

## Ni 첨가된 용융아연 도금욕의 석출물과 계면반응

이경구·최전·조규종\*·이도재\*\*

한려대학교 신소재공학과  
\* 전남대학교 공과대학 자동차공학부  
\*\* 전남대학교 공과대학 금속공학과

## Effects of Ni Addition on the Precipitate Formation and Interfacial Reaction in Hot Dipped Galvanizing Bath

K. K. Lee, J. Choi, K. Z. Cho\* and D. J. Lee\*\*

Dept. of Advanced Material Engineering, Hanlyo University  
\*School of Automotive Engineering, Chonnam National University  
\*\*Dept. of Metallurgical Engineering, Chonnam National University

### Abstract

The purpose of this study is to determine the effects of Ni on precipitate formation in a Ni added galvanizing bath, which has various Ni content from 0.03wt.% to 0.5wt.%. The addition of Al in the Ni containing galvanizing bath resulted in the formation of Al-Ni intermetallic compounds such as  $Al_3Ni_2$  and  $Al_2Ni$ , which make up most of the top precipitates. At 0.07wt.%Ni, Al-Ni intermetallic compound formed sensitively with small amount of Al addition. By analysing the reaction thickness of galvanized steel, it was found that Ni addition in a Zn-0.18wt.%Al bath tended to suppress the formation of Fe-Zn intermetallic compounds but the formation of these compounds increased with increasing Ni concentration above 0.1wt.%.

### 1. 서 론

용융아연도금 강판은 용융상태의 아연 도금욕에 소지금속인 강판을 침지시켜 아연을 피복시킨 것으로 건축 내외장재로 부터 가전재, 사무기기, 자동차 내외판 등 사용용도가 다양하며 사용량에 있어서도 날로 증가해가고 있는 추세이다<sup>1, 2)</sup>. 용융아연도금 강판은 비교적 저렴하고 안정된 공급, 아연 자체의

우수한 내식성 및 아연의 강에 대한 높은 희생방식 작용 등으로 고내식성을 얻을 수 있다는 큰 이점을 갖고있으나 전기도금과 같은 균일하고 평활한 도금 표면을 얻기가 힘들다는 약점을 가지고 있다.

90년대 이후로 용융아연도강에 대한 수요증가와 더불어 수요가들이 요구하는 용융아연도강에 대한 품질수준도 날로 엄격하고 까다로워져 고내식, 고풍택 및 외관에 있어서도 전기도금에 필적할만한 표면

품질을 요구하게 되었다. 이러한 수요자들의 요구에 부응하기 위해 최근 용제 (flux)를 이용한 용융아연 도금을 채용하고 있는 업체에서는 제품의 고품질화를 위한 고풍택, 고내식 용융아연도강 제조를 위해 기존 용융아연 도금욕에 Ni를 첨가한 도금방식을 도입하여 적용시켜가고 있는 추세이다<sup>3-6)</sup>.

Ni 첨가 용융아연도금에 대한 이론적인 연구는 거의 밝혀지지 않았으나 일반적으로 용융아연 도금욕에 Ni이 첨가되면 Si가 첨가된 강의 sandelin영역 (Si 0.04~0.11wt.%)에서 과도금을 방지시켜 주며, 아연도금욕의 유동성 향상, 도금 광택성 향상, 평활하고 균일한 도금두께 조장, 도금점착성 및 합금층의 경도를 증가시키는 것으로 보고되고 있다<sup>7-9)</sup>. 그러나 Ni첨가 용융아연 도금은 Ni의 용점이 아연에 비하여 고온으로서 도금욕 조성이 곤란하고, 아연도금욕에 Ni 첨가의 수단으로 사용되는 Ni 모합금의 가격이 고가이며, 석출물 발생이 많다<sup>10,11)</sup>는 문제점이 있다. 용융아연도금에 있어 석출물의 발생은 아연 소비량을 증가시켜 원가상승 요인이 될 뿐만 아니라, 강판의 표면에 부착하여 표면결함을 일으키는 원인이 되므로 용융아연도강 제조시 석출물 발생은 신중히 조절되어야 할 것으로 판단되나 이에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

본 실험에서는 Ni가 첨가된 용융아연 도금욕에서 Fe강판에 대한 아연도금시 발생하는 석출물의 생성 거동 및 계면반응을 알아보기 위해 Zn-0.18wt.%Al 합금에 Ni조성을 달리하여 도금욕을 제조하여 Fe판을 침지시킨 후 시간에 따른 도금욕의 농도변화를 ICP분석을 통하여 조사하였고 광학현미경을 이용하여 석출 형태를 관찰하였으며 EDS를 이용하여 석출물을 분석하였다.

