



## 용융 아연과 WC-Co 코팅층 내 코발트의 반응거동에 미치는 아연욕 중의 Al 첨가 영향

성병근<sup>b</sup>, 김규영<sup>c</sup>, 권성희<sup>a</sup>, 이기안<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>안동대학교 공과대학 신소재공학부, <sup>b</sup>포항산업과학연구원 부품신소재연구센터 신금속연구실,  
<sup>c</sup>포항공과대학교 철강대학원

## Effect of Al Addition on the Reaction Behavior of Pure Cobalt with Molten Zinc

Byeong-Geun Seong<sup>b</sup>, Kyoo-Young Kim<sup>c</sup>, Sung-Hee Kwon<sup>a</sup>, Kee-Ahn Lee<sup>a\*</sup>

School of Advanced Materials Engineering, Andong National University, Andong 760-749, Korea

<sup>a</sup>New Metallic Materials Research team, RIST, Pohang, Kyungbuk 790-330, Korea

<sup>b</sup>Graduate Institute of Ferrous Technology, POSTECH, Pohang 790-784, Korea

(Received December 27 2006 ; accepted February 23 2007)

### Abstract

The objective of this study is to investigate the effect of Al addition on the reaction behavior of cobalt with molten zinc. Pure cobalt specimen was immersion tested in the three kinds of molten zinc (pure, 0.12% Al added and 0.24% Al added) baths at 460°C, 490°C and 520°C. For the understanding of degradation processes, specimens were analyzed with scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrum (EDS), and electrochemical stripping method. When 0.12% and 0.24% Al was added in molten zinc baths, three intermetallic compounds layers of  $\gamma$ ,  $\gamma_1$ , and  $\gamma_2$  were formed on the Co matrix and  $\beta_1$  layer was not formed between the Co matrix and the  $\gamma$  layer. Particles of CoAl intermetallic compound were formed at the interface between the  $\gamma_2$  layer and zinc melt and they did not adhere to the Co-Zn intermetallic layer. Weight loss of the Co specimen increased as Al content in the molten zinc increased and the relationship of weight loss vs. immersion time followed parabolic rate law. Rate controlling process for the reaction rate of Co with Al added molten zinc was analyzed as the diffusion process of Al atom through a boundary layer between the  $\gamma_2$  layer and the Al added zinc melt.

*Keywords:* Co-binder, Al added molten Zinc, Parabolic rate law, CoAl particle, Diffusion process of Al atom, Boundary layer

## 1. 서 론

근래에 자동차, 가전제품, 건축 등의 분야에서 수요가 증가하고 있는 아연도금강관은 일반적으로 연속 용융아연도금 라인(CGL: Continuous Galvanizing Line)의 공정을 통하여 제조된다. 이 공정에서 아연욕 속에 담겨 강관을 가이드 하는데 사용되는 pot roll은 도금 강관의 품질에 크게 영향을 미치는 중요한 장치 중 하나이다. Pot roll의 소재로는 주로

스테인레스 강이 사용되는데 용융 아연에 의한 침식에 약하다는 문제점이 있어<sup>1)</sup> 최근에 용융아연에 대하여 내식성이 강한 WC-Co cermet 소재를 롤 표면에 코팅하는 방법이 개발, 적용되고 있다<sup>2,4)</sup>.

그러나 그 동안 용융 아연과 스테인레스 등의 철강 재료와의 반응 거동<sup>5-7)</sup>에 대해서는 많은 연구가 수행되어온 반면, WC-Co 코팅 소재와 용융 아연과의 반응에 대해서는 부분적인 연구<sup>8,9)</sup>만 수행되어 왔으며 아직 자세한 반응 기구를 규명하기에는 부족한 실정이다. 이와 같이 상세한 반응 기구의 규명이 어려웠던 것은 WC-Co 코팅층에서 나타나는

\*Corresponding author. E-mail : Keeahn@andong.ac.kr

여러 구성상으로 인하여 미세 기구와 관련한 정확한 생성 상의 분석이 힘들었던 데도 그 원인이 있다. 본 연구진들은 이전 결과<sup>10,11)</sup>에서 실제 용융 아연 도금 라인에서 사용되는 WC-Co 코팅층이 주로 WC, Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C와 Co-binder의 3개 상으로 구성되며 이 중에서 Co-binder가 가장 빠른 반응 속도를 보여 반응을 결정짓는 주요상임을 밝힌 바 있다. 또한 WC-Co 코팅층의 용융 아연에서의 부식 거동을 보다 명확히 이해하기 위해 기초연구로서 순수 아연욕과 순수 코발트의 반응 거동 연구를 수행한 바 있다<sup>12)</sup>.

한편 실제 용융 아연 도금라인에서 사용되는 아연욕의 경우 순수 아연이 아닌 Al이 첨가된 아연욕 조성을 가진다. 즉, GA재(galvannealed steel sheet; 합금화처리 용융아연도금강판)의 경우는 0.12~0.15%의 Al을 GI재(galvanized steel sheet; 용융아연도금강판)의 경우에는 0.15~0.23%의 Al을 함유하고 있다. 이와 관련하여 Tani 등<sup>9)</sup>은 아연욕에 첨가된 소량의 Al이 WC-Co 코팅층과 아연욕과의 반응 시 생성상 및 반응 거동에 영향을 미친다고 보고한 바 있다.

본 연구에서는 WC-Co 코팅층의 용융 아연에서의 부식 거동을 명확히 이해하기 위해서 Al이 첨가된 용융 아연과 순수 코발트(WC-Co 코팅층의 구성상 중에서 반응 시 가장 중요하게 고려되어야 하는)의 반응 거동에 대하여 조사하고자 하였으며, 반응 생성상 및 반응 거동에 미치는 Al 첨가 영향을 규명하고 Al 첨가 시 열화 반응 속도를 결정하는 율속 단계에 대해서도 토의해 보고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에 사용된 코발트(Co) 시험편은 일본의 고순도화학(주)에서 수입한 300 mm×100 mm×2 mm 크기의 판재 시험편이었으며, 순도는 99% 이상이었다. 아연욕에서의 침지시험을 위하여 코발트 시험편을 10 mm×25 mm×2 mm의 크기가 되도록 절단하고 시험편의 한쪽 끝에 지름 2 mm의 구멍을 뚫어 텅스텐 와이어를 걸어 시험편을 아연욕 속에 매달 수 있도록 하였다. 텅스텐 와이어를 사용한 것은 텅스텐은 아연과 반응하지 않기 때문에 아연욕 속에서 용융아연과의 반응에 의하여 끊어질 염려가 없기 때문이다. 절단한 시험편은 SiC 연마지 600번을 사용하여 표면을 연마한 후에 아세톤이 들어 있는 비이커 중에 넣고 10분 이상 초음파 세척을 한 다음 아연욕 침지시험을 수행하였다.

