

용융아연도금욕중 드로스의 특성 및 거동연구

남궁 성*, 허보영**

* 현대하이스코, ** 경상대학교 금속재료공학과

Study on the characteristic and behavior of dross in galvanizing bath

S. Namkoong, B. Y. Her

Technical Research Center, Cold Rolling Mill Plant Hyundai HYSCO

Abstract

It is well known that the amount of hot-dip Zn coated sheet steels used for automotive is rapidly increasing. As hot-dip steel sheets show good corrosion resistance and excellent formability, the demand for outer panel of automotive has been increased in order to satisfy with the requirement of high surface quality. There are many kinds of factors influencing on the surface quality and the dross control in the galvanizing bath is regarded as one of the most important thing.

In this study the characteristic and growing behavior of dross in the galvanizing bath were investigated and the effect of dross on the surface defect of GA was surveyed. The dross defects on the GA sheet steels result from bottom dross whose diameter are larger 50 μ m in the Zn pot. Dross-free state exist for about 30 hours from starting time of GA production.

1. 서 론

최근 용융아연도금계 표면처리강판의 사용량이 자동차를 중심으로 급격한 증가세를 나타내고 있다.¹⁻⁵⁾ 용융아연도금강판은 후도금에 매우 유리하여 내식성이 우수할 뿐만 아니라, 소재 고급화로 인해 가공성은 물론 합금화처리를 통하여 용접성, 도장후 내식성 등의 확보도 가능하기 때문이다. 최근에는 이로 인하여 자동차나 가전 등의 외판용까지도 그 수요가 증가하고 있다. 그러나 이러한 수요요구에 부

응하기 위해서는 엄격한 표면품질이 요구되며 표면 품질에 미치는 인자는 여러 가지가 있으나 그 중에서도 용융아연욕중의 드로스(dross)의 제어는 가장 중요한 문제중 하나로 취급되고 있다.⁶⁻⁸⁾

본 연구에서는 특히 자동차 외판용으로 많이 쓰이는 합금화 용융아연욕중 dross의 특징과 욕중 Al농도 및 시간에 따른 dross의 성장거동을 조사하였다. 또한 이러한 dross가 용융아연도금강판의 표면품질에 미치는 영향에 대해서도 고찰하였다.

2. 실험방법

2. 1. Dross 미세구조 관찰

Dross의 미세구조는 실제 용융아연욕중에서 시간 경과에 따라 채취한 용융아연을 냉각시킨 후 연마 (polishing) 하여 EPMA (Shimadzu1600)를 이용하여 아연욕중 함유되어 있는 dross입자를 secondary electron (SE) 및 back-scattered electron (BE) Image로 관찰하고 면분석 (mapping) 등의 분석을 행하였다.

2. 2. Dross 성장 거동

일반용융아연욕과 합금화용융아연욕에서 Al농도 변화와 시간경과에 따른 dross 크기 및 분포 변화를 조사하였다.

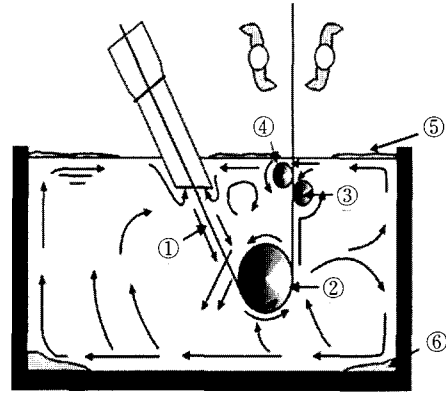
2. 3. Dross결합 관찰

Dross로 인한 표면결함을 찾아내기 위하여 지식 (oil stone)을 이용하였으며 EPMA를 사용하여 단면 미세조직을 관찰하고 dross 크기와 표면결합 형태의 관계를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. Dross 형성의 기본이론 및 특성

