

## 산세생략형 열연 용융아연도금강판의 특성

최진원, 전선호

포항종합제철주식회사 기술연구소 광양압연연구그룹

### A Study on Coating Adhesion of Hot Rolled Galvanized Iron Manufactured without pickling process

J. W. Choi and S. H. Jeon

Kwangyang Rolling Products Group, Technical Research Laboratories  
 Pohang Iron and Steel Company, 699 Kumho-dong  
 Kwangyang-city, 545-090, Korea

#### Abstract

Coating adherence behavior of low carbon steels, produced by POSCO, Korea, was studied in order to study the characteristics of hot rolled galvanized iron(HGI) manufactured without pickling line and the development of its process. Galvanizing experiments were carried out in zinc pot with 0.2wt% Al after hot rolled plates with scale were reduced at 550~750°C in 10~30% hydrogen gas atmosphere during 60~400 seconds. The reduced plates and coated products were examined by SST, XRD, SEM and EPMA on their surfaces and cross sections. Coating layer of HGI manufactured with pickling line was composed of retained scale, Fe-Zn-Al compound, Fe-Zn compound( $\delta_1$  and  $\zeta$  Phase) and pure zinc. It was superior to HGI in coating adhesion. It seems to be due to forming of Fe-Zn-Al compound in interface of matrix and retained porous scale.

#### 1. 서 론

최근 단순히 열연 산세강판을 생산하기 보다는 열연강판의 내식성을 향상시키기 위해서 용융아연도금을 행하여 제품의 부가가치를 증대시키는 방

향으로 전환되고 있다. 그러나 열연 용융아연도금강판(Hot-rolled Galvanized Iron, HGI)의 생산을 위한 기본적인 전제조건은 산세공정에서 열연판 스케일이 모두 산세되어 제거되어야 한다는 것이다. 그러나 최근 들어서는 수요가의 주문 다양화

및 고가공성 고강도강판의 수요가 급증하고 있는 바 고가공성 고강도강판은 Si를 함유하기 때문에 도금밀착성을 저해시키는 물론 난산세정 스케일을 형성시킨다. 그러므로 스케일 표면결합이 없는 소재의 투입이 매우 중요하다. 그리고 열연공정 이후 산세공정은 산세액으로 염산 혹은 황산 용액을 사용하고 있으므로 폐산회수 처리시설 등 부대시설의 관리 및 설비투자에 고비용이 소요되고 환경친화적 제철소 건설에도 위배되는 공정이다. 또한 HGI제조기술은 최근에 개발된 비공개 know-how로서 선진제철소의 기술이전 기피로 인해 자체 기술개발이 요구되고 있다. 그러므로 소재의 합금성분에 무관하게 도금할 수 있으며 산세공정이 생략된 열연-용융아연도금기술을 개발함으로써 제조원가의 절감 및 도금기술의 혁신적인 전환점을 이룰 필요가 있을 것이다.

그러므로 본 연구에서는 산세공정을 생략하고 환원가열대에서의 열연 스케일의 적정환원열처리 조건 및 도금 밀착성 확보방안을 검토하며 환원가열대의 열처리 cycle에 따른 HGI제품 특성을 실험실적 연구를 통해 분석함과 아울러 무산세 열연 용융아연도금 강판의 밀착성 향상의 mechanism을 규명함으로써 무산세법에 의한 HGI제품의 품질특성을 검토하고자 한다.

## 2. 실험방법

HGI재는 압연과 동시에 소둔처리로 목표 재질을 확보하고 있기 때문에 고온 소둔 열처리가 필요하지 않으며 단지 산세후 형성된 산화피막의 환원을 위한 가열처리만을 실시하고 있다. 따라서 본 연구에서는 환원가열처리 공정에서의 열연강판 스케일의 환원 거동을 검토할 목적으로 Fig. 1과 같은 기존의 HGI 열처리 공정에서 가열대 온도를 550~750°C, 수소농도를 10~30% 그리고 유지시간을 60~400초로 변화시키는 등의 열처리 조건을 변화시키면서 실험하였다.

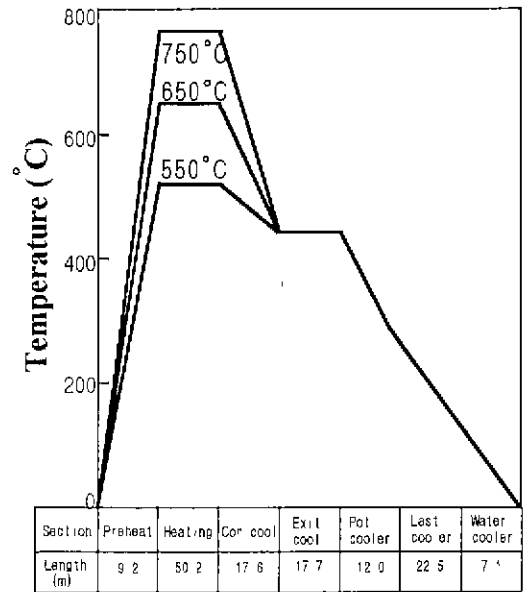


Fig. 1 Schematic diagram of heat treatment cycle for hot-dip galvanizing without pickling process



