

용융아연 도금욕의 Ni첨가가 도금강판의 계면반응 및 내식성에 미치는 영향

이경구*, 기회봉**, 이도재

*한려대학교 제철금속학과
 **아시아자동차 기술연구소(주)
 전남대학교 공과대학 금속공학과

Effect of Ni Addition on Interfacial Reaction and Corrosion Resistance in Hot Dip Galvanizing

K. K. Lee*, W. B. Ghi ** and D. J. Lee

*Dept. of Iron & Metallurgical Engineering, Hanlyo Univ., Kwangyang 545-800

**Technical Research Center, ASIA MOTORS, Kwangju 502-250

Dept. of Metallurgical Engineering, Chonnam National Univ., Kwangju 500-757

Abstract

The iron-zinc interfacial reaction and corrosion properties in galvanizing bath containing Ni have been investigated. The substrate steel plates were galvanized in Zn or Zn-0.18Al baths with various Ni contents. The corrosion resistance of galvanized specimens was evaluated by salt spray test. The powdering character of the specimens was also evaluated by 60° bending test for galvannealing specimens.

The corrosion resistance was improved with Ni addition in pure Zn bath, while deteriorated with Ni addition in Zn-0.18Al bath. The anti-powdering property, on the otherhand, was improved with Ni addition in Zn-0.18Al bath, while deteriorated with Ni addition in pure Zn. It was found that the anti-powdering property was improved with increasing ζ phase ratio in reaction layer.

1. 서 론

용융아연 도금강판은 용융상태의 Zn 도금욕에 소지금속인 Fe강판을 침지하여 Zn을 피복 시킨 것으로 건축 내 외장재료부터 가전제품의 케이스, 사무용 기기, 자동차 내 외판등 용도가 다양하며

사용량에 있어서도 날로 증가해 가고 있는 추세이다. 이러한 요구에 부응하여 제품의 고품질화를 위한 고품택, 고내식 용융아연 도금강판 제조를 위해 기존 용융아연 도금욕에 특수원소의 첨가, 용융아연 도금층 위에 특수원소 분말을 진공증착 하거나 도금층이 응고하기 전에 금속분말을 용착

또는 합금화시키는 등의 도금 방식에 대한 관심과 연구가 증가되고 있다.^{1,2)} 용융아연 도금강판에서 과도한 도금두께는 Zn소모량의 증가 때문에 도금 생산성이 비경제적일 뿐만 아니라 이때 형성된 Fe-Zn 합금층은 취약하고 밀착성이 불량하여 성형 시 박리됨으로서 부식을 일으키는 원인으로 작용하며, 합금화열처리를 할 경우에도 처리시간이 길어지고 이에 따른 과도한 합금층의 생성으로 내분말화성을 악화시킨다.^{3,4)} 최근 고 Si 함유 강판의 용융아연 도금시 발생하는 과도한 도금두께의 제어를 위해 도금욕에 Ni를 첨가하여 제조하는 Technigalva 공정이 일부 시도되고 있으나 Ni 첨가에 따른 도금두께의 제어 기구 등에 관한 이론적 연구는 거의 없으며 대부분 기술보고서의 형태로 발표되고 있다.^{5,6)} 또한 하나의 용융아연 도금욕에 현실적으로 다양한 강종의 도금이 동시에 이루어지고 있고, 특히 Al-전정강의 경우 극 저탄소, 저Si 함유강판으로서 도금 후 과도한 소성가공이 수반되기 때문에 엄격한 도금두께의 제어와 도금층 및 합금층의 밀착성 및 사용중의 내식성이 요구된다.

따라서 본 연구에서는 저C, 저Si 함유 강판을 용융아연 도금 할 때 소지층과 액상 Zn 사이의 반응층 성장을 억제시킬 목적으로 Ni를 첨가하여 첨가원소가 계면반응 및 내식성에 미치는 영향을 고찰하였다. 계면 반응층 형성에 미치는 Ni의 영향을 검토하기 위하여는 Zn도금욕과 Zn-0.18Al도금욕에 Ni의 첨가량을 달리하여 Fe강판을 침지함으로써 도금욕의 조성에 따른 반응층을 관찰하였으며, 도금층의 내식성 평가는 염수분무시험을 통하여 Zn 도금욕에 Ni 첨가가 도금강판의 내식성에 어떠한 영향을 미치는가를 고찰하였다.

2. 실험방법

용융아연 도금을 위한 소지 금속은 Si이 0.02wt% (이하 언급이 없는 한 wt%임) 함유된 저탄소 냉간압연 강판을 사용하였으며, 화학성분은 표 1

Table 1 Chemical composition of steel plate used

Steel grade	Chemical composition (wt%)						
	C	Si	Mn	P	S	N	Fe
Low carbon Fe plate	0.002~0.003	0.02	0.02~0.03	0.02	0.02	0.006	bal.

과 같다. 도금을 위한 강판은 각각 100×200×0.6 (가로×세로×두께, 단위 ; mm)로 절단한 후 표면의 유기물 제거를 위하여 아세톤으로 20분간 초음파 세척하고 산화피막 제거를 위해 700℃의 수소 분위기 중에서 30분간 유지하였다.

