한국표면공학회지
Journal of the Korean Institute of Surface Engineering
Vol. 29, No. 4, Aug. 1996
<연구논문>

고광택 고내식 용융아연도금 제로스팡글 개발에 관한 연구

진영구, 김흥윤

포항제철(주) 기술연구소 광양압연연구팀

A Study on the Developmentment of Zero-spangle Hot Dip Galvanized Steel Sheets with High Brightness and Corrosion Resistance

Y. G. Jin and H. Y. Kim

Kwangyang Rolling Products Research Team, Technical Research Lab., POSCO 699 Kumho-dong, Kwangyang-city, Cheonnam, 545-090, Korea

Abstract

Regular spangle hot dip galvanized steel sheets were made in the zinc bath containing a small amount of Al and with the addition of Pb, Sb, Sb-Mg, Sb-Cu and Bi respectively whose average glosses were measured. Zero-spangle hot dip galvanized steel sheets were also made by spraying a 2% $NH_4H_2PO_4$ solution on molten coating surfaces with exactly the same chemical compositions as above used for regular spangle and whose glosses and corrosion losses were also evaluated. For manufacturing zero-spangle hot dip galvanized steel sheets with high brightness, the zinc bath with 0.02%Sb and the spraying of a 2% $NH_4H_2PO_4$ solution were proposed and for better brightness and corrosion resistance, the zinc bath with 0.02% Sb-0.50%Mg and the spraying of a 2% $NH_4H_2PO_4$ solution were also proposed.

1. 서 론

최근 용융아연도금강판은 도금량 조정기술의 발달로 도금두께편차가 1㎛이내로 감소되고, 도금강판소재의 청정도 향상 및 도금표면에 아연의 결정인 스팡글(spangle)이 없는 제로스팡글(zero-spangle) 제조기술이 발달되어 도금표면의 미려함이 냉연강판 및 전기아연 도금제품과 견줄 수 있는 수준으로 향상되었다.[1, 2] 또한 값이 싸고 내식성이 우수하여 외관품질이 엄격히 규제되는 자동차, 가전, 건축 외장재료로 그 수요가 급격히 증가하고 있다. 이와 더불어 외장재용 소재의 품질특성인 도금표면의 광택도 향상에 대한 수요가의 요구가 점차 증대됨에 따라 철강사들은 고광택성 및 고내식성을 갖는 제품을 개발하기 위한 연구를 활발히 수행하고 있다.

용융아연도금의 광택성 및 내식성 향상을 위한 기술로서는 용융아연 도금욕에 특수원소를 미량첨

가하여 수배 향상시켰다고 하는 논문이 발표되고 있으며[3-6], 도금표면에 스팡글이 없는 제로스팡글(zero spangle) 제조시 사용되는 용액의 종류, 첨가제등에 의해 도금의 광택성을 향상시키는 연구가 수행되고 있다. 본 연구에서는 광택성 및 내식성이 우수한 용융아연도금 제로스팡글을 제조하기 위하여 용융아연도금욕에 Sb, Mg, Al, Cu, Bi등을 단독 또는 복합첨가하고, 도금욕에서의 이들 원소의 농도변화와 도금후 용융아연도금이 응고하기 전에 인산수소암모늄의 분사조건 변화에 따른 도금특성을 비교분석하였다.

2. 실험방법

용융아연도금용 시편은 연속아연도금설비(Continuous galvanizing line≒CGL) 입측에서 as-rolled 상태의 CQ(C : 0.022%, Mn : 0.11%, S : 0.09%) 소재를 채취하여 100㎜×200㎜×(0.6㎜)크기로 절단하고, 표면을 초음파탈지 장치에서 Acetone으로 탈지하여 용융도금용 시료로 사용하였다.

용융아연 도금욕 : 도금욕성분을 균일하게 조성하기 위하여 0.08% Pb-Zn, 5% Sb-Zn, 20% Mg-Zn, 15% Cu-Zn, 20% Bi-Zn의 모합금을 제조하고 이 모합금을 Al을 0.208% 포함하고 있는 아연도금욕에 용융하여 사용하였으며, 용융아연도금실험에서 사용된 도금욕의 조성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Chemical compositions (wt%) in zinc bath.

