

합금화 용융아연 도금강판의 합금화 거동에 미치는 실리콘의 영향

이호종, 김종상*

순천대학교 공과대학 재료·금속공학과, *포항제철(주) 기술연구소

Effect of silicon on alloying behavior of hot-dip galvannealed steel sheets

H. J. Lee and J. S. Kim

Dept. of Materials Science and Metallurgical Eng.,
Sunchon National University

*Technical Research Labs., POSCO

Abstract

The effects of silicon on galvannealing behavior of interstitial-free (IF) steels were studied. The growth rate of the Fe-Zn alloy layer was retarded as silicon in the steel added. Titanium in steel strongly favors Fe-Zn reaction, in particular outburst structures, whereas silicon inhibit them. Cross-sectional and planar views of galvannealed coatings were investigated to characterize alloy phase development. A possible mechanism to explain the retardation effect of silicon is discussed in terms of concentration on surface and inhibition layer.

1. 서 론

합금화 용융아연 도금강판은 용접성¹⁾, 내식성^{2, 3)} 및 도장성⁴⁾이 우수하고 생산비용이 저렴하기 때문에 자동차, 가전 및 전자재용도로 점차로 수요가 확대되고 있다. 최근에는 자동차 차체의 경량화와 방청성 측면에서 심가공성 고장력강판을 모재로 하는 합금화 용융아연 도금강판의 개발이 진행되고 있다. 고장력강판으로는 강도, 연성 및 디프 드로잉(deep drawing)성을 고려할 때 극저탄소강

에 Si, Mn 및 P등을 첨가한 고용강화형이 유망시 된다. 한편 강중 Si은 CGL의 소둔시 강판표면에 농화되어 산화피막을 형성하여 도금시 미도금 발생 및 합금화를 지연시키는 문제점이 있다^{5, 6)}. 한편 자동차용 GA강판은 패널제작시 높은 접착응력을 받는 조건에서 가공을 받게 되어 프레스 가공성이 매우 중요하다. GA강판의 용접성, 프레스 가공성을 향상시키기 위해서는 도금층에 잔류한 합금상종의 ζ 상, 내파우더링성 향상을 위해서는 취약한 Γ 상의 두께를 낮추어야 하므로 GA강판에

조사 각 합금상들의 두께관리가 중요하다. 특히 자동차용 강판재료로서 합금화 용융아연 도금강판의 성질은 δ_1 상의 물리적, 화학적 성질에 기인한다. 따라서 프레스 가공측면에서 ζ , Γ 상은 가능한 얇게 만드는 것이 매우 중요하다.

GA재의 합금상조직에 영향을 미치는 인자로서는 강성분, 합금화 열처리조건 및 도금욕성분 등이 있다. 그러나 고강도 GA재는 기계적성질을 확보하기 위해 첨가되는 Ti, P, Si등의 강성분 때문에 불균일 합금화반응이 발생하며, 연속소둔, 용융도금 및 합금화처리가 연속적으로 이루어지는 CGL(Continuous Galvanizing Line)의 경우 도금욕 및 합금화 처리조건이 제한되는 제조상의 어려움이 있다. 특히 강중에 함유된 Si는 연성을 크게 감소시키지 않고 강도를 크게 향상시키는 효과가 있어 Si함유강은 고강도 구조용강 및 자동차용 가공용, 고장력강의 용융아연 도금소재로 사용이 유망하다. 그러나 강에 0.3%이상의 Si첨가는 도금전 소둔열처리 중에 Si의 표면농화가 발생하여 도금밀착성을 크게 열화시키는 문제가 있다. Si함유강의 도금밀착성을 개선시키는 방안으로 도금욕의 온도상승, 도금욕의 Al농도증가 및 소둔전 예비도금^{7, 8)}등이 보고되고 있으나, Si첨가 고장력강판을 합금화 처리시 합금화거동에 대한 연구는 아직 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 고장력 용융아연 도금강판을 합금화 처리시 합금화 거동에 미치는 Si의 영향을 고찰하기 위해 강성분, 합금화 온도 및 처리시간 등의 조업변수에 따른 도금층의 미세조직 및 성분변화 등을 조사하였으며 소지철과 도금층사이의 계면을 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자 현미경(TEM)으로 관찰하여 초기 합금화 거동에 미치는 확산억제층(inhibition layer)의 영향을 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

2. 1. 시편준비

용융도금 및 합금화 열처리시험에 사용된 시편은 0.8mm 두께로 냉간압연한 as-rolled재를 사용하

였으며 화학성분은 Table 1과 같다. 강성분과 합금화 처리조건에 따른 합금화 특성을 관찰하기 위하여 침입형 원소가 없는 interstitial-free(IF)재를 기저(base)로 하고, 비교재로 P첨가재(IFP), 0.1% Si재 및 0.5%Si재를 진공용해하여 제조하였다.

2. 2. 연속소둔 열처리실험

연속소둔 열처리실험은 적외선 반사가열식 분위기로(Image Gold Furnace, ULVAC, model CCT-Y8)에서 질소분위기 하에서 행하였다. 연속소둔 열처리시 예열대에서의 승온속도는 15°C/s, 예열대에서 가열대까지의 승온속도는 1.2°C/s, 균열대에서의 열처리는 800°C에서 64s, 도금후 냉각속도는 30°C/s로 180°C까지 냉각한 후 공랭처리하였다.

