용융아연 도금특성에 미치는 Mg 미량첨가 영향

홍문희^{1,*}·강덕구¹·백두진²·황현석³·박성호³

¹POSCO 철강생산본부 Project Team

²POSCO 광양제철소 도금부

³POSCO 기술연구원 표면처리연구그룹

Effect of Added Magnesium on the Coating Properties of Galvanized Steel Sheets

Moon-Hi Hong^{1,*}, Deok-Gu Kang¹, Doo-Jin Paik², Hyeon-Seok Hwang³, and Sung-ho Park³

¹Project team, POSCO Steel Production Division, Gwangyang 57807, Republic of Korea

²Dept. of Surface Treatment, POSCO Kwangyang Works, Gwangyang 57807, Republic of Korea

³Gr. of Surface Treatment, POSCO Technical Research Lab., Pohang 37673, Republic of Korea

Abstract: The effect of a small amount of added Mg on the microstructure, Fe-Al inhibition layer, corrosion resistance and welding properties of hot-dip galvanized and galvanized steel sheets were investigated. Both the microstructure and distribution of Mg were measured by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, glow discharge spectrometer and electron probe micro analyzer. A thin Mg layer was inhomogeneously precipitated between the Zn-coating and Al inhibition layer. During the annealing process around 470-510 °C, the Mg layer was completely diffused into the inside and/or extreme surface of the Zn coating. The corrosion resistance of galvanized steel sheets produced in a commercial galvanizing line was significantly improved by adding a small amount of Mg into the molten zinc pot. Fe content, the formation of the Fe-Al inhibition layer and weldability were also influenced by the Mg addition.

(Received December 14, 2015; Accepted April 19, 2016)

Keywords: Mg addition, corrosion resistance, galvanized and galvanized coatings

1. 서 론

세계적으로 생산량이 증가하고 있는 자동차용강판 사용동향을 살펴보면 Hot dipping법에 의해 제조된 용융아연 도금강판이 전기도금 강판에 비하여 제조가 용이하고 제품가격이 저렴한 장점에 더하여 최근에는 도금층 표면품질 및 도장후 선형성이나 외관의 미려성이 향상되면서 대부분의 자동차용 강판에 채용되고 있다 [1]. 일반적으로 이러한 표면외관의 차이에 대한 원인은 전기아연 도금층은 수~수십 μm 크기의 미세한 결정조직으로 구성되어 있는 반면, 용융아연 도금층은 응고과정의 특성상 수백~수천 μm 크기의 큰 결정조직으로 구성되어 있음에 기인한다 [2]. 또한 용융아연 도금강판의 경우에도 사용 동향을 조금 더 분류하여 살펴보면 유럽계 자동차사는 냉간 압연된 강판을 800 °C 이상에서 환원소둔

처리하여 연속적으로 용융아연에 침적한 순수한 아연으로만 구성되어 있는 용융아연 도금강판(Galvanized, GI강판)을 주로 사용하고 있는 반면, 아시아계 자동차사는 용융아연에 침적한 후 450~550 °C 사이에서 가열함으로써 도금층이 철-아연 금속간 화합물로 구성된 합금화 용융아연 도금강판(Galvannealed, GA강판)을 주로 사용하고 있다 [3]. 특히, 순수한 아연으로만 구성되어 있는 GI강판의 문제점인 용접성 및 도장성을 향상시킬 목적으로 합금화 처리를 행한 GA강판은 도금층이 취성적인 철-아연 금속간 화합물로 구성되어 있기 때문에 프레스가공 시 도금층이 박리 되는 powdering 및 flaking 현상이 문제가 되었으나 [3,4], 도금층/소지철 계면에 형성되는 Γ 상의 두께를 최소화하고, 도금층의 성능 및 품질에 직접적으로 영향을 주는 소지철의 화학성분 및 도금층 표면특성을 적절히 제어하는 기술이 확립되고 있다 [2,4-6].

한편 건재용 용융아연 도금강판의 경우는 미국 Inland사에서 내식성 및 고온특성이 우수한 Zn-5% Al-4% Mg 강판을

*Corresponding Author: Moon-Hi Hong

[Tel: +82-61-790-2036, E-mail: moonhihong@posco.com]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Table 1. Chemical composition(wt%) of sample used in the present study.