Zn-bath	Al	Pb	Sb	Mg	Cu	Bi	Zn
A	0.20						bal
B	0.20	0.08					〃
C	0.20		0.01				〃
D	0.20		0.02				〃
E	0.20		0.05				〃
F	0.20		0.02	0.50			〃
G	0.20		0.02		0.05		〃
H	0.20					0.02	〃

용융아연도금 실험 : Rhesca사의 용융도금 simulator에서 as-rolled상태의 CQ(Commercial quality)소재를 로내분위기 : 5%H_2+95%N_2, 열처리 온도 : 720℃의 조건에서 90초 동안 열처리후 465℃로 냉각하고, Table 1의 도금욕조성과 도금욕온도가 460℃인 도금욕에 2초 동안 침지하여 도금한 후 nitrogen wiping에 의해 도금두께를 7±0.5㎛로 조절한 다음에 5%H_2+ 95%N_2 gas로 8~10℃/초로 상온까지 냉각하여 용융아연도금 레귤러스팡글(regular spangle : 이하 SR로 표기)을 제조하였다. 또한 포항제철 기술연구소에서 제작한 용융아연도금 Zero spangle simulator에서 상기의 조건으로 제조된 레귤러스팡글 시편을 레귤러스팡글 제조시와 동일한 도금욕조성과 도금욕온도 450~470℃에서 30초간 침지하여 도금한 후 air wiping하여 도금두께를 12±1㎛로 조절한 다음에 시료온도가 415~425℃범위로 되었을 때 2%의 인산수소암모늄($NH_4H_2PO_4$)을 분사량 20~200㎖/㎡, 분사압력 0.5~2.0kg/㎠범위에서, 인산수소암모늄을 mist화 하기 위한 공기의 압력은 3.0~4.0 kg/㎠범위에서 변경하면서 분사하여 제로스팡글(zero spangle이하 ZS로 표기) 제조실험을 하여 우수한 표면품질을 확보할 수 있는 도금욕별 적정 제조조건을 도출하고 제조조건에서 제로스팡글을 제조하여 도금특성 실험을 실시하였다.

도금표면 광택도 및 조도 : 도금표면의 광택도는 FUGA사의 Digital변각광택도계[7]를 사용하여 고광택을 갖는 시료의 측정조건인 입사각 및 반사각 20° 에서 5회 측정하여 평균값을 취했으며, 도금표면의 조도는 Taylor-hobson사의 Surface roughness tester를 사용하여 Cut off : 0.8㎜, Stroke : 4.5㎜의 조건에서 시료의 압연방향과 압연직각방향의 평균조도(Ra)를 측정하였다.

도금층 우선방위 : 도금층의 미량원소 성분변화에 따른 도금층의 우선방위와 광택성과의 상관관계 규명을 위해 X선회절기(XRD)를 사용하여 도금층

의 우선방위를 관찰하였다. 관찰된 각 결정면(hkl)의 Intensity를 ASTM data와 비교하고 Harris method에 의해 각 결정면의 Texture Coefficient를 다음식으로 계산하여 우선방위를 결정하였다.[8]

$$(T, C)_{hkl} = \frac{(I/I_o)_{hkl}}{I/n\sum(I/I_o)_{hkl}}$$

(T,C) : texture coefficient

I : x-ray intensity

I_o : ASTM standard intensity

n : number of reflection.

내식성 실험 : 도금욕 조성에 따른 도금층의 내식성을 비교평가하기 위하여 염수분무시험을 72시간 실시한 후 염수분무시험된 시료를 염화암모늄 수용액(NH_4Cl 100g+증류수 1000㎖, 70℃)에 넣고 1시간 경과후 꺼내서 무게감량을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1 도금욕 성분이 스팡글의 크기에 미치는 영향

일반적으로 용융아연도금은 도금표면의 스팡글의 크기가 5~15㎜인 레귤러스팡글과 스팡글의 크기가 1㎜이하인 제로스팡글의 2종류가 있다. 그러나 본 연구에서는 도금표면의 스팡글 크기와 관계없이 도금욕에서 도금후 도금표면의 스팡글을 제거하기 위한 처리를 하지 않은 것을 '레귤러스팡글'이라 하고, 도금후 스팡글의 성장을 억제하기 위해 인산수소암모늄을 분사하여 제조된 아연도금을 '제로스팡글'이라고 하였다. Fig. 1에 Table 1의 조성을 갖는 도금욕에서 제조한 레귤러스팡글의 표면을 나타내었다. Fig. 1의 (b), (e), (h)에서 도금표면에 스팡글성장을 촉진하는 원소는 Pb, Sb, Bi이며, (a), (f), (g)에서 Al, Mg, Cu는 스팡글성장에 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 특히 Bi의 경

