

인발가공된 스테인리스강선의 표면특성에 미치는 Ni코팅의 영향

최 한 철*

조선대학교 치과대학 치과재료학교실 및 생체재료나노계면활성화센터

Effects of Ni Coating on the Surface Characteristics of Drawed Stainless Steel Wire

Han-Cheol Choe*

Department of Dental Materials & Research Center of Nano-Interface Activation for Biomaterials,
 College of Dentistry, Chosun University, Gwangju 501-759, South Korea

(Received 7 August 2003 ; accepted 15 September 2003)

Abstract

The stainless steel wire requires good corrosion resistance and mechanical properties, such as drawing ability, combined with a high resistance to corrosion. For increasing drawing ability of stainless steel, Ni coating methods have been used in this study. However, there is no information on the electrochemical corrosion behavior of drawn wires after Ni coating. To investigate corrosion resistance and mechanical property of drawn wire, the characteristics of Ni coated wires have been determined by tensile strength tester, hardness tester, field emission scanning microscope, energy dispersive x-ray analysis and potentiodynamic method in 0.1 M HCl. The drawn stainless steel wires showed the strain-induced martensitic structure, whereas non-drawn stainless steel wire showed annealing twin in the matrix of austenitic structure. The hardness and tensile strength of drawn stainless steel wire were higher than that of non-drawn stainless steel wire. Electrochemical measurements showed that, in the case of drawn stainless steel wire after Ni coating, the corrosion resistance and pitting potential increased compared with non-coated and drawn stainless steel wire due to decrease in the surface roughness.

Keywords : Stainless steel wire, Corrosion resistance, Ni coating, Mechanical property

1. 서 론

최근에 산업의 고도화로 인하여 급등된 고가의 스테인리스강 제품의 수요가 산업시설 뿐만 아니라 건축, 학용품, 의료기기 등에서까지 그 수요가 증가하고 있다. 그 중에서도 스테인리스강 선은 기계적 성질 및 내식성과 광택을 보유해야 그 가치를 인정받기 때문에 이에 대한 연구개발이 절실히 요구된다. 특히 오스테나이트계 스테인리스강 선은 우수한 내식성과 기계적 성질을 가지고 있어 그 수요가 증가하는 추세에 있으며 특히 304스테인리스강은 범용의 내산화 및 내열강으로서 화학공장, 핵발전

소 및 식품가공 공장 등에서 주로 사용되고 있으나 400~900°C에서 장시간 사용될 경우 예민화로 인한 석출탄화물의 형성으로 인하여 부식이 심하게 발생된다¹⁾. 또한 기계적 성질에도 나쁜 영향을 미치는 것으로 알려져 있어 이를 개선하기 위하여 Ti와 같은 여러 가지 합금원소를 첨가하여 미세조직을 변화시킴으로써 기계적 성질 및 내식성²⁾을 개선할 수 있다. 특히 스테인리스강선의 내식성은 표면에 얇은 부동태피막을 형성함으로써 부식 환경, 특히 할로젠이온을 함유한 환경에서 내식성이 우수하나 표면에 형성된 부동태피막이 약한 부위나 제 2차상이 존재한 부위에서 쉽게 피막이 파괴되며 공식(pitting corrosion)과 틈부식(crevice corrosion)의 원인³⁻⁵⁾이 되어 결국 재료가 파괴되는 결과를 가져온다. 재료

