

## 용융아연 도금층의 응고에 미치는 콜로이달 실리카의 영향

김상현\*, 정원섭\*\*, 김형인\*\*\*

\*포항제철 기술연구소, \*\*부산대학교 재료공학부, \*\*\*경기대학교, 기계공학과

### Effect of Colloidal Silica on the Solidification of Galvanized Coatings

S. H. Kim, W. S. Chung, H. M. Kim

POSCO Research Laboratories, Kwangyang-Shi, 544-090, Korea  
Pusan University, Division of Materials Science and Engineering, Pusan, 609-735, Korea  
Kyunggi University, Department of Mechanic, Suwon-Shi, 442-760, Korea

#### Abstract

It was found that colloidal silica sprayed to the galvanized steel sheet apparently made the molten zinc layer solidified to be the randomly oriented fine grains. Its spraying effect was also little affected by steel temperature that had been considered as one of the major operating factors in this process. From the results of surface analysis, it is considered that aluminum dissolved in coating layer reduces silica to silicon by the oxidation-reduction reaction, and that the reduced silicon acts as a more effective nucleus in solidification reaction than phosphate salt, silica and alumina.

#### 1. 서 론

용융 아연 도금은 도금 포트(pot)에서 용융 아연을 강판표면에 부착시키고, 에어 와이핑에 의해 도금 부착량을 조절한 후에 냉각시키는 공정으로 이루어져 있다. 도금층의 품질은 도금층 조성 뿐만 아니라 도금 결정립의 크기에 의해서도 결정된다. 도금 결정립이 크면 강판을 도장하여 사용할 경우에 외관이 손상되는 문제점이 있고, 특히 도금층의 가공성 측면에서도 결정립의 크기가 작고 또한 결정립의 배향성이 없는 것이 유리한 것

으로 알려져 있다<sup>1)</sup>.

도금후 강판을 자연 냉각시킬 경우 강판과 도금층 계면이 우선적인 응고 핵의 생성 장소가 되며, 이 경우 도금욕 중에 Pb 혹은 Sb등이 존재하면 용융도금 특유의 응고 조직인 스팅글이 생성되기 쉽다<sup>2)</sup>. 철강업체에서는 이를 방지하기 위하여 도금층이 응고되기 전에 인산염 수용액<sup>3)</sup> 혹은 아연 분말(Heurtey Process)<sup>4)</sup>를 강판에 분사하여 도금층 표면에 다수의 응고 핵을 형성시켜 결정립 크기를 감소시키는 방법을 많이 이용한다. 수용액 분사 방법은 아연 분말 분사 방법 보다 작업이 용이한 장

점이 있어 최근에 많이 사용되고 있지만 적절한 수용액 성분의 선정이 필요하다.

콜로이달(colloidal) 실리카는 다양한 수용액 조건에서 안정된 입자 분산 상태를 유지할 수 있으며 또한 얻어지는 특성도 다양하여 많은 용도로 사용되고 있다. 특히 표면처리 분야에서는 도료, 분산도금 및 크로메이트 처리 등에 이용되고 있으며, 강판의 표면 마모성 및 내식성을 향상시키는 효과가 있는 것으로 알려져 있다<sup>2)</sup>. 콜로이달 실리카는 입자 크기가 10~50 nm 정도로 매우 작아 용이하게 분사할 수 있는 것을 고려하면 도금층 결정립 미세화 효과가 기대되며 또한 표면 품질의 향상 효과가 기대되지만 현재까지 용융아연 도금층의 응고제로서 규소산화물의 사용에 대해서는 그 효과가 구체적으로 발표된 바는 전혀 없다.

본 연구에서는 용융상태의 도금층 표면에 인산염 수용액과 콜로이달 실리카가 혼합 첨가된 용액을 분사할 때 도금층의 결정립 크기 및 도금층 특성 변화 등을 조사함으로써 새로운 결정립 미세화 처리 용액으로서 콜로이달 실리카의 발전 가능성을 검토하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 0.43mm 혹은 1.6mm 두께의 용융도금 강판을 가로 10cm, 세로 20cm로 절단하여 도금에 사용하였다. 460℃의 용융아연 포트(pot)에 30초간 침적 후 꺼내어 도금층을 응고시켜 시편을 제조하였다. 이 경우 기존 부착되어 있던 도금층은 도금욕 중에 완전히 재용해되고 새로운 도금층이 강판에 부착된다고 알려져 있다<sup>2)</sup>.