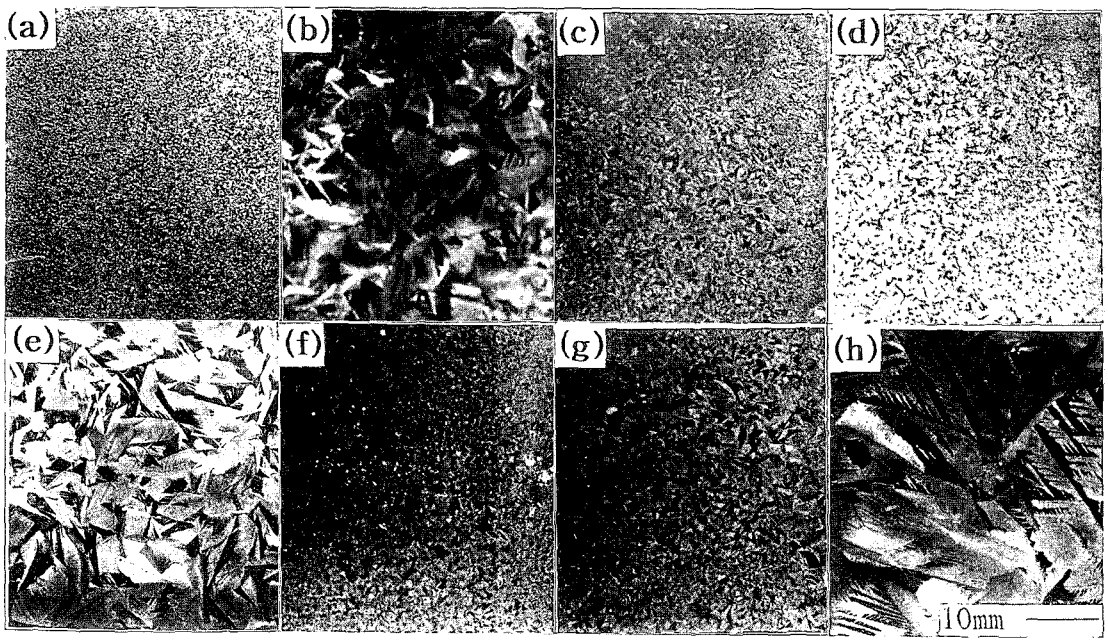

Fig. 1. Optical macrographs of regular spangle on coated steel sheet from the zinc bath whose chemical compositions were (a) 0.20% Al, (b) 0.08% Pb, (c) 0.01% Sb, (d) 0.02 % Sb, (e) 0.05% Sb, (f) 0.02% Sb-0.50% Mg, (g) 0.02% Sb-0.05% Cu, (h) 0.02% Bi.

우 스팡글을 성장시키는 효과가 매우 커서 도금욕의 Bi 농도 0.02%에서 제조된 레귤러스팡글의 스팡글의 크기는 20~30㎜이고, 0.01%에서는 5~8㎜이었다. Sb도 스팡글을 성장시키는 효과가 커서 도금욕중의 Sb 농도가 0.05%일 때 스팡글의 크기는 5~8㎜로 도금욕중 Pb의 농도가 0.08~0.1%일 때 제조된 일반적인 레귤러스팡글의 크기를 나타냈다. Table 1의 조성을 갖는 도금욕에서 도금후

