

## 304 및 430 스테인레스 강판의 산화 및 중성염 전해산세 거동

김태수\*, 박용택\*\*

기전자동화연구팀, 포항산업과학연구원\*

냉연팀, 포스코건설\*\*

## Oxidation and Neutral Electrolytic Pickling Behavior of 304 and 430 Stainless Steels

T. S. Kim\* and Y. T. Park\*\*

Facility & Automation Research Team, RIST\*

Cold Rolling Facility Engineering Team, POSCO E&C\*\*

### Abstract

Oxidation behavior of 304 and 430 stainless steel were studied using thin film X-ray analysis and glow discharge spectrum analysis (here-after GDS). The oxidation layer of 304 stainless steel was composed of  $Cr_2O_3$  and  $FeCrO_4$  and its thickness was about  $1.5 \mu m$  after 1~5 minutes of annealing at  $1120^\circ C$  open air. However, the oxidation layer of 430 stainless steels was mainly composed of  $Cr_2O_3$  and its typical thickness was  $0.5 \mu m$  after 1~5 minutes of annealing at  $1000^\circ C$  open air. Electro-chemical analysis revealed that the descaling of oxidation layer could be activated by Fe, Cr dissolution from the matrix behind the oxidation layer at the current density of 5~10ASD and by Fe, Cr-oxide dissolution from the oxidation layer at the current density over than 10ASD. Electrolytic stripping of 430 and 304 revealed the initial incubation period of descaling by oxygen evolving at low current density range such as 5~10ASD. However the dissolution of oxide layer was occurred when applying the anodic current of 10~20ASD on 430 and 304 stainless steels. It was suggested that the electrolytic pickling of high Cr bearing stainless steel such as 430 and 304 seemed to be the more effective in the high current density range such as 10~20ASD than the low current density range such as 5~10ASD.

**Key words** : stainless steel, oxidation, neutral electrolytic pickling, APL

### 1. 서론

스테인리스강은 표면에 형성되는 얇고 치밀한 Cr-산화막이 표면보호 효과와 더불어 미려한 표면유지를 가능하게 하여 건축 내외장재 및 주방용기 등의 일상 용품에 널리 사용되고 있다. 또한, 내산화성 등 고온특성과 저온 취성이 우수한 소재로써 화학 반응장치의 주요 재료로서도 폭넓게 사용되고 있다. 이러한 스테인리스 강판에 대한 수요는 중국 등지의 경제발전에 따라 지속적으로 증가하고 있으며 관련 설비의 건설도 활발히 이루어지고 있다. 세계금속의 예측에 의하면 중국내에서는 2005-2010년 기간중 스테인리스강의 생산은 약 30% 증가할 것으로 전망되고 있는데, 특히 박판재의 생산 능력 증가가 뚜렷이 예측되고 있다(1).

스테인리스 냉연강판의 산세 공정은 냉간 압연한 스테인리스강의 열처리 과정에서 형성되는

강판 표면 산화층을 제거한 다음 얇고 치밀한 Cr-산화막을 갖는 최종 제품을 생산하기 위한 것이다. 이러한 산세공정은 일반적으로 염욕 또는 전해산세 등의 전처리 공정과 질산 및 불산 혼산용액중에서의 마무리 산세후 질산 용액중 부동태처리 (passivation)하는 공정으로 구성되어 있다. 주로 스테인리스강의 전처리 공정에 사용되고 있는 전해산세는 산, 알칼리 및 중성염욕에서 전극을 (+), (-)로 교대로 설치하고 전극에 직류 전류를 인가하여 전기화학반응에 의해 산화막을 제거하는 공정을 일컫는다. 이 방식중에서 중성염전해처리는 전해액인 황산나트륨 수용액의 위험성이 작으며 조업비용이 저렴하고 미려한 표면성상이 얻기 쉽다는 장점이 있어 가장 널리 사용되고 있다.(2)

중성염 전해산세기술은 오스트리아의 Ruthner사에서 1970년대에 처음으로 개발된 기술, 즉 Neolyte process에 기초하고 있다(2). 중성염 전해산세시 전해산세염으로서는 황산나트륨 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)이 사용되며, 전해액의 온도는 열교환기를 이용하여 55~85°C 범위로 유지된다. 전해조 내에는 강대의 상하부에 (+)(-)로 번갈아가며 극성이 바뀌도록 전극이 설치되는데, 전극에 대향된 강대는 (+), (-) 전극에 대하여 중립적인 전위를 갖기 때문에, (+) 전극에 대해서는 (-), (-) 전극에 대해서는 (+)로 대전되게 된다. 이러한 과정에서 (+)로 대향된 강대로부터 산화층중의 금속이 용해되어 산세가 이루어지는 것으로 알려져 있다.(3,4)

이러한 중성염 전해산세기술은 개발 초기에는 300계 스테인리스강의 전처리 공정을 대신하는 환경친화적 기술로써의 의미가 컸으나, 최근 400계 스테인리스강의 생산 비중이 커지면서, BA (bright annealing) 공정에 필적할 만한 우수한 표면 광택을 제품을 보다 경제성있는 공정으로 생산하는 기술로써 신설 산세설비의 주요 구성공정으로 채택되고 있다. 국내에서도 INI steel에서 이 공정에 기초한 설비가 10여년 이상 운용중에 있으며, POSCO 중국 투자법인인 ZPSS #1,2 APL (Annealing & Pickling Line)과 QPSS APL 설비의 주요 공정으로 채택되어 있다.

