

용융아연도금강판의 스팅글 형성에 미치는 도금욕 중 안티몬 및 납의 영향

김상현*, 김형민**, 정원섭***, 전선호*

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

Effects of Antimony and Lead in Galvanizing Bath on Spangle Formation in Galvanized Steel Sheet Coatings

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

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

Abstract

Antimony in the galvanizing bath had greater effect on the growth of grains in the solidification of molten coating layer and on the decrease of its surface roughness than lead. Particularly 0.01 wt % antimony in the galvanizing bath showed much stronger effect than expected considering its low surface tension value. These effects were seemingly originated from the development of preferred orientation of (0002) plane parallel to steel surface. Antimony was found to be widely distributed in form of orderly arrangement throughout the coating layer unlike lead from the results of surface analyses on coating layers as received and on those as etched in chromating solution. In addition, supercooling in the 0.07 % antimony and the 0.2 % lead galvanizing bath was also measured to be in the range of 2~4°C and 9~11°C respectively, and it indicates that antimony forms fine dendrite expanded rapidly on the steel surface

1. 서 론

용융아연도금에서 도금층의 스팅글(spangle)란 꽃무늬 형태의 아연 특유의 응고조직을 말하며, 도금욕에 첨가되는 납(Pb) 혹은 안티몬(Sb) 등에 의해 수지상정의 성장이 촉진되어 발생한다^{1, 2)}.

수지상정의 성장속도는 이방성을 갖고 있어 아연의 기저면인 (0001)면의 $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 방향이 가장 빠른 것으로 알려져 있으며, 스팅글의 형태는 기저면과 강판 표면과의 각도 및 고용원소의 분포 등에 의해 결정된다^{3, 4)}.

용융 아연 도금강판은 결정립의 크기에 따라 레

규려(regular)재 및 미니(혹은 제로) 스팅글재로 구분되며, 통상적으로 후자는 크기가 1mm 이하인 경우를 지칭한다. Pb 혹은 Sb 첨가 도금욕에서 결정립을 작게 하기 위해 상업적으로 이용되는 방법으로는 인산염 수용액⁵⁾ 혹은 아연 분말(Heurtey Process)⁶⁾을 분사하는 방법이 있다. 이 두 방법 모두 핵 생성을 촉진시켜 수지상정의 성장을 억제하는 방법에 관한 것이므로 도금층의 응고온도에 대한 정보는 매우 중요하지만 현재까지 발표된 도금층의 응고 과냉은 6~10°C 사이⁷⁾, 23°C¹⁾, 1°C⁸⁾ 미만으로 큰 차이가 있어 아직 명확하지가 않다.

현재까지의 연구결과에 의하면 Pb 보다 Sb가 spangle 형성에 더욱 효과적이며, 평활한 도금층을 형성한다^{9, 10)}. 또한 Sb는 도금층의 입계 부식을 억제하여 도금층의 경시박리를 방지하며¹¹⁾, 환경공해 방지 측면에서도 Pb 보다는 Sb가 유리하다. 그러나 상업라인에서의 조업경험에 의하면 Pb 첨가 욕 보다 Sb 첨가 욕에서 미니 스팅글 재를 생산하는 것이 더 어렵다. 이러한 현상은 도금층 응고에 미치는 Pb와 Sb의 영향이 상이한 것으로부터 비롯된 것으로 예상되지만 이에 대한 연구는 거의 없다. 현재까지의 도금층 응고에 대한 보고에 의하면 Pb, Sb 등의 스팅글 형성원소는 작은 분배계수(segregation coefficient) 및 표면장력을 갖는 공통된 특징이 있지만⁹⁾, Pb 및 Sb 첨가 도금욕에서의 응고 반응에 대하여는 비교되지 않았다. 최근에 자동차 외판용 및 가전기기 등 미니 스팅글재의 수요가 증가함에 따라 작고 균일한 도금조직을 얻는 것이 중요하게 대두되고 있는 바 도금층의 응고반응에 대한 이해가 더욱 절실히 필요하다.

본 연구에서는 연속 용융도금 방법에 있어서 Sb 및 Pb가 결정립 크기 및 도금층의 특성에 미치는 영향을 비교하고, 이들의 도금층 내 분포 상태와 도금층이 응고될 때의 강판 온도를 측정함으로써 용융아연 도금층의 응고반응에 미치는 영향에 대하여 비교 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 2가지의 방법으로 도금실험을 행하였다. Pb 및 Sb 첨가량에 따른 스팅글의 크기 변화를 조사할 때는 0.8mm 두께의 냉간 압연된 강판을 가로 10cm, 세로 20cm로 절단하고, 탈지하여 도금에 사용하였다. 90% N₂-10% H₂의 환원성 분위기를 갖는 용융도금 모사장치에서 시편을 소둔한 후 강판 온도를 460±2°C로 냉각시켜 같은 온도 범위의 용융아연 포트(pot)에 5초간 침적 후 꺼내어 도금두께가 20~30µm의 범위가 되도록 조정된 후에 비산화성 분위기에서 응고시켜 도금 시편을 제조하였다. 도금욕 중 Al의 농도는 항상 0.17%로 일정하였으며, Pb 및 Sb의 농도는 조건에 따라 조정하였다. 도금 시 강판의 온도를 측정하는 경우는 도금된 시편을 용융아연 포트에 30초간 침적한 후 꺼내는 방법으로 도금하였다. 이 경우 기존 부착되어 있던 도금층은 도금욕 중에 완전히 재용해되고 새로운 도금층이 강판에 부착된다고 알려져 있다⁹⁾. 이때 사용한 도금욕은 99.99 wt% Zn(순수 Zn), Zn+0.17 wt% Al(무 첨가 욕), Zn+0.17 wt% Al+0.2 wt% Pb(Pb 첨가 욕) 그리고 Zn+0.17 wt% Al+0.07 wt% Sb (Sb 첨가 욕) 등 4종이었다.

