

강판의 산화막 거동 및 인산염처리성의 평가

김 형 준

포항제철(주) 기술연구소 표면처리연구팀

Behavior of Surface Oxide on the Cold Rolled Steel Sheet and its Phosphatability

H. J. Kim

Surface Treatment Research Team, Technical Research Laboratories,

POSCO Koedong-dong, Nam-ku, Pohang 790-785

ABSTRACT

The purpose of this study is to investigate behavior of surface oxide on the cold rolled sheet used for the drum material and its phosphatability. Phosphatability is dependent of the characteristics of surface oxide on the cold-rolled sheet and can be estimated by using the electrochemical method and measuring τ value which is the time to be exposed to substrate Fe. τ value is varied with the steel composition, width direction of the sheet and SPM length. The good phosphatability and uniform surface color can be obtained by increasing SPM elongation and decreasing FCS temperature.

1. 서 론

냉연강판은 드럼의 소재로 널리 사용되고 있으며 내식성 및 차공정의 도장처리시 도장성을 부여하기 위해 화성처리, 즉 인산염처리를 많이 실시하고 있다. 인산염처리 종류는 인산아연 및 인산철 처리가 있으며, 인산철처리를 실시할 경우, 강판표면에 표면색상얼룩이 발생하는 경향이 많다. 통상적으로, 인산철 처리시 발생하는 불량은 색상불균일로 인한 표면색상 얼룩발생이며 균일한 색상을 확보하기 위해서는 소지철과 인산염처리 용액간의 균일한 반응성이 요구되므로 양호한 소재표면 뿐만 아니라 드럼 가공시 균일한 인산철 반응을 유도하기 위해

인산처리용액의 분사량, 각도, 온도, 농도 및 시간 등을 고려하여야 한다. 본 연구에서는 균일한 인산철 반응을 확보할 수 있는 방법중에서 소재 측면에 대해 고찰하고자 한다. 먼저, 소재 표면특성중 소재 산화피막의 형성과정과 산화피막의 영향을 보면 소둔시 분위기 가스 또는 대기와의 접촉에 의해 산화피막이 형성되며 이 산화피막에서 인산용액과 소재와 접하면서 반응이 일어난다. 이때 강판표면의 산화피막의 정도, 즉 불균일한 산화막 두께에 따라 인산철 반응의 차이로 인한 얼룩이 발생되므로 우수한 인산철처리성을 확보하기 위해서는 균일한 산화 피막을 형성토록 제조되어야 한다. 따라서, 본 연구에서는 냉간압연공장에서 생산되고 있는 강판

의 강종 및 압연길이에 따른 표면산화막정도를 전기화학적 방법을 이용하여 강판표면특성을 분석함으로써 인산철 처리성에 미치는 영향을 조사하는데 그 목적이 있다.

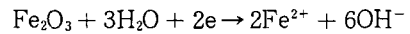
2. 이론적 배경

2. 1 산화막 측정방법

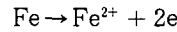
냉연강판의 표면산화정도는 중성용액하에서 전기화학적 방법을 사용하여 시편의 전위변화를 측정하여 분석할 수 있다. 즉, 그림 1에 나타난 바와 같이 냉연강판이 용액에 침적되면 초기전위(약 -400 mV)를 나타내고 시간이 경과함에 따라 전위가 卑(base)한 방향으로 서서히 이동하기 시작한 후 급격하게 卑한 방향으로 변하게 되며 그 이후 시간이 경과하여도 전위가 변하지 않고 일정하게 나타나는 구간이 존재하게 된다. 이 전위는 강판위에 존재하는 산화막이 환원되는 전위를 의미하며 조사되는 강종에 따라 일정하게 나타나는 전위가

다소 차이가 있을 수 있다¹⁾. 따라서, 시간에 따른 강판의 전위를 측정하여 자연부식전위가 급격히 卑한 방향으로 이동할 때의 임계시간(τ)을 측정하여 강판의 표면산화정도를 판단할 수 있다. 이와 같이 급격한 전위의 변화는 다음과 같은 산화-환원반응에 의해서 강판 표면의 산화막이 변화하는 것으로 생각할 수 있다²⁾.

micro-cathode



micro-anode



즉, 냉연강판의 표면 결함부위가 용액과 접하면 소재철의 용출 및 전자의 방출이 발생하는 데 이때 방출되는 전자에 의해서 피막이 환원된다³⁾. 초기 전위와 임계시간(τ)값은 강판의 표면상태에 따라 상이하므로 전기화학적 방법으로 임계시간을 측정하여 강판의 표면 산화막 정도를 평가할 수 있다.

