

합금화용융아연도금강판의 미세파괴거동에 대한 In-situ 관찰

문현수 · 부현덕 · 추용호 · 안병국 · 김영근* · 안행근†

전북대학교 신소재공학부
*POSCO 기술연구소

In-situ Observation on the Microfracture Behavior of Galvanized Steel Sheet

Hyun-Su Mun, Hyun-Duck Bu, Yong-Ho Chu, Byung-Kuk Ahn, Young-Geun Kim* and Haeng-Keun Ahn†

School of Advanced Materials Engineering, Research Center of Industrial Technology(RCIT),
Engineering College, Chunbuk National University, 561-756, Korea

*Technical Research Laboratories, POSCO, Kwangyang, 545-711, Korea

(2004년 8월 20일 받음, 2004년 9월 13일 최종수정본 받음)

Abstract In-situ observation in SEM on the microfracture behavior of coating layer was performed for GA steel sheets that have various Fe contents and thickness of coating layer. In case of cross sectional side of coating layer that was in a tensile stress state during bending, fine perpendicular crack pre-induced during galvannealing grew and propagated rapidly toward the coating surface with the increase of strain. And then it grew and propagated along the Γ/Fe matrix interface, and combined with the nearest another perpendicular crack. Consequently, flaking occurred. The more Fe content and thickness of coating layer increased, the more average crack interval and flaking resistivity increased. Exfoliation was little observed at coating surface in a tensile stress state.

Key words coating layer of ga steel, in-situ observation in sem, flaking, exfoliation.

1. 서 론

용융아연도금강판(Galvanized steel sheet, GI강판)은 건축재료, 자동차재료 및 가전제품의 외장강판으로 그 용도가 확대되어 왔다.^{1,2)} 그러나 GI강판은 용접성이 떨어지고 프레스 가공시 금형에 아연분말이 고착되는 문제점이 있으므로 이것을 개선하여 아연 도금층을 합금화소둔열처리한 합금화용융아연도금강판(Galvannealed steel sheet, GA강판)을 이용하고 있다. GI강판에 비하여 용접성, 도장성 및 프레스가공성이 우수한 GA강판의 도금층은 Zn-Fe계 금속간화합물로 이루어져 있으며, 기지 강판층에서부터 $\Gamma(\text{Fe}_3\text{Zn}_{10})$, $\Gamma_1(\text{Fe}_5\text{Zn}_{21})$, $\delta_1(\text{FeZn}_7)$, $\zeta(\text{FeZn}_{13})$, $\eta(\text{Zn})$ 등의 순서로 이루어진 복잡한 상구조를 가지고 있다.^{3,4)} 이러한 Zn-Fe계 도금층은 도금욕의 조성, 온도 및 침지 시간, 그리고 합금화소둔열처리 온도와 시간에 따라 상구조 및 성분이 달라지고, 이 상구조 및 성분은 도금층의 파괴에 큰 영향을 미치게 된다.⁵⁾

프레스 가공시 GA강판 도금층의 파괴에는 두 가지 형태가 있다. 첫째는 파우더링(powdering, 분말상 박리)으

로, 가공시 주로 압축응력에 의하여 도금층내의 δ_1 상 또는 Γ 상이 미세한 분말입자 형태로 박리하는 현상이다. 둘째는 플레이킹(flaking, 박편상 박리)으로, 가공시 기지와 도금층의 계면에 작용하는 전단응력에 의해서 도금층이 물고기의 비늘처럼 떨어져 나가는 현상이다. 파우더링은 오래전부터 도금층의 중요한 품질특성 평가항목으로 간주되어 왔으며, 플레이킹은 GA강판을 자동차 차체용 외장판에 적용하기 위하여 도금층이 두꺼워지면서 프레스 가공시 프레스 손상을 일으킬 수 있는 요인으로 등장한 후 주목되고 있다.⁴⁾