도금층 응고 시 강판의 온도 변화는 다음과 같은 방법으로 측정하였다. 강판에 직경이 1mm인 작은 구멍을 드릴로 뚫고, 열전대를 시편 뒤로부터 이 구멍을 통해 앞으로 5mm 정도 나오게 삽입한 후에 구부려 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 Pb 및 Sb는 전자현미경과 WDS(Wave Dispersive Spectrometer)로 관찰 및 분석하였다. 또한 도금 시편을 Surfzinc #1100(입시화학(주), 한국)이 60g/L로 물에 희석된 40°C의 크로메이트 처리 수

용액에 1시간 동안 침적시킨 후에 꺼내어 증류수로 세정하고 건조하는 방법으로 도금층을 예칭시켜 표면 및 단면을 관찰하였다.

3. 결 과

Fig. 1는 도금욕 중의 Sb 및 Pb의 농도변화에 따른 응고 결정립의 평균 크기를 조사한 것이다. 무 첨가 도금욕으로부터 생성된 결정립의 크기는 1mm 이하였다. Pb의 경우는 결정립의 크기가 도금욕 중의 Pb농도에 거의 직선적으로 비례하여 증가되었으며, 0.12 wt%에서 약 15mm로 되었다. Sb의 경우 0.01 wt% 농도에서 15mm의 결정립으로 되어 레귤러 스팅글이 형성되었고, 그 이상의 첨가량에서는 효과가 둔화되어 0.07 wt%에서의 결정립의 크기는 약 25mm 정도였다. 이로부터 Sb는 Pb보다 스팅글 형성 효과가 큰 것을 확인할 수 있었으며, 특히 0.01 wt%의 저 농도에서는 첨가 효과가 Pb보다 10배 이상 크게 나타났다. 결정립의 크기는 수지상정의 성장 속도와 직접 관련이 있고, Nash와 Glicksman에 의하면 수지상정의 성장속도는 고체/액체 계면에서의 표면장력과 반비례 관계가 있다¹²⁾. Pb 및 Sb의 표면장력이 각각 468 mNm^{-1} , 367 mNm^{-1} 으로 Zn의 760 mNm^{-1} 보

다 작으므로 이들의 농도가 증가할수록 결정립이 커지는 경향은 서로 일치한다. 그러나 Sb의 표면장력이 Pb의 78% 수준으로 둘 사이의 표면장력의 차이가 그리 크지 않은 것을 고려하면 저 농도에서 Sb가 Pb보다 10배의 효과가 나타나는 현상은 표면장력의 효과만으로는 설명이 곤란하다.

이를 확인하기 위해서는 도금욕의 Sb 농도보다 도금층의 Sb 농도가 더 높아진 것에 기인하여 예상보다 큰 효과가 나타났는지 확인이 필요하다. 도금욕의 농도보다 도금층의 농도가 높아지는 현상은 도금욕 첨가 원소인 Al에서 관찰된다. 즉 강판이 도금욕에 침적될 때 Al이 우선적으로 강판과 반응하여 Fe_2Al_5 합금층을 형성하므로써 도금욕보다 도금층 중의 Al 함량이 1.5~2배 정도 많은 것으로 알려져 있다. 특히 Sb는 AISb 금속간 화합물을 형성하며¹³⁾, 합금화 반응 시 Al의 거동이 Sb에 의해 영향을 받는 것으로부터¹⁴⁾ 도금반응 시 불활성인 Pb와는 다른 특성을 나타낼 가능성이 높다. Fig. 2는 도금욕 중의 Pb 및 Sb 함량에 따른 도금층 중의 Pb 및 Sb 함량을 측정된 결과이다. Pb는 도금욕의 농도와 도금층의 농도가 1:1의 관계를 갖는 것으로 나타났다. Sb의 경우는 도금욕 중의 Sb농도와 비례하여 도금층 중의 농도가 증가하지만 직선의 기울기는 0.6 수준으로 도금욕

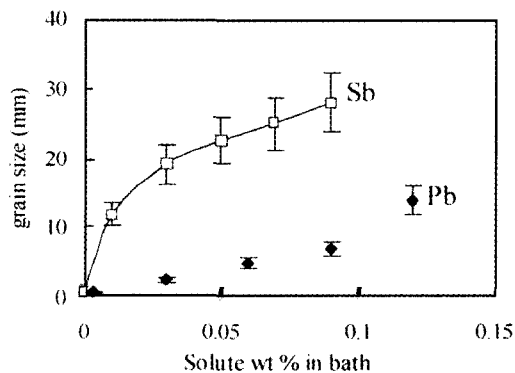


Fig. 1. Effects of the Pb and Sb concentration in galvanizing bath on grain size of coating

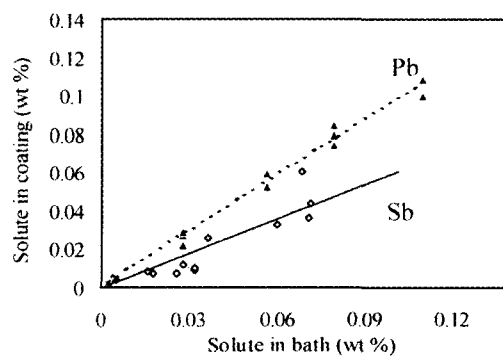


Fig. 2. Pb and Sb concentration in between galvanizing bath and coating layer (0.17% Al)

의 농도보다 도금층의 농도가 더 작았다. 이 원인에 대해서는 불확실하지만 Sb가 도금층 중에 농화되어 결정립 성장이 촉진된 것이 아님은 확실하며, 도금층의 응고반응 차이에 기인한 것으로 추정된다.