실험에 사용한 도금욕은 스팅글 형성력이 큰 것으로 알려진 Sb가 0.07wt% 첨가된 것이었으며 이때 도금욕중 Al 농도는 0.17w% 였다. 도금층의 두께는 20~30µm의 범위를 갖고 있었다. 도금욕으로부터 빠져 나온 강판의 온도가 420℃ 이하로 냉각되기 전에 Spray System사(미국)의 Au-

toJet® 용액 분사 시스템(노즐 번호:13A)을 이용하여 강판의 한쪽 면에만 분사하여 도금층을 응고시켰으며, 일산화학(일본)에서 제조한 콜로이달 실리카(Snowtex-O®, 입자크기 10~20 nm)를 2% 인산암모늄 수용액에 첨가하여 사용하였다. 참고로 동일회사에서 제조한 알루미늄나 졸에 대하여도 실험하여 실리카의 효과와 비교하였다.

시편 제조시 강판의 온도 변화는 다음과 같은 방법으로 측정하였다. 강판에 직경이 1mm인 작은 구멍을 드릴로 뚫고, 열전대를 시편 뒤로부터 이 구멍을 통해 앞으로 0.5mm 정도 나오게 삽입한 후에 구부러 강판에 전기 스팟 용접하고 그 상태로 도금하면서 연속적으로 강판 온도를 측정하였다. 강판 표면에 대한 도금층의 결정방위를 분석하기 위하여 시편을 직경 30mm의 원형으로 절단하여(0002)면의 극점도를 측정하였다. 도금층 중의 성분 분석은 WDS(Wave Dispersive Spectrometer) 및 EDS(Energy Dispersive Spectrometer)로 관찰 및 분석하였다. 경우에 따라 도금시편을 입시화학(주)의 Surfzinc #1100®이 60g/L로 물에 희석된 40℃의 크로메이트 처리 수용액에 1시간 동안 침적시킨 후에 꺼내어 증류수로 세정하고 건조하는 방법으로 도금층을 에칭시켜 표면을 관찰하였다. 또한 인산염 및 콜로이달 실리카를 상온에서 건조하여 분말로 만든 후에 40mg을 채취하여 열분석기에서 40℃에서 600℃까지 분당 5℃의 속도로 승온시키면서 TG(thermogravimetry) 및 DTA(differential thermal analysis)를 측정하여 열분해 특성을 비교 조사하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1은 도금 표면을 에칭시킨 후의 모습이다. 에칭 후에 결정립계는 뚜렷하게 나타나지 않았으나 명암에 의해 각 결정립들의 식별이 가능하였는데 이는 결정립의 결정방위가 상이하여 결정립들 사이의 에칭 특성이 상이하여 빛의 반사가 각기

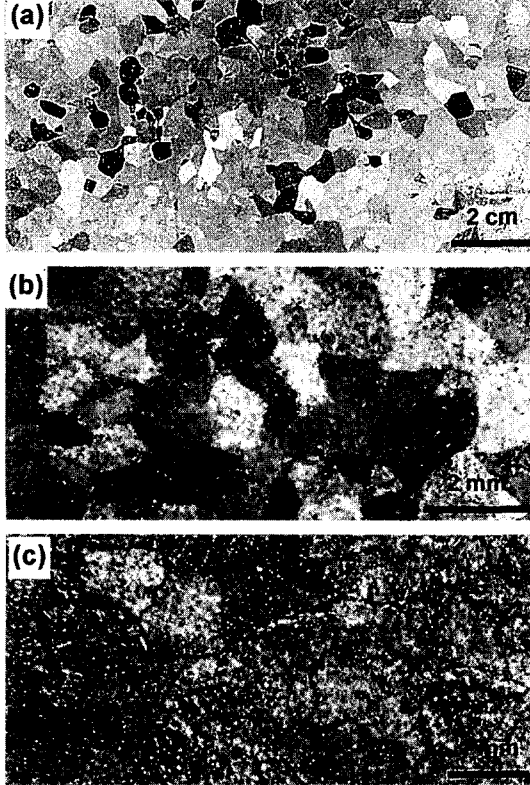


Fig. 1 Surface appearance after etching the galvanized coating solidified by (a) no coolant, (b) 2 % phosphate coolant and (c) 2 % phosphate and 0.25 % SiO<sub>2</sub> coolant

