한국표면공학회지
Journal of the Korean Institute of Surface Engineering
Vol. 34, No. 3, Jun. 2001
<연구논문>

합금화 용융아연 도금강판의 강성분, 소둔 및 합금화 열처리가 소부경화성에 미치는 영향

이호종·김종상*

순천대학교 공과대학 재료금속공학과
*포항제철 기술연구소

Effects of Steel Chemistry, Annealing and Galvannealing Conditions on Bake Hardenability of Hot-Dip Galvannealed Sheet Steels

H. J. Lee and J. S. Kim

Dept. of Materials Science and Metallurgical Eng., Sunchon National University
*Technical Research Labs., POSCO

Abstract

In an effort to improve the dent resistance of exterior body panels at a reduced steel thickness, the bake hardenable steels added Ti or Nb with tensile strength of 35Kgf/㎟ were investigated. The bake hardenability increased with the annealing temperature and solute carbon content. Bake hardening of 3 to 5Kgf/㎟ was obtained in steels with a controlled solute carbon concentration range from 6 to 10ppm. The galvannealing temperature and time had little influence on the bake hardenability. The Fe-Zn alloying reaction of 35Kgf/㎟ BH steel was remarkably retarded due to a 0.07%P addition. The optimum galvannealing temperatures of 35Kgf/㎟ BH steel were ranged from 520 to 560 ℃ in view of the Fe content and powdering resistance. The cross-section and planar views of the galvannealed coatings to characterize morphology development were discussed.

1. 서 론

최근 자동차의 연비와 배기가스에 대한 규제가 강화되면서 자동차 경량화를 위한 기술개발이 한층 가속화되고 있다. 자동차 경량화를 위한 기술은 차체의 소형화, 설계변경 및 경량재료의 사용 등으로 구분될 수 있다[1]. 경량재료의 경우 각 국의 자동차업체는 기존 강판의 고강도화를 통한 경량화와 알루미늄 또는 마그네슘 합금 등의 비철재료 및 플라스틱 등의 경량재료 채용을 적극 추진하고 있다. 그러나 알루미늄은 성형성, 용접성 및 도장성 등의 특성이 강판에 비해 떨어지고, 플라스틱은 재활용성 이나 도장성 등에서 많은 문제점을 가지고 있기 때문에 양산차종에 급격한 적용은 어려울 것으로 예상된다.

차체의 두께를 감소시키기 위해서는 고강도화가 필요하나, 통상의 P, Si, Mn등의 합금원소를 첨가하여 고강도 강을 제조하는 방법으로는 인장강도 뿐만 아니라 항복강도도 증가하기 때문에 프레스 가공 후에 표면변형 (deflection)이 발생하는 문제점이 있다. 또한 P, Si는 용융도금시 합금화를 상당히 지연시키며[2-3], 특히 Si는 도금밀착성을 열화시키는 문제점이 있다[4]. 이러한 문제점을 해결하기 위해 최근 주목을 받고 있는 것으로 소부경화형 고강도 도금강판이 있다. 소부경화성 (BH, bake hardenability)이란 차체 제조공정에서 강판을 원하는 형상으로 성형한 후, 도장처리를 하고 이의 건조를 위해 약 170℃에서 20분 정도 소부처리 (baking treatment)를 하게 되는데, 이 과정에서 강판이 경화되는 성질을 의미한다[5].

소부경화는 강에 고용된 침입형 원소인 C, N이 변형과정에서 생성된 전위를 고착하여 발생되는 변형시효(strain aging) 현상이므로, 강의 고용 C, N양이 증가할수록 소부경화량이 증가한다. 그러나 고용량이 과다하면 상온시효가 수반되어 가공 중에 stretcher strain을 발생시키는 문제가 있으므로, 상기 두 가지 성질의 공존영역을 피할 수 있는 적정 고용 C, N양의 제어가 매우 중요하다. 따라서 소부경화 극저탄소 강에서는 소둔 열처리 과정동안 NbC 또는 TiC를 분해하여 탄소를 재고용하는 것이 필요하다. 이때 실질적인 고용탄소량 (solute carbon)은 강의 화학조성 및 제조공정에 크게 의존하므로 엄격하게 제어되어야 한다. 이러한 엄격한 제조조건에도 불구하고 소부경화형 강판은 연질의 상태에서 원하는 모양으로 성형이 되고 성형 후에 강도가 증가되어 내덴트성 (dent resistance)이 우수하기 때문에, 강도가 증가함에 따라 성형성이 악화되는 종래의 고강도 냉연강판에 비해 이상적인 강화방법으로 기대를 받고 있다.

최근 합금화 용융아연 도금강판 (GA)은 용접성, 도장성, 프레스 가공성 및 내식성이 일반 용융아연 도금강판보다 우수하여 자동차용도로 수요가 확대되고 강종도 다양화 및 고급화되고 있다. 특히 자동차의 경량화, 고내식성 및 가공성이 요구되고 있어 소부경화형 고강도 GA강판의 수요가 일본, 미국 및 유럽 등에서 증가하고 있다.

그러나 소부경화 냉연강판의 소부경화성을 개선하기 위한 연구는 많이 수행되어 왔으나[6, 7], 소부경화강의 합금화 특성에 대한 연구는 미흡한 상태에 있다. 특히 용융아연 도금공정에서 강성분, 연속소둔 및 합금화 열처리에 따른 소부경화 특성에 대해 체계적인 연구가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 인장강도 35Kgf/㎟를 갖는 소부경화 GA강판을 대상으로 강성분, 소둔온도 및 합금화 조건에 따른 소부경화성을 평가하고, 강종별 합금화조건에 따른 합금화 거동 및 파우더링 특성을 평가한 후 합금상 조직을 주사전자 현미경 (SEM))으로 관찰하여 최적 제조조건을 조사하였다.