이 두가지 파괴저항성이 우수한 도금층 구조형성에 관한 문제는 GA강판에서 중요한 과제로 되어 있으며 많은 연구가 수행되어 왔다.⁵⁻¹⁴⁾ 그러나 GA강판 도금층의 파괴저항성에 영향을 미치는 인자들과 개선방안에 대한 연구결과는 연구자에 따라 그 주장하는 바가 다르며 통일된 견해를 갖지 못하고 있다. 이러한 현상이 나타나는 중요한 원인은, 물론 제조조건에 따른 도금층의 조성, 상구조 등의 차이에 기인하는 것이기도 하지만, 프레스 가공시 도금층의 파괴기구 규명이 명확하게 이루어지지 않았기 때문이라고 생각한다. 특히 도금층 파괴시의 균열 발생점이나 전파경로 및 상구조와의 상관관계 등 미세파

†E-Mail : ahnhk@chonbuk.ac.kr

파괴거동에 대한 연구는 미흡한 실정으로 좀더 깊이 있는 연구가 필요하다. 이러한 배경하에서, 본 연구에서는 도금층의 Fe함량 및 두께가 다른 GA강판에 대하여 SEM 내에서 3점굽힘하중을 가하면서 도금층의 미세파괴거동에 대한 in-situ 관찰을 시도하였다. 이를 통하여 도금층의 Fe함량 및 두께에 따라 인장응력을 받는 부위에서의 균열발생 및 전파경로 등 미세파괴거동을 규명하고, 가공성이 우수한 GA강판 도금층의 최적제조조건 설정의 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 재료는 Al-Killed강판(시료 A)과 Interstitial Free강판(시료 B)을 각각 $500^{\circ}\text{C} \times 15 \text{ sec}$, $500^{\circ}\text{C} \times 50 \text{ sec}$ 합금화열처리를 실시하여 GA강판으로 제조하였다. 제조된 GA강판의 도금층 두께는 시료 A는 $7 \mu\text{m}$, 시료 B는 $14 \mu\text{m}$ 였다. 연구목적상 시료 B의 GA강판은 다시 500°C 에서 600초, 1440초, 2220초 유지한 후 수냉하여 도금층내의 Fe함량을 조정하였으며, ICP-AES(Shimadzu, ICPS-7500)를 이용하여 Fe함량을 분석한 결과 13~24%였고, 시료 B의 Fe함량은 13%였다. 도금층의 상구조 분석은 X-ray diffractometer(Rigaku, D/Max-IIA)를 이용하였다. $\text{CuK}\alpha$ target을 사용하였으며 전압 40 Kv, 전류 30 mA, 2θ 각도 $30\sim 90^{\circ}$ 범위에서 $2^{\circ}/\text{min}$ 의 속도로 scan하여 얻은 회절 pattern으로부터 상구조를 분석하였다. 또한 도금층내의 각 금속간화합물의 두께는 Potentiostat/Galvanostat(EC & G, model 273A)를 사용하여 Britton-Katz의 전해박리법^{15,16}에 의해 측정하였다. 전해박리법은 전기화학적으로 피막을 용해하면서 전위의 시간적 변화를 조사하여 피막용해에 소비된 전기량으로부터 피막의 두께를 측정하는 방법이다. 전해액은 NaCl 200 g/l, ZnSO_4 100 g/l를 용해한 수용액을 사용하였고 전류밀도는 $2.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 였다.

SEM내에서의 in-situ 관찰은 SEM용 미소인장/굽힘시험장치(Microtest tensile and bending stage for SEM, Debon Co.)를 SEM(JEOL JSM 5900) 내부에 장착하고 e-beam 조사하에서 실시하였다. GA강판의 단면을 경면연마한 시험편($5 \times 30 \times 0.75 \text{ mm}$)을 고정점간 거리 7 mm인 시편지지대에 거치한 후, 부하속도 $0.1 \text{ mm}/\text{min}$ 으로 3점굽힘시험을 실시하였다. SEM용 미소인장/굽힘시험장치의 개관을 Fig. 1에 나타내었다. 시험편에 굽힘하중을 가한 상태에서 변형량에 따른 도금층/Fe기지 단면의 미세균열 및 박리과정을 실시간으로 관찰하였다. 여기서 변형량은 굽힘시험 전후의 상태로부터 곡률반경을 이용하여 계산하였다. 또한 도금층 표면에서의 균열 및 박리를 검토하기 위하여 테이프 박리시험도 실시하였다.