본 고에서는 APL 산세 설비에서의 스테인리스 300계 및 400계 주요 강판의 산화층의 특성과 이에 따른 전해산세 거동의 차이를 비교 고찰함으로써, 중성염 산세 공정의 설계 및 운용을 위한 지침을 얻고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에 사용한 시료의 종류 및 조성은 표 1과 같다. 시료는 모두 산세 및 부동태화 처리된 제품상태의 냉연 스테인레스 강판을 90x150mm 크기로 절단하여 사용하였다. 절단한 시료는 300계의 경우 1120°C, 400계의 경우 1000°C의 대기중에서 각각 1,2,3,4,5분간 열처리후 수냉시켜 표면 산화층 분석 및 전기화학적 기초실험을 위한 시편을 준비하였다

Table 1. Specimens prepared in this work.

GRADE	Thickness (mm)	Chemical Compositions (wt%)					
		C	Cr	Ni	Mo	Ti	Others
304	1.0	0.05	18.5	8.5	-	-	-
430	1.0	0.08	17.0	-	-	-	-

열처리한 시료는 먼저 표면 산화층의 구성 성분 및 깊이 방향의 원소분포를 조사하기 위하여 박막 X-선 분석 (Thin Film X-ray Analysis) 및 GDS (Glow Discharge Spectrum) 분석을 실시하였다. 박막 X-선 분석은 가속전압 50kV,  $K_{\alpha}$ -선을 이용하여 광각 Goniometer법으로 10~100° 회절선의 강도를 측정후 구성 성분을 동정 (identify)하였다. GDS는 시료를 음극으로 하여 양극과 음극 사이에 고전압 직류를 인가한 다음 이온화된 아르곤 (argon, Ar) 입자를 충돌시킴으로써, 시료의 표면을 균일한 비율로 박리시켜 여기 (excitation)된 원자의 스펙트럼을 분석함으로써 두께방향의 성분 변화를 측정하는 방법이다. 이에 따라 이를 이용하여 표면 깊이 방향으로의 구성 성분변화를 계측하였다.

준비한 시료중 304는 1120°C에서 2분간, 430은 1000°C에서 3분간 열처리한 시편과 부동태화처리된 시편을 대상으로 하여 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200g/l 용액중에서의 분극 곡선(polarization curve) 측정 및 전해박리시험(electrolytic stripping)을 실시하였다. 시험에 사용된 cell은 통전면적 1.0cm<sup>2</sup>의 flat cell형태로써, 표준전극(reference electrode)로써 Ag/AgCl, 대향전극(counter electrode)로써 백금망을 사용하였다. 한편, 비교재로써 산세 및 부동태화 처리된 입수한 상태 그대로의 시편에 대하여 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200g/l 상온 용액중에서의 분극 곡선도 같은 방법으로 측정하였다.

전해박리 시험은 열처리에 의해 산화된 300계 및 400계 스테인레스강판에 2.5~40A/dm<sup>2</sup>의 일정한 (+) 전류를 인가하여 표준전극에 대한 분극전압의 변화를 계측하는 방법으로 수행하였다. 일반적으로, 이러한 시험에서는 Faraday 법칙에 따라 양극에 인가된 전류의 총량은 용해된 물질의 몰 분율과 직접적으로 비례하므로, 일정한 양극 전류를 인가한다는 것은 일정속도로 양극을 용해시킨다는 것을 의미한다. 이에 따라 양극에서 표면층의 용해가 일어날 경우 양극의 분극전압 변화를 측정하면, 시간에 따른 강판 표면에서의 전기화학적 반응 및 표면층의 물질 변화를 계측할 수 있다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1 스테인리스강의 산화층 분석

그림 1은 304 스테인레스강의 박막 X-선 분석결과를 도시하여 나타낸 것이다. 1120°C 대기중에서 2분간 열처리한 강판의 표면에는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>로 구성된 산화막이 존재한다. 역극점도법(inverse pole figure methods)으로 주요 회절선에 대한 X-선 강도를 비교하면, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 비율은 약 3:1정도로 판단할 수 있다. 이에 비하여 산세 및 부동태화 처리한 304 스테인레스강의 표면에는 γ-Fe (Fe,C)만이 표면에 존재한다. 일반적으로 알려진 바와 같이 스테인레스강판 표면에는 약 0.1um 두께의 크롬산화층, 즉 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 존재하는 것으로 생각되지만, X-선의 투과 깊이가 이보다 크기 때문에 박