C	Mn	P	S	Si	S-Al	Nb	Ti	N
0.0018	0.083	0.0094	0.0051	0.001	0.028	0.011	0.022	0.0021

상업생산 하였으나 [7], 도금층 가공성 부족, 경시변색 및 경제성 등의 이유로 널리 사용되지 못하다가 이를 개선한 Zn-55% Al-1.6% Si Galvalume 강판 및 Zn-5% Al Galfan 강판 등 Al첨가 용융아연 도금강판이 유럽을 중심으로 개발되어 1980년 이후 현재까지 널리 사용되고 있다 [8,9]. 한편 일본에서는 해양구조물 및 석유저장 탱크용으로 Galfan 및 GI 강판을 모태로 Mg를 미량 첨가하여 내식성을 더욱 향상시킨 Zn-4.5% Al-0.1% Mg 강판 및 Zn-0.2% Al-0.5% Mg강판이 개발되어 일부 사용되다가, 2000년대에 들어서면서 Zn-6% Al-3% Mg 및 Zn-11% Al-3% Mg-0.2% Si 등 내식성 및 가공성을 더욱 향상시킨 용융도금 강판 및 증착도금 강판이 개발되면서 기존에 사용되던 Galvalume 및 Galfan 강판을 대체하여 연간 100만 톤 이상 사용되고 있다 [10-13].

이처럼 강판에 Mg를 첨가하여 내식성을 향상시키는 기술은 건재용도를 위주로 오랜 역사를 가지고 있으나 최근 수요가 급증하는 자동차용 용융아연 도금강판에 Mg를 적용하는 기술은 표면 미려성 및 용접성 등의 기술적 한계로 인하여 아직 외판재까지는 양산적용에 이르지 못하고 있는 실정이다. 즉 GI강판을 사용하는 유럽계 철강사를 중심으로 내식성이 우수한 Mg 생산 위한 연구가 최근 활발하게 진행되고 있지만 Mg의 고유특성으로 인한 표면품질 및 접합특성 문제로 인하여 상업적 생산에는 많은 한계점을 노출시키고 있는 것으로 알려져 있다 [14,15]. Warnecke는 GI강판 도금욕에 1~2% Mg를 첨가하면 초정 Zn상과 Zn/Al/MgZn₂ 3원계 상으

로 이루어진 미세조직이 형성되어 내식성이 우수하고 표면경도가 높은 용융도금 강판 제조가 가능함을 밝혔다 [16]. Shulz는 편면 도금량이 35 g/m², 50 g/m², 70 g/m² 인 용융 Zn-1.6% Mg-1.6% Al 도금강판을 사용하여 자동차강판 제조 공정에 필수적인 다양한 물성 등을 비교한 결과 내식성, 가공성, 마찰계수 및 프레스 내마모성이 기존의 GI강판에 비하여 우수하고 용접성 및 도장후 선형성 등은 동등한 강재개발에 성공하였다 [17]. 다만 표면품질은 air-knife 노즐압력 및 간격, 강판 인입속도, 도금욕 온도, 소지철 표면상태 등을 제조라인에서 복합적으로 조정해야 달성 할 수 있는 어려운 기술임을 아울러 밝히고 있다.

이처럼 GI강판을 모태로 하는 Mg첨가 도금강판에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있음에도 불구하고 도금층이 철-아연 합금층인 Γ , Γ_1 , δ_1 , ζ 다층상으로 이루어진 GA 도금강판의 경우에는 Mg 미량첨가가 도금특성에 미치는 영향에 대하여는 연구된 바가 거의 없다 [18,19]. 따라서 본 연구에서는 내식성 및 표면 미려성이 우수한 GA강판 개발을 목적으로 Mg 미량첨가가 합금화 전후의 GA강판 도금층 미세조직, 내식성 및 용접성 등에 미치는 영향을 연구하였다. 특히 합금화 전후의 Mg분포 변화를 도금층 미세조직과 관련하여 고찰하였으며, GA강판의 중요한 특성인 도금층 계면 Fe-Al 역제층 형성에 미치는 영향에 대하여도 알아 보았다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 용융아연 도금강판은 자동차 외판용으로 제조된 두께 0.65 mm 및 0.9 mm의 냉간압연 강판을 120 mm*250 mm의 크기로 절단하여 실험을 실시하였다. 실험에 사용된 샘플의 화학성분은 표 1과 같다. 열처리하는 먼저 시편

Fig. 1. Schematic illustration of the hot-dipping simulator (a) and heat treatment cycle (b).

Fig. 2. Cross-sectional SEM images of galvanized steels ((a)-(d)) and galvanized steels ((e)-(h)) from ((a) and (e)) 0.0% Mg, ((b) and (f)) 0.2% Mg, ((c) and (g)) 0.5% Mg and ((d) and (h)) 1.0% Mg, respectively.

