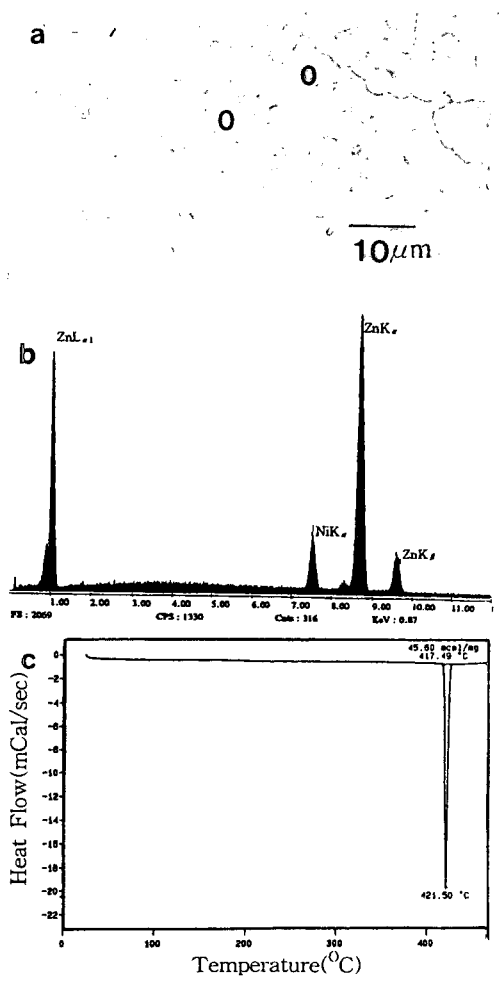

Fig. 1. Optical microstructure(a) EDS(b) and DSC result of Technigalva Zn-0.5Ni alloy.

석한 결과(1-b) Ni이 9.76at% 함유된 초정 δ상이 기지에 석출됨을 알 수 있다. 모합금의 Ni함량은 ICP를 통하여 분석한 결과 회사에서 제시한 값보다 약간 낮은 0.45%로 나타났다. δ상의 경우 490℃에서 $\delta(NiZn_9) \rightleftarrows \gamma$상$(Ni_5Zn_{21})$ +L반응이 일어나면서 액상이 생기기 때문에 용융아연 도금욕에 Ni을 첨가하는 방법으로 가장 좋을 것으로 판단된다. 그림 1-c는 모합금의 DSC분석 결과로 승온 속도는 10℃/min로 하여 측정하였다. 그림에서 용해범위는 열용량의 변화가 시작되는 점과 열용량이 가장 낮은 점의 기울기로 판단할 수 있으며, Ni이 0.5%첨가된 모합금의 경우 417.5℃에서 용해됨을 알 수 있는데 이는 δ+Zn⇄L의 공정 반응은 418.5℃에서 발생하지만 조직의 불균일성 및 승온속도의 영향으로 융점이 약 1℃정도 내려간 것으로 판단된다.상기 결과에서 Ni은 상온에서 Zn에 거의 고용되지 못하기 때문에 석출물 중 가장 융점이 낮은 δ상을 기지 내에 석출시켜 모합금을 제조한 것으로 판단되며, DSC 분석결과 417.5℃에서 액상이 되기 때문에 본 실험의 용융아연 도금온도인 480℃에서 완전히 용해가 될 것으로 판단된다.

그림 2는 Zn-0.18Al의 도금욕에 Ni 첨가량을 달리하여 도금강판을 제조한 후 Ni 첨가량에 따른 스팽글의 변화를 관찰한 그림이며, Al첨가에 따른 스팽글의 비교를 위해 Zn도금욕에서 제조된 강판의 스팽글을 함께 나타냈다. 그림 2-b와 같이 Zn 도금욕에 Al이 첨가되면 스팽글의 크기가 Zn도금욕에서 제조된 강판의 스팽글(그림 2-a)보다 작아짐을 알 수 있다. Zn-Al 도금욕에 Ni이 첨가된 경우에는 그림 2-d와 같이 Ni첨가량이 0.1%인 경우가 0.05%첨가 된(그림 2-c) 경우보다 스팽글의 크기가 감소함을 알 수 있다. 이와 같은 스팽글의 감소는 Ni이 첨가되면서 도금욕의 유동성이 개선되었으며, 그림 4에 나타난 바와 같