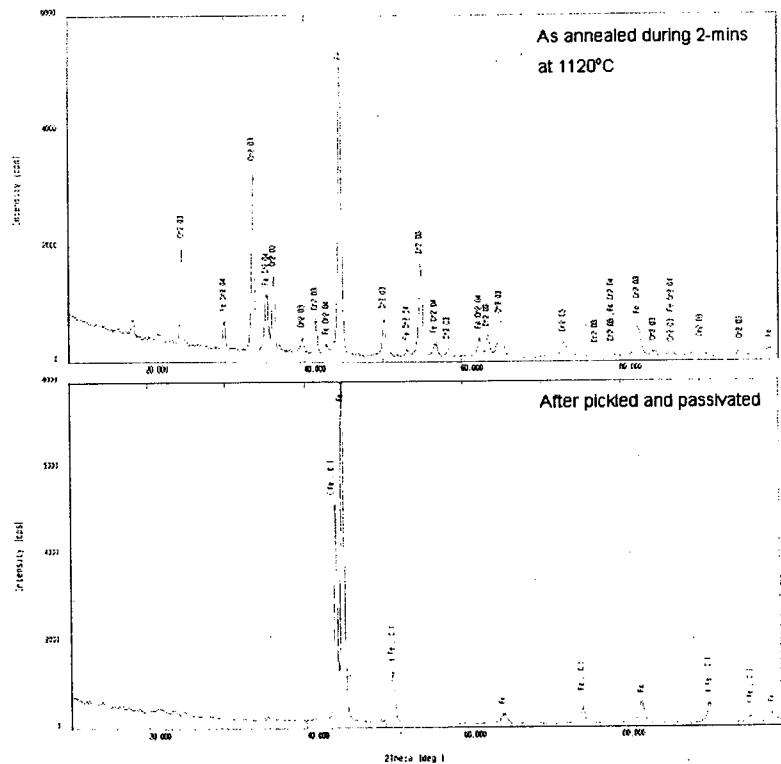


Fig.1 Thin film X-ray analysis results for 304 stainless steels.

막 X-선 분석에서는 이러한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 존재를 확인할 수 없는 것으로 판단된다.

그림 2는 304 스테인레스강을 1120°C의 대기중에서 2분간 열처리후 수냉한 시편에 대한 GDS 분석결과를 도시한 것이다. 산화층의 깊이는 약 1.5um 정도이지만, 1.0~2.5um 구간에서 Cr 농도가 낮은 층(Cr-고갈층, Cr-depletion layer)이 형성됨을 알 수 있다. Ni은 표면층에는 거의 존재하지 않고 깊이방향으로 산소 분율에 반비례하여 증가하는 경향을 나타낸다. Fe는 표면으로부터 약 0.3um 이내에는 5wt% 정도 존재하며, 깊이 방향으로 분율이 증가하기 시작하여 Cr-고갈층에서 분율이 최대화된 다음 Cr 분율의 증가에 따라 서서히 감소하는 경향을 나타낸다.

이러한 결과를 그림 1의 박막 X-선 분석결과와 비교하여 고찰하면, 열처리 상태의 304 스테인레스 강판 표층은 주로  $Cr_2O_3$  층으로 구성되며, 그 하부에  $(Cr_2O_3 + FeCr_2O_4)$ 의 혼합층이 존재하는 것으로 추정할 수 있다. 또한, 산화층의 깊이는 대략  $1.5\mu m$  정도이지만, 약  $2.5\sim 3.0\mu m$ 의 산화층을 제거하여야만, Cr 분율이 정상적인 기지 금속이 표면에 노출되어 부동태 피막을 형성함으로써 내식성이 최대화될 것으로 기대할 수 있다.

그림 3은 304 스테인레스 강판을  $1120^\circ C$ 의 대기중에서 각각 1, 2, 3, 4, 5분간 열처리 후 수냉시킨 시편의 표면을 GDS로 분석한 결과를 비교하여 도시한 것이다. 대체적으로 열처리 시간의 증가에 따라 산화층의 두께와 Cr-고갈층의 깊이가 증가하는 경향을 확인할 수 있다. 한편, Ni은 Cr 산화층 두께의 증가에 반비례하여 감소하는 경향이 있다.

그림 2의 결과와 동시에 비교할 때, Cr은 산소와의 화학적 친화성이 크기 때문에 열처리 시간의 증가에 따라 표면의 Ni을 대체하여 우선적으로 강판 표면으로 확산되어 산화되는 것으로 판단할 수 있다. 또한, 산화층의 형성이 Cr의 확산반응에 의해 지배된다고 가정할 때, 산화층의 깊이는 대략적으로  $\sqrt{(\text{annealing time})}$ 에 비례할 것으로 기대할 수 있다. 그림 3의 분석결과는 대략적으로 이러한 이론적인 추정과 일치하는 경향을 보인다. 즉, 열처리 시간 1분일 경우 산화층의 두께는 약  $1.0\mu m$  이지만, 열처리시간 4분의 경우에는 산화층의 두께가 약  $2.0\mu m$  정도를 나타낸다.

그림 4는  $1000^\circ C$ 의 대기중에서 3분간 열처리 후 수냉한 430 스테인레스 강판의 박막 X-선 분석 결과를 도시한 것이다. 430 스테인레스 강판의 경우에는 열처리된 상태의 강판 표면에는  $Cr_2O_3$ 만이 존재하며, 이를 산세 및 부동태화 처리한 다음에는  $\alpha-Fe$ 만이 검출된다. 부동태처리된 STS 430의 경우에도 STS 304의 경우와 마찬가지로 강판의 표층에 존재하는  $0.1\mu m$ 의 크롬산화층이 관찰되지 않는 것은 분석방법의 특성이라고 판단할 수 있다.

