Zn계 합금도금재의 미세구조 및 내식성에 미치는 합금 조성 변화 영향

이재원¹ · 김성진^{2,*} · 오민석^{3,*}

¹포항금속소재산업진흥원 소재솔루션연구실

²순천대학교 신소재공학과

³전북대학교 신소재공학부 금속시스템공학과

Influence of Alloy Content on Microstructure and Corrosion Resistance of Zn-based Alloy Coated Steel Product

Jae-Won Lee¹, Sung-Jin Kim^{2,*}, and Min-Suk Oh^{3,*}

¹Pohang Institute of Metal Industry Advancement (POMIA), Pohang 37666, Republic of Korea

²Department of Advanced Materials Engineering, Suncheon National University, Suncheon 57922, Republic of Korea

³Department of Metallurgical System Engineering, Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Republic of Korea

Abstract: The effects of alloy composition on the coating structure and corrosion resistance of hot-dip Zn-based alloy coated steel products were investigated. Zn-based alloy coating layers with different Al and Mg compositions were fabricated using a batch-type galvanizing simulator. Various intermetallic compounds including Zn, Zn/MgZn₂ binary eutectic, Zn/Al binary eutectoid and Zn/Al/MgZn₂ ternary eutectic phases were formed in the coating layer. The surface and cut-edge corrosion resistance of the Zn-based alloy coating were superior to those of the Zn coating. Zn-based alloy coating containing 15% Al and 3% Mg showed the best corrosion resistance, with red rust formed on the flat surface after 120 hours in the salt spray test. The corrosion products of the Zn-based alloy coating consisted of Simonkolleite (Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O), Hydrozincite (Zn₅(CO₃)₂(OH) and zinc oxide (ZnO). Al-containing corrosion products, Zn₂Al(OH)₆Cl₂·H₂O and Al₂O₃, were formed when more than 5 wt% Al was added. Al-containing corrosion products improved the corrosion resistance of the flat surface of Zn-based alloy coating, but did not affect corrosion resistance in the cut-edge area.

(Received July 22, 2019; Accepted January 9, 2020)

Keywords: thin film, surface treatment, wet coating, microstructure

1. 서 론

아연 도금 강판은 내식성이 우수하여 건축용 자재에서부터 자동차 부품에 이르기까지 다양한 산업분야에서 널리 사용되고 있다 [1-3]. 지구 온난화가 가속화되면서 청정 에너지의 효율 증대 기술이 과학 연구 및 개발에서 가장 중요한 의제로 대두되고 있으며, 도금 산업에서도 재료의 내식성을 개선하여 자원의 사용량 저감 및 제품의 수명을 연

장시키는 기술에 대하여 많은 관심을 기울여왔다 [4-6]. 내식성 향상에 의한 Zn 도금량 저감은 자원의 보존뿐만 아니라 생산 비용의 절감효과 또한 크기 때문에 최근 대형 철강사 및 자동차사를 중심으로 Zn 또는 Zn 합금에 Mg 및 Al 등 이종 합금 원소를 첨가하여 제품의 내식성을 향상시키는 기술 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [7-10]. 서로 다른 이종의 금속을 액상으로 혼합하여 도금할 경우 응고 과정 중에 다양한 금속간 화합물이 형성되므로, 최적의 내식성 구현을 위해서는 성분에 따른 미세조직의 거동에 대한 이해와 첨가성분에 대한 비율 최적화가 매우 중요하다. 특히 Zn계 합금도금재의 경우 부식 초기 MgZn₂ 상의 우세한 양극반응과 함께 2원계 및 3원계 공정상에서 부식이 시작되며, 공정 조직의 용해가 완료된 후

- 이재원: 연구원, 김성진·오민석: 교수

*Corresponding Author: Sung-Jin Kim

[Tel: +82-61-750-3557, E-mail: sjkim56@sunchon.ac.kr]

*Corresponding Author: Min-Suk Oh

[Tel: +82-63-270-2297, E-mail: misoh@jbnu.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Zn 단상영역에서 양극반응이 진행된다고 보고되는 등 Al 및 Mg 함유 도금재의 부식 거동은 금속간 화합물의 조성 및 형태와 밀접한 관계가 있다고 보고된 바 있다 [11-13]. 따라서 최적의 Zn 기반 합금 도금 조성 개발을 위해서는 합금원소의 성분 변화에 따른 금속간 화합물의 미세구조 변화 거동과 부식 성능에 미치는 영향을 파악하는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서는 Al 및 Mg 성분변화, 특히 동일한 Mg 성분 조건에서 Al 함유량 변화가 Zn계 합금 도금층의 미세구조 및 내식성에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 실험방법