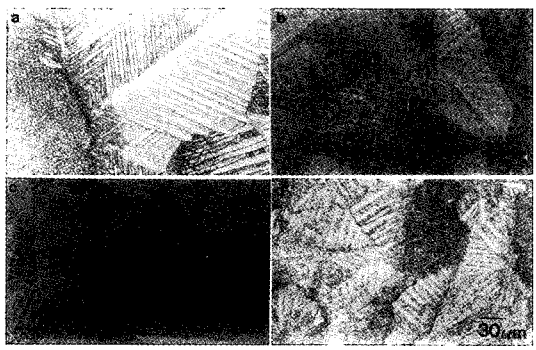

Fig. 2. Spangle morphology of galvanized steel in Zn (a) Zn-0.18Al (b) Zn-0.18Al-0.05Ni (c) and Zn-0.18Al-0.1Ni (d) bath at 480℃ for 3sec.

이 Zn-Fe-Ni의 석출상이 도금층에 존재함으로서 응고가 빨리 진행되어 나타난 결과로 판단된다. 일반적으로 스팽글을 최소화하기 위한 지금까지의 방법은 도금층이 응고하기 전에 분말이나 용액을 표면에 분사시키는 방법이 주로 사용되었으나 Ni의 소량 첨가로 스팽글이 개선됨으로서 2차 공정을 줄일 수 있을 것으로 판단된다.

그림 3-a는 480℃의 Zn 도금욕에 Fe판을 60초

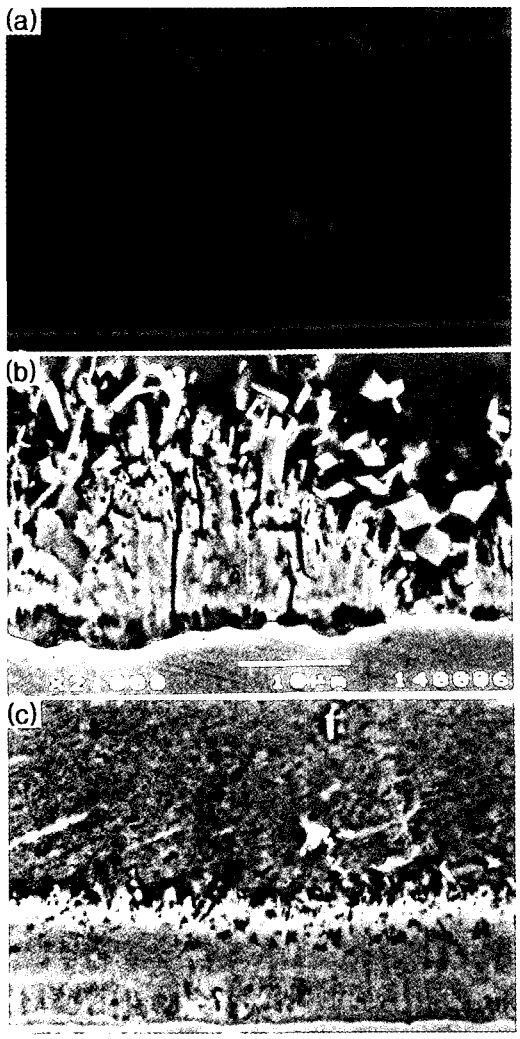

Fig. 3. SEM micrographs of reaction layers of galvanized steel in Zn (a) Zn-0.18Al (b) and Zn-0.18Al-0.1Ni (c) bath at 480℃ for 60sec.