그림 5는 STS 430 강판을  $1000^\circ C$ 의 대기중에서 3분간 열처리 후 수냉한 시편에 대한 GDS 분석 결과를 도시한 것이다. 산화층의 깊이는 약  $0.5\mu m$  정도이지만,  $0.25\sim 0.75\mu m$  구간에서 Cr 농도가 낮은 층 (Cr-depletion layer)이 형성됨을 알 수 있다. 그림 2, 3의 304계 스테인레스강의 분석결

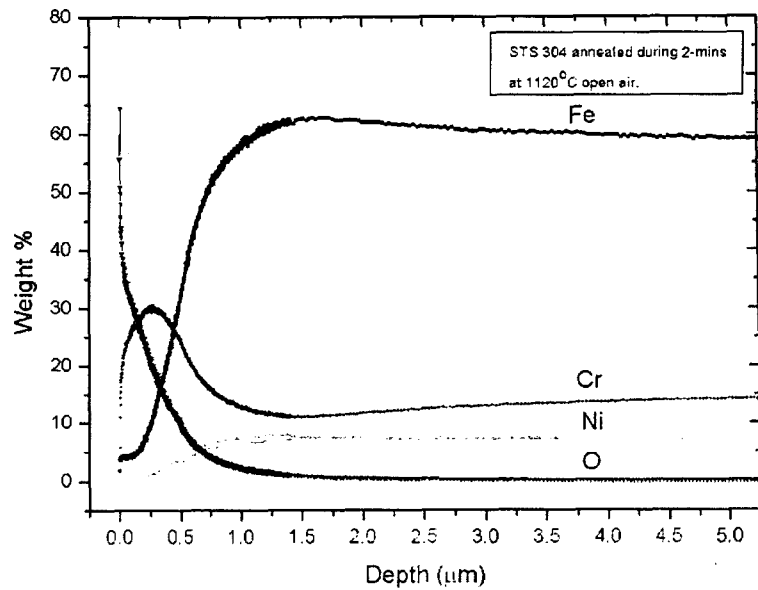


Fig.2 Depth profile of Fe, Cr, Ni and O of STS 304 annealed during 2-mins at  $1120^\circ C$

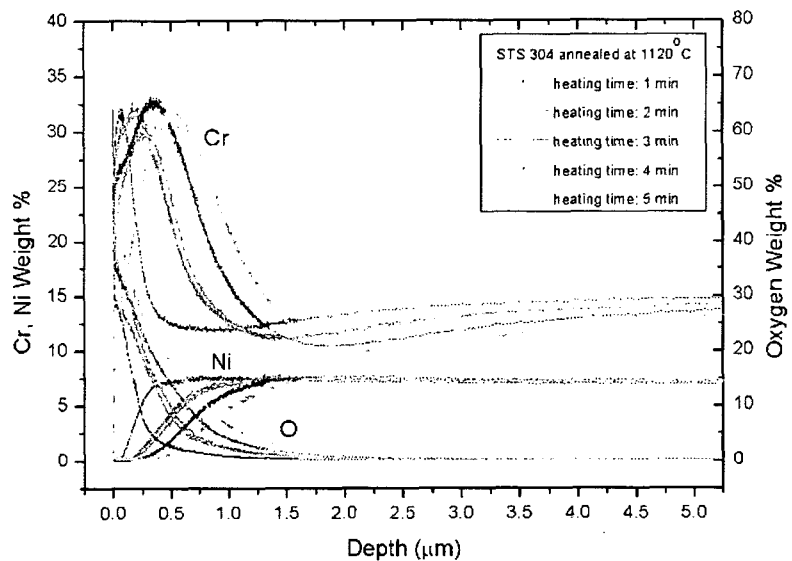


Fig.3 Depth profile of Cr, Ni and O according to annealing time at  $1120^\circ C$  open air.

과와 비교하여 볼 때, 산화층의 두께는 약 1/3수준으로 보다 얇게 나타난다. 430강의 경우 Cr 분율이 18wt%로써 304와 같다는 점을 고려하면, 이러한 차이는 주로 열처리 온도의 높고 낮음에 기인한 것으로 추정된다. 일반적으로 400계 스테인레스강의 열처리 온도는 300계에 비하여 약 100°C 정도 낮다는 점을 감안하면, 이러한 열처리 조건의 차이에 따라 산화층 두께의 차이가 발생한다고 볼 수 있다.

430 스테인레스강의 산화층은 그림 4에서 보인 바와 같이 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>만으로 구성되어 있다. 이러한 경향은 그림 5의 분석결과와도 잘 일치한다. 또한, 열처리시간에 따른 산화층의 두께 증가 비율도 대략적으로 확산법칙에 따라 열처리시간의 제곱근에 비례하는 것을 알 수 있다. 이러한 거동은 430 스테인레스강의 열처리시 형성되는 산화층은 산소와의 화학적 친화력이 큰 Cr이 표면으로 확산되어 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 생성함으로써 성장한다는 것을 의미한다.

### 3.2 스테인리스강의 산화층의 전기화학적 거동

그림 6은 304 스테인레스강을 1120°C의 대기중에서 2분간 열처리후 수냉한 강판과 산세 및 부동태화처리한 상태의 분극곡선 측정 결과를 비교하여 도시한 것이다. 먼저, 산화된 304 스테인레스강은 2개의 시료의 분극곡선이 약 0.3V<sub>SCE</sub> 만큼 shift되면, 동일한 경향을 보임을 알 수 있다.

앞서 분석한 바와 같이 304 스테인레스강의 산화층은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 FeCrO<sub>4</sub>로 구성되어 있다. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 중성염 전해산세반응에서 부동태의 전극 표면에서는 음극반응시 O<sub>2</sub>, 양극반응시에는 H<sub>2</sub>가스가 발생할 수 있다. 이러한 가스 발생과 관계된 분극 전압 (polarization potential)은 각각 -1.23V<sub>SCE</sub>, 0.0V<sub>SCE</sub>이다.

