

## Si함유강의 용융아연 도금부착성에 미치는 산화-환원 열처리의 영향

김종상

포항종합제철주식회사 기술연구소 광양압연연구팀

### Effect of Oxidation-Reduction Heating Conditions on Coating Adherence of Hot-Dip Galvanized Steels Containing Silicon

J. S. Kim

Kwangyang Research Team, Technical Research Laboratories  
 POSCO, 699 Kumho-dong, Kwangyang, 545-090

#### Abstract

The effect of oxidation-reduction heating conditions on coating adherence of hot-dip galvanized steels containing silicon has been investigated. The presence of a stable silicon oxide formed on the steel surface has been shown to be very detrimental to proper wetting by liquid zinc. When the steel has more than the critical silicon content needed to form a stable external oxide, the use of oxidation-reduction method has been found successful in obtaining a good quality, coated product with excellence adherence. This can be explained by the formation of an iron-rich oxide on the surface of strip with the stable oxides dispersed uniformly in this iron oxide. The iron oxide portion of the scale is reduced, leaving the stable oxides dispersed in a fresh metallic iron surface layer. This reduced iron surface is easily wetted by the liquid zinc and excellent adherence is obtained.

#### 1. 서 론

지구환경보전을 위한 과제로서 연비규제가 강화되고, 이에 대응한 자동차의 연비개선의 대책으로서 자동차경량화를 도모할 필요가 있다. 자동차경량화 대책의 하나로서 강판의 고장력화에 의한 자동차소개의 무게감소가 효과적이기 때문에 자동차 차체용 고장력 용융아연 도금강판의 수요가 증가하는 추세에 있다. 그러나 용융아연 고장력강판

제조시 문제점은 소지강판이 각종 강화원소를 함유하기 때문에 아연도금성 및 합금화처리성이 일반 연질재와 다른 것으로 집약된다. 예를 들면 강에 과도한 Si, Mn, Cr첨가는 도금부착성을 열화시킨다. 특히 Si는 강의 강도를 크게 감소시키지 않고 연성을 유지시킬 수 있는 원소이나 임계농도 이상으로 함유시 통상의 연속식 용융도금공정에서는 도금부착성을 현저히 열화시키는 문제가 발생한다. 이를 해결하기 위하여 기존에 발표된 기술

로는 1) 용융아연 도금욕의 Al첨가량 증가에 의해서 소지철과 도금층 계면에 Zn-Fe-Al-Si 및 Fe-Al-Si계의 합금층 생성량을 증가시키므로써 합금원소의 산화층을 환원시키는 효과에 의해, 계면에서 합금원소의 산화피막으로 인한 도금성 저하를 방지하는 방법이 있다.

그러나 도금욕내 Al농도의 증가는 도금욕내 상부드로스(top dross) 발생량을 증가시키고, 합금화 열처리시 Fe-Zn합금화반응을 억제하는 문제점이 있다. 2) 용융도금실시 전에  $Fe^{II}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe-O^{2-}$ 계 및 기타 다양한 합금원소계의 무전해 또는 전기도금에 의한 예비도금(pre-coating)을 실시하는 방법이다. 이는 고온소둔에 의해서 소지철계면에 합금원소가 농화되어도 예비도금층 하부에 농화됨으로써, 소둔과정 또는 가열과정시 분위기중 수분과의 반응을 차단하기 때문에 난도금성 합금원소의 산화가 방지되므로 도금부착성이 크게 향상된다.

