

Al-Zn-Si 3원계 합금도금강판의 부식거동에 관한 연구

김영호* · 이상래** · 정원섭**

* 부산대학교 대학원 금속공학과
** 부산대학교 금속공학과

A Study on the Corrosion Behavior by the Moisture on the Surface Layer of the Al-Zn-Si ternary alloys

Y. H. Kim* · S. R. Lee** and W. S. Chung**

Pusan Univ. graduate school Mechanical Engineering Department
Pasan Univ. Mechanical Engineering Department

Abstract

Galvalume sheet steel was developed recently, and is used widely in several fields. It has and had a good corrosion resistance in open atmosphere, but it has week corrosion resistance in the ambient surroundings of an airtight packing. Therefore, black patina was synthesized on the surface of Galvalume sheet steel. Corrosion by moisture on a Galvalume surface begins from edge of a droplet and proceeds to the center of droplet. It begins mainly on the interdendritic structure instead of dendritic structure. This suggests that corrosion by moisture occurs on the Zn shrinkage hole from rapid air cooling. In addition, the initial corrosion occurs by the local cell and continues by the oxygen concentration cell.

1. 서 론

금속 원소 중에서 희생 방식이 뛰어난 아연과 부동태 피막을 형성하는 알루미늄이 방식용 금속으로 가장 많이 사용되고 있다. 내식성과 표면의 미려도가 요구되는 건축자재와 전자제품 등에는 55%Al + 43.4%Zn + 1.6%Si의 3원계 합금인 갈바륨(Galvalume) 강판이 가장 많이 사용되고 있다.

최근 다양한 Zn-Al계 합금도금강판이 제품화되고 있지만¹⁻³⁾, 지붕과 벽재 등으로 시공하였을 때

비교적 단기간에 도금 표면이 회흑색(이후 흑변이라고 함)으로 변하는 문제점을 안고 있다. 특히 갈바륨강판은 용융아연도금강판(CGI)에 비해 표면의 미려함과 은백색의 선명도가 뛰어나기 때문에 전자결함에 의해 주로 야기되는 흑청이 더욱 두드러져 외관불량이 많이 발생된다. 이같은 Zn-Al계 합금도금강판의 흑변현상은 내식성, 화성 처리성, 도장성 등에 직접 영향을 미치지 않는다고 보고되어 있지만^{4, 5)}, 부식분위기에서는 외관이 부식되어 제품의 품질에 치명적인 영향을 미치고 있다. 이러한 현상

은 외부에서 들어오는 수분이나 또는 습도가 높은 지역에서의 심한 온도 편차에 의한 결로 등에 의해 전자의 흐름 또는 수산기의 흐름으로 인하여 표면의 부식이 발생하는 것으로 알려져 있다.⁶⁻⁸⁾ 그러나, 미세 거동에 대해서는 아직 문헌상에 발표된 적이 없고, 이 분야에서의 흑변거동에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 도금강판 중 가장 최근에 개발되어 범용적으로 사용되며, 내식성 향상에 뛰어난 갈바륨 강판이 폐쇄 분위기 속에서 수분에 의한 부식이 발생하는 것을 조사하여, 흑변현상이 갈바륨 강판의 부식에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

2. 1. 시편제작

본 실험에 사용된 시편제작 조건은 Table 1과 같고, 시편의 크기는 Table 2와 같다.

시편은 냉연강판을 연속도금장치의 전처리공정인 열처리 설비에서 850℃까지 가열하여 강판 표면에 묻어 있는 압연유나 압연유 찌꺼기, 철분 등의 이물질을 제거하고, 강판 표면을 환원시켜 청정하게 만든 다음, 540~560℃까지 서냉시켜 도금욕 속에 침적시켜 도금한다. 도금욕은 600±5℃를 유지하며 액상선 보다 40±50℃ 높게 유지하여 용탕의 유동성을 높인다.

도금된 강판은 도금층을 급속 냉각시켜 강판 표면의 온도가 공정점 보다 낮은 350℃이하로 유지하고, 냉각수조를 통과시켜 강판을 38℃이하가 되도록 담금질한다.