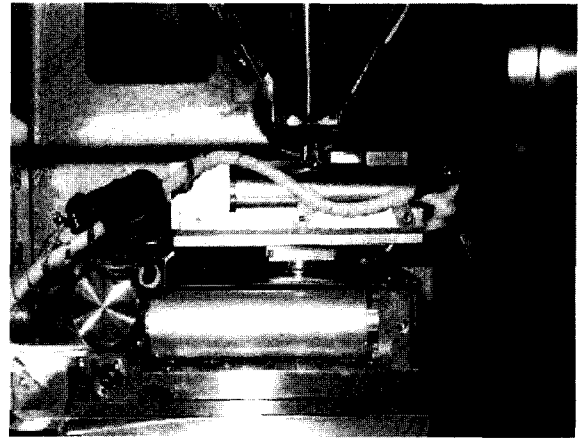


Fig. 1. Overview of the manipulator for microtest tensile and bending stage for SEM.

3. 결과 및 고찰

3.1. 도금층의 상구조

본 연구에 사용된 GA강판(시료 A) 도금층의 Fe함량에 따른 X선 회절강도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 도금층을 형성하는 주요상은 δ_1 상과 Γ 상이다. Γ 상과 Γ_1 상은 대부분의 회절피크가 중복되기 때문에 Γ 상으로 분석하였다. $(330)_{\delta_1}$ 의 피크강도는 도금층내 Fe함량이 증가함에 따라 증가하여 15%에서 최대값을 내지만, 21%에서 급격히 감소하며 그 이후는 거의 변화가 없었다. 이에 비하여 $(330)_{\Gamma}$ 피크강도는 도금층내 Fe함량의 증가에 따라 비교적 완만한 증가를 나타내고 있다. δ_1 상의 피크강도 증가는 도금층 표면에 존재하는 ζ 상이 추가합금화열처리를 실시함에 따라 δ_1 상으로 변태함으로써 일어나는 현상으로 생각되며, 21% 이상에서는 추가 합금화열처리를

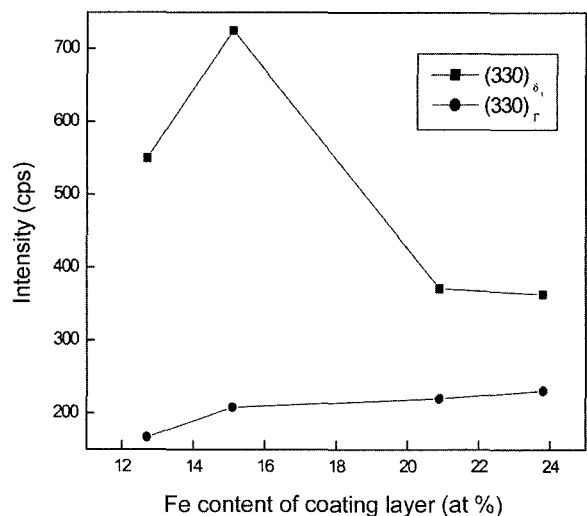


Fig. 2. X-ray diffraction intensity of intermetallic compounds with the Fe content of GA coating layer.

실시함에 따라 도금층내 δ_1 상이 Γ 상으로 변태되어 δ_1 은 감소하고 Γ 상은 증가하는 것으로 생각된다. 도금층 표면의 ζ 상은 미량이기 때문에 X선 회절결과로는 확인할 수 없었으며, 시료 B의 경우도 시료 A와 마찬가지로 Γ 상, Γ_1 상 및 δ_1 상이 검출되었으나 ζ 상은 확인할 수 없었다.