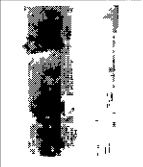

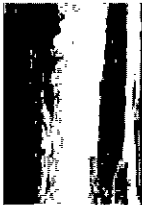
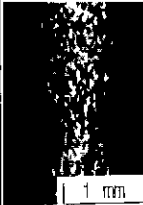
HGI 열처리 조건에 따른 열연 스케일의 환원거동 및 환원기구 규명을 위하여 스케일의 표면 및 단면 미세조직의 SEM 관찰 그리고 X-선 회절법(XRD) 등을 이용하였으며 XRD 측정조건은 Cu target, 측정각도 20~90°, scanning speed 2°/min 이었다.

스케일을 제거하지 않은 열연강판을 도금소재로 사용하는 새로운 도금공정인 무산세 HGI재의 제조 조건을 도출하기 위하여 환원 열처리 조건 변화에 따른 용융도금 시험은 용융도금 모사시험장치를 사용하여 실시하였다. 도금소재는 PO-SCO 광양제철소 열연공장에서 생산된 열연강판을 100mmW×200mmL×1.2mmt의 크기로 절단하여 사용하였다. 이때 도금소재인 열연강판의 스케일 제거 유무에 따른 도금밀착성을 비교하기 위하여 열연강판의 한면은 grinding으로 열연 스케일을 제거하고, 다른 한 면은 열연 스케일이 형성된 채로 사용하였다. 이렇게 준비된 열연강판을 Fig.

1과 같이 스케일 환원 열처리조건으로 열처리한 후 도금욕의 Al농도가 0.2%인 통상의 도금조건으로 편면의 도금부착량이 150g/m<sup>2</sup>이 되도록 용융도금하였다.

무산세 HGI제는 도금층 단면조직의 SEM 관찰, 도금층 단면의 EPMA 분석, 도금층 화학성분 분석, 도금밀착성 평가 및 내식성 평가 등의 물성평가로 적정 환원기열 조건 및 도금 조건을 설정코져 하였다.

환원 열처리 조건 변화에 따른 도금밀착성 평가는 도금판을 40mmW×80mmL로 절단한 후 JIS G3302에 의거하여 50톤 프레스를 이용하여 180° 벤딩하는 0t-굽힘시험을 실시한 후, 굽힘부의 외관 및 0t-굽힘시험 후 tapping test시 묻어 나오는 도금층의 박리정도를 Fig. 2와 같은 기준으로 50% 이상 박리시에는 완전박리 그리고 30% 이하 박리시에는 부분박리로 임의적으로 지수화하였으며 도금층의 내식성 평가는 JIS Z2371에 의거한 염수분무 시험으로 행하였다. 염수분무시험은 35℃에서 5% NaCl의 염수를 1kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 분무하였으며, 일정시간 시험후 적층 발생정도를 측정하여 백분율로 평가하였다.

Class	3th grade	2nd grade	1st grade
	No peel	Partial peel	Complete peel
Appearance 1			
Appearance 2			

Appearance 1 : After 0t-bending & Taping test  
 Appearance 2 : After 0t-bending test

Fig 2 Standard of relative coating adhesion index on hot-dp galvanizing without pickling process

### 3. 시험결과 및 고찰

#### 3.1. 열연강판의 환원 거동

Fig. 3는 환원 열처리조건 변화에 따른 열연 스케일의 표면 및 단면의 미세조직 변화를 관찰한 SEM사진이다. 열연 상태의 스케일 내부에는 pore가 존재하지 않으나 환원 열처리한 후에는 다량의 pore가 존재하고 있다. 이러한 스케일층의 pore발생 정도에 미치는 환원 열처리 조건의 영향도는 환원가스의 농도 및 열처리 시간보다는 환원 열처리 온도에 의해서 스케일층의 pore율이 크게 영향을 받는 것을 알 수 있다. 이러한 pore는 산화물의 산소원자가 환원 가스와 반응한 생성물을 환원철의 최외층 표면으로 방출시키기 때문에 발생된다.

환원 열처리하지 않은 열연강판은 열연과정에서 산화에 의한 응력을 이완시키려는 작용과 열간 정정공정에서의 기계적 변형에 의해서 표면에 균열이 형성되게 된다. 이러한 균열은 환원 열처리시 환원가스의 확산경로(diffusion path)로서 작용하게 되므로 환원 열처리된 열연강판의 표면에는 열연강판의 초기상태에 기존재하던 균열보다 많고 깊은 균열이 형성되는데 빈도 및 깊이는 열처리 온도 및 시간에 따라 다소 차이가 있다. 즉 결정구조가 HCP인 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 철산화물이 결정구조가 FCC인 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 및 FeO 등의 저차원 산화물을 거쳐 순철(Fe)로 환원되는 단계적(stepwise) 반응을 하는 동안의 초기 산소원자들의 재배열로 약 25%의 체적팽창을 수반하게 되기 때문이다<sup>1)</sup>.