Table 1 Specification of specimens

Width	Thickness	Temperature	Dipping time	Reduction ratio
914mm	0.5mm	600±5℃	1.0sec	75%

Table 2 The size of specimens

Size (t x d)	Condition of surface	Remarks
0.5mm x φ50mm	Chromated	Galvalume steel sheet

2. 2. 실험장치 및 방법

본 연구의 부식실험장치는 Fig. 1과 같다. 실험조건은 가장 가혹한 열대지방의 환경조건과 유사하게 상대습도를 90%이상으로 유지하면서 온도는 30℃로 하되 수분과 온도를 조정할 수 있도록 밀폐된 유리용기를 사용하고, 시편의 하부에는 수분 증발이 용이하고 함수가 잘되는 탈지솜을 두었다. 시편을 탈지솜 위에 놓기 위해 유리봉을 사용하고, 유리봉 위에는 시편과 유리봉사이의 수분집적에 의한 국부 부식촉진을 막기 위해 P.P(Polypropylene)를 피복시켜 사용하였다. 유리용기 내부에서 수분이 증발되어 시편의 표면에 미세 수적(水滴)이 발생될 수 있도록, 시편을 넣은 유리용기는 항온 항습기 속에 넣어두고 실험을 하였다. 이와 같이 유리용기를 사용하는 것은 주변환경의 영향을 배제하기 위한 것이고, 항온 항습기의 내부는 가열과 냉각이 동시에 이루어질 수 있도록 온도를 제어할 수 있는 장치가 있고, 온도와 습도를 일정하게 유지하기 위해 두 장치를 연동시켰다.

그리고 온도를 자유롭게 조절하기 위하여 하부에 가열장치를 두고 냉각을 자유롭게 하기 위해서 냉각장치는 상부에 설치하였다. 온도센서를 유리용기 내부에 넣어서 시편의 온도를 측정하면서 실험을 하였다. 앞에서 언급한 90%이상의 습도를 유지하기 위하여 온도의 변화에 관계없이 수분을 일정하게 하였으며, 시편은 3매를 한 묶음으로 겹쳐서 올려 놓았다.

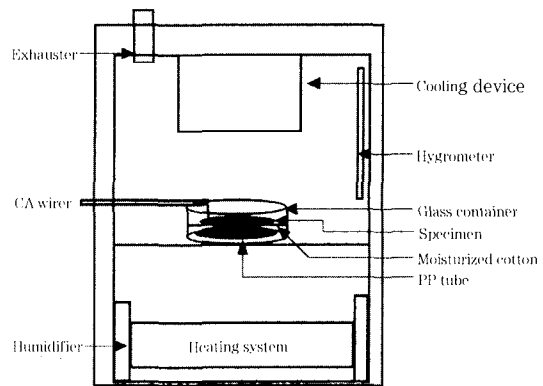


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus

2. 3. 실험방법

Table 3은 실험조건인 온도변화의 주기를 나타낸 것으로, 이 조건 설정은 실제 제품이 이동되는 코일의 이동경로에 따른 온도의 편차를 그대로 적용한 것이며, 포장한 코일은 내부에서 공기의 흐름이 없으므로 유리용기 내부의 공기 흐름도 외부와 차단시켰다. 그리고 가능한 코일 상태와 동일한 조건을 유지하기 위하여 내부에 빛의 통과도 차단시켰다. 또한 시간 경과에 따른 부식발생의 정도를 분석장치를 이용하여 촬영하였다.

도금된 강판의 표면에서 수분이 부식에 미치는 영향을 조사하기 위해 주사 전자 현미경 (Scanning Electron Microscopy, SEM : Model: Hitachi S-2700) 과 EDX (Keveks사의 Super Dry) 를 사용하였다.

갈바륨 강판의 극표층에서 미세한 수적 (fine droplet)에 의해 부식이 발생하는 과정을 실험하기 위해 수적의 형태에 따른 부식조직의 변화를 관찰하고 부식물질을 조사하였다. 그리고 표면층의 부식원인을 조사하기 위하여 부식되지 않은 강판의 도금 단면 층의 구조를 SEM으로 조사하고 EDX를 통하여 성분을 분석하였다

Table 3 Specimen temperature of glass container

	1 Cycle	2 Cycle	3 Cycle	Remarks
Temperature	25℃	40℃	50℃	continuous
Time	8Hrs	8Hrs	8Hrs	

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. 갈바륨 강판의 조직

Fig. 2은 갈바륨 도금층을 분석한 것으로 강판의 도금표면에서부터 하단부 소지철까지의 단면을 촬영한 것이다. 그림에서 중간부분이 Coating overlayer이며, 이 Overlayer속의 밝은 부분은 Fig. 4의 EDX mapping image에서 보듯이 Al-rich 층이고, 어두운 부분은 Zn-rich층이다. 그리고 하단의 밝은 부분이 강판인 소지철 (substrate)이며, Coating overlayer와 소지철사이의 Band는 금속간 화합물을