2. 실험방법

2. 1. 시편준비

소둔열처리 및 합금화 용융도금에 사용된 소재의 제조방법은 30Kg 용량의 진공유도 용해로에서 40mm(두께)×170mm(폭)×230mm(길이)의 사각 ingot로 제조한 후, 표면의 pin hole 등을 제거하기 위하여 두께를 35mm로 연삭한 다음 실험용 압연기에서 균질화를 위한 재가열후 5 pass 열간압연을 행하여 3.2mm두께의 열연판을 얻었다. 재가열 조건은 1250℃에서 1시간 처리하였으며 마무리압연은 Ar_3온도인 900℃이상으로 하였고 압연이 끝난 소재는 700℃에서 1시간 유지한 후 로냉하여 권취하였다. 열간압연된 시편은 염산으로 산세하여 표면의 산화스케일을 제거한 다음 냉간압연하여 0.8mm 두께의 냉연판을 제조하였다. 소부경화강의 고용탄소량을 제어하기 위해 Ti 또는 Nb단독 첨가강을 사용하였으며, Ti첨가강의 경우 총탄소량을 0.0018~0.0039wt%까지 변화시켰고, Nb첨가강은 Nb/C 비를 0.69~1.02로 변화시켰다. 이때 인장강도 확보를

위해 모든 강종에 P를 0.07% 첨가하여 제조하였으며, 강의 화학성분은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Chemical composition of specimens used in this study (wt%)

강종	C	Mn	P	S	Ti	Nb	N	비고
T1	0.0018	0.271	0.072	0.0077	0.012	–	0.003	
T2	0.0027	0.268	0.070	0.0083	0.012	–	0.002	
T3	0.0034	0.262	0.071	0.0081	0.013	–	0.002	
T4	0.0039	0.264	0.075	0.0095	0.015	–	0.002	
N1	0.0022	0.258	0.070	0.0078	–	0.016	0.002	Nb/C=0.94
N2	0.0029	0.267	0.070	0.0077	–	0.023	0.002	Nb/C=1.02
N3	0.0023	0.266	0.071	0.0076	–	0.018	0.002	Nb/C=1.01
N4	0.0032	0.266	0.072	0.0076	–	0.017	0.002	Nb/C=0.69
EDDQ	0.0041	0.077	0.009	0.0097	0.032	0.012	0.002	비교강

2. 2. 연속소둔 열처리실험

강성분에 따른 연속소둔 열처리실험은 적외선 반사가열식 분위기로 (Image Gold Furnace, ULVAC, model CCT-Y8)에서 질소분위기 하에서 행하였다. 연속소둔열처리는 연속 용융도금 공정(CGL : continuous galvanizing line)의 열처리 cycle을 감안하여 소둔시간은 96s로 고정하고, 소둔온도를 770~930℃ 로 변화시켰다. 이때 가열속도는 15℃/s, 균열대에서의 소둔시간은 96s, 도금후 냉각속도는 21℃/s로 180℃ 까지 공냉한 후 수냉처리하였다.

2. 3. 용융도금 및 합금화 열처리실험

냉간압연된 소재를 100mm×200mm의 크기로 절단한 후, 전처리로 아세톤과 에틸알코올로 강표면을 탈지하여 표면을 청정화시켰다. 연속소둔 열처리 후 용융도금 및 합금화 열처리는 일본 Rhesca사에서 제작된 수직형 용융도금 simulator에서 연속적으로 실시하였으며, 이때 도금조건은 Table 2와 같다. 합금화처리 변수로서 합금화 처리온도는 480~580℃로, 합금화 처리시간은 5~30s로 변화시켰으며, 합금화처리 후 냉각속도는 20℃/s로 하였다. 소둔열처리 조건에 따른 소지철의 미세조직은 투과전자현미경 (TEM : transmission electron microscopy)으로 관찰하였다

Table. 2. Variables of hot-dip galvannealing experiments

시 험 변 수	시 험 조 건
대상강종	Ti-P BH, Nb-P BH, EDDQ
환원로 수소농도(%)	15
환원로 강판온도(℃)	770~930
도금욕 온도(℃)	460
도금 침적시간(sec)	3
도금욕 성분(wt%)	Al:0.14, Fe:0.02, Zn:balance

2. 4. 소부경화성 평가

소부경화성은 GA열처리 후 1%의 조질압연 (SPM : skin pass mill)을 실시한 시편에 대해서, JIS 5호 표준시편 (표점거리 50mm)으로 가공한 후 2%의 prestrain에서 측정된 항복강도 (flow stress)와 2%의 prestrain후 170℃에서 20분간 소부처리하고 다시 인장하여 얻은 하부항복강도와의 차이로 측정하였다.

2. 5. 합금층 특성평가

합금층내의 Fe함량은 염산과 물을 1 : 3으로 혼합한 후 부식억제제로 hexamine을 1~2 방울 첨가한 용액으로 합금층을 용해하여 ICP로 분석하였다. GA 도금층의 파우더링 평가는 일반적으로 행해지고 있는 60° 굽힘시험 후 비닐테이프를 부착하여 도금층이 떨어지는 정도를 5단계로 상대 평가하였다. 파우더링 등급 1은 도금층이 전혀 탈락되지 않은 것을 말하며, 2등급까지를 양호한 수준으로 판정하고 있다. 강종과 합금화 열처리조건에 따른 도금 시편의 표면 및 단면조직은 주사전자현미경으로 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. Ti-P첨가강의 소부경화 특성

3.1.1. 소부경화성에 미치는 고용탄소의 영향

Fig. 1은 Table 1에 나타낸 Ti-P첨가 소부경화강을 대상으로 소둔 (830℃×96s) 및 합금화 처리 (520℃×15s)후 총 탄소함량에 따른 BH량을 평가