GA강판 도금층에 존재하는 금속간화합물들은 정전류 전해조건에서 일정한 전위값을 나타내게 된다. 시료 A의 Fe함량이 다른 도금층에 대하여 전해박리시험을 실시한 결과, 도금층 표면에서부터 $\delta_1(p)$ 층, $\delta_1(c)$ 층, $(\delta_1+\Gamma)$ 층, Γ 층 및 Fe기지에 대응하는 전위가 검출되었다. 이들 전해박리곡선의 전위변화로부터 도금층의 각 금속간화합물상의 두께를 분석하여 Table 1에 나타내었다. 본 연구에서 얻은 결과는 Pepler¹⁷⁾가 제시한 연구결과와도 잘 일치하였다. 추가 합금화열처리를 실시한 후에도 도금층의 총두께(약 7 μm)는 변화하지 않지만, Fe함량의 변화에 따

라 각 금속간화합물상의 두께는 변화하였다. 특히 δ_1 상은 도금층의 Fe함량의 증가에 따라 감소하는 반면, $(\delta_1+\Gamma)$ 상과 Γ 상의 두께는 증가한다. 전해박리의 결과에서도 ζ 상은 검출할 수 없었으며 이것은 ζ 상의 양이 매우 적고 표면상에 분균일하게 존재하기 때문이라 생각된다.

3.2. 인장응력을 받는 도금층/Fe기지 단면에서의 균열 및 박리

도금층의 Fe함량 13%인 시료 A GA강판을 SEM내에서 3점굽힘시험하면서 인장응력을 받는 도금층/Fe기지 단면(이하 인장단면이라 함)에서 변형량에 따라 일어나는 균열 진전양상을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 굽힘하중을 가하기 전($\epsilon=0$)에도 이미 도금층내에는 Fe기지 방향으로 수직균열이 존재한다. 이것은 도금층 형성시 outburst reaction에 기인하는 것으로,^{5,7)} 이들 제조과정에서 기 도입된 미세균열은 아주 작은 변형량에서도 급속히 성장하기 때문에 균열발생점을 검출하는 것은 매우 곤란하였다. 인장응력을 받는 도금층/Fe기지 단면에서 도금층의 용기는 관찰할 수 없었으며, 도금층의 제조시 도입된 미세한 수직균열이 변형량이 증가함에 따라 성장하여 도금층 표면과 Γ 상/Fe기지 계면까지 전파한 다음, Γ 상/Fe기지 계면을 따라서 급격히 진전되어 간다. 도금층의 Fe함량이 다른 경우에도 인장단면에서는 모두 유사한 거동을 보였다.

Fig. 4는 도금층의 Fe함량 13%인 시료 B GA강판의

Table 1. The thickness of the GA coating layers(specimen A) measured by the electro-chemical stripping.

Fe content (at%)	Phase thickness of coating layers (μm)				
	Γ	$\delta_1+\Gamma$	$\delta_1(c)$	$\delta_1(p)$	total
13	0.60	0.69	0.41	5.24	6.94
15	0.80	0.85	0.38	5.00	7.03
21	1.30	0.96	0.28	4.42	6.96
24	1.87	1.03	0.23	3.87	7.00

