



## 60 kgf/mm<sup>2</sup>급 자동차용 변태유기소성강화강 Zn-Ni 전기도금 특성 연구

김동환<sup>a</sup>, 김병일<sup>a</sup>, 전유택<sup>b\*</sup>, 정연수<sup>b</sup>

<sup>a</sup>순천대 재료금속공학과, <sup>b</sup>현대하이스코 기술연구소

### Characteristics of Zn-Ni Electrodeposition of 60 kgf/mm<sup>2</sup> Grade Transformation Induced Plastic Steel Sheets for Automotive Body

D. H. Kim<sup>a</sup>, B. I. Kim<sup>a</sup>, Y. T. Jeon<sup>b\*</sup>, Y. S. Jeong<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Materials and Metallurgical Engineering,  
 Suncheon National University, Suncheon-si 540-742, Korea

<sup>b</sup>Technical Research and Laboratories, HYUNDAI HYSCO, Suncheon-si 540-850, Korea

(Received 8 October 2004 ; accepted 23 October 2004)

#### Abstract

High strength steels such as transformation induced plastic steel, dual phase and solid solution Hardening have been developed and continuously improved due to the intensified needs in the automotive industry. But silicon and manganese in transformation induced plastic steels were known to exhibit harmful effects on galvannealing reaction by oxide film formed during heat treatment. Therefore, in this work, the applicability of Zn-Ni electrodeposition instead of hot dip galvanized coating to transformation induced plastic steels was evaluated and optimum electroplating condition was investigated. Based on these investigations optimized electroplating conditions were proposed and Zn-Ni electrogalvanized steel sheet was produced by EGL (electrogalvanized line). Its performance properties for automotive steel was evaluated.

*Keywords : High strength, Zinc, Electrodeposition, Nickel, Si, Mn, Enrichment*

## 1. 서 론

최근 자동차업계의 최대 현안은 CO<sub>2</sub> 배출량 저감으로 대표되는 환경규제에 대한 대응으로, 총 CO<sub>2</sub> 배출량의 20%를 점하고 운송부문에서의 배출량 중 50%가 자동차로부터의 배출로 추정되고 있다. 따라서 CO<sub>2</sub> 배출량 절감을 위해서는 자동차 엔진 성능의 향상과 함께 차체 경량화가 필요하다. 그러나 충돌 안정 성능을 높이기 위해 차체구조나 부품 추가에 의해 오히려 중량이 증가하는 문제를 해결하기 위하여 차체 경량화 달성을 위한 고강도, 경량 소재 개발이 필요하다<sup>1-3)</sup>. 이러한 배경을 바탕으로 1998~2002년에 ULSAB-VAC(Ultra-Light Steel Auto Body-Advanced Vehicle Concept) 프로젝트가 추진

되었고 고장력강의 적극적 활용과 그 적용비율이 대폭 증가하고 있다. 성형성과 강도를 구비한 2상 조직(Dual Phase : DP강)강과 변태유기소성강화강(이하 변태강화강) 등이 대표적인 예로 특히 인장강도 590 MPa급 이상의 고강도 2상 조직강 및 소성유기변태강화강의 사용비율이 차체 중량비의 80% 이상을 차지하고 있다.

고강도 DP강은 석출강화강 대비 연성 및 장출가공성이 우수하고 충돌흡수능이 크지만 성형성의 지표가 되는 균일연신율이 떨어진다는 단점이 있다. 이에 비해 변태강화강은 2상 영역에서 어닐링 후, 급랭, 오스템퍼링 처리로 형성되는 다상조직(페라이트 + 베이나이트 + 잔류오스테나이트) 내에 존재하는 잔류오스테나이트가 소성변형 중 마르텐사이트로 변태하는 현상(소성유기변태)을 이용하기 때문에 균일변형에 따른 연성 향상과 함께 강도 증가

\*Corresponding author. E-mail : ytjeon@hysco.com

가 동반된다. 따라서 자동차용 강재로서 구비해야 할 고강도, 고성형성을 동시에 만족시킬 수 있다는 장점이 있어 국내에서도 90년대 후반부터 활발히 연구가 진행되고 있으며 많은 주목을 받고 있다<sup>4,5)</sup>.

또한 최근 자동차 방청 보장 년한이 증가함에 따라 냉연강판 자체보다 표면처리강판 형태로 사용되며 표면처리강판의 사용량이 급격히 증가하고 있는 추세이다. 특히 합금화용융아연도금강판(GA)은 용접성, 자동차 전처리성, 도장내식성이 우수하고 제조비용이 저렴하기 때문에 자동차용 표면처리강판으로 그 수요가 급격히 확대되고 있다. 따라서 고장력 냉연강판의 GA 표면처리 제조특성은 자동차용 강판으로 적용하는데 있어 매우 중요하다. 그러나 변태강화강은 고용강화 및 상 제어를 위해 첨가된 Si과 Mn 등이 어닐링 열처리 공정에서 표면에 산화물 형태로 농축되어 용융아연의 젖음성(wettability)을 저하시켜 용융아연도금강판 제조를 어렵게 하는 것으로 알려져 있다<sup>6,7)</sup>. 이러한 단점을 보완하기 위하여 전처리로서 산세를 하거나 소재에 포함된 Si, Mn 첨가량을 줄이고 Ti, Nb의 함유량을 늘여 동일한 물성이 나오도록 하는 연구들이 수행되고 있으나 설비개조에 따른 비용 증가 및 물성 확보에 많은 어려움이 수반되고 있다.

따라서 본 연구에서는 소재의 화학조성 및 전처리 공정에 크게 영향을 받는 용융아연도금 대신 구멍부식 저항성이 우수하다고 알려져 있는 아연-니켈 전기합금도금을 이용하여 변태강화강의 표면처리를 행하여 자동차용 강판으로 사용하기 위한 적용 가능성을 검토하고자 하였다. 먼저 변태강화강의 열처리 특성에 따른 표면분석을 행하여 첨가원소들에 대한 표면농축특성을 고찰하고자 하였다. 그리고 전기도금조건을 변화시켜 그에 따른 도금층의 특성 변화를 살펴보고 자동차 인산염 처리와 전착도장 후 그에 따른 물성의 변화를 알아보하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편제작 및 표면분석

본 연구에 사용된 변태강화강과 비교용 소재인 자동차용 극저탄소강(Interstitial Free : IF강)의 화학적 조성은 표 1과 같다. 변태강화강의 열처리 온도에 따른 합금성분의 표면농축 특성을 조사하기 위해 고속열처리장치를 이용하여 그림 1과 같은 열처리 사이클로 서냉대, 급냉대, 과시효대의 열처리 조건은 동일한 조건으로 하고 균일냉각대(SS : Soaking Section)의 온도를 600°C, 700°C, 800°C로

Table 1. Chemical composition of experimental steels (ppm)

구분	C	Si	Mn	P	Cu	Ni	Cr	Ti	Al
IF	20	6	100	10	-	-	-	63	40
TRIP	980	12382	14635	210	130	121	169	170	409

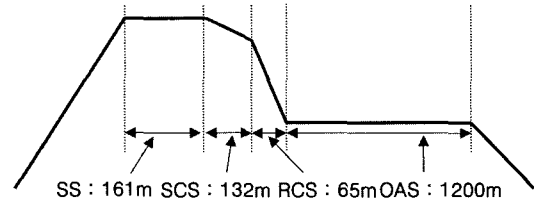


Fig. 1. Heat treatment cycle of transformation induced plastic steel (SS : Soaking section, SCS : Slow cooling section, RCS : Rapid cooling section, OAS : Overaging section).