2. 2 인산철처리

화성처리의 일종인 인산철은 치밀하고 강한 피막을 보유하기 때문에 우수한 도장밀착성을 부여하면서 부식이 크게 문제가 되지 않는 분야에 널리 사용되고 있는 공정으로서 농기구, 가전, 사무기기용 강판 표면등에 전형적인 도장 전처리로서 적용되고 있다.

인산철 처리용액의 주성분은 Na^+ , K^+ , NH_4^+ 등의 수용성 인산염이며 반응촉진제로서 ClO_3^- , BrO_3^- , NO_2^- 등이 있으며 용액의 pH는 3.5~6.0 사이의 약산성이므로 처리되는 금속 표면에 약간의 산세 효과 발생 및 화성피막이 형성된다. 인산철 피막의 생성기구에 대한 구체적 이론은 없지만 대략 다음과 같다⁴⁾.

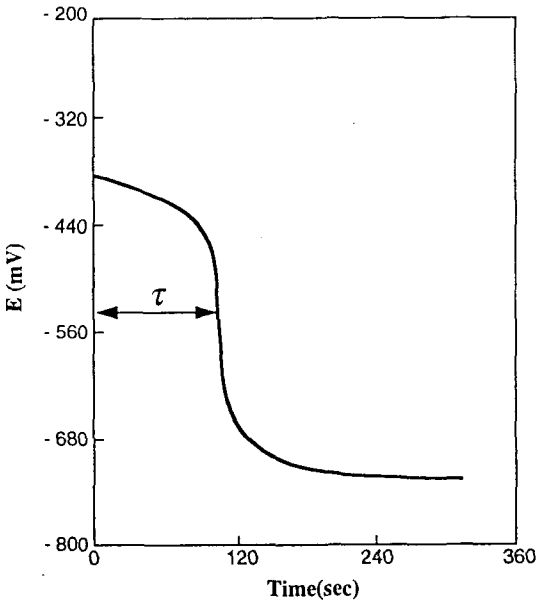
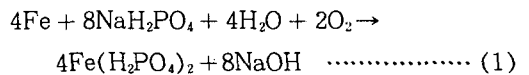
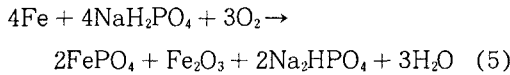
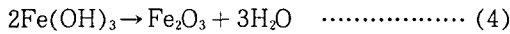
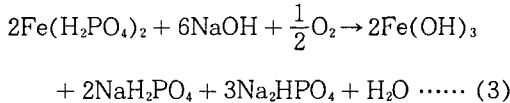
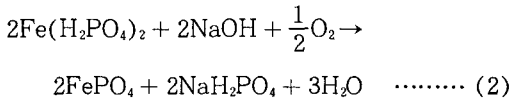


Fig. 1. Typical measurement of τ on the cold rolled steel sheet



위 식과 같이 강판 표면에 형성되는 피막성분은 인산철 및 산화철 피막으로 구성되어 있고 산화에 의해 생기는 65% 이상의 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 35%의 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 조성으로 구성되어 있다⁴⁾. 침적법에 의해 얻어지는 피막중에는 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 spray법에 의한 것 보다는 많이 생성되며 피막은 비결정질로써 피막중량도 0.4~0.8g/m²으로 극히 얇다.

피막의 내식성은 일반적으로는 얇을 수록 약하며 특히, 피막이 얇은 인산철계은 내식성이 매우 약하므로 빨리 도장을 행할 필요가 있다. 한편, 각 인산염처리별 피막의 내열성을 조사하면 다음과 같다. 인산아연계는 160℃ 부터 중량변화가 발생되어 온도가 올라감에 따라 중량이 감소하는데 190℃ 정도에서 감량은 중지되며 160~190℃ 온도구간에서 8~10%의 중량변화를 하는 반면에, 190℃에서 420℃까지의 온도구간에서는 중량변화가 없다 그 후는 조금씩 증가한다. 한편, 인산망간계는 160℃까지는 거의 중량변화가 없으며 160~170℃ 범위에서 급격한 중량감소(8%)를 일으키고 170℃에서는 평형에 이르며 그 이상의 온도에서는 인산아연계와 같은 경향을 보이는 반면에, 인산철계는 250℃까지는 전혀 중량변화가 없다. 또한, 피막의 내약품성은 강산, 강알칼리에 접하면 피막이 용해되며 얇은 피막에서도 상당한 전기 절연성을 보이고 있어, 10g/m² 이상의 피막은 10,000Ω 정도의 저항치를 보인다.