## 2. 실험방법

도금욕의 주성분인 Zn은 99.99wt.% 이상의 고순도 Pb-less 피를 사용하였으며 표면의 이물질 제거를 위해 밀링으로 연삭한 후 적당한 크기로 절단하

여 사용하였다. Fe에 대한 Zn도금시 Fe 용출에 따른 거동 및 계면반응층 관찰을 위한 소지금속은 POSCO에서 제조된 저 탄소용 냉연강판으로 Si이 함유되지 않은 강판을 사용하였다. 도금을 위한 강판은 표면의 유기물 제거를 위하여 아세톤으로 초음파 세척하고 700℃, 수소 분위기 중에서 30분간 유지하여 환원처리를 하였다. 도금욕에 대한 Ni첨가는 UM사에서 제조 판매하는 Zn-0.5wt.%Ni 모합금 (Belgium)을 이용하여 목표한 조성으로 Ni를 첨가하였다. 석출물의 관찰은 각각의 조성으로 용해된 아연 도금욕을 460℃로 유지한 후 강판을 침지시켜 9시간까지 유지시키면서 시간대별로 도금욕 상부로부터 시료를 채취하여 곧바로 수중에 급랭시켰다. 도금욕의 시간에 따른 Ni농도 변화는 시간대별로 시료를 채취하여 ICP분석하였으며, 부위별 석출물의 분포상태를 알아보기 위해 도금욕을 공랭시킨 후 응고된 아연피를 세로방향으로 절단하여 단면조직을 관찰하였다.

Ni 농도변화 및 침지시간에 따른 석출물의 형태를 관찰하기 위한 시료는 SiC 연마지로 습식연마한 다음 1μm 알루미늄 연마제를 사용하여 마무리 연마하였다. 연마된 시편은 1~3% Nital 부식액을 사용하여 상온에서 수초간 에칭 시킨 후 광학현미경으로 석출물의 생성거동을 관찰하였다.

도금욕의 침지시간에 따른 도금욕의 농도변화를 알아보기 위한 시료는 0.5g 정도의 시료를 질산용액 1ml에 용해시킨 후 50ml 증류수로 희석하여 ICP분석 (JOBIN YVOH, JY38plus)을 실시하였다. 석출물의 상을 확인은 SEM (Phillips, XL30SFEG) -EDS (EDAX, NEW XL-30) 분석을 실시하였다. 석출상의 분석시 석출상의 크기가 작은 경우 분석조건에 따라 많은 차이가 발생하기 쉬우므로 가장 작은 spot을 사용하여 분석에 따른 오차를 최대한 줄이고자 하였다. 특히 계면층의 경우에는 각 상간의 상호 간섭에 따른 오차의 확률이 크기 때문에 정확한 상의 분석 보다는 경향을 파악하는데 중점을 두었다. 침지시간에 따른 도금층의 두께는 도금이 완료된 강

판을 HCl용액에서 도금층을 용해시켜 Zn층을 완전히 제거한 후 무게의 차이를 이용하여 측정하였다. 이때 도금층의 제거는 도금강판을 HCl용액에 침지하여 수소가스가 발생되지 않은 시점을 도금층이 완전히 제거된 시점으로 하였으며<sup>9)</sup>, 데이터의 신뢰도를 높이기 위해 5회 측정 후 평균값을 구하였다.

도금욕의 조성 및 강판의 침지 시간에 따른 계면 반응층의 거동을 고찰하기 위하여 용융아연 도금욕에 침지시간을 달리하여 제조한 시편을 적당한 크기로 절단한 후 단면부위의 계면 반응층을 관찰하였다. 반응층의 확인은 3% HNO<sub>3</sub>로 부식한 후, 광학현미경, SEM 및 EDS분석을 하였다.

### 3. 결과 및 검토

Fig. 1은 Zn-0.5wt.%Ni 모합금에 0.18wt.%Al을 첨가하여 Zn-0.18wt.%Al-0.5wt.%Ni도금욕을 제조한 후, 460°C에서 20시간 유지하고 공랭시켜 세로 방향으로 단면조직을 관찰한 것이다. 이와 같은 관찰을 통하여 Zn-Al도금욕에서의 Ni의 거동을 확인하고자 하였으며, 약 12cm의 시편을 2cm간격으로 절단하여 그 단면을 관찰하였다. 그림에 나타난 바와 같이 상부에는 불규칙한 석출상이 다량 나타남을 알 수 있으며, 도금욕의 하부로 내려감에 따라 석출상은 침상으로 바뀔 수 있다. Fig. 1-a와 b의 상