변화시켜 시편을 제작하였다. 열처리는 질소 불활성 분위기에서 실라인의 열처리 조건에 유사하도록 시행하였다 또한 실제 연속소둔라인(CAL : Continuous Annealing Line)에서 820°C, 질소와 수소의 환원성 분위기에서 열처리하여 생산된 제품을 비교 시편으로 사용하였다. 제작된 시편은 GDS(Glow Discharge Spectroscopy)와 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 사용하여 깊이에 따른 조성분포 및 표면의 화학물 결합상태를 분석하였다. XPS 분석은 VG Scientific ESCA LAB 250 모델을 사용하였고 X-ray원은 Al K $\alpha$ (1486.6 eV)를 이용하였으며 analyser의 pass energy는 20 eV이었다. 각 원소들에 대한 결합에너지 값은 Adventitious Carbon의 결합에너지(285 eV)를 기준으로 보정하였으며 각 원소의 화학물 분석에 사용한 결합에너지 값들은 표 2와 같다.

Table 2. Binding energy of chemical species

분석원소	화합물상태	결합에너지(eV)
Fe	Metallic Fe	707
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	710.8
	FeOOH	711.8
Si	Metallic Si	99.3
	SiO <sub>2</sub>	103.3
Mn	Metallic Mn	639
	MnO	640.5~641.4
	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	641.5
	MnO <sub>2</sub>	641.1~642.2
O	Mn Oxide	529.6~530
	Si Oxide	532.5~534.3
	Fe Oxide	529.8

Table 3. Experimental conditions for zinc-nickel electroplating

Bath composition (g/l)	Zn <sup>2+</sup>	50
	Ni <sup>2+</sup>	60
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	75
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3~14
Plating condition	Current density (A/dm <sup>2</sup> )	40
	Flow rate (m/sec)	1.5
	Temperature (°C)	50
	Coating weight (g/m <sup>2</sup> )	30
	pH	1.7

2.2 전기도금시편제작

전기도금용 시편은 연속소둔라인에서 생산된 1.4 mm 두께의 냉연강판을 120×200 mm 크기로 절단하여 사용하였다. 도금 전처리로는 실제 전기도금라인에서의 동일한 조건으로 상업용 탈지제를 사용하여 70°C에서 고온 탈지를 행한 후 상온의 8.5% 염산 용액에서 5초간 산세 처리하여 표면에 형성된 산화물을 제거한 후 아연-니켈 전기합금도금을 행하였다. 전기도금은 자체 제작한 수직형 고속 전기도금 장치를 이용하였으며 불용성 양극과 시편사이의 거리를 10 mm로 일정하게 하여 행하였다. 실험에 사용된 도금액 및 도금조건은 표 3과 같다.

표 3의 조건을 기본으로 전류밀도, 온도, 도금액 내 Ni/Zn 이온비를 변화시켜 도금층 내 Ni 함량을 조정하고자 하였다.

2.3 용접시험

물성평가 후 최적의 조건에서 제작된 Zn-Ni 시편은 다른 비교재 시편과 함께 60 Hz 단상교류 용접기를 이용하여 전류범위 6~10 kA, 통전시간 10~15 cycle, 가압력 3.6~4.0 kN의 조건 하에서 용접전류범위 및 타점수 등을 평가하였다.

2.4 도장시편제작 및 물성평가

자동차와 동일한 전처리 및 전착도장 조건으로 도장시편을 제작하여 물성을 평가하였다. 전기도금 시편은 상온에서 20초간 표면조정 처리 후 45°C에서 2분간 인산염피막 처리를 하여 시편을 제작하였다. 인산염피막 처리된 시편은 20초간 수세한 후 온도 29°C, 250 V/300 V 2단 통전에 의해 20 µm 두께의 도막이 형성되도록 전착도장을 시행하였다. 전착도장 후 염수분무시험기(Salt Spray Tester)를 사용하여 35°C, 5% NaCl 염수분무조건에서 800시간 유지 후 X-cut 부위에서의 blister 박리 폭을 측정하여 도장 내식성을 평가하였다. 비교재로는 현재 자

동차용 강판으로 사용되는 Galvannealed강판과 Zn-Fe 전기도금 강판을 사용하였다.

2.5 표면관찰 및 결정구조분석

전기도금 및 인산염피막 처리 시편의 표면은 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였으며 XRF를 이용하여 부착량을 측정하였다. 도금층 및 인산염 피막의 결정구조는 XRD(Rigaku, D/Max 2200, Cu target)를 사용하여 분석하였다. 전착도장의 경우는 표면외관 및 내식성 등의 각종 물성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 변태유기소성강화강의 열처리 온도에 따른 표면 특성 변화

그림 2는 열처리 온도 변화에 따른 변태강화강과 IF강의 XPS 표면분석 결과이다. Fe는 표면에 주로 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 FeOOH 산화물 형태로 존재하는 것으로 확인되었다. FeO 산화물이 존재하는 경우 약 709 eV의 결합에너지 근처에 피크가 관찰되어야 하나 관찰이 안되며 curve fitting이 안되기 때문에 위의 두 종류 산화물 형태로 표면에 존재하는 것으로 판단된다. 금속 Fe도 관찰되지만 주로 표면산화물 피막 아래의 소재로부터 기인된 것으로 보여진다. 실라인에서 제조된 변태강화강의 경우 금속 Fe 성분이 거의 관찰되지 않고 산화물 형태로만 관찰되어 산화물이 보다 두껍게 형성된 것으로 생각된다.

Si 원소는 표면에 SiO<sub>2</sub> 산화물 형태로 관찰되었으며 금속 Si는 검출되지 않아 주로 SiO<sub>2</sub> 산화물 형태로 표면에 존재하는 것을 알 수 있다. 600°C에서 열처리한 시편의 경우 노이즈 대비 피크의 강도비(Noise to signal ratio)가 낮아 Si의 농축이 상대적으로 적게 일어남을 알 수 있다. 열처리 온도가 증가함에 따라 이 비가 커져 표면에 Si이 현저히 농축되는 경향이 관찰되었다.

Mn은 열처리 온도가 700°C 이상으로 증가함에 따라 MnO 산화물 피크가 감소하고 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화물과 MnO<sub>2</sub> 산화물이 증가되는 양상을 보였다. 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 열역학적으로 보다 안정한 MnO<sub>2</sub>와 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화물이 바뀌는 것으로 판단된다.