Fig. 3. (a) Focused ion beam image for thin film preparation, (b) Bright-field TEM image of Mg-added galvanized steel, (c) and (d) SADP obtained from marked area in (b) with [0110] zone-axis.

을 35 °C/sec로 800 °C까지 승온한 후 5% H₂-N₂ 분위기에서 40 초간 소둔을 실시하였다. 이때 이슬점온도는 -30 °C로 설정하였으며 소둔된 시편은 720 °C까지 서냉한 후 420 °C로 급냉을 실시하였다. 이후 460 °C까지 승온하여 용융도금 포트에 침적하였으며 도금액의 조성은 Zn-0.13% Al을 기본으로 하여 Mg 함량을 0~1.0 wt% (이하 %로 표시) 사이에서 변화시켰다. 도금량은 5% H₂-N₂ 가스 분사로 조정을 하였으며 합금화 열처리 470-510 °C 사이에서 행한 후 냉각하였다. 그림 1은 실험에 사용한 도금장치의 모식도 및 열처리 사이클을 나타낸 것이다. 도금층 표면 및 단면조직과 Fe-Al 역계층은 광학 현미경 (Optical microscopy), 주사 전자현미경 (Scanning electron microscopy) 및 투과 전자현미경 (Transmission electron microscopy)을 이용하여 관찰하였다. Mg 첨가량에 따른 합금화 전후의 도금층 Mg 분포 변화는 GDS (Glow discharge spectrometer) 및 EPMA (Electron probe micro analyzer)로 도금층 단면을 분석하였다. 내식성은 샘플을 전착 도장 후 X-cut을 한 후에 5% NaCl 수용액으

로 SST (Salt spray test)를 720 시간 실시하여 blister 변화 폭을 측정하였다. 용접성 평가를 위한 시료는 상업적 생산라인에서 제조하였으며 열처리 사이클은 실험실에서와 동일하고 도금액 조성은 Zn-0.3% Mg-0.13% Al으로 하였으며 도금량은 편면 45 g/m²으로 합금화도는 10% 전후로 조정하였다. 마찰계수는 윤활제 도포 후 194 N의 하중을 부여하고 10 mm/sec의 속력으로 1회 왕복하여 평가를 실시하였다. 표면 경도는 Nano Indentation을 사용하여 측정하였는데 도금층 단면을 연마한 후 비커스 타입의 압자로 하중 29.4 mN으로 10회 반복하여 측정한 값의 평균값을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 이번 실험에 사용된 용융아연 도금강판의 합금화 전 (그림 2 (a)-(d)) 및 합금화 처리 후 (그림 2 (e)-(h)) SEM 단면조직을 나타낸 것으로 도금액의 성분은 4가지를 사용하였다. 즉 비교를 위한 순수한 GI강판 (그림 2 (a) 및 (e)) 그리고 0.2% Mg 첨가강판 (그림 2 (b) 및 (f)), 0.5% Mg 첨가강판 (그림 2 (c) 및 (g)), 1.0% Mg 첨가강판 (그림 2 (d) 및 (h))이다. 합금화 전 GI강판 상태의 도금층 단면분석 결과 (그림 2 (a)-(d))를 보면 0.2% Mg 첨가의 경우 미첨가 상태와 아무런 차이가 없으나, 첨가량이 0.5%를 넘게 되면 그림 2의 (c)의 화살표에서 보이는 바와 같이 라멜라 형태의 공정상이 도금층/소지철 계면에서 일부 생성되는 것을 볼 수 있다. 그림 2 (d)의 1.0% Mg첨가의 경우에는 도금층/소지철 계면전체에 걸쳐서 공정상이 형성되고 일부는 도금층 표면 쪽까지 형성이 되어있음을 알 수 있다. 그림 2 (e)-(h)는 동일한 샘플을 합금화 처리한 GA강판의 단면 SEM 사진이다. GI강판의 경우와는 달리 GA강판 도금층 단면에서 Mg 첨가에 따른 Fe-Zn 금속간 화합물 층의 차이를 구별 할 수가 없는데, 이는 합금

Fig. 4. SEM images of galvanized steels from (a) 0.0% Mg, (b) 0.2% Mg, (c) 0.5% Mg and (d) 1.0% Mg. Fe-Al inhibition layers from (e) 0.0% Mg, (f) 0.2% Mg, (g) 0.5% Mg and (h) 1.0% Mg, respectively, are also shown.