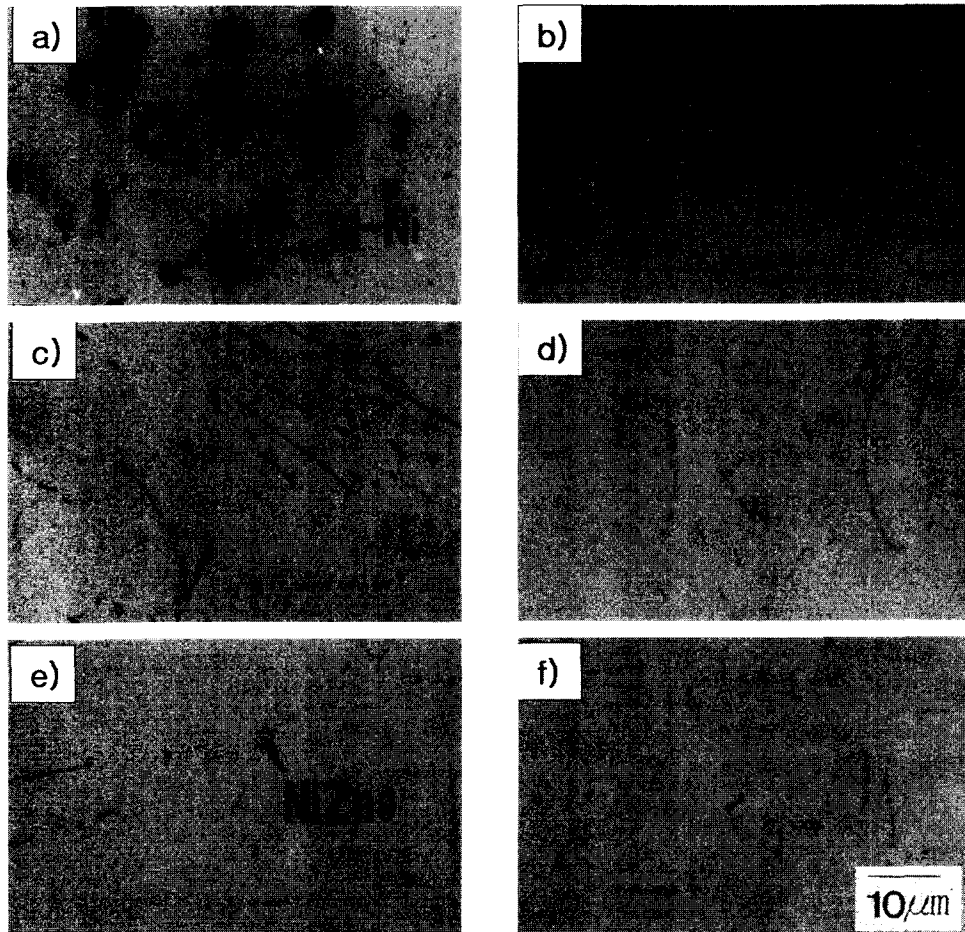


Fig. 1. Cross-sectioned microstructure of (a) top, (b) 4cm, (c) 6cm, (d) 8cm, (e) 10cm and (f) bottom layer in Zn-0.18wt.%Al-0.5wt.%Ni bath.

부에 형성된 불규칙 형상의 회색 석출물은 EDS 정량분석한 결과, Al-Ni 금속간화합물상에 Zn가 약 3~4wt.% 함유되어 있는 상임을 알 수 있었으며, 이는 도금욕의 비중보다 가볍기 때문에 용해도중 상부로 부상한 것으로 판단된다. Fig. 1-c에서부터 나타나는 침상의 석출상은 Zn-Ni모합금에 함유된  $\delta$  ( $NiZn_9$ )상과 동일한 상으로 모합금에서 보다 소량 관찰되는데, 이는 욕중 Al과 Ni이 우선 반응하여 상부로 부상하여 하부의 Ni농도를 감소시켰기 때문이며, 20시간 후 하부의 Al과 Ni 농도를 ICP 분석한 결과 Al과 Ni의 농도가 초기 도금욕 조성인 Zn-0.18wt.%Al-0.5wt.%Ni보다 현저히 낮은 Zn-0.07wt.%Al-0.17wt.%Ni를 나타낸다는 사실이 이를 뒷받침하고 있다. 이와 같이 아연도금욕에 Al과 Ni이 동시에 첨가될 경우 Al과 Ni이 우선 반응하여 Ni 및 Al의 첨가효율을 저하시킬 뿐만 아니라 석출물이 도금욕의 상부에 주로 존재하게 되므로 Zn-Al 도금욕에 Ni을 첨가할 때는 Al-Ni 석출물이 다량으로 석출하는 영역은 피해서 도금욕을 조성하는 것이 바람직하다고 생각된다.

Fig. 2는 아연 도금욕에서 Al과 Ni 농도를 각각 0.03~0.5wt.%로 변화시켜 도금욕을 제조하고, 이 도금욕을 460°C에서 10시간동안 유지하여 중심부의 시료를 채취한 후 Al-Ni 금속간화합물의 석출범위를 나타낸 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 또한 우측 상단부 영역이 Al-Ni 금속간화합물이 다량 석출되는 영역을 나타내며, Ni의 경우에는 약 0.1wt.%에서 천이구간이 나타남을 알 수 있다. 또한 Ni 농도 0.1wt.%이상에서는 Al이 약 0.1 wt.% 첨가되더라도 금속간화합물상이 석출되기 시작하나 Ni의 농