또한 환원 열처리 조건에 따른 열연 스케일의 조성 변화를 X-선 회절법으로 분석한 결과인 Fig. 4에서 알 수있듯이 환원되지 않은 열연강판의 스케일층 대부분은 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로 구성되어 있으며 기지조직인 α-Fe가 소량 검출되었다. 통상의 열연판 스케일의 정량분석에 의하면 76.7~87.3 (wt%) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 10.7~18.5 (wt%) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 그리고 2.0~6.8 (wt%) FeO로 구성된다<sup>2)</sup>.

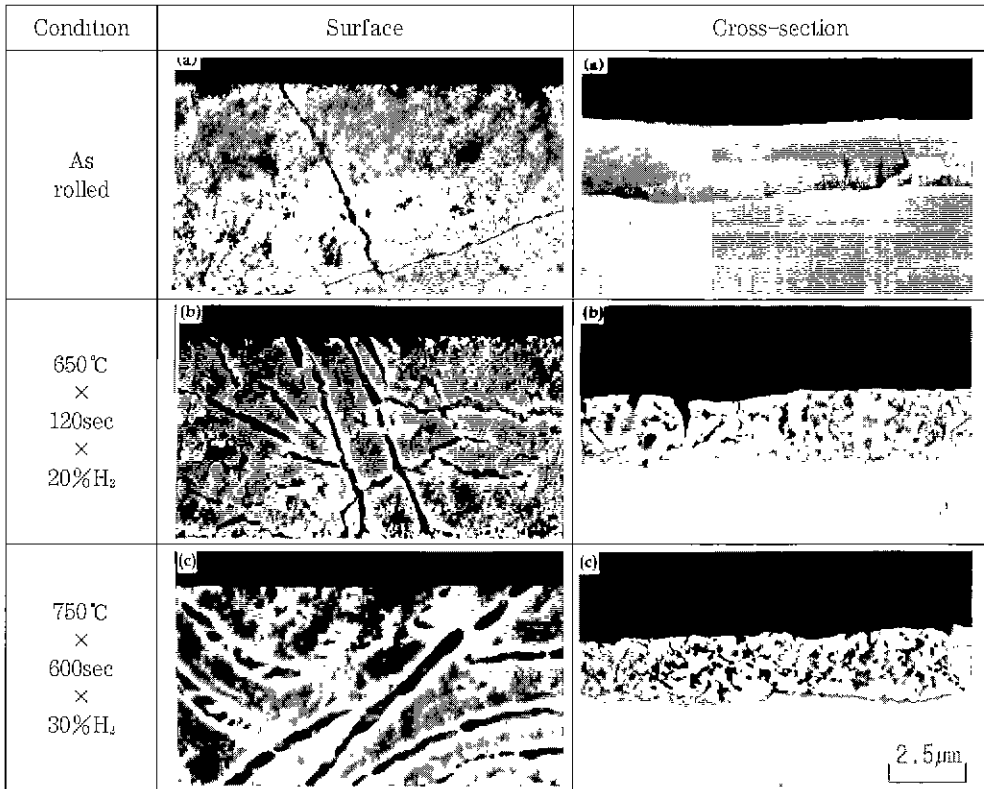


Fig 3 Scanning electron micrographs of scale reduced at various reduction conditions  
 a) before reduction treatment b) 650 °C × 120sec × 20% H<sub>2</sub> c) 750 °C × 600sec × 30% H<sub>2</sub>

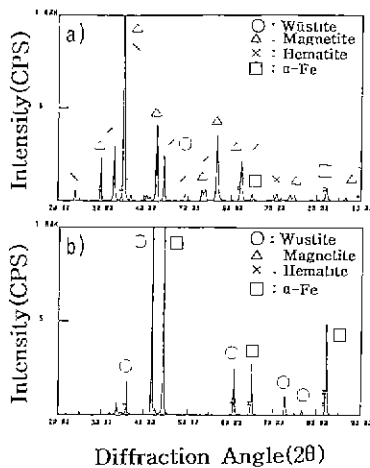


Fig 4 X-ray diffraction patterns of scale reduced at various reduction conditions  
 a) before reduction treatment  
 b) 650 °C × 250sec × 20% H<sub>2</sub>

한편 650 °C의 온도로 250초 동안 20% 수소분위기에서 환원 열처리된 열연강판 표면은 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 완전히 분해되었으며 FeO와 다량의 환원철로만 구성되어 있으므로 열연 스케일층 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO 및 환원철로 그리고 다량의 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 FeO 및 환원철로 환원됨을 알 수 있다. 이는 열처리 온도, 시간 및 수소농도가 증가될수록 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 그리고 FeO 순서로 소멸되어 환원철과 FeO만이 잔존하게 되므로 환원반응이 진행됨을 알 수 있다.