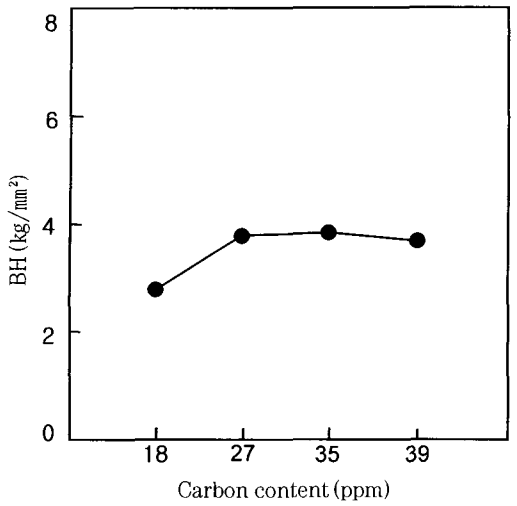

Fig. 1. Effect of total carbon content on bake hardening of Ti-P BH steel (Annealing 830℃ × 96s, GA 520℃ × 15s)

한 것으로 BH량은 탄소함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내며, 3Kgf/㎟ 이상의 BH량을 확보하려면 총 탄소량은 약 25ppm이상으로 첨가되어야 함을 알 수 있다. 통상적으로 극저탄소강에 Ti, Nb등의 탄질화물 형성원소를 첨가한 IF강은 강중 고용 C 및 N등이 석출물의 형태로 석출되어 이와 같은 현상이 발생하지 않으므로, 소부경화강의 개발시에는 변형시효의 진행이 상온에서 문제가 되지 않을 정도로 고용원소를 제어하고, 가공 후 소부처리 동안에 시효를 촉진시키는 것에 의해 항복강도를 증가시키는 기술이 필요하다.

환언하면 소부경화는 강에 고용된 침입형 원소인 C, N이 변형과정에서 생성된 전위를 고착하여 발생되는 변형시효의 일종이므로, 강에 존재하는 고용원소양이 증가할수록 BH량도 증가한다. 그러나 고용량이 과다하게 많으면 상온시효가 발생하여 가공 중에 stretcher strain을 유발시키는 문제점이 있으므로 상기 두 가지 성질의 적정화를 이룰 수 있는 적정 고용원소의 제어가 매우 중요하다. 일반적으로 모든 소부경화강은 3~5Kgf/㎟ 정도의 BH량을 목표로 하고 있다. 그러므로 고용원소량에 따른 소부경화성과 상온시효성의 관계로부터 총 탄소함량은 25~35ppm로 관리하는 것이 필요한 것으로 나타났다.

3.1.2. 소부경화성에 미치는 소둔온도의 영향

Fig. 2는 T1 및 T2강의 소둔온도에 따른 BH량을 측정한 것으로 BH량은 소둔온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 T1강은 T2강에 비해 고용탄소량이 작아 소둔온도를 증가시켜도 소부경화성이 3Kg/㎟이하로 나타났다. 이때 내부마찰시험결과에 의하면, 고용탄소량이 800℃에서 6ppm, 860℃에서 10ppm정도로 나타났다. 따라서 T2강에서 3Kg/㎟이상의 소부경화성을 나타내려면 필요한 고용탄소량이 6~10ppm임을 알 수 있다.

TiN과 TiS는 고온에서 형성된다고 가정할 때, 탄화물형성에 필요한 유효 Ti* = total Ti - (48/14)N - (48/32)S로 계산된다. 따라서 본 연구에서 사용된 진공용해 Ti-P첨가 극저탄소 Al-Killed강은 T1~T4 4종류로서 모두 total Ti량이 (48/14)N보다 크고 (48/14)N + (48/32)S보다 적은 강에 해당된다. 통상적인 Ti단독 첨가 극저탄소강의 S함량인 0.010

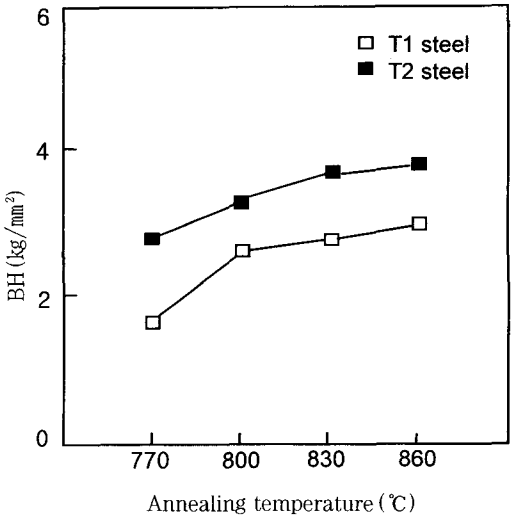

Fig. 2. Effect of annealing temperature on bake hardening for Ti-P BH steels (GA 520℃ × 15s)

~0.015%, Mn이 0.10~0.15%인 경우, 열연상태에서 형성되는 Ti화합물은 $Ti_4C_2S_2$로 알려져 있다. 그러나 S함량을 낮추거나 Mn함량을 증가시키면 Ti화합물은 주로 TiC로 존재한다. 또한 $Ti_4C_2S_2$의 고용온도는 TiC의 고용온도보다 높기 때문에 통상적인 소둔온도인 700~900℃ 범위에서는 용해되지 않아 고용탄소가 없으나, TiC는 고온에서 용해된다. 따라서 열간압연시 slab 재가열 온도를 높게 하여 $Ti_4C_2S_2$의 석출을 억제하는 것이 필요하다.