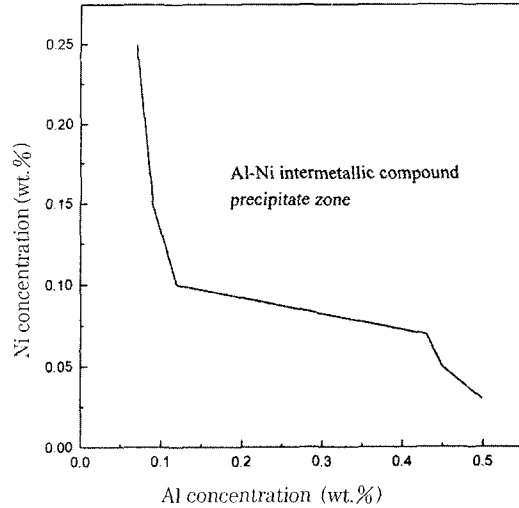


Fig. 2. Al-Ni intermetallic compound precipitate zone as a function of Al-Ni concentration

도가 0.07 wt.% 이하로 감소하게 되면 상당량의 Al이 (약 0.4wt.%이상) 첨가되어야 금속간화합물상이 석출됨을 보여주고 있다. 이와 같이 Ni첨가량에 따라 도금욕에 석출되는 석출상이 민감하게 변화하는 이유는 Zn-Ni이원계 상태도에서 Zn에 대한 Ni의 고용도가 0.03at.%로 극히 제한적이고 Zn에 대한 Al은 고용도가 커서 Ni첨가량에 따라 석출상이 용이하게 나타나기 때문으로 판단된다.

Fig. 3과 4는 Zn-0.18Al 도금욕에 Ni첨가량을 달리하여 Fe 판을 침지시켰을 때 침지시간에 따른 도금욕에서의 석출물의 거동을 관찰한 것이며, Table 1은 석출상에 대한 EDS 분석한 결과이다.

Zn-0.18Al도금욕에 Fe판을 3시간 침지한 경우인 Fig. 3-a에서 화살표로 표시한 회색의 석출상(point 6)이 나타나는데 이는 EDS분석결과  $Fe_2Al_3$ 상으로

Table 1. EDS result for Fig. 3, 4

Comp. (at%) \ Point	Point											
	1	2			3		4	5	6			
Fe	-	5.92	5.87	5.58	4.67	4.24	4.69	7.29	20.37	21.22	20.20	
Ni	41.61	-	-	-	4.15	3.98	4.25	1.07	-	-	-	
Al	55.77	-	-	-	-	-	-	2.55	69.51	70.12	68.77	
Zn	-	bal										

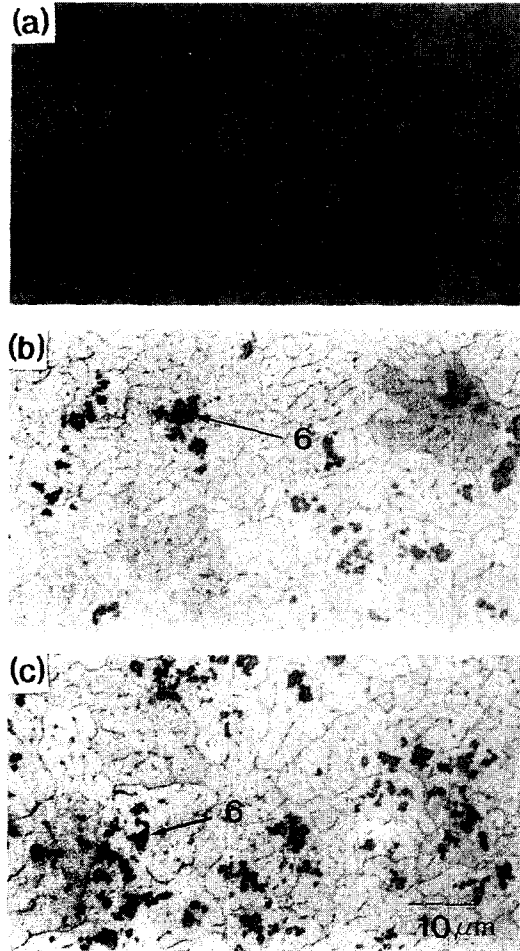


Fig. 3. Optical microstructures of precipitates in (a) Zn-0.18Al, (b) Zn-0.18Al-0.1Ni and (c) Zn-0.18Al-0.5Ni bath dipped with Fe plate for 3hr.

판단된다. 이와 같이  $Fe_2Al_5$ 의 화합물이 표면에 석출되는 이유는  $Fe_2Al_5$ 의 밀도가  $4.2g/cm^3$ 으로 도금욕의 밀도보다 낮기 때문에 상부로 부상하여 나타난 것으로 판단된다. Ni량이 0.1%인 Fig. 3-b와 4-b에서 막대모양의  $\zeta$ 상(point 2)은 3시간 침지시에는 나타나지 않고 9시간 침지시에 Zn-Fe-Ni상과 함께 나타났다으며 3시간 침지시에는 주로 회색의  $Fe_2Al_5$ 상(point 6)이 관찰되는데, 이는 Renhack등<sup>12)</sup>의 연구결과와 일치하고 있다. Fig. 4-c에서 Ni 농도가 0.1%를 넘게되면 비교적 다양한 형태의 석출물상이 관