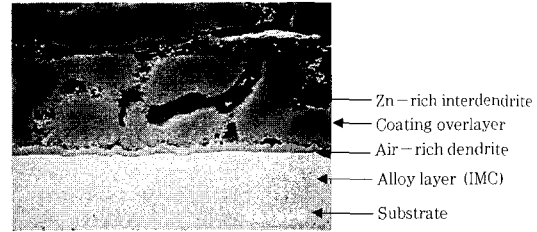


Fig. 2 SEM micrograph of cross section

나타낸 것이다.

도금된 강판의 표면을 촬영한 Fig. 3은 시편의 부식 과정을 알기 위해 정상적인 부분의 미세 표면조직을 조사하기 위한 것이다. 밝고 약간 두드러져 나온 것처럼 보이는 부분이 알루미늄이 많은 수지상정 (Al-rich dendrite)이며, 약간 골이 진 것처럼 보이는 부분이 아연이 많은 수지상정간 (Zn-rich interdendrite) 조직이다. 이 두 조직사이에 존재하는 계면 부분이 공정조직으로서 용융점은 371℃에서 생성되는 조직으로 상태도에 나와 있다.

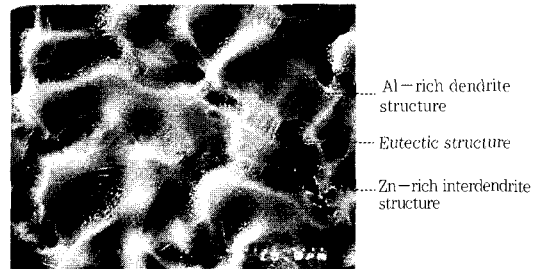
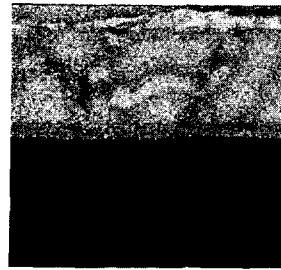


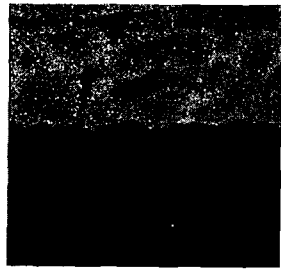
Fig. 3 SEM Micrographs of normal surface

Fig. 2. 3으로 부터 도금층의 단면과 평면을 조사한 것으로 도금층 조직에 대한 형태와 구조 등을 알 수 있다. Fig. 4는 도금층에 존재하고 있는 Al과 Zn, 그리고 Si의 분포와 표면에 산화된 산화철과 산소에 대해 조사하기 위하여 EDX mapping을 한 것이다. 그리고, Fig. 5는 Fig. 3 중의 Al-rich dendrite 부분을 EXD mapping 한 것이다.

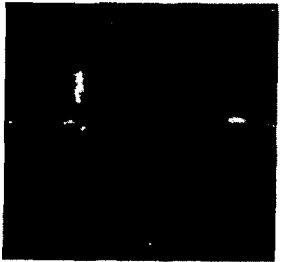
Fig. 4의 a)는 Al의 성분에 대한 분포에 대하여 조사한 것으로, Fig. 2의 결정구조와 유사하게 Al-rich 부분이 확연하게 구분이 되고 있고, b)의 아연도 유



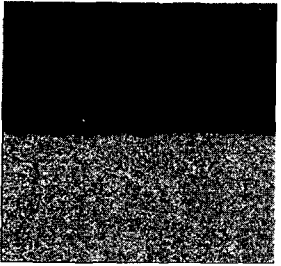
a) Al mapping



b) Zn mapping



c) Si mapping

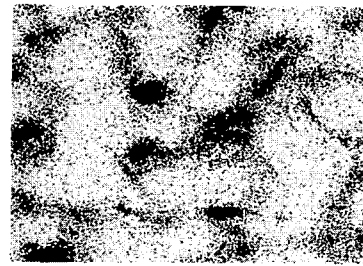


d) Fe mapping

Fig. 4 EDX mapping of a) Al, b) Zn, c) Si and d) Fe for Fig. 1

사한 형태로 산재되어 있음을 알 수 있다. Al과 Fe의 급속한 반응을 억제하기 위해서 첨가되는 Si는 c)에서 처럼 거의 보이지 않을 만큼 양이 작다는 것을 알 수 있고, Fe를 나타내는 d)에서는 Fe가 소지철에 집중적으로 나타나고 있다.

