

## 수용액 분사법에 의한 용융아연 도금강판의 미니스판글 형성

김종상, 전선호, 박정렬

포항종합제철주식회사 기술연구소 광양연구팀

Minispangling of a Hot Dip Galvanized Sheet Steel  
by a Solution Spray Method

J. S. Kim, S. H. Jeon, and J. R. Park

Kwangyang Research Team, Technical Research Laboratories

Pohang Iron and Steel Company, 699 Kumho-dong,

Dongkwangyang-city, 544-090, Korea

## Abstract

The formation of spangles on a hot dip galvanized sheet steel by spray cooling the molten zinc coating with air, water and 2.0wt%  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  solution has been studied performing laboratory experiments, and their coating properties have been evaluated. Minimized spangles were easily formed by mist spraying the solution for 1 second at the low nozzle spray pressure onto the molten zinc at  $420\sim 422^\circ\text{C}$  because the solute  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  in the sprayed solution imparted a highly rapid cooling effect to the coating through its endothermic decomposition reactions and because the decomposed products acted as numerous nucleation sites for the minimized spangles on the coating. Good surface appearances and sound coating properties were obtained on this coating. Only regular spangles were formed on the coating by the forced convective air cooling. At the high nozzle spray pressure, zero spangles were formed on the coating by the pure water spray cooling. However, the coating had a dull and rough surface with craters and cracks.

## 1. 서 론

일반적인 용융아연 도금강판 표면에는 도금작업 시 강판표면에 부착응고된 아연결정립, 즉 스팅글(spangle)이 형성된다.<sup>1-3)</sup> 스팅글의 크기에 따라 육안으로 완전히 구별될 수 있는 직경 5mm 범위 또는 그 이상일 때 정규 스팅글(regular spangle : SR), 미세한 스팅글 경계가 육안으로 판별이 거의 어려운 직경  $500\sim 1,500\mu\text{m}$ 일 때, 미니 스팅글(mi-

nimized spangle : SM), 육안구분이 불가능한 직경  $500\mu\text{m}$  이하를 제로 스팅글(zero spangle : SZ)로 산업체에서는 편의상 구별하기도 하지만 미니스판글과 제로스판글을 구별하지 않고 통칭 미니스판글이라고도 한다. SR도금강판의 내식성을 더욱 향상시키거나 미관을 양호하게 할 목적으로 도금표면을 도장할 때, 도장전의 스팅글이 도장후의 표면까지 투영되어 외관이 나빠지며, 심할 경우에는 도막과 아연도금층의 밀착성이 열화되어 도막이 박리되

는 결점도 발생한다.

따라서 아연도금 표면층의 스카글이 소실되도록, 즉 SM 또는 SZ를 형성하기 위하여 강판의 연속도금 작업시 여러가지 공정조작이 제안 및 실시되고 있다. 예를들면, (1) 아연도금욕 중의 Pb농도를 낮춘다.(Pb-less법)<sup>4)</sup>, (2) 용융아연도금 후 재가열한다.<sup>5)</sup> (3) 용융아연 도금층이 응고하기 직전에 수냉각물을 사용하여 냉각시킨다.<sup>6)</sup> (4) 응고직전의 아연도금층에 무기염 수용액을 분사하여 스카글을 미세화 시킨다. (수용액 분사법)<sup>7)</sup> (5) 응고직전의 아연도금층에 미세한 (직경 약 5 $\mu$ m) 아연분말을 분사 (Heurtey process)<sup>8)</sup>하는 방법이 행해진다. 이 중에서 (1)의 Pb-less법은 SR도금강판도 생산해야 하는 조업변경이 있을 경우 Pb를 첨가하여 도금욕 조성을 바꾸어야 하므로 도금욕조가 하나만 설치된 공장의 경우에는 채택하기 어렵고, (2)의 재가열 방법은 합류층 형성으로 표면광택도와 연성이 열화되며, (3)의 수냉각물 사용방법은 특히 고속연속도금 강판 생산의 경우 불가능하다. 현재 (5)의 아연분말 분사법에 의한 SM형성 방법이 강판의 연속 용융아연 도금공정에 많이 채택되고 있으나 아연분말 사용에 따른 각종 구동물의 손상 및 크로메이트 처리공정에서 sludge가 과다하게 발생하는 등의 문제점이 제기되고 있다. 또한 소재두께가 두꺼울 경우 소재판의 잠열에 의해 용융아연 도금층의 냉각이 느려 분말분사에 의한 미니스카글화가 어려워진다.