O 1s 피크의 curve fitting 분석결과 600°C에서 열처리한 경우에는 Mn 산화물과 Fe 산화물로부터의 피크가 크게 관찰되나 열처리 온도가 700°C 이상으로 증가함에 따라 SiO<sub>2</sub> 산화물의 산소 피크가 크게 증가하는 것이 관찰된다. 이러한 결과로부터 열

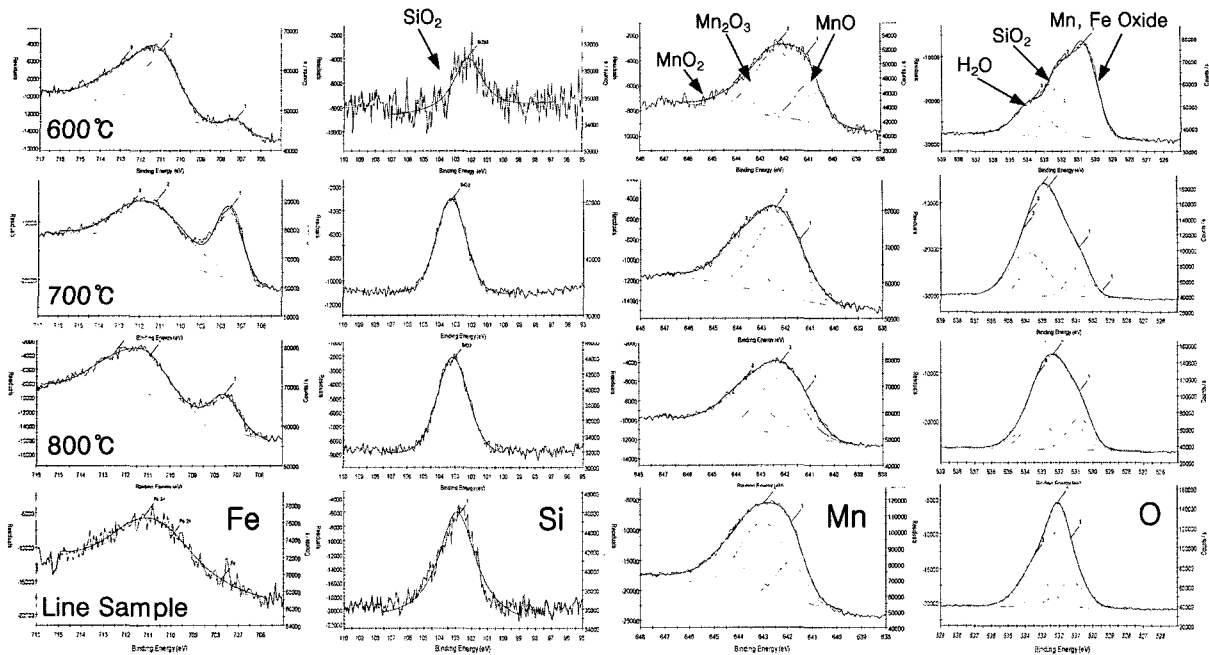


Fig. 2. XPS spectra of transformation induced plastic steel with annealing temperature.

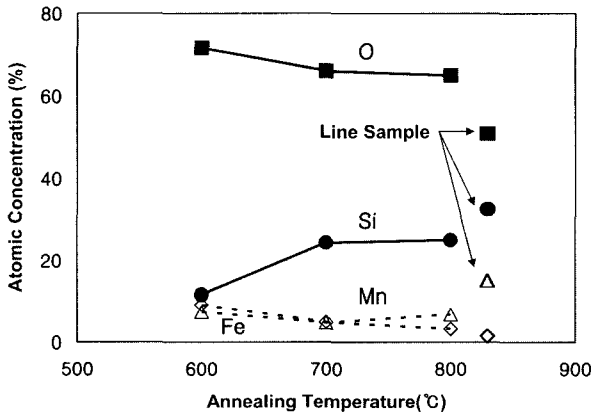


Fig. 3. Variation of chemical composition on the surface with annealing temperature.

처리 온도가 증가함에 따라 표면에 Si이 산화물 형태로 크게 농축되는 경향이 있음을 확인할 수 있다.

그림 3은 XPS 분석결과 얻어진 각 원소에 대한 농도 분석결과이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 소재 표면에 Si이 농축되는 것이 관찰되며 Fe는 상대적으로 감소하는 경향을 보였다. Mn도 표면에 농축되는 현상은 관찰되나 열처리 온도에 관계없이 일정하게 분포되는 경향을 보였다. 실라인 시제품의 경우 실험실 시편에 비하여 Si 및 Mn의 농축이 보다 심하게 관찰되었다. 이는 열처리 온도가 가장 높기 때문으로 판단된다.

그림 4는 열처리 조건 변화에 대한 변태강화강의 깊이에 따른 각 성분들의 GDS 분석결과이다. 일반 자동차용으로 사용되는 IF강의 경우 소재의 Si 및

Mn 함량이 낮은 관계로 표면에 이들 성분들이 검출되지 않았다. 그러나 변태강화강의 경우 열처리 온도가 증가함에 따라 Si 및 Mn이 현저하게 농축되며 그 두께도 증가하였다. 그러나 600°C에서 열처리한 변태강화강은 표면에 Si 및 Mn의 농축이 매우 미미하게 관찰되었다. 이러한 현상에 대한 이유를 알아보기 위하여 표 4에 각 원소의 산화물들에 대한 700°C에서의 열역학적 자유에너지 값을 계산하여 정리하였다.

위의 각 화학반응식에 대한 자유에너지 값을 살펴보면 SiO<sub>2</sub> 산화물이 가장 낮은 값을 보여 열역학적으로 안정함을 알 수 있다. 또한 Mn의 경우도 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화물이 MnO와 MnO<sub>2</sub> 산화물 대비 열역학적으로 안정하여 표면에 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화물이 농축될 수는 것으로 예상할 수 있다. 이러한 경향은 앞서의 curve fitting 분석결과에서와도 일치되는 경향을 보인다. 따라서 변태강화강의 경우 열처리 과정에서의 표면에 Si 및 Mn의 농축현상은 이들 원소의 산화물 형성에 따른 자유에너지 감소가 구동력으로 작용하여 발생하는 것으로 판단된다.

그림 5는 변태강화강을 열처리하여 자동차 전처리에서 행하는 인산염피막 처리를 한 후의 표면 관찰 결과이다. 열처리 온도가 낮은 600°C에서는 인산염 결정형상이 일반 IF강과 비슷한 phosphophyllite 인산피막 결정이 형성되는 것을 알 수 있다. 그러나 열처리 온도가 증가함에 따라 표면에 인산염 피막 결정이 조대해지며 불안정한 형상을 보였다. 이는 앞서의 표면분석결과로부터 알 수 있듯이 표면