Fig. 5는 도금층에 대하여 X-Ray에 의한 이미지를 mapping한 것으로 Fig. 4와 매우 유사한 형태로 나타남을 볼 수 있다. Fig. 5의 a)와 c), 그리고 d)는 원소의 분포를 나타낸 것으로 갈바륨 강판의 전형적인 합금층을 이루고 있음을 볼 수 있다. 여기서



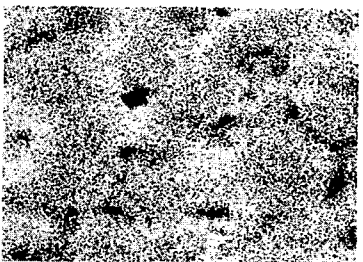
a) Al-rich denderite



b) O Mapping



c) Si mapping



d) Zn mapping

Fig. 5 X-Ray mapping image of surface a) Al-rich denderite, b) O, c) Si, d) Zn

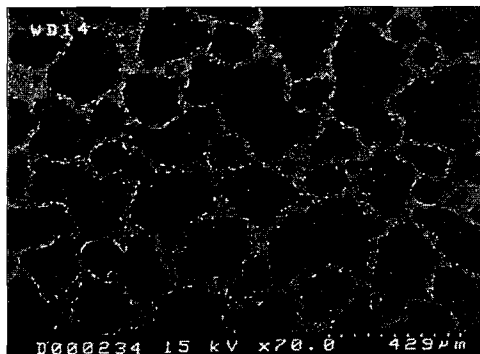
b)는 산화철이 존재하고 있거나 산화 알루미늄과 같이 산화물이 존재하는지를 조사하였으나 거의 나타나지 않고 있다.

Al과 Zn은 Fig. 2과 유사한 형태를 보여주고 있으며 전반적으로 균일하지만, Si는 일정한 형태를 갖추고 있는 것이 아니라 불규칙하게 분산되어 있으며 편석 형태를 이루고 있음을 알 수 있다.

3. 2. 수분에 의한 부식관찰

실험장치에 넣어둔 시편은 매일 시편 온도를 25, 40 및 50°C로 변화시키고 가열과 냉각을 반복하면서 100시간이 경과되면 표면에 미세한 반응이 나타났다. Fig. 6은 시편을 뜨거운 공기로 건조시킨 뒤 SEM으로 70배 확대하여 관찰한 것으로, 수분에 의해서 생기는 부식의 형태는 다양한 크기와 모양을

나타내고 있지만, 경계부는 부식되지 않고 있음을 알 수 있다. 이 부분의 미세 관찰을 위해 확대한 Fig. 6 (b)에서는 수적의 계면사이가 부식되지 않았음을 볼 수 있고, 수적에 의해 부식이 발생하는 부분은 약간 부풀어오르는 현상을 볼 수 있다. (c)는 Fig. 6 (a)에서 부식이 일어난 검은 부분을 확대하여 표면을 관찰한 것으로, 여기서 알루미늄이 많은 수지상정 조직보다는 아연이 많은 수지상정간 조직에서 부식이 먼저 발생됨을 알 수 있다. 여기서 알루미늄이 많은 수지상정조직보다는 아연이 많은 수지상정간 조직에 수분이 고여 그곳에서 우선 부식이 발생된 것으로 판단된다. 시편이 용탕을 나와 급속 냉각되면서 α 상과 β 상으로 상 분리가 생기므로 고온에서 저온으로 냉각되면서 Zn의 농도가 높은 곳이 가장 빠르게 응고되면서 수축공이 생기게 된다. 이 수축



a) SEM micrograph of corrosion on the surface



b) SEM micrograph of corrosion between droplets



c) SEM micrograph of interdendritic corrosion on the surface



d) SEM micrograph of corrosion surface after 400Hrs

Fig. 6 corrosion morphology on the surface of coating layer by SEM

공 속에 각종의 부식을 일으키는 물질이나 수분 등이 침투되어 부식이 조기에 발생됨을 알 수 있다. 초기 부식은 c)와 같은 형태를 나타내지만, 400시간이 경과된 부식상태는 d)와 같이 수적사이의 표층부도 부식이 진행되었다. 이와 같이 수적에 의해 발생된 부식은 Fig. 7과 같은 부식모델을 이용하여 설명할 수 있다. 금속의 표면에 수분이 있으면 미세한 국부전지가 형성되고 전지가 형성되면 전류가 흐르게 되어 금속과 수분의 반응으로 부식전류를 형성하게 된다.