Fig. 3(a)~(d)는 830℃에서 소둔한 T2강판의 여러 가지 형태의 석출물을 투과전자현미경으로 관찰한 사진을 나타내었다. T2강의 경우 석출물은 주로 소량의 TiN과 MnS 단독 석출물과 0.01~0.1㎛의 다양한 크기의 TiN을 핵으로 석출한 MnS의 복합 석출물이 대부분이었으며 TiS 석출물은 관찰되지 않았다. 이는 S와 결합 가능한 Ti첨가량이 0.012wt%임에 비해 Mn의 첨가량은 0.268wt%로서 많아 상대적으로 MnS의 석출이 용이하였을 것으로 판단된다.

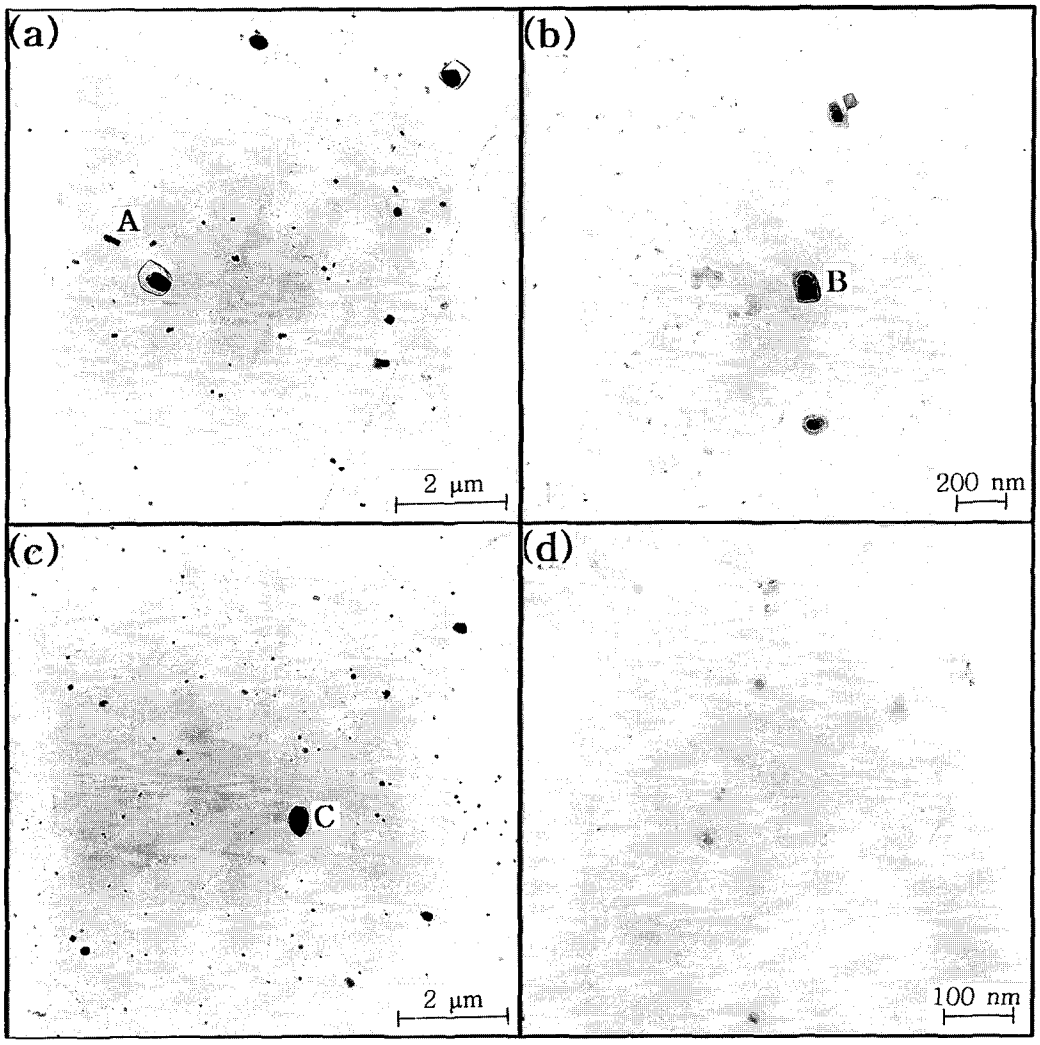

Fig. 3. Transmission electron micrographs of Ti-P BH steels (T2 steel, Annealing 830℃×96s, GA 520℃×15s) (a) A:TiN, (b) B:MnS+TiN, (c) C: MnS, (d) TiC

또한 Ti는 미량의 탄소를 TiC로 석출시킨 것으로 나타났다.

상기의 결과로부터 Ti-P첨가 극저탄소 강에서 적정 소부경화성을 확보하기 위해서는 다음과 같은 요소들이 고려되어야 할 것으로 판단된다. 첫째, 강에 첨가된 Ti는 여러 가지 형태의 석출물을 형성하기 때문에 적정 BH를 확보하기 위해 필요한 고용탄소를 제어하는 것이 매우 어렵다. 따라서 Ti첨가 극저탄소강의 경우 BH강을 제조하기 위해서는 Ti를 C에 대한 당량 이하로 첨가하는 것은 물론 Ti량의 범위가 $(48/14) \leq Ti \leq (48/14)N + (48/32)S$로 되게 제어하는 것이 매우 중요하다. 만약 Ti량을 $Ti \geq (48/14)N + (48/32)S$로 첨가할 경우 이는 일부의 탄소가 Ti와 결합하는 것을 의미하므로 Ti, N, S함량을 엄격하게 제어하지 않으면 강중 고용탄소량이 변화하기 때문에 일정한 BH량을 확보하기가 어렵다. 그러나 만일 Ti량을 $Ti \geq (48/14)N + (48/32)S$로 첨가할 경우에도 S함량을 0.003wt%이하로 제어함으로써 Ti탄화물의 핵생성 site로 작용하는 Ti계 황화물의 석출을 억제시킴으로써 적정 BH량의 확보가 가능하다. 둘째, 상기와 같이 Ti량을 엄격히 제어하거나 S의 함량을 극저화 시킴으로써 적정 BH량을 확보하고자 하여도 첨가되는 강중의 총 탄소함량이 25ppm이하의 낮은 경우에서는 소부경화성에 기여하지 않는 형태로 존재하는 고용탄소 및 약간의 세멘타이트 석출에 의해 강중의 탄소를 소비함으로써 얻을 수 있는 BH량이 한계가 있는 것으로 판단된다. 따라서 적정 량의 BH와 내시효성을 고려할 때 총 탄소량을 25~35ppm으로 제어하는 것이 필요하다. 이는 총 탄소량이 35ppm이상으로 존재하면 소부경화성은 향상되나, 조질 압연 후 상온시효에 의해 stretcher strain을 형성시키기 때문이다.