다르기 때문으로 추정된다. 수용액을 분사하지 않았을 때의 결정립의 크기는 약 1.5~2 cm로서 스펅글의 모습을 나타내었다(Fig.1-(a)). 인산염 수용액을 분사하였을 때는 1~3 mm 크기의 결정립이 형성되어 스펅글의 형태는 나타나지 않았다(Fig. 1-(b)). 인산염 용액에 콜로이달 실리카를 SiO<sub>2</sub>로 환산하여 중량비로 0.25 % 혼합한 용액을 Fig. 1-(b)와 동일한 조건에서 분사하였을 때는 결정립의 크기는 0.5~1 mm로 더욱 작아져서 실리카가 결정립 미세화에 효과가 있음을 알 수 있었다(Fig. 1-(c)).

Fig. 2는 Fig. 1과 동일한 조건에서 제조한 도금층을 (0002)면의 극점도를 측정한 것이다. 자연

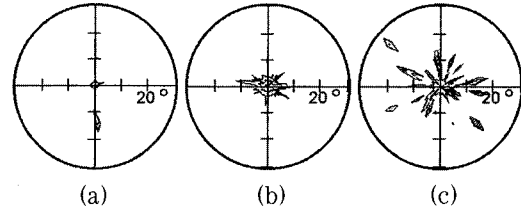


Fig. 2 Textures of the galvanized steel sheet coatings solidifying with (a) no coolant, (b) 2 % phosphate and (c) 2 % phosphate and 0.25 % SiO<sub>2</sub> coolant

냉각시킬 때는 도금층은 아연의 기저면이 강판 표면에 평행한 결정립과 약 10~15°의 경사를 가진 결정립으로 구성되어 있었다. 인산염 용액 분사 시에는 모든 결정립의 기저면이 강판 표면에 거의 평행하게 되었는데 이러한 도금 결정립들의 배향성은 Sb 첨가 도금층의 고유한 응고 특성에 기인한다<sup>6)</sup>. 즉 강판 냉각 시 내부에서 도금층 표면으로 열 흐름이 발생하므로 용액 분사에 의해 도금층 표면에서 응고 핵이 형성되면 수직상정은 먼저 열 흐름에 수직인 방향 즉 강판 표면에 평행하게 옆으로 확장하면서 다른 결정립과 충돌할 때까지 성장한다. 이때 Sb 첨가 도금층에서는 수직상정이 기저면의 <1-00> 방향으로 성장하는 속도가 특히 빠르므로 모든 결정립의 기저면은 강판 표면에 평행하게 된다. 그러나 본 실험결과 콜로이달 실리카가 첨가된 용액을 분사할 경우에는 이러한 특성은 없어지고 결정립의 기저면이 0~20° 내에서 무질서하게 배향되는 것으로 나타났다. 이것은 Sb 첨가 도금층의 응고특성이 표면에 부착된 실리카에 의해 변화된 것을 의미한다고 사료된다.

Fig. 3은 인산 암모늄 단독 및 인산암모늄과 규산염을 1:1의 비율로 혼합한 분말의 열 특성을 분석한 결과이다. 인산염 단독의 경우는 148 °C, 218 °C 및 300 °C에서 흡열 반응이 일어났으며, 약 30 %의 무게 감량이 발생하였다. 이는 인산염이 열에 의해 HPO<sub>4</sub>(Metaphosphoric acid) 혹은 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(Phosphorous pentoxide)로 분해될 때의 흡열