수직 침지형 용융 아연 도금 모사 장치를 활용하여 서로 다른 조성의 Al 및 Mg를 함유한 Zn계 합금 도금 강판을 제조하였다. 하부기판으로 편면에 60 g/m^2 의 Zn이 도금된 1.2 mm 두께의 아연도금강판을 사용하였으며 각각의 시편을 $30 \times 150 \text{ mm}^2$ 로 절단한 후 도금욕에 침지하여 도금하였다. 도금 수행 전 기판 표면에 잔존하는 불순물 제거를 위해 절단된 시편을 아세톤, 에탄올 및 DI water에 각각 침지 한 후 5분씩 초음파 처리하였다. 도금욕 온도는 조성별 용융 온도를 고려하여 $420 \sim 500^\circ\text{C}$ 로 조정하였다. 아연 도금된 기판을 도금욕에 침지 한 후 약 5초간 진동을 가하여 기존 아연층을 제거한 후 잔존하는 Al-Fe 금속간화합물층 위에 합금도금층을 형성하였다. 도금 공정은 대기 중에서 이루어졌으며 강판의 이동속도 및 도금욕 내 유지시간을 조절하여 각 조성별로 편면 기준 $100 \sim 300 \text{ g/m}^2$ 범위로 도금량을 제어하였다. 강판은 도금 후 대기상태에서 실온으로 냉각되었다. 그림 1에 본 연구에 사용된 Batch형 용융 도금 모사 장치를 도식적으로 나타내었다. 금속의 용해를 위해 고주파 유도 용해로를 사용하였고, 지정된 크기로 절단된 시험편을 시편 홀더에 장착한 후 용융 상태의 금속에 침지하여 도금하였으며 Controller를 이용하여 시험편의 침지 시간 및 도금 속도를 제어하였다. 도금욕 및 도금층의 조성은 유도결합 플라즈마(ICP) 방법을 사용하여 분석하였으며 그 결과값을 표 1에 나타내었다. 분석 결과 A3M3는 3.36%Al-3.1%Mg, A5M3는 5.6%Al-3.23%Mg 및 A15M3는 13.8%Al-3.12%Mg 조성을 갖는 도금층이 형성되었다. 주사전자현미경 (FE-SEM, SU6600, Hitachi) 및 전자빔 미세분석법 (EPMA, JXA-8500F, JEOL)을 사용하여 도금층의 표면 및 단면의 미세구조를 관찰하였다. 도금된 시험편의 내식성 평가를 위해 35°C 에서 5% NaCl 염수를 $1.5 \sim 1.8 \text{ ml}/80 \text{ cm}^2$ 으로 분무하는 ASTM B117 규격에 맞추어 염수분무시험 (Salt spray test, SST, SUGA)

Fig. 1. An illustration of batch-type hot-dip galvanizing simulator.

Table 1. Target and measured bath composition of Zn-based alloy coatings.

Sample	Target (wt%)			Result (ICP, wt%)		
	Al	Mg	Zn	Al	Mg	Zn
Zn	-	-	100	-	-	100
A3M3	3	3		3.36	3.1	
A5M3	5	3		5.6	3.23	
A15M3	15	3		13.8	3.12	

을 수행하였다 [14]. 부식 반응에 의해 형성된 부식생성물의 미세구조 및 상 분석은 FE-SEM과 XRD (RINT-2000, Rigaku)를 사용하여 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 도금층 외관 및 미세조직

그림 2(a)-(d)는 서로 다른 조성을 갖는 Zn계 합금도금강재의 외관을 나타낸다. 도금욕 제조 시 용융 Zn에 첨가되는 Mg 및 Al의 함량이 증가함에 따라 도금욕 욕면에 부유하는 고체 드로스가 증가하는 경향을 보였으며 도금욕 욕면에 부유한 고체 드로스가 도금재 표면에 흡착되어 표면 요철 결함을 유발하였다. 육안 관찰 결과 그림 2에 보이는 바와 같이 Al 및 Mg가 함유된 합금도금재 중 A3M3시편의 표면 결함이 가장 적었으며 도금욕의 유동성도 타 조성 대비 높았다. 이는 A3M3 조성이 Zn계 합금의 공정 조성에 근접하여 용융점 (336°C)이 낮아지기 때문인 것으로 판단된다. Mg 대비 Al 함량이 높은 A15M3 조건의 경우 높은 도금욕 온도 ($\sim 500^\circ\text{C}$)에서도 상대적으로 많은 드로스 결함이 발생하였다.