그러나 강판표면에 예비도금하는 방법을 통상 전기도금방식으로 실시하기 때문에 별도의 설비가 필요하며, 소지철의 요철이 큰 열연산세강판을 도금소재로 하는 경우, 짧은 도금공정에 의해서 요철부에 도금부착량의 편차가 발생한다.<sup>3)</sup> 최근 Si첨가강의 도금성을 향상하기 위해 직화로(direct fired furnace : DFF)에서 과잉의 공기를 투입하여 산화피막을 형성한 후, 10% $H_2$ -90% $N_2$  분위기의 환원로(reduction furnace)에서 환원처리를 함으로써 도금성을 크게 향상시킬 수 있어 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>4-6)</sup>. 그러나 산화-환원처리후 용융도금시 산화온도에 따른 적정 철산화피막 두께 및 환원조건에 대한 연구가 미약한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 Si첨가에 따른 도금전 열처리시 표면농화 특성 및 기존 조업조건에서의 첨가한계량에 대해 1차적으로 조사하고, 첨가한계량을 초과시 산화-환원법을 사용하여 도금부착성을 향상시킬 수 있는 조건을 도출하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시편제조

용융도금실험에 사용된 시편은 강중 Si함량율 0~1.0wt%까지 변화시킨 화학조성의 합금을 실험실적으로 제조하였으며 Table 1에 화학조성을 나타내었다. 열간압연은 1200℃에서 1h유지후, 30mm×140mm×300mm의 크기로 절단하고 1200℃에서 1.5h동안 유지한 후, 3.0mm로 열간압연을 행하였다. 이때 사상압연온도는 880~900℃로, 650℃로 유지된 권취온도 재현 열처리로서 2h 유지한 후 노냉하였다. 산세후 냉간압연기를 이용하여 냉간압하율을 75%로 하여 0.8mm두께의 시편을 제작하였다.

### 2.2 용융도금실험

용융도금실험은 용융도금 simulator(일본 Rhe-sca社제품)를 사용하여 실시하였으며 이때 도금조진은 Table 2에 나타내었다.

Si첨가강의 도금성 확보방법으로 직화로에서 과잉의 공기를 투입하여 산화시킨 후, 환원로에서 산화피막을 환원시켜 도금성을 확보하는 산화-환원열처리 실험은 Fig. 1에 도식적으로 나타낸 바와 같이 일산화탄소와 공기유량을 조정하여 공기비를 1.05 및 1.10으로 변화시켰다. 이때 강판의 산화온도는 500, 600, 700℃로 변화시켜 약 1초간 유지하고 상온으로 냉각한 후, 환원분위기(10% $H_2$ -90% $N_2$ )에서 800℃, 60초간 열처리하여 산화피막을 환원시켜, 용융도금을 실시하였다.

Table 1 Chemical composition of Si-added steels (wt %)

No	Si	C	Mn	P	Ti
1	0	0.055	0.77	0.063	0.039
2	0.3	0.060	0.77	0.064	0.034
3	0.5	0.060	0.79	0.058	0.031
4	0.8	0.057	0.79	0.061	0.030
5	1.0	0.060	0.79	0.063	0.031

Table 2 Variables of hot-dip galvanizing experiments

시험변수	시험조건
대상강종	Si합유강 (0~1.0wt%)
전처리 조건	알칼리탈지
직화로 공기비	0.9 ~ 1.10
가열로 수소농도 (vol.%)	10
가열로 강판온도 (°C)	550, 800 °C
도금욕 온도 (°C)	460
도금 침적시간 (sec)	3
도금욕 성분 (wt%)	Al : 0.2%, Pb : 0.01%, Zn : balance

기 위하여 GDS (glow discharge spectrometer), AES (auger electron spectrometer)를 사용하여 도금층 표면에서 소지철까지 깊이방향으로 depth profile를 측정하였다. 또한 산화-환원 열처리법에 의한 용융도금실험시 이들 분석장비를 이용하여 산화피막두께를 측정하였다. 미도금부에서의 Si의 분포형태 및 결합상태는 도금층 단면으로 replica 시료를 제작하여 TEM (transmission electron microscopy)으로 관찰하였다.