Table 1. Result of EDS microanalysis for the points shown in Fig. 3-a.

point	chemical cpmposition (at%)		phase
	Fe	Zn	
1	27.7	70.3	Γ
2	9.8	90.2	δ
3	6.5	93.5	ζ
4	1.4	98.6	η-Zn

간 침지시킨 후, 계면 부위를 관찰한 그림으로 계면에는 다양한 종류의 화합물이 형성되었음을 알 수 있다. 계면 반응층의 정확한 분석을 위해 EDS 분석한 결과(표 1), 계면 반응층은 Fe기지로부터 Γ(point 1), (point 2), ζ(point 3), η(point 4)상으로 이루어져 있음을 알 수 있다. Fe-Zn 평형상태도에서 480℃에서는 4개의 금속간 화합물(Γ,Γ1 δ, ζ)과 η-Zn상이 나타나며, 금속간 화합물상은 액상 Zn이 Fe와 반응하여 먼저 Fe 농도가 가장 낮은 ζ상이 형성되고, 반응층 내의 Fe의 농도가 증가함에 따라 δ상에서 Γ상까지 성장하게 된다. Fe-Zn반응이 진행되는 동안 확산은 금속간 경계를 통하여 양방향으로 진행되며 금속간 화합물 사이에서 계면의 이동은 Γ층은 Fe쪽으로 이동하고 ζ층은 Zn쪽을 향하여 이동하며 δ층은 양방향으로 이동하지만 Zn쪽으로 많이 이동하는 것으로 알려져 있다[9]. Γ상과 Γ1 상은 결정구조와 화학적 조성이 대략적으로 밝혀져 있으나 이들 두상의 두께가 매우 얇고 경우에 따라서 존재하지 않는 때도 있어 잘 검출되지 않을 수 도 있다. 그리고 이 두상의 안정성의 범위도 정확하게 알려져 있지 않다.

그림 3-b는 그림 3-a에 Al을 0.18% 첨가하여 제조된 도금욕에 Fe판을 60초간 도금한 후 계면을 나타낸 것으로, 반응층이 Zn 도금욕에 침지한 경우인 그림 3-a보다 감소함을 알 수 있으며, Horstman의 연구결과와 같이[10] Al 첨가에 의해 반응층의 두께가 감소하였음을 알 수 있다. 그림

에서 반응층은 파열상의 형태로 Fe에서 η상 쪽으로 성장하고 있으며, 주변에 막대모양의 ζ상이 분포함으로서 稻垣등이[8] 제시한 반응기구와 동일한 형태의 조직을 보이고 있다. 상기의 결과로부터 480℃의 Zn 도금욕에 Al이 0.18% 첨가된 경우에는 Fe에서 Fe-Zn 금속간화합물의 생성거동이 파열상으로 성장하고 있으며 이 파열상은 Haughton의 주장과[11] 같이 Fe_2Al_5층이 붕괴되어 나타난 결과로 판단된다. 그림 3-c는 Zn-0.18Al 도금욕에 Ni을 0.1% 첨가하여 제조한 아연도금강의 계면으로 Zn-0.18Al 도금욕에서와 달리 막대모양의 $\zeta(FeZn_{13})$상은 보이지 않고 δ상과 $\delta+(\eta\text{-Zn})$상으로 구성되어 있으며, 반응층과 η-Zn층 사이에 미세한 Zn-Fe-Ni 석출상이 관찰되었다. 반응층의 두께는 Zn 도금욕 및 Zn-0.18Al 도금욕에서의 경우보다 감소함을 알 수 있다. Ni첨가에 의해 그림 3-a와 b에 비해 반응층의 두께가 감소되는 것은 Fe_2Al_5 금속간 화합물에 의한 Fe-Zn의 확산지연에 의한 효과와[10], 반응층과 η-Zn상 사이에 존재하는 Zn-Fe-Ni 화합물이 반응층에서 액상 Zn으로의 Fe 용출을 억제하기 때문으로 판단된다.

그림 4는 Zn-0.18Al-0.5Ni 도금욕에서 제조된 도금강판의 계면으로 침지시간이 3초인 그림 4-a에서는 잠복시간 없이 반응층이 형성되며 침지시간

Table 2. Result of EDS microanalysis for the points shown in Fig. 4-b

point	chemical composition			phase
	Fe	Zn	Ni	
1	13.3	86.7	–	δ
2	8.9	91.1	–	δ
3	5.5	92.2	1.8	$\delta+\eta$
4	1.9	95.7	2.4	Zn-Fe-Ni
5	0.5	99.1	0.4	η-Zn

이 증가하면 반응층의 두께가 증가함을 알 수 있다. 계면에 생성된 반응층은 그림 3-c와 같이 δ상과 $\delta+(\eta\text{-Zn})$상으로 구성되었으며, η-Zn상과 ζ상 사이에 Zn-Fe-Ni 화합물이 존재하였다.