Fig. 1은 용융아연욕의 개략도를 나타낸 것이다. 일반적으로 스트립(strip)은 용융도금전 N₂-H₂ 환원분위기에서 연질화 소둔처리후 대기와 밀폐된 상태에서 그림과 같이 용융욕으로 진입되며 싱크롤 (sink roll)과 보조 롤(roll)을 통과한 후 에어나이프 (air knife)에 의해 적절한 부착량을 가지고 도금되는 과정을 거친다. 특히 합금화아연도금강판 (GA:galvannealed steel)은 도금후 합금화 열처리로를 이용하여 소지철과 아연도금층의 확산에 의해 Fe-Zn 금속간화합물로 구성된 도금층을 형성시킴으로써 제조된다. 이와 같은 용융아연욕중에는 Al, Fe 등의 원소가 존재하게 되는데 Al은 밀착성 향상



- ① : Steel strip
- ② : Sink roll
- ③ : Corrector roll
- ④ : Stabilizer roll
- ⑤ : Top dross
- ⑥ : Bottom dross

Fig. 1. Schematic figure of QGL Zn pot.

목적으로 인위적으로 첨가되며, Fe는 strip으로부터 용출되어 주어진 용해도한계 내에서 용해 Fe 또는 석출물 즉, dross로 존재한다. 이들 원소는 dross의 형성 원소이며 그 형태를 좌우하는 주요한 인자로 작용한다.

Fig. 2는 pot내 Al 농도 및 욕온도에 따른 Fe의 용해도 곡선(correction diagram)을 나타낸 것으로 Fe의 용해도가 Al 농도 및 온도에 매우 큰 영향을 받음을 알 수 있다.⁹⁾

즉 욕온도가 상승할수록, 욕중 Al 농도가 감소할수록 욕중 Fe의 용해도는 증가하는 경향을 보인다. 실제 욕중에는 소비되는 아연피를 보충하기 위한 아연피의 장입 또는 연속소둔열처리를 마친 strip의 진입, sink roll과 같은 pot 보조설비로부터의 열방

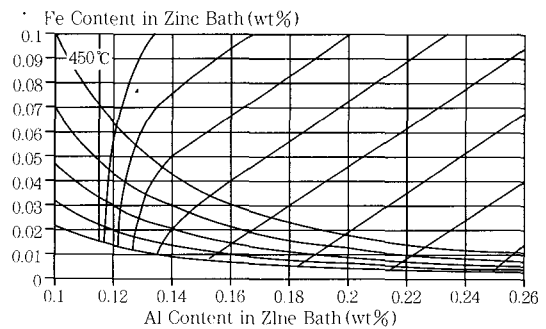
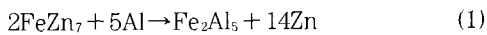


Fig. 2. Al, Fe correction diagram.

출동에 의해 국부적 또는 비교적 넓은 부분에 까지 온도편차가 존재할 수 있다. 이러한 경우 Fe의 용해도 차이가 발생하여 과포화 상태의 Fe가 dross로 석출하게 된다.

Dross는 상부드로스(top dross)와 하부드로스(bottom dross)로 구분되며 각각의 특징은 Table 1과 같이 보고된바 있다. Bottom dross의 경우는 Al 농도가 높아지면 식 (1)과 같은 반응에 의해 소멸된다.



Hiroshi¹⁰⁾ 등은 일련의 연구를 통하여 Fig. 3과 같이 Al 농도가 0.14% 이하에서 bottom dross가 존재하는 것으로 보고하였으며, 이는 합금화 용융아연도금강판(이하 GA) 생산시 합금화가능한 범위내에서 bottom dross의 억제를 위하여 가능한 Al 농도를 높게 유지하는 것이 바람직함을 시사한다. Dross는 그 입자의 크기도 매우 중요한 영향을 미친다. Bottom dross는 용융아연욕중에서 크기에 따라 부유하기도

하고 중력에 의해 침강하기도 하는데, 일정 크기이하의 dross는 강판에 부착되어도 육안상 표면결함을 일으키지는 않는다. 또한 dross는 크기에 따라 10 μ m이하를 소형 dross, 10 μ m 이상을 대형 dross로 분류⁷⁾하고 있으며 크기에 따라 dross의 부유 및 침강등 유동거동이 달라진다.