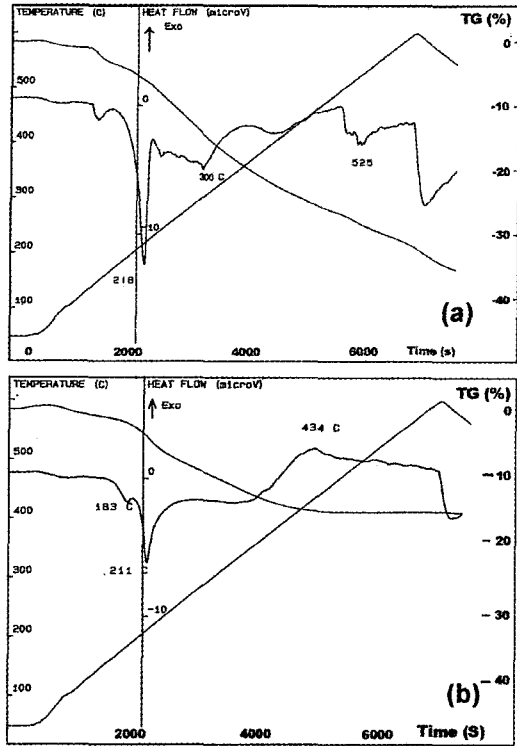


Fig. 3 Thermal analysis of coolants : (a) only phosphate (b) phosphate : silicate = 1:1

반응에 기인한다<sup>7)</sup>. 콜로이달 실리카를 인산염과 1:1의 비율로 혼합하였을 때는 300 °C에서 나타나는 흡열 반응은 나타나지 않았고 도금층의 응고 온도 부근인 434 °C에서 발열반응이 나타났다. 또한 무게 감량도 20 % 밖에 일어나지 않았다. 이상으로부터 인산염 및 실리카 혼합 용액 사용 시의 냉각 효과는 인산염 단독 수용액을 사용하였을 때와 큰 차이가 없음을 알 수가 있으며, Fig. 1 및 2에 나타난 결과는 냉각효를 항상 효과에 기인된 것이 아님을 알 수가 있다.

Fig. 4는 실험 조건이 그림 내의 표와 같을 경우 응고된 도금층의 표면을 나타낸 사진이다. Fig. 4-(a)는 0.43mm 두께의 강판에 대하여 온도가 450 °C일때 용액 분사를 시작하여 온도가 425 °C까지 냉각되었을때 분사를 종료하고 자연 방치하여 응고시켜 시편을 제조한 경우이다. 이 경우 결정립의 크기는 1~2 cm였으며 이로부터 강판의 온도가 높은 상태에서 수용액 분사가 종료되면 용액 분사 효과가 없음을 알 수가 있다.

Fig. 5-(b)는 2% 인산염 수용액에 규산염을 10% 첨가한 용액으로 분사하였을 때의 결과이다. 이때의 시편 두께는 1.6mm로 두꺼운 것에 기인하

	Coolant	Sample thickness	Sample Temp. at Spraying	
(a)	2%phosphate	0.43mm	450 °c	425 °c
(b)	2%phosphate +10%SiO <sub>2</sub>	1.6mm	460 °c	440 °c
(c)	2%phosphate +5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.43mm	450 °c	425 °c

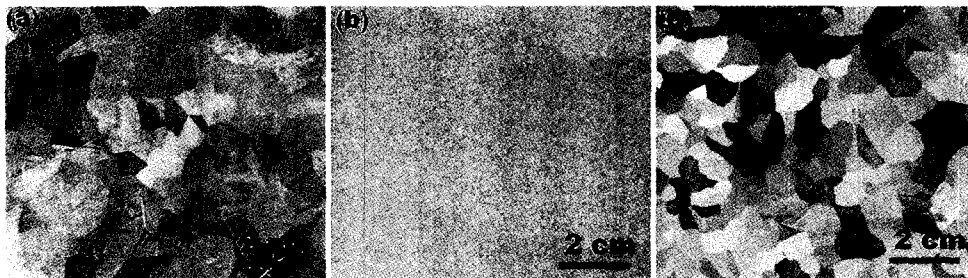


Fig. 4 Surface appearances after etching the galvanized coatings solidified under the conditions of the table