아연욕을 만들기 위하여 순도 99.99%의 아연과

를 적당한 크기로 절단, 사용하였으며 아연욕 중의 알루미늄 농도를 조절하기 위하여 Zn-5% Al 모합금을 첨가하였다. 아연욕의 양이 작으면 아연욕으로 녹아 들어간 코발트의 농도 증가가 빠르게 일어나 코발트의 용해속도에 영향을 미치므로 실험이 완료된 후 아연욕 중의 코발트 농도가 0.003% 이하가 되는 양인 8~9 kg 아연욕을 사용하였다. 실험한 아연욕의 조성은 세 가지로써 순수 아연욕, 0.12% Al 및 0.24% Al이 첨가된 아연욕을 사용하였다. 아연욕의 온도조건은 460, 490, 520°C의 세 가지로 설정하였다. 실험 중 460°C의 아연욕 온도는 460±2.5°C, 490°C의 아연욕은 490±2.0°C, 520°C의 아연욕은 520±2.0°C의 온도분포를 보였다.

코발트의 아연욕에서의 침식 특성을 평가하기 위하여 텅스텐와이어에 매단 코발트 시험편을 목표 온도까지 승온된 아연욕에 침지하고 일정시간이 경과하면 시험편을 추출하여 아연욕에서의 침지 전후의 무게변화를 비교하였다. 아연욕에 침지한 코발트 시험편의 표면에는 아연이 부착되어 있고, Co-Zn의 화합물 층이 형성되어 있으므로 8% 인산용액에 시험편을 침지하여 아연 및 Co-Zn 화합물을 제거한 후에 무게를 측정하였다. 인산용액을 사용한 것은 인산용액 중에서 아연 및 Co-Zn 화합물은 격렬하게 기포가 발생하면서 빠른 속도로 용해가 되지만 코발트의 용해속도는 아주 느리기 때문이다. 8% 인산용액에 코발트 시험편을 2시간 침지한 후에 무게변화를 측정한 결과 0.2 mg/cm<sup>2</sup>로 아주 작은 무게감소만 관찰되었는데 이는 아연욕과의 반응으로 인한 무게 감소량과 비교할 때 무시할 수 있을 정도의 작은 양이다.

아연욕과 반응한 코발트 시험편의 표면에는 여러 층으로 이루어진 Co-Zn 화합물층이 관찰되었는데 시험시간 및 온도에 따른 화합물층의 두께변화를 관찰하기 위하여 광학현미경 사진을 촬영하였다. Co-Zn 화합물층의 형상과 성분을 관찰하기 위하여 SEM을 이용하여 화합물층을 관찰하고 EDS를 사용하여 화합물층의 성분변화를 비교하였다.

코발트 시험편의 표면에 형성된 화합물층을 분석하는 또 다른 방법으로 electrochemical stripping 방법을 사용하였다. 이 방법은 용융아연도금강판의 표면에 형성된 합금층을 분석할 때 사용되는 방법이다<sup>13,14)</sup>. 그 기본원리는 합금층의 상이 달라지면 각 상의 부식전위가 달라지는 원리를 이용하여 합금층을 분석할 수 있는 것이다. 그러므로 일정 전류밀도 하에서 각각의 합금층은 부식전위에서 용액 중에 녹게 되므로 각 합금층의 성분 및 두께를 전위-시간(potential-time) 곡선으로부터 추정할 수 있게

된다. Electrochemical stripping은 순수 아연욕, 0.12% Al의 아연욕, 0.24% Al의 아연욕에서 30분간 침지한 시험편을 대상으로 하여 실시하였다. 이 실험을 위하여 개인용 컴퓨터에 의하여 조절되는 potentiostat를 사용하였다. 500 ml 용량 직육면체 모양의 셀을 사용하였으며 용액에 노출되는 시험편의 면적은 0.78 cm<sup>2</sup>이었다. Reference electrode로는 saturated carmel electrode(SCE)를 사용하였으며 전해질은 NaCl 15%, ZnCl<sub>2</sub> 5%(wt.%)의 수용액을 사용하였다. 용액의 온도는 50°C로 일정하게 유지하였으며 인가전류는 10 mA로 일정하게 하여 전위-시간 곡선을 얻었다.

### 3. 실험 결과

#### 3.1 Al 첨가 아연욕에 침지된 코발트 시험편의 미세 조직 분석

그림 1은 460°C의 순수 아연욕 및 0.12% Al이 첨가된 아연욕에 각각 30분간 침지한 코발트 시험편의 단면 중에서 표면에 형성된 Co-Zn 금속간 화합물층을 중심으로 전자현미경을 이용하여 BEI(back scattered electron image)를 촬영한 사진이다. 동일한 온도, 동일한 침지시간 동안 반응하였지만 표면에 형성된 금속간 화합물층의 두께는 크게 다를

알 수 있다. 순수 아연욕에 침지한 시험편의 경우 표면에 형성된 Co-Zn 금속간 화합물층의 전체 두께는 약 55 μm이지만 0.12% Al-Zn 아연욕에 침지한 경우에는 그 두께가 약 10 μm에 불과하였다. 또한 순수 아연욕과 반응한 코발트의 표면에는 이전 본 저자들의 연구 결과<sup>12)</sup>와 동일하게 네 개(그림 1(a)의 A', B', C', D')의 Co-Zn 금속간 화합물층이 관찰되었는데 반해, 0.12% Al-Zn 아연욕에 침지한 경우에는 3개의 층(A, B, C)만이 관찰되었다. 그림 1(a)의 A', B', C' 각 위치에서의 조성을 EDS로 조사한 결과 코발트 함량이 각각 10.7, 14.4, 19.3 at.%로 나왔으며 D'의 경우 너무 층이 얇아서 정확한 성분 측정이 어려웠다. 상기 결과는 이전의 연구 결과<sup>12)</sup>와 비교하여 A', B', C' 층이 각각  $\gamma_2$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma$  상에 해당된다는 것을 재확인해 주는 것이다. 용융 아연에 Al을 0.12% 첨가한 아연욕과의 반응 시험편 결과인 그림 1(b)에서는 A, B 각 위치에서의 조성이 10.1, 14.5 at.%(나머지 Zn)로 나타났으며 코발트에 인접한 C층의 경우 두께가 0.5 mm 이하로 아주 얇아서 정확한 성분을 구할 수 없었다. 여기서 0.12% Al-Zn 아연욕과 반응하여 형성된 금속간 화합물층 중에는 어디에도 Al이 검출되지 않았다. 상기 결과들을 바탕으로 그림 1(a)와 (b)의 성분 비교를 통하여 Al이 첨가된 아연욕과 반응한 시험편의 표면에 형성된 A, B 층은 각각  $\gamma_2$ ,  $\gamma_1$  상임을 예상할 수 있다. 한편 0.24% Al 첨가 아연욕의 경우도 마찬가지로 반응층 중에서는 전혀 Al 성분이 검출되지 않았다. 그러므로 아연욕 중에 첨가된 Al은 코발트의 표면에 형성되는 금속간 화합물층의 성분에는 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