3. 2. Dross의 미세조직

Fig. 4와 Table 2는 GI 및 GA의 육상부에 존재하는 top dross의 미세구조와 조성을 EPMA (WDX)로 관찰분석한 것이다. Fe와 Al이 주성분으로 되어 있음을 알 수 있다. Zn 함량이 비교적 높게 나오고 있으나 이는 bulk로 부터의 성분이 포함된 것으로 판단된다.

Table 1. Characteristic of dross.

구분	Top dross	Bottom dross
조성	Fe ₂ Al ₅ -Zn	FeZn ₇ -Al
밀도	4.2	7.25
생성영역 (Al 농도)	-	0.14% 이하에서 생성
특징	육표면으로 부상	육저면으로 침강경향

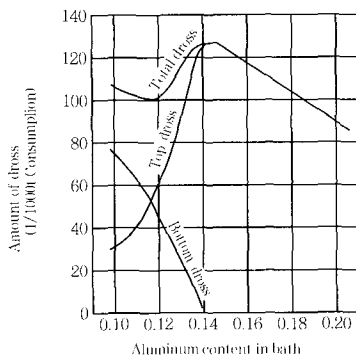
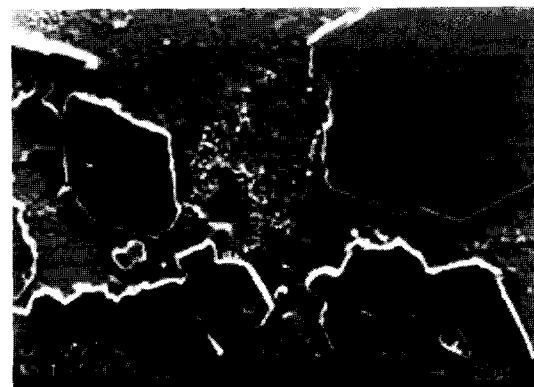


Fig. 3. Estimated amount of dross in relation to Al content in bath.



(a)



(b)

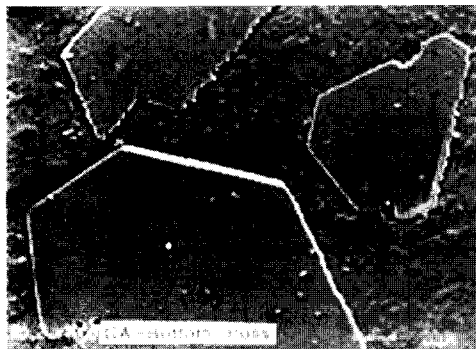
Fig. 4. Top dross SEM image. (a) GI pot, (b) GA pot

Table 2. Chemical composition of top dross.

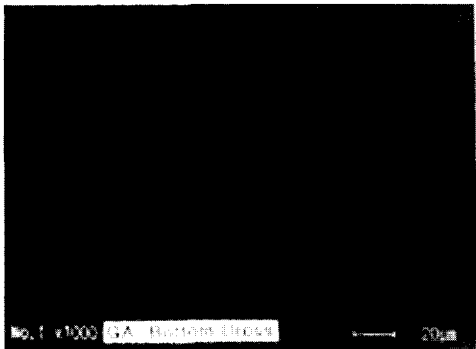
구분	Fe	Al	Zn
GI	47.57	32.23	20.20
GA	45.35	31.93	22.72

Fig. 5와 Table 3은 bottom dross의 미세조직 및 조성을 나타낸 것이며 top dross에 비해 비교적 조대하게 존재하는 것을 알 수 있었다. 조성은 Zn와 Fe가 주성분임을 알 수 있다.

Fig. 6은 top dross와 bottom dross의 원소분포상을 알아보기 위해 Al, Zn, Fe mapping을 행한 결과로써 앞서 설명한 바와 같이 top dross는 Al과 Fe, bottom dross는 Fe와 Zn의 특성 x-ray signal이 주로 검출되고 있다. 이와 같이 옥중에는 dross 입자가



(a)



(b)

Fig. 5. Bottom dross SEM & BEI image. (a) SEM (b) BEI

Table 3. Chemical composition of bottom dross.