이와 같이 Zn-0.18Al-0.5Ni 도금욕에 Fe판을 도금할 경우에도 합금층의 성장거동은 파열상 조직 형태로부터 시작하였으며, 이는 강판/도금욕 계면에서 Fe와 Al이 우선적으로 반응을 일으키고, 그 결과 Fe_2Al_5계 금속간 화합물이 강판표면에 형성된 후 시간의 경과에 따라 이 층이 붕괴되면서 Zn이 확산하여 계면 반응층이 성장하는 것으로 판단된다. 그러나, 막대상의 ζ상은 Ni 첨가시 거의 발생하지 않았으며 이는 ζ상이 Fe-Al 화합물에서 성장한다는 稻垣의 연구 결과[8]와 비교 할 때 첨가된 Ni이 Al과 우선적으로 반응함으로서 소지층에 형성되는 Fe_2Al_5 화합물의 양이 극히 적었기 때문

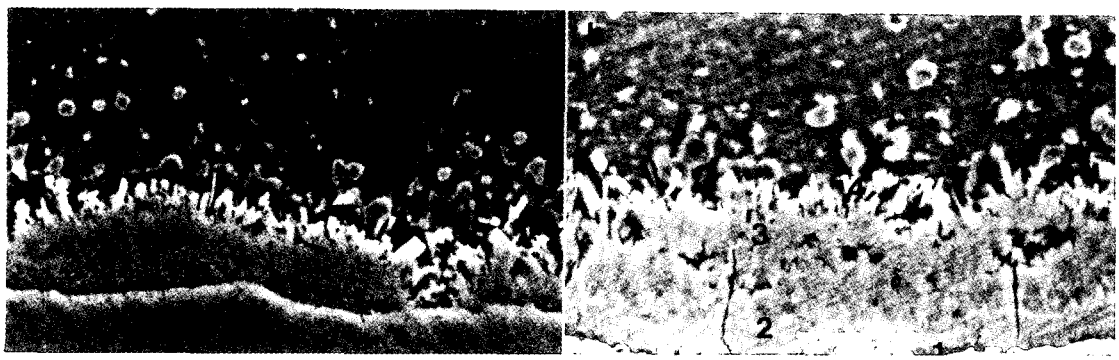

Fig. 4. SEM micrographs of reaction layers of galvanized steel in Zn-0.18Al-0.5Ni bath at 480℃ for 3(a) and 60sec.(b)

으로 판단되며 이것이 잠복시간의 단축에 영향을 미쳤다고 생각된다. 표 2는 그림 4-b의 계면부위를 EDS로 분석한 것으로 반응층은 Fe판으로부터 δ (point 1,2), $\delta + \eta$ (point 3), Zn - Fe - Ni 상 (point 4)으로 형성되었으며, ζ상은 출현하지 않았다. 山口등은[12] 465℃의 도금욕에 0.18Al을 첨가하여 60초 침지한 경우에는 반응층은 형성되지 않고 계면에 Fe_2Al_5만 관찰되었다고 하였으나 본 연구의 경우에는 480℃에서도 반응층이 출현하고 δ, $\delta+(\eta$-Zn) 상의 출현도 山口의 실험결과와는 달리 Al농도가 높고 침지시간이 짧은 60초에서부터 출현하였다. Zn-0.18Al 도금욕에 Ni를 과다하게 첨가할 때는 소지층에 형성되는 Fe_2Al_5 금속간 화합물의 양이 감소되어 대부분의 반응층이 파열상 조직의 형태로 성장하기 때문에 δ, $\delta+\eta$상이 출현한 것으로 판단되며 이에 따라 Al첨가에 의한 반응층 억제효과가 없어지는 것으로 나타났다. 이상의 결과로부터 Zn-0.18Al 도금욕에 Ni이 0.1% 이상 첨가되면 Al과 반응하여 Fe_2Al_5 금속간 화합물의 형성에 필요한 Al의 유효농도를 감소시킴으로서 소지층에서의 Fe_2Al_5 화합물의 형성을 방해하고, 이 금속간 화합물이 Fe-Zn간 반응의 잠복시간을 단축시킴으로서 반응층의 두께를 증가시키는 것으로 판단된다.