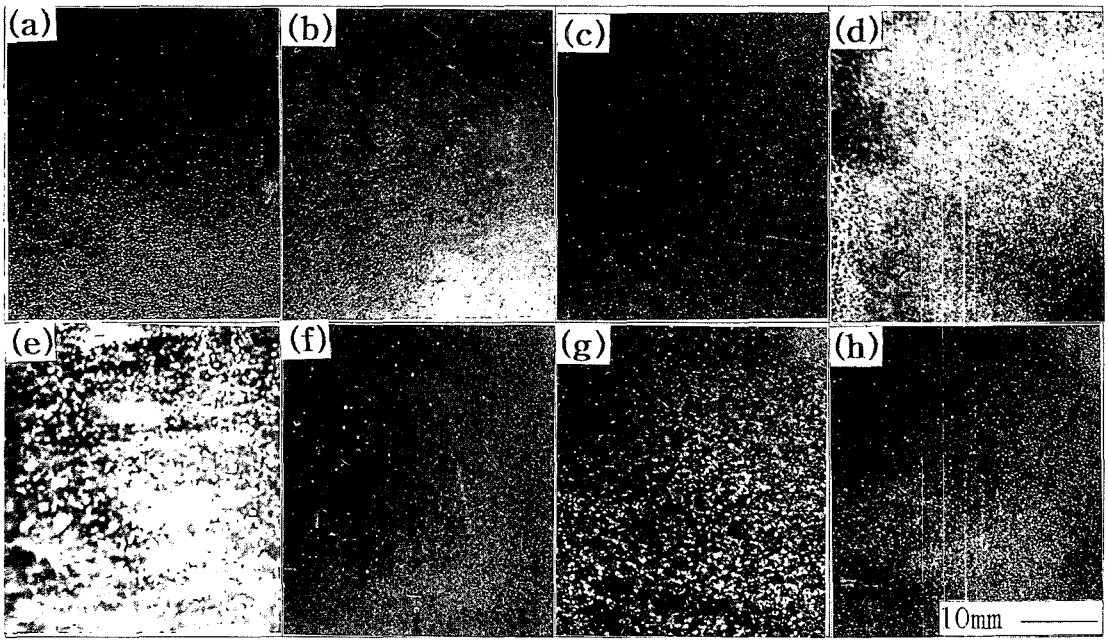

Fig. 2. Optical macrographs of Zero spangle on coated steel sheet from the zinc bath whose chemical compositions are (a) 0.20% Al, (b) 0.08% Pb, (c) 0.01% Sb, (d) 0.02 % Sb, (e) 0.05% Sb, (f) 0.02% Sb-0.50% Mg, (g) 0.02% Sb-0.05% Cu, (h) 0.02 % Bi.

Table 2. Gloss and texture coefficient.

Zn bath or chemical compositions(wt%) in Zn bath	Glosses		Texture coefficient of zero spangle				
	RS	SF	(002)	(100)	(101)	(102)	(103)
A	190	130	(4.97)	(0.02)	(0.00)	(0.02)	(0.00)
B	180	70	(4.97)	(0.02)	(0.00)	(0.02)	(0.00)
C	205	240	(4.97)	(0.01)	(0.00)	(0.01)	(0.00)
D	210	230	(4.97)	(0.02)	(0.00)	(0.02)	(0.00)
ㅌ	160	120	(4.79)	(0.05)	(0.02)	(0.00)	(0.00)
F	135	155	(4.97)	(0.02)	(0.01)	(0.01)	(0.00)
G	130	70	(4.97)	(0.02)	(0.00)	(0.01)	(0.00)
H	160	65	(4.97)	(0.02)	(0.00)	(0.01)	(0.00)

2%의 인산수소암모늄을 분사하여 제조한 제로스팡글의 표면을 Fig. 2에 나타내었다. Sb농도가 0.05%인 경우를 제외하고 모두 스팡글의 크기가 1㎜ 이하로 제로스팡글이 제조되었다. 따라서 인산수소암모늄을 분사하여 제로스팡글 제조할 경우 도금욕의 Sb농도가 올라가면 제로스팡글 제조가 난이함을 알 수 있다. 실험결과 Sb농도가 0.02%이하에서는 제로스팡글 제조에 필요한 인산수소암모늄의 분사량은 55~70㎖/㎡이었고 Sb 농도가 0.05%에서는 200㎖/㎡이상의 인산수소암모늄을 분사하여도 균일한 제로스팡글 도금표면을 얻을 수 없었다. Sb를 함유한 아연도금욕에서 인산수소암모늄을 분사하여 제로스팡글을 제조할 수 있는 도금욕중 최대 Sb량은 0.03%인 것으로 판단된다.