### 3. 실험결과

#### 3.1 Si 첨가한계량

통상의 CGL (continuous galvanizing line) 조업 조건에서 Si의 첨가한계량을 조사하기 위해 도금 전 열처리온도를 변경하여 용융도금을 실시한 후, 도금성을 평가하였다. Fig. 2는 460°C, 0.18% Al도

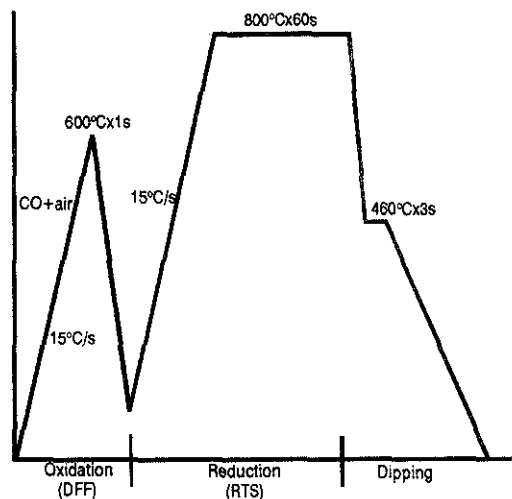


Fig. 1 Schematic procedure of hot-dip galvanizing by oxidation-reduction heat treatment

#### 2.3 용융도금 특성평가

도금부착성은 용융도금후 전체시편면적 대비 미도금부분을 육안으로 측정하여 Table 3에 나타낸 바와 같이 5등급으로 상대 평가하였다. 이때 1, 2 등급은 미도금이 전혀 없는 양호한 도금성을 의미한다.

도금층과 소지철계면에 Si의 농화정도를 측정하

Table 3 Relative adhesion index of zinc coating

구분	1등급	2등급	3등급	4등급	5등급
기준	미도금이 없고 외관우수	미도금이 없고 표면양호	미소 미도금부 발생	직경 1~4mm의 미도금 발생	직경 5mm이상의 미도금 발생

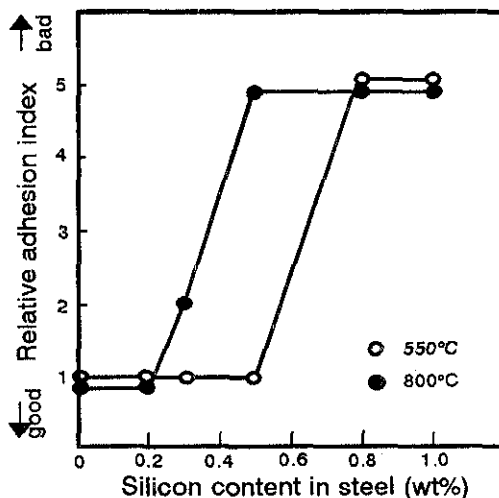


Fig. 2 Effect of Si content on relative adhesion index at different strip temperatures

금속을 사용하여 CGL열처리후 용융도금하였을 때, 강중 Si함량에 따른 도금부착성 지수를 상대 평가한 결과를 나타내었다.

환원로내의 강판온도가 550°C로 낮은 조건에서는 0.5%Si까지 도금성이 확보되나, 그 이상의 Si함량에서는 미도금이 발생하였다. 반면 강판온도가 800°C로 높을 때는 0.3%Si까지 도금성이 확보되고, 그 이상의 Si함량에서는 미도금이 발생하였다. 이는 환원열처리 온도가 증가할 수록 양호한 도금성이 확보되는 임계 Si농도가 감소함을 의미한다.

### 3.2 산화-환원법에 의한 Si함유강의 도금성 확보

통상의 비산화성로-환원로에서 고Si-Mn강판은 직화로에서 매우 얇은 산화피막을 형성한다. 그 후 환원로에서 Si, Mn은 강판표면에  $MnSiO_3$ , MnO,  $SiO_2$ 형태의 산화피막으로 농화되어 아연도금 젖음성을 크게 저하시킨다. 그러나 직화로에서 공기비를 통상의 0.9에서 1.05로 증가시켜 철산화물 두께를 증가시킨 후, 환원열처리하면 순수한 Fe층이 강판표면에 형성될 수 있다. 즉 직화로에서 공기비 조정에 의한 약산화성 분위기 열처리시 내부산화기구에 의해 형성된 다공성(porous)의 산화피막은 환원소둔처리시 쉽게 환원되어 도금젖음성 및 도금밀착성이 향상된다. 그 결과 Si등의 강력한 산화물형성 원소함유강의 용융도금시 도금성 저하 및 도금밀착성d 불량발생을 방지할 수 있다.