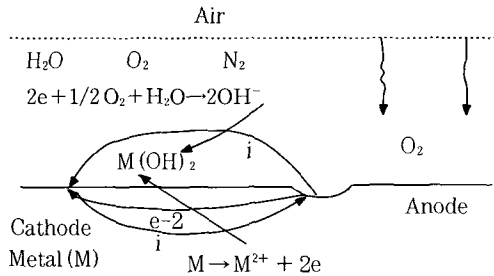


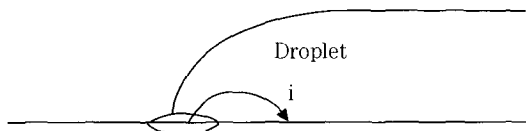
Fig. 7 The model of local cell by the droplet

금속은 $M^+ + 2e$ 로 되고 수분은 전기분해로 인하여 수산화기(OH⁻)를 낸다. 이것이 금속과 화학반응을 일으켜 부식물인 M(OH)₂로 된다. 이것을 수식으로 표시하면 다음과 같다.



식 (1) + 식 (2)는 M(OH)₂로 된다.

부식물이 발생하는 부분을 좀더 근접시켜 보면 Fig. 8과 같이 수적의 가장자리는 전위가 높고 활성화되므로 수적의 가장자리를 따라 부식은 계속 발생



Corrosion products of droplet edge

Fig. 8 The model of oxygen cell

되고, 시간경과에 따라서 발생된 부식 생성물은 점점 커지게 된다. 수적이 발생되면 어느 기간까지는 국부전지에 의해 부식이 발생하지만, 수적에 포함된 용존산소량이 부족하게 되면 산소 농담전지를 형성하여 부식은 계속 진행하게 된다.

Fig. 9는 1000시간이 경과한 부식 시편을 조사한 것으로 수지상정 조직은 그대로 남아 있는 반면에 수지상정간 조직의 면적은 상당량이 사라진 것을 볼 수 있고, 부식물은 체적팽창으로 인하여 위로 상당히 부풀어올라 있음을 알 수 있다.

Al과 Zn의 지속적인 부식 진행을 연구하기 위해 2000시간이 지난후의 표면층 부식을 관찰한 Fig. 10에서는 부식 생성물 속에는 이미 수지상정 조직속의 Al만 보이고 표층부의 스펅겔은 서서히 형태가 불분명하게 보이기 시작하였다.

본 연구에서 관찰한 시편의 외관은 100시간 정도까지는 표층부 Al의 성분으로 인하여 밝게 보였지만, 100시간이 지나면서 서서히 검게 변하기 시작하였으며 500시간 경과되어서는 전체가 검은 색으로 변하였다. 여기서 부식물은 수지상정간 조직위에 발생되어 부식물이 적재되고, 부식이 진행되면서 이 부식물은 수지상정간 조직 속의 Zn-rich 층에 수분이나 산소의 공급을 방해하면서 안정된 상태로 유지된다. 이후 시간의 경과에 따라 수지상정 조직에서 오히려 부식이 발생되고, 이 부식물은 Al의 화합물이 되어 Inter수지상정에 생긴 부식물보다 더욱 안

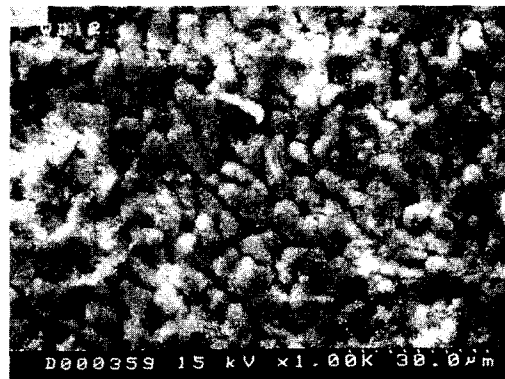
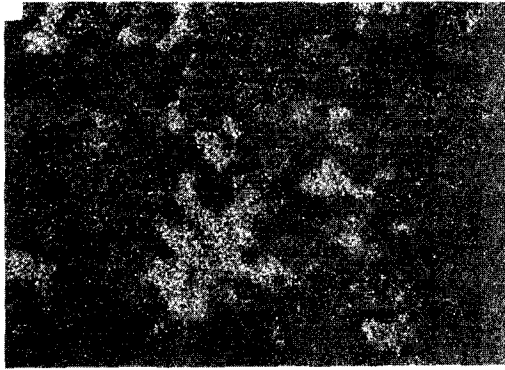