그림 3(a)-(d)는 Al과 Mg 조성 변화에 따른 Zn계 합금도금층의 FE-SEM 단면 사진을 나타낸다. 그림에 나타낸

Fig. 2. Images of the Zn-Al-Mg coatings with different Al and Mg content; (a) Zn, (b) A3M3, (c) A5M3, and (d) A15M3.

Fig. 3. Cross-sectional images of the Zn-Al-Mg coatings with different Al and Mg content; (a) Zn, (b) A3M3, (c) A5M3, and (d) A15M3.

바와 같이 100% Zn으로 이루어진 Zn 도금층 (그림 3(a))과 다르게 Mg 및 Al 등 이중 금속을 첨가함으로써 Zn 단상 이외에 $MgZn_2$, Zn/MgZn₂ 2원 공정상, Zn/Al 2원 공정상 및 Zn/Al/MgZn₂ 3원 공정상과 같은 다양한 금속간 화합물이 도금층 내에 형성되었다. EDS 분석 결과 참고문헌 15 및 16과 유사하게 Zn/MgZn₂ 2원 공정상은 100% Zn과 16.4%의 Mg를 함유한 $MgZn_2$ 로 구성되었으며 Zn/Al 상에는 23.4%의 Al과 1.23%의 Fe가 검출되는 결과를 보여주었다 [15,16]. Al 및 Mg 함유량이 증가함에 따라 Zn 단상의 체적비는 감소하였으며 금속간화합물의 면적은 비례적으로 증가하였다. A3M3 도금층의 경우 Zn 단상이 존재하였으며 조대 Zn/MgZn₂ 공정상 및 Zn/Al/

Fig. 4. The element distribution in the Zn-Al-Mg coatings with different Al and Mg content; (a) A3M3, (b) A15M3.

$MgZn_2$ 금속간화합물이 균일하게 분포하였다. 그림 3(c)와 (d)에 보이는 바와 같이 동일한 3 wt%의 Mg 성분 조건에서 Al 함유량이 5 wt% 이상으로 증가됨에 따라 합금 도금층 내에 Zn/Al 공석상이 형성되었다. 특히 A15M3시편의 경우 그 경향이 두드러졌으며 Zn/Al 공석상 주변에 $MgZn_2$ 금속간화합물이 광범위하게 분포하였다.

Al 및 Mg 조성에 따른 도금층 내 성분 분포를 알아보기 위해 A3M3 및 A15M3 시편의 단면을 EPMA를 활용하여 측정한 후 각각 그림 4(a) 및 (b)에 나타내었다. Al 및 Mg의 성분 분포를 통해 A3M3 도금층은 Zn 초정과 Zn/MgZn₂ 및 Zn/Al/MgZn₂ 공정상이 균일하게 분포하는 것을 확인 할 수 있으며 A15M3의 경우 앞서 언급된 바와 같이 조대 Zn/Al 공석상과 $MgZn_2$ 금속간화합물이 광범위하게 형성되어 있음을 확인 할 수 있다.

3.2 내식성 평가 결과

서로 다른 Al 및 Mg 조성을 갖는 Zn계 합금 도금재의 평판부 내식성 평가를 위해 염수분무시험(SST)을 진행하였다. 그림 5는 본 연구를 위해 제작된 도금재에 대한 SST 시간 별 적청 발생 거동을 나타낸다. 그림 5에 보이는 바와 같이, Al 및 Mg가 함유된 모든 합금 도금층의 내식성은 Zn 도금재 대비 우수하였으며 Al 및 Mg 성분이 증가할수록 내식성이 향상되는 경향을 보였다. Zn 도금재의 경우 SST 평가 8시간 경과 후 도금층 표면에 적청이 발생한 반면 A3M3 및 A5M3은 72 시간, A15M3은 120 시간 경과 후 표면 적청이 발생하였다. Image analyzer를 이용

Fig. 5. Red rust formation in Zn-Al-Mg coatings with different Al and Mg content as a function of SST time.

하여 각 샘플별로 5% 적청 면적 발생 시간을 측정한 결과, Zn는 24 시간, A3M3 및 A5M3은 120시간, A15M3은 150시간으로써 Zn계 합금 도금제품의 평판부 내식성이 Zn 도금재 대비 약 5~7 배 높게 평가되었다.