구분	Zn	Al	Fe
성분 (wt%)	85.173	2.833	11.994

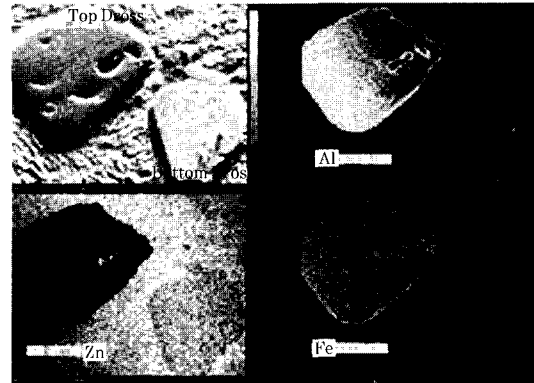
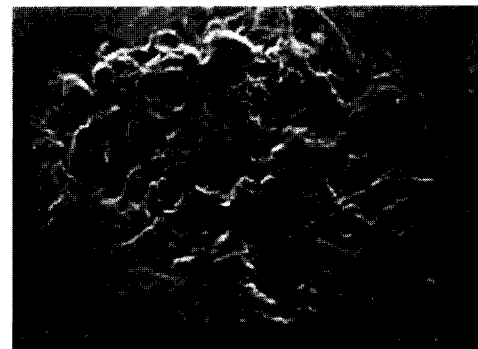


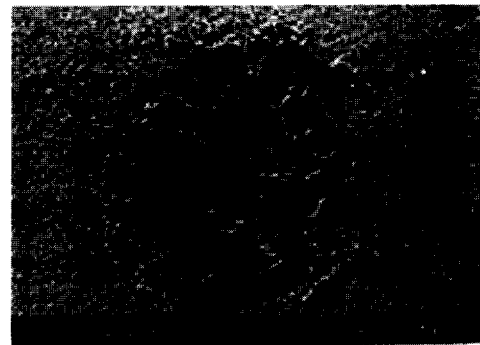
Fig. 6. WDX mapping images of top and bottom dross.

다른 조성의 다양한 형태를 가지고 유동하는데 이들이 sink roll 또는 stabilizer roll 등과 strip 사이로 진입하게 되면 강판표면에 압착되어 dross성 결함을 일으키게 된다

Fig. 7과 8은 강판에 부착한 top과 bottom dross 결함의 표면과 단면조직을 관찰한 것이다. 단면조직



(a)



(b)

Fig. 7. SEM image of surface defects. (a) top dross (b) bottom dross.

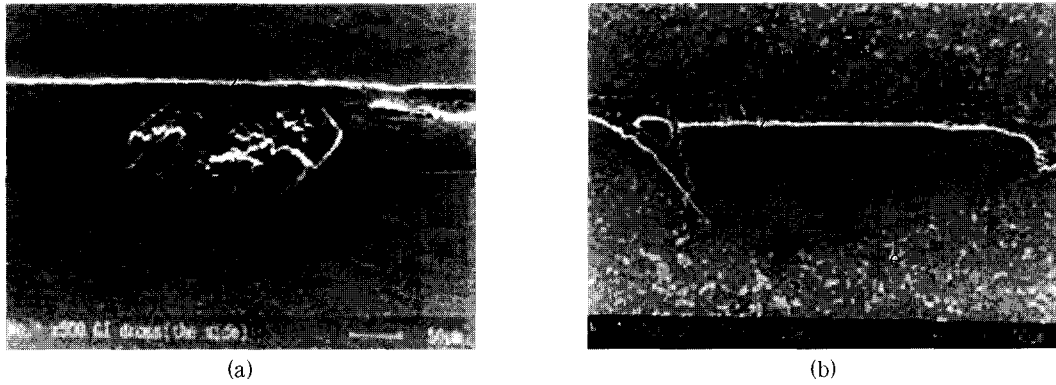


Fig. 8. Cross section image of dross defect. (a) top dross (b) bottom dross.