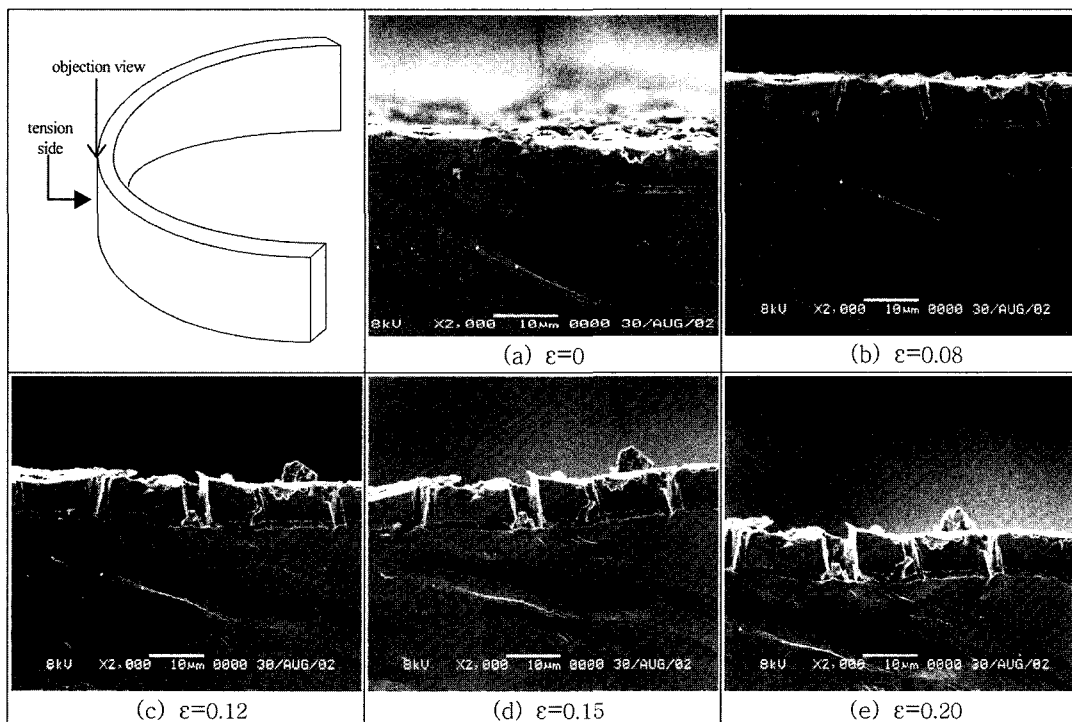


Fig. 3. Cross sectional views of 13at%Fe GA coating layer(specimen A) in a tensile stress state during bending.