이상과 같은 환원 열처리 조건에 따른 열연 스케일층의 환원 거동을 기초로한 환원반응 기구의 모식도를 Fig. 5에 나타내었다. 즉 환원반응은 환원가스와 철산화물 표면의 접촉으로 발생하므로, 환원가스는 열간압연상태에서 존재하는 표면 균열을 통하여 스케일 내부로 확산되고 철산화물과의

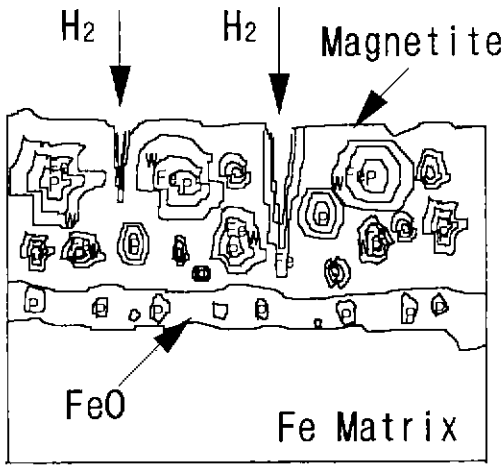
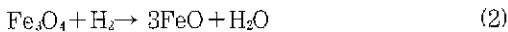
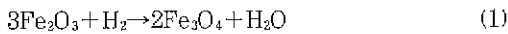


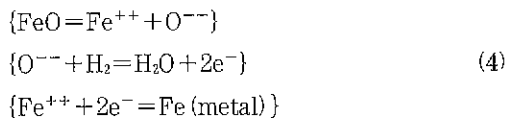
Fig 5 Schematic diagram explaining reduction behavior of scale formed on hot rolled steel. The "P" and "W" in the diagram mean pores and w slit respectively

반응으로 생성된 가스는 외부로 방출되어야 할 것이다. 이러한 pore 및 균열은 환원가스의 diffusion path로 작용하기 때문에 pore 근처 및 표면층에는 많은 환원철이 존재하게 될 것이다. 그러나 치밀한 철산화물을 환원시키는 경우에는 환원가스가 topochemical 반응에 의해 내부산화물과 접촉하지 않은 경우가 발생되는데 Edstrom<sup>1)</sup>은 철 이온의 고체 확산에 의한 환원기구를 제안하였다. 즉 pore 및 이미 존재하던 스케일의 crack이 환원가스를 내부의 산화물층 계면으로 충분히 확산시킴으로써 산화철이 점점 저차원의 산화물로 환원된다는 것이다.

열연강판에서의 환원과정은 다음과 같다.



위의 (3)식을 보다 상세하게 검토하면 다음 식과 같다<sup>3)</sup>.



위의 (4)식에서 산소원자가 제거됨으로써 FeO/기지조직 경계에서 철이온의 농도가 증가될 것이며 FeO층에 걸쳐 농도구배가 형성될 것이다. 이러한 철이온의 격자공공이 있으므로 고체확산이 용이해질 것이다<sup>3)</sup>. 이러한 철이온과 전자들은 금속철이 핵생성 가능한 site로 확산하여 금속철로 환원되며 약간의 철이온과 전자들은 FeO층 및 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>층을 통과하여 단계적인 환원반응을 계속 진행시킴으로써 궁극적으로 환원철로 환원되는 것으로 판단된다.

### 3. 2. 무산세 HGI재의 도금층 특성

스케일을 제거하지 않은 열연강판을 도금소재로 사용하는 새로운 도금공정인 무산세 HGI재 제조 조건을 도출하기 위하여 수소농도가 10%, 각 환원가열온도에 따라 120초 유지한 후 0.2wt%Al-Zn 조성의 도금욕에 침적한 무산세 HGI재 도금층 단면미세조직을 Fig. 6에 나타내었다.

가열대 온도가 550℃인 경우에는 열연 스케일층/소지철 계면에 미환원 열연스케일이 주성분인 얇은 피막이 존재하고 그 위에 매우 두꺼운 Zn-Fe 합금상(δ1)이 존재하며 최외각층은 합금화도는 낮으나 균일하게 합금화(ζ상)된 3층 구조의 도금층이나 가열대 온도가 650℃ 이상인 경우에는 도금층과 소지철 사이에 2~3μm 정도의 열연 스케일층과 그 상부에는 Zn-Fe 합금층(δ1상 및 ζ상)이 수풀모양의 out-burst조직으로 형성되어 있으며<sup>4-6)</sup> 표면층은 아연도금층으로 구성되어 있다. 또한 650℃ 이상에서 환원 가열처리한 경우 Zn-Fe 화합물이 열연 스케일층으로 선택적으로 확산되어 소지철 계면과 연결되어 있음을 볼 수 있는데 이러한 경향은 가열대 온도의 증가에 따라 증가하는 경향을 보인다.