3. 2. Nb-P첨가강의 소부경화 특성

3.2.1. 소부경화성에 미치는 Nb/C의 영향

고온소둔 및 급속냉각에 의해 제조되는 Nb첨가 소부경화강은 성형성 및 소부경화성이 우수하여 최근 일본 KSC등에서 개발되어 생산되고 있다[6]. Nb첨가강의 소부경화는 {111}집합조직을 갖도록 압연한 후, 고온소둔에 의해 NbC의 재용해에 의해 나타나므로 고용탄소량은 Nb/C를 변화시키거나 소둔온도를 변화시켜 조절할 수 있다.

Fig. 4는 Nb/C함량이 상이한 N1~N4강에 대해 930℃에서 96초간 소둔후 합금화 처리시 소부경화량을 측정한 것으로 Nb/C가 1.02이며 C함량이 29ppm으로 높은 N2강의 소부경화성이 가장 우수하게 나타났다. 또한 4강종 모두 소부경화량이 3Kg/㎟이상으로 우수하게 나타났다. 이는 첨가된 탄소량이 20ppm을 넘기 때문으로 추정된다. 따라서 Nb-P첨가 BH강의 적정 탄소함량은 최소한 20ppm이상으로 첨가해야 만 원하는 수준의 소부경화성을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

일반적으로 연속소둔 Al-killed강의 경우 질소는 열연공정에서 고온권취에 의해 모두 Al과 결합하여 AlN으로 석출하기 때문에 강중에서 소부경화성에 미치는 고용원소는 모두 고용탄소의 영향으로 볼 수 있다. 따라서 Nb/C의 원자비가 약 1인 시험 강에서는 모든 탄소가 Nb와 결합한 상태로 존재하는 것을 의미하는 것으로 이를 확인하기 위해 930℃ 에서 소

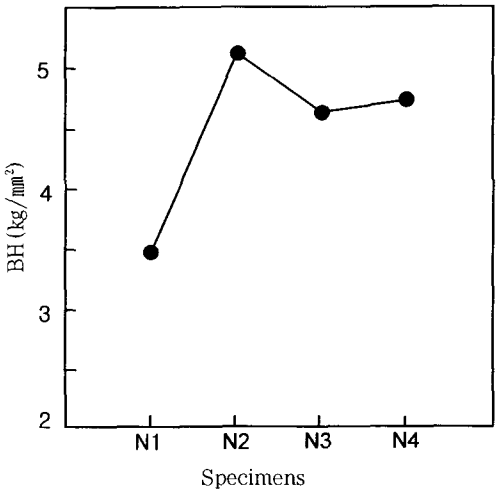

Fig. 4. BH value for various Nb-P BH steels (Annealing 930℃×96s, GA 560℃×15s)

둔한 강판 (N2)의 석출물을 투과전자 현미경으로 관찰하여 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 0.05㎛ 크기의 미세한 MnS에서부터 0.15㎛ 크기의 조대한 MnS에 이르기까지 MnS석출물의 분포가 다양하였으며, 0.01~0.05㎛/㎛ 크기의 NbC 단독석출물 및 NbC를 핵으로 한 MnS의 복합석출물이 다량 존재하고 있음을 볼 수 있다.

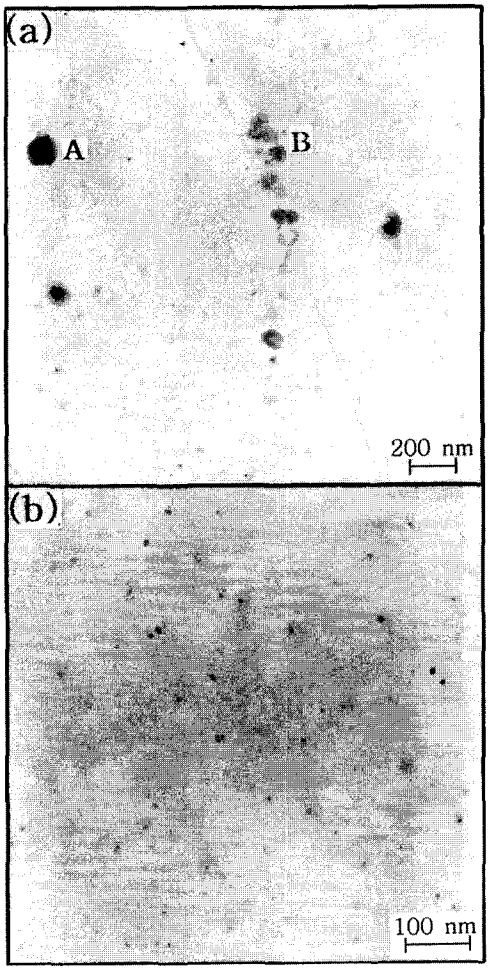

Fig. 5. Transmission electron micrographs of Nb-P BH steels (N2 steel, Annealing 930℃×96s, GA 560℃×15s) (a) A:MnS, B: MnS+NbC, (b) NbC