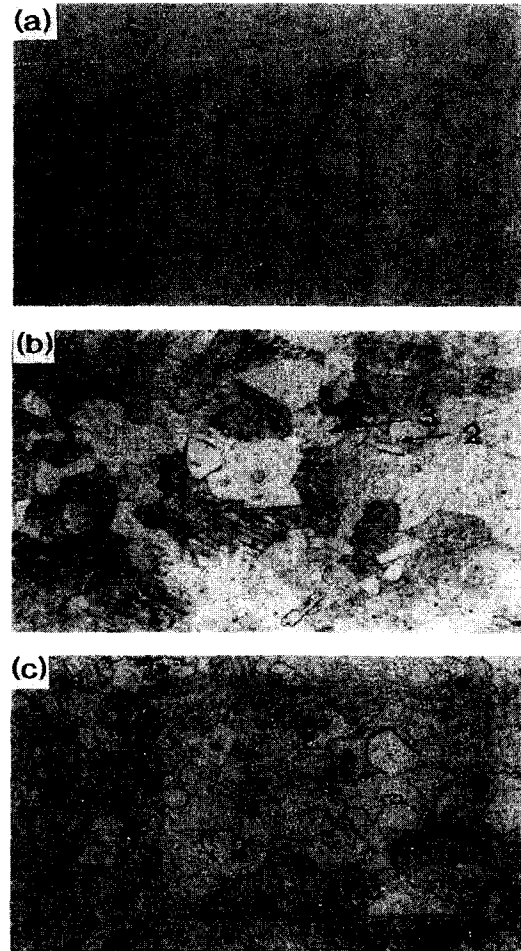


Fig. 4. Optical microstructures of precipitates in (a) Zn-0.18Al, (b) Zn-0.18Al-0.1Ni and (c) Zn-0.18Al-0.5Ni bath dipped with Fe plate for 9hr.

찰되고 있으며 석출물의 양도 Ni 첨가량이 많아질수록 증가하는 경향을 나타내고 있다. Fig. 4-c에 나타난 석출물의 형태에 따른 EDS 분석 결과, 불규칙한 회색의 석출물은 Al-Ni 금속간화합물상(point 1) 또는 Zn이 약 12% 포화된  $Fe_2Al_5$ (point 6)상으로서 형태상 정확한 구별은 곤란하나 대체로 불규칙한 형태의 석출물은 Al-Ni 금속간 화합물을, 비교적 다각형의 석출물은  $Fe_2Al_5$ 상을 나타내었다. 막대형의 석출물(point 2)은  $\zeta$ 상으로서 상내의 Ni 농도는 0.5at%이하를 나타내었다. 다각형의 석출물은 대부

분이 Zn-Fe-Ni ( $I_2$ ) 화합물 (point 4) 이었으며 드물게 Al을 약 2wt% 정도 함유한 Zn-Fe-Ni-Al계 석출물 (point 5)도 관찰되었다. Ni 첨가량이 0.5%인 경우 시간에 따른 석출물의 변화를 검토해 보면 Fig. 3-c, Fig. 4-c에서와 같이 침지시간이 길어지면서 Al-Ni 석출물이 나타남에 따라  $Fe_2Al_5$ 상의 석출물이 감소함을 알 수 있는데 이는 Zn에 대한 Ni의 고용도가 거의 없기 때문에 석출된 Ni이  $Fe_2Al_5$ 상의 Al과 반응하여  $Fe_2Al_5$ 상을 감소시키면서 Al-Ni를 석출시킨 것으로 판단된다. Ni 첨가량에 따른 석출물은 Fig. 4-b, c에 나타난 바와 같이 Ni 첨가량의 증가에 따라 다각형인 Zn-Fe-Ni ( $I_2$ )의 화합물이 증가함을 알 수 있는데 상의 형성과정에 대한 정확한 분석은 어려우나 Zn-Fe-Ni 상태도를 참고로 할 때 450°C에서 1at.%Ni을 고용한  $\zeta$ 상이 성장하여  $I_2$ 상을 석출시킨 것으로 판단된다. Ni 농도가 0.1wt.%를 넘게 되면 Fig. 4에서와 같이 비교적 다양한 형태의 석출물상이 관찰되고 있으며 석출물의 양도 Ni 첨가량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내고 있다. Al과 Ni이 우선반응하여 석출하는 Al-Ni 석출물의 양은 Ni 첨가량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내며 Zn-Fe 석출물이 관찰되기 전까지는 일정한 양을 나타내고 있다. 그러나 Zn-Fe상이 석출하기 시작하면 Al-Ni 석출물은 급격히 감소해가는데 이는 Zn-Fe 또는 Zn-Fe-Ni상이 석출되면서 Al-Ni 석출물을 용해시키기 때문으로 보여지며 ICP 분석결과 용융아연 도금욕에 Fe피를 침지시킨 초기에 Al과 Ni의 양이 급격히 증가한 후 Zn-Fe-Ni상이 석출되면서 Al, Ni량이 초기 도금욕 목표조성과 유사해진다는 사실이 이를 뒷받침하고 있다.