최근에 많이 채택되고 있는 (4)의 수용액분사법은 주로 흡열분해반응을 일으키는 성분의 수용액을 분사하여 용융아연 도금층이 급냉되어 스카글이 성장하지 못하고 SM (또는 SZ)화 되는 방법이다. 대표적인 예로 인산수소염이 사용된다. 그러나 이런 인산수소염 수용액분사에 의한 연속 용융아연 도금강판 제조상의 SM화 처리에는 조업조건 (강판온도, 강판두께, 통관속도, 도금부착량 등)이나 분사조건 (용액농도, 공기압력, 분사시간, 분사개시 도금판온도 등)에 의해서 표면외관이 크게 변화하므로 적정 조건설정의 문제점이 수반된다. 또한 아직까지 용액분사법에 의한 SM화 기구 및 도

금층 특성에 대하여 체계적으로 밝혀져 있지 않은 실정이다. 본 연구에서는 용융아연 도금시 공기, 순수 및 인산이수소암모늄 용액 등 분사냉각매체에 따른 도금층의 SM화 형성정도 및 표면성질을 실험실적 도금층 냉각실험 및 분석을 통해 비교 검토하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 실험실적 용융아연도금층의 분사냉매에 따른 SM화 모사실험과 도금층 외관, 우선방위 및 조직이 조사되었다. 냉매로는 공기, 순수 및 2.0wt% 인산이수소암모늄( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) 용액을 이류체식 노즐로 분사하여 사용하였다.

용융된 아연도금층의 분사냉매에 따른 SM화 모사실험은 Fig. 1의 개략적으로 나타낸 자체 제작한 SM형성 모사실험장치를 사용하여 실시하였다.

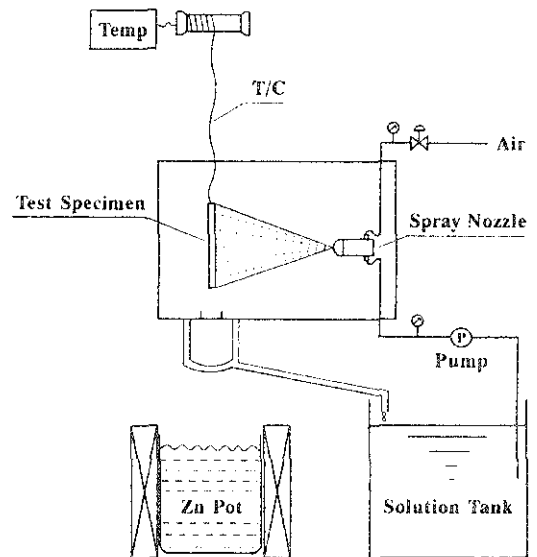


Fig. 1. A schematic diagram of a minispangling experimental apparatus by the spray cooling.

도금용 강판시편(200mmL $\times$ 100mmW $\times$ 0.6mmT)은 연속용융아연 도금라인의 도금직전과 같은 환원상태를 실험실적으로 유지시킬 수 없어, 이미 Pb-

less법에 의해 SM으로 용융아연 도금된 판재를 절단하여 사용하였다. 초음파 세척기에서 아세톤으로 충분히 표면을 청정화한 시편을 일반적으로 SR을 형성시키는 도금욕 조성인 Pb 0.1%, Al 0.2%, Fe 0.1%, Zn balance를 함유한 460°C의 Fig. 1의 도금욕에 30초간 침적하여 도금층을 재용융후 인양하면서 냉매를 분사하여 도금층을 응고시켰다. 분사냉매의 종류와 분사시 도금판의 온도에 따른 도금층 외관의 변화를 관찰하였다. 이때 아연도금층의 온도는 시편표면에 열전대를 용접부착하여 도금 및 냉각과정 전체에 걸쳐 측정되었다. 냉매분사방법은 이류체 노즐을 사용하여 순수 또는 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 용액압력은 1kg/cm<sup>2</sup>로 고정하고 공기압력은 4kg/cm<sup>2</sup>로 하여 작동시킨 분사식으로 시편의 한면만 분사되었으며 분사시간은 1초로 하였다. 순수한 공기분사의 경우 용액압은 0, 공기압력은 4kg/cm<sup>2</sup>로 유지한 반면, 순수의 분사경우 공기압은 0로 하고 용액압을 50kg/cm<sup>2</sup>로 한 고압분사도 실시되었다.