2. 3. 용융도금 및 합금화 열처리실험

상기 소재를 100mm×200mm의 크기로 절단하여 전처리로 아세톤과 에틸알코올로 강표면을 탈지하여 표면청정을 하였다. 용융도금 및 합금화 열처리는 일본 Rhescas사에서 제작된 수직형 용융도금 simulator에서 연속적으로 실시하였으며 이때 도금 조건은 Table 2와 같다. Si첨가강은 합금화 반응속도가 늦기 때문에 합금화 처리온도를 560°C로 높게 하였으며 다른 강종은 500°C에서 실시하였다. 합금화 처리시간은 5~30sec로 각각 변화시켰다.

2. 4. 합금층의 조직관찰 및 상분석

강종과 합금화 열처리조건에 따른 도금 시편의

Table 1. Chemical composition of cold rolled steels(wt %)

Specimen	C	Si	Mn	P	Ti
IF	0.004	-	0.08	0.008	0.031
IFP	0.004	-	0.25	0.060	0.031
0.1%Si	0.004	0.10	1.03	0.009	0.032
0.5%Si	0.004	0.47	1.11	0.008	0.036

Table 2. Variables of hot-dip galvanizing experiments

환원성 분위기	15%H ₂ -85%N ₂
강판 소둔온도	800℃
도금욕 온도	460℃
도금욕 침적시간	3 seconds
도금욕 조성	Al : 0.13%, Fe : 0.03%, Pb : 0.007%

표면 및 단면조직을 SEM으로 관찰하였다. 합금화 정도 및 합금층의 조직변화를 조사하기 위하여 강기지와 도금층 계면부터 도금층의 최외각까지 1μm의 간격으로 Fe량의 성분변화를 조사하였다. 이러한 분석으로 합금화 열처리 시간에 따른 합금화 속도 및 합금화에 미치는 강종의 영향을 고찰하고자 하였다. 초기 합금층 관찰은 염산과 물을 1:3으로 혼합한 후 부식억제제로 hexamine을 1~2방울 첨가한 용액으로 순수 Zn을 용해하여 SEM으로 관찰하였다. 또한 도금층에 잔류된 석출물은 카본 레플리카법으로 시편을 준비하여 TEM으로 관찰하였다. 카본 레플리카법의 시편준비는 기계연마한 도금층 단면을 부식액으로 tetramethyl ammonium 40g, 초산 400cc 및 메틸 알콜 3600cc의 혼합액을 사용하여 0.02A에서 5~10초간 1차 부식한 후 carbon coating하였다. 1차 부식과 동일한 조건으로 2시간동안 유지한 2차 부식으로 도금 부위를 추출하였으며 Cu grid를 이용하여 TEM관찰용 시편을 준비하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 도금층 표면형상

강성분과 합금화 속도는 밀접한 관계가 있다고 알려져 있다. 강종 Si은 합금화 속도를 지연하는 대표적인 원소이므로 합금화 처리온도를 달리하여 제조하였다. IF재와 IFP재의 합금화 처리온도는 500℃로 하였으며 Si첨가강은 이보다 높은 560℃에서 실시하였다. Fig. 1은 10초 동안 합금화 처

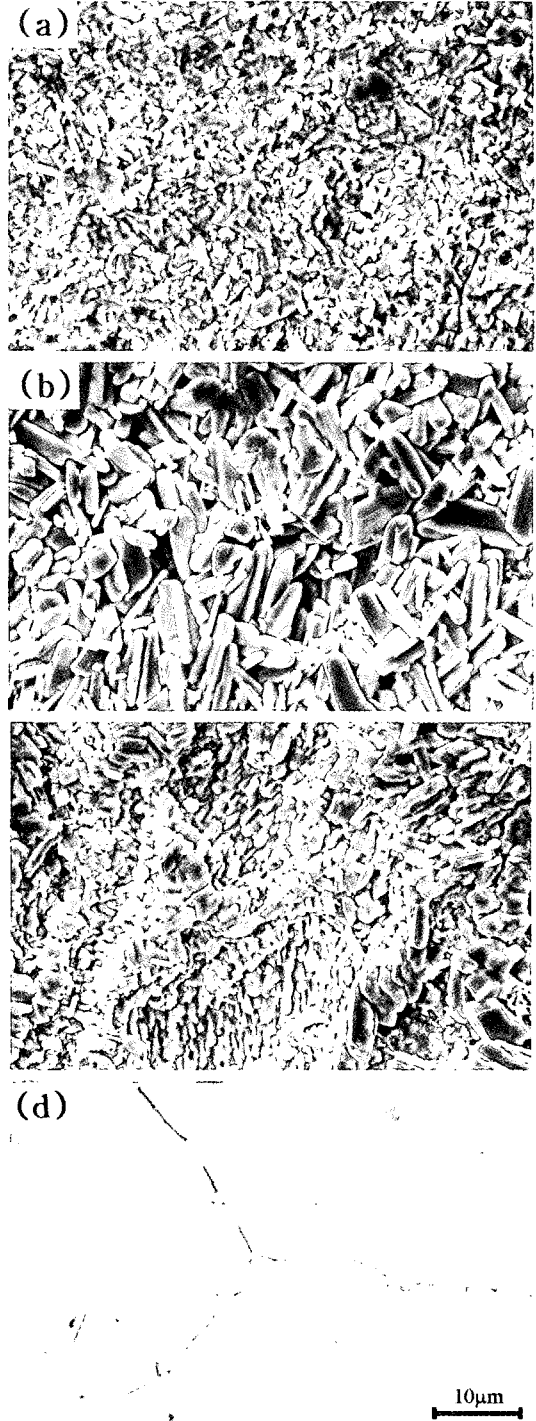


Fig. 1. Surface appearances of galvanized coating from different steels (a) IF, (b) IFP, (c) 0.1%Si, (d) 0.5%Si