Fig. 5는 Fe강판을 Zn-0.18wt.%Al 도금욕과 여기에 Ni가 첨가된 도금욕에서 침지시간을 60초동안 도금한 후 Fe와 도금층간의 계면을 나타낸 것이다. Fig. 5-a에서 반응층은 파열상의 형태로 소지철에서  $\eta$ -Zn상 쪽으로 성장하고 있으며, 파열상의 주변에 막대모양의  $\zeta$ 상이 분포함으로써 稻垣등이<sup>13)</sup> 제시한 반응기구와 동일한 형태의 조직을 보이고 있

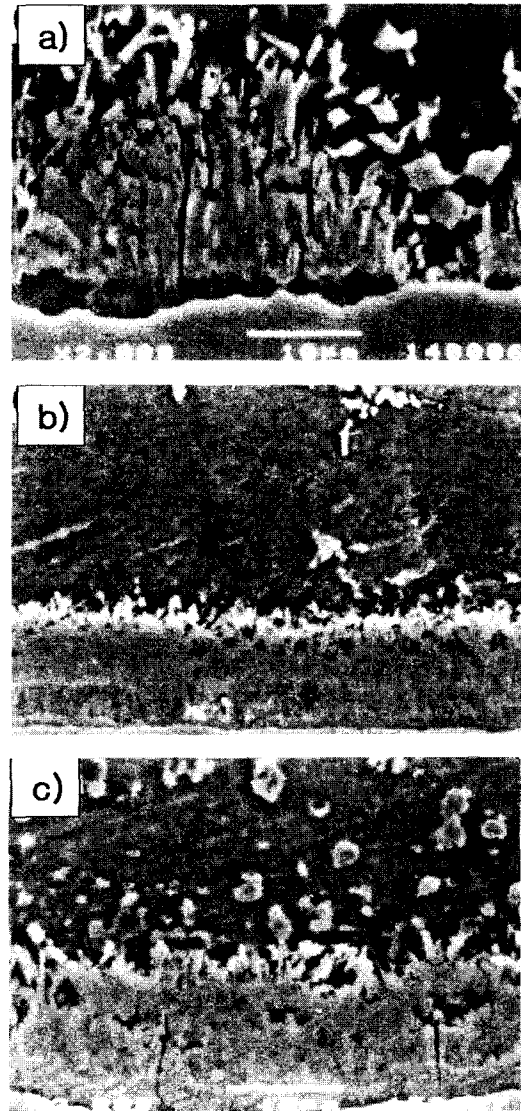


Fig. 5. SEM micrographs of reaction layers formed after dipping steel plates at 480°C for 60sec in (a) Zn-0.18Al, (b) Zn-0.18Al-0.1Ni and (c) Zn-0.18Al-0.5Ni bath

다. Ni가 0.1% 첨가된 경우에는 반응층의 거동은 Zn-0.18wt.%Al 도금욕에서와 달리 막대모양의  $\zeta$  ( $FeZn_{13}$ )상은 보이지 않고  $\delta$ 상과  $\delta + (\eta-Zn)$ 상으로 구성되어 있음을 알 수 있으며 반응층과  $\eta$ -Zn층 사이에 미세한 Zn-Fe-Ni 석출상이 관찰되었다. 그러나 반응층의 두께는 Zn-0.18wt.%Al 도금욕에서

의 경우보다 감소함을 알 수 있다. 여기서 잠복시간이 줄어든 것은 도금욕중의 Al이 Fe보다 반응성이 강한 Ni과 우선적으로 반응하여 Ni-Al화합물을 형성하면서 도금초기  $Fe_2Al_5$  금속간화합물의 형성을 방해하였기 때문으로 판단되며 막대모양의  $\zeta$ 상이 나타나지 않은 것도 이  $\zeta$ 상이  $Fe_2Al_5$ 상에서 성장하는 단결정임을 고려할 때 상기의 추론을 뒷받침 해 주고 있다. 또한 침지시간이 Zn-0.18wt.%Al 도금욕에 비해 반응층의 두께가 감소되는데 이는 도금초기에 Fe강판 소지에서  $Fe_2Al_5$  금속간화합물에 의한 Fe-Zn의 확산지연에 의한 효과와, 반응층과  $\eta$ -Zn상 사이에 존재하는 Zn-Fe-Ni 화합물에 의한 반응층으로부터 액상 Zn으로의 Fe 용출의 장애물 효과가 Zn-0.18Al에 Ni를 첨가한 도금욕에서도 유효하였기 때문으로 판단된다. Fig. 5-c는 Ni첨가량이 0.5wt.%인 경우로 반응층의 두께가 오히려 증가하고 있음을 알 수 있다. 또한 반응층은 대부분  $\delta$ 상으로 되어 있음을 알 수 있으며,  $\eta$ -Zn상과  $\zeta$ 상 사이에 Zn-Fe-Ni 화합물이 존재하고 이의 형성이 뚜렷함