3.2.2. 소부경화성에 미치는 소둔온도의 영향

Fig. 6은 N2강의 소둔온도에 따른 BH량의 변화를

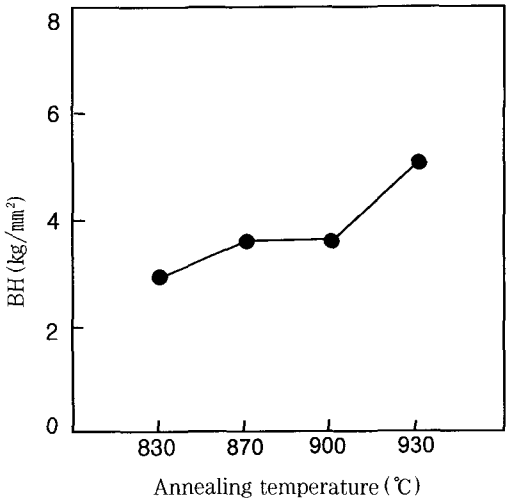

Fig. 6. Effect of annealing temperature on bake hardening for Nb-P BH steel (N2 steel, GA 560℃×15s)

조사하였다. Nb첨가강은 Ti첨가강에 비해 재결정온도가 높고 BH성을 나타내기 위한 NbC의 용해온도가 고온으로 알려져 있기 때문에 소둔온도를 930℃까지 높여 시험하였다. Nb/C의 원자비가 1.02인 N2강의 경우 소둔온도가 830℃에서는 BH량이 2.90Kg/㎟로 낮게 나타났다. 소둔온도를 870℃로 증가시킬 경우 BH량은 약 3.5Kg/㎟이며, 930℃로 증가시킬 경우 BH량은 약 5.0Kg/㎟까지 증가하여 소둔온도가 증가함에 따라 NbC의 용해가 점차 진행되고 있는 것을 알 수 있다. 한편 Nb/C의 원자비가 0.68이면서 C함량이 많은 N4강의 경우 열연단계에서 부터 미량의 고용원소가 존재함으로 인해 830℃에서도 소량의 소부경화가 나타났다.

이상의 결과로부터 Nb/C의 원자비가 약 1인 Nb-P첨가 극저탄소강의 경우 870℃ 근처의 고온소둔에 의해 NbC를 용해시킴으로써 우수한 BH량을 얻을 수 있으나, 원하는 수준의 BH량을 얻기 위해서는 탄소함량을 최소한 20ppm이상으로 첨가하여야 할 것으로 판단된다. 또한 Nb/C비가 1이하인 경우 열연단계에서부터 고용탄소가 존재함으로 인해 830℃의 소둔온도에서도 소부경화성이 얻어졌으며 이 경우

에도 적정수준의 소부경화성을 얻기 위해서는 약 20ppm이상의 탄소를 첨가하여야 한다. 그러나 시효성 및 성형성을 고려할 때 일반 극저탄소강과 같이 최대 탄소량을 30ppm이하로 제한하여야 할 것으로 판단된다. Nb첨가강의 경우 Ti첨가강에 비해 안정적으로 소부경화강을 생산할 수 있는 이점이 있으나, 최대 900℃에서 소둔 할 수 있는 소둔로 설비가 필요하다는 문제점이 있다.

3.3. 소부경화성에 미치는 합금화열처리의 영향

Fig. 7은 T2강을 사용하여 830℃에서 96초간 소둔하고, 용융도금한 시편에 대해 합금화온도에 따른 BH량을 측정한 것으로 BH량은 별 차이가 없는 것으로 나타났다.

또한 합금화온도를 520℃로 고정하고 합금화 처리시간을 5~30초간 변화시킨 Fig. 8의 결과에서도 BH량의 별 변화가 없었다. 이는 합금화온도 및 합금화시간이 증가함에 따라 TiC의 재용해에 의한 고용탄소의 증가 또는 고용탄소의 재석출이 별로 없기 때문으로 추정된다.

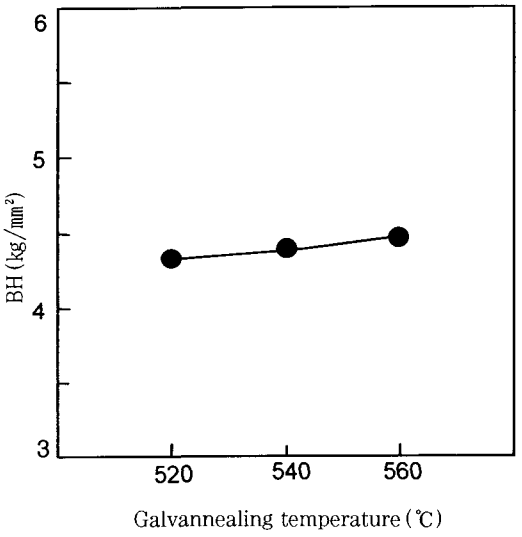

Fig. 7. Effect of galvannealing temperature on bake hardening for Ti-P BH steel (T2 steel, Annealing 830℃×96s)

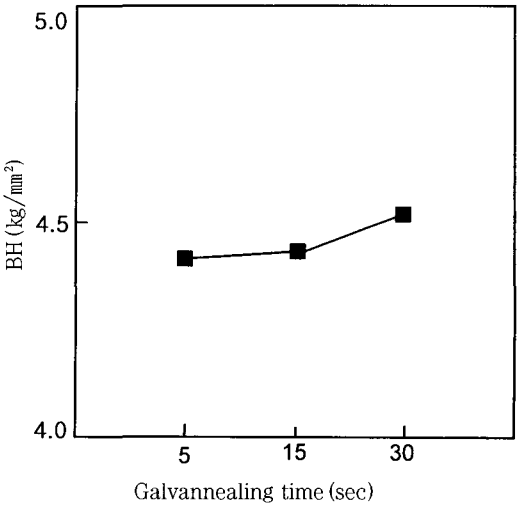

Fig. 8. Effect of galvannealing time on bake hardening for Ti-P BH steel (T2 steel, Annealing 830℃×96s, GA 520℃)