도금욕의 주성분인 Zn은 99.99%의 고순도 Zn 피를 사용하였으며 피 표면의 이물질 제거를 위해 밀링으로 연삭한 후 적당한 크기로 절단하여 10% HNO₃에서 산화피막을 제거한 후 용해하였다. 용융아연 도금욕에 Ni를 첨가하기 위하여 순수 Ni를 사용할 경우 Ni의 용점이 높아 합금화에 문제가 발생할 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서의 Ni 첨가는 Zn-0.5Ni(Technigalva 0.5, UM사) 모합금을 사용하였으며, 이 합금은 용융아연 도금강판 제조시의 도금온도와 비슷한 온도에서 액상을 형성하는 δ(Ni₃Zn₂) 상을 포함하고 있다. 용융아연 도금조에 합금원소로 첨가되는 Al은 순도 99.99%의 것을 사용하여 공정조성의 Zn-6%Al의 모합금을 제조하였다.

용융아연 도금욕의 조성은 Zn 및 Zn-0.18Al을 기본조성으로 하고 여기에 첨가원소로 Ni 첨가량을 달리하였다. Zn 도금욕내 Ni와 Al성분의 조질은 각각 Zn-6Al, Zn-0.5Ni 모합금을 Zn과 함께 장입하여 아르곤 분위기 중에서 용해하여 조절하였다.

이와같이 제조된 용융아연 도금욕에 저탄소강판을 10%H₂-90%N₂의 로내 분위기에서 760℃로 1분간 유지하여 Fe강판을 환원시킨 후 480℃로 온도를 저하시켜 용융아연 도금이 이루어지도록 조절하였다. 도금온도는 480℃로 고정하였으며 Fe

강판의 침지 시간과 도금욕의 조성을 각각 달리하여 도금하였다. Zn 도금욕에 Ni이 첨가되었을 때 첨가원소가 도금강판의 내식성에 미치는 영향은 KS D9502 규격에 준한 염수분무시험을 실시하였다. 염수분무시험은 염수 중에서 72시간동안 실시하였으며, 시험이 끝난 시편은 염화암모늄 수용액 (NH₄Cl 100g+증류수 1000ml, 70°C)에서 20분간 중화 처리하여 무게감량을 측정하였다. 또한 염수 분무시험중 나타나는 표면의 형상변화를 관찰하기 위하여 시험이 끝난 시편을 SEM으로 관찰하였다. 분말화(powdering) 평가는 용융아연도금된 강판을 540°C에서 20초간 합금화 열처리를 행한 후, 선단이 60°인 편치를 이용하여 금형 위에서 성형한 후 시편을 편평하게 하여 성형한 부위를 15mm 테이프로 뜯어내어 묻어나는 양을 그림 1의 KS 분말화 발생등급표와 비교함으로써 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 Ni첨가량을 달리하여 제조한 Zn도금욕에 Fe강판을 480°C에서 3초간 침지한 후, 계면

Grade	Amount of powdering
1	
2	
3	
4	
5	

Fig. 1 Standard index of Zn powdering in bending test.

부위를 관찰한 그림으로 Ni첨가량이 증가하면 반응층의 두께가 감소함을 알 수 있다. Fe-Zn 평형 상태도에서 통상의 도금욕 온도인 약 480°C에서는 열역학적으로 안정한 4개의 금속간화합물(Γ , Γ_1 , δ , ζ)과 η -Zn상이 나타나며, 상태도상의 금속간화합물상은 액상 Zn이 Fe와 반응하여 먼저 Fe 농도가 가장 낮은 ζ 상이 형성되고 순차적으로 Fe의 농도가 증가함에 따라 δ 상에서 Γ 상까지 성장하게 된다. Fe-Zn반응이 진행되는 동안 확산은 금속간 경계를 통하여 양방향으로 진행될 것이며 금속간 화합물 사이에서 계면의 이동은 Γ 층은 Fe쪽으로 이동하고 ζ 층은 Zn쪽을 향하여 이동하며 δ 층은 양방향으로 이동하지만 Zn쪽으로 많이 이동하는 것으로 알려져 있다.⁷⁾ Γ 상과 Γ_1 상은 결정구조와 화학적 조성이 대략적으로 밝혀져 있으나 이들 두 상의 두께가 매우 얇고 경우에 따라서 존재하지 않는 때도 있어 잘 검출되지 않으며, 상의 안정성의 범위도 정확하게 알려져 있지 않다.⁸⁾ Ni을 0.1%첨가한 그림 2-b에서 Zn 도금욕에서 도금한 경우는 반응층이 두껍고 불균일하게 형성되어 있는 반면 Ni이 첨가된 경우는 반응층이 균일하게 형성되어 있으며 전체적으로 반응층의 두께가 감소하였다. Zn-Ni 도금욕에서 도금한 경우에는 δ 상의 두께비가 Zn 도금때 보다 약 2배정도 증가하였는데, 이는 도금욕에 Ni이 첨가됨으로서 η -Zn상과 ζ 상 사이에 Zn-Fe-Ni 화합물이 존재하여 ζ 상에서 η -Zn으로의 Fe 확산을 방해함에 따라 ζ 상의 성장이 억제되고, 한편 δ 상에서 ζ 상으로의 Fe 확산은 비교적 자유로워서 ζ 상내 Fe 농도가 증가하기 때문으로 판단된다. 그림 2-c는 Zn-0.5Ni의 도금욕에서 Fe 강을 3초간 침지하여 제조한 용융아연도금의 계면 반응층을 나타낸 것으로 Ni 함량이 증가함에 따라 η -Zn상과 ζ 상 사이에 존재하는 Zn-Fe-Ni 화합물이 증가함을 알 수 있으며, 이 상이 Fe-Zn간 상호 확산에 대한 장애물의 역할을 극대화시킨 것으로 판단된다. 상기의 결과를 분석해보면 Ni 첨가에 의해 반응 층의 두께가 감소하는