750℃로 환원열처리된 무산세 HGI재의 도금층 단면의 EPMA 선분석 및 면분석 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 가열대 온도 650℃ 이상일 경우 용융

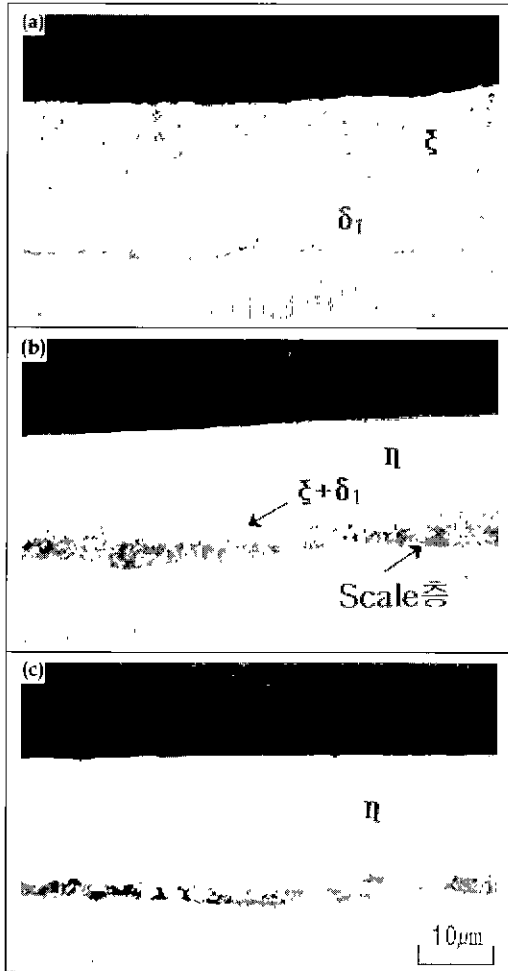


Fig 6 Scanning electron micrographs of HCl manufactured without pickling process at various temperature (Zn pot with 0.2wt%Al content, Holding time 120sec, H<sub>2</sub> content 10%)  
 a) 550°C      b) 650°C      c) 750°C

아연이 열연 스케일층 내로 확산되어 열연 스케일층을 국부적으로 Zn-Fe 합금층으로 변화시키는 경향을 보이고 가열온도가 750°C로 증가함에 따라 더욱 두드러진 경향을 나타내었다. 또한 650°C에서는 도금욕의 Al성분이 주로 열연 스케일층과 아연도금층 계면에 집중적으로 석출되며 열연 스케일층 내부로의 석출은 거의 없으나 750°C에서는 도금욕의 Al성분이 아연과 같이 열연 스케일층 내

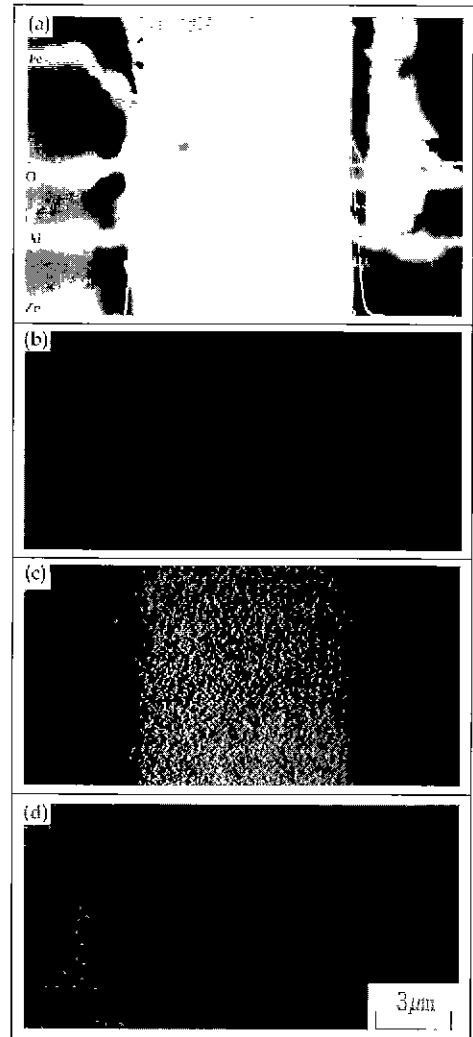


Fig 7 Electron and X-ray images of HCl manufactured without pickling process (Reduction at 650°C×120sec×10% H<sub>2</sub>, Zn pot with 0.2wt%Al content)  
 a) Electron image  
 b) X-ray image of Al  
 c) X-ray image of Zn  
 d) X-ray image of Fe

부로 확산됨을 알 수 있다.

이는 전술한 열처리 온도에 따른 열연강판의 스케일층 환원거동에서 고찰한 바와 같이 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 철산화물이 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO 등의 저차원 산화물을 거쳐 환원될 때 발생하는 체적팽창에 의한 균열 및

pore들이 가열온도가 증가함에 그 빈도수 및 pore의 직경이 증가하므로 도금시 용융아연 및 알루미늄의 열연 스케일층으로의 확산이 용이하게 되므로 Zn-Fe-Al 화합물 형성이 촉진되는 것으로 판단된다.

환원 가열처리조건중 가열대 유지시간에 무관하게 무산제 HGI재의 도금층 단면 미세조직은 2~3 $\mu$ m 정도의 열연 스케일층과 Zn-Fe 합금층인 수플모양의 out-burst조직으로 형성되어 있으며 유지시간이 증가함에 따라 용융아연의 열연 스케일층으로의 확산이 진행되어 열연 스케일층의 합금화가 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 환원 가열대의 수소농도 변화에 의한 열연 스케일층의 두께 변화 및 열연 스케일층 내부로의 아연확산에 의한 아연 합금상의 석출 정도의 차이는 거의 없었다.