리한 합금층 표면을 SEM으로 관찰한 조직사진이다. IF재 (Fig. 1 (a))는 주상조직의 ζ 상과 미세한 δ 상이 혼재하고 있으며, IFP재 (Fig. 1 (b))는 전체적으로 큰 ζ 상이 형성되어 있으므로 IF재보다 IFP재의 합금화도가 낮음을 알 수 있다. 또한 0.1%Si재 (Fig. 1 (c))는 합금화가 진행되어 δ 상을 보이나 0.5%Si재 (Fig. 1 (d))는 거의 합금상을 형성하지 않았다. 이와 같이 강종별 합금화 거동이 다르게 나타난다. 합금화는 Fe와 Zn의 상호확산에 의해 지배되고 확산반응은 온도의 증가에 따라 포물선적으로 증가하기 때문에 합금화 속도는 IF재 > IFP재 > 0.1%Si재 > 0.5%Si재의 순으로 나타났다. 강종간 상호 합금화 거동이 다른 것은 소지철 내에 P 및 Si등의 영향으로 결정입계 확산억제 기구 및 표면 편석기구로 설명되어진다. 소지철내 결정입계에 편석되어 있는 탄소는 Fe와 Zn의 확산에 의한 반응을 억제하는 경향이 있는데, P가 첨가되면 탄소의 활동도를 증가시켜서 탄소가 소지철의 결정입계에 석출하는 것을 용이하게 하며 P, Si자체가 결정입계에 석출하여 결정입계로 Zn 원자의 확산을 억제시켜 합금화를 지연하는 역할을 한다⁹⁾.

3. 2. 도금층 단면 미세분석

도금층 단면은 SEM을 이용한 X-ray 미세분석으로 Fe농도 profile을 조사하였으며 EDS분석시 오염된 크기 즉 전자 probe size는 약 0.1 μ m으로 나타났다. Fig. 2~Fig. 5는 강종에 따라 합금화 처리시간을 달리 하였을 때 강기지부터 도금 표면 부까지 1 μ m간격으로 도금층 단면의 Fe농도를 분석한 결과이다. Fig. 2는 IF재의 경우로 Fe농도는 합금화 시간이 5초일 때 도금층 전면에서 급격하게 증가되고, 5초가 지나면 Fe농도 증가량의 감소를 나타내었다. 특히 합금화 시간이 10초 이상일 때 Γ_1 상 영역으로 분석된 0.5 μ m 위치의 철농도 증가는 매우 적었다. 합금화 시간에 따른 합금화 속

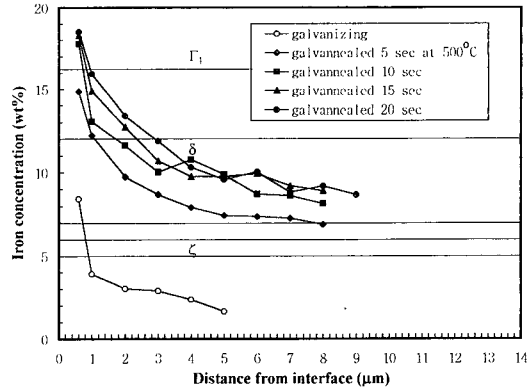


Fig. 2. Iron concentration profiles of galvanized coating on IF steel

도는 합금화 초기에 우선적으로 생성된 ζ 상이 가장 빠르며 δ 상보다 Γ_1 상이 매우 늦게 나타났다.

Fig. 3은 IFP재의 경우로 합금화 시간이 5초일 때 계면에서 3 μ m 이상의 외각층은 거의 합금화가 이루어지지 않고 있으며 Fig. 2의 IF재와 비교해보면 전체적으로 합금화가 늦게 진행되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 0.1%Si재의 경우로 합금화 온도를 560 $^{\circ}$ C로 IF재와 IFP재보다 높게 하였다. 합금화 처리시간이 5초로 짧은 경우에도 합금화가 많이 진행되었으며 합금화 시간에 따른 철농도 변화는 매우 적었다. 또한 합금화 시간에 따른 최외각 도금