을 보면 dross 입자가 표면에 부착한 후 소지를 압축 변형시킨 모양이 보이는데 이는 형상교정을 위한 후공정의 조질압연시 발생한 것으로 확인되었다.

3. 3. GA 강판의 Dross성 결합형태 및 Dross 크기의 영향

Fig. 9는 당사에서 발생한 dross성 표면결합들을 수집하여 지식검사 후 그 크기를 측정하고 SEM을

Dross Size	0.2mm	0.3mm	0.4mm
SEM image			
Dross Size	0.5mm	0.6mm	0.7mm
SEM image			
Dross Size	0.8mm	0.9mm	1.0mm
SEM image			
Dross Size	1.1mm	1.5mm	1.7mm
SEM image			

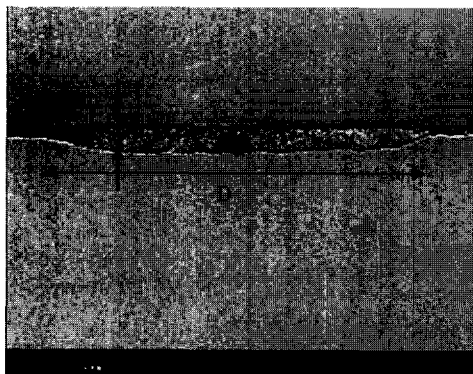
Fig. 9. The size of dross defects after oil stone test.

이용하여 그 표면형상을 관찰한 것이며, Fig. 10은 전형적인 단면형상을 나타낸 것이다. 여기서 실제 지석검사 후 GA 강판의 표면에 나타나는 결함의 직경은 D(강판에 부착된 dross의 직경) 값보다 크게 나타난다. Fig. 11은 SEM을 이용하여 실제로 측정 한 D 값과 결함 직경의 관계를 나타낸 것이다. 결함의 직경은 D 값에 비해 약 2배 가량 크게 나타남을 알 수 있었다.

강판의 결함에 대해 육안검사결과 육안상 관찰 가능한 결함의 크기는 0.2mm 이상인 것으로 확인되었으며 실제 D 값은 약 0.1mm 즉 100 μ m 정도의 D 값 이상을 가질 때 결함으로 나타남을 알 수 있었다. 또한 Fig. 10으로부터 H(강판에 부착된 dross의 높이) 값을 고려하여 dross의 부피를 계산한 후 pot내



(a)



(b)

Fig. 10. Cross sections of the typical dross defects. (a) small defect, (b) large defect

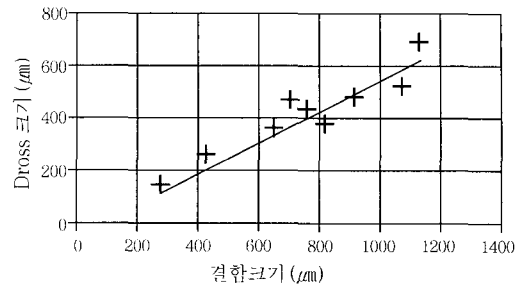


Fig. 11. The relation between the size of dross defect and the D value.

부유 dross의 추정직경을 계산하면 실제로 결함으로 작용하는 부유 dross의 직경은 수십 μ m 이상이 될것으로 판단된다. 예를들어 Fig. 10의 D 값이 100, H 값이 30 μ m로 가정하면 부피는 $\pi \times (50\mu\text{m})^2 \times 30$ 가 되고 육중 dross의 추정 직경 R=48 μ m가 되며 같은 조건에서 H 값이 50 μ m 이라면 R은 57 μ m가 된다. 이러한 계산으로부터 결함을 일으키는 육중 dross의 추정 직경은 약 50 μ m 이상일 것으로 생각된다.