도금층의 외관으로 스팅글크기, 평균 표면조도 및 표면광택도를 측정하였다. 스팅글의 크기는 육안 및 현미경으로 측정하여 Table 1과 같이 등급을 매겼으며, 평균 표면조도(Ra)는 표면조도계를 이용하여 압연방향으로 5회 측정하여 평균하였으며, 표면광택도는 gloss meter를 사용하여 입사 및 반사각이 20도인 조건에서 10회 측정하여 평균한 값이었다. 도금층의 우선방위는 X선 회절기(XRD)를 사용하여 측정하였으며 Harris method<sup>9)</sup>를 이용하여 각 결정면의 우선방위지수(texture coefficient : TC)로 나타내었다.

도금층의 표면형상은 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였으며, 단면조직은 광학현미경을 사용하여 조사하였다.

Table 1. Spangle size index of a hot dip galvanized coating

등급	1	2	3	4	5
외관	전체 SR	SR+SM	전체 SM	SM+SZ	전체 SZ

SR : Regular spangle(≥5mm), SM : Minimized spangle (0.5~1.5mm), SZ : Zero spangle(≤0.5mm)

### 3. 실험결과

#### 3. 1 분사냉매에 따른 도금층 냉각

Fig. 2는 460°C의 도금욕에서 도금된 시편을 수직인양하여 공냉되는 도중 도금층이 응고직전, 즉 시편온도 420°C에서 냉매를 분사시킬 때 냉매(공기, 순수, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>용액)에 따른 도금시편의 냉각곡선을 나타낸 것이다. 공기분사의 경우 공냉과 마찬가지로 완전한 냉각곡선을 보여주며 응고에 따른 과냉현상이 거의 없었다. 순수 또는 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 용액분사의 경우 분사후의 급냉(순수의 경우 30°C, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>용액의 경우 50°C)효과를 나타낸다. 급냉후 온도가 약간 상승하는데 이는 도금층은 급냉되지만 소재판은 잠열이 있어 급냉도금층으로의 열전달에 의해 발생되었다. Fig. 3은 Fig. 2의 냉매에 따른 급냉시의 냉각속도를 환산하여 나타낸 것이다. 냉각속도는 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 용액 > 순수 > 공기의 순서로 나타났다. 도금표면은 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 용액

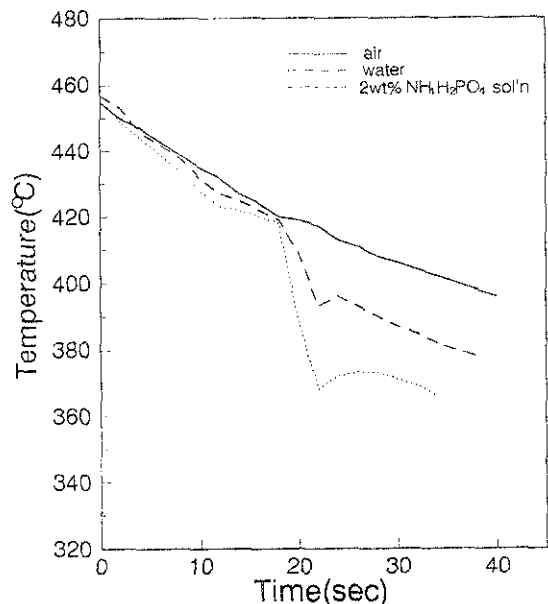


Fig. 2. Cooling curves of a specimen that was galvanized at 460°C and cooled from 420°C by spraying air, water or 2.0wt% NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> solution at the solution pressure 1kg/cm<sup>2</sup> and the mixing air pressure 4kg/cm<sup>2</sup> for 1 second.

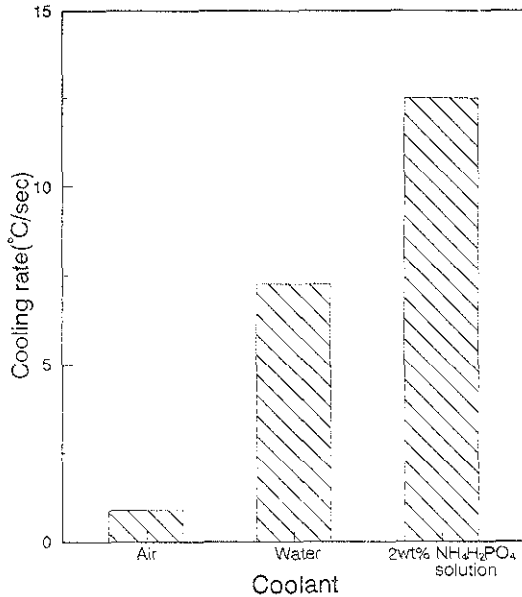


Fig. 3. Maximum cooling rates of a specimen that was galvanized at 460°C and cooled from 420°C by spraying air, water or 2.0 wt% NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> solution.