그림 2는 460°C의 0.12% Al 첨가 아연욕과 30분간 반응한 코발트 시험편에 대하여 어떤 상이 형성되어 있는지 보다 정확하게 조사하기 위해 electrochemical stripping 방법을 이용하여 구한 전위-시간 (potential-time) 측정 결과이다. 금속간 화합물층 표면에 부착된 아연의 부식전위(-1000 mV 전위에 해당)와 내부 코발트의 부식전위(-285 mV에 해당) 사이에서 시간축에 평행한 3개의 부식전위 구간이 형성된 것을 알 수 있다. 즉 -930 mV, -780 mV, -530 mV 근처 3곳의 전위에서 부식전위 구간이 나타났다. 이전 연구<sup>12)</sup>에서 순수 아연욕에 침지한 경우 아연과 코발트의 부식전위 사이에 형성된 4개의 부식전위( $\gamma_2$  : -915 mV,  $\gamma_1$  : -785 mV,  $\gamma$  : -565 mV,  $\beta_1$  : -485 mV)와 비교하면 0.12% Al 첨가 아연욕과 반응한 코발트 시험편의 표면에 형성된 Co-Zn 화합물층은 각각  $\gamma_2$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma$ 의 3개의 층으로 이루어져 있음을 확인할 수 있다.

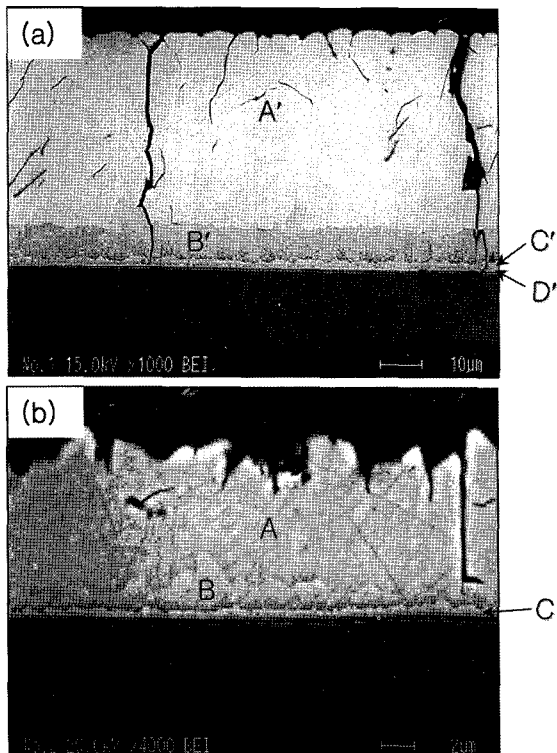


Fig. 1. Back scattered electron images of the cobalt reacted with pure molten zinc and 0.12% Al added molten zinc bath at 460°C for 30 min. (a) reacted with pure molten zinc, (b) reacted with 0.12% Al added molten zinc.

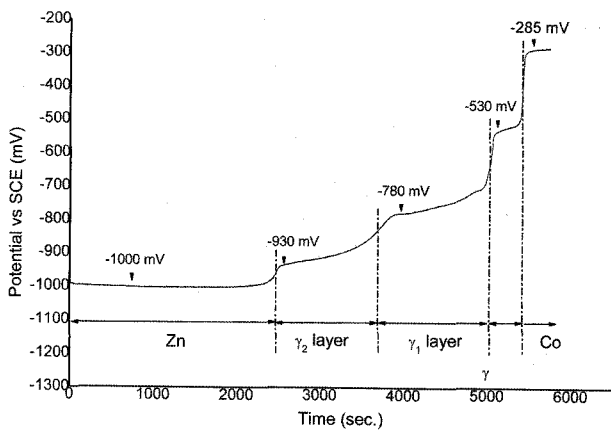


Fig. 2. Potential vs. time curve for the cobalt sample immersed in 0.12%Al-Zn bath at 460°C for 30 min.. This curve was obtained by etching in NaCl 15% and ZnCl<sub>2</sub> 5% electrolyte at a current density of 12.8 mA/cm<sup>2</sup>.

그림 3은 460°C의 0.24% Al 첨가 아연욕과 30분간 반응한 코발트 시험편에 대하여 전위-시간 곡선을 측정하여 나타낸 것이다. 이 경우에도 0.12% Al 첨가 아연욕에서의 실험과 마찬가지로 Co-Zn 금속간 화합물층은  $\gamma_2$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma$ 의 3개의 층(각각 -918 mV, -776 mV, -527 mV 부식전위에 해당)으로 이루어져 있는 것을 확인할 수 있다. 그런데 이 그림에서 그래프의 가로 축은 시간에 해당하는 것으로 각각의 부식전위에서 유지시간이 길어지면 그 층의 두께가 두꺼워짐을 의미한다. 그림 2의 그래프에서  $\gamma_2$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma$ 의 각층이 용해되는데 소요된 시간이 약 1200, 1300, 380초이었으며 그림 3의 그래프에서는 각각 800, 1000, 300초로 나타났다. 이러한 결과를 바탕으로 침지온도 460°C, 침지시간 30분의 조건에서는 Al의 농도가 높아짐에 따라 Co-Zn 화합물 3개 층의 두께가 모두 감소하는 것을 알 수 있다.