Fig. 3는 도금층 표면 형상을 3차원으로 등고선화하여 나타낸 것이다. 도금층이 용융 상태일 때는 표면장력의 효과에 의해 거울과 같이 평탄하였지만 응고과정에서 산과 골이 발생하였다. 기울어진 기저면을 가진 결정립이 가장 먼저 응고되면 도금층의 두께가 증가하여 산을 형성하는 것으로 알려져 있다¹²⁾. Pb 첨가 시는 산과 골의 높이 차이가 최대 12 μm , 무 첨가 도금욕의 경우 8 μm 정도인 반면에 Sb 첨가 욕에서는 4~5 μm 로 가장 평탄한 도금층이 형성되어 있었다. 도금층의 두께가 20 μm ~30 μm 인 것을 고려하면 Pb 첨가 도금층에는 부위별로 도금층 두께의 차이가 상당히 큼을 알 수가 있다.

Fig. 4는 아연 도금층의 (0002) 극점도를 측정 한 결과이다. 무 첨가 도금욕에서는 기저면이 강판 표면에 대해 0~25°의 각도를 이룬 결정립으로 구성된 도금층이 되었다. Sb 첨가 도금욕에서는 결정립의 기저면이 강판 표면에 완전히 평행한

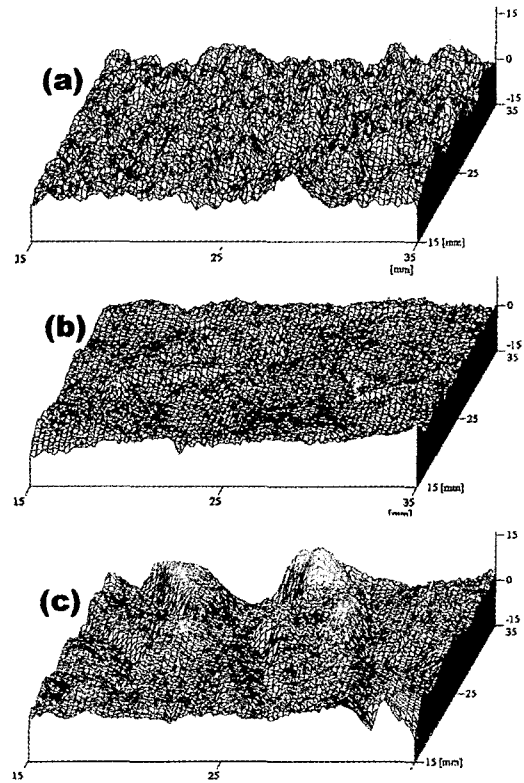


Fig. 3. 3-dimensional surface contour maps of the galvanized steel sheets, (a) without Pb and Sb, (b) with 0.07wt% Sb and (c) with 0.12wt% Pb

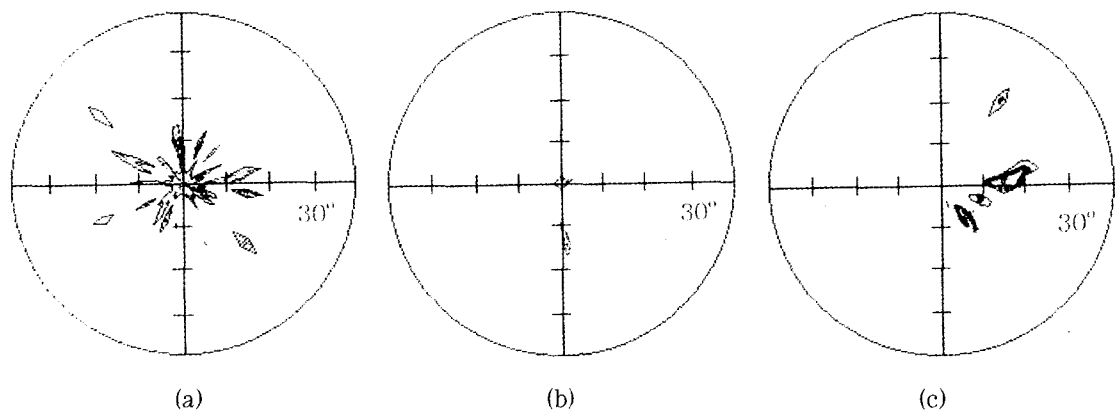


Fig. 4. Textures of the galvanized steel coatings (a) without Pb and Sb, (b) with 0.07wt% Sb and (c) with 0.12wt% Pb

결정립과 10~15° 각도를 이룬 결정립으로 구분되어 있었다. Pb 첨가 욕의 경우는 강판 표면에 평행한 기저면을 가진 결정립은 관찰되지 않았고, 모든 결정립의 기저면이 강판 표면에 5~25°의 각도를 이루고 있었다. 이상의 (0002)면의 극점도 분석 결과로부터 Sb 첨가에 의해 강판 표면에 평행한 기저면을 갖는 결정립이 성장하려는 경향이 뚜렷해짐을 알 수가 있으며, 위에서 언급한 바와 같이 이로 인해 평탄한 도금층이 생성되는 것으로 추정된다.