이로부터 무산제 열연강판의 환원 가열처리 조건인 가열대 온도, 가열대 유지시간 및 수소농도 중에서 도금층 단면 미세조직에 대한 영향도는 가열대 온도, 가열대 유지시간 및 수소농도 순이었다.

### 3. 3. 무산제 HGI재의 도금층 성분

일반적으로 용융아연도금에서 도금욕의 Al은 용융아연보다 활성이기 때문에 도금소재가 도금욕에 침적될 때 우선적으로 반응하여 도금층 계면에 Fe-Al계 및 Fe-Al-Zn계의 금속간화합물을 형성시켜서 취약한 Zn-Fe 화합물의 형성을 억제하게 되므로 도금밀착성을 개선하게 된다. 따라서 도금층에 pick-up되는 도금층의 Al농도는 도금욕의 Al농도보다 1~3배정도 많게 되는 데, 이는 도금욕 온도와 도금소재의 입욕온도 및 침적시간 등의 도금인자에 의해서 좌우된다<sup>7)</sup>. 그러나 본 연구에서와 같이 열연 스케일층을 제거하지 않은 열연강판을 도금소재로 사용하는 경우에서의 도금층의 Al농도는 상기와 같은 도금조건 뿐만아니라 환원 가열처리 조건에 따라 도금층의 Al농도가 변할 것으로 생각된다.

수소농도가 10%인 환원분위기에서 유지시간에 따른 도금층의 Al성분 변화를 가열대 온도별로 Fig. 8에 나타내었다. 가열대 유지시간에 따른 도금층 Al성분 변화는 0.27~0.40wt%로 도금욕의 0.2wt%Al농도 보다 1.35~2배 높은 값을 나타내고 있으며 가열대 온도 및 유지시간이 증가함에 따라 도금층의 Al농도는 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 환원 가열처리시 가열대 유지시간이 증가함에 따라 열연 스케일층의 환원에 의한 균열이나 pore가 증가하게 되고 용융아연 및 용융알루미늄의 확산경로로 작용하기 때문인데 Fig. 7의 열연 스케일층에서 Zn-Al-Fe계의 화합물<sup>8)</sup>이 증가되는 것과 잘 일치한다. 한편 환원가열대 온도 750°C의 경우는 유지시간이 증가하여도 도금층의 Al 농도가 650°C의 경우에 비하여 크게 증가되지 않는 것은 650°C에서는 미세하게 형성되어 있던 pore 등이 750°C에서 약 120초 이상의 시간에는 열연 scale층에 조대하게 형성되어 균열이나 pore들의 모세관 현상에 의한 형성 보다는 개구부에 주로 대부분의 Fe-Al-Zn계 합금상이 형성되기 때문인 것으로 판단된다.

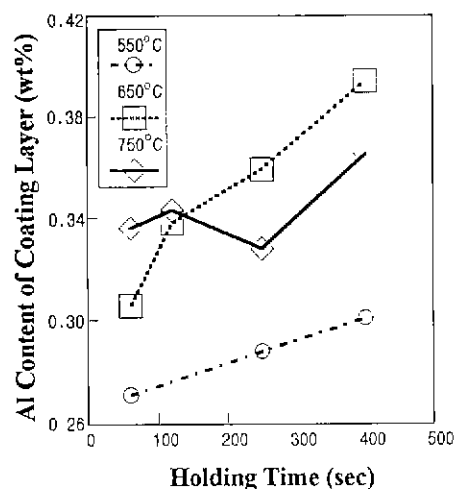


Fig 8 Relationship between Al content and holding time of heat treatment at various temperature (Zn pct with 0.2wt%Al content, H<sub>2</sub> content 10%)

3. 4. 무산세 HGI재의 도금층 밀착성

환원가스인 수소 농도가 20% 이상인 가열대의 유지시간에 따른 무산세 HGI재의 도금밀착성 지수를 가열대 온도별로 Fig. 9에 나타내었다. 수소 농도가 10%인 경우는 가열대 온도 550℃에서 유지시간에 관계없이 도금밀착성 확보가 불가능하였으나 650℃에서는 120초까지는 부분박리, 250초 이상에서는 도금밀착성 확보 가능하고 750℃에서는 가열대 유지시간 60초에서도 도금밀착성 확보가 가능하였다. 그리고 수소농도가 20% 일 때는 도금 밀착성 확보가 가능한 환원 가열처리 조건은 수소 농도 10%와 거의 유사하나 가열대 온도 550℃, 유지시간이 250초이내, 수소농도 10% 경우의 완전 박리가 수소농도 20% 이상의 경우에는 부분박리 로 도금밀착성이 다소 개선됨을 알 수 있다.