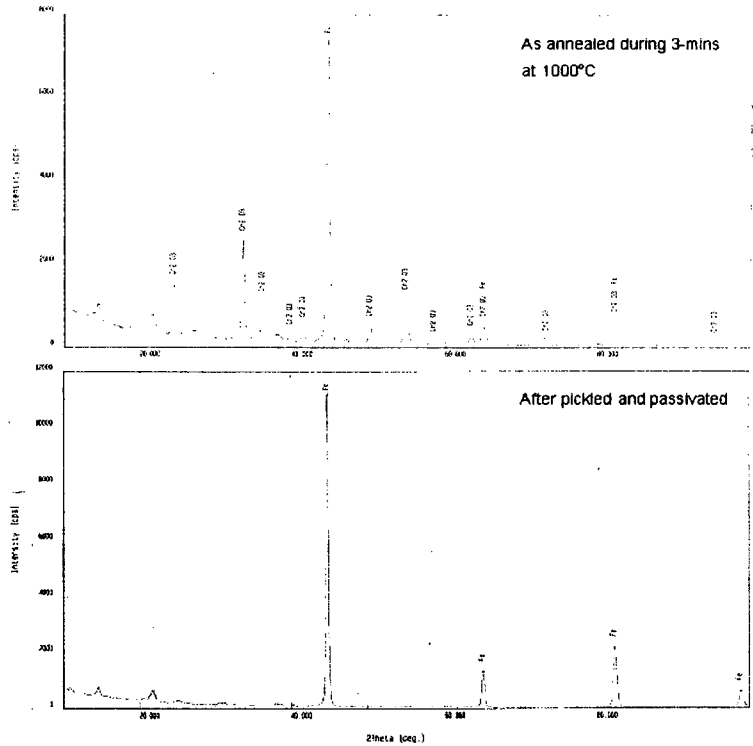


Fig.4 Thin film X-ray analysis results for 430 stainless steels.

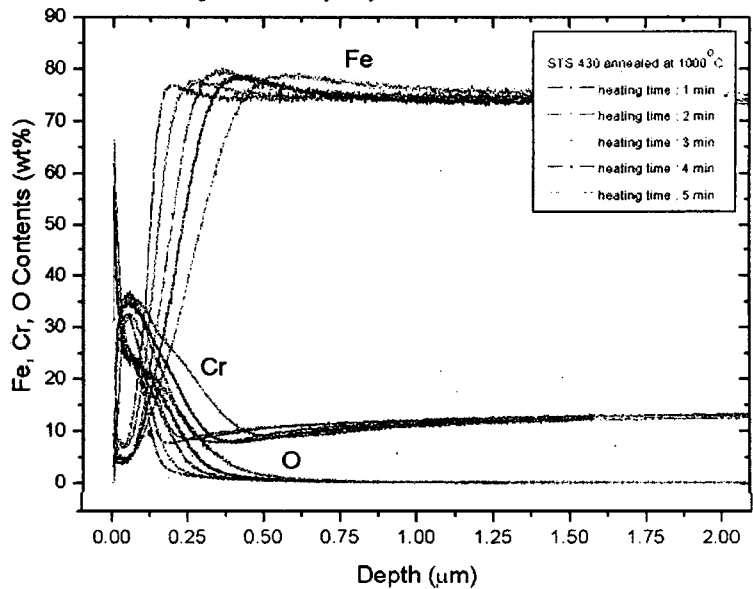
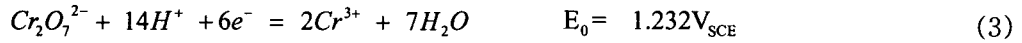


Fig.5 Depth profile of Fe, Cr and O of STS 430 annealed at 1000°C open air.

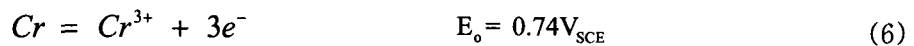
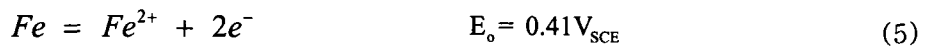
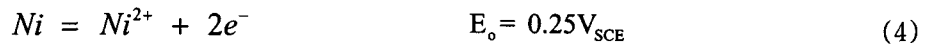
이를 고려하면, 그림 6의 분극곡선에서 분극전압  $0.0V_{SCE}$  전후의 활성화는 수소가스의 발생에 의한 것이며,  $-1.0 \sim -1.5V_{SCE}$  범위의 활성화는 산소가스의 발생에 의한 것으로 판단할 수 있다.

그림 6의 분극곡선에서는  $1.2 \sim 1.5V_{SCE}$  범위에서 안정적인 활성화 전해 현상을 나타내는데, 이러한 영역에서  $Cr_2O_3$  및  $FeCrO_4$ 의 산화, 즉 용해가 이루어지는 것으로 추정할 수 있다.  $Cr_2O_3$  및  $FeCrO_4$ 의 표준 분극전압은 보고되어 있지 않으나 유사 산화반응의 표준분극 전압이 이와 유사하기 때문이다.



304 스테인레스강에 그 이상의 (+) 전압을 인가하면, 산화층의 용해와 전해액의 물분해 반응이 복합적으로 일어나는 영역으로 천이된다. 이 영역에서는 전극 (스테인레스 강판) 표면으로의 이온확산 (ion diffusion)이 전기화학반응을 지배하기 때문에, 균일한 산화층의 용해를 기대하기 어렵다.