이와 같이, 인산철처리의 장점으로는 매끈한 화성피막면을 보유하여 도막광택도에 유리하고 내열성이 우수하여 고온소부도로에 유리하며, 인산아연처리제보다 1/2정도의 저렴한 단가, 적은 sludge 및 제조비용이 낮은 점등이며, 단점으로는 인산아연계에 비해 내식성이 나쁘고 침적법으로서는 충분한 화성처리가 곤란하다.

인산철처리는 인산용액과 소지철의 반응을 일으켜 인산철 피막을 피복하는 과정에서 인산철의 반응성에 따라 피막형성의 정도가 달라지며 이로 인해 색상이 상이하게 보이며 얼룩으로 나타난다고 알려져 있다. 인산철계 피막은 비정질(非晶質)로서, 표면색상은 처리제의 주색, 촉진제, 처리전의 강판표면 상태등에 따라서 황금색으로부터 청자색까지 여러 종류의 색을 나타내며 피막중량도 약품의 종류, 처리온도, 처리전의 강판상태, 전처리 조건등에 따라 달라진다.

인산염처리시 인산철 반응성을 조정하기 위해 처리시간을 변화시킨 결과, 처리시간 즉, 반응시간이 길어질수록 색상은 회색→감청색→청색→연한청색의 순으로 나타난다^{5, 6)}. 이와 같이 인산철 반응성을 달리함으로써 여러 색상이 나타나므로 인산염처리시 발생하는 강판의 색상 얼룩현상은 표면 반응성의 차이로 인하여 여러가지 색상이 섞여져 나올 수 있다. 따라서, 균일한 색상을 얻기 위해서는 소지철과 인산용액간에 적절히 균일한 반응을 할 수 있도록 강판제조업체와 수요가 가공사에 각별한 관심이 요구된다.

한편, 표면산화막 형성에 미치는 공정은 소둔과정 및 조질압연후 대기 방치과정이다. 소둔로에서 형성된 산화피막은 조질압연시 roll 표면과 strip 간의 가공변형을 받는 과정에 그 일부가 제거되지만 대기중에 방치하면 다시 표면산화막이 형성되므로 재산화방지를 위해 도유를 하며 이때 적절한 도유량과 균일한 도유를 실시하고 장기간 보관시에도 도유의 증발 등이 일어나지 않도록 해야 한다.

3. 실험방법

본 연구에서 사용한 소재는 포항제철(주) 냉연 공장에서 생산되는 냉연강판으로써 표면산화막 특성을 측정하기 위해 강종별 또는 skin pass mill (SPM) 압연길이별로 시편을 채취하여 표면조도, AES 분석 및 r 치 측정을 실시하였다.

냉연강판의 표면산화막 정도를 측정하기 위해 Auger Electron Spectroscopy(AES, Perkin Elmer 사 PHI 600)를 사용하여 표면 및 깊이 방향으로의 분석을 실시하였다.

현장에서 채취한 시편의 표면조도를 측정하기 위해 3차원 조도계 (Rodenstock사 Model RN 600)을 사용하여 냉연강판의 표면거칠기를 조사하였다.

인산철 처리의 대상 소재인 냉연강판의 표면 산화막의 정도를 전기화학적 방법을 이용하여 측정하였다. 이때 사용한 실험용액은 pH가 7.6인 0.05M borate이며 상온에서 탈기시킨 상태에서 전기화학 측정장치인 potentio/galvanostat(EG&G 273)을 사용하여 r 치를 측정하였다. 인산철 처리용액은 일본파카라이징사의 팔포스 1077 용액을 사용하였으며 이 처리 용액은 강판을 화학적으로 처리하여 그

표면에 내식성이 좋은 도장하지로서 적합한 인산철 계 피막을 생성하게 한다. 이 때 사용된 인산철 처리 방법은 표 1에 기재된 처리 조건으로 인산염 처리를 하여 인산철 처리된 시편의 표면색상인 백색도(L*), 황색도(b*) 및 색차(ΔE)를 색차계를 사용하여 측정하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4. 1 인산염처리성 불량재 분석