3. 4. 소부경화강의 합금화특성

GA재는 연속소둔에 의해 기계적 성질을 확보해야 하고 강종에 따른 합금화특성에 차이가 심하며, 실제 합금화처리시 도금욕 및 합금화 처리조건이 제한되는데 제조기술상의 어려움이 있다. GA재의 합금화반응성에 영향을 미치는 주요 인자로서는 강성분, 도금욕 성분, 도금부착량, 합금화온도 및 시간, 합금화처리 후 냉각속도 등이 있다. 특히 고강도 소부경화 GA강판의 경우 합금원소인 P, Ti, Nb등의 성분을 함유하고 있어 합금화처리조건이 일반 상용강과 상이하므로 이에 대한 검토가 필요하였다.

Fig. 9는 현재 CGL에서 생산하고 있는 초심가공용강 (EDDQ : extra deep drawing quality)과 비교하여 Ti-P BH강 및 Nb-P BH강을 사용할 때 합금화온도에 따른 도금층내 Fe함량을 나타내었다. 일반적으로 EDDQ강의 경우 480~500℃에서 약 15초간 합금화 처리하면 도금층내의 Fe함량이 7~9%인 관리범위 안에 들어온다. 반면 강중 Ti함량이 0.012%로 낮고 합금화반응을 억제하는 원소인 P를 0.07%함유한 Ti-P BH강의 경우, 520~540℃에서 약 15초간 합금화처리를 요하며, Nb-P BH강에서는 560

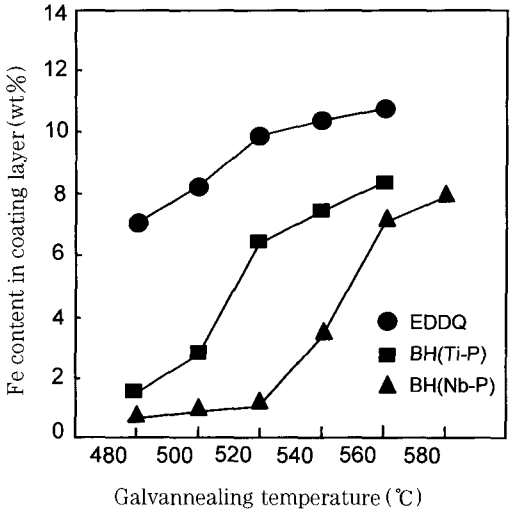

Fig. 9. Effect of alloying elements on Fe content in coating layer as a function of galvannealing temperature for 15s

~580℃ 에서 합금화처리를 해야 함을 알 수 있다.

강종별 합금화반응의 차이는 합금화온도를 각각 480℃, 520℃에서 15초간 합금화처리 후 상기 3강종의 합금층 표면 및 단면을 SEM관찰한 Fig. 10~Fig. 11의 사진에서 뚜렷이 볼 수 있다. EDDQ강의 경우 480℃에서 15초간 열처리시 표면까지 완전히 합금화가 되어 있고 주로 $\delta 1$상 및 ζ상으로 구성되어 있는 반면, 동일한 온도에서 Ti-P BH 및 Nb-P BH강의 표면층은 거의 합금화가 되지 않았으며 도금층 내부에 ζ상 결정이 성장하고 있는 것을 볼 수 있다. EDDQ 대비 소부경화강의 합금화가 느린 이유는 0.07%P첨가에 기인한다. 강중의 P가 합금화반응을 억제시키는 이유로서 소둔열처리 동안에 페라이트 결정입계에 P가 편석되어 Zn의 확산경로를 막고있기 때문으로 설명하고 있다[2]. 한편 Ti-P BH강은 도금층과 소지철 계면에 outburst조직이 관찰된 반면, Nb-P BH강은 나타나지 않았다. 따라서 동일 합금화 온도에서 Ti-P BH강은 Nb-P BH강 대비하여 Ti에 의한 outburst조직 형성으로 Fe-Zn합금화반응이 촉진되어 합금화 완료온도가 낮은 것으로 추정된다. 그 이유로서 강판표면의 Ti는 Nb와는 달리 도금

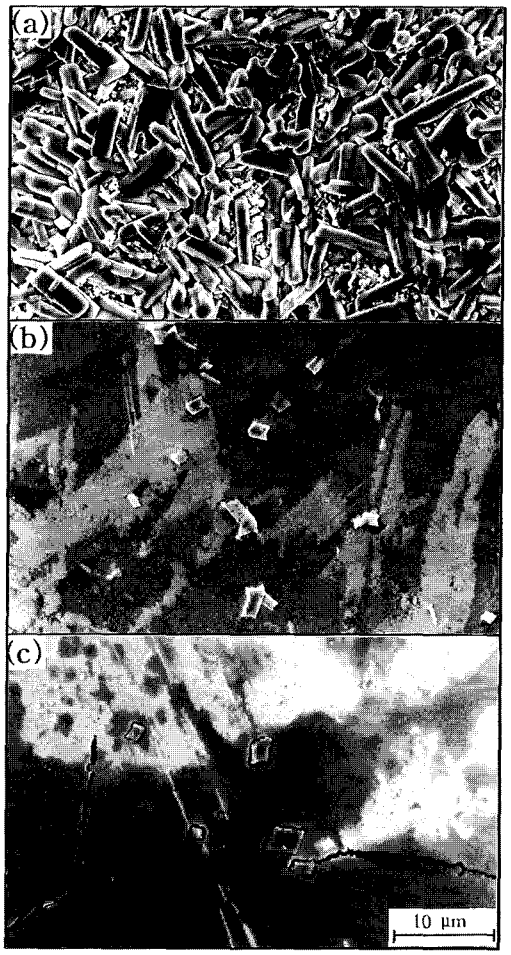

Fig. 10. Surface appearances of coating layer after galvannealing at 480℃ for 15s (a) EDDQ, (b) Ti-P BH, (c) Nb-P BH