산세 및 부동태화처리한 304 스테인레스강은 음극 분극시에는 산소 발생 분극전압 전후를 제외하고는 완전히 부동태 상태를 나타내며, 양극 분극시에는  $0.5V_{SCE}$  전후에서 안정적인 양극 산화반응에 의한 활성화상태를 나타낸다. 이 영역에서의 활성화 분극전류는 Fe, Cr, Ni 기지의 용해와 관련된 것으로 추정할 수 있다. 즉, Fe, Cr의 용해와 관련된 표준분극전압은 다음과 같다.



상기 반응에 의하여 크롬 산화막이 파손되면, 양극 전압의 증가에 따라 기지 금속의 용해가 지속적으로 진행된다. 그림 6에서 약  $1.25V_{SCE}$  부근의 활성화는 (3)의 반응과 같은 Cr-산화막의 용해에 의한 것으로 생각된다. 304 스테인레스강판은 이상의 분극전압에서는 다시 부분적으로 부동태화되는 경향을 보이고 있음을 알 수 있다.

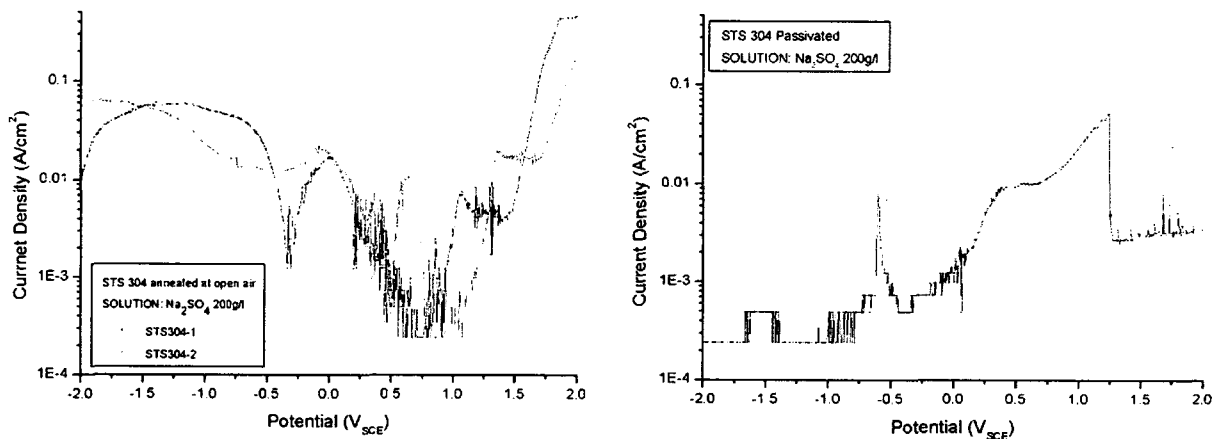


Fig.6 Polarization curve of STS 304 in Na2SO4200g/l solution at room temperature

그림 7은 430 스테인레스강을 1000°C의 대기중에서 3분간 열처리후 수냉한 강판과 산세 및 부동태화처리한 상태의 분극곡선 측정 결과를 비교하여 도시한 것이다. 430 스테인레스 산화강판의 분극곡선에서 0.0 V<sub>SCE</sub> 전후의 활성화전류는 (2)와 같은 수소의 발생에 의한 것이며, 0.5 V<sub>SCE</sub> 전후의 활성화 전류는 (4), (5)와 같이 기지 금속으로부터의 Fe, Cr 용해에 의한 것으로 판단할 수 있다. 양극 분극전압을 더욱 증가시키면 430 스테인레스 산화강판은 1.2~1.7 V<sub>SCE</sub> 영역에서 다시 활성화된다. 이 영역은 앞서 언급한 바와 같이 (3)과 같은 산화막층의 Fe, Cr 산화물의 용해에 의한 것으로써, 산화층의 제거에 효과적이다.

430 스테인레스강을 산세 및 부동태화 처리한 상태의 분극 곡선에서는 0.0 V<sub>SCE</sub> 전후 및 1.2~1.7 V<sub>SCE</sub> 범위에서의 활성화되는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 활성화 현상은 각각 수소의 발생과 부동태의 Cr 피막의 용해에 의한 것으로 판단할 수 있다. 즉, 양극 전압이 인가될 경우 430 스테인레스강은 304, 316과 유사하게 일정한 분극전압 범위에서 Cr 산화막이 용해-재생을 반복한다는 것을 알 수 있다.

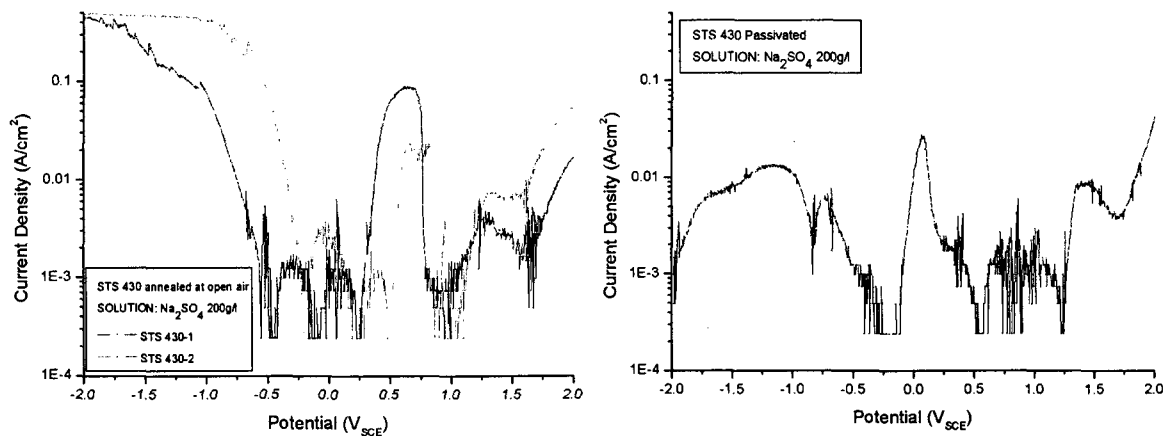


Fig.7 Polarization curve of STS 430 in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200g/l solution at room temperature