Fig. 5. OM images of galvanized steels from ((a) - (c)) 0.0% Mg, ((d) - (f)) 0.5% Mg, ((g) - (k)) 1.0 % Mg; numbers indicate the annealing temperature, respectively.

화에 따라 0.5% 이상 Mg 첨가량 도금층/소지철 계면에 형성되었던 라멜라 형태의 공정상이 합금화 과정에서 도금층 내부로 확산되었음을 시사한다.

GI강판에서 관찰되는 라멜라 형태의 공정상은 SEM 이용한 성분분석 결과 Mg이 검출되는 것으로 미루어 Mg-Zn계 금속간 화합물로 추정되며, 정확한 상분석을 위하여 그림 3에서 보이는 바와 같이 투과전자 현미경 단면관찰을 행하였다. 그림 3 (a)는 집적 이온빔 (Focused Ion beam) 을 이용하여 제작한 GI강판의 단면사진으로 도금층/소지철 계면 전체가 관찰이 되며, 도금층 내부에 라멜라 상의 존재도 확인이 된다. 그림 3 (b)는 도금층 단면 라멜라상의 명시야상을 나타낸 것으로 결정립 사이즈는 수백 nm 정도이다. 그림 3 (c) 및

(d)는 라멜라상에서 얻어진 제한시야 회절패턴 및 해석결과를 나타낸 것으로 전자선 입사방향은 $[01\bar{1}0]$ 이며, $a=1.587\text{\AA}$, $c=1.876\text{\AA}$ 크기의 육방정 구조를 가지는 MgZn_2 로 밝혀졌다. 이는 앞에서 언급한 Honda 및 Warnecke의 연구결과와도 잘 일치한다[13,16].

그림 4 (a)-(d)는 Mg 첨가량 변화에 따른 GA강판의 도금층 표면 SEM 사진으로 0.5% Mg 첨가 (그림 4 (c))의 경우 화살표로 표시하는 바와 같이 일부 미도금 형태가 관찰되며 Mg 함량이 증가함에 따라 그림 4 (d)에서와 같이 미도금 현상은 더욱 현저하게 나타난다. 이는 도금욕 Mg 함량 증가에 따라 용융아연 및 소지철의 계면에 형성되어 도금밀착성에 큰 영향을 주는 것으로 알려진 Fe-Al 억제층의 생성에 Mg 첨가가 어떤 형태로든 영향을 준 것으로 판단이 된다. 이를 확인하기 위하여 그림 4 (e)-(h)는 GI강판의 도금층을 3% 염산 용액으로 용해하여 제거한 후에 관찰한 소지철 표면 Fe-Al 억제층의 분포를 관찰한 SEM 사진이다. Mg 미첨가 (그림 4 (e)) 및 0.2% Mg 첨가 (그림 4 (f))의 경우에는 소지철 전면에 걸쳐서 Fe-Al 억제층이 균일하게 형성되어 있음을 알 수 있다. 0.5% Mg 첨가 (그림 4 (g)) 및 1.0 % Mg 첨가 (그림 4(h))의 경우에는 소지철 일부에서 화살표에서 표시한 것처럼 Fe-Al 억제층이 형성되지 않은 부분이 관찰이 되며 이러한 경향은 Mg 첨가량이 증가함에 따라 더욱 명확하게 관찰된다. 억제층 미형성 현상은 그림 4 (c) 및 (d)에서 설명한 미도금 관찰 현상과 정확하게 일치하며, 이는 0.5% 이상의 Mg 첨가는 미도금 형성에 의한 도금층의 성능저하로 이어지기 때문에 GA강판 제조측면에서는 바람직하지 않다는 사실을 알 수 있다.

그림 5는 Mg 첨가량에 따른 합금화 온도의 영향을 알아보기 위하여 합금화 전후의 도금강판 표면을 관찰한 광학현미경 사진으로 비교적 밝게 빛나는 은백색은 아직 합금화가 진

Fig. 6. GDS profiles of galvanized steels from (a) 0.0% Mg, (b) 0.2% Mg, (c) 0.5% Mg and (d) 1.0% Mg, respectively.