Fig. 5은 도금층을 전자현미경 및 WDS로 표면형상 관찰 및 면 분석을 행한 결과이다. (b) 및 (d)에서 점상으로 나타난 부위는 각각 Sb 및 Pb

의 존재를 나타낸다. Pb가 고체 상태의 Zn에 거의 고용되지 않으며 Al과도 반응성이 없는 것을 고려하면 응고가 진행됨에 따라 Pb는 결정립으로부터 배출되어 용융아연 중의 Pb농도는 증가하며, 강판이 냉각되면 입자상으로 응고된다. WDS의 결과에서 Pb의 첨가량이 중량 비로 0.2% 이지만 표면에서 차지하는 면적비는 3.6%이며, Pb 입자의 크기도 1~5 μm인 것으로부터 Pb는 대부분 도금층 표면에 존재하는 것으로 판단된다. Sb의 경우는 구형의 입자는 관찰되지 않았으며, 첨가량이 0.07%로 Pb의 0.2% 보다 작았지만 분포된 면적은 33%로 Pb 보다 더 넓은 면적에 걸쳐 분포하고 있었다.

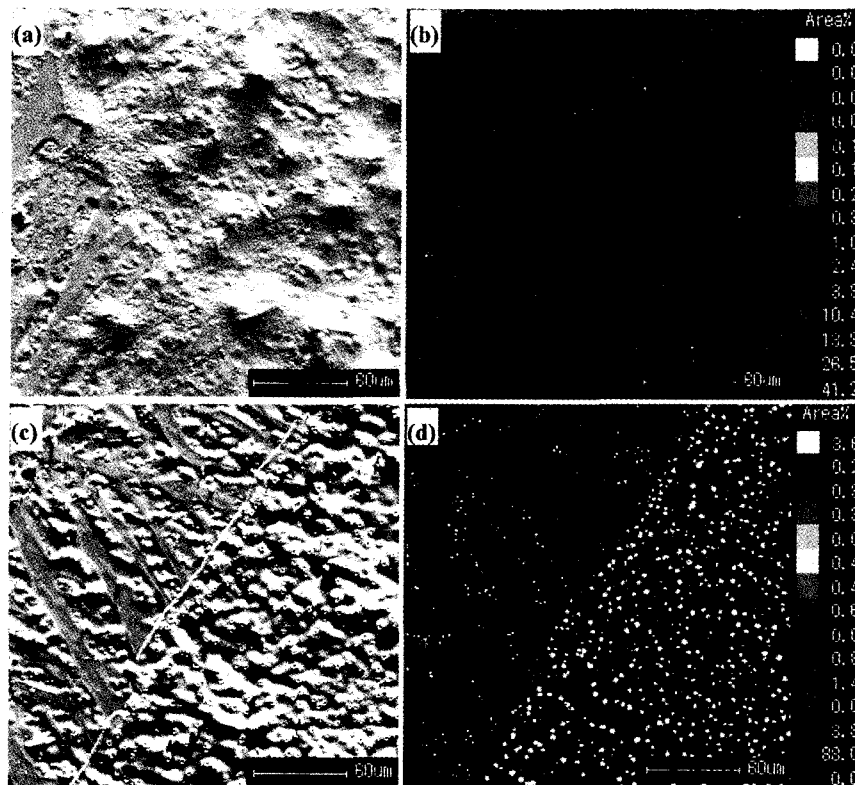


Fig. 5. SEM and WDS images of the galvanized coatings
 (a) and (b) :SE and WDS image at 0.07wt %Sb
 (c) and (d) :SE and WDS images at 0.12wt %Pb

Fig. 6는 무 첨가, Sb 첨가 및 Pb 첨가 도금층의 표면을 에칭한 후 18배로 확대한 사진이다. Sb 및 Pb를 0.07% 및 0.12% 첨가한 도금층을 자연 냉각시켜 응고시킨 도금층의 경우 결정립 크기가 10~30 μm 정도가 되어 확대 관찰할 경우 결정립의 전체 모습을 나타내기가 곤란하므로 수용액 분사방법에 의해 결정립의 크기를 2~3 μm 로 작게 하여 관찰하였다. Sb 첨가 도금 욱(Fig. 6-b)에서는 결정 입계가 매우 가늘었으며, 결정립들 사이에 명암의 차이만 있을 뿐 결정립 내에서는 수지상정과 같은 응고조직은 관찰되지 않았다. 무 첨가 도금 욱(Fig. 6-a) 및 Pb 첨가 욱(Fig. 6-c)에서는 스판글 경계가 뚜렷하고 또한 1차 및 2차 수지상정이 명확히 식별되는 전형적인 수지상정에 의한 응고 조직 형태를 나타내었다.

Fig. 7 및 8은 에칭된 도금층의 표면과 단면 사진이다. 에칭액 중에 포함된 크로메이트 화합물은 아연에 대한 부식억제의 효과를 갖으며, 불소는 결정 입계를 에칭시킬 수 있는 것으로부터¹⁵⁾ 결정 입계 및 Pb 혹은 Sb 등이 편석된 부위가 우선적

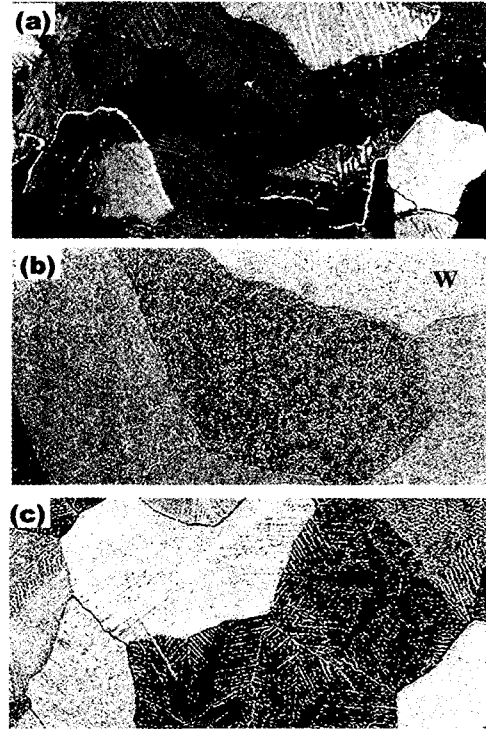


Fig. 6. Photographs of the galvanized coating after etching (X18) (a) without Pb and Sb, (b) 0.07wt %Sb and (c) 0.12wt %Pb