그림 8은 1120°C의 대기중에서 2분간 열처리후 수냉한 304 스테인레스강판을 2.5~40A/dm<sup>2</sup>의 일정한 (+) 전류를 인가하여 분극전압의 변화를 측정한 결과를 도시한 것이다. 그림 8의 시험결과를 보면, 304 스테인레스 강판에 인가된 전류밀도가 2.5ASD인 경우 통전시간 약 40초까지는

1.7 ~ -1.2 V<sub>SCE</sub>의 분극전압을 나타내다가 갑자기 0.5 V<sub>SCE</sub> 분극전압으로 천이한다. 전류밀도를 보다 높이면, 통전 초기의 (-)분극 전압을 나타내는 시간이 짧아지는 경향을 확인할 수 있다. 그림 3-10의 304 스테인레스 산화 강판의 분극 거동에 대한 검토 결과에 기초할 때, 이러한(-) 분극 전압은 산화층 표면에서 산소의 발생에 의한 것으로 추정할 수 있다. 즉, 304 스테인레스 산화 강판이 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 (+)로 인가된 초기에는 강판의 표면에서 산소 가스가 발생하다가 일정시간이 지난 후 양극 분극 현상을 보이는 것으로 추정할 수 있다.

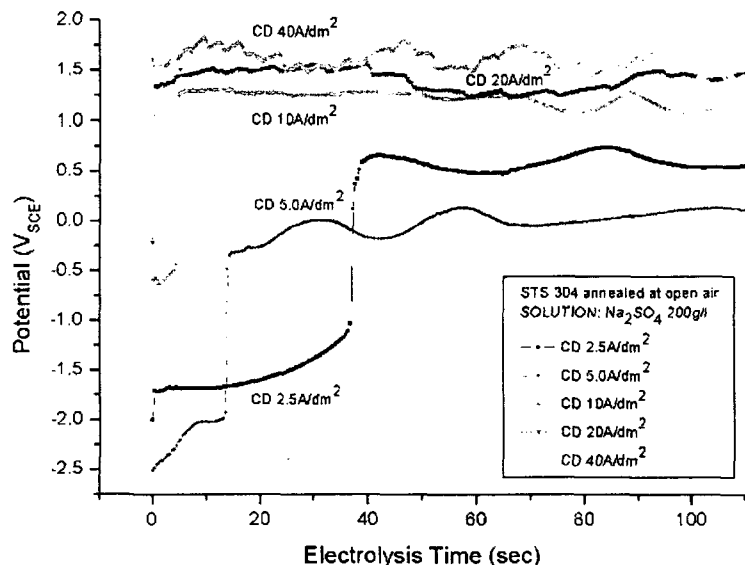


Fig.8 Galvanostat curve of STS 304 with 2.5~40A/dm<sup>2</sup> in 200g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

304 스테인레스 산화강판의 경우 전류밀도 2.5~5.0ASD에서는 분극전압이 0.2~ 0.5V<sub>SCE</sub>를 나타내는데, 이러한 거동은, 앞서 고찰한 바와 같이, 수소의 발생 또는 산화층 하부의 Fe, Cr 기지금속 용해와 관련된 반응으로 이해될 수 있다. 한편, 전류밀도가 10~40ASD에서는 분극 전압이 1.2~1.7V<sub>SCE</sub>를 나타내는데, 이러한 것은 산화층의 Fe, Cr 산화물이 양극 반응에 의해 용해됨에 기인한 것으로 판단된다. 이러한 실험결과에 기초할 때, 304 스테인레스 산화강판은 10~20ASD 범위의 전류밀도를 인가하여 산화층의 Cr이 용해되도록 전해산세를 실시하는 것이 보다 적절하다고 할 수 있다.

그림 9는 430 스테인레스 강판을 1000°C의 대기중에서 3분간 열처리후 수냉시킨 다음 2.5~40ASD범위의 일정한 (+) 전류를 인가시켜 가며 분극전압의 변화를 계측한 결과를 도시한 것이다. 2.5~5.0ASD의 (+) 전류를 인가시킨 경우, 304계 스테인레스강의 경우와 유사하게 일정시간까지는 강판이 수용액에 대하여 (-)로 작용하여 산소의 발생이 일어난 다음, 그 이상의 시간에서 양극 분극 전압으로 천이된다. 2.5 ASD 조건에서는 1.0~1.2V<sub>SCE</sub> 범위의 분극전압을 나타내므로, 앞서 고찰한 바와 같이 기지층의 Cr 또는 Cr 산화막의 용해가 일어난다고 볼 수 있다. 5.0ASD에서는 초기에 산소를 발생시키다

가 0.2~0.2V<sub>SCE</sub> 분극전압을 나타내므로 강판의 표면에서 주로 수소가 발생하는 반응으로 천이한다고 판단된다. 10~20ASD에서는 Cr 또는 Cr 산화막의 용해와 관련된 분극 전압을 나타내며, 초기의 (-) 분극 현상도 거의 나타내지 않으므로 적절한 산화막의 용해 거동을 기대할 수 있다. 전류밀도를 40 ASD까지 증가시키면, 산화막의 용해보다는 수용액의 물분해와 관련된 2.0V<sub>SCE</sub> 이상의 분극 전압을 나타내므로, 전해산세 효율의 저하가 예상된다.