행되지 않은 부분이며, 어두운 흑회색은 합금화가 진행된 부분이다. 그림 5 (a-c)는 비교를 위한 Mg 미첨가 GI강판이며 그림 5 (d-f)는 0.5% Mg 첨가를 그리고 그림 5 (g-i)는 1.0% Mg 첨가의 경우를 나타낸다. 합금화 온도 470 °C의 경우 그림 5 (a), (d) 및 (g)에서 알 수 있는 것처럼 Mg 함량 증가에 따라 합금화가 진행되지 않은 은백색의 면적이 넓어짐을 알 수 있다. 이러한 경향은 합금화 온도 490 °C에서 관찰한 그림 5 (b), (e) 및 (h) 에서도 보여지며, 합금화 온도 510 °C인 그림 5 (c), (f) 및 (i)에서도 동일한 현상이 관찰된다. 즉 GI강판의 경우 합금화 온도 470 °C (그림 5(a))에서 합금화가 완료되나 0.5% (그림 5 (f)) 및 1.0% Mg 첨가 (그림 5(i))의 경우 합금화 온도 510 °C에서 합금화가 완료가 됨을 알 수 있는데, 이는 0.5% 이상의 Mg 첨가에 따라 합금화 온도가 약 40 °C 정도 상승함을 의미한다. 이는 상업적인 생산라인 관점에서 보면 라인속도 및 파우더링성 등에 악영향을 주는 인자로서 그림 2에서 관찰된 미도금 현상과 같이 고찰 해 보았을 때 0.5% 이상의 Mg 첨가는 바람직하지 않은 것으로 판단된다.

도금욕 Mg 첨가에 따른 도금층 내부의 Al 및 Mg 분포의 영향을 알아보기 위하여 측정된 GDS 결과를 그림 6에 나타내었다. Fe-Al 억제층에서 기인하는 Al 농도는 Mg 미첨가 (그림 6(a))에 비하여 Mg함량이 0.2% (그림 6(b)), 0.5% (그림 6 (c)) 및 1.0% (그림 6(d))로 증가하여도 Mg 함량 변화에 상관없이 도금층/소지철 계면에 균일하게 분포한다. 흥미로운 것은 Mg도 합금화 전에는 Al과 동일하게 도금층/소지철

계면에 분포하며, Mg 함량 증가에 따라 농화량이 증가함을 알 수 있다. 또한 그림 6 (c)에서처럼 0.5% Mg 첨가까지는 도금층/소지철 계면에만 Mg이 분포하였으나 1.0% Mg 첨가시에는 그림 6 (d)에서 알 수 있는 것처럼 도금층 표면층 일부에 까지도 Mg이 분포하는데 이는 앞의 그림 2에서 확인한 SEM 단면 결과와도 잘 일치한다.

그림 7은 합금화에 따른 Al 및 Mg 분포의 변화를 나타낸 GDS 결과이다. 그림에서 알 수 있는 것처럼 합금화 후에 관찰한 GDS 결과는 합금화 전과는 다른 양상을 보였다. 잘 알려진 바와 같이 도금층/소지철 계면에 존재하는 Fe-Al 억제층은 합금화 과정에서 확산반응에 의하여 도금층 내부 및 표면으로 이동하는 것으로 알려져 있다[1-4]. 본 연구에서도 Al은 Mg 첨가량에 관계없이 합금화 후에는 도금층 전체에 걸쳐서 균일하게 분포한다. Mg도 합금화 과정에 의하여 Al과 동일한 경향을 보이는데 Mg 첨가량 증가에 따라 그 경향은 더욱 확실하게 관찰 됨을 GDS 결과 확인할 수 있다. 즉 Al과 Mg 첨가량이 거의 비슷한 0.2% Mg 첨가량 (그림 7(b))의 경우는 합금화 후 Al과 Mg의 농도 프로파일이 거의 겹쳐서 나타나지만, 약 5배 정도 높게 첨가한 1.0% Mg의 경우에는 그림 7 (d)에서 알 수 있는 것처럼 Mg 분포가 Al에 비하여 도금층 전체에 걸쳐서 상당히 높게 나타난다. 이상의 결과를 종합하여 보면 합금화 열처리 과정에 의해서 도금층/소지철 계면에 생성된 $MgZn_2$ 금속간 화합물이 소멸되는 현상은 단순한 Mg 원소의 열역학적 확산에 의한 현상이라기 보다는 그림 7

Fig. 7. GDS profiles of galvanized steels from (a) 0.0% Mg, (b) 0.2% Mg, (c) 0.5% Mg and (d) 1.0% Mg, respectively.

Fig. 8. EPMA results of galvanized (a) and galvanized (b) steels with 1.0% Mg. Note that Mg distribution is dramatically changed in both samples.