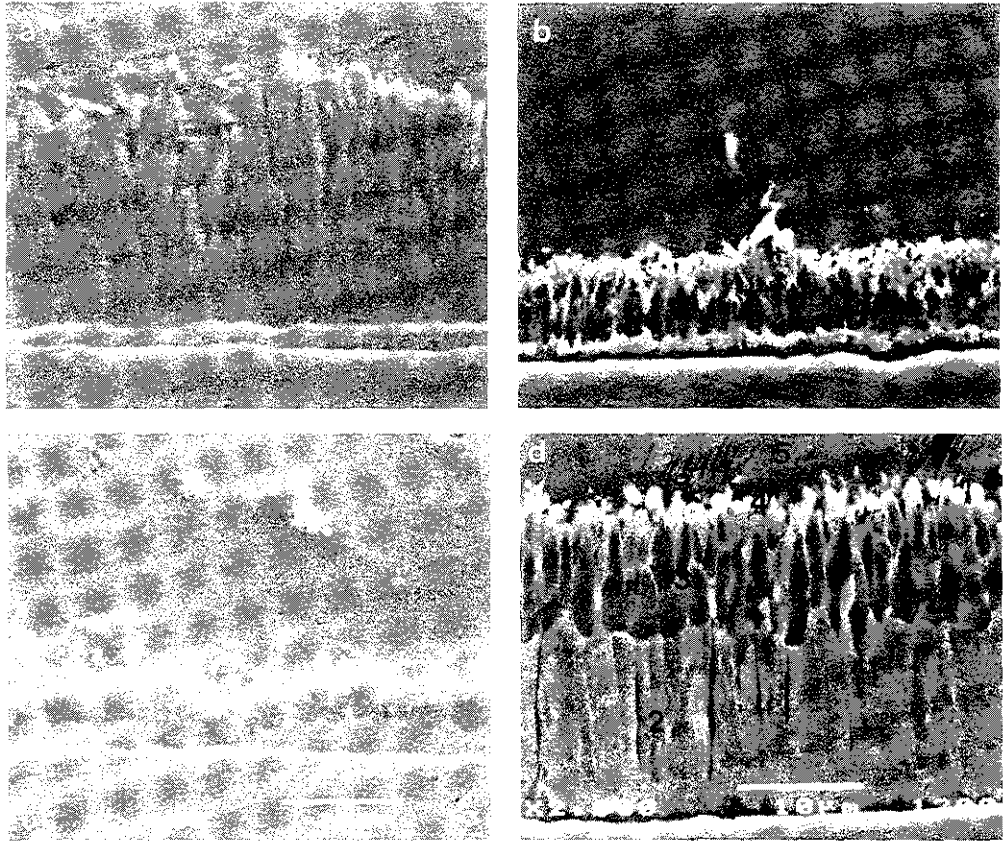


Fig. 2 SEM micrographs of reaction layer formed after dipping steel plates in Zn(a), Zn-0.1Ni(b,d), Zn-0.5Ni(c) bath at 480°C for 3sec(a,b,c) and 60sec(d).

것은 Notowidjojo가 주장한 바와 같이⁹⁾ Ni이 Si와 반응하여 ζ 상의 핵생성을 촉진하는 Fe-Si상의 생성을 억제하는 효과보다 ζ 상과 η -Zn상 사이에 Zn-Fe-Ni상을 형성함으로써 Fe-Zn간 상호확산을 억제하여 나타난 결과로 판단된다. 그림 2-d와 표 2는 480°C, Zn-0.1Ni 도금욕에서 60초간 침지한 용융아연 도금강판의 도금층 계면을 EDS로 분석한 결과로서 Fe 기지로부터 Γ , δ , ζ , η -Zn상으로 이루어져 있음을 알 수 있고, Ni은 반응층 내에서는 나타나지 않고 반응층과 η -Zn상 사이에서 Zn-Fe-Ni 화합물 형태로 석출되어있다. 이와 같이 Zn-Fe-Ni 화합물이 계면에 석출되면 Zn 도금욕에서 도금한 경우와 달리 δ 층과 ζ 층에서의 Fe 농

Table 2 EDS result of Fig. 2-d.

Point	composition (at%)			phase
	Fe	Zn	Ni	
1	25.8	74.2	-	Γ
2	11.2	88.8	-	δ
3	6.9	92.5	0.6	ζ
4	3.8	93.5	2.7	Zn-Fe-Ni
5	0.6	99.2	0.2	η -Zn

도가 증가하고 있는데 이는 Ni이 첨가됨으로써 Fe와 Zn의 확산이 억제되어 δ 층이 성장되고 ζ 층이 억제되었기 때문으로 판단된다.¹⁰⁾

그림 3은 Ni첨가량을 달리하여 제조된 Zn-0.