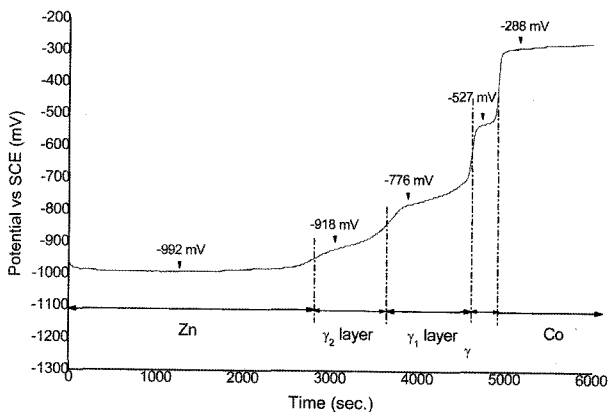


Fig. 3. Potential vs. time curve for the cobalt sample immersed in 0.24%Al-Zn bath at 460°C for 30 min.. This curve was obtained by etching in NaCl 15% and ZnCl<sub>2</sub> 5% electrolyte at a current density of 12.8 mA/cm<sup>2</sup>.

### 3.2 용융 아연과 코발트의 반응 거동에 미치는 Al 첨가 영향

그림 4는 460°C에서 순수 아연욕 및 0.12% Al, 0.24% Al이 첨가된 아연욕과 반응한 코발트 시험편의 무게 감소 경향을 시간의 제곱근에 대하여 나타낸 그래프이다. 아연욕 중에서의 침지 시간은 각각 5, 10, 20, 30, 60분으로 침지 시간이 1시간 이내인 실험 결과를 나타내었다. 세 경우 모두 시간의 제곱근에 대한 무게 감소 경향이 직선적인 관계를 나타내고 있는 사실로부터 Al 첨가 농도에 관계없이 모든 경우에서 확산 과정이 율속 단계인 것으로 생각된다. 그런데 알루미늄이 첨가된 경우가 순수 아연욕의 경우보다 무게 감소 속도가 더욱 크며 아연욕 중의 Al의 양이 0.24%인 경우가 0.12%인 경우보다 더욱 크다는 것을 알 수 있다. 즉 아연욕 중에 알루미늄의 양이 증가할수록 코발트의 침식속도

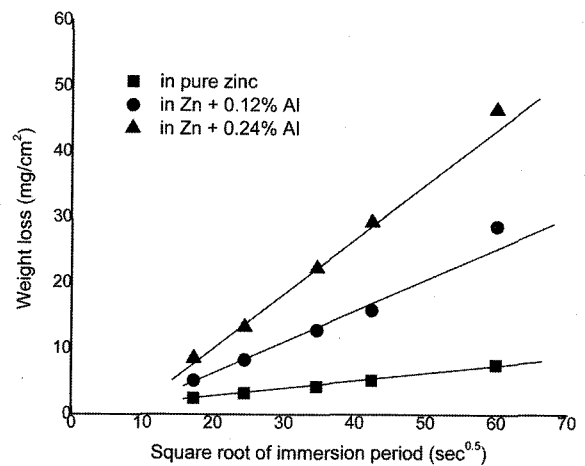


Fig. 4. Weight loss of cobalt in pure zinc and aluminum added zinc baths against the square root of immersion time at 460°C.

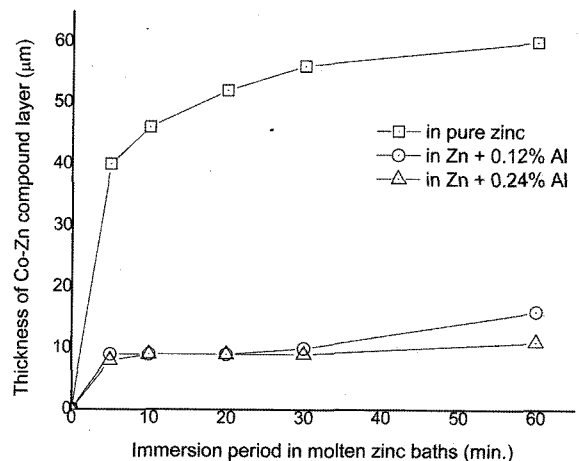


Fig. 5. Thickness changes vs. immersion time for Co-Zn compound layers on cobalt when immersed in pure zinc and aluminum added zinc baths at 460°C.

는 증가하는 경향을 보인다.

그림 5는 아연욕 중에서의 침지시간에 따른 코발트 시편의 표면에 형성된 Co-Zn 금속간 화합물층의 전체 두께 변화를 나타낸 그래프이다. 순수 아연욕에 침지한 경우에는 침지시간에 대하여 Co-Zn 금속간 화합물의 두께가 포물선(parabolic) 형태로 증가하는 경향을 보인다. 이 그림에서 주목할 만 한 것은 Al이 첨가된 아연욕에 침지한 경우에는 전체적으로 순수 아연욕의 경우에 비하여 금속간 화합물층의 두께(즉 아연이 코발트 시편 내로 확산해 들어간 두께)가 현저하게 감소한다는 것이다. 또한 Al이 첨가된 아연욕에서는 30분까지는 두께가 거의 일정하다가 60분이 되면 두께가 약간 증가하는 경향을 보이며 0.12% Al-Zn 아연욕에서 반응한 경우가 0.24% Al-Zn 아연욕의 경우보다 두께 증가가 조금 더 크게 나타났다.

그림 6은 520°C의 순수 아연욕 및 0.12%, 0.24%의 Al이 첨가된 아연욕에서 코발트 침지시험편의 시간에 따른 무게 감소 경향을 나타낸 결과이다. 그림 4(최대 1시간)의 경우와는 달리 그림 6은 침지시간이 2, 6, 10, 20, 50 시간으로 상대적으로 장시간 동안 침지 시험한 결과이다. 이 그래프의 가로축은 시간의 제곱근(min.<sup>1/2</sup>)을 세로축은 무게 감소량을 나타낸다. 순수 아연욕에서는 짧은 시간 시험한 그림 4에서의 결과와 마찬가지로 직선적인 무게 감소 경향을 보인다. 0.12% Al이 첨가된 아연욕에서의 침지시험결과의 경우에도 무게 감소 경향은 직선의 형태를 나타낸다. 그러나 단시간의 실험에서 0.12% Al 첨가 아연욕에서의 반응 시편은 순수 아연욕의 경우와 비교하여 기울기를 달리하면서 무게감소가 현저하게 나타났던 반면에 장시간의 침지 시험결과에서는 거의 비슷한 기울기를 가지면서 무