(d)에서 보이는 바와 같이 합금화에 따른 10% 내외의 Fe의 도금층 내부용출에 따라 $MgZn_2$ 합금상의 안정성이 영향을 받는 것으로 생각이 된다.

합금화에 따른 Mg 분포의 변화를 더욱 명확하게 관찰하기 위하여 EPMA 분석을 실시한 결과를 그림 8에 나타내었다. 1.0% Mg 함유강판의 합금화 전 (그림 8 (a))의 Al 분포를 보면 도금층/소지철 계면에 일직선으로 치밀하게 분포해 있다. Mg은 Al 억제층 위에 전체에 걸쳐서 형성되는데 Al층 보다는 2~3배 정도 두껍고 비교적 불균일하게 분포해 있으며 일부는 용융아연 스펅글 계면으로 추정되는 곳을 통하여 도금층 표면까지 산모양으로 돌출해 있다. 한편 합금화 후의 Al 및 Mg 분포 (그림 8 (b))를 보면 도금층/소지철 계면에 형성되어 있던 Fe-Al 억제층은 소멸되어 더 이상 관찰되지 않는

다. 흥미롭게도 Mg은 도금층 전체에 걸쳐서 관찰이 되는데 도금층 표층에서의 농도가 도금층 내부보다 약간 높게 나타나며 이는 앞서의 GDS 결과 (그림 7(d))와도 잘 일치한다. 즉 합금화 반응에 의하여 도금층/소지철 계면에 형성되었던 Al 및 Mg 성분은 도금층 내부 또는 도금층 극표층으로 확산해 감을 알 수 있으며, 특히 Mg의 경우는 Al에 비하여 도금층 극표층에 보다 높게 분포한다고 결론 지을 수 있다. 또한 도금층의 비커스 경도 평균값도 미첨가의 경우는 $Hv=430$ 이었으나 0.2% Mg 첨가의 경우 $Hv=440$, 0.5% Mg 첨가의 경우 $Hv=455$ 까지로 약간 증가하는 경향을 보였다. 마찰계수도 미첨가의 경우 0.123에서 1.0% Mg 첨가의 경우 0.109로 감소하였는데 이는 앞의 그림에서 설명한 도금층 표층의 Mg 분포와 관련이 있을 것으로 추정이 되며 프레스 가공시 중요한

Fig. 9. SST results of galvanized steels from ((a) and (e)) 0.0% Mg, ((b) and (f)) 0.2% Mg, ((c) and (g)) 0.5% Mg and ((d) and (h)) 1.0% Mg, respectively.

Fig. 10. Spot welding properties of commercially produced 0.5% Mg-added galvanized steels in terms of (a) weld current and (b) weld number, respectively.

성질인 flaking성과 관련하여 더욱 깊이 있는 연구가 필요할 것으로 생각된다.

그림 9은 Mg 첨가가 도금층 내식성에 미치는 영향을 알아본 결과이다. 자동차용 강판은 대부분 도장을 한 후 사용하기 때문에 내식성은 통상적으로 도장 후 스크래치를 인위적으로 발생시켜 부식실험을 행한 후에 도금층이 박리되는 정도를 평가한다. 이를 모사하는 방법으로 20 μm 두께로 전착도장한 시료를 X-cut을 실시하고 720 시간 SST 실시 후 표면을 육안관찰 한 다음에 부식된 전착도장 층을 3M 테이프로 제거한 후 Blister 폭을 측정하였다. Mg을 미첨가 한 시료 (그림 9 (a))의 blister 폭은 7.80 mm 인데 비하여 Mg을 0.2% 첨가한 시료 (그림 9 (b))는 4.07 mm로 내식성이 약 2배 정도 향상되었으며 Mg 첨가량이 0.5% (그림 9(c)) 및 1.0% (그림 9(d))로 증가함에 따라 blister 폭은 각각 3.97 mm 및 3.67 mm로 더욱 감소하였다. 즉 Mg이 첨가되면 blister 폭이 현저하게 감소하는데 육안으로도 녹이 발생한 양이 현저히 감소하는

것을 알 수 있다. 이상의 결과를 종합하여 보면 도금층 미세조직 및 내식성의 관점에서 합금화 용융아연 도금용 Mg 농도는 0.2~0.5% 사이가 적당한 것으로 생각이 된다. 즉 0.5%를 초과할 경우에는 미도금 및 합금화 온도 상향으로 상업라인에서 많은 제약이 발생하며, 반대로 0.2% 이하의 경우에는 내식성 향상 효과가 거의 없는 것으로 판단된다.