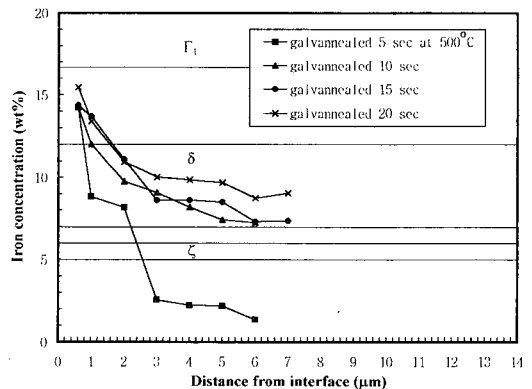


Fig. 3. Iron concentration profiles of galvanized coating on IFP steel

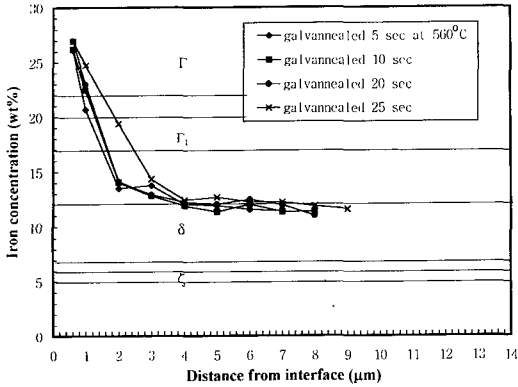


Fig. 4. Iron concentration profiles of galvanized coating on 0.1%Si steel

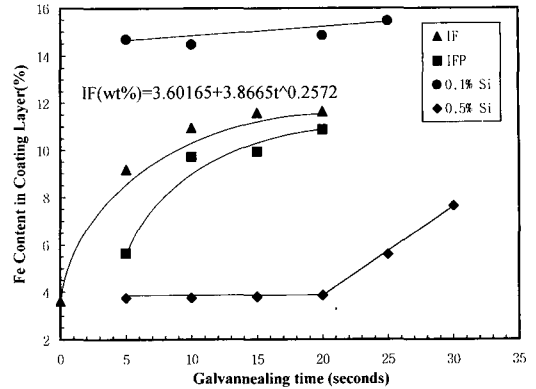


Fig. 6. Iron concentration profiles with galvanneal time

층의 철농도는 11%정도로 거의 동일하였으며 이는 Fig. 1의 표면부 미세조직과 잘 일치하고 있다.

Fig. 5는 0.1%Si재와 동일 온도에서 합금화 처리한 0.5%Si재로 합금화 시간이 20초일 때까지는 유사한 철농도를 보이나 25초에서는 2~6μm 영역, 30초에서는 도금 외각부위의 Fe 농도가 크게 증가되었다.

Fig. 6은 합금화처리 시간에 따라 철함유량을 조사한 Fig. 2~Fig. 5의 profile을 각각 더하여 도금층에 확산된 Fe의 함량을 구하였으며 평균 Fe함량을 강종에 따라 나타냈다. IF재에서 Fe농도변화는 합금화 처리시간에 따라 포물선형으로

증가되었으며, 5초간 합금화 처리시 급격히 증가되고 5초가 지난 후 Fe농도의 증가가 크게 감소되고 있다. 이와 같은 Fe농도변화는 $IF(wt\%) = 3.602 + 3.867t^{0.257}$ 식으로 평가되었다. IFP재도 IF재와 동일한 온도에서 합금화 처리한 경우로 Fe농도변화는 IF재와 유사한 포물선형으로 증가되나, 전체적으로 Fe함유량이 IF재보다 낮게 나타나므로 강성분중 P가 합금화를 지연하는 것을 알 수 있다. 또한 합금화 처리시 포물선식은 $3.335t^{0.407}$ 의 관계를 보였다. 0.1%Si재와 0.5%Si재는 560°C의 동일한 온도에서 합금화 처리한 경우로 합금화 시간에 따른 Fe농도변화는 선형으로 증가되고 있으며 합금화도는 0.5%Si재가 전반적으로 훨씬 낮게 나타났다. 0.1%Si재는 합금화 처리시간에 따른 Fe농도 기울기는 0.019로 합금화 증가량은 매우 적었다. 한편 0.5%Si재는 합금화 처리시간이 20초일 때까지는 거의 동일한 Fe농도를 보이고 있으나 25초부터 급격히 증가되어 Fe농도 기울기가 0.189를 보이고 있다.

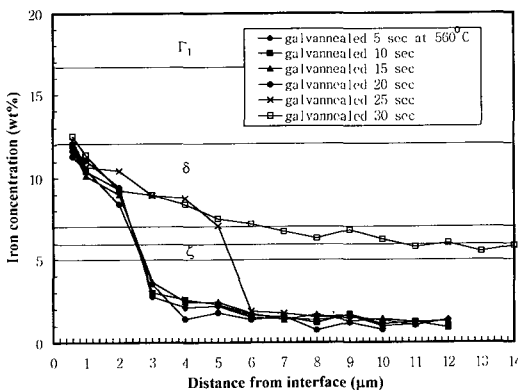


Fig. 5. Iron concentration profiles of galvanized coating on 0.5%Si steel

이와 같은 결과는 강의 P와 Si는 합금화 반응을 지연시킨다는 보고^{6,9)}와 잘 일치하며 합금화 처리 온도를 고려할 때 Si이 P보다 지연효과가 크다는 것을 알 수 있다. IF재와 IFP재의 합금화 속도는 합금화 시간에 따라 점차로 감소되는 동일한 포물

