



용융아연 도금강판의 도금층에 잔류한 드로스 검출에 관한 연구

김유철, 이호종*

순천대학교 공과대학 재료금속공학과

A Study on Detecting Dross in Coating Layer on Hot-dip Galvanizing Steels

Y. C. Kim, H. J. Lee*

Dept. of Materials Science and Metallurgical Eng., Suncheon National University,
 Chonnam 540-742, Korea

(Received 18 November 2003 ; accepted 30 November 2003)

Abstract

To develop a method of detecting dross in coating layer on hot-dip galvanizing steel, chemical etching behavior of the artificial coating layers with top and bottom dross were investigated. After chemical etching with the mixture of picric acid and sodium thiosulfate, each of the top and bottom dross take its distinct color, and alloy layer in coating is also observed. Defects in the coating layers of HGI(hot rolled galvanized iron), CGI(continuous galvanized steel sheet) and GA(galvannealed steel) were analysed, and methods of dross detection which can be applied to inspection process in manufacture were suggested.

Keywords : Dross, Chemical etching, Galvanizing

1. 서 론

최근 자동차, 가전 및 전자재 용도로 용융아연 도금강판 및 합금화 용융아연 도금강판의 수요증대와 함께 우수한 품질특성이 요구되고 있다. 연속 용융아연 도금시 도금욕 중에서 석출하는 드로스가 강판에 부착되면 프레스 성형할 때 pimple이라 불리는 표면결함을 발생하므로 제품특성 향상을 위하여 드로스 부착은 최소화 시켜야 한다. 드로스는 강판으로부터 용출된 Fe와 도금욕 성분이 반응하여 형성되며 철-알루미늄계 및 철-아연계의 금속간 화합물로 분류^{1,2)}된다. 강판을 도금욕에 침적하면 먼저 강판에 Al이 농화된 층이 형성되고, 이와 동시에 강판의 인접한 곳에서는 Al 농도가 감소하기 때문에 Fe의 고용도가 증대된다. 따라서 초기에 강판으로부터 용출된 Fe는 FeZn₇으로 석출³⁾한다. 도금욕

중의 Al 농도가 높으면 FeZn₇은 Al과 반응하여 Fe₂Al₅이 생성되며 각각의 비중차에 의해 철-알루미늄계는 도금욕 상부에 철-아연계는 도금욕 하부에 주로 잔류된다. 드로스 형성에 미치는 대표적인 인자로 도금욕중 철과 알루미늄 농도 및 도금욕 온도 등이 보고³⁻⁵⁾되어 있으며, 도금욕내 드로스를 감소시키기 위해 Fe-Zn-Al 3원 상태도⁶⁾ 및 도금욕의 유동⁷⁾ 등의 다양한 연구결과가 발표되고 있다. 한편 용융 도금시 강판의 침적으로 Fe가 도금욕으로 용출되기 때문에 드로스 형성을 완전하게 제어할 수 없으므로⁸⁾ 강판 부착 드로스의 검출 및 평가방법이 필요하다. 지금까지 드로스를 검사하는 방법으로 도금층 표면을 지석으로 문질러 검출하는 방법이 사용되고 있으나, 드로스의 잔류량 및 종류를 평가하는데 미흡하다.

따라서 본 연구에서는 용융아연 도금시 강판에 부착되는 드로스를 검출할 수 있는 예칭조건을 고찰하고, 생산되고 있는 용융도금강판에 부착된 드

*Corresponding author. E-mail : hjlee@sunchon.ac.kr

로스를 분석하여 실제 조업에서 적용 가능한 강판 부착 드로스 검출 및 평가방법을 도출하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편준비

용융아연 도금강판의 드로스는 상부 및 하부 드로스 로 구분되며 상부드로스의 화학성분은 Fe_2Al_5 로 알려져 있다. 드로스는 도금층 내에 잔류하여 검출이 용이하지 못하기 때문에 상부 드로스의 에칭 특성을 손쉽게 조사하기 위하여 아크용해로에서 상부 드로스 성분인 Fe_2Al_5 의 잉고트를 제조하였다.

또한 다량의 상부 및 하부 드로스가 각각 잔류된 용융아연 도금강판을 인위적으로 제조하여 도금층에 잔류된 드로스의 에칭특성을 조사하고자 하였다. 사용된 시편은 1.2 mm 두께로 열간 압연한 as-roll 재를 50 mm×120 mm 크기로 절단하여 사용하였으며 화학성분은 표 1과 같다.

용융도금은 산세 및 플락스 처리를 실시한 후 흑연도가니를 이용한 전기도가니에서 실시하였다. 인위적으로 상부 및 하부 드로스를 형성시켜 각각의 드로스가 부착된 도금강판을 제조하기 위한 도금욕 성분 및 도금조건은 표 2와 같다.

이와 같은 실험결과를 용융도금 강판의 생산조업에 직접 적용하여 잔류된 드로스를 검출하고자 하였다. 본 연구에서는 포철에서 생산되고 있는 HGI, CGI 및 GA 강판을 채취한 후 30 mm×120 mm 크

기로 절단하여 시편으로 사용하였으며, 실험에 사용된 강종의 화학성분은 표 3과 같다.