3. 2 도금표면 광택도 평가

Table 2에 도금욕 성분에 따른 도금표면의 광택도를 나타내었다. Table 1의 아연도금욕 A~H에 강판을 침지후 HNX gas로 8~10℃/초로 상온까지 냉각하여 제조한 레귤러스팡글 도금표면의 광택도는 각각 190, 180, 205, 210, 160, 135, 130, 160이었고 Table 1의 아연도금욕 A~H에 강판을 침지하여 도금후 용융금속이 응고하기 전에 인산수소암모늄을 분사하여 제조한 제로스팡글 도금표면의 광택도는 각각 130, 70, 240, 230, 120, 155, 70, 65이었다. Table 1의 도금욕에서 제조된 레귤러스팡글 도금강판의 광택도는 모두 130이상으로 비교적 양호하였다. 특히 Sb를 함유하고 있는 아연도금욕(C, D,)에서 제조된 도금강판의 광택도는 200이상으로 높은 광택도를 나타내었다. 한편 인산수소암모늄을 분사하여 제조한 제로스팡글 도금강판의 광택도는 도금욕 A, B, E, G, H에서는 인산수소암모늄을 분사하지 않은 레귤러스팡글의 광택도보다 감소하였으나, 도금욕 C, D, F에서 제조된 제로스팡글의 광택도는 인산수소암모늄을 분사하지 않은 레귤러스팡글의 광택도보다 증가하였다. 특히 Sb의 농도가 0.02%이하인 도금욕 C, D에서 제조한 제로스팡글의 광택도는 230이상을 나타내었다. 따라서 본 연구에서는 도금욕에 Sb 첨가에 따른 도금표면의 스팡글, 도금표면조도 및 광택도의 변화추이를 상세히 고찰하였다.

3. 3 아연도금욕 Sb첨가에 따른 ZS제조 및 도금표면 광택도

Fig. 3에 Al을 0.20% 포함하고 있는 아연도금욕에 Sb첨가에 따른 도금표면의 광택도의 변화추이를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 레귤러스팡글 도금표면의 광택도는 도금욕의 Sb농도 0.01%, 0.02%, 0.03%, 0.05%에서 각각 205, 210, 174, 160의 광택도를 가지며, 인산수소암모늄을 분사하여 제조한 제로스팡글의 경우는 동일조

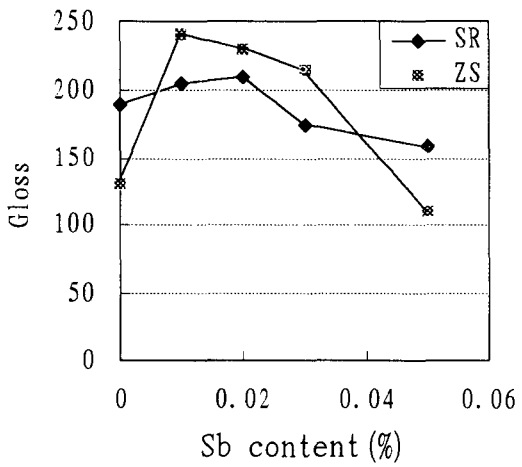

Fig. 3. Gloss on regular and zero spangle coated steel surfaces from Zn bath with the addition of Sb.

성의 도금욕에서 차례로 240, 230, 215, 120의 광택도를 나타냈다. 레귤러스팡글의 경우 Sb 농도 0.01~0.02% 범위에서 200의 광택도를 가지며, 제로스팡글의 경우는 Sb 농도 0.01~0.03%의 범위에서 200이상의 광택도를 나타냈다. 또한 광택도는 Sb 농도 0.01~0.02%에서 최대값을 나타냈으며, Sb 농도가 0.02% 초과시 저하되는 경향이 있다. Sb가 첨가된 도금욕에서 도금된 시료가 나타내는 특징은 인산암모늄을 분사하여 제로스팡글 제조시 광택도는 Sb농도가 증가함에 따라 증가하여 최대값을 가지며, Sb 농도가 0.02%를 초과하면

점차 감소하여 Sb농도가 0.05%를 초과하면 제로스팡글 도금표면의 광택도는 120이하로 떨어졌다. Sb 0.05%에서 제로스팡글 제조후 광택도가 저하하는 것은 Sb가 스팡글의 성장을 촉진하는 역할을 하므로 제로스팡글의 도금표면을 얻기 위하여 인산수소암모늄을 과다하게 분사하여야 하는데 있다. Sb를 첨가하여 제조한 레귤러스팡글의 스팡글의 크기를 살펴보면 도금욕중 Sb의 함량이 0.01%,0.02%, 0.03%, 0.05%로 증가함에 따라 각각 1~2, 2~3, 3~4, 5~8㎜의 크기로 점차 증가하여 Sb 0.05%에서 레귤러스팡글의 크기로 성장한다. Sb가 포함된 아연도금욕에서 인산수소암모늄을 분사하여 제조된 도금표면의 스팡글의 크기를 살펴보면 도금욕중 Sb함량이 0.03%이하에서는 1㎜미만으로 제로스팡글이 제조되나 Sb 0.05%에서는 제로스팡글 제조용액의 분사량을 증가하여 도금층의 냉각속도를 배가하더라도 스팡글의 크기가 2~3㎜로 잔존하여 제로스팡글의 제조가 어렵다.