인산염처리성이 불량한 냉연강판의 표면분석 결과를 표 2에 기재하였다. 먼저, 표면조도결과를 살펴보면 인산철을 실시하여 인산염처리성이 불량하게 된 냉연강판소재에 비해 인산염처리성이 우수한 원판소재에서 표면조도 (Ra, Rz 및 Rmax)가 높음을 알 수 있다. 또한 AES 분석을 통해 표면산화막 측정을 시도하였으나 분석결과중 shadow 현상으로 인해 산소 profile을 이용한 표면산화막 두께 측정방법이 어려워 정확하게 판단하기는 곤란하였지만 냉연강판의 폭방향, 즉 drive side, center 및 work side 순으로 표면산화막 두께가 증가한다(그

Table 1. Procedure and conditions of phosphate treatment

No	Procedure	Conditions		
		Concentration (pt.)	Temperaure (°C)	Time (sec)
1	Degreasing I	FA : 16.3	44	150
2	Degreasing II		44	150
3	Rinsing	—	T _r	150
4	Phosphating	TA : 10~12 Acid consumption : 0~0.3	42~44	120
5	Rinsing	—	T _r	30

Tr : room temperature

Table 2. Analysis of substrates used for phosphating

Substrate		Surface roughness			AES analysis	τ value (sec)
		Ra	Rz	Rmax	Oxide thickness (Å)	
Phosphatability	Normal	1.596	9.118	11.560	37.2	496
	Abnormal	1.334	8.027	11.062	19.2	1371

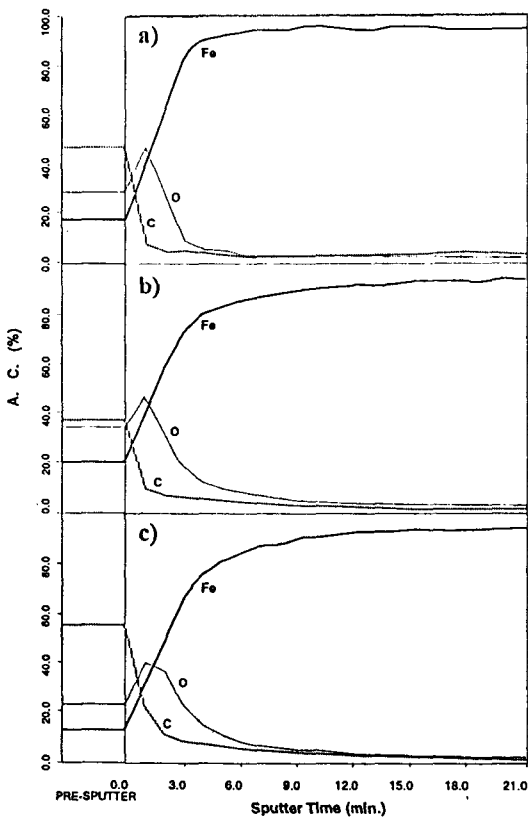


Fig. 2. AES analysis of cold rolled steel
a) drive side b) center c) work side

림 2). 정확하게 표면산화막정도를 측정하기 위해서는 전기화학적 방법으로 τ 치를 측정하여 상호 비교하였으며, 이 결과에 의하면 인산염처리성이 불량한 냉연강판의 τ 값이 인산염처리성이 정상인

원판소재의 496초보다 1371초인 큰 값으로 측정되었다. 이는 정상원판소재에 비해 불량소재의 표면 산화막 두께가 두껍고 이로 인해 균일한 인산염처리성을 확보하기가 쉽지 않음을 의미한다.

따라서, 폭방향에 따라 균일한 인산염처리성을 확보하기 위해서는 균일하고 얇은 표면산화막을 보유하여야 하며 인산염처리성이 정상인 원판소재에서도 알 수 있듯이 표면 거칠기를 상향하여 조질압연을 실시할 필요가 있다.

4.2 강종별 표면산화막 분석

강종에 따른 τ 치 측정결과를 표 3에 기재하였다. 중저탄소강인 WO2 (0.02% carbon)인 강종을 살펴보면 압연길이 20km에 비해 압연길이 200km인 소재에서 τ 치가 center 및 work side 모두 증가하였으며 같은 압연길이에서도 center 부위보다 work side 부위가 증가함을 알 수 있다.

또한 강종 WU7 (0.007% carbon, 극저탄소강)의 경우에는 WO2 강종과는 달리 강판 폭방향 및 조질압연길이에 따라 그다지 영향을 받지 않는 것으로 조사되었다.