선형을 보이므로 P가 얼마간 확산을 지연하지만 합금화 진행과정은 유사하다고 생각된다. Si첨가제는 전체적으로 선형으로 증가하여 0.1%Si재는 서서히 일정 속도로 증가하고 있으나, 0.5%Si재는 합금화 시간이 5초에서 20초까지는 도금층의 평균 철농도가 균일하게 나타나므로 이 기간은 잠복기 (incubation period)로 생각되며 20초가 지나면 합금화 속도가 급격히 증가하고 있다. 일반강은 450~530℃에서 선형으로 증가되며 530℃ 이상에서는 포물선형으로 성장한다고 보고되고 있으나, 본 실험에서 560℃에서 합금화 처리한 0.5%Si재는 20초까지 잠복기를 거쳐 선형으로 증가되었다. 이러한 현상은 Si이 Fe와 Zn의 반응 활성화 에너지를 증가시키기 때문으로 판단된다. 확산반응은 Fe과 Zn의 경계부에서 시작되며 입내보다 결정입계에서 활성화 에너지가 낮아서 우선적으로 반응이 일어나지만 20초까지 잠복기를 보인다는 점에서 Si이 도금 전처리과정에서 결정입계뿐 아니라 강표면부에 농화되어 Fe-Zn의 확산반응을 억제하기 때문으로 판단된다.

3.3. 소지철 및 도금계면분석

합금화 용융도금에 사용한 소재는 800℃에서 60초 동안 소둔열처리한 냉연재료 Fig. 7(a)는 0.5%Si재의 표면부를 관찰한 TEM 조직사진이다. 많은 석출물이 잔류하여 대부분 band형상을 보이거나 일부 구형의 석출물이 관찰되었다. Fig. 7(b)는 TEM을 이용하여 석출물을 EDS로 관찰한 결과로 MnSiO₃계의 산화물로 분석되었다. 이와 같이 강표면부에서 많은 석출물이 관찰되는 것은 소둔열처리시 강중 Si과 Mn이 강표면부에 농화되기 때문으로 판단되며 0.5%Si재의 합금화 속도가 지연되는 것은 CGL소둔시 Si를 주체로 하는 산화물이 강판표면에 형성되므로 도금욕에 침적시 Zn의 확산을 억제하여 outburst반응이 억제되기 때문으로 추정된다.

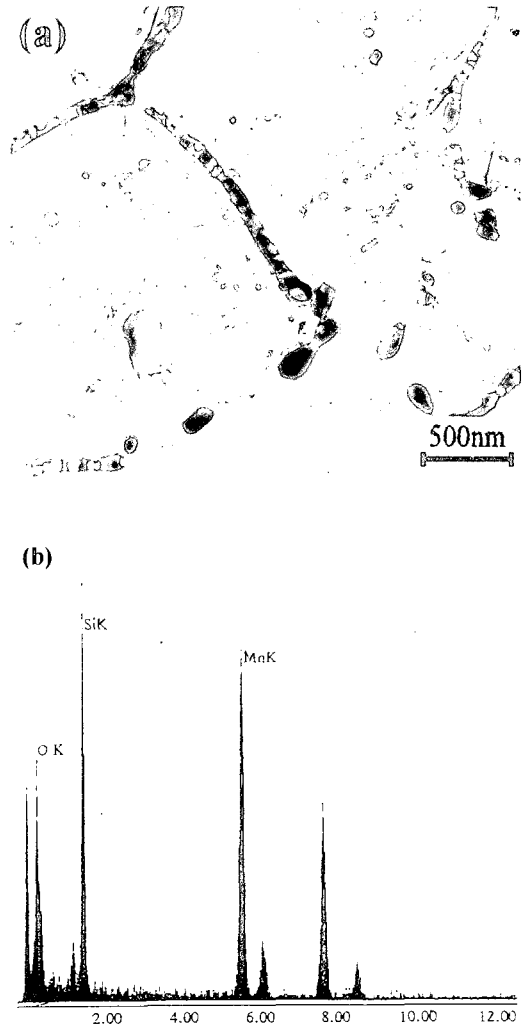


Fig. 7. TEM micrograph of the 0.5%Si steel surface
(a) morphology, (b) EDX peak

용융도금시 형성되는 소지철과 도금의 초기 계면층은 합금화 처리시 합금화 속도를 결정하므로 합금화 용융아연도금의 합금상을 제어하는데 매우 중요하다고 알려져 있다. Fig. 8은 계면층을 관찰하기 위해 합금화처리하지 않은 용융도금강판의 도금층을 약한 염산으로 제거한 후 SEM으로 소지철/도금계면을 관찰한 미세조직 사진이다. IF재는 강성분에 함유된 Ti이 outburst 불균일 합금화