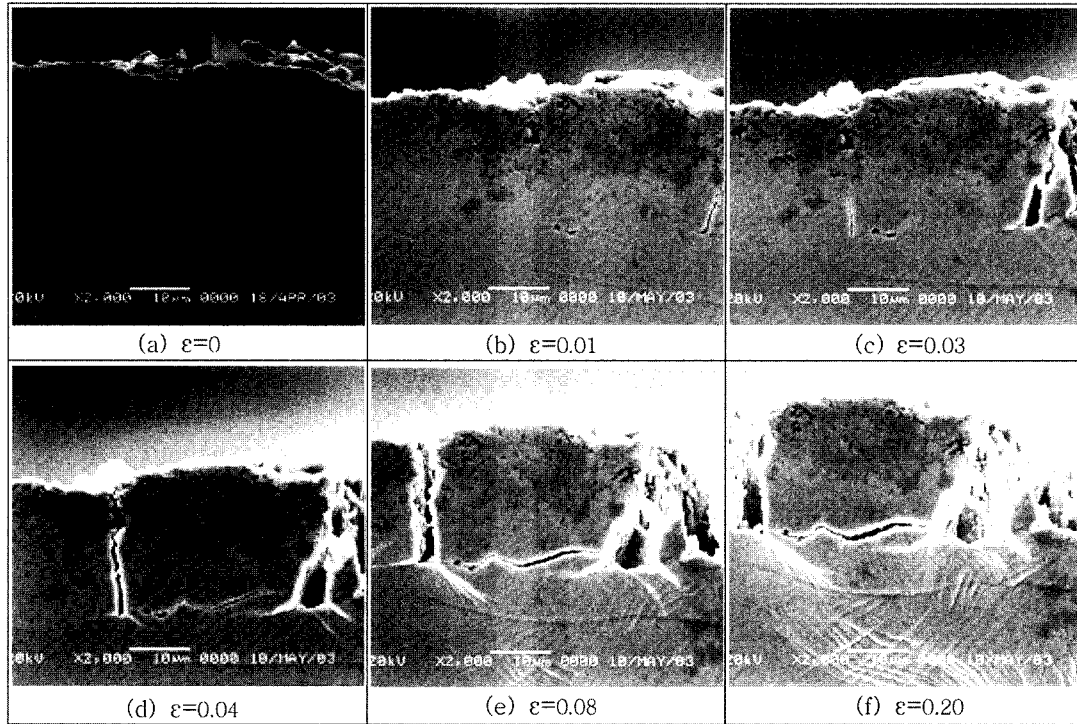


Fig. 4. Cross sectional views of 13at%Fe GA coating layer(specimen B) in a tensile stress state during bending.

인장단면에서 변형량에 따른 균열발생 및 진전 양상을 나타낸 것이다. 변형량 0인 (a)에서 중앙부위와 오른쪽 Γ /Fe 기지 계면부근에 미세한 균열이 발견된다. 오른쪽 Γ /Fe계면에 존재하던 미세균열이 변형의 초기($\epsilon=0.01$)에 성장을 시작하여 변형량 0.03에서는 대단히 큰 균열로 성장하는 것을 알 수 있다. 또한 변형량 0.03에서 중앙부위에 존재하던 미세균열도 Γ /Fe기지 계면 쪽에서부터 발달하여 도금층 표면으로 수직 전파해 가는 것을 확인할 수 있으며, 변형량 0.04이상에서는 수직균열의 확장 및 성장과 더불어 또다른 방향인 Γ /Fe기지 계면을 따라 균열이 성장·전파해 간다. 즉 Γ /Fe기지 계면에서 발달된 균열은 두개의 방향으로 성장·전파되어간다. 일정 변형량까지는 우선적으로 도금층을 가로 질러 도금층 표면쪽으로 수직 전파하며, 그 후 변형량이 증가함에 따라 Γ /Fe기지 계면을 따라 성장·전파하여 이웃하는 최단거리의 수직균열과 합체됨으로써 결국 도금층의 플레이킹을 일으키게 된다.

도금층이 외부로부터 응력을 받을 때 도금층에 발생하는 균열간격과 파괴거동의 상관관계를 검토하기 위하여 도금층의 Fe함량 그리고 두께에 따른 변형량과 평균균열간격의 관계를구하여 Fig. 5에 나타내었다. (a)에서 Fe 함량이 증가 할수록 도금층의 평균균열간격이 커지며, 변형량이 증가함에 따라 평균균열간격이 작아지는 것을 알 수 있다. 일본의 落合庄治郎 등은 2001년 합금화용융아연도금 피막의 구조와 특성연구회에서 발표한 “GA강판

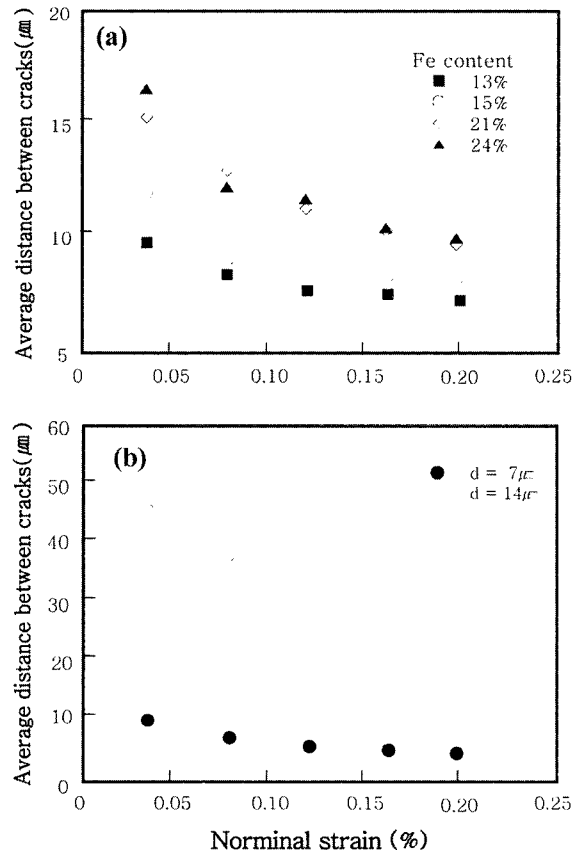


Fig. 5. The relations of nominal strain and average distance between cracks in GA coating layer.