또한 인산염수용액을 과다하게 분사하면 도금표면의 표면조도가 올라가고 수적이 발생한다. 이 수적은 도금표면에 떨어져 광택도가 낮은 검은색의 반점(Fig. 4)을 발생시키므로 도금표면의 광택을 떨어뜨린다.

SR의 도금표면의 평균조도는 Sb 0.01%에서 최저인 0.36㎛를 나타내며 Sb 0.03~0.05%구간에서 Al을 함유하고 있는 아연도금욕에서 제조한 도금표면의 조도와 동일수준을 나타냈다. 그러나 제로스팡글 제조시 도금표면의 조도는 레귤러스팡글의 표면조도 보다 현저히 증가하는 경향이 있다. 특히 Sb 0.05%에서 조도가 0.55㎛로 높은 값을 가지는데 그 이유는 제로스팡글을 제조를 위해 인산수소암모늄을 필연적으로 많이 분사하였기 때문이다. Fig. 4에 Sb농도가 0.05%인 도금욕에서 도금후 인산수소암모늄을 분사하여 제조한 제로스팡글 도금표면의 SEM 사진 및 EDS 분석결과를 나타내었다. 그림에서 인산수소암모늄을 분사하여 제조한 제로스팡글의 도금표면에 검은반점이 있으며 이 검은반점에서 인(P)의 성분이 검출되어 인산수소암모늄의 수적임을 알 수 있었다.

3. 4 Sb첨가욕에서의 조도－광택도의 상관관계

Fig. 5에 Sb가 0.01~0.05% 첨가된 도금욕에서 제조된 레귤러스팡글 및 제로스팡글의 조도값을 종축에, 광택도값을 횡축에 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 제로스팡글의 경우 도금표면의 광택도는

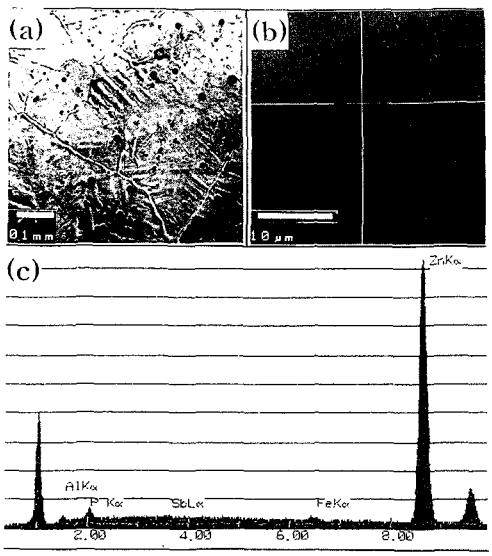

Fig. 4. (a), (b) SEM morphology and (c) EDS analysis of zero spangle coated surface by spraying a 2wt% $NH_4H_2PO_4$ Solution.

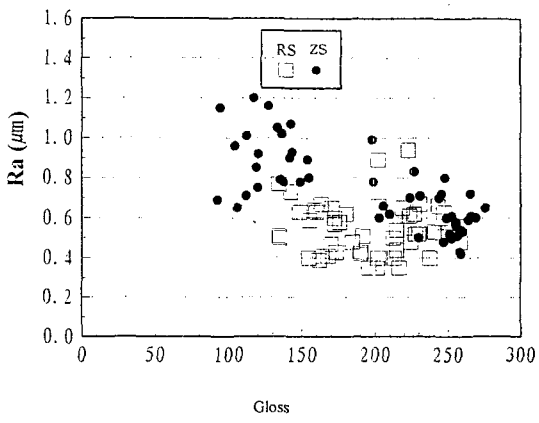

Fig. 5. Relation between glosses and roughness on regular and zero spangle coated surfaces in the Sb-Zn bath.

조도가 미세해짐에 따라 현저히 향상되는 경향이 있어 광택도와 조도는 부(−)상관관계를 가지며, 레귤러스팡글의 경우는 뚜렷한 상관관계는 보이지 않으나 도금표면 조도가 감소함에 따라 개선되는 경향을 보이고 있다.