18Al 도금욕에 Fe강판을 480°C에서 3초간 침지하여 도금한 후 Fe와 도금층간의 계면을 나타낸 것이다. 그림에서 Zn-0.18Al도금욕에서 제조된 강판의 경우에는 반응층이 거의 형성되지 않았으며, Zn 도금욕에 침지한 경우인 그림 2보다 반응층 두께가 현저히 감소함으로써 Al 첨가에 의한 반응층 생성억제 효과가 Horstman의 연구결과와 일치한다.⁹⁾ Zn-0.18Al 도금욕에 Ni을 0.1% 첨가한 후 제조한 도금강판의 경우 Zn-0.18Al 도금욕에서와 달리 짧은 침지시간에도 소지층에서 파열상 조직이 형성되고 있는데 이는 Ni 첨가시 Zn-0.18Al 도금욕에서와 달리 Fe-Al 금속간화합물의 피막이 붕괴되어 Fe-Zn간 반응층을 형성하고 있으며 이

것은 Ni의 첨가에 의해 잠복시간이 짧아졌음을 의미한다. 여기서 잠복시간이 줄어든 것은 도금욕중의 Al이 Fe보다 반응성이 강한 Ni과 우선적으로 반응하여 Ni-Al화합물을 형성하면서 도금초기 Fe₂Al₅ 금속간화합물의 형성을 방해하였기 때문으로 판단되며 막대모양의 ζ상이 나타나지 않은 것도 이 ζ상이 Fe₂Al₅에서 성장하는 단결정임을 고려할 때 상기의 추론을 뒷받침 해주고 있다. Ni첨가량이 0.5%인 그림 3-c에서는 잠복시간이 거의 없이 계면층의 성장거동은 파열상 조직 형태로부터 시작하였으며, 이는 강판/도금욕 계면에서 Fe와 Al이 우선적으로 반응을 일으키고, 그 결과 Fe₂Al₅계 금속간화합물층이 강판표면에 형성된 후 시간

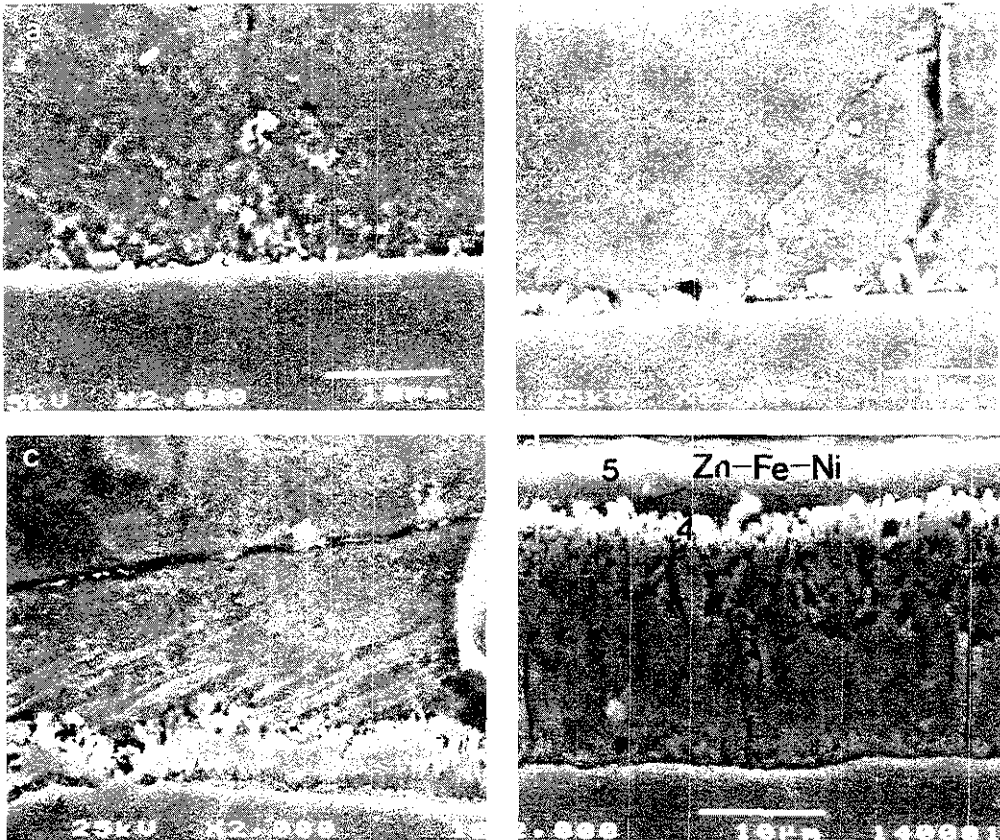


Fig. 3 SEM micrographs of reaction layer formed after dipping steel plates in Zn-0.18Al (a), Zn-0.18Al-0.1N (b,c), Zn-0.18Al-0.5N (c) bath at 480°C for 3sec (a,b,c) and 60sec (d).