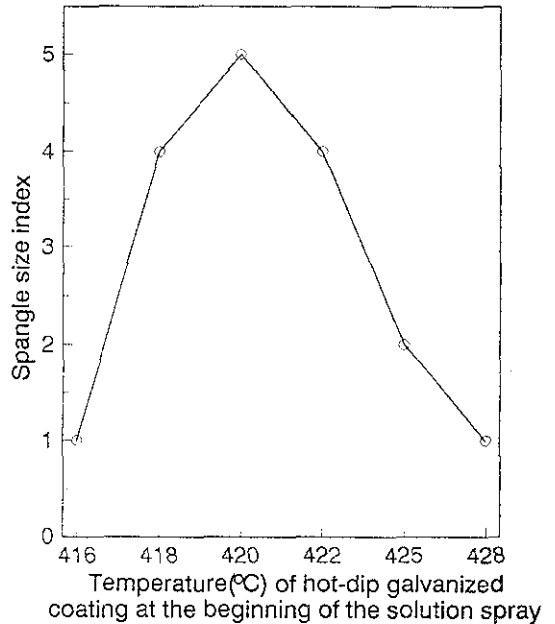


Fig. 4. Spangle size index vs. the temperature of a hot dip galvanized coating at the beginning of the 2.0 wt% NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> solution spray.

분사의 경우만 SM 또는 SZ를 나타내고 물 또는 공기분사의 경우 SM+SR 혼재 또는 SR로 각각 나타났다.

### 3. 2 냉매분사개시 도금층 온도에 따른 도금외관

냉매분사개시 도금층 온도는 스팅글 크기 및 도금품질을 결정하는 중요 인자이다. Fig. 4는 아연욕에서 도금직후 상기 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>용액을 1초간 분사시, 분사개시 아연도금층 온도에 따른 스팅글 크기를 Table 1에 나타낸 것과 같이 5등급으로 평가하여 표시한 것이다. 응고직전온도(420°C)에서 1초간 분사시킬 때 가장 미세한 스팅글을 형성시킬 수 있었으며 420±2°C부근에서 분사냉각시켜야 SZ를 형성시킬 수 있음을 보여주고 있다.

### 3. 3 분사냉매에 따른 도금층특성

Fig. 5 (a)부터 (e)까지는 도금층 온도 420°C에서 공기, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>용액 및 순수를 1초간 분사했

을 때 형성된 용융아연 도금층의 표면형상을 SEM으로 관찰한 것이다. Fig. 5(a)와 (b)는 공기분사 냉각에 의한 SR형상 (직경 5~10mm)으로서 저배율인 5(a)에서는 스팅글의 외관상 차이와 고배율인 5(b)에서는 아연에 고용도가 거의 없는 Pb입자가 주로 결정입자에 또는 수지상(dendrite) 조각들 사이에서 미세한 입자로 석출되어 있음을 볼 수 있다. 즉, Pb는 도금층 조직중에서 가장 나중에 저온에서 응고되는 부분에 석출되어 있다.

Fig. 5(c)와 (d)는 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>용액 분사냉각에 의한 SM형상 (직경 500μm정도)으로서 저배율인 5(c)에서는 꽃모양 (화상) 스팅글을 형성하며, 특히 스팅글 중앙에 검은 반점이 자리잡고 있는 것 이외에 일부 반점은 비교적 균일하게 분포하고 있으며, 그 주변에는 미세한 석출물이 분포되어 있음을 볼 수 있다. 스팅글 중앙의 검은 반점부분을 고배율 5(d)에서 EDS분석결과 P성분이 약 13% 정도 검출되었는데, 분사용액중의 인산염 성분이 용융아연층