3. 5 도금표면의 우선방위가 광택도에 미치는 영향

Fig. 6에 XRD에 의해 확인된 레귤러스팡글 도금표면의 우선방위지수를 나타내었다. 도금욕 A, C, D, F, G에서 제조된 레귤러스팡글 표면 및 Sb가 0.373% 포함된 아연도금욕에서 제조된 레귤러스팡글의 shiny면은 (002)면의 우선방위를 나타냈다. 한편 도금욕 B에서 제조된 레귤러스팡글 표면은 (103)면의 우선방위를 나타냈다. 또한 Sb가 0.373% 포함된 아연도금욕에서 제조된 레귤러스팡글의 frosty면은 (103), (102)면의 우선방위를 나타냈으며, Bi를 포함한 아연도금욕에서 제조된 레귤러스팡글의 shiny면은 (100)면, frosty면은 (102)면의 우선방위를 나타냈다. Table 2에 제로스팡글 도금표면의 광택도 및 우선방위지수를 나타내었다. 표에서 도금욕 A~H에서 SR 제조후 도금층이 응고하기 전에 인산수소암모늄을 분사하여 제조된 ZS는 모든 도금욕에 대하여 (002)면의 우선방위를 갖는다. 따라서 도금표면의 결정의 방위와 광택도의 상관성을 살펴보면 (1) 도금욕 A의 경우 광택도가 높은 인산수소암모늄 분사전 표면과 광택도가 낮은 인산수소암모늄 분사후 ZS 표면의 결정은 (002)면의 우선방위를 가진다. (2) 도금욕 B의 경우는 광택도가 180인 SR표면은 (103)면의 방위를 가지며, 광택도가 70인 ZS는 (002)면의 방위를 가진다. (3) Sb를 0.02%이하 함유하고 있는 아연도금욕 C, D의 경우는 SR, ZS 공히 (002)면의 방위를 하며 광택도가 200이상이다. 그러나 도금욕중 Sb 농도가 0.373인 경우 Shiny한 SR표면은 (002)면의 우선방위를 가지나 frosty한 SR표면은 (103), (102)면의 우선방위를 가진다. (4) 아연도금욕 F(Sb-Mg)와 아연도금욕 G(Sb-Cu)의 경우는 SR, ZS 공히 (002)면의 우선방위를 가지며 광택도는 70~155 수준이다. (5) Bi를 포함하고 있는 도금욕 H에서 제조된 SR의 (100)면의 광택도는 160이고, ZS의 (002)면의 광택도는 65이다. 이와 같이 우수한 광택도를 갖는 도금표면은 도금욕, 도금종류에 의존하며, 도금결정의 방위가 직접적으로 광택도를 결정하는 요인은 아닌 것으로 판단된다.[7]

3. 6 도금욕 조성에 따른 도금표면 내식성

Fig. 7, 8에 도금욕조성 변경에 따른 레귤러스팡글 및 제로스팡글 도금층의 내식성을 나타내었다. 그림에서 비교내식성은 도금강판을 염수분무시험

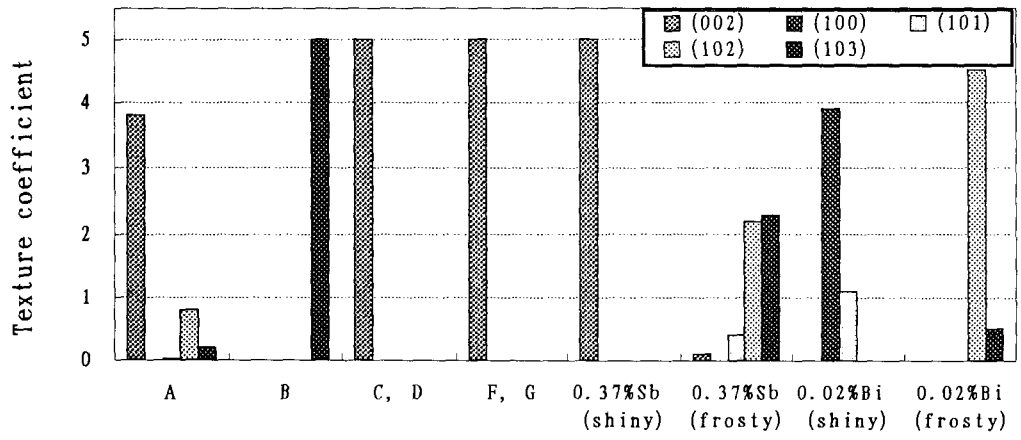

Fig. 6. Texture coefficient of regular spangle coated with 0.20% Al−Zn bath and with the addition of 0.08% Pb, 0.02% Sb, 0.02% Sb−0.50% Mg, 0.02% Sb−0.05% Cu, 0.37% Sb and 0.02% Bi.