2.2 드로스 검출 및 분석

용융아연 도금 강판의 도금층 내에 존재하는 드로스는 나관 상태에서는 관찰되지 않으나 가공시 도금 표면부위로 돌출되어 결함을 발생시킨다. 가공 전에 도금층에 잔류된 드로스를 검출하고 분석하기 위해서는 드로스를 덮고 있는 도금 표층부위의 제거가 필요하다. 본 실험에서 도금표층은 #1000의 SiC 연마지로 연마하여 제거하였다. 한편 도금층 내에 존재하는 드로스는 상부 및 하부 드로스 로 분류되며, 각각의 화학성분이 다르기 때문에 부식속도도 달라진다. 도금표층 부위를 기계연마 후 에칭 하였을 때 도금층 기지, 상부 및 하부 드로스 간에 에칭 색상이 명확하게 구별되면 생산조업의 검사공정에서 신속하게 잔류된 드로스 검출 및 규명이 가능해진다. 이러한 에칭조건을 도출하기 위하여 상부 드로스 성분인 Fe_2Al_5 잉고트와 아연을 에칭액의 성분, 농도, 에칭시간 및 온도에 따라 다양하게 실험하였다. 또한 드로스가 부착된 용융도금강판의 단면과 표면을 연마한 후 상부 및 하부 드로스의 에칭특성을 조사하였다. 이를 토대로 용융아연도금강판에 직접 적용하여 도금층에 잔류된 드로스를 검출하고 분석하였다. 도금층의 단면 및 표면에 부착된 드로스는 광학현미경 및 SEM으로 관찰하고 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

드로스는 용융아연 도금욕에서 형성되는 금속간 화합물의 결정체로 정의된다. 드로스는 강판에서 용

Table 1. Chemical composition of steel used in this study(wt%)

Elements	C	Si	Mn	P	Al	Fe
wt%	0.039	0.020	0.25	0.012	0.30	Bal.

Table 2. Variables of hot-dip galvanizing experiment

Bath Temperature	470
Immersion Time	30 sec.
Bath Composition	① Al : 0.135%, Fe : 0.398% ② Al : 0.209%, Fe : 0.021%
Cooling after Immersion	Air Cooling

Table 3. Chemical composition of steels used in this study(wt%)

Elements Specimen	C	Si	Mn	P	S	Sol. Al
	HGI	0.039	Tr	0.25	0.012	0.010
CGI	0.034	Tr	0.22	0.011	0.011	0.045
GA	0.036	Tr	0.23	0.014	0.006	0.046

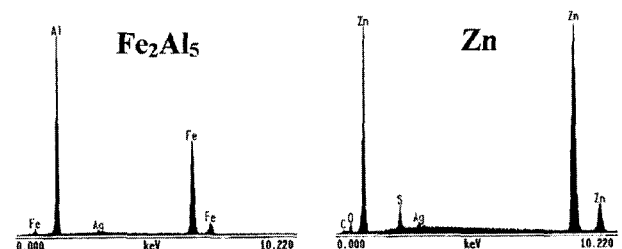
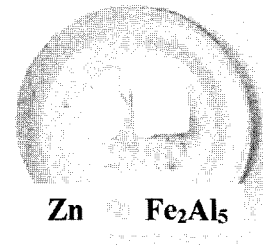


Fig. 1. Ingots of Zn and Fe_2Al_5 intermetallic compound.

Table 4. Variation of colours of Zn and Fe₂Al₅ with etching conditions

Etchant	Time (min.)	Colour	
		Zn	Fe ₂ Al ₅
60 ml(4%Picric acid) + 40 ml(1%Sodium Thiosulfate)	2	light yellow	white
60 ml(4%Picric acid) + 40 ml(1%Sodium Thiosulfate) + 1.5 ml Nitric acid	5	dark yellow	white
50 ml(4%Picric acid) + 50 ml(5%Sodium Thiosulfate)	2	yellow	white
50 ml(4%Picric acid) + 50 ml(5%Sodium Thiosulfate) + 1.5 ml Nitric acid	3	dark yellow	white
50 ml(Supersaturated Sodium Thiosulfate) + 50 ml(4%Picric acid)	4	yellow	white
50 ml(Supersaturated Sodium Thiosulfate) + 100 ml(4%Picric acid)	3	yellow	white
100 ml(Supersaturated Sodium Thiosulfate) + 2%K ₂ S ₂ O ₅	2	yellow	white

출된 Fe가 도금욕의 Al이나 Zn과 반응하여 형성되므로 Fe-Al계 및 Fe-Zn계 금속간화합물로 분류된다. 아연 도금욕과 비중차에 의해서 Fe-Al계는 도금욕 상부에(상부 드로스), Fe-Zn계는 도금욕 하부에(하부 드로스) 많이 존재⁹⁾한다.

그림 1은 아연과 아크용해로에서 상부 드로스 성분인 Fe₂Al₅으로 제조한 잉고트를 마운팅한 후 표면 연마한 사진으로 동일한 금속색상을 보이고 있다.

준비된 시편을 다양한 에칭액을 대상으로 에칭을 실시하였으며, 에칭조건에 따라 각각의 색상변화를 관찰하였다. Fe₂Al₅와 아연을 동일조건으로 에칭하였을 때 에칭색상이 뚜렷이 구별되면 용융아연 도금강판을 에칭한 경우 아연 도금층에 잔류한 상부 드로스 검출이 용이할 것으로 생각된다. 본 실험에서 Fe₂Al₅와 아연을 에칭처리한 후 색상대비가 크게 나타난 에칭조건은 표 4와 같다. Fe₂Al₅은 에칭 전후의 색상변화가 없는 반면, 아연은 백색에서 노랑색 계열의 색상으로 변화하였다. Fe₂Al₅는 금속간화합물로 아연보다 내식성이 우수하기 색상변화가 나타나지 않은 것으로 판단된다. 이와 같은 결과로 아연도금 강판의 도금층에 잔류된 상부 드로스를 검출하는 에칭액으로 피크린산 및 티오황산나트륨이 제시되었다.

도금층에 잔류된 상부 및 하부 드로스의 에칭특성을 조사하기 위하여 인위적으로 각각의 드로스가 다량 잔류된 용융아연 도금강판을 제조하였다. 드로스의 형성은 도금욕내 철과 알루미늄 함유량 및 도금욕 온도에 따라 직접적인 영향을 받는다. 그림 2는 山口 등¹⁰⁾이 제시한 아연-알루미늄-철계 3원 상태도이다. 본 실험에서는 도금욕 성분을 그림 2의 ①과 ② 영역으로 하여 상부 및 하부 드로스가 각각 부착된 도금강판을 제조하였고 드로스가 부착된 도금층은 도금 표면과 단면을 기계 연마하여 미세조직을 관찰하였다.