Fig. 10은 수소농도가 10%, 가열대 유지시간이 250초 일때 가열대 온도에 따른 0t-굽힘시험 후 굽힘부의 표면외관의 한 예를 나타낸 macro사진이다. 각각의 환원 가열처리 조건에서 윗부분은 열연 스케일층을 환원한 후 도금한 무산세 HGI재

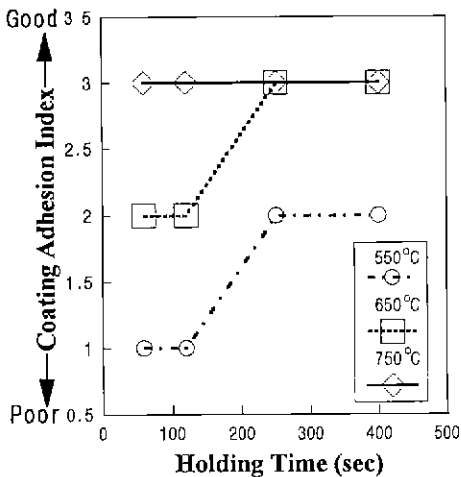


Fig 9 Relationship between coating adhesion and holding time of heat treatment at various temperature (Zn pot with 0.2wt%Al content, H<sub>2</sub> content 10%)

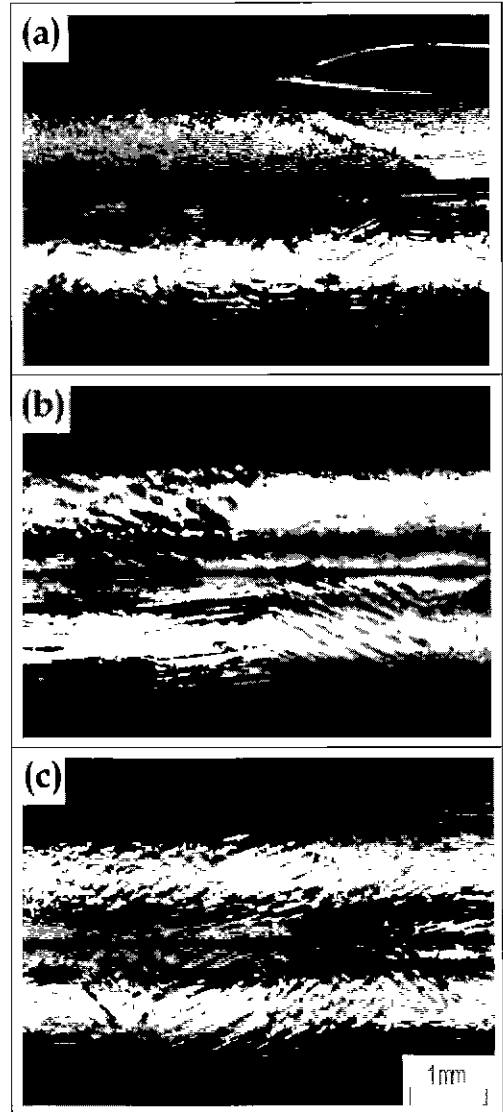


Fig 10 Surface appearances of bent part after 0t-bending test as a function of reduction temperature (Zn pot with 0.2wt%Al content, Holding time 250sec, H<sub>2</sub> content 10%)

의 도금 소재이며 아랫부분은 스케일층을 제거시킨 열연강판을 같은 조건으로 환원 가열처리한 일반 HGI재이다. 가열대 온도 550℃에서는 0t-굽힘 시험 과정에서 완전히 박리가 발생하나 가열대 온도 650℃ 이상의 온도에서는 일반 HGI재와 동등



한 굽힘부 형상을 가지고 있음을 볼 수 있다.

이상의 결과에 의하면 도금소재로 무산세 열연 강판을 사용하는 무산세 HGI제의 도금밀착성에 미치는 환원 가열처리 인자의 영향도는 가열대 온도, 가열대 유지시간 및 수소농도의 순이었다. 또한 무산세 HGI제의 도금밀착성을 확보하기 위한 적정 환원 가열처리 조건은 가열대 온도 650°C 이상에서 가열대 유지시간이 250초 이상임을 알 수 있다. 이는 환원 가열처리 인자에 따른 도금층 단면 미세조직 및 도금층 성분 분석 결과에서와 같이 무산세 HGI제의 도금밀착성은 도금소재인 열연 스케일층의 환원에 의한 균열 및 pore의 형성으로 인한 계면의 표면적 증가 및 이에 따른 용융 아연 및 용융알루미늄의 확산에 의한 열연 스케일층의 합금상 형성 정도에 의해서 좌우되었다. 즉 어떤 환원 가열처리 조건에서 형성된 열연 스케일층의 균열 및 pore가 소지철과 연결되는 경우 이 열연 스케일층의 균열이나 pore로 용융아연 및 용융알루미늄이 확산되어 들어가 소지철과 반응하여 화합물을 형성하게 되고 이 화합물이 가공시 연성을 발휘하여 도금밀착성을 개선하는 것으로 판단된다.