한 후 도금층의 무게감량을 부식량으로 하고 각 도금욕에서 제조된 도금표면을 비교하기 위하여 도금욕 A에서 제조된 도금표면의 내식성을 100%로 간주하고, 각 도금욕에서 제조된 도금표면의 도금량을 대비하여 나타내었다. 도금욕 B의 경우 레귤러스팡글 도금표면은 내식성이 10% 향상되었으나 제로스팡글 도금표면에서는 5% 떨어졌다. Sb를 함유하고 있는 도금욕 D의 경우 내식성이 20~30% 향상되었으며, 특히 Mg를 함유하고 있는 도금욕 F의 경우 도금층의 내식성이 240~620% 향상되었다. 따라서 아연도금욕에 Mg를 첨가하면 도금층의 내식성을 수배 향상시킬 수 있음이 확인되었다.

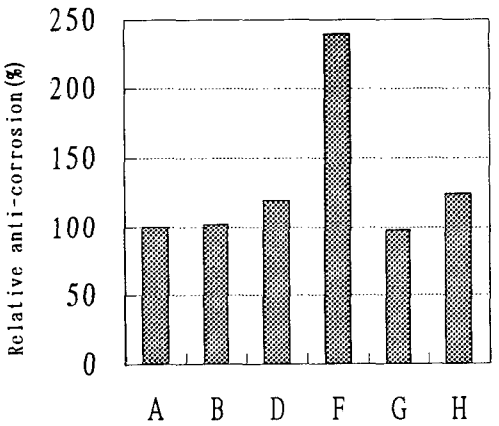

Fig. 7. Relative anti-corrosion of regular spangle with ch- emical compositions in Zn bath.

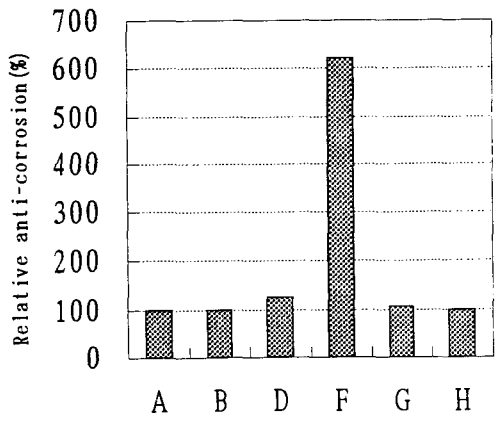

Fig. 8. Relative anti-corrosion of zero spangle with chemical compositions in Zn bath.

4. 결 론

이상과 같이 도금욕성분, 농도변화 및 제로스팡글 제조방법에 따른 도금특성을 비교분석하여 다음과 같이 고광택 고내식 용융아연도금 제로스팡글 제조기술에 대한 결론을 얻었다.

1) Al농도가 0.20%인 Zn도금욕에 Sb를 0.01~0.02% 첨가하고 인산수소암모늄을 분사하여 제조한 제로스팡글의 광택도는 230~240으로 일반재 대비 150%이상 향상되었고, 내식성은 20~30% 향상되었다.

2) Al농도가 0.20%인 Zn 도금욕에 Sb를 0.02%, Mg를 0.50% 첨가하고 인산수소암모늄을 분사하여 제조한 제로스팡글의 광택도는 150이상이고, 내식성은 일반재 대비 240~620% 향상되었다.

3) 제로스팡글 도금표면의 광택도는 도금표면조도와 부(−)의 상관관계를 가진다.

후 기

본 연구는 1994년 포항제철의 연구과제로 수행된 결과의 일부이며, 연구지원을 해주신 포항제철에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. Davies : Metal Bulletin Monthly, 5 (1993) 62
2. K. Takaki, A. Nakamura and M. Kurihara : NKK Technical Review, 63 (1991) 23
3. W. L Hall and D. N. Fagg : Proc., 1st Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, Copenhagen, 1950
4. A. R. P. Ghuman and J. I. Goldstein : Met. Tranc., 2 (1971) 2903
5. J. H. Selverian : Met. Tranc., 19 (1988) 1193
6. H. Nitto : US Patent, 4,369,211, (1983)
7. R. S. Hunter : Gloss Evaluation of Materials, ASTM Bulletin, (1952)
8. G. B. Harris : Phil. Mag., 43 (1952) 113