공기비 (air-fuel ratio)가 1.05, 1.10일 때, 0~1.0% Si첨가강에 대해 강판산화온도에 따라 형성된 산화피막층을 관찰 한 결과에 의하면<sup>7)</sup>, 강판온도가 증가할 수록, 산화피막이 두껍게 형성되며, Si함량이 증가할 수록 표면외관이 청색에서 적색으로 변화되고, 산화피막 두께는 감소하는 것으로 나타났다. 특히 1.0%Si 첨가강의 경우 600°C이상의 온도에서 산화시 강판표면에 Si가 많이 농화되어 특

유의 적색 산화피막을 형성하였다.

Si농화층의 깊이를 알기 위해서 깊이방향으로 AES profile을 측정된 Fig. 3의 결과에 의하면, 철산화물은 매우 두껍게 형성되어 있는 반면, 산화피막 표층부의 Si농화층은 약 500Å 정도로 매우 얇게 존재하였다. 이때 1.0%Si강의 산화피막에 대해 깊이방향으로 ESCA 정성분석한 결과<sup>7)</sup>에 의하면, 산화피막 표층부는  $SiO_2$ 로 존재하는데 비해, 내부층은 Si로 존재하였다. 산화스케일층은 잘 알려진 바와 같이 표층부는 주로  $Fe_2O_3$ , 내부는  $Fe_3O_4$ 로 구성되어 있는 것으로 나타났다. 또한 강판 산화온도에 따른 Fe, O, Si, Mn의 농화상태를 GDS로 측정된 결과, 산화온도가 증가할 수록 철산화물의 두께가 증가하며, Si의 표면농화량도 증가하였다. 특히 Si는 소지철/산화피막의 계면에서 모재에 비해 상당량 농화되어 있다.

미도금부에서의 Si분포형태 및 결합상태를 확인하기 위해 0.5%Si 첨가강을 도금층 단면으로 replica시료를 제작하여 TEM으로 관찰하였다. 소지철과 도금층사이의 계면을 관찰한 결과(Fig. 4)에 의하면 소지철/도금층계면에 검은 구름형태의 덩어리가 보이고, 이때 성분을 EDAX로 분석한 결

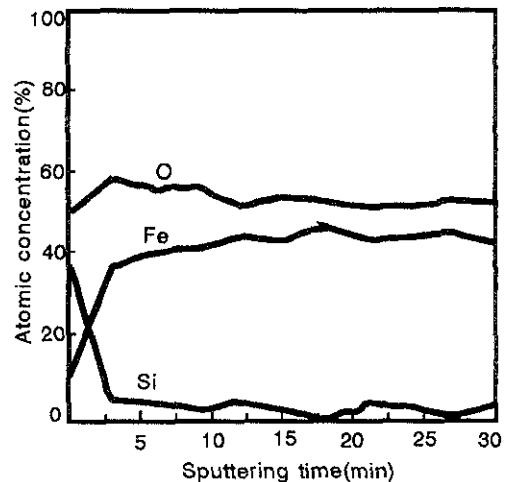


Fig. 3 AES depth profile of 1.0%Si-added steel after oxidation at 700°C

과 SiO<sub>2</sub>농화층에 Al, Zn, Fe등이 일부 결합한 형태로 나타났다. 특히 Fig. 4하단의 반달모양 부분을 확대한 부분을 EDAX로 분석한 결과, 순수한 SiO<sub>2</sub>농화층으로 나타났다. 이는 용융도금 열처리시 강판표면에 농화된 SiO<sub>2</sub>층에 Al이 우선적으로 반응하나 완전히 피복하지는 못하여서 미도금이 발생한 것으로 추정된다.