강판을 활용한 대부분의 구조물은 제품생산을 위해 절단 가공을 거치게 되며 따라서 절단면부 내식성은 매우 중요하다. Zn계 합금 도금재의 절단면부 내식성 평가를 위해 100%Zn, 3%Al-3%Mg, 5%Al-3%Mg 및 15%Al-3%Mg 등 각각의 시험편을 절단한 후 SST 평가를 수행하였다. 시험편 별 절단면의 동일한 염수 접촉면적 확보를 위해 마운팅 후 polishing 처리하였다. 그림 6은 다양한 조성을 갖는 실험재의 절단면부에 대한 SST 시간 별 부식 거동을 나타낸다. 평판부 내식성과 유사하게 Al 및 Mg 첨가 도금재의 절단면부 내식성이 Zn 코팅재 대비 우수하였다. 그림 6에 보이는 바와 같이 절단면부의 적청 발생 시간이 평판부 대비 빨랐으며 이는 절단면부의 경우 강재가 Zn 코팅 없이 부식성 대기에 직접 노출되기 때문이다. 도금되지 않은 강재의 노출 부위와 양쪽면에 도금 되어있는 코팅층이 부식분위기에 동시에 노출되는 전단면의 특성상 부식이 진행됨에 따라 양쪽면 도금층이 용출된 후 강판 노출 부위로 확산되며 확산된 도금층 성분은 산화된 후 안정적인 부식 생성물을 형성시킨다. 이렇게 형성된 치밀한 부식생성물은

Fig. 6. Red rust formation in the cut-edge area of Zn-Al-Mg coatings with different Al and Mg content as a function of SST time.

추가적인 부식 진행을 억제하는 barrier 역할을 수행하여 도금강판의 절단면부 내식성 향상에 기여하는 것으로 판단된다 [17]. 주목 할 만한 사항으로 매우 우수한 평판부 내식성을 보인 A15M3 샘플의 경우 절단면부의 내식성이 다른 합금도금재 대비 열위 하였으며 Zn 도금재와 유사한 전단면부 내식성을 보였다. 성분별 미세조직과 그에 따른 내식성 평가결과를 토대로 A15M3 도금층내에 형성되는 Zn/Al 2원 공석상은 평판부 내식성 향상에는 크게 기여하나 절단면부 내식성 향상에는 기여하지 못함을 유추할 수 있다.

Al 및 Mg 조성에 따른 도금층 미세조직과 합금도금재의 평면부 및 전단면부의 내식성 변화에 대한 원인을 알아보기 위해 도금층 표면에 형성된 부식생성물을 XRD를 활용하여 분석하였다. 그림 7은 SST 96 시간 경과 후 Zn계 합금 도금재의 표면에 형성된 부식 생성물에 대한 XRD 결과를 나타낸다. Zn 도금재의 경우 심한 적청 발생으로 분석이 어려웠던 반면 Zn계 합금도금재의 경우 Simonkolleite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$) 및 산화아연 (ZnO) 등의 부식생성물이 다량 검출되었다. 특히 심한 적청이 발생되기 전(SST 24 시간 경과 후) Zn 도금재

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of corrosion products of Zn-Al-Mg with different Al and Mg content after 96 hours in SST.

표면에 형성된 부식생성물과 비교 분석한 결과, Al 및 Mg 첨가에 의해 Simonkolleite peak의 강도가 매우 증가하는 경향이 관찰되었다. Simonkolleite는 내식성이 우수한 부식 생성물로 알려져 있으며 이러한 고내식 특성을 갖는 부식 생성물의 형성이 합금 첨가에 의해 촉진되는 것으로 판단된다 [18,19]. 5 wt% 이상의 Al 첨가 시 상기 부식 생성물 이외에 Al이 함유된 $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 및 Al_2O_3 부식생성물이 분석되었다. 특히 A15M3 시편의 경우 Al 함유 부식생성물 증가가 두드러졌으며 이는 도금층 내에 형성된 Zn/Al 2원 공석상의 부식에 의해 형성된 생성물로 판단된다. 전단면 내식성 평가 결과 상기 Al 함유 부식생성물은 평판부 내식성 증가를 유도하였지만 강판이 노출된 절단면부의 내식성 향상에는 기여하지 못했다.