의 경과에 따라 이 층이 붕괴되면서 Zn이 확산하여 계면 반응층이 성장하는 것으로 판단된다. 그러나, 막대상의 ζ 상은 Ni 첨가시 거의 발생하지 않았으며 이는 ζ 상이 Fe-Al 화합물에서 성장한다는 稲垣의 연구 결과와 비교 할 때¹⁰⁾ 첨가된 Ni이 Al과 우선적으로 반응함으로써 소지층에 형성되는 Fe_2Al_5 화합물의 양이 극히 적었기 때문으로 판단되며 이것이 잠복시간의 단축에 영향을 미쳤다고 생각한다. 결과적으로 Zn-0.18Al 도금욕에서 Ni 첨가에 따른 반응층 억제효과는 Ni 첨가량이 0.1% 이하 일때 까지는 효과가 있었으나 Ni 첨가량이 증가하면서 감소하는 것으로 나타났다. 그림 3-d와 표 3은 Zn-0.18Al 도금욕에 Ni을 0.5% 첨가하여 아연도금강판을 제조한 후 계면반응 생성물을 조사하기 위하여 계면부위를 EDS로 분석한 것이다. 분석결과 반응층은 소지로부터 δ , $\delta + (\eta-Zn)$, 소량의 Zn-Fe-Ni상 순으로 되어 있으며 ζ 상은 출현하지 않았다. 山口등은¹¹⁾ 465°C의 도금욕에서 Al 첨가농도를 변화시켜 침지시간에 따라 반응층에 출현하는 상을 분석한 결과 δ 상과 $\delta + (\eta-Zn)$ 상이 출현하는 도금조건은 465°C 도금욕에서 Al농도 0.09~0.12wt%, 침지시간 30~180초 일때 출현하며, 본 연구의 조건과 유사한 465°C의 도금욕에 0.18Al을 첨가하여 60초 침지한 경우에는 반응층은 형성되지 않고 소지와 도금층 사이에서 Fe_2Al_5 만 관찰되었다고 하였으나 본 연구의 경우에는 480°C의 동일 Al농도에서도 반응층이 3초부터 조기에 출현하고 δ , $\delta + (\eta-Zn)$ 상의 출현도 山口

의 실험결과와는 달리 Al농도가 높고 침지시간이 짧은 60초에서부터 출현하였다. Zn-0.18Al 도금욕에 Ni를 과다하게 첨가할 때는 소지층에 형성되는 Fe_2Al_5 금속간화합물의 양이 감소되어 대부분의 반응층이 파열상 조직의 형태로 성장하기 때문에 δ , $\delta + \eta$ 상이 출현한 것으로 판단되며 이에 따라 Al첨가에 의한 반응층 억제효과가 없어지는 것으로 나타났다.

그림 4는 도금강판의 합금화 열처리시 Ni 첨가가 계면반응에 미치는 영향을 검토하기 위하여 480°C에서 제조된 용융아연 도금 강판을 540°C에서 20초간 합금화 열처리하여 계면 반응층 및 표면을 SEM으로 관찰한 그림이다. Zn 도금욕에서 제조한 강판을 합금화열처리 한 그림 4-a에서 도금층의 표면까지 합금화가 이루어 졌으며 합금층은 ζ 상과 δ 상 및 미량의 Γ 상으로 이루어져 있고, δ 상 상층부에 조대한 ζ 상이 매우 발달되어 있다. 그러나 그림 4-b에서와 같이 Ni이 0.1% 첨가된 도금욕에서 제조한 강판을 합금화열처리 한 경우에는 계면 반응층은 그림 4-a와 다른 경향을 나타냄을 알 수 있다. 그림 4-b에서 계면 반응층은 대부분 δ 상으로 구성되어 있으며 Zn 도금 후 합금화 처리한 경우보다 합금화도가 낮음을 알 수 있다. 또한 Zn-Ni 도금시 그림 2에 나타냈던 Zn-Fe-Ni 화합물이 합금층 상부에 분포하고 있으며 Zn 도금 후의 합금화 열처리를 한 경우보다 Γ 상의 두께는 비교적 두껍게 나타났다. 이와 같이 Ni이 첨가된 도금강을 합금화열처리 할 때 도금층에 존재하는 Ni은 Zn-Fe-Ni 화합물의 형태로 δ 상의 성장을 주도하고 ζ 상의 성장을 억제함으로써 합금화 시간을 지연시킴을 알 수 있다. 그림 4-c는 Zn-0.18Al 조성의 도금욕에서 제조된 강판을 540°C에서 20초간 합금화 열처리한 강판의 계면 반응층으로 합금층은 δ 상과 약간의 ζ 으로 구성되어 있으며, 합금층이 도금층 표면까지 성장하지 못하고 있음을 알 수 있다. 그러나 Ni이 0.1%첨가된 도금욕에서 도금후 합금화 처리한 그림 4-d의 경우 도

Table 3 EDS result of Fig. 3-d.