Fig. 5는 공기비가 1.05인 조건에서 강판산화온

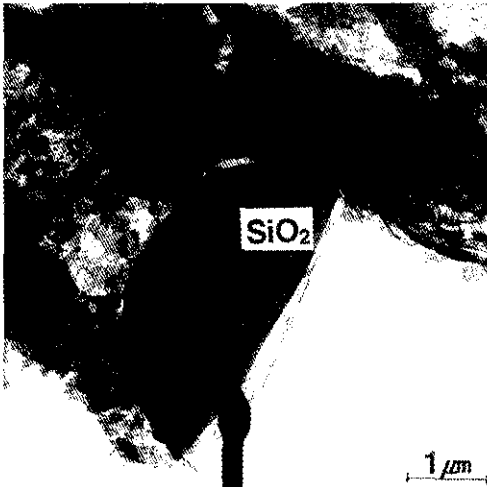


Fig. 4 TEM micrograph of Si segregation along the coating layer

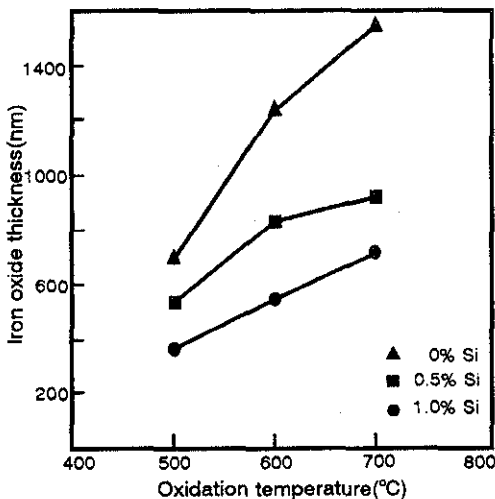


Fig. 5 Effects of Si content and oxidation temperature on growth of Fe-oxide

도에 따른 산화피막두께를 AES로 측정된 결과를 나타낸 것이다. 이때 생성된 철산화피막 두께는 강중 Si함유량 및 강판온도에 의해 결정됨을 알 수 있다. 예를 들면 Si가 첨가되지 않은 강의 경우, 700°C에서 산화시 산화피막두께가 1.5μm로 매우 두꺼운 데 비해, 1.0%Si강은 동일 온도에서 약 0.7μm두께임을 알 수 있다. 따라서 Si첨가에 의해 산화피막 생성속도가 현저히 저하됨을 알 수 있다.

Fig. 6은 공기비가 1.10인 조건에서 700°C, 1초간 산화시킨 상태 (a)와, 계속해서10%H<sub>2</sub>-90%N<sub>2</sub> 분위기에서 800°C, 60초간 환원처리시 (b), 강판표면의 Fe, O, Si의 농화상태를 GDS로 측정된 결과를 나타낸 것이다. 산화처리시 약 7000Å이던 산화피막두께가 환원처리시 대부분 환원됨을 알 수 있다. 또한 산화열처리시 Si는 내부산화에 의해 강판표면으로 농화량이 적은 반면, 환원열처리시 약간의 Si가 강판표면에 농화되었음을 알 수 있다.

공기비가 1.05, 1.10인 소둔 분위기에서 700°C, 1초간 열처리한 후, 800°C, 10%H<sub>2</sub>-90%N<sub>2</sub> 분위기에서 60초간 환원처리후 용융도금시 강중 Si함량에 따른 도금부착성을 평가한 결과를 Fig. 7에

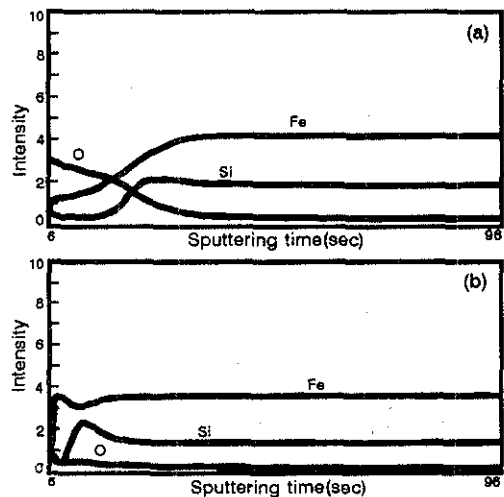


Fig. 6 GDS depth profiles of 1.0%Si-added steel (a) after oxidation at 700°C for 1s (b) after reduction at 800°C for 60s