에서 인장응력부하에 의한 피복금속산화합물의 파괴 및 계면박리"를 통하여 FEM해석에 의해 균열간격이 커질수록 도금층의 잔류응력이 커지며, 잔류응력이 크다는 것은 작용응력에 대한 도금층의 내력이 큰 것을 의미한다는 사실을 입증하였다. 본 연구의 결과에서 도금층의 Fe 함량이 증가함에 따라 균열간격이 커지는 것은 도금층의 Fe 함량이 증가함에 따라 잔류응력이 크다는 것, 즉 도금층의 응력에 대한 저항력이 크다는 것을 나타내고 있다. 또한 변형량이 증가함에 따라 균열간격이 작아지는 것은 변형량 증가에 따라 균열의 수가 증가하는 것으로부터 당연한 결과로 보이며, 변형량이 증가 할수록 평균균열간격의 감소가 적어지는 것은 변형량이 일정수준에 도달함에 따라 Γ 상/Fe기지 계면을 따라 균열이 성장·전파되면서 응력을 부담하게 되므로 급격한 균열간격의 변화 즉 균열의 증가는 없는 것이라고 생각된다. 도금층 두께에 따른 평균 균열간격의 변화는 (b)에서 알 수 있는 바와 같이 도금층 두께가 큰 경우가 동일한 변형량에서 평균균열간격이 훨씬 크며, 이것은 도금층의 두께가 큰 경우가 응력에 대한 저항력이 크다는 것을 나타내고 있다.

3.3. 인장응력을 받는 도금층 표면에서의 균열 및 박리

굽힘하중을 받는 동안 도금층 표면에서의 파괴거동을 검토하기 위하여 SEM내에서 굽힘시험시 도금층 표면의 균열발생 및 박리정도를 실시간으로 관찰하였다.

Fig. 6은 시료 A의 Fe함량 13% 및 24%시편에 대하여 굽힘시험시, 변형량 0.25에서 인장응력을 받는 도금층 표면(이하 인장표면이라 함)을 나타낸 것이다. Fe함량 13%와 24%에서 모두 인장응력 작용방향과 수직방향으로 다수의 균열이 관찰되며, Fe함량 13%에서 이 현상은 현저하다. 일반적으로 어떤 재료에 인장응력이 작용할 때 발생하는 균열은 인장응력 작용방향과 수직방향으로 성장하는데, 이 경우에도 마찬가지로 현상이 나타나고 있다. Fe함량 13%가 24%의 경우에 비하여 이와 같은 현상이 현저한 것은 앞의 Fig. 5에서 검토한 바와 같

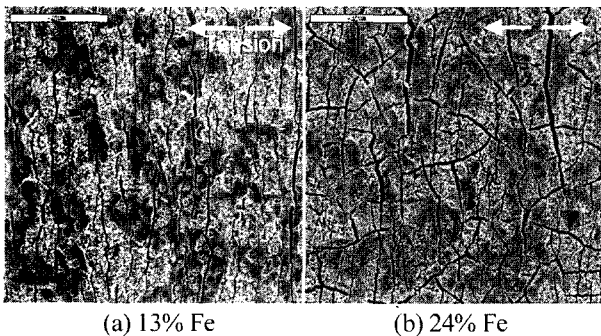


Fig. 6. The GA coating surfaces in a tensile stress state during bending($\epsilon=0.25$).