그림 3은 용융도금한 도금표면과 도금층 표면을

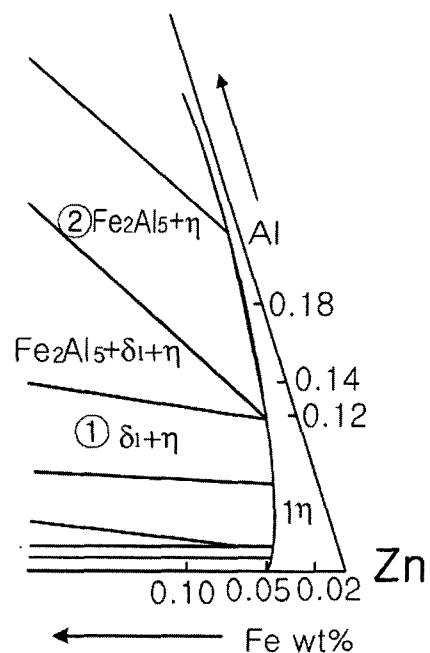


Fig. 2. An equilibrium diagram of Zn-Al-Fe ternary system (Zn corner at 465°C).

기계연마한 후 광학현미경로 확대배율을 각각 달리 하여 관찰한 조직사진이다. 도금 표면부를 육안 및 광학현미경으로 관찰한 결과 굴곡이 심하였으며 드로스는 관찰되지 않았다. 도금표면의 돌출부위를 SiC로 연마한 경우에는 다량 드로스를 관찰할 수 있었다.

그림 4는 도금욕 성분에 따른 잔류 드로스를 분석한 결과로 도금욕 성분에 따라 상부 및 하부 드로스가 각각 확인되었다.

그림 5는 에칭조건에 따라 상부 및 하부 드로스를 인위적으로 도금층에 잔류시킨 용융아연 도금강판의 도금층 단면을 각각 관찰한 미세조직 사진이다. Fe₂Al₅와 아연을 에칭 하였을 때 색상대비가 크게 나타난 피크린산 및 티오황산나트륨을 에칭액으로 사용하였다.

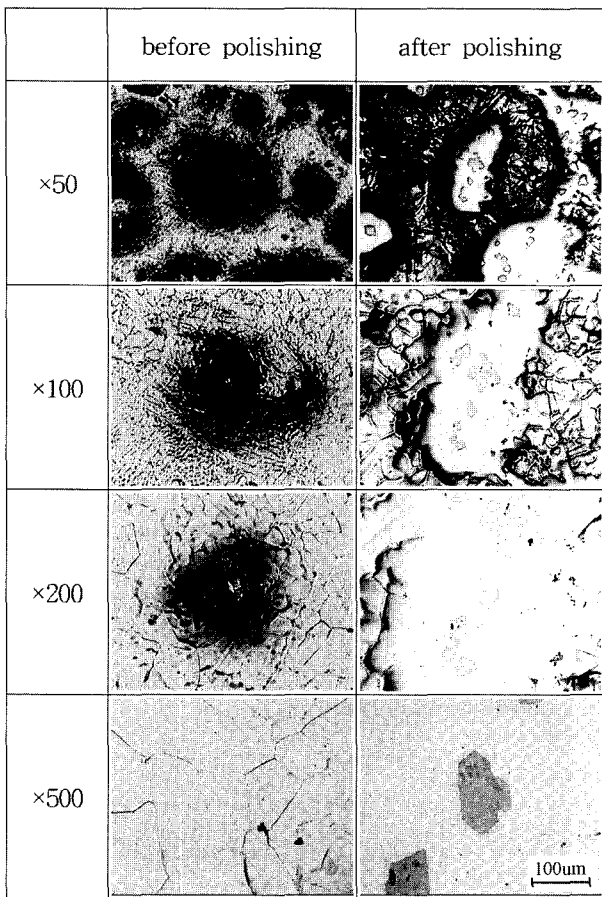


Fig. 3. Optical micrographs of the coating surface before and after mechanical polishing.

그림 5(a)는 3%피크린산과 0.5%티오황산나트륨을 6:4로 혼합한 용액을 에칭액으로 사용하였을 때 에칭시간에 따른 도금층 단면사진이다. 상부 드로스가 잔류된 도금층 단면을 에칭시간에 따라 관찰한 결과 아연부위는 점차로 진한 노랑색으로 색상이 변하지만 상부 드로스는 백색으로 색상변화가 거의 없었다. 하부 드로스가 잔류된 경우에는 5초 동안 에칭 하였을 때 아연부위는 연한 노랑색이며 하부 드로스 및 강판에 인접하여 생성된 Fe-Zn 합금상은 갈색을 보인다. 에칭시간이 30초로 길어짐에 따라 아연부위는 노랑색, 하부 드로스는 적갈색, Fe-Zn 합금상은 암갈색으로 변화되어 도금층에 잔류한 상에 따라 색상이 다르게 나타난다. 그림 5(b)는 4%피크린산과 1%티오황산나트륨을 6:4로 혼합한 용액을 에칭액으로 사용한 경우이다. 그림 5(a)와 비교하면 유사한 에칭거동을 보이고 있으나 상간 색상의 선명도가 다르게 나타났다. 하부 드로스가 잔류된 경우 도금층내 Fe-Zn 합금상은 진한 암갈색으로 보다 뚜렷하게 관찰되었으나 드로스의 색상은 연분홍색으로 변화되었다. 이와 같이 피크린산과 티오황산나트륨을 혼합한 용액을 에칭액으로 사용하여 도금층에 잔류한 드로스 및 합금상을 구별할 수 있었다. 동일한 에칭조건에서 상부 및 하부 드로스의 에칭색상이 각각 다르면, 별도의 분석과정 없이 에칭색상으로 도금층에 부착된 드로스를