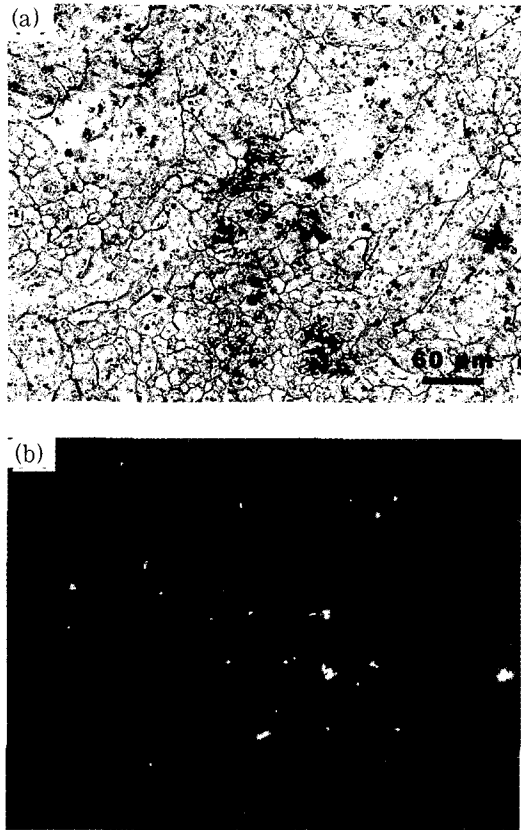


Fig. 5 Back scattered electron image (a) and X-ray mapping of Si (b) on the surface of the steel sheet coating solidified by the coolant containing 10 % SiO<sub>2</sub> and 2 % phosphate

여 분사 초기의 온도는 460 °C이고 분사 종료후의 온도는 440 °C로 아연의 응고온도인 419 °C 보다 훨씬 높았지만 사진으로부터 알 수 있듯이 결정립의 크기는 눈으로 식별이 불가능할 정도로 매우 작게 형성되었다. Fig. 4-(c)는 규산염과 유사한 특성을 갖는 알루미늄을 5% 함유한 인산염 수용액을 분사하였을 때의 결과로서 강판 두께도 얇고 분사 종료후의 온도도 낮았지만 규산염과는 다르게 알루미늄은 결정립 미립화 효과가 없었다. 알루미늄도 400 ~ 500 °C의 온도에서 안정하며 실리카와 유사한 물리적 특성을 갖는 산화물인 것을 고려하면 실리카의 결정립 미세화 효과는 실리카

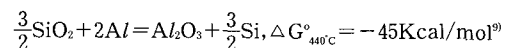
자체의 고유한 특성에 기인한 것으로 사료된다.

Fig. 5은 실리카를 분사한 Fig. 4-(b) 시편의 BSD 사진 (back scattered electron image)과 도금층 표면에 존재하는 Si을 면 분석한 결과이다. 사진으로부터 10 μm이하의 매우 미세한 결정립이 군집해 있는 부분들이 존재하였으며, 그 외의 지역도 100 μm로 구성되어 있어 통상적인 용융 도금층의 조직과 비교하여 도금조직은 매우 미세하였다.

면 분석결과 도금 결정립의 크기가 작은 지역에서는 Si의 희미하게 검출된 반면에 결정립이 큰 지역에서는 보다 뚜렷하게 관찰되었다. 콜로이드 상태에서의 실리카 입자 크기가 10~20nm인 것을 고려하면 도금 결정립이 큰 지역은 실리카 입자들이 응집된 상태로 존재하는 것을 의미하며, 이 결과로부터 응집되어 존재하는 실리카는 응고 핵으로서 효과적으로 작용하지 못하는 것으로 추정된다.

Fig. 6-(a)는 결정립이 미세한 부분을 8000배로 확대하여 관찰한 결과로서 5~10 μm 크기의 육각형의 도금 결정 표면에 부분적으로 얇은 피막 혹은 매우 작은 입자가 존재하고 있었다. 이들 성분을 EDS로 분석한 결과 C, O, Zn, Al, Si, Fe 및 약간의 P가 검출되었다. 다른 도금층 부분에서는 C, O, Zn, Fe 만이 검출되었다. Si와 P는 수용액 분사에 의해 액적이 표면에 부착되어 존재하게 된 성분들이다.

Al은 도금층의 필수 성분으로서 도금욕중에 첨가된 원소로서 도금층 응고시 표면에 농화되고 공기중의 산소와 반응하여 산화물로 존재하는 것으로 알려져 있지만<sup>8)</sup>, SiO<sub>2</sub> 혼합액을 분사할 때 Al은 Si와 항상 함께 검출되는 현상으로부터 Al의 산화반응이 SiO<sub>2</sub>에 영향을 받는 것으로 추정된다. 열역학적으로 SiO<sub>2</sub>는 도금욕 성분인 Al에 의해 환원될 수 있다.