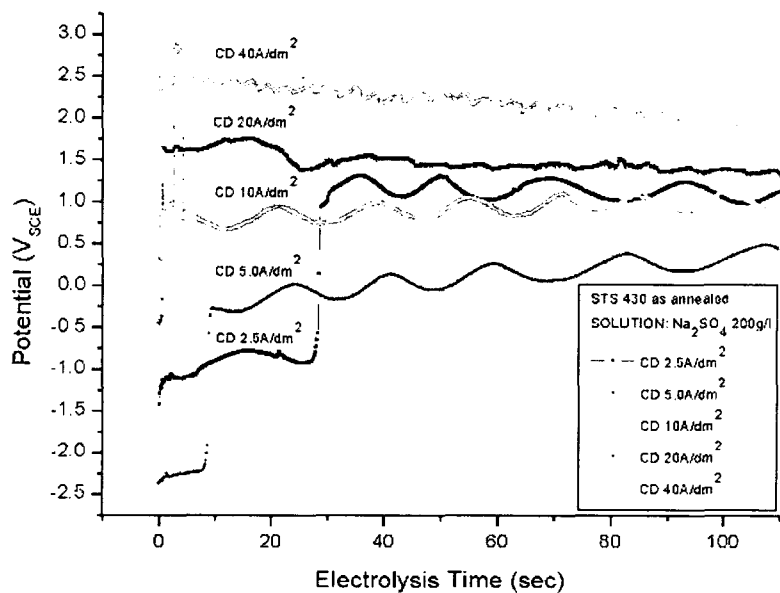


Fig.9 Galvanostat curve of STS 430 with 2.5~40A/dm<sup>2</sup> in 200g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

430 스테인레스 강판의 이러한 거동은 그림 9의 분극 곡선을 기초로 고찰할 때, 2.5~10 ASD 범위에서는 산화층하부의 Fe, Cr 용해가, 10~20ASD 범위에서는 산화막의 용해가 연속적으로 일어나기 때문으로 판단할 수 있다. 이러한 거동에 기초할 때, 430 스테인레스 강판은 10~20ASD의 고 전류밀도 조건에서 산화막의 용해에 의한 효율적인 전해산세 거동을 예측할 수 있다.

#### 4. 결론

중성염 전해산세 프로세스의 특성을 이해하기 위하여 304계 및 400계 스테인레스강의 대표적인 304, 430 강종을 선택하여 현장 열처리 조업조건에 가까운 조건으로 열처리한 다음 산화층의 특성을 분석하고 이들의 전기화학적 거동을 조사하였다. 이러한 일련의 실험을 통하여 얻어진 주요 결론은 다음과 같다.

가. 304 스테인리스강의 열처리후 표면산화층은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeCrO<sub>4</sub> 및 소량의 γ-Fe로 구성되어 있으며, 산화층의 두께는1120°C 1~5분간 대기중 열처리후 수세할 경우 1.0~2.0um 정도이다. 이에 비하여 430 스테인리스강의 열처리후 표면산화층은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 구성되며, 산화층의 두께는1000°C 1~5분간 대기중 열처리후 수세할 경우 0.2~0.5um 정도이다.



나. 304 및 430 스테인리스강의 전해산세 기구는 5~10ASD의 저전류밀도에서는 산화층 하부의 소지금속중의 Fe, Cr 용해, 10~20ASD 조건에서는 산화층의 Cr 산화물의 용해에 의한 것으로 판단된다. 또한, 304계 스테인리스강은 Ni 함량이 증가할수록  $\gamma$ -Fe의 분율이 증가하여 산화층의 전기화학적 안정도가 증가함으로써 소지금속 및 Cr 산화물의 안정적인 용해가 어려워지기 때문에 산세효율이 감소하는 경향이 있다.

다. 304 스테인리스강은 가능한 10ASD 이상의 고전류밀도를 인가할 경우 산화층을 구성하는 Cr 산화물 용해를 기대할 수 있다. 이에 비하여 430의 경우에는 5~10ASD 범위에서는 산화층 하부의 Fe 용해에 의하여 10~20ASD의 고전류밀도를 인가하여 산화층중의 Cr 산화물의 용해에 의한 산세를 유도하는 것이 적절하다.

## 참고문헌

1. World Metals, Chinese Metallurgical Information Reference (2000)
2. F.H.Baerhold, I.MacKenzie and L.A.Ruiter : "Annealing and pickling lines for stainless steel strip" MPT Int. pp.32-37 (1999)
3. "Electrolytic pickling of stainless steel strip by the use of a neutral electrolyte", Sheet Metal Ind. Jan p. 36 (1979)
4. S.Hasuno, M.Ishikawa, M.Murabayashi, Y.Yamaguchi, S.Shiiba and T.Shiokawa : "Characteristics of electrolytic neutral pickling for cold rolled stainless steel strip", Kawasaki Steel Kiho 23 p.29 (1991)