나타내었다. 산화성분위기에서 적절한 두께의 철산화피막을 형성시키면, 환원가열시의 Si의 농도가 억제되어 1.0%Si 첨가시에도 미도금이 없는 양호한 도금층을 형성하였다. 이때 산화-환원열처리 후 얻어진 아연도금층을 180° 굽힘시험한 결과<sup>2)</sup>, 0.5%Si 첨가강의 경우 우수한 도금밀착성을 나타내나, 1.0%Si 첨가강의 도금층이 소지철에서 일부 탈락하여 도금밀착성이 열화되었다.

환원열처리후에 강판표면에 산화피막이 잔존하면 도금박리가 발생한다. 반대로 Si가 강판표면에 농화되면 아연도금층은 강판표면에 강하게 밀착되지 못하거나 미도금이 발생한다. 예로서 Fig. 8은 1.0%Si강에 대해 공기비를 1.05에서 1.10으로, 강판산화온도를 500°C에서 700°C로 변화시킨 후, 800°C에서 60초간 환원열처리를 하고 용융도금강판을 제조한 후, 도금성을 평가한 결과를 나타내었다. 강판산화온도가 500°C로 낮으면, 충분한 두께의 산화피막이 형성되지 못하여 미도금이 발생하였다. 반면 강판산화온도가 700°C로 증가되면 충분한 두께의 산화피막이 형성되어 환원열처리시 Si의 표면농화를 억제하여 도금성을 확보할 수 있음을 알 수 있다.

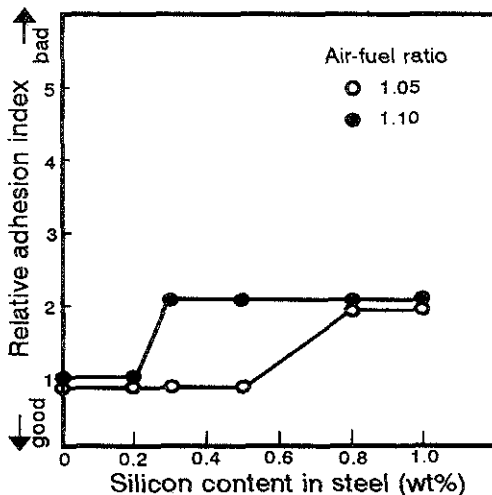


Fig. 7 Effect of air-fuel ratio on the coating adherence as a function of Si content

공기비가 1.10인 조건에서 0.5%Si, 1.0%Si첨가강에 대해 산화-환원 열처리전·후의 산화피막두께를 AES로 측정된 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 예로서 0.5%Si첨가강의 경우 700°C에서 산화처리시 약 9300 Å의 산화피막이 형성되나, 800°C에서

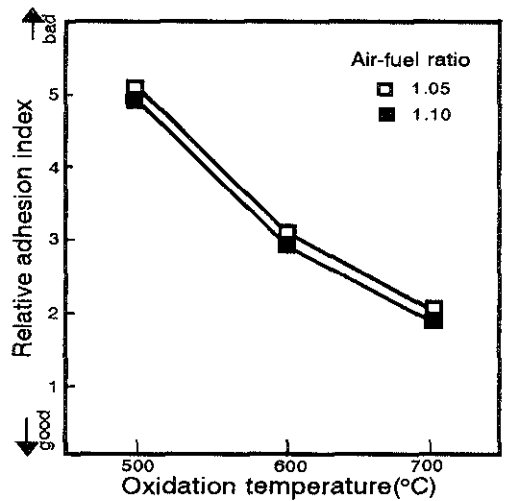


Fig. 8 Effect of oxidation temperature on relative adhesion index of 1.0%Si-added steel