상기 결과에 의하면 중저탄소강은 조질압연길이 가 길수록 τ 치가 증가하는 경향을 보이는 반면, 극저탄소강은 조질압연길이에 영향을 거의 받지 않는 등 강성분, 폭방향 및 조질압연길이에 따라 인산염처리성 경향 즉, 표면산화막 정도가 다른 경향을 보임을 알 수 있었다.

Table 3. Result of τ value with steel grade and rolling length

No.	Steel grade	Rolling length (km)	τ value (sec)	
			Center	Edge (W/S)
1	WO2	20	100	300
2	WU7	100	270	300
3	WO2	200	580	900
4	WU7	250	370	420

4.3 압연길이별 표면산화막 분석 및 인산염처리성

Drum용 소재인 중저탄소강을 대상으로 압연길이 및 폭방향별로 τ 값을 측정된 값을 표 4에 나타내었다. 먼저 압연길이 방향별로 측정된 τ 값을 분석하면 압연길이 190km를 경계로 해서 τ 값이 크게 변화함을 알 수 있다. 즉, 압연길이 190km까지는 τ 값이 300초 전후로 측정된 반면에, 그 이상에서는 τ 값이 140초 이하의 낮은 값으로 측정되었다. 이 결과는 앞서 검토한 바와 같이 압연길이가 증가함에 따라 측정된 τ 치가 증가하는 결과와는 상반되고 오히려 감소하는 경향을 보이며 이것을 분석하기 위해서는 τ 치 측정 대상 시편의 이력을 조사할 필요가 있다. 표 5에서 나타낸 FCS 온도와

Table 4. Result of τ value with rolling length

Sample	Rolling length (km)	τ value (sec)		
		W/S	Center	D/S
1	0	303	312	384
2	45	291	241	404
3	190	344	368	375
4	250	128	53	64
5	258	97	103	135
6	268	74	63	73
7	274	56	65	63
8	300	142	56	70

W/S : work side, D/S : drive side

SPM 연신율을 살펴보면, 압연길이에 관계없이 102~120℃의 범위로서 일정한 경향이 없는 반면에, 압연길이 190km 이상에서는 SPM 연신율이 1.5% 이상으로 190km 이하의 조절압연 연신율보다 높게 나타났다. 따라서 소둔로에서 형성된 표면산화막이 조절압연길이에 관계없이 높은 SPM 연신율로 인해 표면산화막이 파괴되어 τ 치가 낮게 측정된 것이다. 또한, 이 결과로 미루어 보면 소둔로내의 FCS 온도가 높아도 조절압연 압하율을 증가하여 작업을 하면 균일한 인산철 반응성을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

Table 5. History of samples for τ measurement

Sample	Rolling length	Thickness (mm)	FCS* (°C)	SPM** elongation (%)
1	0	1.217	106	0.90
2	45	1.196	114	1.11
3	190	1.192	118	1.46
4	250	1.168	102	1.76
5	258	1.167	105	1.61
6	268	1.169	120	1.61
7	274	1.169	120	1.63
8	300	1.204	105	1.52

* FCS : Final Cooling Section

** SPM : Skin Pass Milling

한편, 조사대상시편의 폭방향에 대한 τ 값을 측정된 결과를 살펴보면 뚜렷한 경향은 없으나 대체적으로 work side 및 drive side에 비해 center부위의 τ 값이 낮은 경향을 보이며 이는 앞서 검토한 바와 같이 표면반응성이 edge부위보다 낮음을 의미한다. 표 6는 표 4에서 사용된 시편의 압연길이 및 폭방향별 표면조도를 측정된 결과이다. τ 측정값이 높게 측정된 시편 1, 2 및 3에서는 edge부위보다 center부위의 표면이 더 거친 반면에, τ 측정값이 낮게 측정된 시편 4~8에서는 폭방향에 대한 경향이 뚜렷하지 않다. 또한, 압연길이가 증가함에 따라 Ra 및 HSC(산의 수)는 감소하는 반면에, Sm(평균산거리)는 증가한다. 따라서, 인산염처리