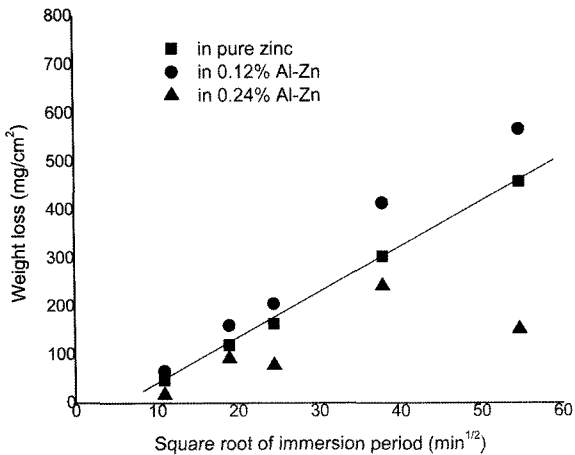
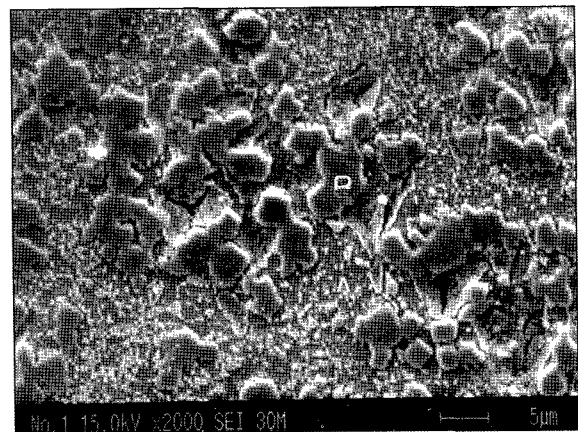


Fig. 6. Weight loss vs. square root of immersion time for cobalt in a pure zinc and aluminum added zinc baths at 520°C.

게 감소량도 거의 비슷한, 약간 증가하는 경향을 나타낸다. 반면 0.24% Al-Zn 아연욕에서의 실험의 경우에는 무게감소량의 변화가 일정한 경향을 갖지 않는 특이한 모습을 보이고 있다. 상기의 무게 감소 경향의 차이를 바탕으로 아연욕에의 침지시간이 단시간인 경우와 장시간인 경우를 비교할 때, 순수 아연욕의 경우에는 반응기구가 동일하지만 알루미늄이 첨가된 경우에는 반응기구가 달라지는 것으로 생각된다.

### 3.3 Al 첨가에 의한 시편 표면에 부착된 아연층 내의 생성상 변화

아연욕에 코발트 시편을 침지하여 소요 시간이 경과된 후에 시편을 꺼내면 코발트 표면에는 아연욕 일부가 부착되어 있고, 냉각 후 단면을 관찰하면 Co-Zn 금속간 화합물층의 표면에는 아연이 붙어 있는 것이 쉽게 관찰된다. 그러나 여기서 주목해야 할 것은 순수 아연욕에 침지한 시험편의 경우에는 아연 이외에는 다른 것이 관찰되는 경우가 없었지만, 알루미늄이 첨가된 아연욕에 침지한 코발트 시험편의 경우에는 아연 중에 많은 입자들이 존재하는 것이 관찰된다는 것이다. 그림 7은 아연 중에 관찰되는 입자의 예를 보여주는 것으로서 520°C의 0.24% Al-Zn 아연욕에 30분간 침지한 후 Co-Zn 화합물층의 표면에 부착된 Zn 중에 포함된 미세 입자를 SEM을 이용하여 분석한 결과이다. EDS로 성



Position	A(at. %/wt.%)	B(at. %/wt.%)
Co	3.77/3.41	47.15/63.41
Al	-	48.23/29.70
Zn	96.23/96.59	4.62/6.89

Fig. 7. SEM image and chemical compositions of point A and B analyzed by EDS for the deposits on the cobalt after immersion in a 0.24%Al-Zn bath at 520°C for 30 min.

본 분석한 결과 그 입자는 약간의 아연(4.62 at.%) 이 포함되어 있고 주로 코발트와 알루미늄의 원자비가 거의 1:1에 가까운 CoAl의 알루미늄화물 입자인 것으로 확인되었다. 본 연구의 Al 첨가 아연욕에서 실험 중 관찰된 Co-Al 화합물은 실험 조건과 무관하게 항상 Al과 Co의 원자비가 1:1인 CoAl 금속간 화합물이었으며 CoAl에 고용되어 있는 Zn의 양은 3~5 at.% 수준이었다.

Co-Al의 이원계 합금계에서는  $Al_9Co_2$ ,  $Al_{13}Co_4$ ,  $Al_3Co$ ,  $Al_5Co_2$ 와 CoAl의 다섯 가지 금속간 화합물이 형성될 수 있다고 알려져 있다. 이에 반해 Zn-Co-Al의 삼원계의 경우에는 그림 8<sup>15)</sup>에 나타낸 바와 같이 Al-Zn 축을 기준으로 볼 때 Zn-rich 영역에서 97.5% Zn 조성까지  $Al_9Co_2$  primary 석출구역이 나타나며 99.6% Zn 까지는  $Al_{13}Co_4$  구역이 형성되고 그 이상의 아연농도에서는 CoAl이 우선 석출한다. 또한 이 그림에서 CoAl이 우선 석출하는 구간은 Zn 영역에서 코발트 함량이 약간 증가하면 현저히 넓어짐을 알 수 있다. 이와 같은 상태도의 평형상 예측 결과는 본 연구에서의 코발트 시편과 소량의 Al이 첨가된 아연욕의 반응 시 CoAl만 관찰된 연구 결과와 잘 일치하고 있다.

한편 Tani 등<sup>9)</sup>은 Al이 첨가된 용융 아연욕에서 WC-Co 코팅층의 아연 침식 특성을 조사한 바 있다. 그 결과 Al 양이 증가할수록 코팅층으로의 아연의 침투 깊이가 감소하였으며, 이는 코팅층의 표면에 코발트, 아연을 포함하는 Al-rich solid phase가 형성되었기 때문으로 설명하였으나 코팅층의 여러 생성 상들 때문에 그 상이 어떠한 상인지는 명확히 구분하지 못하였다. 본 연구진의 이전 결과<sup>10,11)</sup>에서는 WC-Co 코팅층에 생성되는 여러 상 중에서

Co-binder가 가장 빠른 반응 속도를 보인다는 것을 밝힌 바 있다. 이를 바탕으로 코발트 시편을 사용한 본 연구 결과를 고려할 때, 상기 Tani 등<sup>9)</sup>이 언급한 WC-Co 코팅층의 표면에서 생성되어 아연의 침투 깊이를 감소시키는 Al-rich 상은 시편 표면의 아연 속에 생성되어 있는 Co-Al상이라는 것을 쉽게 유추할 수 있다.