3. 4. 실용용아연육중 dross의 생성소멸 거동 및 응용

당사와 같은 일반적인 용융아연도금라인(CGL, Continuous Galvanising Line)에서는 GI와 GA를 모두 생산하고 있으며 각각에 대하여 육중 Al 농도를 Table 4와 같이 관리 하고 있다.

Table 4. Chemical composition of CGL Zn pot.

구 분	Al 농도	비 고
GI	0.15%~0.2%	0.18%, aiming
GA	0.11~0.14%	0.12~0.135%, aiming

본 절에서는 전술한 식 (1)과 Fig. 3에 착안하여 bottom dross는 Al 농도가 0.14% 이상일 경우, 즉 GI 생산시는 발생하지 않으므로 bottom dross생성 범위의 Al 농도가 유지되는 GA 생산시 GA 생산개시 후 시간에 따라 bottom dross의 성장거동을 살펴 보았다. Fig. 11(a) ~ (c)는 실제 CGL pot 에 있어서 GA 생산개시 후 (0.14% Al 이하) 시간에 따라

GA 강판 표면에 있어 Al 농도와 함께 dross성 표면결합의 발생경향을 지석검사 후 20cm²의 면적내 존재하는 결합의 수량으로 나타낸 것이다. GA 생산 초기에는 dross성 결합이 거의 없으나, 22~35시간 가량이 지나면서 dross 결합이 급격히 증가함을 알 수 있다. Fig. 12는 실제 bottom dross의 형성 및 성장거동을 조사하기 위해 당사 GA 용융아연욕 조건에서 욕 저면에서의 시편을 채취하여 SEM으로 관찰한 것으로써 약 34시간 후부터 bottom dross가 형성되는 것으로 나타났다. Fig. 13은 GA생산을 종료 후 다시 GI의 생산시 생산 개시 후 (Al 농도 0.15% 이상) 시간경과에 따른 욕저면의 bottom dross를 관찰한 결과로써 30시간만에 완전히 소멸되고 있음을 알 수 있다. 이로부터 GI, GA를 모두 생산하는 용

융아연욕에서도 소위 "dross-free" 상태를 이용하여 dross성 표면결합이 없는 매우 우수한 표면품질의 GA 강판의 제조가 가능함을 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

- 1) Dross성 표면결합은 실제 도금층중 압착된 dross 직경의 1.5~2배의 크기를 가진다.
- 2) 욕안상 관찰되는 dross성 표면결합을 일으키는 실제 욕중 부유 dross의 추정직경은 수십마이크로 크기이며 약 50 μ m이상인 것으로 생각된다.
- 3) GA 생산개시 후 하부 dross의 생성 및 성장까지는 34시간이상 소요되므로 이른바 "dross-free" 상태가 존재한다.