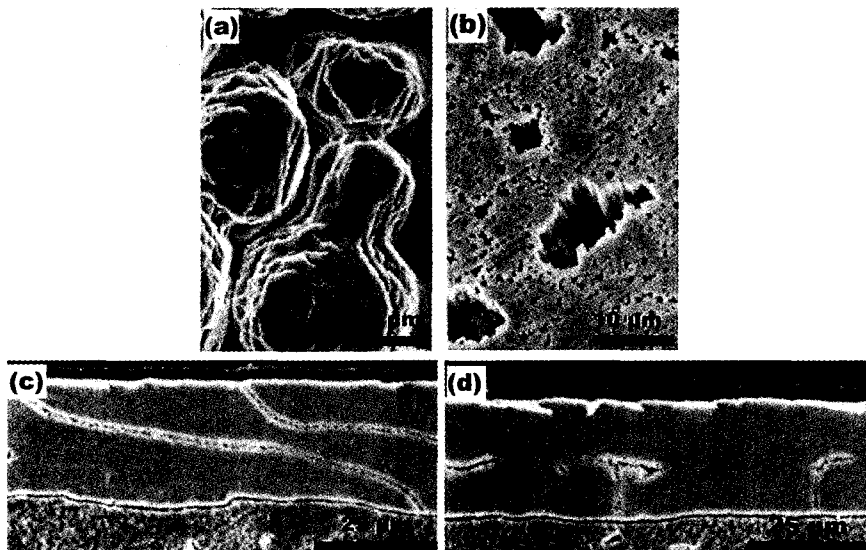


Fig. 7. SEM images of the galvanized coating with 0.2wt %Pb (a) and (b) surface, (c) and (d) cross section

으로 에칭되어 도금층으로부터 제거되었을 것으로 판단된다. 에칭 후의 도금층을 EDS (Energy Dispersive Spectrometer)로 분석한 결과에서도 Sb 및 Pb는 검출되지 않았다.

Pb 첨가 도금시편의 에칭 후의 표면은 원주 혹은 입자 형태 만이 남아 있는 부분 (Fig. 7-a)과 평활한 표면이 불규칙한 형태로 에칭된 부분 (Fig. 7-b) 등 2가지로 이루어져 있었다. 전자의 경우는 에칭 전에 광택이 없는 부분이며 후자의 경우 광택이 있는 부분이었다. Fig. 7-a의 도금층을 단면 관찰한 Fig. 7-c로부터 도금층 계면부터 표면까지 곡선의 형태로 에칭된 흔적이 이어져 있음을 알 수 있었으며, Fig. 7-b의 도금층을 단면 관찰한 결과 (Fig. 7-d) 도금층 두께 방향의 중심 부위에 부분적으로 에칭된 흔적이 나타났다.

Fig. 8은 Fig. 6-b에 "B" 및 "W"로 표시된 결정립의 표면 및 단면을 확대하여 관찰한 결과이다. 결정립 "W"는 평탄한 표면이 에칭되어 육각형 형태로 파여 있었으며, 결정립 "B"는 에칭에 의해 사선의 미세한 굴곡이 형성되어 있었다. 도금층 단면을 관찰한 결과 결정립 "B"와 "C"는 2개의 변곡점을 가진 직선 형태의 결정 입계에 의

해 구분되어 있었으며 그 폭도 Pb의 경우에 비해 좁았다. 또한 결정립 "B"는 표면과 동일하게 사선으로 에칭된 흔적이 단면에서도 많이 나타났으나, 결정립 "A"의 경우 강판 표면에 평행하게 에칭된 흔적이 결정립 내에 나타났다. 하나의 결정립 내에서는 에칭된 흔적들이 같은 방향을 갖고 있었으며 이러한 경향은 도금층의 응고가 시작하는 강판/도금층 계면에서 보다 뚜렷하였다. 또한 Fig. 4의 극점도 분석결과와 에칭된 흔적들로부터 기저면이 강판 표면에 평행한 결정립은 Fig. 8의 결정립 "W"와 같은 에칭 형태를 나타내며, 기저면이 기울어진 경우는 결정립 "B"와 같다고 추정된다.

Fig. 7과 8의 결과 및 Fig. 5의 면 분석 결과를 비교하면 Sb는 도금층 전체에 걸쳐 Pb보다 균일하게 존재한다. Pb의 경우는 도금층 내에 일부 편석되어 존재하기도 하지만 대부분 도금층 표면에 존재하는 것으로 나타났다. 이것은 Pb 및 Sb의 석출 방식이 상이한 것을 의미한다.