그림 10은 상업라인에서 생산된 Zn-0.3% Mg-0.13% Al 강판을 대상으로 실시한 용접성 결과를 나타낸 것이다. 시료는 객관적 평가를 위하여 두께 0.9 mm, 도금량 편면 45 g/m^2 및 합금화도 10%로 조정하였다. 용접성 평가는 ISO18278-2에 의거하여 실시하였으며, 용접조건은 DC전원으로 가압 2.5 kN, 용접시간 220 ms, 유지시간 220 ms로 테스트를 실시하였다. 용접성은 용접전류 범위와 전극수명을 기준으로 평가를 실시하였으며, 자동차 조립공정에 있어서 용접특성은 용접전류 범위가 넓고, 전극수명이 길수록 용접특성이 우수한 것으로 알려져 있다. 우선 전극수명은 통상적인 GA강판의

2500타에 비하여 1100~1500타로 다소 열위 한 것으로 나타났다. 전류범위는 GA강판의 2.4kA에 비하여 2.0~2.8kA로 큰 차이가 없었다. 또한 용접 단면을 광학으로 분석 시 두 시료 모두 LME가 발생하지 않았으며, Weld부와 HAZ부의 단면 조직도 동일하였다.

Al을 0.12~0.13% 정도 포함하는 용융아연 도금욕에 강판을 침적하면 도금층/소지철 계면에 Fe_2Al_5 를 주성분으로 하는 억제층이 형성이 되어 취성적인 Fe-Al 금속간 화합물의 생성을 방해하는 것은 잘 알려진 사실이다 [1,2]. 본 연구에서 미량의 Mg을 첨가한 결과 Mg층은 0.2% 이하에서는 관찰되지 않았으나 0.5% 이상에서는 Fe_2Al_5 억제층위에 연속적인 띠 형태로 관찰되었다. 즉 용융아연에 Mg을 침적할 경우 소지철과의 결합력은 높은 Al이 Mg에 우선하여 소지철 계면에 생성됨을 알 수 있다. Mg첨가는 용융아연 도금과정에서 젖음성 및 합금화도에 중요한 영향을 미치는 것으로 밝혀졌다. 즉 Mg의 존재는 아연과 철의 초기 젖음성에 영향을 주어 일정량 이상이 첨가되면 미도금이 발생한다는 사실을 알 수 있었다. 또한 Fe-Al 억제층위에 형성된 Mg층은 합금화 반응 중에 철과 아연의 확산을 저지하여 합금화 온도를 상승시키는 요인으로 작용하는 것으로 추정된다. 이러한 사실은 합금화 과정 후에 Mg이 도금층 내부에도 존재하지만 도금층 극표층에 더욱 높은 밀도로 존재한다는 사실에서도 추정이 된다.

본 실험에서는 GA 강판을 대상으로 내부식성을 테스트하였으나 미세조직 분석결과를 고려하여 보면 도금층 전체의 Mg 함량은 합금화 전후에 차이가 없으므로 내식성 향상기구는 GI강판과 동일할 것으로 생각이 되며 이에 대한 추가연구를 진행 중이다.

4. 결 론

용융아연 도금강판에 미량의 Mg을 첨가한 GI강판 및 GA강판의 미세조직, 내식성 및 용접성을 비교하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. GI강판 상태에서 Mg 첨가량이 0.5%를 넘게 되면 도금층/소지철 계면에 MgZn_2 라멜라상이 형성되며, 합금화를 행한 GA강판 도금층에서 라멜라상은 관찰되지 않았다. 또한 0.2% 이하 Mg 첨가강은 소지철 전면에 걸쳐서 Fe-Al 억제층이 균일하게 형성되나, 0.5% 이상 Mg 첨가강에서는 Fe-Al 억제층 미형성 부분이 관찰되었다.
2. Mg 첨가량 증가에 따라 합금화 온도는 상승하는 경향을 보였다. 즉 Mg 미첨가 강판의 경우 합금화 온도 470 °C 에서 합금화가 완료되나 0.5% 이상 의 경우 합금화 온도는 510 °C로 약 40 °C 정도 상승하였다.
3. Mg은 도금층/소지철 계면에 형성된 Al 억제층 위에 Al층 보다는 2~3배 정도 두껍고 비교적 불균일하게 분포해 있다. 합금화 후 Mg은 도금층 전체에 걸쳐서 관찰이 되는데 도금층 표층에서의 농도가 도금층 내부보다 높게 나타났다.
4. Mg을 첨가한 시료의 blister 폭은 미첨가 시료에 비하여 대폭 감소하였으며 용접성은 약간 열위 하였다. 즉 Mg 미첨가 시료의 blister 폭은 7.80 mm 인데 비하여 Mg을 0.2% 첨가한 시료는 4.07 mm로 내식성이 약 2배 정도 향상되었다.
5. 합금화 용융아연 도금욕 Mg 농도는 0.2~0.5% 사이가 적당한 것으로 생각이 된다. 즉 0.5%를 초과할 경우에는 미도금 및 합금화 온도 상향으로 상업라인에서 많은 제약이 발생하며, 반대로 0.2% 이하의 경우에는 내식성 향상 효과가 거의 없는 것으로 판단된다.