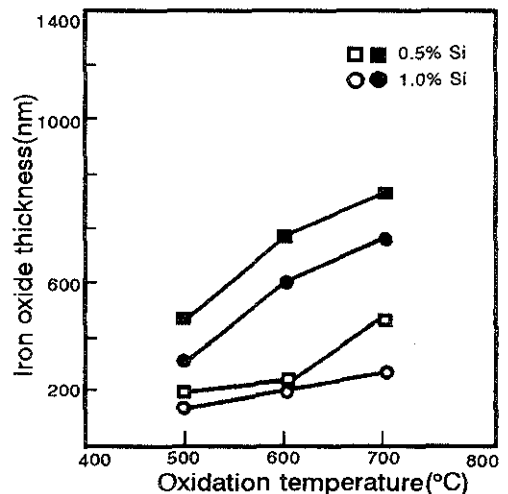


Fig. 9 Effects of oxidation and reduction temperature on growth of Fe-oxide

■ ●, after oxidation  
□ ○, after reduction at 800°C for 60s

60초간 환원열처리시 2000 Å으로 감소하였다. 그러나 적절한 산화-환원 가열조건은 어떠한 강종도 광범위하게 존재하지 않는다. 즉 적절한 철산화피막의 두께의 하한은 용융도금성을 저해하지 않는 정도에서 Si의 농화를 억제하기 위해 필요한 최소 피막두께이다. 또한 상한은 소정의 환원가열에서 철산화물을 완전히 환원시킬 수 있는 철산화물의 최대피막두께이다. 그러므로 직화로에서 철산화물의 두께를 조절하는 것이 매우 중요하다.

#### 4. 고 찰

산화-환원 열처리에 의한 강력한 산화물 형성원소인 Al, Cr, Si등을 함유한 강판의 도금부착성 변화는 강종 Si의 내부산화에서 외부산화로의 전이 기구로서 설명할 수 있다. 이는 Fig. 10에 도식적으로 나타낸 바와 같이 Fe-Si합금이 Fe를 환원시키나, Si에 대해서는 산화시키는 분위기 하에서 가열되면, SiO<sub>2</sub>산화물상이 형성된다.

이때 액상아연에 소지철의 도금성확보시 중요한 고려사항은 안정한 산화물의 형성위치이다. 만일 제조조건이 Si원자가 강표면으로 확산해 오는 것보다, 더 많은 산소가 강내부로 확산해 가면 산화물은 철기지에 미세하게 분산된 내부표면(subsur-

face) 석출물로 존재하게 되는데, 이를 내부산화(internal oxidation)라고 한다. 그 후 환원처리시 외부표면은 주로 금속철상태로 되어 액상아연이 쉽게 부착(wetting)된다. 반면에 제조조건이 Si원자가 강표면으로 확산해 오는 것보다, 더 적은 산소가 강내부로 확산해 가면 강의외부에 SiO<sub>2</sub>산화물이 형성되는데, 이를 외부산화(external oxidation)라고 한다. 이 경우 외부표면은 안정한 산화물로 피복되어 액상아연의 젖음성을 현저히 저하시키고 도금부착성도 열화된다.

만일 액상아연과 우수한 젖음성을 확보하려면 강내부에서 표면으로 Si원자의 확산을 느리게 하여 외부산화물 형성을 최소화하고, 강내부로 산소원자의 확산을 극대화하여야 한다. 이는 일반적으로 다음의 방법에 의해 달성할 수 있다.

- 1) 안정한 산화피막 형성원소인 Si의 첨가량 제한
- 2) 직화로내 산소활동도 증가
- 3) 환원로의 수소농도 감소
- 4) 로내 이슬점(dew point) 증가
- 5) 강내의 산소활동도 또는 이동을 저하시키는 합금원소 첨가
- 6) 환원로내 강판온도 및 유지시간의 감소 등이 있다.