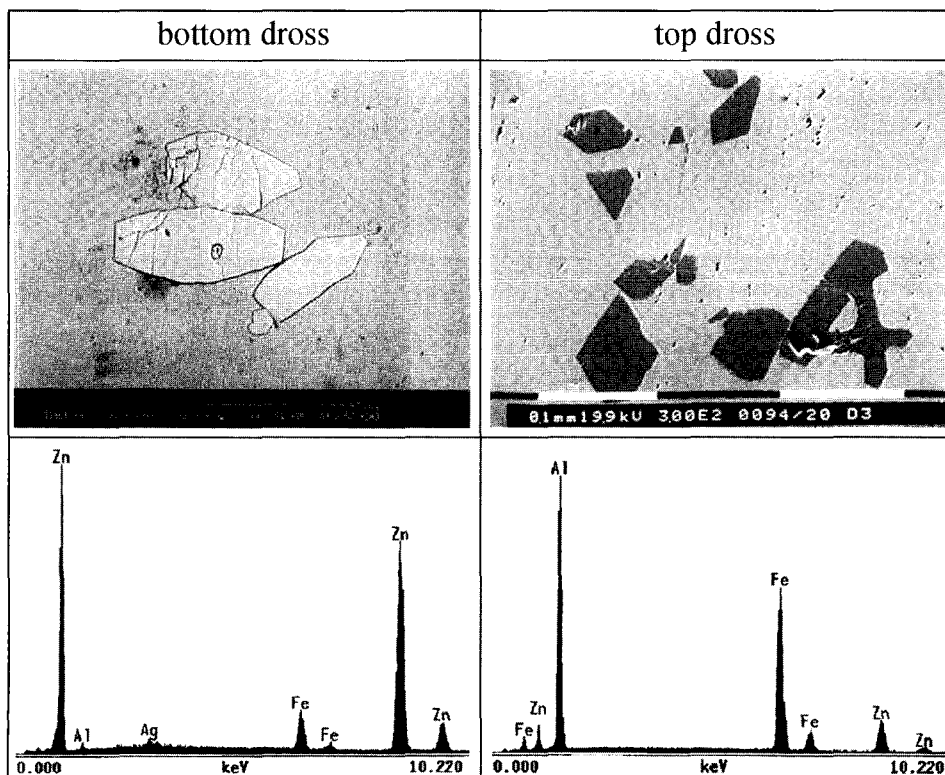


Fig. 4. SEM micrographs of bottom and top dross.

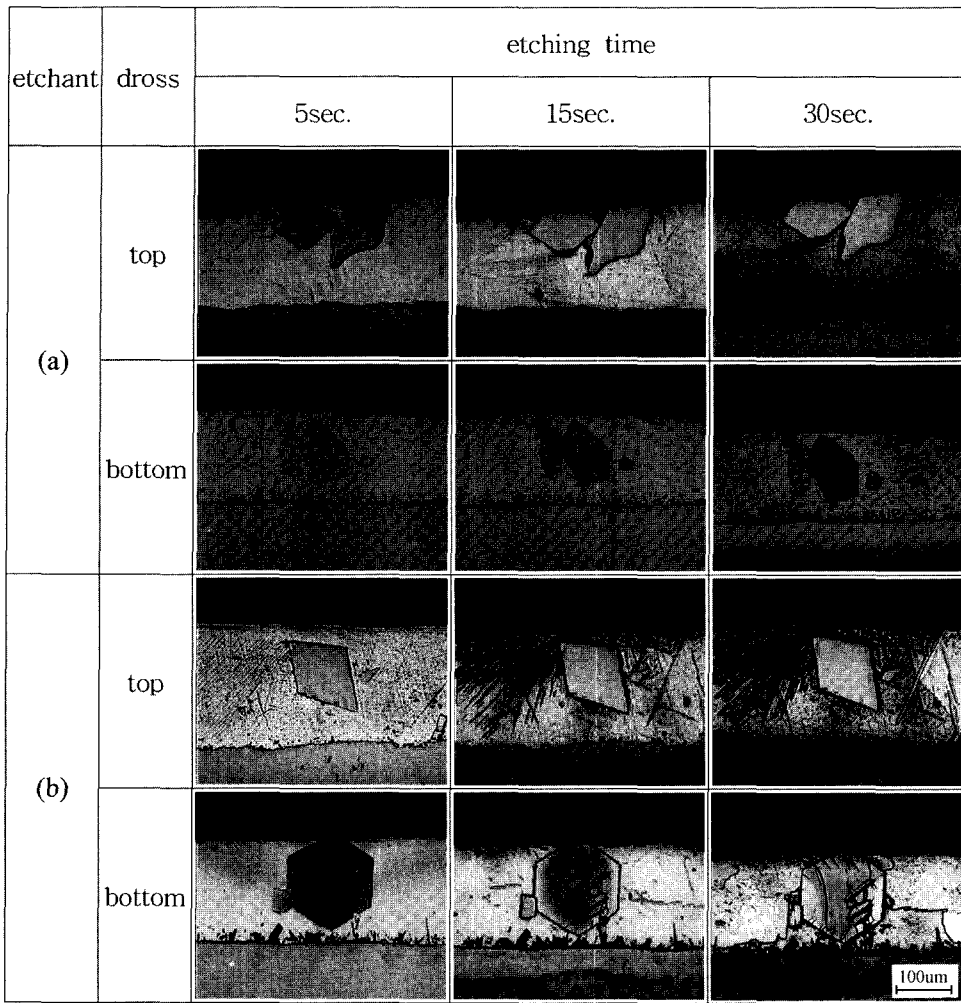


Fig. 5. Cross sectional micrographs of the coating layers with top and bottom dross after etching. (a) 60 m/(4% picric acid) + 40 m/(1% sodium thiosulfate) (b) 60 m/(3% picric acid) + 40 m/(0.5% sodium thiosulfate).