감사의 글

우선 본 논문을 발표할 수 있도록 허락해주신 POSCO에 감사 드린다. 본 연구를 수행함에 있어서 내식성 관련하여 많은 조언을 해 주신 부산대학교 신현철 교수님께 감사 드리며, POSCO 기술연구소 송연균박사, 윤상만 박사, POSCO 광양 제철소 이가영, 박준석, 안경진, 신석모님에게 많은 도움을 받았음을 밝혀둔다.

REFERENCES

1. A. R. Marder, *Prog. Mater. Sci.* **45**, 191 (2000).
2. M. H. Hong, J. Y. Lee and D. J. Paik, *Korean J. Met. Mater.* **49**, 831 (2011).
3. M. H. Hong and H. Saka, *J. Electron. Microsc.* **53**, 545 (2004).
4. M. H. Hong and D. J. Paik, *Ironmak. Steelmak.* **36**, 234 (2009).
5. M. H. Hong, H. M. Yang and D. J. Paik, *Proceeding of the 9th Int'l Conf. on Zn and Zn Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'13)*, Beijing, China, 184 (2013).
6. D. J. Paik, H. S. Han, J. S. Park, S. H. Jeon, D. G. Kang, S. Y. Choun and M. H. Hong, *Proceeding of the 10th Int'l Conf. on Zn and Zn Alloy Coated Steel Sheet*

- (*GALVATECH'15*), Toronto, Canada, 605 (2015).
7. U. S. Patent, 3505043, 1970 Apr. 7, H. H. Lee, P. F. ILL and J. W. Halley, Inland Steel
 8. J. Perlin, B. Bramaud, J. F. Nouvile and D. Coutsouradis, *Int'l Galvanizing Conference – Proceeding*, 1-7 (1982).
 9. J. Perlin, B. Bramaud, D. Coutsouradis and S. Radtke, *Kinzokuhyomen Gizutsu*, **33**, 36 (1982).
 10. A. Komatsu, H. Izutani, T. Tsujimura, A. Andoh and T. Kittaka, *Tetsu To Hagane* **86**, 36 (2000).
 11. Y. Fukui, H. Tanaka, M. Saito and T. Deguch, *Proceeding of the 4th Int'l Conf. on Zn and Zn Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'98)*, Chiba, Japan, 443 (1998).
 12. Y. Morimoto, M. Kurosaki, K. Honda, K. Nishimura, S. Tanaka, A. Takahashi and H. Shindo, *Tetsu-to-Hagane*, **89**, 161 (2003).
 13. K. Honda, K. Ushioda and W. Yamada, *Tetsu-to-Hagane*, **97**, 19 (2011).
 14. B. Schuhmacher, T. Heller, M. Steinhorst and W. Warnecke, *Proceeding of the 7th Int'l Conf. on Zn and Zn Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'07)*, Osaka, Japan, 397 (2007).
 15. R. Bleeker, F. Hannour, C. Goos, T. F. J. Maalman, S. M. Smith M. J. Vlot and J. W. Vrenken, *Proceeding of the 7th Int'l Conf. on Zn and Zn Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'07)*, Osaka, Japan, 510 (2007).
 16. W. Warnecke, T. Koll and E. N. Arnold, *Stahl Und Eisen*, **129**, 53 (2009).
 17. J. Schulz, F. Vennemann and G. Nothacker, *Proceeding of the 10th Int'l Conf. on Zn and Zn Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'15)*, Toronto, Canada, 153 (2015).
 18. J. M. Byun, J. M. Yu, D. K. Kil, T. Y. Kim, W. S. Jung and Y. D. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **51**, 413 (2013).
 19. S. K. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **51**, 801 (2013).