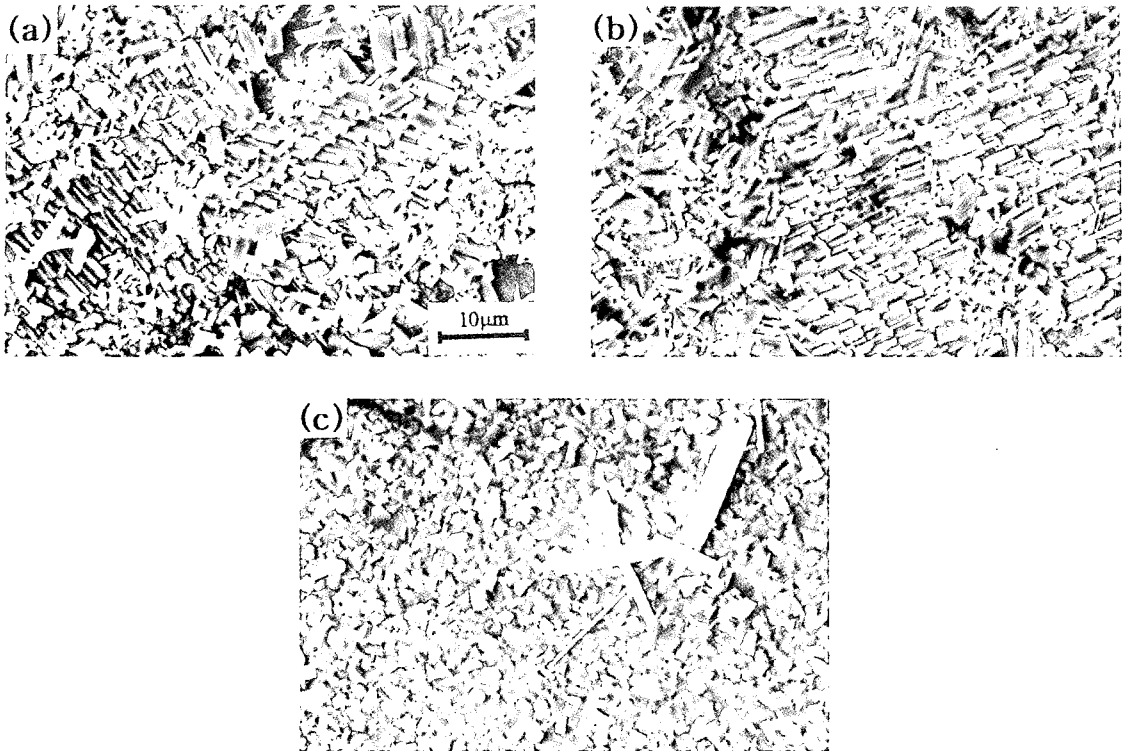


Fig. 8. Typical morphology of intermetallic compounds formed on Zn coating
(a) IF, (b) IFP, (c) 0.5%Si

반응을 촉진한 반면, IFP재는 outburst반응이 억제되어 ζ 상만 존재함을 볼 수 있다. 반면 0.5%Si 재는 확산억제층 (inhibition layer)과 소수의 큰 ζ 상을 보이므로 합금화가 거의 이루어지지 않았음을 확인할 수 있다.

Fig. 9는 IF재의 inhibition layer를 TEM으로 관찰한 미세조직 사진이다. 검은 부위로 관찰된 A는 EDS로 성분 분석한 결과 60.6Fe-23.2Al-16.2at%Zn의 3원계 합금이며, 보다 밝은 부위인 B는 Zn이 잔류하지 않은 45.4Fe-54.6at%Al의 2원계 합금으로 되어 있다. 이와 같이 IF재의 inhibition layer는 화학성분이 다른 2종류의 합금상으로 이루어져 있음을 알 수 있으며, Fe_2Al_5 상은 관찰하지 못하였다. 따라서 0.13%Al을 함유된 도금욕에 3초간 침적시 얻어진 IF재의 inhibition

layer는 화학성분이 다른 2종류의 합금상으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 0.13%Al을 함유한 아연욕의 경우 Al첨가량이 적기 때문에 Fe_2Al_5 의 초기 합금상이 불안정하므로 Fig. 8(a)에 보는 바와 같이 합금화처리 하지 용융도금층의 계면에서 ζ 상과 outburst조직이 관찰되었다. 따라서 IF강의 초기 inhibition layer는 소량의 Fe-Al 2원계 합금상과 $Fe_2Al_4-Zn_x$ 의 3원계 합금상으로 구성되어 있으며 Fe-Zn 합금상으로 변태되어 가는 중간단계로 추정된다.

Fig. 10은 합금화 처리를 하지 않은 0.5%Si재의 소지철/도금 계면부위를 TEM으로 관찰한 조직사진이다. EDS로 inhibition layer를 성분분석한 결과 고Mn(40%)-Si-Al-O계의 화합물(Fig. 10(a)), 저Mn(16%)-Si-Al-O계의 화합물(Fig.