Fig. 9 SEM micrograph of corrosion after 1000 Hrs



a) Micrograph of surface corrosion



b) EDX mapping image of Al

Fig. 10 SEM micrograph of surface corrosion a) and EDX mapping image of Al b) after 2000 Hrs

정화가 되면서 먼저 생성된 수지상정간 조직속의 부식물이 외부의 물리적 힘이나 부식물이 이루는 층에 의해 분리가 되어 떨어져 나오는 것으로 생각할 수 있다. 이와 같이 많은 시간이 소요되는 부식이 반복되므로 전체적으로 보면 다른 용융아연도금강판보다 내식성이 훨씬 우수하게 된다. 이것을 도식화하면 Fig. 11과 같다.

4. 결 론

도금강판 중 최근에 개발되어 범용적으로 사용되며, 내식성이 뛰어난 갈바륨 강판이 폐쇄 분위기 속에서 수분에 의한 부식을 발생시켜 흑변현상이 갈바

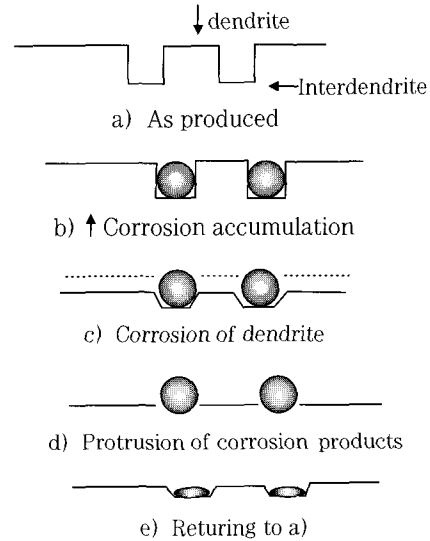


Fig. 11 The model of corrosion process on the surface

륨강판의 부식에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 갈바륨 도금층의 수분에 의한 부식은 수적의 가장자리에서 부풀어오르는 형태로 발생되어 내부로 전파된다.
- 2) 수적에 의해 도금층에 발생하는 부식은 수지상정보다는 수지상정간 조직에서 가장 먼저 발생된다.
- 3) 냉각과정에서 Zn의 농도가 높은 곳에 발생된 수축공에 수분이 침투되어 부식이 조기에 발생된다.
- 4) 수적이 발생되면 어느 기간까지는 국부전지에 의해 부식이 발생하지만, 수적에 포함된 용존산소량이 부족하게 되면 산소 농담전지를 형성하여 부식은 계속 진행하게 된다.

참고문헌

1. J. B. Horton, "Corrosion Control by Coatings", Science Press, pp. 50-59, 1979.
2. 田野和廣, 岡 嬢二, 蒲田 A, 大部 操 : 金屬表面處理技術, 33, p. 516, 1982.

3. ILZIRO, "International Lead and Zinc Research Organization", 鉛と亞鉛, Vol. 106, pp.1-8, 1982.
4. 아연 도금강판의 흑변현상의 검토 - CAMP - ISTJ Vol. 3, p. 1562, 1990.
5. 防錆技術協會, "防錆管理", Vol. 36. No 9, 25. pp. 11-22, 1992.
6. S.Koizumi, S.Shima and Y. Matsushima, "A Development of Black Chromate -Oxide Finishes by Baking Process for Galvanized Steel", GALVATECH'89, ISIJ, pp. 246-253, 1989.
7. A. M. Kalson Jr, "Coated Steel Sheets in North America An Automotive Perspective" GALVATECH '89, ISIJ, pp. 271-275, 1989.
8. J. M. Maigne, P. Driller and J. M. Part, "Optimized Galvannealed Coating Microstructure for Automotive Application", Galvatec '95 Conference Proceedings, pp. 589-598, 1995.