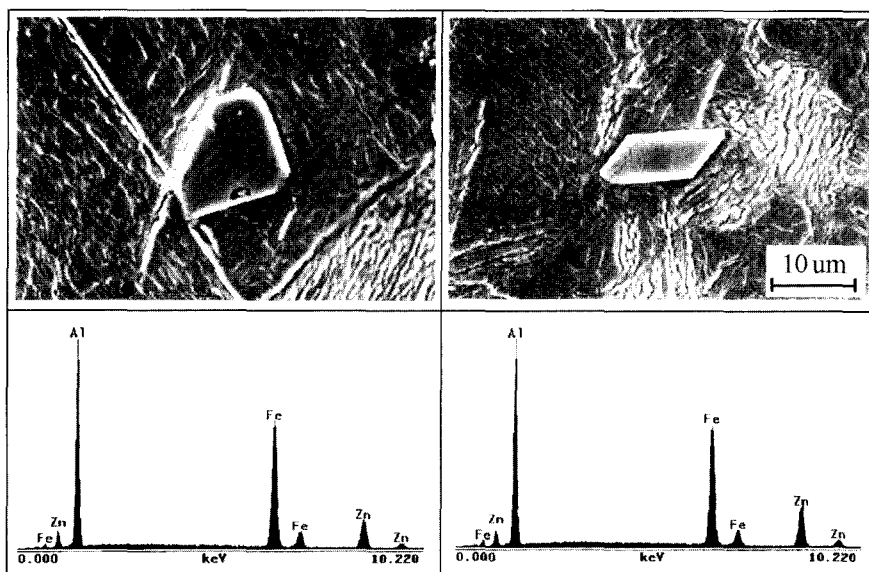


Fig. 6. SEM micrographs of the coating with top dross on HGI.

판별할 수 있으므로 생산 공정에서 드로스 유입에 대한 신속한 대응이 가능하고, 또한 도금층의 합금

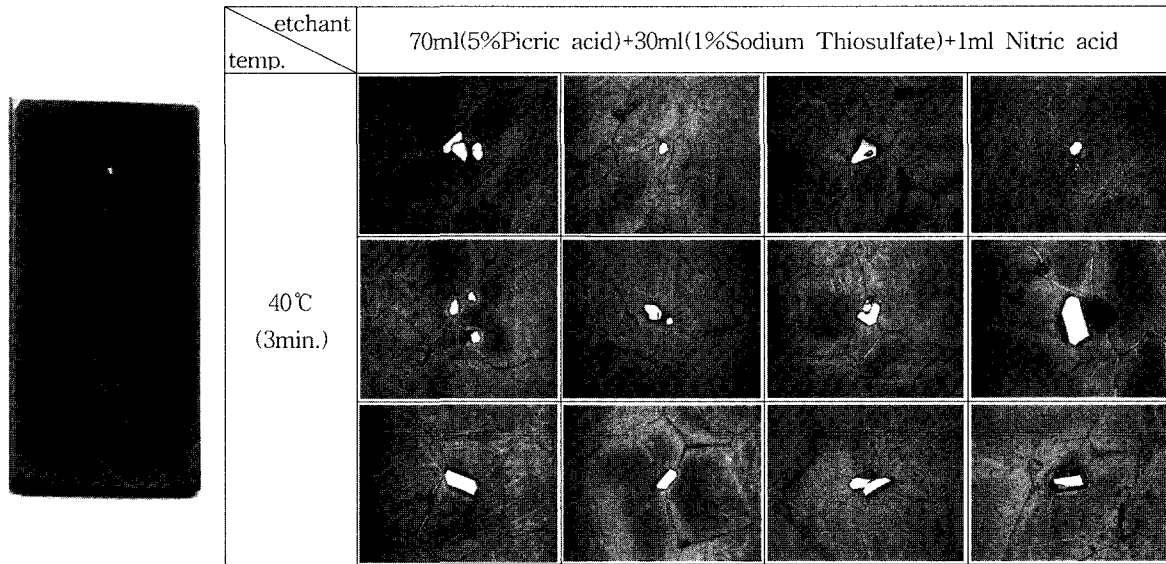
상을 동시에 관찰하여 도금조업을 관리할 수 있다. 본 연구에서는 포철에서 생산되고 있는 HGI, CGI

및 GA 강판을 채취하여 도금층에 잔류된 불순물을 검출 및 평가하였다.

그림 6은 도금두께가 약 45 μm 정도인 HGI 도금강판의 도금층을 SiC로 표면연마하여 잔류된 드로스를 SEM으로 관찰한 조직사진으로 드로스가 다각형의 각진 형상을 보이고 있다. 드로스의 크기는 수 μm에서 약 50 μm 정도로 다양하였으며 이들 각각을 EDS로 분석한 결과 모두 상부 드로스로 확인되었으며, 하부 드로스는 잔류하지 않았다.

그림 7은 실제 현장조업에 적용할 수 있도록 시편크기가 30 mm×60 mm인 HGI 도금강판의 도금층을 표면 연마한 후 에칭하여 드로스가 관찰된 부

분을 표시한 것이다. 에칭은 70 ml(5%피크린산), 30 ml(1%티오황산나트륨)에 1 ml 질산을 혼합한 부식용액을 사용하여 40°C에서 180초 동안 실시하였다. 본 에칭조건은 드로스 부착 강판에서 제시된 피크린산과 티오황산나트륨 용액을 중심으로 다양한 실험과정을 거쳐 도출하였다. 그림 7(b)는 (a)의 드로스가 잔류된 도금표면부위를 광학현미경으로 관찰한 조직사진이다. 아연 기지는 청녹색이고 드로스는 백색으로 손쉽게 드로스를 구별할 수 있었다. 대부분 드로스는 다각형의 형상으로 아연의 결정립계에 잔류하고 있고, 드로스 크기는 다양하여 약 50 μm정도의 커다란 드로스도 관찰되었다.