Point	composition (at%)				phase
	Fe	Zn	Ni	Al	
1	13.3	86.7	-	-	δ
2	8.9	91.1	-	-	δ
3	5.5	92.7	1.8	-	$\delta + \eta$
4	1.9	95.7	2.4	-	Zn-Fe-Ni
5	0.5	99.1	0.4	-	η -Zn

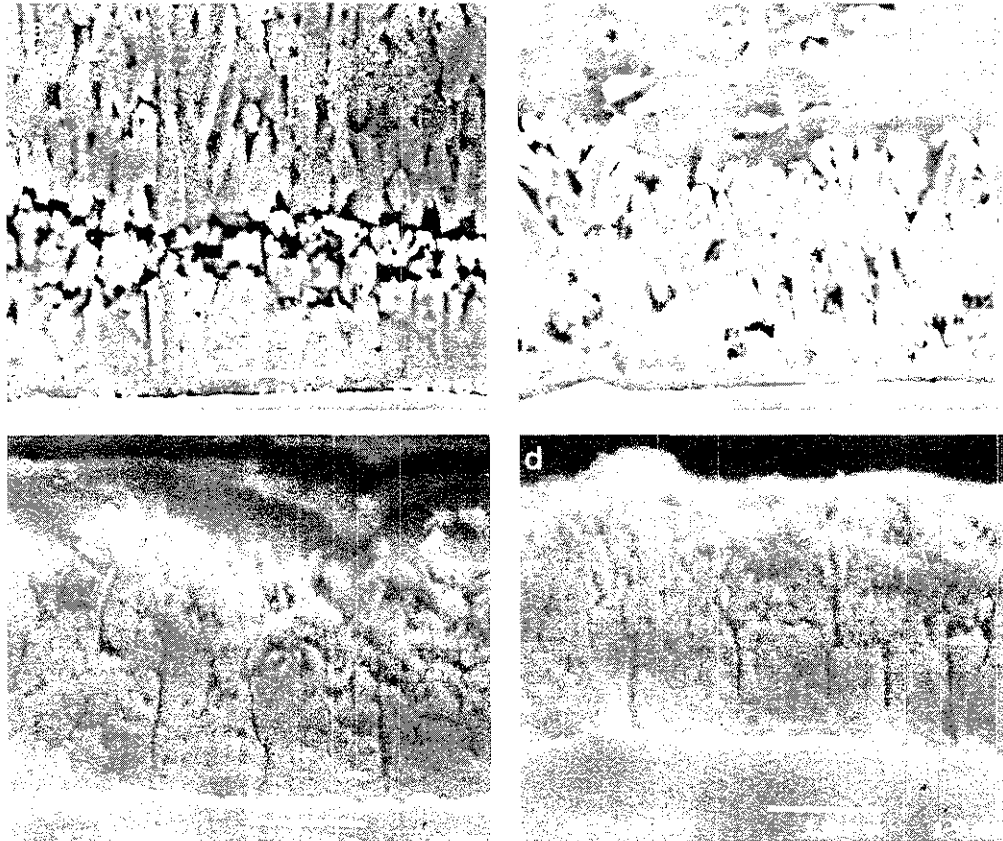


Fig. 4 SEM micrographs of reaction layers formed by galvanized in Zn(a), Zn-0.1Ni(b), Zn-0.18Al(c) and Zn-0.18Al-0.1Ni(d) bath at 480°C for 3sec and then galvannealed at 540°C for 20sec.

금층 표면까지 합금화가 진행되었고 δ 상 대비 ζ 상의 발달이 두드러지게 나타나 있어 Ni첨가에 의해 합금화 속도가 증가함을 알 수 있다. 이와 같이 합금화열처리의 경우에도 Al 첨가에 의한 소지층에서의 Fe_2Al_5 합금층에 의한 Fe-Zn 반응을 억제하는 잠복시간이 Ni의 첨가로 짧아짐을 알 수 있으며 이는 Zn-0.18Al 용융아연 도금에서의 경향과 동일하게 나타남을 알 수 있다. 伊 등은¹²⁾ Zn-Al 도금욕에서 도금 후 합금화처리를 할 때 합금층의 ζ/δ 비가 클수록 내 분말화 특성이 향상된다고 보고하고 있으며, 이를 浦井등은¹³⁾ 도금강판이 가공 등의 소성변형을 받을 때 연질의 ζ 상 부분이 우선적으로 변형해서 피막의 뒤틀림을 막기 때문

이라고 하였다. 본 연구에서는 Zn 도금욕에 Ni를 첨가한 후 합금화처리를 한 경우에는 합금층 피막이 대부분 δ 상으로 형성되어 Ni 첨가에 따라 내 분말화 특성이 저하될 것으로 보이며, Zn-0.18Al 도금욕에서 도금후 합금화처리를 한 경우에는 ζ 상이 발달하여 내 분말화 특성이 향상될 것으로 생각된다.