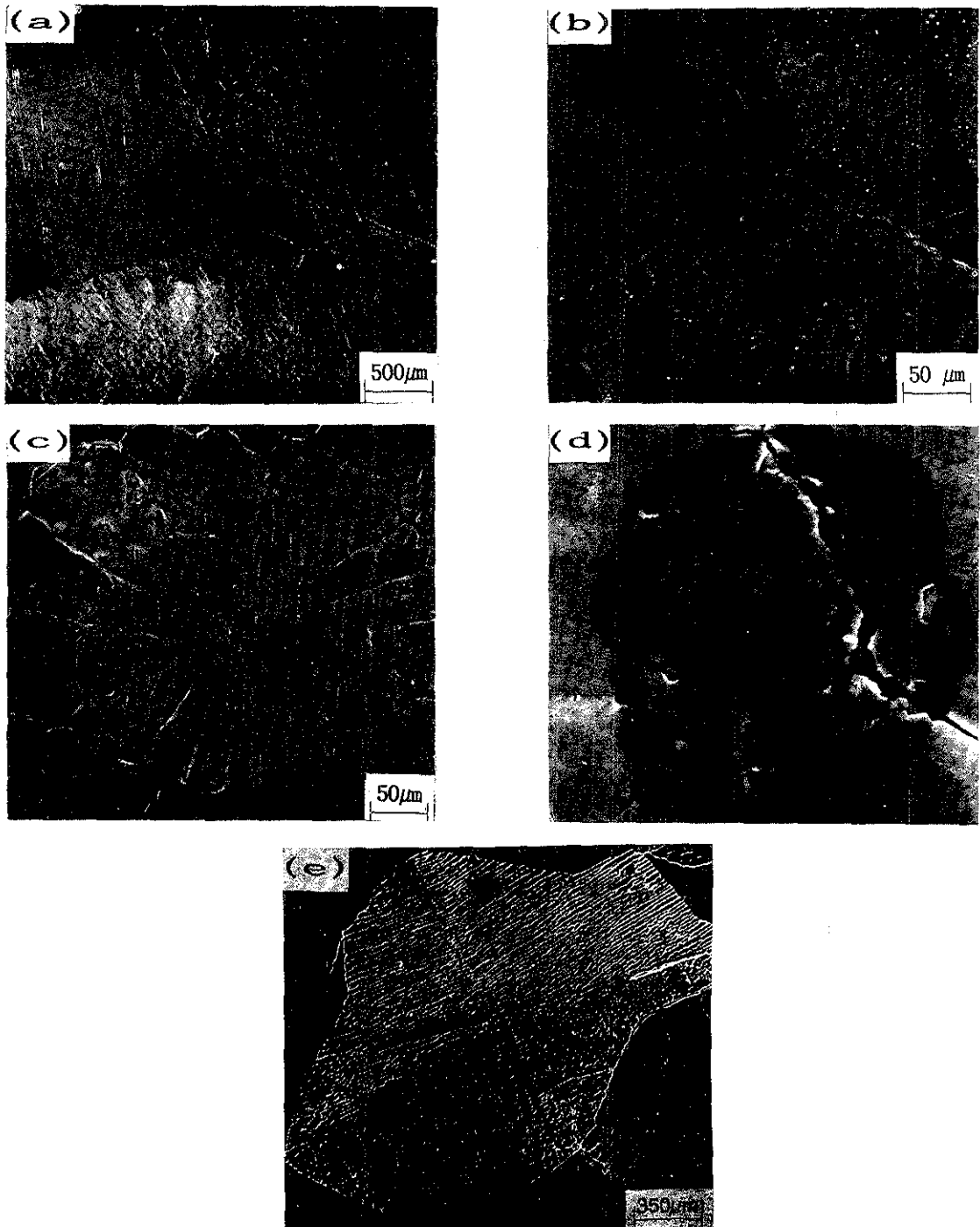


Fig. 5. Scanning electron micrographs of the surface of a hot dip galvanized coating that was spray cooled from 420°C with the different coolants at the solution pressure 1kg/cm<sup>2</sup> and the mixing air pressure 4kg/cm<sup>2</sup> for 1 second :  
(a) and (b) air, (c) and (d) 2.0 wt% NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> solution, and (e) water.

표면에 분사된 흔적으로 보여진다.

순수의 경우 저압( $1\text{kg}/\text{cm}^2$ )에서 분사하여 냉각된 용융아연 도금표면은 Fig. 5(e)에서와 같이 SM 및 SR이 혼재하는 스팅글 형상을 나타내었다. 순수를 고압 ( $50\text{kg}/\text{cm}^2$ )으로 분사하여 냉각된 도금 표면은 SZ로서 매우 미세한 스팅글 조직을 나타내지만 분화구(crater)모양의 표면으로 인해 표면조도가 높고 표면광택도가 낮게 나타났다.