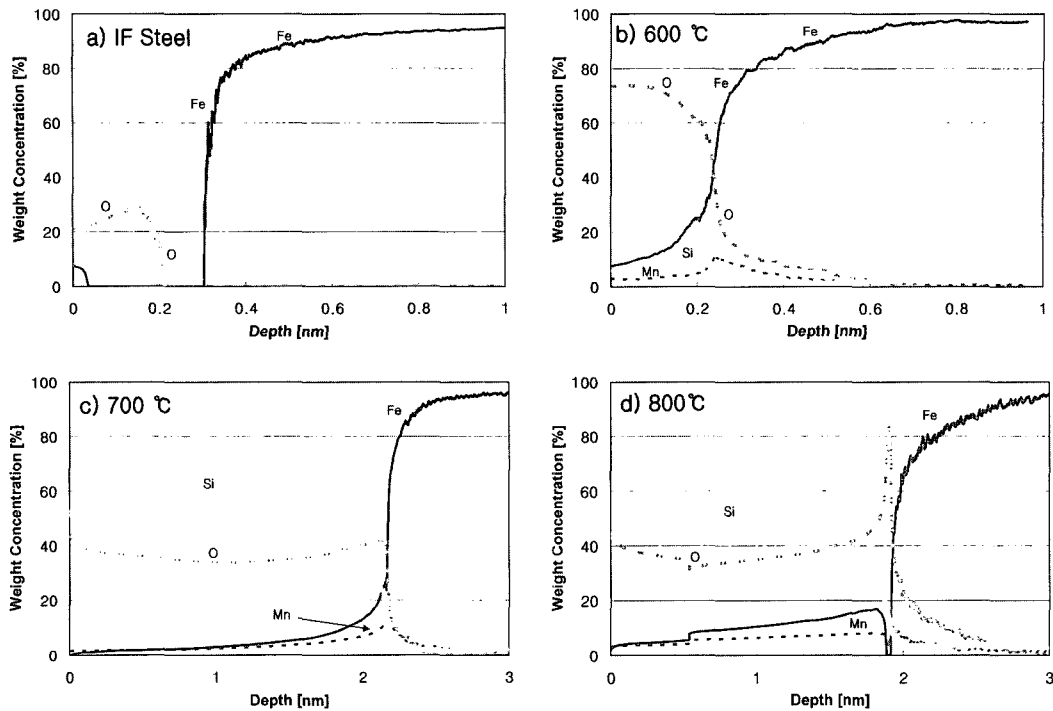


Fig. 4. Depth profile from GDS analysis.

Table 4. Gibbs free energy with chemical reaction

Chemical reaction	Gibbs free energy (at 700°C)
$Fe + 3/2 O_2 \rightarrow Mn_2O_3$	$\Delta G^\circ = -556 \text{ kJ}$
$Si + O_2 \rightarrow SiO_2$	$\Delta G^\circ = -726 \text{ kJ}$
$Mn + 1/2 O_2 \rightarrow MnO$	$\Delta G^\circ = -312 \text{ kJ}$
$Mn + 3/2 O_2 \rightarrow Mn_2O_3$	$\Delta G^\circ = -704 \text{ kJ}$
$Mn + O_2 \rightarrow MnO_2$	$\Delta G^\circ = -335 \text{ kJ}$

에 산화물 형태로 농축된 Si 및 Mn 등이 소재에서 금속 이온의 용출을 방해하여 인산 이온과 반응하여 인산염피막 결정을 형성하는 것을 방해하기 때문으로 판단할 수 있다. 라인 시제품의 경우도 800°C 열처리 시편과 비슷한 양상의 인산염 피막 형상을 보였다.

### 3.2 변태강화강 Zn-Ni 전기도금 특성 결과

그림 6은 전류밀도 변화에 따른 아연-니켈 도금층 내 니켈 함량 변화에 대한 결과이다. 40A/dm<sup>2</sup> 전류밀도까지는 도금층내 니켈 함량의 변화가 작으나 전류밀도가 70A/dm<sup>2</sup>로 증가함에 따라 니켈함량이 증가하였다. 동일 전류밀도에서 변태강화강 소재를 사용할 경우 IF강 대비하여 도금층 내 니켈 함량이 약 1.5 wt% 정도 감소하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 소재 표면에 농축된 Si 및 Mn과 관계가 있는 것으로 판단된다. 도금 전 산세처리를 하거나 그림 7에서와 같이 GDS 분석결과 산세처리에

의해 표면 Si와 Mn 등의 농축 산화물층이 사라지지 않고 남아 있는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 Si는 다른 원소에 비해 비저항이 크기 때문에 전기도금시 계면 저항을 높임에 따라 도금 시 과전압이 증가하여 일반강에 비해 다른 전착거동을 나타내는 것으로 생각되어진다. 따라서 변태강화강을 아연-니켈 전기도금하게 되면 Zn은 전기도금시 비정상적 전착거동을 나타내기 때문에 동일한 도금액 조성에서 귀한 금속인 Ni에 비해 도금층에 보다 많이 전착 되어 Ni 함량이 저하되는 것으로 판단된다. 이러한 비정상적 전착거동은 높은 전류밀도보다 낮은 전류밀도에서 크게 관찰된다. 전류밀도가 10A/dm<sup>2</sup>에서는 도금층 내 니켈 함량의 차이가 IF강 대비하여 14% 정도 감소했으나 70A/dm<sup>2</sup>의 경우에는 그 차이가 감소하여 3% 정도로 낮아졌다. 이러한 결과로부터 일반적인 아연-니켈 도금 조건인 40A/dm<sup>2</sup>에서 제품 생산 시 도금층 내 니켈 함량 저하에 따른 물성 저하를 방지하기 위하여 도금액 조성이나 도금온도, 전류밀도 등의 변화가 필요함을 알 수 있다.

일반적인 아연-니켈 합금도금의 경우 도금층 내 니켈 함량이 약 11~13% 내외로 조절하여 생산하고 있다. 이렇게 아연-니켈 도금층 내 니켈 함량을 조절해 주는 이유는 도금층 물성과 관련이 있다. 즉, 니켈 함량을 증가시키는 경우에는 내식성이 일정부분 증가하지만 15% 이상으로 과도하게 되면 오히려

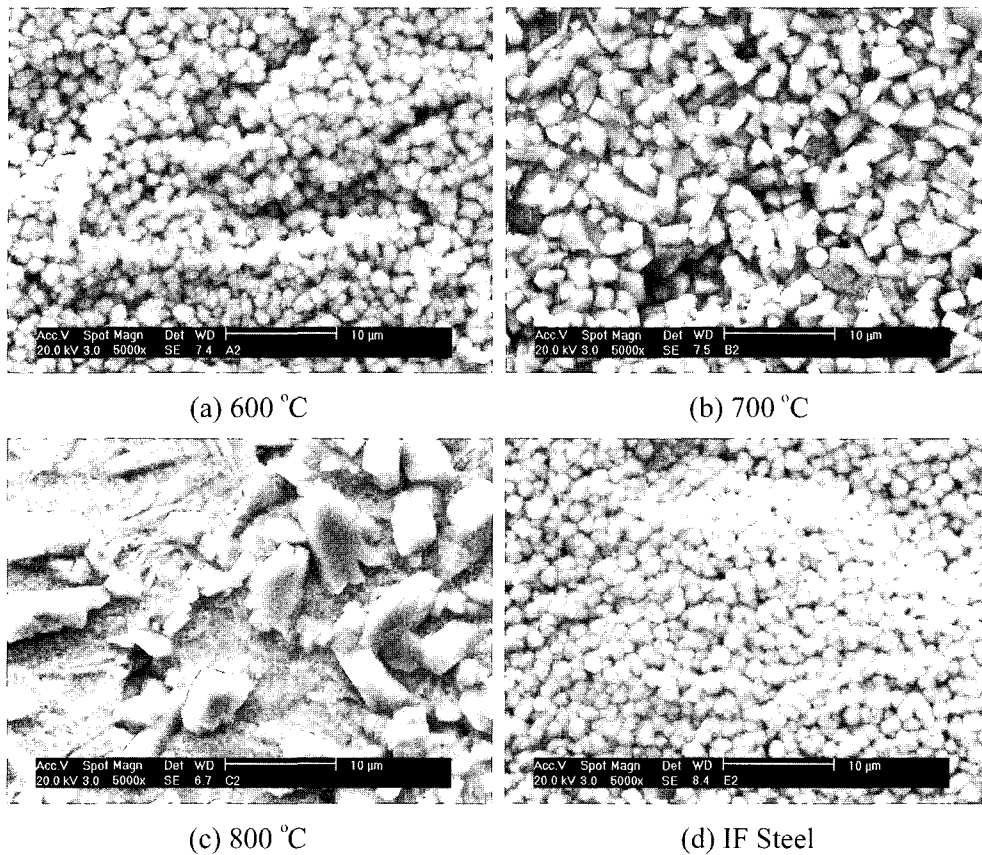


Fig. 5. Phosphate morphology of transformation induced plastic steel with annealing temperature.