Fig. 9는 0.07 wt% Sb 첨가 도금욕, 0.2 wt% Pb 첨가 도금욕, 무 첨가 도금욕 및 순수 도금욕에서 시편을 꺼낸 후 자연 냉각시킬 때 시간에 따른 강판의 온도를 측정된 결과이다. 냉각곡선은 응고가 시작되기 전까지 일정한 속도로 냉각되는 1차 냉각 구간, 일정한 온도가 유지되는 2차 냉각 구간 및 다시 온도가 감소하는 3차 냉각 구간으로

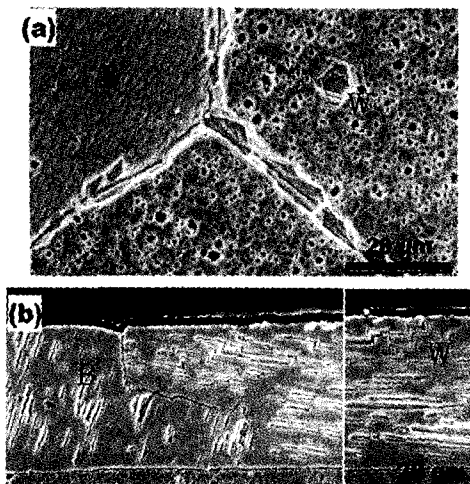


Fig. 8. SEM images of the galvanized coating with 0.07wtSb (a) surface, (b) cross section

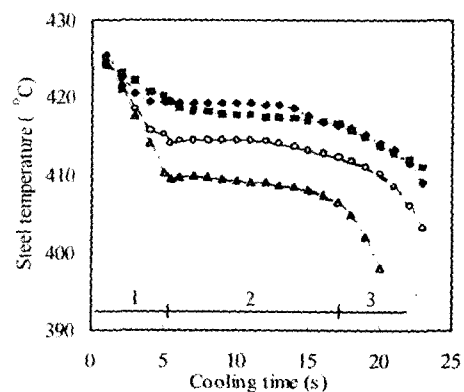


Fig. 9 Cooling curves of galvanized steel

구분된다. 냉각조건과 도금욕 조성이 일정할 때 도금 부착량이 변하면 구간 2의 유지시간이 변화되지만, 온도는 거의 변하지 않는 것으로 나타났다. 구간 2는 강판의 열이 외부로 방출되는 만큼 응고 잠열이 발생하는 열 수지가 균형을 이루는 구간이므로 이 온도를 도금층의 응고가 진행되는 온도로 생각할 수 있다. 순수한 Zn의 경우 419~420°C에서 일정한 온도가 유지되었다. 용융도금에서의 응고가 불균일 반응인 것을 고려하면 순수한 Zn의 경우는 응고 과냉이 거의 없이 평형 응고 온도 419.6°C 부근에서 응고되는 것으로 추정할 수 있다. Al을 0.17% 함유한 무 첨가 도금욕의 경우 도금층은 419°C에서부터 417°C까지 서서히 냉각되면서 응고가 완료되었다. 6 wt% Al에서의 평형 응고온도는 381°C이므로 0.17 wt% Al+Zn의 조성에 대해 비례 법을 적용하여 계산하면 약 418°C에서 응고가 시작된다. 이론적으로 유추된 응고 온도와 Fig. 10의 결과가 유사한 것으로부터 본 온도 측정결과는 신뢰성이 있는 것으로 판단된다. Pb 첨가 도금층의 경우는 408~410°C에서 온도가 일정하게 유지되었으며, Sb 첨가 도금층의 경우는 415~417°C였다. 이상으로부터 도금층의 응고 과냉은 도금욕의 첨가 원소에 의해 변화되며, 특히 Pb 첨가 도금층 보다 Sb 첨가 도금층이 더 높은 온도에서 응고됨을 알 수 있다.

4. 고 찰

용융도금에서 도금층의 두께 방향으로의 온도차이는 무시할 수 있을 정도이므로 응고 핵이 강판과 도금층 계면에서 발생하여 강판/도금층 계면에 스팅글의 골격이 형성된 후에 도금층 표면으로 응고가 진행된다¹²⁾. 이때 결정립의 결정방위 및 용질 원자의 석출에 의해 결정립의 형태가 결정된다. 응고 핵의 결정방위는 결정립의 배향성을 결정하는 중요한 인자이지만 이를 직접 측정하는 것은 곤란하다. 수지상정의 성장속도가 느린 무 첨

가 도금욕의 경우 기저면이 표면에 대해 0~25° 범위의 각도를 갖는 것으로부터 계면에 형성된 응고 핵의 결정방위도 이와 유사할 것으로 판단된다. Pb 및 Sb의 첨가효과는 핵 생성에는 영향을 미치지 않고 수지상정의 성장만을 촉진시키는 것을 고려할 때¹⁶⁾ Sb 및 Pb 첨가 도금욕에서도 기저면이 표면에 대해 0~25° 범위를 갖는 응고 핵이 형성될 것으로 판단된다. 그러나 Sb 첨가 욕에서는 Fig. 4의 결과에서와 같이 기저면이 강판 표면에 평행해지려는 경향을 나타낸다. 이를 위해서는 강판 표면에 평행한 기저면을 가진 응고 핵이 다른 결정 방위의 응고 핵 보다 빨리 성장하여 도금층에서 차지하는 비중이 증가되어야 한다.

Fig. 7은 에칭에 의해 결정립의 방향성이 드러난 결과로서 강판에 평행한 결정립이 경사진 결정립의 위를 덮는 형상이 관찰되었다. 이는 경사진 결정이 표면까지 응고되어 나오기 전에 평행한 결정립이 용융 상태인 그 상부를 먼저 침범하였을 때 나타날 수 있는 형상으로서, 경사진 결정립보다 평행한 결정립이 더 빠른 속도로 측면으로 확장된 것을 의미한다. 이로부터 "용융도금에 있어서 <1100> 방향을 갖는 기저면의 성장속도가 가장 빠르다"는 기존의 결과를 가지적으로 알 수 있었다. 이상의 수지 상정의 성장에 대한 추론에 의해 무질서한 배향성을 갖는 응고 핵이 형성되어도 응고 후의 도금 결정립들은 우선 배향성 가질 수 있으며, 이에 기인하여 결정립의 크기가 증가될 수 있다. 이러한 현상은 수지상정의 성장속도가 빠를수록 뚜렷해질 것으로 사료된다.