## 4. 고찰

### 4.1 Co-Zn 금속간 화합물층의 성장 거동에 미치는 CoAl 생성상의 역할

본 연구에서 코발트 시편을 1시간 이내로 단시간 침지한 경우 순수 아연욕에 비하여 Al이 첨가된 아연욕(0.12% Al 및 0.24% Al)에서의 반응 시 무게 감소가 더욱 크게 관찰되었고 이러한 경향은 Al 농도가 커질수록 현저하게 나타났다(그림 4). 이에 반해 2~50시간의 장시간 침지한 경우 0.12% Al 첨가된 아연욕의 경우는 순수 아연욕에서의 결과와 비교할 때 큰 차이를 나타내지 않는 반면, 0.24% Al 첨가 아연욕에서는 일정한 경향을 찾을 수 없는 특이한 무게감소 경향을 나타내었다(그림 6). 본 절에서는 상기 아연욕 중의 Al 첨가량 및 침지 시간에 따른 무게 감소 거동 변화를 Co-Zn 금속간 화합물층의 성장거동에 미치는 CoAl 생성상의 역할과 관련하여 고찰해 보고자 한다.

그림 9는 아연욕에서 침지 시험한 코발트시편의 표면에 분포하는 알루미늄화물 입자들의 형상을 비교하기 위하여 시편의 단면을 광학현미경으로 촬영한 사진이다. 그림 9(a) 사진은 460°C의 0.12% Al 첨가 아연욕에서 60분간 침지한 코발트시편의 경우이며, Co-Zn의 금속간 화합물층 상부의 부착 아연층에 회색으로 보이는 작은 입자들이 많이 관찰되는데 이것이 CoAl 입자들로서 일부 입자는 서로 결합하여 성장하기도 한다. 그 분포 및 형상을 고려할 때 CoAl 입자는 아연욕 중의 Al이 시편의 표면에 도달하여 최외곽 Co-Zn 금속간 화합물층( $\gamma_2$ 상)/아연욕의 계면에서 코발트와 반응하여 형성되는 것으로 생각된다. 520°C의 0.24% Al-Zn 아연욕에서 30분간 반응한 코발트시편의 단면을 보여주는 그림 9(b)의 경우에는 (a)보다 CoAl의 양이 훨씬 많은 것을 알 수 있으며 CoAl 입자들간의 결합, 연결도 많이 이루어진 경향을 나타낸다. 상기 관찰결과를 바탕으로 볼 때 그림 4에서 알루미늄의 농도가 높은 경우 무게감소량이 더 큰 것은 아연욕과  $\gamma_2$ 층의 계면에서 CoAl을 형성하는 반응속도가 크기 때문으로 생각된다.

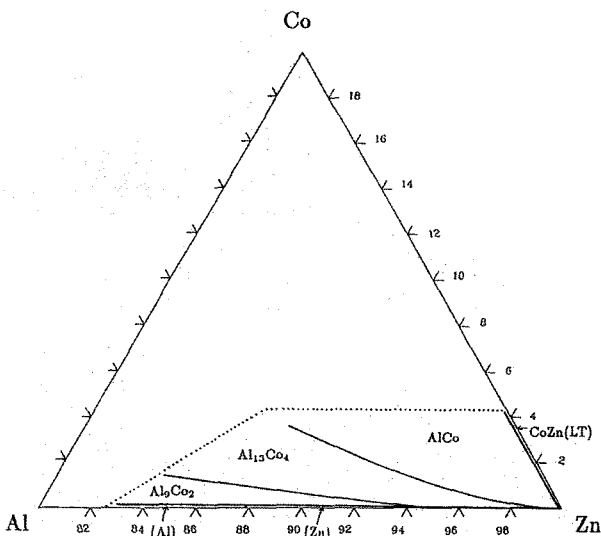


Fig. 8. Liquidus projection for Al-Co-Zn system<sup>15)</sup>.

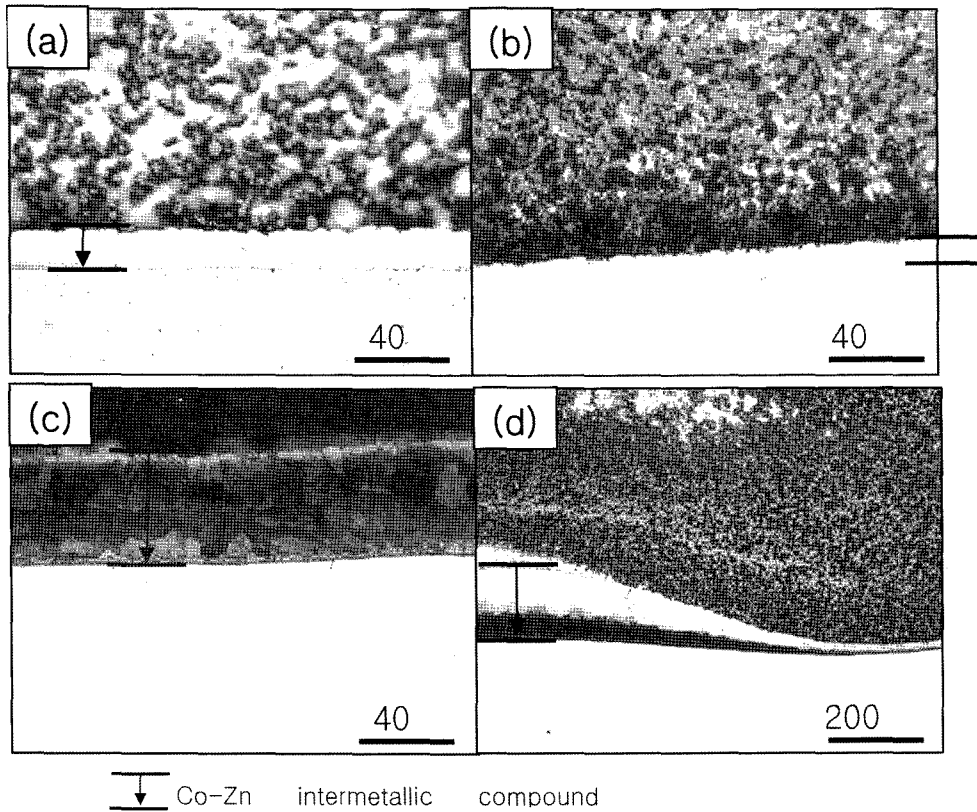


Fig. 9. Cross-sectional optical micrographs of the cobalt specimens after immersion in molten zinc baths. Etched by 0.6% nitric acid in ethyl-alcohol. (a) 0.12%Al-Zn bath, 460°C for 60 min, (b) 0.24%Al-Zn bath, 520°C for 30 min. (c) 0.12%Al-Zn bath, 520°C for 6 hours, (d) 0.24%Al-Zn bath, 520°C for 6 hours.