그림 5는 염수분무시험을 72시간 행한 후 염화암모늄 수용액(NH_4Cl 100g+증류수 1000ml, 70°C)에서 20분간 중화처리하고 무게감량을 측정된 결과를 나타낸 것이다. Zn에 Ni이 0.05% 첨가되면 내식성은 약 20~30% 증가하며 첨가량 증가에 따른 변화는 크지 않음을 알 수 있다. 그러나 Zn-

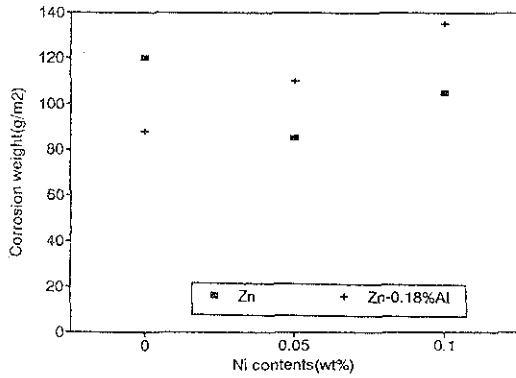


Fig. 5 Weight loss after SST of steel plates galvanized in various bath at 480°C for 3sec.

0.18Al에 Ni이 첨가된 경우에는 Ni첨가로 내식성이 감소하고 있으며, 첨가량에 따라 계속 감소함을 알 수 있다. 그림에서 Zn도금욕에 Ni이 첨가됨으로서 내식성의 개선이 나타나는 것은 Zn-Ni-Fe석출물이 도금층 내에 존재하여 부식에 대한 저항성을 나타낸 것으로 판단되며, Zn-0.18Al 도금욕의 경우에는 첨가된 Ni가 Al과 먼저 반응하여 Fe-Zn반응층이 성장함으로서 Ni의 첨가효과가 소멸되어 내식성의 저하가 나타난 것으로 판단된다.

그림 6은 Zn 도금욕에 Ni의 첨가농도를 달리하여 480°C 도금욕에 3초간 침지한 시편을 염수 분위기에서 72시간동안 유지한 후의 표면을

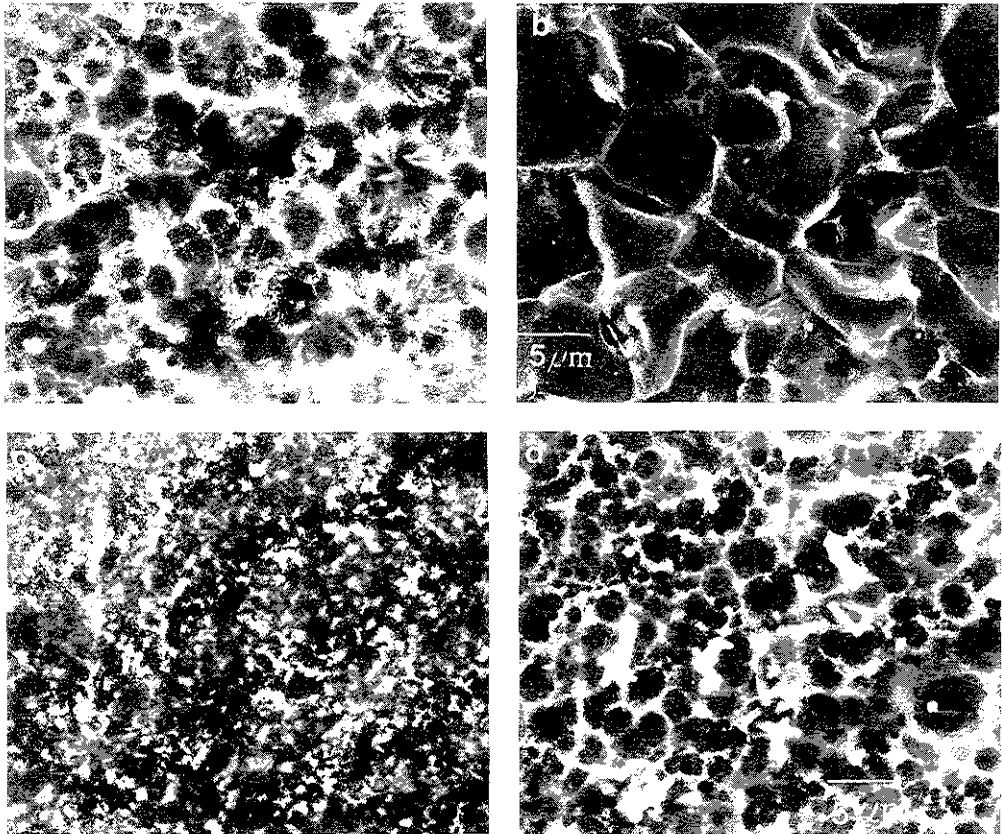


Fig. 6 Surface morphologies after SST for specimens galvanized in Zn(a), Zn-0.1Ni(b), Zn-0.18Al(c) and Zn-0.18Al-0.1Ni bath at 480°C for 3sec.

SEM으로 관찰한 것으로 Zn 도금 강판은 시험 후 다수의 공식형태를 보이고 있다. 이와 같은 공식은 Ni이 첨가되면 입계부식만 나타내고 있음을 알 수 있다. 그림 6-c와 d는 Zn-0.18Al 도금욕에서 Ni 첨가량에 따른 염수분무시험 후의 부식 형태를 관찰한 것으로 Ni을 첨가하지 않은 경우에는 미세한 부식 생성물을 형성하며 침식되고 있으며, Ni이 0.1% 첨가되면 부식공에 의한 침식의 형태를 띄며 그 침식량이 증가하고 있음을 알 수 있다.