욕내 일부 Al과 반응하여 TiAl을 형성하여 부분적으로 Fe_2Al_5 확산억제층 (inhibition layer)이 엷어지기 때문에 불균일 합금화 반응이 촉진된 것으로 생각된다. 따라서 이 결과를 종합하면 7~9%Fe함량을 얻기 위하여 Ti-P BH강의 경우 EDDQ강과 비교하여 40℃, Nb-P BH강에서는 약 80℃ 정도 높여서 합금화 처리하여야 함을 의미한다. 환언하면 Ti 첨가시 outburst반응을 촉진시켜 Fe-Zn합금화 반응이 촉진되나, Nb은 합금화반응에 별 영향이 없음을 의미한다.

Fig. 12는 60° 굽힘시험 후 tape를 접착시켜

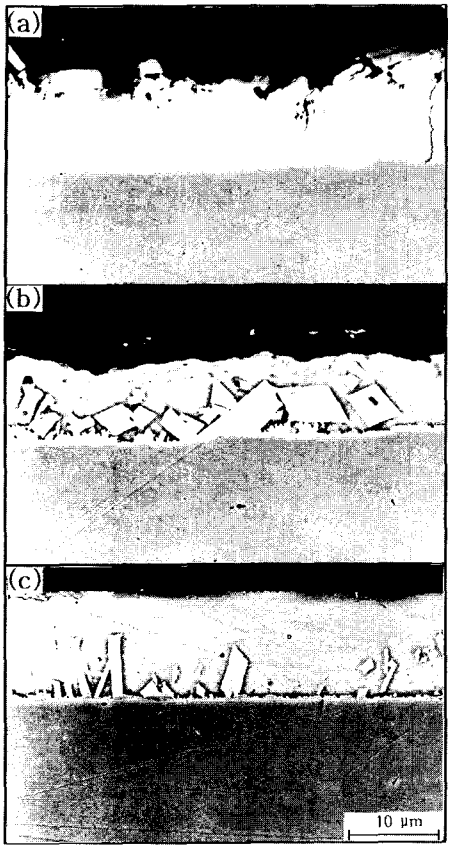

Fig. 11. Cross sections of coating layer after galvannealing at 480℃ for 15s (a) EDDQ, (b) Ti-P BH, (c) Nb-P BH

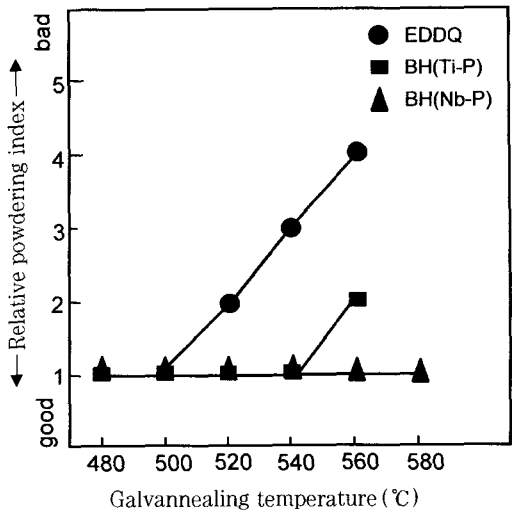

Fig. 12. Relative powdering index for different steels as a function of galvannealing temperature

powdering성을 5등급으로 상대 평가한 것으로, 도금층내 Fe함량 (Fig. 9)을 고려할 때 내파우더링성이 우수(2등급 이내)한 합금화열처리온도는 Ti-P BH강의 경우 520℃, Nb-P BH강의 경우 560℃ 로 나타났다.

4. 결론

소부경화형 합금화 용융아연 도금강판의 소부경화성 미치는 강성분, 소둔온도 및 합금화변수의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Ti-P첨가 극저탄소강에서 적정 BH량을 확보하기 위해서는 총 탄소함량 25~35ppm범위에서 Ti 첨가량을 $(48/14)N \leq Ti \leq (48/14)N + (48/32)S$ 가 되게 하여 고용탄소량이 6~10ppm이 되도록 제어할 필요가 있다.

2) Nb-P첨가 극저탄소강에서 Nb/C의 원자비가 약 1인 경우 탄소함량을 20~30ppm으로 제어하여 870℃이상에서 고온소둔을 실시하면 NbC석출물의 재용해에 의해 우수한 소부 경화성을 얻을 수 있다.

3) 소부경화성은 소둔온도가 증가함에 따라 증가하였으나, 합금화온도 및 합금화시간의 영향은 거의 없는 것으로 나타났다.

4) 강성분 중 Ti는 outburst반응에 의해 합금화를 촉진하는 반면, Nb는 합금화 반응에 별 영향이 없는 것으로 나타났다.

REFERENCES

1. F.E. Goodwin : Fifth Inter. Conf. on Zinc Coated Steel Sheet. EGGA, Birmingham, (1997) 1
2. M. Guttmann : Mat. Sci. Forum, 155 (1994) 527
3. M. Sakurai et al. : CAMP-ISIJ, 9 (1996) 513

4. C. Kato et al. : CAMP-ISIJ, 7 (1994) 1511
5. P. Elsen and H.P. Hougardy : Steel Research, 64 (1993) 431
6. M. Kuroshawa et al. : Int. J. of Materials and Product Technology, 4 (1989) 244
7. K. Lips et al. : Steel Research, 67 (1996) 357