그림 9(c)의 경우는 520°C의 0.12% Al 첨가 아연욕에서 장시간인 6시간 반응한 시편의 단면사진을 보여준다. 동일한 조성의 아연욕에서 460°C의 온도에서 짧은 시간(1시간) 반응한 (a)의 경우 Co-Zn 금속간 화합물층의 두께가 얇지만, 장시간 반응한 (c)의 경우는 Co-Zn 금속간 화합물층의 두께가 약 40 μm 이상으로 두 배 이상 크게 성장한 것을 알 수 있다. 이와 함께 부착된 아연 중에는 CoAl 입자가 잘 관찰되지 않는 것 또한 특이할 만하다. 이러한 결과는 아연욕 중의 알루미늄의 농도가 낮은 경우(0.12%) 코발트와 인접한 아연욕 중에서 알루미늄의 고갈이 빨리 진행되면서 CoAl을 형성하는 반응속도가 크게 떨어지면서 Co-Zn 화합물층이 쉽게 성장하기 때문으로 해석될 수 있다. 또한 그 결과로 그림 6에 나타난 바와 같이 0.12% Al이 첨가된 아연욕에서 2시간 이상 장시간 침지 시험한 경우 무게감소 경향이 순수 아연욕에서의 실험결과와 큰 차이없이 나타난 사실을 잘 설명할 수 있다.

그림 9(d)의 경우는 다른 실험조건은 (c)의 경우와 동일하고 아연욕 중의 알루미늄 함량만 0.24%로 높게 한 경우이다. 0.12% Al 농도인 (c) 경우는 부착된 아연 중에서 CoAl 입자가 거의 관찰되지 않았던 반면, 알루미늄의 농도가 0.24%로 증가함에

따라(d) CoAl 입자(검은 점) 양이 크게 증가하고 일부 영역에서는 CoAl 입자가 서로 매우 치밀하게 연결되어 합쳐지는 경향을 보인다. 또한 다른 경우(그림 5(a), (b), (c))와는 달리 부분적으로 Co-Zn 금속간 화합물층이 불균일하게 성장하여 두께가 일정하지 않은 특이한 거동도 관찰된다. 이와 같은 불균일하고 두꺼운 금속간 화합물의 국부 성장은 CoAl 입자들이 시편의 표면에 누적되고 아연욕 중의 Al이 아연욕/2 층(즉 CoAl을 형성하는 반응 구간)으로의 확산이 어려워질 경우 발생한다. 이러한 CoAl 알루미늄화물 입자들의 결합 및 누적은 장시간 침지한 경우가 단시간의 경우보다, 아연욕 중 Al 함량이 높은 경우가 낮은 경우보다 훨씬 쉽게 일어날 수 있을 것으로 생각되며 관찰 결과와도 잘 일치하고 있다. 또한 상기 금속간 화합물의 불균일한 성장 거동에 기인한 반응 기구의 국부적 변화가 그림 6의 0.24% Al 아연욕에 장시간 침지 시에만 나타났던 무질서한 무게감소 경향성의 원인으로 판단된다.

#### 4.2 Al이 첨가된 아연욕과 코발트의 반응 율속 단계

이상에서 살펴본 바와 같이 Al이 첨가된 아연욕과 코발트의 반응에 있어 반응시간이 2시간 이상으로 긴 경우는 반응생성물(CoAl)이 반응을 방해하여

일정한 반응경향을 나타내지 못하였다. 따라서 본 절에서는 비교적 균일한 반응 거동을 나타내고 반응 생성물이 전체적인 반응을 방해하지 않는 30분 이내의 반응시간 구역에 있어서의 반응 기구에 관하여 고찰해보고자 하였다.

그림 5에서 반응시간이 30분 이내인 경우 표면에 형성된 Co-Zn 금속간 화합물의 두께는 일정하게 유지되는 경향을 보였다. 이것은 이 구간에서 Co-Zn 금속간 화합물층의 성장속도가 반응으로 인하여 없어지는 소모 속도와 같기 때문이다. 소모 과정과 관련하여 그림 4의 결과를 고려해 보면 Al이 첨가된 아연욕과 코발트 시편과의 반응속도가 순수 아연욕과의 반응속도보다 훨씬 빠르기 때문에, Co-Zn 금속간 화합물층이 소모되는 과정은 용융아연으로의 직접 용해(dissolution)보다는 Al과의 반응에 의한 용해에 주로 기인하는 것으로 생각된다.

일반적으로 용융금속과 고상금속간의 반응에 있어서 다음과 같은 세 가지 과정, 즉 고상에서의 확산(diffusion in the solid), 상경계에서의 표면 반응(reaction at the phase boundary), 액체-상경계를 가로지르는 이동(transport across the liquid-phase boundary) 과정이 율속 단계가 될 수 있다고 알려져 있다<sup>16)</sup>. 본 연구진은 이전의 연구를 통하여 순수 아연욕에서의 코발트의 반응은 Co-Zn 금속간 화합물층( $\beta_1$  층)을 통한 확산이 율속 단계라는 것을 제시한 바 있다<sup>12)</sup>. 한편 Al이 첨가된 아연욕에 있어서 시간에 대한 무게감소 경향(그림 4)이 포물선(parabolic)의 거동을 나타내므로 확산과정이 율속 단계라고 생각된다. 만약 Co-Zn 금속간 화합물층을 통한 확산이 율속 단계라면 시간의 경과에 따라서 Co-Zn 화합물층의 두께가 증가해야 한다. 그러나 그림 5의 실험 결과에서 Co-Zn 금속간 화합물은 일정한 두께가 유지되는 경향을 나타내기 때문에 Co-Zn 화합물층을 통한 확산은 이 반응의 율속 단계는 아닌 것으로 판단된다. 두번째로 시편의 표면에서 Al과 Co-Zn 화합물층의 코발트가 반응하는 표면반응이 율속 단계라면 무게 감소 곡선에서 시간에 대하여 직선적인(Linear) 거동을 나타내어야 하는데 이미 언급한 바와 같이 실험 결과(그림 4)는 포물선(parabolic) 거동을 나타내므로 표면에서의 CoAl 형성 화학반응도 코발트와 Al 첨가 아연욕 반응의 율속 단계가 아닌 것으로 생각된다.