Fig. 6(a)~6(c)는 분사냉매에 따라 형성된 아연도금층 각각의 단면조직을 보여준다. Fig. 6(a)의 공기 또는 저압수분사에 의한 SR조직이나 Fig. 6(b)의 수용액 분사에 의한 SM조직의 경우 단면조직에는 무균열의 균일한 두께의 도금층을 보여준다. 그러나 고압수분사에 의해 형성된 SZ 도금층의 단면조직에는 Fig. 6(c)에서 보듯이 많은 미세한 균열과 거칠은 표면을 나타내었다.

Table 2는 Fig. 5와 같이 분사냉매에 따라 형성된 아연도금층 표면의 조도 및 광택도를 측정한 결과이다. 공기분사에 의한 도금표면은 SR형상으로서 스팅글 형태에 따라 조도차가 나타나지만 전반적인 광택도는 높게 나타났다. 반면  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  용액 분사에 의한 SM도금표면은 SR대비 조도가 감소하나 광택도는 일부 감소하였다. 비교목적으로 동일한 분사압력 조건에서 순수를 분사하여 SR 및 SM이 혼재하는 경우는 조도가 SR과 SM 중간치를 나타내지만 광택도는 SM보다 떨어지게 나타났다. 일반적으로 표면조도와 표면광택도는 반비례

Table 2. Surface roughness and brightness of hot dip galvanized coatings cooled from  $420^\circ\text{C}$  by spraying different coolants employed in this work

구분	공기분사	2.0wt% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 용액분사	저압수 분사
표면조도 (Ra, $\mu\text{m}$ )	0.8~1.2	0.4~1.0	0.7~1.1
광택도 ( $20^\circ$ )	150~250	80~150	70~100
Spangle size index	1	5	2

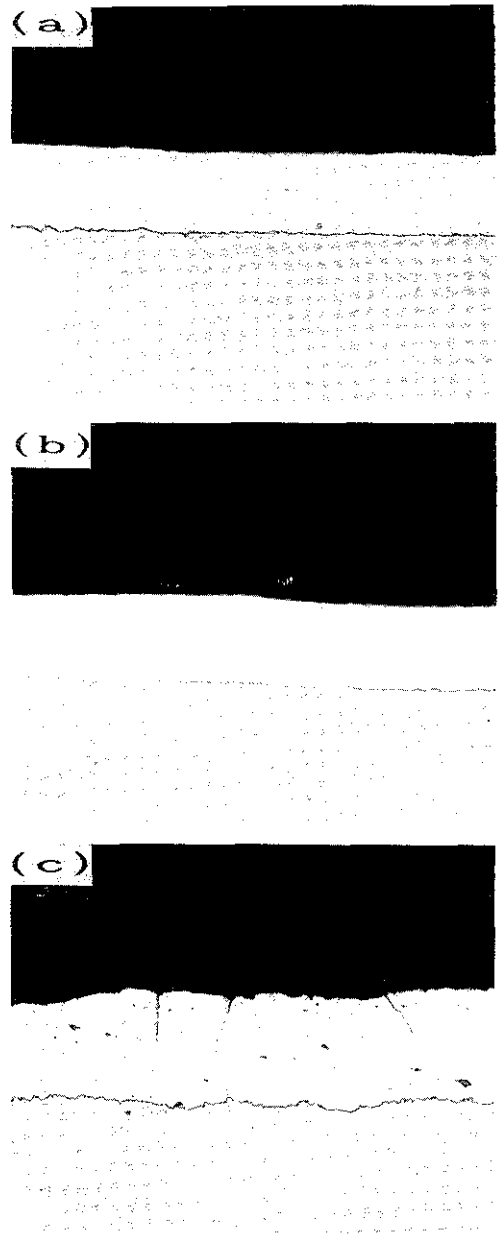


Fig. 6. Optical micrographs of the cross section of a hot dip galvanized coating spray cooled from  $420^\circ\text{C}$  by the different coolants (a) and (b) at the solution pressure  $1\text{kg}/\text{cm}^2$  and the mixing air pressure  $4\text{kg}/\text{cm}^2$ , and (c) at the solution pressure  $50\text{kg}/\text{cm}^2$ , for 1 second :  
 (a) air and water,  
 (b) 2.0 wt%  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  solution,  
 (c) water.

관계를 나타내나, 부적절한 부사조건에서 용액 분사시 도금층 표면에 백색반점 (pitting) 발생에 의한 표면오염으로 광택도가 저하되어 상관관계가 떨어지는 결과를 나타내었다.