Pb 첨가 도금층의 에칭 후 저 배율 확대사진(Fig. 6-c)에서 응고조직은 1, 2차 수지상정이 뚜렷하게 나타나는 전형적인 수지상정에 의한 응고 모습을 나타낸 반면에 Sb 첨가 도금층에서는(Fig. 6-b) 수지상정의 굵기는 관찰할 수 없을 정도로 가늘었다. 동일 냉각조건에서 수지상정의 단위 길이 당 발생된 응고 잠열량이 적을수록 수지 상정의 성장속도는 빠르게 되고, 잠열 발생량은 응고

된 부피에 비례하므로 수지 상정이 가늘수록 성장 속도는 증가한다. 따라서 Pb 보다 매우 큰 Sb의 스팅글 형성력은 수지상정의 굵기 차이에 기인한 것임을 알 수가 있다. Sb의 표면장력이 Pb의 78 % 수준으로 큰 차이가 없는 것을 고려할 때 수지상정의 굵기는 표면장력에 반비례 한다는 기존의 결과로는 설명하기 곤란하며 다른 요인에 대한 검토가 필요하다.

Fig. 5에 나타난 바와 같이 Sb와 Pb의 도금층 내 편석된 형태는 상이하다. Sb 및 Pb는 Zn와의 분배계수(segregation coefficient)가 0.01 이하로 매우 작으므로 Pb 및 Sb는 응고가 진행됨에 따라 수지상정으로부터 용융 아연 층으로 배출되는 현상은 동일하게 나타나지만 입자 크기는 Pb 보다 Sb가 작았다. 또한 Sb는 첨가량이 0.07 wt %로 Pb 보다 적었음에도 불구하고 더 넓은 면적에 걸쳐 Zn와 혼재하고 있었다. 에칭 후의 표면 및 단면 관찰 결과(Fig. 7, 8)에서 Pb 첨가 도금층의 경우 에칭된 모습이 불규칙적인 반면에 Sb 첨가 도금층에서는 규칙성을 갖고 있었다. 즉 결정립의 배향성에 따라 에칭된 흔적은 단면에서는 직선으로 표면에서는 6각형으로 나타날 수 있다. 이는 Pb의 경우 무질서하게 도금층에 존재하지만, Sb는 이러한 규칙성을 따라 도금층 내에 존재함을 의미한다. 수지상정의 성장 속도가 가장 빠른 $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 방향은 기저면에서 6개 존재하며 60°의 각도를 이루는 것과 에칭 흔적이 6각형인 공통점으로부터 이러한 규칙성은 수지상정으로부터 배출된 Sb가 용융아연 층으로 확산되지 못하고 수지상정의 부근에 편석하는 것을 의미한다고 사료된다.

Sb 첨가 도금층에서는 수지상정이 Fig. 10과 같이 육각형의 그물눈을 가진 망 형태로 성장된다고 추정할 수 있다. 수지상정이 가늘어 질수록 그 표면이 불안정하게 되어 2차, 3차 수지상정의 발생이 용이해 진다. 따라서 Sb는 Pb 보다 2차, 3차 수지상정의 생성이 매우 활발하게 일어날 것으로 예상되며 이로 인해 응고 초기에 6각형의 눈금을

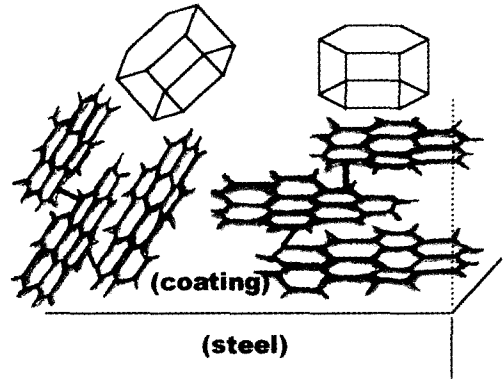


Fig. 10. Schematic illustration of dendrite growth in molten coating layer with Sb

갖는 그물 망 형태로 수지상정이 성장할 가능성이 높다. 이러한 그물망은 다른 수지상정과 충돌할 때 까지 성장하며, 결과적으로 도금층 전체에 걸쳐 3차원적으로 그물 망이 형성되어 스팅글의 골격이 구성된다. 응고의 마지막 단계에서는 그물 망 사이에 존재하는 용융 아연이 응고된다. 이때 Sb는 6각형의 그물 망 눈금과 그물 망의 쉬트(sheet) 사이에 위치하게 된다. 도금층이 이와 같은 구조를 갖고 있을 때 Sb가 에칭에 의해 도금층으로부터 우선적으로 제거되면 Fig. 8에서 나타난 바와 같이 기저면이 경사진 결정립에서는 표면 및 단면 모두에서 에칭 흔적이 짧은 사선으로 나타나며, 기저면이 강판에 평행한 결정립에서는 표면은 육각형으로 보이고, 단면은 강판 표면에 평행한 짧은 직선으로 나타날 수 있다.

배출된 Sb가 Pb와 다른 편석 형태를 갖는 이유에 대해서는 불명확하지만 2 가지의 가능성이 있다. 첫째는 수지상정의 성장에 의해 Sb가 배출되어 수지상정과 용융 아연의 계면에 Sb의 농도가 증가하면, Sb는 Al, Zn와 결합하여 화합물을 형성할 가능성이 있다. Fig. 2에서 언급한 바와 같이 도금욕을 분석 결과에서 AISb의 금속간 화합물이 검출된 바가 있으며, Zn-Sb 상태도로부터 Sb는 Zn와 η , ϵ 상을 형성할 수 있다. 이들 화합물 상들

은 도금층의 용고 온도인 414~419°C에서 안정하므로 용융 아연 중으로의 확산이 억제될 수 있다. 또한, 수지상정의 성장속도가 매우 빨라 Sb가 용융 아연 중으로 확산하여 퍼지기 전에 그물 망이 형성되어 Sb가 그물 망 사이에 용융아연과 함께 갇히게 되는 가능성도 배재할 수 없다. 그러나 이를 보다 명확히 증명하기 위해서는 도금층 내에서의 Sb의 존재형태에 대한 규명이 필요하다.