성분별 미세조직과 그에 따른 내식성 평가결과를 종합하여 볼 때, Zn계 합금도금재는 Zn/MgZn₂ 및 Zn/Al/MgZn₂ 상에서 용해된 Mg^{2+} 및 Al^{2+} 양이온이 도금층 표면의 음극 영역에서 석출하여 조밀하고 안정한 부식 생성물(Simonkolleite 등)을 형성함으로써 내식성을 향상시켰으며 Al 함량 증가 시 형성되는 Zn/Al 공석상은 평판부 내식성 향상에는 기여하나 절단면부에서 용출되는 도금층의 확산을 억제하여 전단면부 내식성 향상에는 기여하지 못하는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 Al 및 Mg 조성에 따른 Zn계 합금 코팅

층의 미세조직 변화가 합금 도금 강재의 내식성에 미치는 영향을 평가하였다. Al 및 Mg의 첨가로 Zn상 이외에 MgZn₂, Zn/MgZn₂ 공정상, Zn/Al 공석상 및 Zn/Al/MgZn₂ 공정상과 같은 다양한 금속간화합물이 형성되었다. Zn계 합금 도금층의 평판부 및 단면부 내식성은 Zn 도금재 대비 우수하였으며 Al 및 Mg 성분이 증가할수록 내식성이 향상되었다. Zn계 합금도금재의 부식생성물은 Simonkolleite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$) 및 산화 아연 (ZnO) 등으로 이루어져 있으며 5 wt% 이상의 Al 첨가 시 $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 및 Al_2O_3 등 Al을 함유한 부식생성물이 형성되었다. 연구 결과 Zn 기반 합금도금재는 Zn/MgZn₂ 및 Zn/Al/MgZn₂ 등 Mg함유 금속간화합물에서 용출된 Mg^{2+} 및 Al^{2+} 양이온이 도금층 표면의 음극 영역에서 석출한 후 안정적인 부식 생성물을 형성함으로써 내식성이 향상됨을 알 수 있었다.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the National Research Foundation of Korea(NRF) grant funded by the Korea government(MSIT) (No. 2019R1A2C1007552) and this paper was also supported by research funds for newly appointed professors of Chonbuk National University in 2018.

REFERENCES

1. N. Pistofidis, G. Vourlias, S. Konidaris, E. Pavlidou, A. Stergiou, and G. Stergioudis, *Mater. Lett.* **60**, 786 (2006).
2. S. Maeda, *Progr. Org. Coating*, **28**, 227 (1996).
3. G. M. Song, T. Vystavel, N. van der Pers, J. T. M. De Hosson, and W. G. Sloof, *Acta Mater.* **60**, 2973 (2012).
4. N. Pistofidis, G. Vourlias, S. Konidaris, E. Pavlidou, A. Stergiou, and G. Stergioudis, *Mater. Lett.* **61**, 994 (2007).
5. A. Amadeh, B. Pahlevani, and S. Heshmati-Manesh, *Corros. Sci.* **44**, 2321 (2002).
6. W. Trabelsi, E. Triki, L. Dhoubi, M. L. Zheludkevich, and M. F. Montemor, *Surf. Coating. Tech.* **200**, 4240 (2006).
7. S. Schuerz, M. Fleischanderl, G. H. Luckeneder, K. Preis, T. Haunschmied, G. Mori, and A. C. Kneissl, *Corros. Sci.* **51**, 2355 (2009).
8. S. Schürz, G. H. Luckeneder, M. Fleischanderl, P. Mack, H. Gsaller, A. C. Kneissl, and G. Mori, *Corros. Sci.* **52**, 3271 (2010).

9. K. Honda, W. Yamada, and K. Ushioda, *Mater. Trans.* **49**, 1395 (2008).
10. M. S. Oh, S. H. Kim, J. S. Kim, J. W. Lee, J. H. Shon, and Y. S. Jin, *Met. Mater. Int.* **22**, 26 (2016).
11. T. Prosek, A. Nazarov, U. Bexell, D. Thierry, and J. Serak, *Corros. Sci.* **50**, 2216 (2008).
12. O. Lunder, J. E. Lein, T. Kr Aune, and K. Nisancioglu, *Corrosion* **45**, 741 (1989).
13. E. Zhang, D. Yin, L. Xu, L. Yang, and K. Yang, *Mater. Sci. Eng. C* **29**, 987 (2009).
14. ASTM B117-16, Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, *ASTM International* (1997).
15. J. Zhang, Z. X. Guo, F. Pan, Z. Li, and X. Luo, *Mater. Sci. Eng.* **456**, 43 (2007).
16. E. De Bruycker, Z. Zermout, and B. C. De Cooman, *Mater. Sci. Forum* **539**, 1276 (2007).
17. C. Liu, A. Leylanda, Q. Bi, and A. Matthews, *Surf. Coating. Tech.* **141**, 164 (2001).
18. N. C. Hosking, M. A. Strom, P. H. Shipway, and C. D. Rudd, *Corros. Sci.* **49**, 3669 (2007).
19. R. Autengruber, G. Luckeneder, and A. W. Hassel, *Corros. Sci.* **63**, 12 (2012).