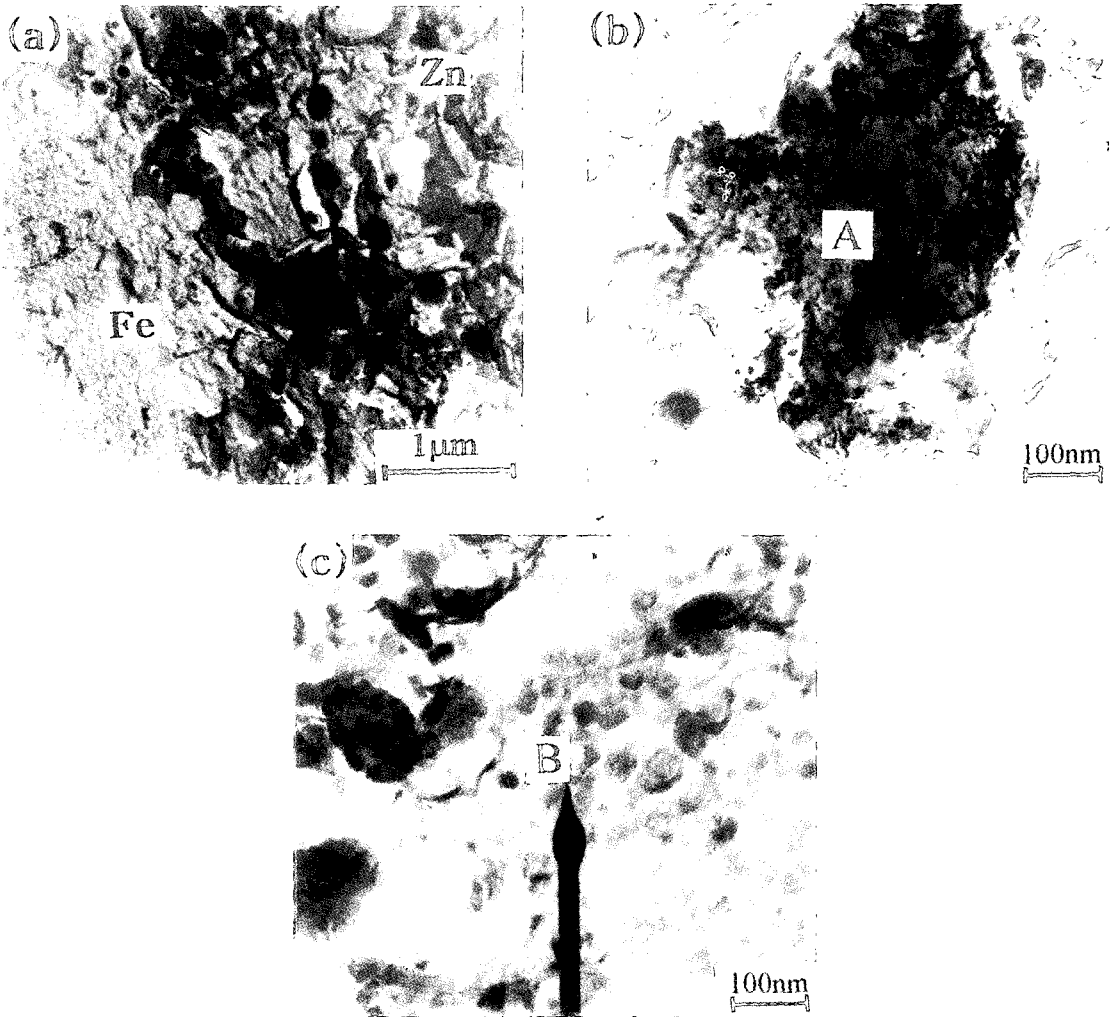


Fig. 9. TEM micrograph of the interfacial layer on IF steel surface
 (a) interfacial layer, (b) Fe-Al-Zn phase, (c) Fe-Al phase

10 (b)) 및 Al농도가 높은 Fe_2Al_5 합금상 (Fig. 10 (c)) 등의 서로 다른 3종류 상이 관찰되었다. 이때 inhibition layer의 Mn함량이 적을수록 Al함량은 증가하는 경향을 나타내었다. 이와 같이 0.5% Si재의 inhibition layer는 3종류의 상들로 이루어져 있으며, 강표면에 Al이 많이 함유된 중간상 화합물들이 다량 검출되므로, Fe-Zn 합금화반응을 억제하는 요인으로 작용한 것으로 판단된다.

상기 결과를 요약하면 Si첨가강에서는 CGL소둔시에 Si를 주체로 하는 산화물이 강판표면에 형성된다. 그 일부는 강판표면의 페라이트 입계상에 형성되기 때문에 도금욕에 침적시 입계부에서의 outburst반응을 억제하고 초기 Fe-Al inhibition layer형태를 변화시켜, 합금화반응을 지연시키는 것으로 추정된다.