### 3.5 무산세 HGI제의 내식성

수소농도가 10%, 환원 가열처리 온도에 따라 제조된 무산세 HGI제의 내식성을 평가하기 위하여 46시간 염수분무시험한 후 표면외관 변화를 가열대 온도 및 유지시간별로 Fig. 11에 나타내었다. 가열대 온도가 550°C인 경우에는 유지시간 변화에 관계없이 100% 적청이 발생하였으며 가열대 온도 650°C 이상에서는 유지시간이 증가함에 따라 적청 발생면적이 감소하고 있음을 알 수 있다. 가열대 온도가 550°C에서의 내식성 저하는 도금층 전체가 합금화되어 있고 도금층 계면에 두꺼운 합금상이 형성되어 있기 때문인 것으로 판단되며 650°C 이상인 경우 유지시간이 증가함에 따라 내식성이 개선되

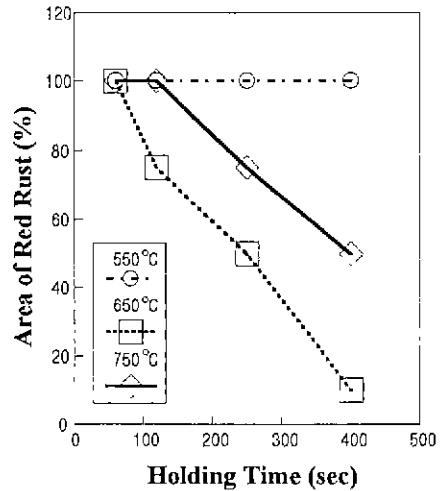


Fig 11 Relationship between area of red rust and holding time of heat treatment at various temperature (Zn pot with 0.2wt%Al, H<sub>2</sub> content 10% Salt spray time 46hrs)

는 것은 합금층이 도금층과 열연 스케일층 계면에서만 형성되어 있으며 그 상부의 순수한 아연도금층의 아연 희생방식작용 때문인 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

무산세 열연강판을 도금소재로 사용하는 새로운 도금공정인 무산세 HGI제 제조기술 개발을 위한 환원 가열처리 조건 및 도금조건 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 환원가열온도 650~750°C, 유지시간 120~400초, 수소농도 10(%) 이상의 조건으로 환원 가열처리한 후 Al농도가 0.2wt%인 도금욕으로 용융도금할 때 산세공정을 생략하면서 도금밀착성이 우수한 무산세 HGI강판 제조가 가능하다.

2) 무산세 HGI제의 도금층 구조는 주로 열연 스케일층과 도금층으로 구성된 2층 구조이나 열연 스케일층은 환원 가열처리 조건 및 도금욕 Al농도에 의해서 Fe-Al-Zn계로 합금화되었다.

3) 도금욕의 Al농도를 증가시킴으로써 환원가열 처리에 의해 형성된 스케일층의 균열이나 pore에 Zn 및 Al의 확산을 촉진시켜 스케일층에 연성이 우수한 Fe-Zn-Al화합물을 형성시켜 스케일층과 기지조직 간에 anchor역활을 하도록 하였기 때문에 무산세 HGI재의 도금밀착성이 우수한 것으로 판단된다.

4) 환원가열처리 공정에서  $Fe_3O_4$ 가 약 85(%), 두께가 5( $\mu$ m) 정도인 열연 스케일층에는 환원반응으로 인한 체적팽창에 기인한 표면층 균열과 환원 가스와 스케일과의 반응에 의한 생성물 방출때문에 형성되는 pore가 다량 형성되었다. 이들이 스케일층 환원을 위한 확산경로(diffusion path)로 작용하여 치밀한 열연 스케일은 다공질의 환원철과 FeO로 구성된 층으로 변태되었다.

5) 가열대 온도 상승에 의한 도금층의 Zn-Fe 합금화 방지로 이연의 회생방식 작용때문에 무산세 HGI재의 내식성은 우수하였다.

## 후 기

본 연구는 포항제철(주)의 지원으로 수행된 연구과제의 일부이며, 연구지원을 해주신 포항제철(주)과 실험에 많은 도움을 준 노계호씨, 박기현씨, 박만영씨 에게도 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. Edstrom, J. O. : JISI, vol.175 (1953), p.289
2. 최진원 : POSCO 연구과제 결과보고서 (1996N015) (1997), p. 41
3. H. U. ROSS, D. M. McAdams and T. Marshall : Direct Reduced Iron-Technology and Economics of Production and Use, 1980. ISS of AIME, p. 26
4. Y. Tokunaga, M. Yamada and T. Hada : Tetsu to Hagane, Vol. 72(1986), No. 8 p. 997
5. D. C. Cook and R. G. Grant : GalvaTech '95 conference proceedings p.497
6. M. Saito, Y.Uchida, T. Kittaka, Y. Hirose and Y. Hisamatsu : Tetsu to Hagane, Vol. 77 (1991), No. 7. p. 948
7. Y. Uchida, J. Sumiya, Y. Fukui and Y. Hirose : 金屬表面技術, Vol. 37(1986), No. 9, p. 129
8. A. R. P. Ghuman and J. I. Goldstein : Met. Trans. Vol. 2(1971), Oct., p. 2903