합금화 용융아연 도금강판은 프레스 가공시에 압축변형을 받는 부위에서 합금층이 파괴되어 분말형태로 떨어지는 분말화 현상이 발생하는 단점이 있다. 이로 인하여 그 부위의 부착량이 부족하게 됨으로서 내식성이 저하되는 요인이 된다. 합금화 용융아연 도금강판의 내 분말화성은 도금층의 합금화 정도와 합금상 구조에 밀접한 관계가 있으며, 일반적으로 도금온도가 낮을수록, 도금욕 내 Al 함량이 높을수록, 또 합금화 온도가 낮을수록 내 분말화 특성은 향상된다고 알려져 있다. 본 실험에서는 내 분말화에 미치는 여러 조건을 고정하고 도금욕 중에 Ni 첨가전후의 분말화 양만을 비교하였다. 합금층의 밀착성을 비교하기 위해 전술한 바와 같이 60도 굽힘시험을 실시하였으며, 그 결과를 상호비교하기 위하여 판정기준을 5등급으로 분류하였다. 그림 1에 나타난 바와 같이 벤딩후 시험용 태잎에 붙어 나온 Zn 분말의 양이 적을수록 우수한 것으로 1등급의 분말은 붙어 나오지 않은 경우이고 5등급은 진하게 붙어 나오는 경우이다.

표 4는 Ni 첨가에 따른 내 분말화성을 측정한 결과로 Zn 도금욕에 Ni이 첨가됨으로서 합금층의 밀착성에 악영향을 미침을 알 수 있다. 이는 Ni의 첨가로 ζ 상에 비하여 상대적으로 취약한 δ 상이 많아지기 때문으로 판단되며, Ni의 첨가량이 증가할수록 내 분말화 특성이 악화되었다. Zn-0.18Al 도금욕의 경우에는 Ni을 0.05% 첨가 할 때까지는 내분말화성에 변화가 없었으나 첨가량이 0.1%로

Table 4 Powdering grade of various specimens determined by bending test

Grade Specimen	1st	2nd	3th	4th	5th
Zn			○		
Zn-0.05Ni				○	
Zn-0.1Ni					○
Zn-0.18Al		○			
Zn-0.18Al-0.05Ni		○			
Zn-0.18Al-0.1Ni	○				

증가하면서 오히려 내 분말화 특성이 향상되었다. 이는 전술한 Zn-Al욕에 Ni을 첨가하여 합금화 처리를 한 경우에는 Ni의 첨가에 따라 연질인 ζ 상의 성장이 우세하였기 때문이며 이는 浦井의¹³⁾ 연구 결과와 일치하는 결과이다.

4. 결 론

1) Zn 도금욕에 Ni이 첨가되면 Ni이 반응층 내에서 ζ 상과 η -Zn상 사이에서 Zn-Fe-Ni 화합물로 존재하면서 Fe-Zn간 상호확산을 방해하여 반응층 및 도금층의 두께를 감소시켰다.

2) Zn-0.18Al 도금욕에 Ni이 첨가되면 첨가된 Ni이 도금욕 중의 Al과 우선적으로 반응하여 Fe_2Al_6 형성에 필요한 유효 Al 농도를 감소시킴으로서 반응층의 성장을 증가시켰다.

3) Zn 도금욕에 Ni이 첨가되면 내식성이 증가하였으나, Zn-0.18Al 도금욕에 Ni이 첨가되면 오히려 감소하였다.

4) Zn-0.18Al 도금욕에 Ni이 첨가된 경우에는 Zn 도금욕에 Ni이 첨가된 경우에 비해 연질의 ζ 상이 많고 경질의 δ 상이 적음으로서 분말화량이 감소하였다.

후 기

본 연구는 포항제철의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 北川 實, 沼倉 行雄, 三吉 康彦 : 鐵と鋼, 70 (1984) 114
2. 福居 康, 甲田 滿, 廣瀬 祐輔 : 鐵と鋼, 77 (1991) 983
3. A. R Borizillo and W. C. Hahn, Jr : Trans, ASM, 62 (1969) 729
4. Z. W. Chen, N. F. Kennon, J. B. See and M. A. Barter : JOM, January (1992) 22
5. N. Dreulle : Proceedings in coference on Galvanizing of Si contaning steels, Liege, Belgium, May (1975)
6. B. D. Notowidjojo : Proceedings of step into the 90's, (1989) 623
7. 西本 昭彦, 稻垣 淳一, 中岡 一秀 : 鐵と鋼, 68 (1982) 1404
8. N. Dreulle, M. Bousquet, M. Crocq and A. Limare : AISI Ann Conf, Pitzburg, September. (1983)
9. D. Horstmann : Arch. Ersenhutten, 27 (1965) 297
10. 稻垣 淳一, 櫻井 理孝, 渡 豊文 : 鐵と鋼, 79 (1993) 57
11. 山口 洋, 久松 敬弘 : 鐵と鋼, 60 (1974) 96
12. 伊 武彦, 井田 文博 : 日新製鋼技報, 136 (1977) 39
13. 浦井 正章, 有村 光史, 寺田 誠, 山口 雅彦, 塚裕彦, 野村 伸吾 : 鐵と鋼, 81 (1995) 70