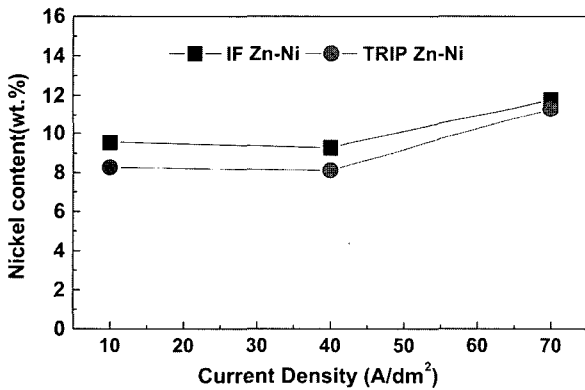
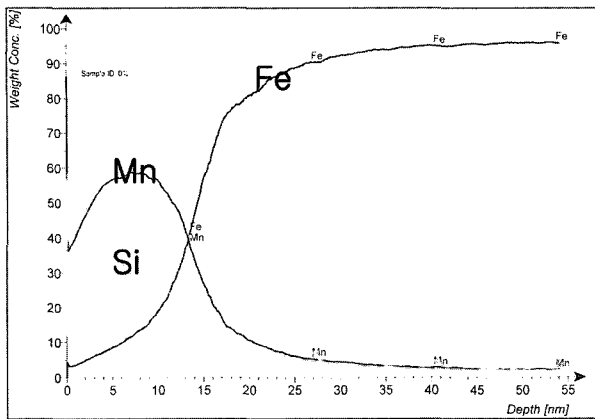


Fig. 6. Variation of nickel content with current density.

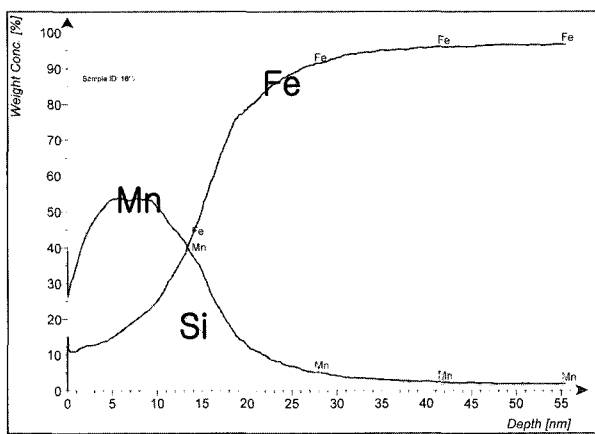
려 내식성을 저하시키는 것으로 알려져 있다<sup>8,9)</sup>. 이것은 도금층 내 결정상이 니켈 함량 11~13% 범위에서는  $\gamma$ 상( $Ni_3Zn_{21}$ ) 단상으로 이루어져 있으나 10%이하의 경우는  $\eta$ 상과  $\alpha$ 상의 2상으로 이루어지며, 15% 이상에서는 다시  $\gamma$ 상과  $\alpha$ 상 2상이 공존하므로 국부 전지 형성에 의해 내식성이 저하되기 때문으로 알려져 있다. 또한 Ni의 경우 도금층 내 함량이 증가할수록 경도를 증가시켜 도금층에 미세 크랙을 유발시켜 가공성과 내식성을 저하시키는 원인으로 작용한다. 또한 자동차용 강판으로 도장할 경우 외부 충격

에 취약하여 저온 내치핑성을 저하시키기 때문에 적절한 니켈 함량 범위를 갖는 도금 조건의 설정이 요구된다. 따라서 변태강화강을 아연-니켈 전기도금할 경우 적절한 방법에 의해 니켈 함량을 증가시켜야 하며 그에 따른 방법으로 도금온도, 도금액 Zn/Ni 농도비, 전류밀도 등을 들 수 있다. 도금온도를 5°C 증가시키는 경우 도금층내 니켈 함량은 0.5~1.5% 증가되고, Ni/Zn 비율을 0.5 증가시키는 경우 니켈 함량은 0.5~2.0% 증가되며 전류밀도는 고전류 및 저전류에서 다소 차이가 있는 것으로 알려져 있다<sup>10)</sup>.

그림 8은 앞서 제시된 이론을 토대로<sup>10)</sup> 변태강화강 소재를 이용하여 전기도금 조건변화에 따른 도금층 내 니켈함량을 관찰한 결과이다. 그림 8에서 알 수 있듯이 변태강화강 또한 IF강과 유사한 경향을 나타내었으며, 온도 및 도금액 내 Ni/Zn비, 전류밀도가 증가함에 따라 도금층 내 Ni 함량은 증가하는 것으로 나타났다. 즉, 도금액 온도를 50°C에서 60°C로 10°C 증가시키기에 따라 도금층 내 니켈 함량은 8.4%에서 10.6%로 2.2% 상승하였다. 전류밀도는 40A/dm<sup>2</sup>에서 70A/dm<sup>2</sup>로 30A/dm<sup>2</sup> 증가되면 11.2%로 2.8% 증가하였고, Ni/Zn의 함량비도 1.6에서 2.1로 변화됨에 따라 13.6%로 5.2% 증가하였다. 따라서 도금층 내 니켈함량을 11~13% 수준에서 유



(a) No pickling



(b) 8.5% HCl

Fig. 7. Effects of pickling condition on chemical composition of the surface.

지시켜 주기 위해서는 위의 조건들에 대한 적절한 조합이 필요하다.