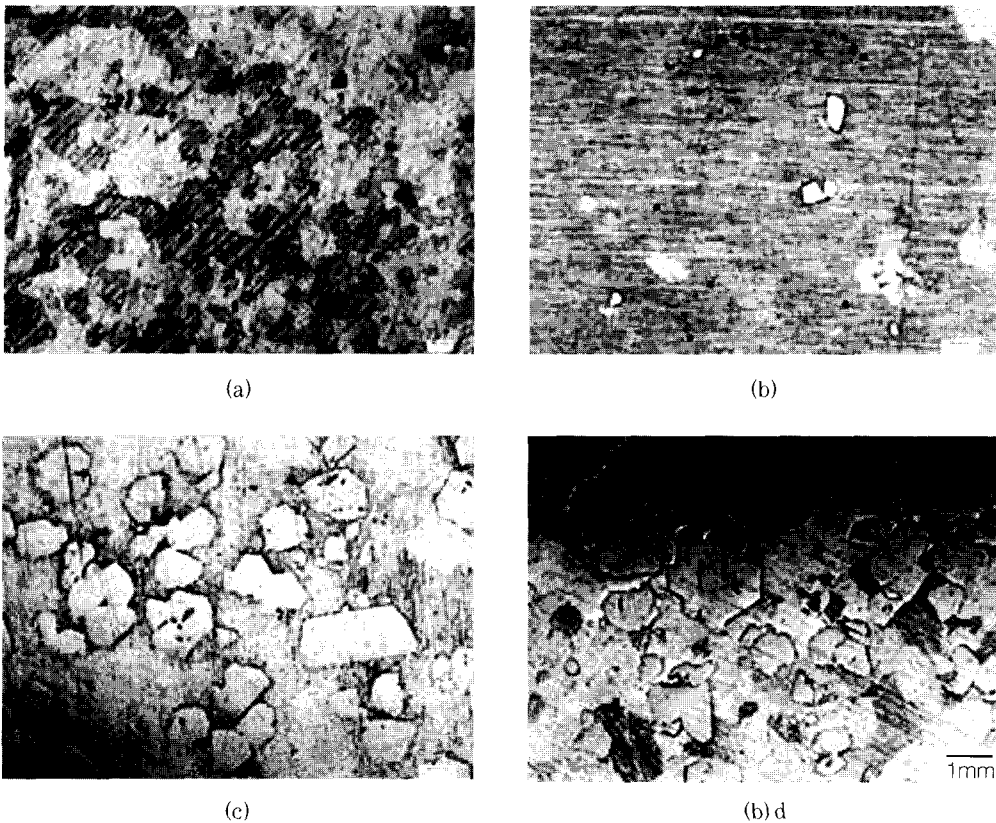


Fig. 12. The generation of bottom dross in GA Zn pot.
(a) after 24 hours, (b) after 34 hours, (c) after 4 days, (d) after 6 days.

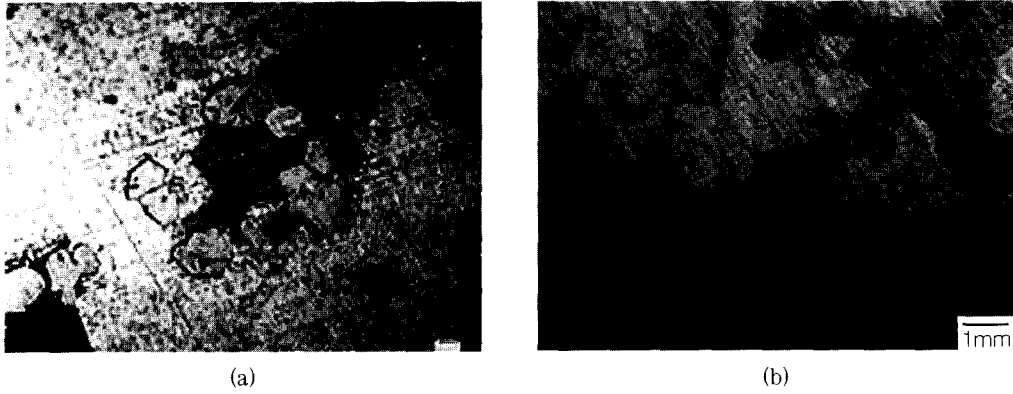


Fig. 13. The disappearance of bottom dross in GI Zn pot.
(a) after 20 hours, (b) after 30 hours.

4) GA 생산시 생성된 하부 dross는 GI 생산 개시 후 30시간 정도 지나면 소멸되어 없어진다.

참고문헌

1. 安田 顯 等, 川岐製鐵技報, 23 (1991) 4, p.333
2. Vijay Jagannathan, Galvatech '92, p.127
3. Masaru Sagiyama etc., NKK 技報, No. 135 (1991) p.49
4. Toshio Nakamori etc., ISIJ International Vol 36 (1996) No. 2, p.179
5. Shiro Fujii etc., CAMP-ISIJ, Vol. 9 (1996) p. 517
6. C. Kato, H. Koumura, Galvatech, (1995) p.801
7. Junichi Inagaki, CAMP-ISIJ Vol. 9 (1996) p. 1068
8. Tour Nakamura,
9. Dr. Ing. P. Bield, Galvatech, (1995), p.769
10. Hiroshi Yamaguchi, Tetsu to Hagane, 60 (1974), p.96