을 알 수 있다. 이와 같이 Zn-0.18Al-0.5Ni 도금욕에서 Fe강판을 도금할 경우에도 합금층의 성장거동은 과열상 조직 형태로부터 시작하였으며, 이는 강판/도금욕 계면에서 Fe와 Al이 우선적으로 반응을 일으키고, 그 결과  $Fe_2Al_5$ 계 금속간화합물층이 강판 표면에 형성된 후 시간의 경과에 따라 이 층이 붕괴되면서 Zn이 확산하여 계면 반응층이 성장하는 것으로 판단된다. 그러나, 막대상의  $\zeta$ 상은 Ni 첨가시 거의 발생하지 않았으며 이는  $\zeta$ 상이 Fe-Al 화합물에서 성장한다는 稻垣<sup>13)</sup>의 연구 결과와 비교 할 때 첨가된 Ni이 Al과 우선적으로 반응함으로써 소지층에 형성되는  $Fe_2Al_5$  화합물의 양이 극히 적었기 때문으로 판단되며 이것이 잠복시간의 단축에 영향을 미쳤다고 생각된다. 결과적으로 Zn-0.18Al 도금욕에서 Ni 첨가에 따른 반응층 억제효과는 Ni 첨가량이 0.1% 이하 일때까지는 효과가 있었으나 Ni 첨가량이 증가하면서 감소하는 것으로 나타났다.

Fig. 6과 Table 2는 Zn-0.18Al 도금욕에 Ni을 0.5% 첨가하여 아연도금강판을 제조한 후 계면반응 생

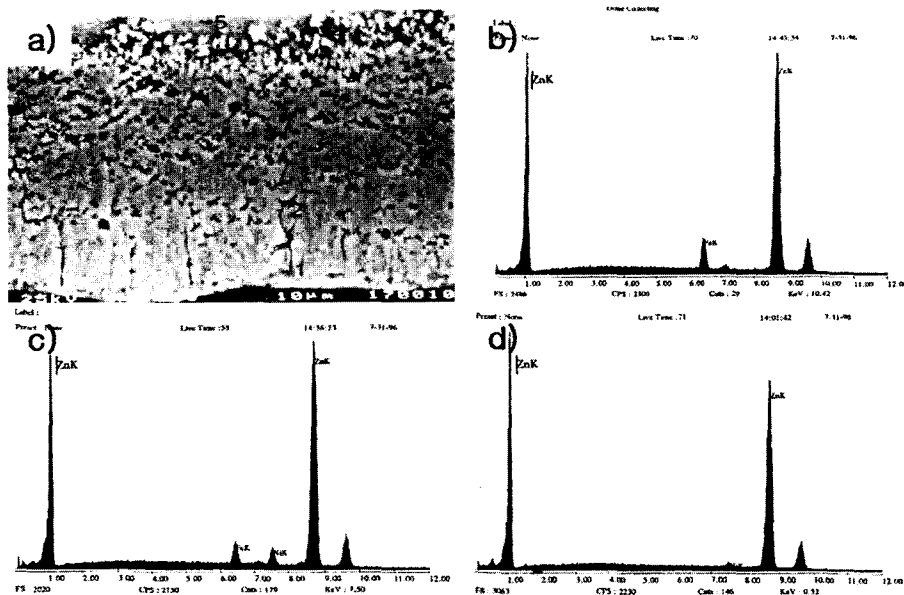


Fig. 6. SEM micrograph(a) and EDS result of reaction layers formed after dipping steel plates in Zn-0.18Al-0.5Ni bath at 480°C for 120sec. point 2(b), point 3(c) and point 5(d)

Table 2. EDS result for Fig. 6

Point Comp. (at%)	1	2	3	4	5
Fe	13.3	8.9	5.5	1.9	0.5
Zn	86.7	91.9	92.7	95.7	99.1
Ni	-	-	1.8	2.4	0.4
Al	-	-	-	-	-
phase	$\delta$	$\delta$	$\delta+\eta$	Zn-Fe-Ni	$\eta$ -Zn

성물을 조사하기 위하여 계면부위를 EDS로 분석한 것이다.

분석결과 반응층은 소지로부터  $\delta$ ,  $\delta+(\eta\text{-Zn})$ , 소량의 Zn-Fe-Ni 상 순으로 되어 있으며  $\zeta$  상은 출현하지 않았다. 山口<sup>14)</sup>은 465°C의 도금욕에서 Al 첨가농도를 변화시켜 침지시간에 따라 반응층에 출현하는 상을 분석한 결과  $\delta$  상과  $\delta+(\eta\text{-Zn})$  상이 출현하는 도금조건은 465°C 도금욕에서 Al 농도 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  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ 만 관찰되었다고 하였으나 본 연구의 경우에는 480°C의 동일 Al 농도에서도 반응층이 조기에 출현하였으며,  $\delta$ ,  $\delta+(\eta\text{-Zn})$  상의 출현도 山口의<sup>14)</sup> 실험결과와는 달리 Al 농도가 높고 침지시간이 짧은 60초에서부터 출현하였다. 이와 같은 이유는 본 실험의 경우 도금욕의 온도가 480°C로 높아짐에 따라 계면반응이 山口의<sup>14)</sup> 결과와는 다르게 나타난 것으로 판단되며, 이와 더불어 Zn-0.18wt.%Al 도금욕에 대한 Ni의 첨가 효과가 사라지기 때문으로 판단된다. Ni를 과다하게 0.1% 이상 첨가할 때는 Fig. 4-c에서의 같이 Ni-Al이 도금욕에 정출되기 때문에 소지층에 형성되는  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  금속간화합물의 양이 감소되어 대부분의 반응층이 과열상 조직의 형태로 성장하기 때문에  $\delta$ ,  $\delta+\eta$  상이 출현한 것으로 판단되며 이에 따라 Al 첨가에 의한 반응층 억제 효과가 없어지는 것으로 나타났다.