즉, 용액 분사에 의해 실리카가 도금층 표면에 부착하면 도금층 중에 고용된 Al에 의해 SiO<sub>2</sub>는

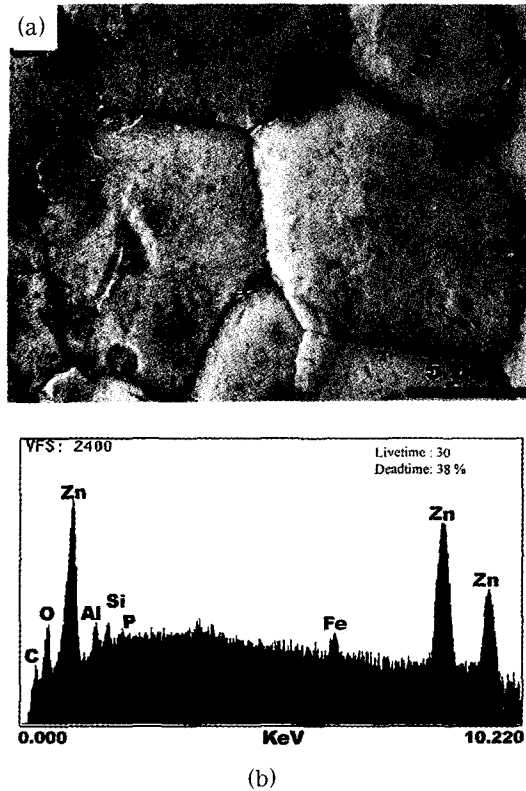


Fig. 6 SEM photomicrograph(a) and EDS result (b) showing the Al-Si compound in galvanized coating solidified by the coolant containing 10 %  $\text{SiO}_2$  and 2 % phosphate

Si로 환원될 수 있으며 이 경우 실리카 주위에 알루미늄은 산화물 상태로 Si와 함께 존재할 수 있다. Si는  $1414^\circ\text{C}$  이하에서 Zn에 거의 고용되지 않고 고체상태가 안정한 것을 고려하면 고온에서 용액 분사가 종료되어도 Al에 의해 환원된 Si는 도금층에 고용되지 않고 도금 표면에 안정한 상태로 그대로 잔존할 가능성이 높으며, 그 경우 강판이 도금층의 응고온도까지 냉각되어 도금층의 응고가 시작되면 응고 핵으로 작용할 수 있다. Si가 면심 입방체의 결정구조를 갖는 메탈로이드(metalloid)인 것을 고려하면 알루미늄이나 혹은 인산염 보다는 더욱 효과적인 응고 핵으로 작용할 수 있을 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

실리카는 도금 결정립 미세화에 탁월한 효과가 있으며 결정립의 기저면이 우선 배향 되는 것을 방지하는 것으로 나타났다. 특히 일반적으로 사용되는 인산염 수용액의 경우 용액 분사시의 강판 온도에 영향을 받지만 실리카의 경우는 강판온도의 영향을 거의 받지 않는 현상이 관찰되었다. 이러한 효과는 강판 표면에 부착된  $\text{SiO}_2$ 가 도금층 중의 Al에 의해 Si로 환원됨으로써 Si가 응고 핵으로 작용하기 때문으로 추정된다.

#### 참 고 문 헌

1. S.Lazik, C Esling and J. Wegria, Textures and Microstructure, 23(1995), 131
2. F.A. Fasoyinu, Solidification of hot dipped galvanized coatings on steel, Ph. D Thesis, The University of British Columbia, Vancouver, Canada, 1989
3. Jaffrey, D., Browne, J.D. and Howard, T.J., Metall. Trans, 11B(1980), 631
4. 橋本孝夫, 石原晴彦, CAMP-ISIJ, 3(1990) 1575
5. Nissan Chemical Industries, Ltd., Snowtex-Colloidal silica, Tokyo, Japan
6. 김상현, 김형민, 정원섭, 전선호, 한국표면공학회, 3(2000), 게재 예정
7. D.W.G. White, J. Inst. Met., 99(1971), 287
8. H.E. Biber, Metall.Trans. 19A(1988), 1603
9. Robert C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics 60th, CRC Press Inc.,1979, D45~D49, Florida,