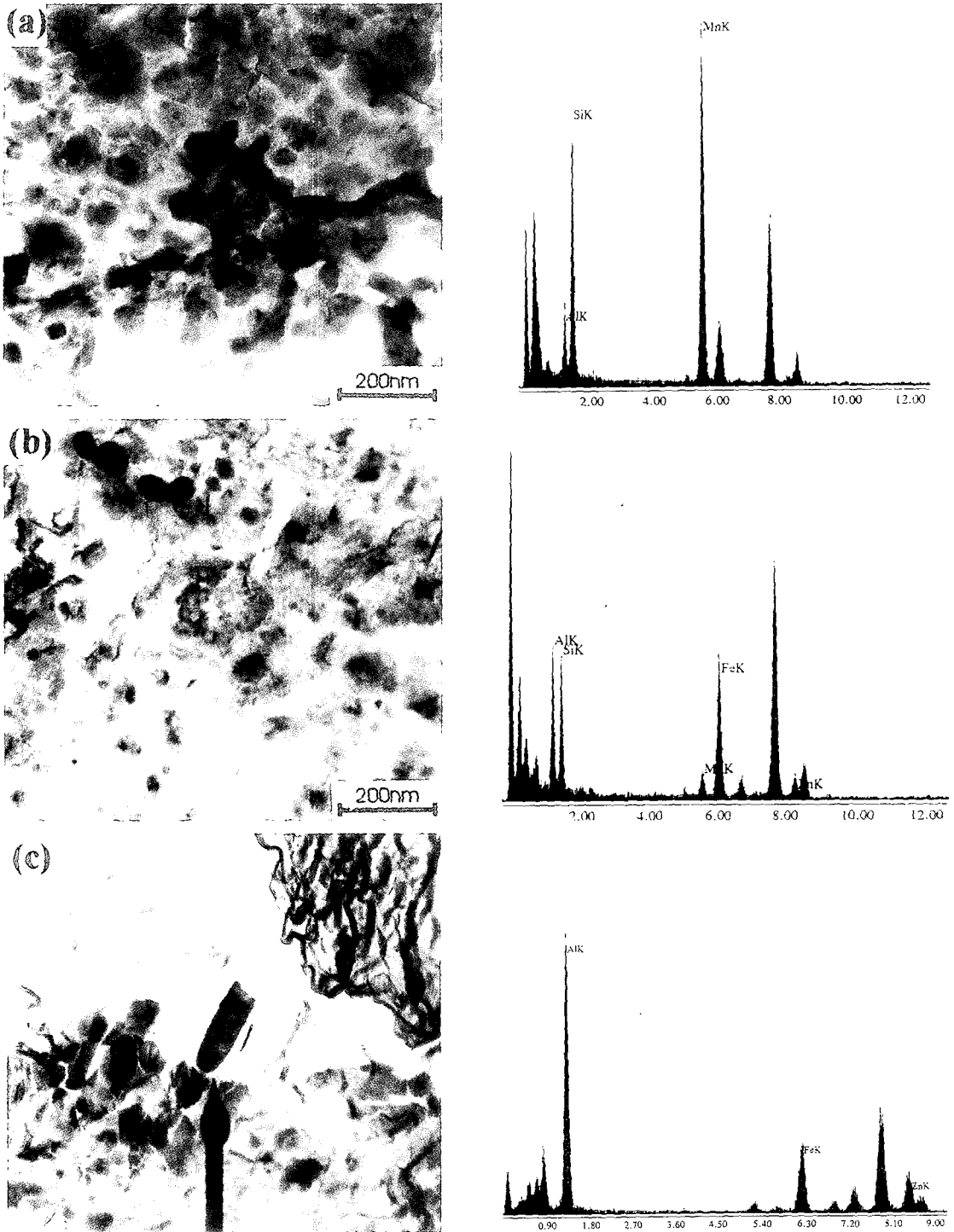


Fig. 10. TEM micrograph of the interfacial layer on 0.5Si steel surface
 (a) high Mn phase, (b) low Mn phase, (c) Fe₃Al₅ phase

4. 결 론

후 기

합금화 처리시 합금화 거동에 미치는 Si의 영향을 고찰하기 위해 강성분과 합금화 처리조건에 따른 도금층 표면부와 단면부의 합금상 조직을 관찰하고 SEM/TEM으로 소지철 및 도금층 계면을 관찰한 결과는 다음과 같다.

1) 강성분중 Ti는 합금화를 촉진하는 반면, P, Si는 outburst반응을 억제하여 합금화반응이 지연되었다. 강종에 따른 합금화 속도는 IF재>IFP재>0.1%Si재>0.5%Si재 순서로 빠르게 나타났다.

2) IF재 및 IFP재는 500°C에서 합금화 열처리시 합금화시간에 따라 도금층내의 Fe함량은 포물선형으로 증가하였다. Fe농도변화를 회귀분석결과 IF재는 $3.867t^{0.257}$ (wt%), IFP재는 $3.335t^{0.407}$ (wt%)의 관계를 보였다. 반면 0.5%Si재는 560°C의 고온에서 합금화 처리시 일정기간 잠복기간을 거친 후 철함량은 선형으로 증가하였다.

3) Si첨가시 합금화 처리성이 저하되는 원인은 결정입계에 편석한 $MnSiO_3$ 계 산화물이 Fe-Zn반응의 핵생성 위치를 감소시키고, 치밀한 Fe_2Al_5 inhibition layer를 형성하여 Fe-Zn 합금화반응을 억제하기 때문으로 판단된다.

본 연구는 한국과학재단 지정 순천대학교 자동차부품 및 소재연구 개발센터의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. L. M. Frieman and R. B. MaCauley : Welding J., 48 (1969) 454
2. H. H. Lee and D. Hiam : Corrosion, 45 (1989) 852
3. Y. Miyoshi, J. Oka and S. Maeda : T. ISIJ., 23 (1983) 974
4. Y. Miyoshi et al. : J. ISIJ., 66 (1980) 858
5. M. Sakurai et al. : CAMP-ISIJ, 9 (1996) 513
6. C. Kato et al. : CAMP-ISIJ, 7 (1994) 1511
7. T. Ooi : CAMP-ISIJ, 7 (1994) 603
8. S. Umino : CAMP-ISIJ, 7 (1994) 1512
9. M. Guttman : Mat. Sci. Forum, 155 (1994) 527