Table 3은 Fig. 5와 같이 분사냉매에 따라 형성된 아연도금층의 우선방위를 XRD로 조사하여 TC로 환산하여 나타낸 결과이다. 즉, 공기분사에 의한 도금표면은 (0002)면의 강한 우선방위를 가지며  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 용액분사에 의해 SM화 되었을 때는 완전히 (0002)면의 우선방위만을 나타낸다. 순수 분사에 의한 SM 및 SR 혼재 조직도 (0002)면의 우선방위를 나타내었다.

Table 3. Texture coefficient of hot dip galvanized coatings cooled from 420°C by spraying different coolants employed in this work

구분	공기분사	2.0wt% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 용액분사	저압수 분사
(0002)	3.14	3.42	3.16
(1010)	0.6	0.07	0.35
(1011)	1.0	—	1.11
(1012)	0.1	—	0.22
(1013)	0.16	—	0.14

#### 4. 고 찰

아연도금층 스팅글의 형태와 크기는 도금욕 조성<sup>10)</sup>과 도금층의 응고시 냉각에 의해 결정된다고 알려져 있다.<sup>11)</sup> 순수 아연도금욕에서 형성되는 도금표면은 합금성분 첨가원소의 고용한계에 의한 응고온도차로 기인된 수지상의 SR 스팅글은 형성되지 않고 미세하며 균일한 SM 스팅글이 형성된다. 그러나 도금욕에 유동성 증가 및 SR형성을 목적으로 Pb를 본 실험에서와 같이 미량(0.1wt%) 첨가하여도 도금한 후 냉각 응고시키면 이들 성분원소의 고용한계(0.0066wt%)를 초과하여 합금화 수지상<sup>12)</sup> 형태로 스팅글이 형성된다. 즉 먼저 Zn성분의 핵생성 및 수지상의 성장과 저온 불용성 합금성

분의 수지상 사이와 결정립계에 석출에 의해 스팅글이 형성된다. 이 때 스팅글의 크기는 냉각속도에 의해 결정되었는데, 본 실험에서와 같이 공기분사나 저압수분사에서는 SR 또는 SM과 혼재하는 스팅글이 형성된다. SR 스팅글은 외관상 광택이 가장 우수한 광택부(shiny sector), 깃털 모양부(feather sector), 무광택부(frosty sector)로 3종류의 스팅글로 분류할 수 있으며, 이런 형상은 Fig. 5(a)에 좌로부터 시계방향으로 모두 잘 나타나 있다. 이 중 (0002)면의 우선방위를 갖는 광택부 스팅글이 내식성 및 가공성이 가장 우수한 것으로 보고되고 있다.<sup>13, 14)</sup>

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 용액 분사의 경우 Fig. 2 및 Fig. 3에서와 같이 도금층 위에서 단순한 수분기화 흡열에 의한 도금층 냉각 외에 분사용액 성분인 인산이수소암모늄의 흡열 분해반응에 의해 급냉각효과가 있음을 보여 준다. 인산이수소암모늄( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )은 150°C 부근 또는 그 이상에서 흡열 탈수분해반응이 일어나며 280°C 이상에서 다시 암모니아기의 흡열 탈리반응이 일어나서 비정질의 인산수소용체로 남는다고 알려져 있으며 본 연구의  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  분말의 열분해 특성에 대한 예비실험에서 기존의 발표자료와 동일한 결과를 얻었다.<sup>15)</sup> 따라서  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 용액분사에 의해 냉각된 도금층은 Fig. 5(c)와 같이 화상 형상 중앙에 흑점인 분사 수적부위와 같은 수많은 충돌부위에서 용융금속이 급냉될 뿐만 아니라 수용액 분해산물인 인산수소의 잔류물이 스팅글 핵생성위치로 작용하여 스팅글이 성장하지 못하는 스팅글 핵생성 위주의 응고상변태가 일어나서 SM 또는 SZ 스팅글이 형성된다. 본 결과로 볼 때 수용액 성분의 요구조건으로 용융금속 응고점 훨씬 이하에서 흡열능이 커야하고, 스팅글 핵생성 위치를 제공해 줄 수 있어야 하며, 도금층에 분사 및 냉각후 잔류물질이 도금층의 품질 및 후처리에 미치는 영향도 고려하여 선택되어야 한다. 대개 인산염 계통의 염이 산업적으로 많이 사용되며 특수목적의 미량 첨가제가 지난 25년간 특히로 개발되어 분사용액에 첨가되고 있다.<sup>16, 17)</sup>