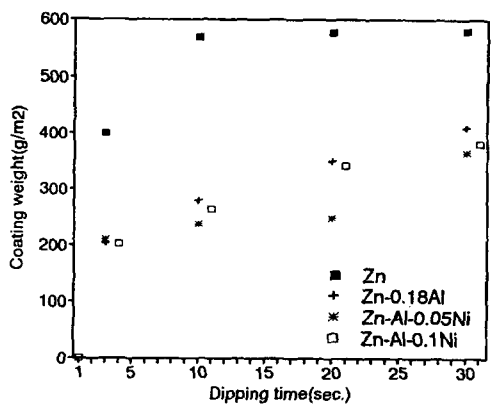

Fig. 5. Variation of coating weight with dipping time in various galvanizing baths at 480℃

그림 5는 Ni 첨가량을 달리한 용융아연 도금욕에서 제조한 도금강판의 침지시간에 따른 도금층의 두께를 나타낸 것으로 도금층의 두께는 도금 후 시편을 10%HCl에 침지하여 도금층만 용해시킨 후 용해전후의 무게차이를 측정하여 계산하였다. Zn도금욕에 Al을 첨가한 경우에는 Al이 Fe와 Zn간의 반응을 억제시킴으로서[2] 도금층의 두께를 감소시켰으며, Zn-0.18Al의 도금욕에 Ni를 첨가한 경우에는 Ni첨가량이 0.05% 및 0.1%인 경우 공히 Zn 도금욕에서 도금한 경우보다 두께가 감소하는 것으로 나타나는데 이는 전술한 바와 같이 소량의 Ni첨가에 따라 소지금속과 반응층 사이에 형성된 Fe_2Al_5 금속간 화합물에 의한 Fe-Zn 확산 억제효과와 Zn-Fe-Ni 화합물상에 의한 ζ상에서 액상 Zn으로의 Fe 용출의 억제효과로 판단되나 어느 것이 우세하였는지는 알 수 없었다.

그러나 Ni첨가량이 증가하면 오히려 첨가량이 적을 때 보다 도금두께가 증가하는데, 이는 전술한 Ni의 과도한 첨가에 의해 Al-Ni 반응에 따른 Fe-Al 금속간 화합물을 형성하는 유효 Al의 농도가 감소함으로 인하여 Fe-Zn 반응이 일어나는 잠복시간이 단축되었다는 추론을 뒷받침 해주고 있다.

그림 6은 Zn-0.18Al 도금욕에서 Fe판을 도금할 때 발생되는 석출물을 관찰하기 위하여 Fe괴를 3시간동안 침지한 후 도금욕의 상부시료를 채취한 광학현미경 사진이다. Zn-0.18Al 도금욕에Fe괴를 3시간 침지한 경우인 그림 6-a에서 o로 표시한 회색의 석출상이 나타나는데 이는 EDS분석결과 Zn-20.37at%Fe-69.51at%Al로서 Fe_2Al_5상으로 판단된다.

이와 같이 Fe_2Al_5의 화합물이 상부에 석출되는 이유는 Fe_2Al_5의 밀도가 4.2g/㎤으로 도금욕의 밀도보다 낮기 때문에 부상하여 나타난 것으로 판단된다. Ni량이 0.1%인 그림 6-b에서도 주로 회색의 Fe_2Al_5상이 관찰되는데, 이는 Renhack등의[13] 연구결과와 일치하고 있다. 그림 6-c에서 Ni 농도가