(a) HGI specimen

(b) Optical micrographs of dross shown in HGI specimen

Fig. 7. Photographs of the coating surface on HGI after etching.

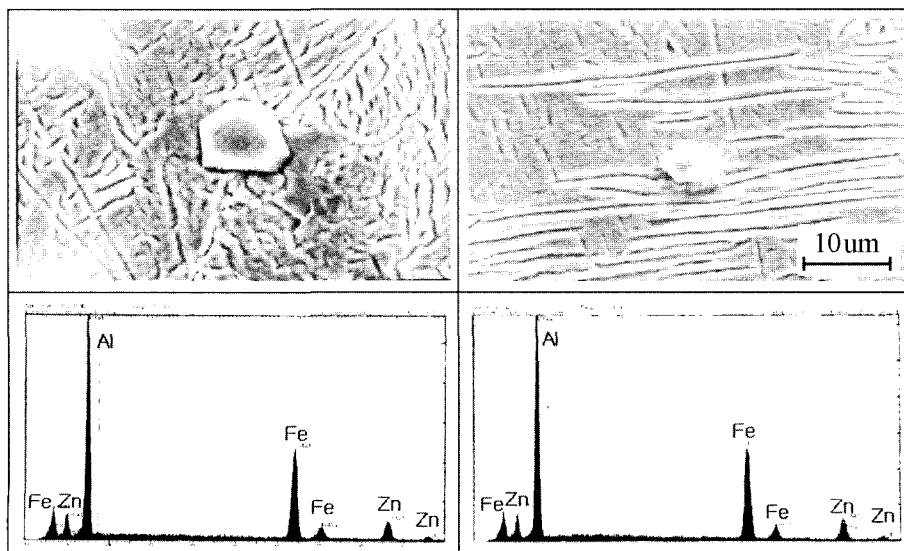


Fig. 8. SEM micrographs of the coating with top dross on CGI.

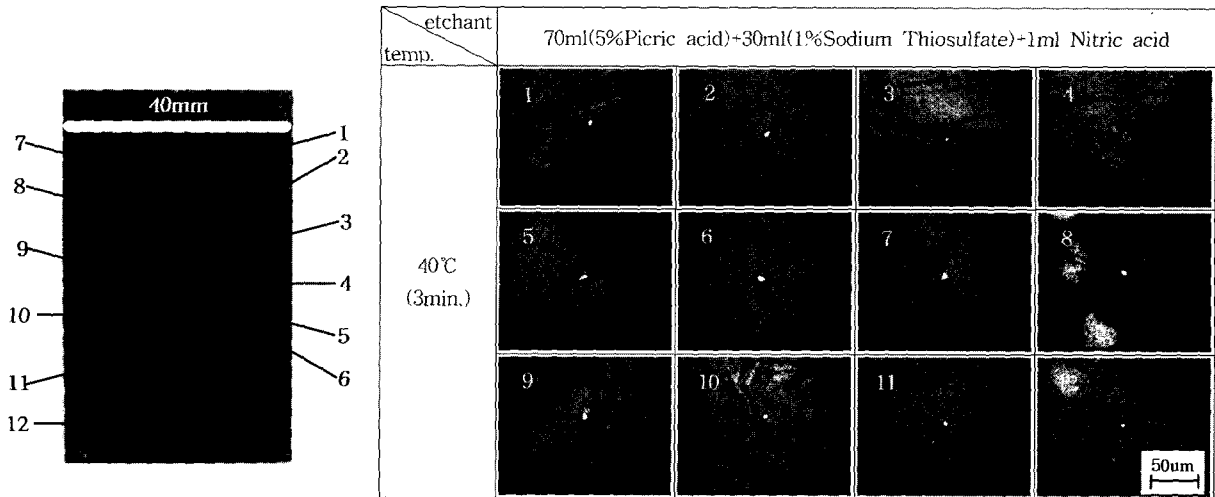
그림 8은 도금두께가 약 20 μm 정도인 CGI 도금강판의 도금표층을 기계 연마하여 잔류된 드로스를 SEM으로 관찰한 조직사진으로 EDS로 분석한 결과 상부 드로스로 분석되었으며, 하부 드로스는 발견되지 않았다. 드로스의 크기는 8~15 μm 정도로 다각형 형상을 보이고 있다.

그림 9는 현장조업에 적용이 용이하도록 시편 너비가 40 mm인 CGI 도금강판의 도금층을 표면 연마한 후 에칭하여 드로스로 관찰된 부분을 표시한 것이다. 에칭은 HGI 도금강판과 동일한 조건으로 실시하였다. 그림 9(b)는 (a)에 표기된 부분의 드로스를 관찰한 조직사진으로 아연 도금층은 갈색으로

백색의 드로스와 구별된다. 관찰된 드로스 크기는 약 20 μm 이하로 HGI 도금강판의 부착 드로스 보다 크기가 작았다. 이와 같이 CGI 도금강판에 부착된 드로스는 도금층을 표면연마한 후 에칭하여 광학현미경으로 쉽게 검출할 수 있었다.

그림 10은 도금 두께는 약 8 μm 정도인 GA 도금강판의 도금표면을 SEM으로 관찰한 조직 사진으로 Fe-Zn계 합금상인 δ 및 ζ 상이 도금층 표면까지 성장되어있다.

그림 11은 GA 도금강판의 도금 표면층을 기계연마한 후, HGI 및 CGI 도금강판과 동일한 에칭 용액을 사용하여 에칭 시간에 따른 도금층을 관찰한



(a) CGI specimen (b) Optical micrographs of dross shown in CGI specimen

Fig. 9. Photographs of the coating surface on CGI after etching.