이 도금층의 Fe함량에 따라 평균균열간격이 달라지는 것과 같다고 생각된다. 즉 도금층의 Fe함량이 작으면 Fe 함량이 큰 경우에 비하여 응력에 대한 저항력이 적어서 평균균열간격도 작아지고 균열수도 증가하게 되는 것이다. 시료 A의 Fe함량 13% 및 24%시편의 인장표면에 대하여 테이프 박리시험을 시도하였으나 인장표면에서는 거의 박리현상이 나타나지 않았다.

4. 결 론

도금층의 Fe함량 및 두께가 다른 GA강판에 대하여 SEM내에서 3점굽힘하중을 가하면서 도금층의 미세파괴 거동을 in-situ 관찰하였다. 도금층을 구성하고 있는 Zn-Fe계 금속산화합물은 Fe기질로부터 Γ 상, Γ_1 상, δ_1 상, ζ 상 순으로 되어 있으며, 500°C에서 열처리시간을 증가 시키에 따라 도금층의 Fe함량이 증가하고 각 금속산화합물의 두께가 변화하였다. 굽힘시험시에 인장응력을 받는 도금층/Fe기지 단면에서는 합금화열처리과정에서 기 도입된 미세한 수직균열이 변형량이 증가함에 따라 먼저 도금층 표면으로 성장·전파된 다음, Γ 상/Fe기지 계면을 따라서 성장·전파하여 이웃하는 최단거리의 수직균열과 합체됨으로써 결국 도금층의 플레이킹을 일으킨다. 도금층의 Fe함량이 증가 할수록 그리고 두께가 큰 경우 평균 균열간격이 커지며 응력에 대한 저항력이 커진다. 인장 응력을 받는 도금층 표면에서는 박리현상은 거의 관찰되지 않았다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R05-2001-000-00831-0)지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. Y. C. Park, S. Y. Park, S. C. Gang, H. M. Kim and P. Y. Park, J. of the Korean Inst. of Met. & Mater, **29**, 824 (1991).
2. A. J. C. Burghardt, A. van der Heiden, T. B. van Peristeen and J. P. Schoen, Proc. of 2nd int. conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet(GALVATECH'92), CRM, Amsterdam, 189(1992).
3. M. A. Ghoniem and K. Lonhberg, Metal, **26**, 1026 (1972).
4. T. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, Metals Park, Ohio, ASM, **2**, 1128 (1986).
5. Akihiko Nishimoto, Junichi Inagaki and Kazuhide Nakaoka, Iron and steel, **72**, 989 (1986).
6. Minoru Saito, Yukio Uchida, Toshiharu Kittka, Yusuke Hirose and Yochihiro Hisamatsu, Iron and steel, **77**, 947 (1991).
7. Masaki Urai and Mitushi Arimura, Iron and steel, **81**, 70

- (1995).
8. Yoshitaka Adachi, Masahiro Arai and Toshio Nakamori, *Iron and steel*, **80**, 225 (1994).
 9. Yasuhide Morimoto and Kazumi Nishimura, *CAMP-ISIJ*, **9**, 516 (1996).
 10. Junji Kawabe et al, *Iron and steel*, **69**, S1060 (1983).
 11. C. E. Jordan, K. M. Goggins and A. R. Mader, *Metal. Mater. Trans. A*, **25A**, 2101 (1983).
 12. T. Nakamori and A. Shibuya, *Corrosion Resistant Automotive Sheet Steel*, ASM, 135 (1988).
 13. Seky Chang and Young Min Choi, *J. of the Korean Inst. of Met. & Mater*, **31**, 1241 (1993).
 14. C. S. Lin and M. Meshii, *Proc. of Galvatech' 95 ISS*, 477 (1995).
 15. W. Katz, *Arch. Eisenhüttenwes*, **25**, 307 (1954).
 16. W. Katz, *Stahl Eisen*, **75**, 1106 (1955).
 17. W. Pepler, *Proc. 5th Inter. Conf. on Hot Dip Galvanizing*, 273 (1958).