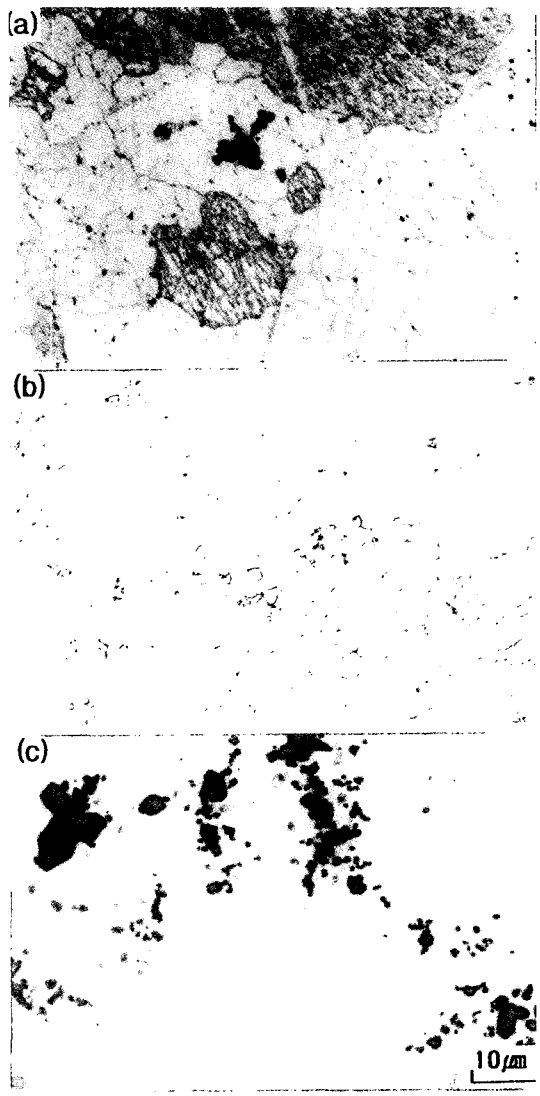

Fig. 6. Optical microstructure of precipitates in Zn-0.18Al
(a) Zn-0.18Al-0.1Ni (b) and Zn-0.18Al-0.5Ni
(c) bath dipped with Fe block for 3hr.

0.1%를 넘게되면 많은 양의 석출물이 관찰되고 있으며, o로 표시한 석출상에는 Ni이 약 1.07at %가 석출되는 것으로 보아 많은 양의 Ni 첨가는 Al소모를 가져와 계면반응층 형성을 억제할 수 없을 것으로 판단된다.

4. 결 론

1) Zn 도금욕에 Al이 첨가되면 스팽글이 작아졌으며, Ni첨가에 의해서는 첨가량이 증가할수록 스팽글이 감소하였다.

2) Zn-0.18Al 도금욕에 Ni이 첨가되면 반응층 및 도금층 두께가 감소하였으나, 첨가량이 증가하면 두께가 증가하였다.

3) Zn-0.18Al 도금욕에 Ni의 첨가량이 증가하면 Fe-Zn반응의 잠복시간을 단축시켰다.

4) Zn-0.18Al도금욕에 Ni 첨가량이 증가하면 석출물의 양도 증가하였다.

후 기

본 연구는 포항제철의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 北川 實, 沼倉 行雄, 三吉 康彦, 鐵と鋼, 70 (1984) 114
2. 福居 康, 甲田 滿, 廣瀨 祐輔, 鐵と鋼, 77 (1991) 983
3. A. R. Borizillo and W. C. Hahn, Trans, ASM, 62 (1969) 729
4. Z. W. Chen, N. F. Kennon, J.B.See and M.A. Barter, JOM, January, 22 (1992)
5. P. Perrot, G. Reumont, J. C. Tissier, J. Y. Dauphin and J. Foct, University des Science et Techniques de Lille FRANCE
6. B. D. Notowidjojo, Proceedings of Step into the 90's (1989) 623
7. N. Dreulle, M. Bousquet, M. Crocq and A. Limare, AISI Ann Conf., Pitzburg, September (1983)

8. 稻逗 淳一, 櫻井 理孝, 渡辺 豊文, 鐵と鋼, 79 (1993) 57
9. 西本 昭彦, 稻垣 淳一, 中岡 一秀, 鐵と鋼, 68 (1982) 1404
10. D. Horstmann, Arch. Ersenhutten, 27 (1965) 297
11. M. A. Haughton and W. C. Hahn, Trans. ASM, 62 (1969) 297
12. 山口 洋, 久松 敬弘, 鐵と鋼, 60 (1974) 96
13. E. H. Rennhack, Trans AIME, 221 (1961) 775