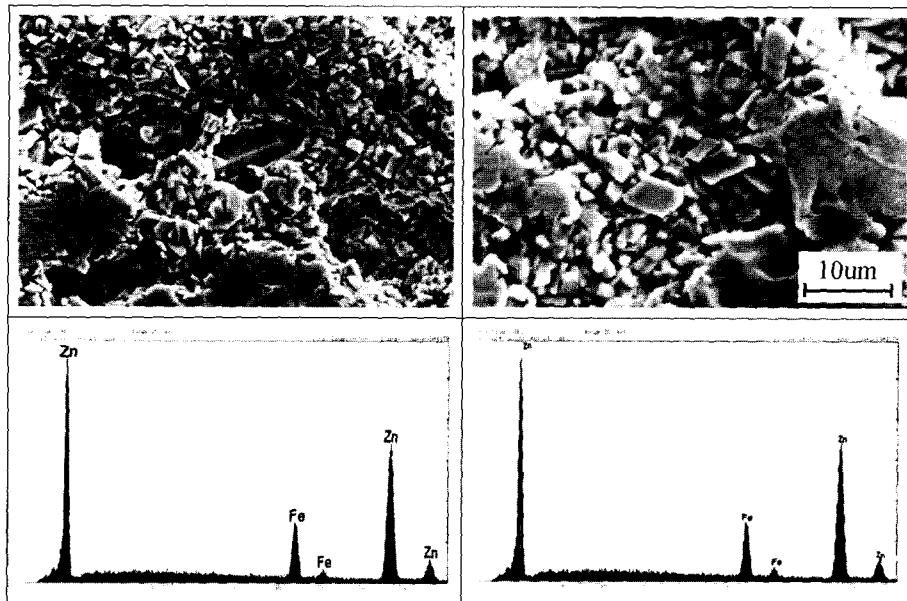


Fig. 10. Surface micrographs of the coating on GA.

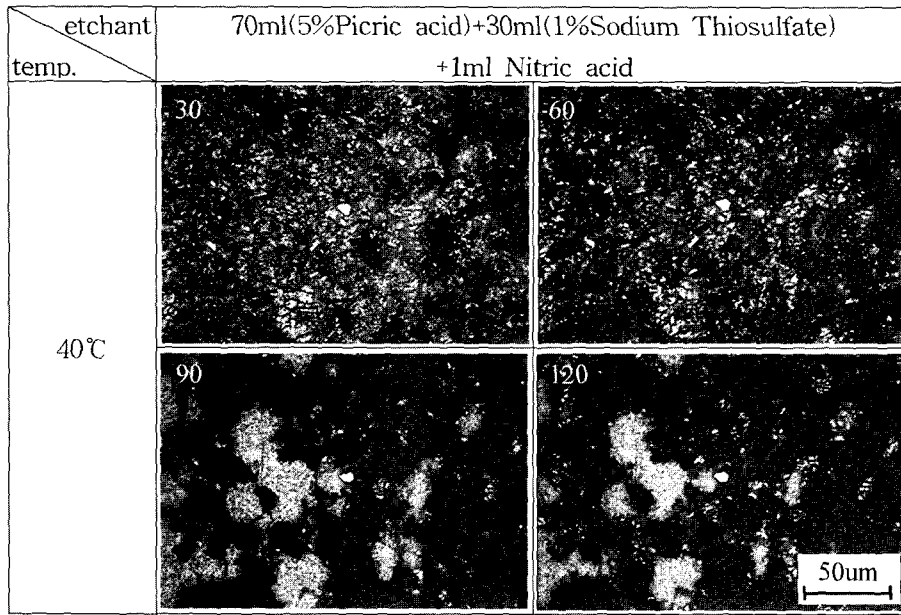


Fig. 11. Optical micrographs of the coating on GA with etching times(sec.).

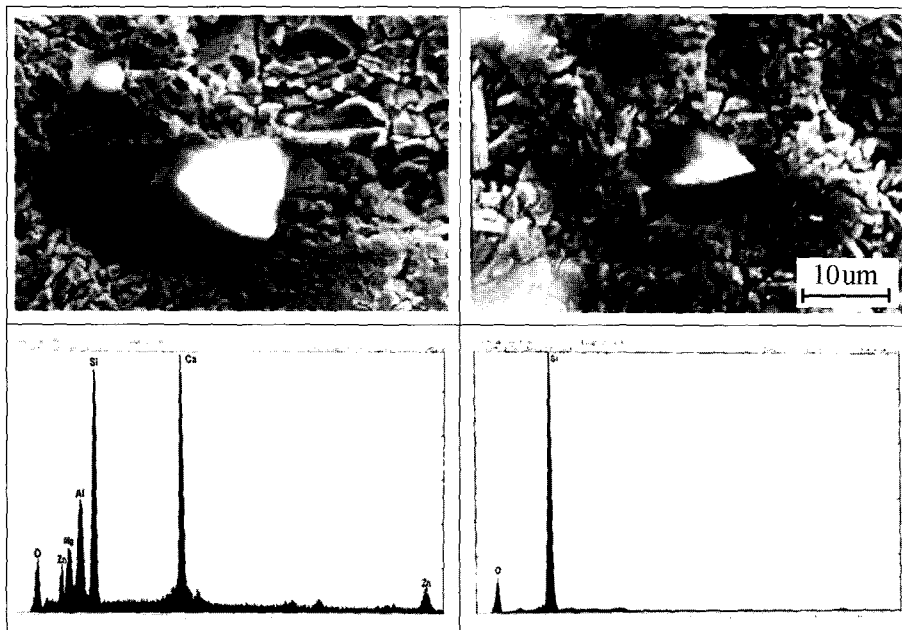


Fig. 12. SEM micrographs of defect in coating layer on GA.