SM 또는 SZ 스팅글형성을 목적으로 냉매를 분

사할 때 도금층의 냉각효과를 최대로 하고 도금층의 품질을 저해하지 않게 하기위해 분사개시 강판 온도 및 분사량의 설정은 중요하다. 본 실험결과 용융아연 도금층이 응고하는 온도는 약 417~418°C로 이 보다 낮은 온도에서  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  용액을 분사할 경우 이미 도금층 표면에 스팅글이 생성 및 성장하여 급냉이 미세화에 별효과가 없다. 너무 높은 온도에서 분사할 경우 용액분사량을 증가시키지 않는 한, 충분한 급냉각을 얻지못해 스팅글이 잔존할 가능성이 높고 고온분사에 따른 도금층에 분화구, pitting 등의 표면외관 결함이 발생할 수 있다. 또한 분사량이 과다할 경우 SZ를 형성할 수는 있으나 도금표면 광택도가 감소하고 분사용액의 과다량 소모로 비경제적이다. 본 실험조건에서는 Fig. 4에서와 같이 420~422°C에서 저압의  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  용액을 분사할 때 충분히 SM 조직을 얻을 수 있다.

## 5. 결 론

강판의 용융아연 도금에 있어 도금층 응고시 공기, 순수 및 2.0wt%  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  용액을 이류제식 노즐을 이용한 분사냉각 방법으로 미니스팡글 형성 실험에서 다음과 같은 결론이 유도되었다.

1)  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  용액 분사때 충분한 급냉효과를 얻을 수 있어 스팅글 핵생성 위주의 미니스팡글을 형성시킬 수 있었다. 고압수(50kg/cm<sup>2</sup>) 분사의 경우도 급냉효과가 커서 재로스팡글을 형성시킬 수 있었으나 고압수에 의해 응고하는 아연층의 균열 및 crater 등의 외관결함이 발생하여 실용적인 방법이 되지 못하였다.

2) 냉매 분사시 분사개시 도금층 온도는 미니스팡글 형성을 위한 충분한 급냉확보에 대단히 중요하며 저압으로 1초간  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  용액 분사의 경우 아연 응고점 직상온도인 420~422°C의 도금층에 분사할 때 가장 미세하고 균일한 미니스팡글을 형성할 수 있었다.

3) 분사용액 중  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  성분은 용융아연층에 분사되어 승온되면서 흡열탈수 및 암모니아 탈리만 응이 발생하여 용융아연층 급냉을 촉진시키며, 최

종적으로 인산수소형태의 비정질로 남아서 미니스팡글 핵생성 자리로 작용하여 균일한 미니스팡글이 형성될 수 있었다.

## 후 기

본 연구는 포항제철의 지원으로 수행되었으며 포항제철에 감사드립니다. 실험에 많은 도움을 준 유봉환씨에게도 감사드립니다.

## 참고문헌

1. 久松敬弘 : 金屬表面技術, 34 (1983) 354
2. D. I. Cameron, G. I. Harvey, and M. K. Ormay : J. Australian Inst. Met., 10 (1965) 255
3. D. I. Cameron and G. I. Harvey : Proc. 8th Int. Galvanizing Conf., (1967) 86
4. 中森俊夫, 涉谷敦義, 薄木智亮 : CAMP-ISIJ, 1 (1988) 1625
5. 鈴木章平, 北島之夫 : Japan Patent, 37,901 (1974)
6. G. M. Mino : U. S. Patent, 4,443, 501 (1984)
7. 橋本孝夫, 石原晴彦, 近藤富男, 山内昭良, 大道夫 : CAMP-ISIJ, 3 (1990) 1575
8. M. Hoetzi : Iron and Steel Engineer, 31 (1985) 31
9. C. Baret and T. B. Massalski : Structure of Metals, Pergamon Press, Oxford, (1980) 204
10. 大部操, 麻川健一 : 金屬表面技術, 24 (1973) 13
11. R. S. Patil, G. W. Henger, and R. J. Glatt-horn : SAE Technical paper 840,211 (1985)
12. M. C. Flemings : Solidification Processing, McGraw-Hill Book Co., New York, (1974) 94



13. F. Mansfeld and S. Gilman : J. Electrochem. Soc., 117 (1970) 588
14. L. E. Helwing : Met. Finish., 82 (1984) 41
15. E. V. Margulis : Zh. Neorg. Khim., 14 (1969) 2950
16. 伊藤武彦 : Japan Patent 92,831 (1975)
17. 柳澤雅勇, 出石暉彦, 田川義和, 近藤英樹, 泊修一 : Japan Patent 26,961 (1970)