그림 9는 도금층의 니켈함량에 따른 표면관찰 결과이다. 도금층 내 니켈함량이 낮은 경우 아연 η상의 미세한 결정 형상과 γ상이 혼재되어 있는 양상을 나타내고 있다. 11.5%의 니켈함량에서는 γ 단상의 미세한 결정들만이 관찰되며 13.6%의 경우에는 미세한 결정들이 응집되어 cauliflower 형태의 큰 결

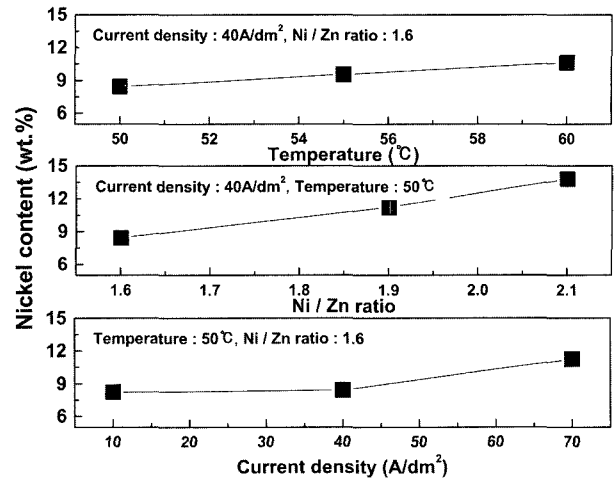
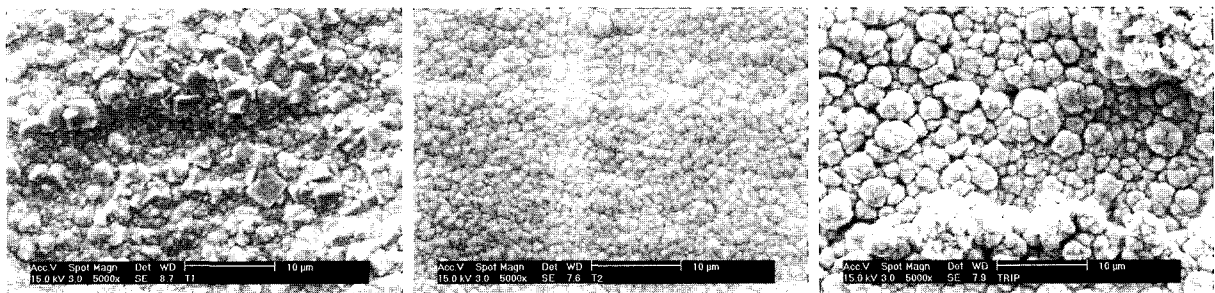


Fig. 8. Variation of nickel content with electroplating conditions.

정들로 아연-니켈 도금구조가 변화되는 경향을 보였다.

그림 10은 아연-니켈 합금도금한 변태강화강의 도금층 내 니켈함량 변화에 따른 인산염 피막 관찰 결과이다. 니켈함량이 8.5 wt%와 13.6 wt%인 시편의 인산염피막 결정입이 보다 미세한 경향을 보였다. 이는 앞서의 그림 9에서 관찰되었듯이 니켈함량이 8.5 wt%와 13.6 wt%인 경우 표면의 미세조도가 11.5 wt% 니켈함량을 갖는 시편 대비하여 크고 불규칙한 형상을 갖는 것으로 관찰되었다. 표면조도가 높을 경우 인산염 결정입의 핵생성 위치 수가 증가하기 때문에 보다 많은 인산염피막 핵생성이 이루어지고 이것이 인접부의 인산염피막 결정과 부딪힐 때까지 성장하게 된다. 이때 핵생성 위치가 많기 때문에 조그만 성장을 하여도 주위 인산염피막 결정립과 부딪히기 때문에 결정립 성장이 억제되어 미세한 것으로 판단된다.

일반적으로 인산염피막 형성 진행과정을 살펴보면 인산에 의한 소재표면의 아연의 용출, 수소이온의 소비, 계면 pH 상승, 용액 중에  $Zn(H_2PO_4)_2$  해리, Hopeite[ $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ] 결정상의 석출 순서



(a) 8.5 wt. %Ni

(b) 11.5 wt. %Ni

(c) 13.6 wt. %Ni

Fig. 9. Surface morphology of Zn-Ni electrodeposit with nickel content.

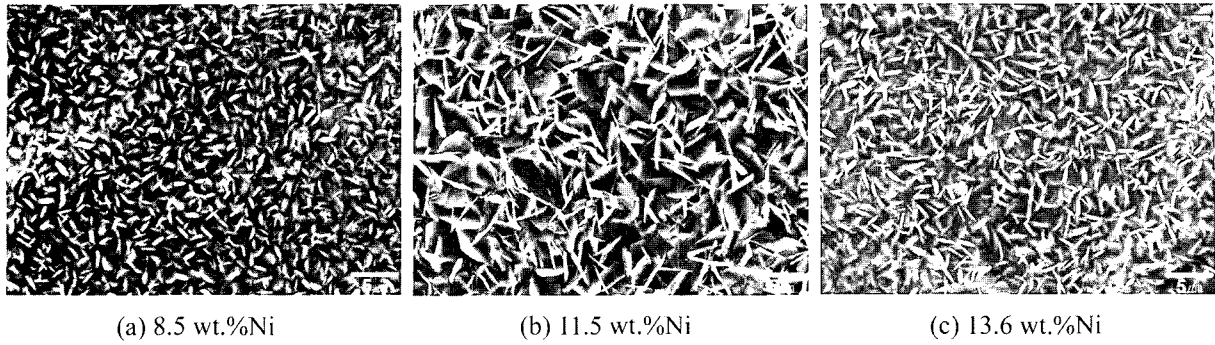


Fig. 10. Surface morphology of phosphate film with nickel content.

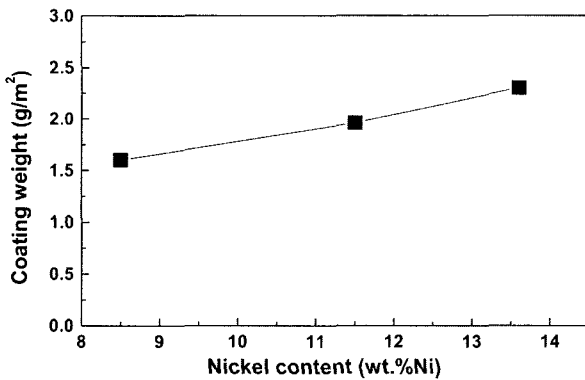


Fig. 11. Effect of nickel content on the coating weight of phosphate film.

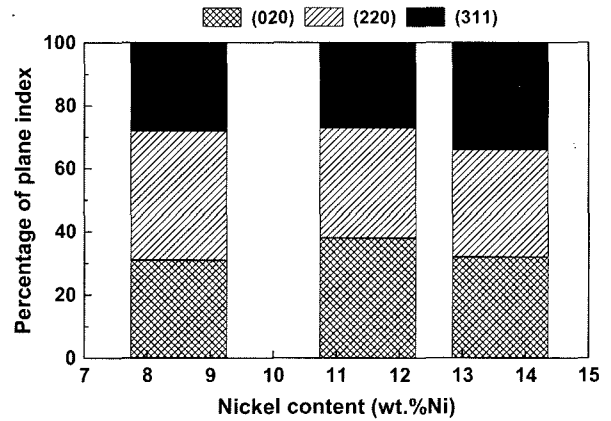


Fig. 12. Crystallographic features of phosphate film with nickel content.

로 이루어진다. 그리고 소재 표면이 Fe인 경우는 Phosphophyllite  $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 를 생성시킨다. 따라서 인산염 피막형성에 있어 소재표면의 성분은 중요하며 도금층 내 니켈함량의 변화에 따라 각각 다른 형태의 인산염 조직 및 방향성을 갖게 된다. 그러나 아연-니켈 합금도금의 경우 그림 11에서와 같이 니켈함량이 증가함에 따라 부착량이 증가하였다. 즉, 도금층 내 니켈함량이 8.5 wt%인 경우 도금층의 용해가 가장 용이할 것으로 판단되며 따라서 인산염피막 결정립 크기도 크고 부착량도 제일 많을 것으로 예상되나 이와는 달리 인산염피막 결정립 크기도 미세하고 부착량도 가장 낮았다. 이로부터 도금층 표면의 화학조성보다 표면의 형상 즉 미세조도가 인산염 결정 형성에 보다 많은 영향을 주는 것으로 판단된다.