Fig. 7은 Ni 첨가량을 달리한 도금욕에서 제조한 도금강판의 침지시간에 따른 도금층의 두께를 나타

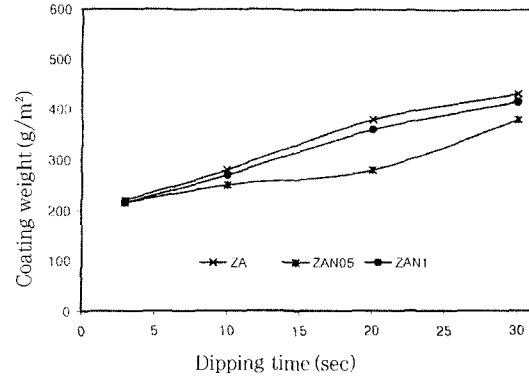


Fig. 7 Variation of coating weight with dipping time in various galvanizing bath at 480°C

낸 것으로 도금층의 두께는 도금 후 시편을 10% HCl에 침지하여 도금층만 용해시킨 후 용해전후의 무게 차이를 측정하여 계산하였다. 그림으로부터 30초까지는 침지시간이 길수록 도금층의 두께는 증가하였으며, Ni를 첨가한 경우가 Zn-0.18wt.%Al의 도금욕에서 도금한 경우보다 두께가 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 Ni첨가량이 증가하면 오히려 첨가량이 적을 때 보다 도금두께가 증가하는데, 이는 전술한 Ni의 과도한 첨가에 의해 Al-Ni 반응에 따른 Fe-Al 금속간 화합물을 형성하는 유효Al의 농도가 감소함으로 인하여 Fe-Zn 반응이 일어나는 잠복시간이 단축되었다는 추론을 뒷받침 해주고 있다.

#### 4. 결 론

용융아연 도금욕에 Al과 Ni를 첨가한 후 석출물 생성거동 및 Fe와의 계면반응을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 용융아연 도금욕에 Zn-0.18wt.%Al-0.5wt.%Ni 모합금을 이용하여 Ni를 첨가시 480°C 도금욕에서 최대 Ni 용해도는 ~0.25wt.% 이었으며 석출물 발생을 고려한 적정 사용농도는 0.1wt.% 이었다.
- 2) Zn-Al-Ni 도금욕에 Fe를 침지시켰을 때 Ni 첨가량이 증가함에 따라 Fe 용출량은 증가하였으며



Ni이 0.1wt.%이상 첨가되었을때 그 경향은 현저하였다.

3) Ni 첨가 도금욕에 Al이 첨가된 경우 Al-Ni 금속간화합물상이 석출하여 상부로 부상하였으며 Ni 농도 0.07wt.%를 경계로하여 이상의 농도에서는 소량의 Al 첨가에 대해서도 민감하게 반응하였다.

4) Zn-0.18wt.%Al도금욕에 Ni 포함금을 첨가한 후 강판을 침지하여 도금판을 제조한 결과 Ni첨가에 따라 반응층의 두께가 감소하였으며, 0.05wt.%Ni일 때 효과가 가장 컸다.

### 참고문헌

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, M.A.Barter : JOM, January. (1992) , 22
5. P.Perrot, G.Reumont, J.C.Tissier, J.Y.Dauphin, J.Foct : University des Science et Techniques de Lille FRANCE
6. B.D.Notowidjojo : Proceedings of step into the 90's, (1989) , 623
7. N.Dreulle, M.Bousquet, M.Crocq and A.Limare : AISI Ann Conf. Pittsburg, Sept. (1983)
8. L.Habraken : Proc. of the 12th International Conf. on Hot Dip Galvanizing (1979) 121
9. B.D.Notowidjojo : Proc. of Step into the 90's (1989) 623
10. Z.W.Chen, N.F.Kennon, J.B.See and M.A.Barter : JOM, 44 (1992) 22
11. S.Belfrage and P.Ostrom : 15th Inter. Galvanizing Conf., ZAD, London, P GE2/1-5
12. E.H.Rennhack : Trans. AIME, 221 (1961) 775
13. 稻垣 淳一, 櫻井 理孝, 渡 豊文, 鐵と鋼 : 79 (1993) , 57
14. 山口 洋, 久松 敬弘 : 鐵と鋼, 60 (1974) , 96