Table 4에 직화로내 공기비에 따른 도금부착성

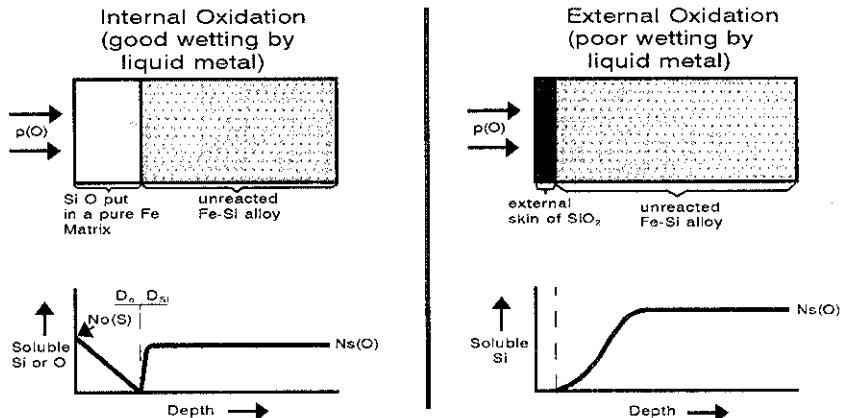


Fig. 10 Schematic illustration of the processes of internal and external oxidation

Table 4 Effects of air-fuel ratio on the adhesion and main defects of zinc coating

Air-fuel ratio	< 0.95	0.95 ~ 0.98	> 1.05
DFP 분위기	강환원성 분위기	약환원성 분위기	약산화성 분위기
산화기구	외부산화기구		내부산화기구
도금성	강판표면에 안정한 Si, Cr 산화피막 형성으로 인한 도금성 저하 및 도금밀착성 불량		미세분산된 산화피막 형성으로 밀착성 양호
주요결함	탄소박리	미도금	산화박리

및 주요 도금결합등을 요약하여 나타내었다.

산화-환원법에 의한 난도금성 원소 함유강의 도금부착성 향상방법은 별도의 도금욕내 합금원소첨가 또는 전처리설비의 보완 없이 적용 가능한 장점이 있으나, 과도한 산화피막형성시 도금박리가 발생할 가능성이 있다. 따라서 산화-환원법을 현장에 적용하기 위해서는 공기비 조정시 로내 분위기 불안정에 따른 도금부착성 확보가능여부 및 강종 Si함량에 따른 최소 및 최대 산화피막두께에 대한 충분한 자료 확보 또는 온라인(on-line) 산화피막두께 측정기를 직화로 출측에 부착하여 최적 조업조건을 도출하여야 한다.

## 5. 결 론

1) 통상의 CGL조업조건에서 Si는 강판표면에 SiO<sub>2</sub>형태의 산화피막으로 농화되어 도금부착성을 크게 저하시키며 도금성이 확보되는 Si의 첨가한계량은 0.3%로 나타났다.

2) 산화성 분위기 하에서 적정한 두께의 Fe산화피막을 형성하면, 환원가열시의 Si의 선택산화 및 농화가 억제되어 미도금결합이 없는 용융아연도금이 가능하였다.

3) 산화-환원처리법은 직화로의 공기비 및 강종 Si함량에 따른 산화온도 설정에 의한 적정 산화피막두께 조절이 필수적인 것으로 나타났다.

4) 직화로에서 공기비 조정에 의한 약산화성 분위기에서 열처리시 내부산화기구에 의해 형성된 다공성의 산화피막은 환원소둔처리시 쉽게 환원되어 도금부착성이 향상되는 것으로 추정된다.

## 후 기

본 연구는 1996년도 포항제철의 연구과제(96P126)로 수행되었으며, 연구지원을 해주신 포항제철에 감사의 뜻을 표합니다. 또한 실험에 많은 도움을 준 남태현외 용융도금 그룹원에게도 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. T. Ooi : CAMP-ISIJ, 7 (1994) 603
2. K. Nishimura : US Patent 5,203,985 (1993)
3. S. Umino : CAMP-ISIJ, 7 (1994) 1512
4. J. L. Arnold, F. C. Dunbar, and C. Flinchum : Metall Trans. 8B (1977) 399
5. A. Komatsu : CAMP-ISIJ, 8 (1995) 1550
6. Y. Hirose, H. Togawa, and J. Surniya : 鐵と鋼, 68 (1982) 665
7. J. S. Kim : POSCO Technical Report (1996P126), July 1997