그림 12는 도금층 내 니켈함량 변화에 따른 인산염 조직의 결정학적 특성 관찰결과이다. 결과는 주요 면지수인 (020), (220), (311)면에 대한 X선 강도를 백분율하여 그 변화로 결정학적 특성을 설명하고자 하였다. 형성된 결정상은 아연도금강판에서 일반적으로 관찰되는 Hopeite [ $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ]이었다. 8.5 wt% 니켈의 경우, (220)면이 우선방위를 가지고 있으며 니켈함량이 증가함에 따라 (311)면

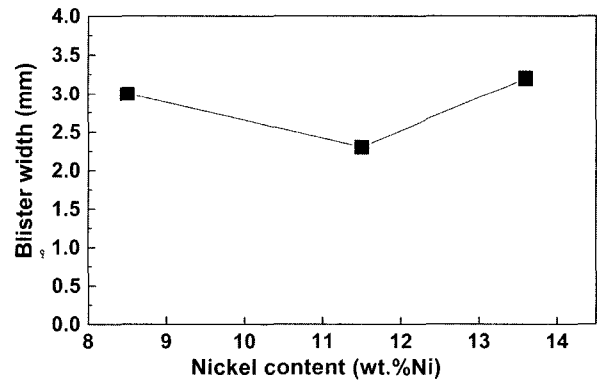


Fig. 13. Results of salt spray test for the electro-painted specimens (Test condition : 5% NaCl, 35°C, 800 Hrs).

이 증가하는 경향을 나타낸다.

그림 13은 도금층 니켈함량 변화에 따른 염수분무시험결과이다. 니켈함량이 11.5%인 시편의 경우 가장 좋은 도장 내식성을 보였다.

### 3.3 자동차용 물성 분석 결과

자동차용 강판으로 사용하는 경우 실라인 적용을 위해서는 용접성이 중요하며 본 연구에서는 적정용



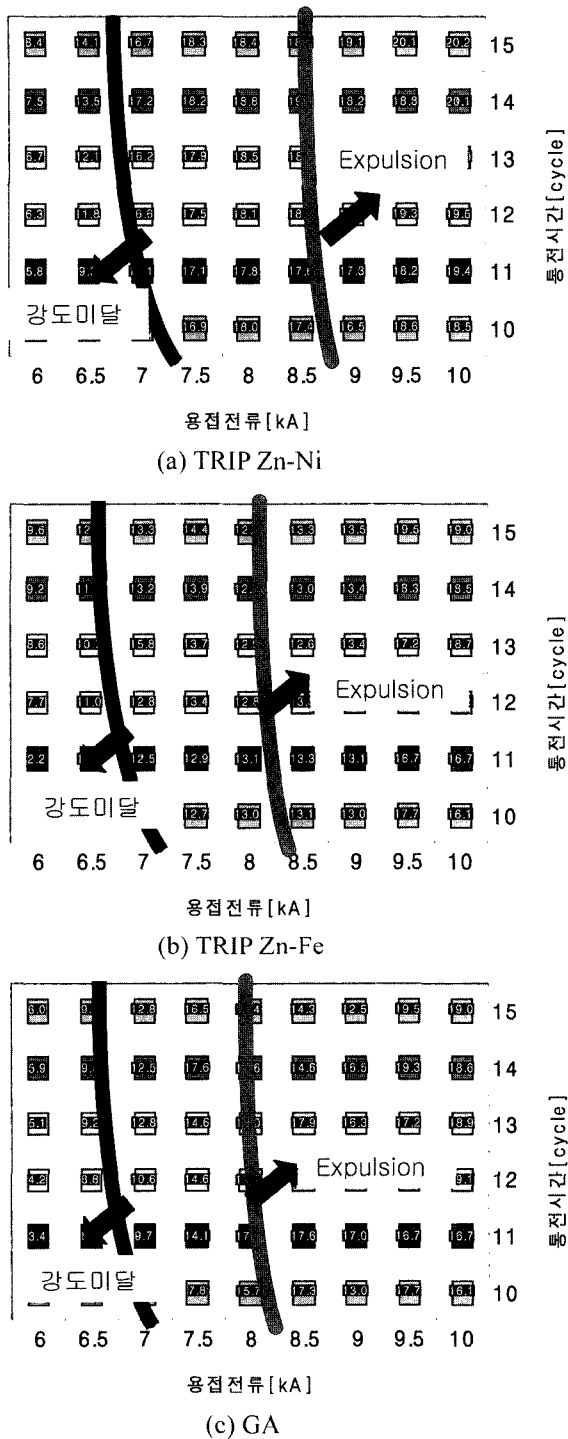


Fig. 14. Lobe curve of various steel sheets.

접전류범위 및 타점수로서 평가를 시행했다. 적정 용접범위는 가압력을 고정하고 용접전류, 6~10kA, 통전시간 10~15 cycle 범위 내에서 변수를 달리하여 로브 곡선을 작성하였으며 그 결과를 그림 14에 나타내었다. 용접범위는 인장시험기를 통한 전단강도값과 중간날림 발생 여부를 통해 로브 곡선의 경계를 설정하였다. 그림 14에서 알 수 있듯이 용접 가능한 전류범위는 유사하였으며 GA 강판의

경우는 다소 좁은 전류범위를 나타내었는데 이것은 도금 부착량에 기인한 것으로 판단된다. 따라서 현장에서 용접 시 용접 제어인자 관리는 물론이고, 전극 팁이나 냉각수 등 다른 변수의 관리가 상당히 엄격하게 이루어져야만 한다. 또한 매 50회 마다 샘플링하여 전단강도를 측정하며 연속타점 시험을 한 결과 2000회 이상의 우수한 용접성을 나타내었다. 그러나 IF 강종에 비해 과도한 스패터가 발생하는 경우가 있었으며 이것은 변태강화강 내에 포함된 Si 및 Mn과 같은 높은 비저항을 가진 원소에 의해 용접 시 높은 발열량을 나타내어 일종의 과열 현상이 일어나는 것으로 판단된다. 따라서 적정용접전류범위 및 연속타점성은 동등한 수준을 나타내고 있지만 그 외의 과도한 스패터 발생에 유의해서 시행을 해야 한다. 결과적으로 변태강화강의 용접 시 비저항이 높은 Si, Mn으로 인해 상대적으로 작은 전류로 용접을 수행할 수 있어 연속타점성이 양호해져 전극수명이 길어질 수 있다. 반면 저항발열을 쉽게 하는 이들 원소로 인해 점 용접성의 제어인자 중 전류량의 엄격한 관리가 요구되고 특히 전기도금 또는 용융도금을 하는 경우 보다 세밀한 용접 외부 조건 관리가 필요하다.