그러므로 다른 한 가지 생각할 수 있는 확산 과정은 아연욕 중의 Al이 반응장소인 시편의 표면으로 확산하는 과정이다. 반응장소인 시편의 표면에서는 Al이 반응하여 소모되므로 Al의 농도가 주변의 아연욕보다 낮아져 농도 기울기가 생겨 경계층

(boundary layer)이 형성된다. 따라서 계속해서 반응이 진행되기 위해서는 아연욕 중의 Al이 경계층을 통하여 확산해 들어와야 한다. 이와 함께 그림 4에서 Al의 농도가 높아지면 반응속도가 증가하는 실험 결과는 Al의 농도가 증가하면 경계층의 두께가 얇아져 Al의 확산이 빨라지기 때문으로 해석할 수 있다. 이상의 고찰 결과를 바탕으로 Al이 첨가된 아연욕에서의 코발트의 반응을 지배하는 율속 단계는 아연욕 중의 Al이 경계층(boundary layer)으로 확산하여 코발트 시편의 표면에 도달하는 과정인 것으로 판단된다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 용융 아연과 코발트의 반응 거동에 미치는 Al 첨가 영향에 대하여 조사하였으며 반응을 통하여 생성되는 생성상과 반응 속도를 결정하는 반응 기구에 대하여 고찰하여 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

코발트 시편과 순수 아연욕과의 반응에서는 코발트 모재의 표면에는 모재쪽에서부터  $\beta_1$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ 의 네 종의 Co-Zn 금속간 화합물이 차례로 형성된 데 반해, Al이 0.12%, 0.24%로 함유된 아연욕과의 반응에서는 모재의 표면에서부터  $\gamma$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ 의 세 종류의 Co-Zn 금속간 화합물들만이 형성되었다.

60분 이내의 짧은 침지 반응의 경우 순수 아연욕과 Al 첨가(0.12%, 0.24%) 아연욕 모두에서 무게감량이 시간의 제곱근에 비례(즉, 무게 감량과 시간이 포물선의 반응 거동)하는 경향을 나타내었다. 또한 아연욕에서의 Al 첨가량이 증가할수록 시편의 무게 감량(코발트의 침식 속도)이 커지는 경향을 보였으며, 코발트 시편의 표면에 생성되는 Co-Zn 금속간 화합물의 두께는 Al 첨가에 따라 순수 아연욕에 비해서 현저하게 감소되었다.

2~50시간의 장시간 침지한 경우 0.12% Al 첨가 아연욕의 경우는 순수 아연욕과 거의 비슷한 기울기를 가지며 유사한 무게 감소 경향을 보였지만, 0.24%Al 첨가 아연욕의 경우에는 무게 감소의 일정한 경향을 찾기 힘들었다.

Co-Zn 금속간 화합물의 표면에 부착되어 있는 아연 내부에서 Co-Al 입자의 생성을 확인하였으며, Al의 양이 증가할수록 그리고 온도가 증가할수록 Co-Al의 양이 많아졌다. 520°C 0.24% Al 첨가 아연욕에서는 Co-Al 입자의 치밀화 및 국부적 연결이 발생하고 이에 따라 Co-Zn 금속간 화합물의 두께가 불균일해지며 결과적으로 이것이 장시간 침지하였을 때 0.24%Al 아연욕에서 나타나는 무질서한



무게 감소의 원인이 됨을 추론할 수 있었다.

반응 거동에 대한 고찰을 통하여 코발트 시편과 AI 첨가 아연욕의 전체 반응의 율속 단계는 시편과 아연욕 사이에 형성된 경계층을 통한 AI 확산 과정으로 해석되었다.

## 후 기

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. M. Nakagawa, J. Sakai, T. Ohgouchi, H. Ohkoshi, *Tetsu to Hagane*, 81 (1995) 989.
2. M. Sawa, J. Oohori, *Processing of International Thermal Spray Conference '95*, Kobe, Japan, (1995) 37.
3. H. Nakahira, Y. Harada, K. Tani, *Proc. ATTAC' 88*, Osaka, (1988) 73.
4. H. Nakahira, Y. Harada, T. Doi, Y. Takatani, T. Tomita, *J. High Temp. Soc.*, 16 (1990) 317.
5. D. Horstmann, *Proc. 6th Inter. Conf. on H.D.G.*, London, ZDA, (1962) 319.
6. D. Horstmann, F. Peters, *Proc. 9th Inter. Conf. on H.D.G.*, London, ZDA, (1971) 75.
7. H. Koga, Y. Uchiyama, T. Aki, *J. Jpn. Inst. Met.*, 42 (1978) 136.
8. T. Tomita, Y. Takatani, Y. Kobayashi, Y. Harada, H. Nakahira, *ISIJ International*, 33 (1993) 982.
9. K. Tani, T. Tomita, Y. Kobayashi, Y. Takatani, Y. Harada, *ISIJ International*, 34 (1994) 822.
10. B. G. Seong, S. Y. Hwang, M. C. Kim, K. Y. Kim, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, 38 (2000) 488.
11. B. G. Seong, S. Y. Hwang, M. C. Kim, K. Y. Kim, *Surface and Coatings Technology*, 138 (2001) 101.
12. B. G. Seong, K. Y. Kim, K. A. Lee, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, Submitted.
13. X. G. Zhang, I. C. Bravo, *Corrosion*, 50 (1994) 308.
14. J. M. Maigne, P. Drillet, J. M. Prat, D. Mareuse, P. Terreaux, M. Guttman, *Proc. Galvatech '95 Conf.*, (1995) 589.
15. P. Villars, A. Prince, H. Okamoto, *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagram*, ASM International, 3 (1995) 2098.
16. P. F. Tortorelli, *ASM Handbook, Corrosion*, 13 (1987).