Fig. 9에서 얻어진 도금층 용고 과냉의 차이는 수지상정 부근의 열적 상태가 도금욕 성분에 따라 상이함을 의미한다. Zn-Pb 및 Zn-Sb 상태도를 고려할 때 본 실험의 Pb 및 Sb 농도 조건에서는 도금층의 평형 용고 온도는 417°C 이상이다. 그러나 실험 결과에 의하면 용고가 가장 활발하게 일어나는 온도는 Sb의 경우 415°C인 반면에 Pb는 409°C로 용고 과냉에 차이가 나타났다. 수지상정이 성장하면 용고 잠열이 발생하여 수지상정의 측면 온도가 상승되는 것을 고려하면, Pb 보다는 Sb 경우의 수지상정의 측면 온도가 아연의 평형 용고 온도에 가깝게 된다. 이상을 고려하면 Sb 첨가 도금층에서는 표면장력의 효과에 추가하여 수지상정 부근의 온도 증가 현상에 의해 수지상정의 두께 방향 성장이 억제되어 Pb 보다 가는 굵기의 수지상정이 생성된다고 사료된다.

이상을 종합하면 Sb 첨가 도금층에서는 매우 가는 굵기의 수지상정이 생성되어 수지상정의 성장속도가 빠르게 되며, 이로 인해 결정립 크기 증가 효과가 매우 커지는 것으로 추정된다. 또한 이것은 스팅글의 골격이 더 빠르게 이루어짐을 의미한다. 따라서 외부로부터 용고 핵을 부여하는 스팅글 형성억제 방법에 있어서는 용고 핵 부여 작업에 허용된 시간이 더욱 짧아짐으로 Pb 첨가 도금욕 보다 Sb 첨가 도금욕에서 미니 스팅글 재를 제조하는 것이 더 어려울 것으로 사료된다.

5. 결 론

1) 용융아연도금강판의 용고에 있어서 Sb는 Pb 보다 스팅글 형성력이 크고, 더욱 균일한 두께의 도금층을 형성시켰다. 특히 도금욕 중 Sb의 농도가 0.01 wt % 정도로 낮을 때는 Pb 보다 약 10배의 효과가 나타났다. 또한 Sb 첨가 아연 도금층에서는 Sb의 편석이 Pb의 경우 보다 더욱 넓은 면적에 걸쳐 일어났으며, 이는 Sb가 수지상정 근처에 편석하게 되는데 기인한 것으로 사료된다.

2) Sb 첨가 시 기저면이 강판표면에 완전히 평행한 결정립이 형성되는 경향이 나타났으며, 이는 수지상정의 성장속도가 Pb 보다 빠른 것에 기인한 것으로 추정된다. 이때 수지상정은 6각형의 눈금을 가진 가는 망 형태로 성장되며, 이는 도금층의 용고온도(약 415°C)가 Pb 보다 6°C 정도 높게 되는 특성이 표면장력의 효과와 복합되어 매우 가는 수지상정이 형성되기 때문으로 추정된다.

3) 이상을 결과를 종합하면 Sb는 Pb 보다 짧은 시간 내에 스팅글의 골격이 형성된다고 추정되며, 따라서 작은 결정립을 갖는 용융 아연 도금강판을 제조하는 것은 Pb 첨가 욕 보다 Sb 첨가 욕에서 더 어려울 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. D.I. Cameron, G.J. Harvey, M.K. Palmer, J. Aust. Inst. Metals, 10 (1965), 265
2. Kim Y-W, Patil R.S., Proceedings of 1st International Conference on Zinc Coated Steel, Munich: Zinc Development Association, 1985, D/1
3. Misa^o OHBU, Kenichi Asakawa, 金屬表面技術, 24 (1973), 13
4. Jaffrey, D., Browne, J.D. and Howard, T.J., Metall. Trans, 11B (1980), 631

5. 橋本孝夫, 石原晴彦, CAMP-ISIJ, 3(1990) 1575
6. M. Hoetzle, Iron and Steel Engineer, 31 (1985), 3
7. D.I.Cameron and G.J. Harvey, Proc. 8th Int. Hot Dip Galvanizing Conf., London, 1967, Zinc Development Association, 1967, 86
8. D.W.G. White, J. Inst. Met., 99(1971), 287
9. F.A. Fasoyinu and F.Weinberg, Canadian Metallurgical Quarterly, 32(1993), 185
10. Michi°Kubota Kuchir°Katayama, 日新製鋼技報, 31 (1974), 48
11. Harvie H°Lee, David W. Gomersall, Harry P. Leckie. US Pat. 4056366, 1977
12. G.E.Nash and M.E.Glicksman: Acta Metall., 22(1974), 1291
13. Thaddeus B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, Metal Park, Ohio, USA, Vol. 1, 160
14. 장세기, 최영민, 대한 금속학회지, 31(1993), 1241
15. Gennone, R.J., and G.A.Blann, Trnas. Am. Inst.Min.Metall. Eng., 215(1959), 307
16. F.A. Fasoyinu, Solidification of hot dipped galvanized coatings on steel, Ph. D Thesis, The University of Britsh Columbia, Vancouver, Canada. 1989