그림 15는 변태강화강 아연-니켈 합금도금강판 및 비교 강종들의 자동차용 인산염처리 후 표면관찰 결과이다. 자동차용 강판의 인산염처리 기준은 피막크기가 10 μm 이하로 정해져 있으며 부착량 범위는 2~4 g/m<sup>2</sup>이다. 세 강종 모두 물성 기준에는 부합하는 것으로 나타났다. 일반적으로 인산염처리의 목적은 방청성 이외에 도장 밀착력을 개선시키 것이다. 따라서 균일한 크기의 인산염피막이 적당한 부착량으로 존재하는 것이 바람직하며 위의 범위를 크게 벗어나는 경우 전착시 편홀과 같은 결함발생의 원인이 되기도 한다. 특히 GA 강판의 경우 표면이 불균일하고 미세조도가 크기 때문에 전기저항이 작은 부분에 전류가 집중되고, 전착이 빨리 진행되며 도막저항이 증가하여 전위차가 커지면서 가스 편홀과 같은 결함에 취약하다. 그에 비해 Zn-Ni 또는 Zn-Fe에 인산염처리를 한 경우 GA비해 결정조직이 균일하여 도장성이 양호한 것으로 알려져 있다. 이러한 결과는 위에서 언급한 소재 외관적인 측면 이외에 도금층 표면의 결정상과도 연관이 있다. 즉, GA 강판의 경우 아연의 용융합금화가 진행되는 동안 도금층 내 여러 상들이 공존하는 것에 비해 전기도금에 의해 생성된 도금층의 경우 단상으로 구성되어 있어 인산염처리 과정인 표면에칭 및 피막석출시 균일한 피막을 형성이 가능하다.

그림 16은 전착도장 후 800시간 염수분무 시험한

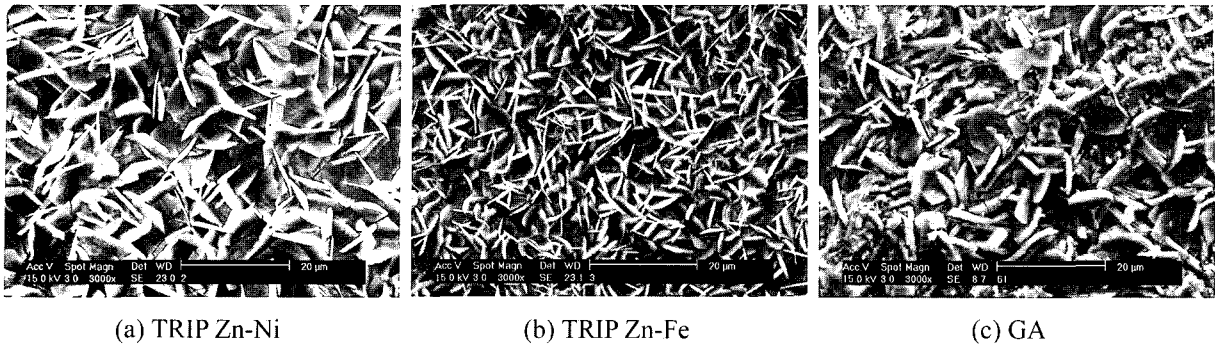


Fig. 15. Surface morphology of phosphate film and coating weight in various specimens. (a) TRIP Zn-Ni : 3.0 g/m<sup>2</sup> (b) TRIP Zn-Fe : 2.7 g/m<sup>2</sup> (c) GA : 3.1 g/m<sup>2</sup>.

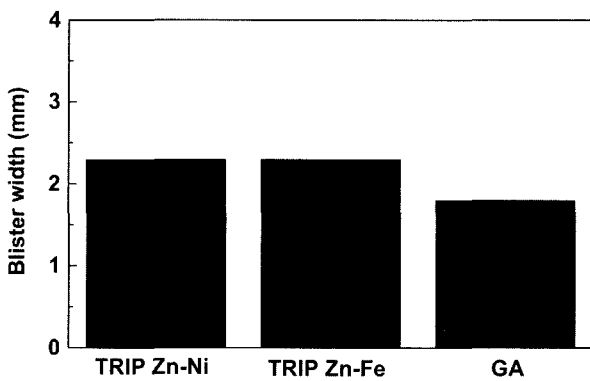


Fig. 16. Results of salt spray test for the various electro-painted specimens (Test condition : 5% NaCl, 35°C, 800 hrs).

결과이다. 자동차 도장내식성 기준은 블리스터 박리 폭이 4 mm 이하이다. 강종별로 다소 차이는 있으나 세 강종 모두 기준을 만족시키는 것으로 관찰되었다.

따라서 상기의 결과를 토대로 소재 표면에 농축되는 Si 및 Mn 산화물에 의해 용융아연의 젖음성 부족으로 생산이 어려운 변태강화강의 경우 전기도금법을 이용하여 표면처리강판 제조가 가능함을 확인할 수 있다.

#### 4. 결 론

60 kg급 변태강화강의 열처리 조건에 따른 표면 분석, 전기도금 조건에 따른 도금층의 구조 및 특성, 자동차용 강판 물성 분석 시험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 변태강화강의 열처리 조건에 따른 표면분석결과 Si 및 Mn이 표면에 산화물 형태로 농축되는 현상이 관찰되었다. 이들 원소의 표면 농축에 대한 구동력은 산화물 형성에 따른 Gibbs 자유에너지의 감소에 의한 것으로 생각된다.

2) 변태강화강 소재 표면의 Si 및 Mn 산화피막은 아연-니켈 전기도금 시 도금층 내 니켈함량을 감소시켰으며, 도금욕 온도, 도금욕 내 Ni/Zn의 비, 전류밀도를 증가시킴으로서 니켈 함량을 증가시킬 수 있었다.

3) 변태강화강 아연-니켈도금시 도금층 내 Ni함량이 증가함에 따라, 인산염 조직형태 및 결정방위가 변화하였으며, 부착량은 증가하였다.

4) 최적의 조건에서 제작된 변태강화강 아연-니켈도금 시편의 점 용접성을 평가한 결과, 비교재인 GA 및 Zn-Fe 전기도금강판에 비해 용접전류범위 및 타점수가 동 등 이상 수준을 나타내었다.

5) 인산염피막 처리 및 전착도장 후 물성평가 결과, 양호한 인산염 피막형성 및 자동차 강판으로서의 기준 물성에 부합하는 전착도장 결과를 보였다.

#### 참고문헌

1. V. F. Zackay, E. R. Parker, D. Fahr, R. Bush, Trans. ASM, 60 (1967) 252.
2. K. Sugitomo, N. Usui, M. Kobayasi, S. Hashimoto, Metall. Trans., 23A (1992) 3085.
3. H. C. Chen, H. Era, M Shimizu, Metall. Trans., 20A (1989) 437.
4. K. Sugitomo, N. Usui, M. Kobayasi, S. Hashimoto, ISIJ, 32 (1992) 1311.
5. W. Bleck, J. Ohlert, K. Papamantellos, Materials Technology, 70 (1999) 472.
6. H. Nishimoto *et al.*, Tetsu-to-Hagane, 68 (1982) 1404.
7. M. Arai, Y. Adachi, Y. Nakamura, N. Usuki, Tetsu-to-Hagane, 83 (1977) 713.
8. A. Shibuya, T. Kurimoto, K. Korekawa, K. Noji, Tetsu-to-Hagane, 66 (1980) 3.
9. S. A. Watsson, Trans. Inst. Metal Finish., 70 (1992) 28.
10. Y. T. Jeon, L. J. Lee, Namkoong, Iron and Steelmaker, 29 (2002) 79.