Table 6. Surface roughness of samples in this study

Sampl e	W/S					C/S					D/S				
	Ra	Rz	Rmax	Sm	HSC	Ra	Rz	Rmax	Sm	HSC	Ra	Rz	Rmax	Sm	HSC
1	1.10	6.47	7.90	0.11	38	1.21	7.38	9.62	0.11	40	1.15	7.06	9.35	0.10	41
2	1.13	7.26	9.96	0.10	41	1.15	7.46	10.72	0.10	42	1.20	8.00	1.22	0.11	41
3	1.10	6.27	8.11	0.15	28	1.14	6.56	8.72	0.15	30	1.21	6.98	9.28	0.15	29
4	1.06	6.09	7.88	0.14	30	1.07	6.25	8.19	0.16	29	1.08	6.20	7.89	0.15	29
5	1.07	6.27	8.29	0.16	26	1.07	6.13	7.94	0.16	28	1.02	5.98	7.80	0.16	29
6	0.99	5.57	7.31	0.15	29	1.01	5.68	7.35	0.16	27	0.94	5.46	6.96	0.15	29
7	0.99	5.74	7.34	0.15	29	0.98	5.60	7.22	0.16	28	1.00	5.77	7.32	0.16	28
8	0.92	5.17	6.44	0.16	28	0.91	5.07	6.41	0.16	28	0.92	5.16	6.43	0.16	28

Unit of Ra, Rz, Rmax : μm

Unit of Sm : mm

Table 7. Result of surface appearance of phosphated samples and phosphatability

Sample	W/S			Center			D/S			Phosphatability
	L*	b*	ΔE	L*	b*	ΔE	L*	b*	ΔE	
1	43.6	-9.1	50.6	43.9	-9.6	50.3	42.5	-9.3	51.8	△
2	43.0	-9.4	51.2	41.7	-8.6	52.4	41.7	-9.0	52.5	△
3	43.1	-9.2	52.4	43.0	-8.9	52.1	42.7	-8.4	53.0	△
4	39.2	-7.9	54.6	38.0	-7.0	55.7	37.7	-6.7	56.0	○
5	36.5	-7.2	57.2	38.3	-7.8	56.5	37.1	-7.5	56.6	○
6	35.9	-7.0	57.8	35.0	-5.6	58.6	34.3	-5.3	59.2	○
7	36.0	-5.9	57.5	35.6	-5.4	57.5	35.5	-4.9	57.9	○
8	36.8	-8.5	57.1	36.3	-8.7	57.6	35.3	-7.8	58.4	○

○ <-- △ --> X

good <-- · --> bad

성을 검토할 때 강판의 Ra, Rmax의 값으로 주로 평가하였지만 향후에는 HSC 및 Sm의 측정값도 같이 고려할 필요가 있다.

표 7은 표 4에서 사용된 소재를 대상으로 인산 철처리를 실험실적으로 실시하여 표면색상을 측정 한 결과이다. 압연길이가 190km 이하인 시편(# 1

~3)에서는 41~44정도의 L*, -9정도의 b* 및 50~53 정도의 ΔE 를 나타내는 반면에, 압연길이가 190km 이상에서의 시편(# 4~8), 즉 r 값이 150초 이하의 시편에서는 상기 시편보다 L*은 낮 게, 그리고 b* 및 ΔE 값은 높게 관찰되었으며 표면 얼룩이 없는 양호한 인산염처리성을 보인다.

5. 결 론

Drum 제조공정에서의 인산철처리성을 조사하기 위해 냉연강판의 제조조건 및 표면 특성을 분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 인산염처리성은 냉연강판의 표면특성인 표면 산화막정도에 따라 달라 지며 borate용액에서 소지철이 노출될 때까지의 시간(τ)을 전기화학적으로 측정함으로써 강판의 표면 특성 평가 및 인산염 처리성을 예측할 수 있다.

2) τ 값은 강종, 폭방향 및 압연길이에 따라 서로 다른 거동을 보이며 극저 탄소강에서는 압연길이 및 폭방향에 따라 표면특성의 영향이 적은 반면에, 중저 탄소강에서는 압연길이가 증가함에 따라, 특히 edge부위에서 값이 증가한다.

3) Drum용 소재인 중저탄소강 소재를 대상으

로 압연길이별 SPM연신율을 조사한 결과, FCS온도가 높아도 SPM연신율을 증가하면 소재의 표면 특성이 우수하여 균일한 인산철 반응성을 얻을 수 있다.

참 고 문 헌

1. P.B. Sewell and M. Cohen : J. Electrochem. Soc., 111, (1964)501
2. C.D. Stockbridge, P.B. Sewell and M. Cohen : J. Electrochem. Soc., 108, (1961)923
3. M.J. Pryor and U.R. Evans : J. Chem. Soc., (1950)1259
4. 대한파카라이징(주)기술자료
5. 포항종합제철(주) 기술보고서(1995)
6. 김형준, 허성열, 강춘호, 대한민국 특허출원 95-56450(1995)