조직사진이다. 최적의 에칭조건은 에칭시간이 90초인 경우로 7 μ m 정도의 백색의 잔류 상을 가장 뚜렷하게 관찰할 수 있었다. 그러나 HGI 및 CGI 도금강판과 비교하여 에칭한 도금층 색상은 균일하지 않았다. GA 도금강판은 도금 표면부까지 δ 및 ζ 상의 합금상이 성장되었고, 도금 후 후처리 공정으로 도유처리를 실시하는데 이때 도금층에 유입된 기름이 에칭공정에서 유출된다는 문제점으로 에칭한 도금층 색상이 균일하지 않은 것으로 생각된다. GA 도금강판은 도금두께가 작고 도금표면의 합금상 성장으로 굴곡이 심하므로 도금층을 균일하게

기계 연마하는데 어려움이 있었다.

그림 12는 그림 11의 도금층에서 관찰된 백색의 잔류 상을 SEM과 EDS로 분석한 결과이다. 흰색의 다각형 형상들은 20 μ m 이내의 크기로 광학현미경으로 관찰할 때에는 HGI와 CGI 도금강판의 상부 드로스와 외관이 유사하였으나 성분분석 결과 Si 산화물 및 CaMgAlSi의 복합 화합물이었다. GA 도금강판에 잔류된 Si계 산화물은 여러 시편에서 검출되었으나 상부 및 하부 드로스는 관찰되지 않았다.

이와 같이 용융아연 도금표층부를 연마한 후 제

시된 에칭조건으로 에칭하여 도금층에 잔류된 상을 검출할 수 있었다. 본 실험에서 HGI 및 CGI 도금강판에 잔류된 상부 드로스를 손쉽게 검출할 수 있었으며, 하부 드로스는 관찰되지 않았다. 하부 드로스가 함께 잔류된 경우에는 에칭색상으로 상부 드로스와 구별될 것으로 판단된다. GA 도금강판에서는 드로스는 관찰되지 않았으나, Si 산화물 및 CaMgAlSi의 복합 화합물이 잔류하고 있었다. 잔류된 Si계 산화물과 HGI와 CGI 도금강판에 잔류한 상부 드로스의 에칭색상이 백색으로 동일하여 GA 도금강판에 상부 드로스가 함께 잔류한 경우 에칭색상으로 이들 상들은 구별할 수 없으나 이들 총량의 정량적인 평가는 가능하다고 판단된다.

4. 결 론

용융아연 도금강판에 잔류된 드로스 검출방법을 개발하기 위하여 아연과 Fe_2Al_5 의 잉고트, 상부 및 하부 드로스를 인위적으로 부착한 도금강판의 에칭 거동을 조사하였다. 이를 토대로 HGI, CGI 및 GA 용융도금강판의 도금층에 잔류된 드로스를 규명하였으며, 생산조업에서 적용할 수 있는 드로스 검출 방법을 도출하였다.

1. 아연과 상부 드로스 성분인 Fe_2Al_5 의 잉고트는 60 ml(4%피크린산), 40 ml(1%티오황산나트륨)과 1.5 ml 질산을 혼합한 부식용액에 5분 동안 에칭 하였을 때 가장 색상 대비가 크게 나타났다.

2. 하부 및 상부 드로스를 각각 부착한 도금강판의 도금층을 60 ml(4%피크린산)과 40 ml(1%티오황산나트륨)의 부식용액으로 15~30초 동안 에칭한 경우 하부 및 상부 드로스의 에칭색상이 다르며, 도금층의 철-아연 합금층을 선명하게 관찰할 수 있다.

3. HGI 도금강판에는 수 μm 에서 50 μm 정도로 크기가 다양한 상부 드로스가 잔류되었으며, 하부

드로스는 관찰되지 않았다. 잔류된 드로스는 70 ml(5%피크린산), 30 ml(1%티오황산나트륨)에 1 ml 질산을 혼합한 부식용액으로 40°C에서 120~300 초 동안 에칭하여 검출할 수 있었다.

4. CGI 도금강판의 도금층에는 다각형의 상부 드로스가 부착되어 있으며 크기는 약 20 μm 이하로 HGI 도금강판보다 작았다. HGI 도금강판과 에칭조건은 동일하였으며, 하부 드로스는 관찰되지 않았다.

5. GA 도금강판은 20 μm 이내의 다각형 형상인 Si 산화물 및 CaMgAlSi의 복합 화합물이 여러 시편의 도금층에서 검출되었으며 드로스는 관찰되지 않았다. HGI와 CGI 도금강판과 달리 에칭한 도금층 기지의 색상은 불균일하였다.

후 기

본 연구는 POSCO의 지원으로 수행되었으며, 아낌없는 지원과 많은 도움을 주신 기술연구소 김종상 박사님과 박노범씨께 감사드립니다.

참고문헌

1. A. R. Borizillo, Trans. ASM, 62 (1969) 729.
2. R. R. Miller, Liquid-Metals Handbook, 2nd ed., U.S. Govt. Print. Office, (1952) 41.
3. 山口 洋, 久松 敬弘, 鐵と鋼, 60 (1974) 96.
4. 高村 日出夫ら, 鐵と鋼, 81 (1995) 43.
5. 大居利彦ら, 材料とプロセス, 5 (1992) 1736.
6. 山口 洋, 久松 敬弘, 鉛と亞鉛, 56 (1973) 11, 19.
7. 山口周ら, 材料とプロセス, 7 (1994) 1532.
8. 山口周ら, 材料とプロセス, 7 (1994) 1530.
9. 加藤 舂昭, 高村 日出夫, 望月一雄, 森戸延行, 加藤俊之, CAMP-ISIJ, 9 (1996) 1072.
10. 山口 洋, 久松 敬弘, 鐵と鋼, 60 (1974) 96.