*Corresponding author. E-mail : hcchoe@chosun.ac.kr

표면에 형성된 부동태피막을 파괴시킨 후, 재부동태화를 시켰을 때 다시 부동태화 되는 정도는 국부부식에 대한 저항성의 평가와⁶⁾ 관계되므로 이에 대한 연구⁷⁻¹⁰⁾가 활발히 진행되어 왔다. 부동태피막의 파괴의 주 원인은 재료가 500~900°C의 온도범위에서 노출될 때 입계나 입내에 주로 M₂₃C₆형의 탄화물이 형성됨으로 인해 석출물 주위에 크롬결핍대(Cr depleted zone:CDZ)가 형성되고 그 부위가 부동태피막을 형성하지 못하여 CI에 의해 국부부식이 쉽게 발생되며 응력이 존재할 경우 응력부식균열의 원인이 되어 스테인리스강의 내식성과 강도를 쉽게 잃게 된다. 스테인리스강 선은 이와 같이 기본적인 스테인리스강 제조 시 합금원소에 의하여 좌우되지만 신선공정, 즉 열처리과정, 가공도, 및 표면처리등에 의해서도 크게 좌우된다. 또한 신선공정을 거친 스테인리스강선의 광택도는 미려한 스테인리스강의 외관을 크게 좌우하기 때문에 신선과정공정을 철저히 준비하여 작업을 해야 하는 문제점이 있다. 이를 개선하기 위하여 Ni코팅을 행하며 이는 고급스프링용에 주로 사용되며 선재표면에 전기적으로 도금한 형태로 일반용 스프링강선에 비하여 자동코일링 기계에서 고속작업이 가능하고 품질이 균일하고 템퍼링 시 색깔이 변하지 않는 이점이 있어 Ni코팅의 필요성이 절실하다.

따라서 본 연구에서는 스테인리스강 스프링과 같이 성형성을 필요한 경우나 스테인리스강을 soldering으로 용접한 경우의 용접성을 부여할 목적으로 304 스테인리스강을 신선할 때 Ni코팅에 따른 기계적 성질과 부식특성을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 시편은 표 1과 같은 화학적

성분을 갖도록 진공 용해로를 사용하여 제조하였다. 시편을 진공용해시킨 후 ingot를 만들고 1100°C에서 열간압연하였으며 선의 제조는 원료투입, 피막작업(salt coating), 1차신선, 탈지, 1차열처리(약 1100°C), Ni도금 및 2차신선(완성작업) 순으로 하여 제조하였으며 Ni도금과정은 급선부, 염산조, 황산조, Ni strike, Ni 도금조, 수세조, 온탕조, 권취부의 과정을 지나면서 도금이 잘 이루어지도록 하였다. 전기도금은 스테인리스강선이 통과되면서 음극과 양극이 마주 보게 제작한 도금장치를 사용하였으며 일정온도유지를 위한 가열장치와 용액을 교반할 수 있는 여러 개의 작은 구멍을 만들어 질소가스와 연결될 수 있도록 설계하였다. 도금액은 NiCl₂·nH₂O와 KCl을 증류수에 용해시키고 pH를 조절한 후 도금액으로 사용하였으며 도금조건은 ① 도금액 조성: - Ni²⁺ : 85(g/l), - Cl⁻ : 240(g/l), 유기첨가제 2 ml/l ② 전류밀도 : 20~80(A/dm²) ③ 온도: 40~60°C, ④ pH : 3~5 이와 같이 되도록 하고 도금용 음극은 스테인리스강 선을, 양극은 Ni판을 절단하여 탈지, 세척, pickling, 세척, 전기도금, 세척 및 건조 순의 전기도금공정으로 도금을 하였다. 도금두께는 전류밀도와 선속으로 조정하였으며 3~5 μm정도의 두께가 되도록 하였으며 그때의 전류밀도는 15 A/dm²과 17 m/min정도였다. 도금 후 신선된 조건은 표 2에 나타내었으며 도금 후 신선된 시편의 단면은 SiC 연마지로 1000번까지 습식연마하고 알루미나 분말로 마무리 연마한 후, 주사전자현미경을 사용하여 도금 층의 두께를 관찰하였다. Ni코팅된 시편의 인장강도는 인장시험기로 조사하였다. 신선 전과 Ni코팅 후 신선의 내식성을 측정하였으며 부식시험은 다음과 같이 행하였다. 먼저 시편의 표면을 균일하게 하기 위하여 시편을 600grit의 SiC연마지에 연마한 후 시험 전에 진공 데시게

Table 1. The chemical composition of sample

Element	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	Fe
wt%	0.07	0.37	1.31	0.025	0.004	8.18	18.16	0.03	bal.

Table 2. The Ni-coating and wire-drawing conditions of samples

Samples	diameter before drawing(Φmm)	diameter after drawing(Φmm)	History of working	Reduction of area (%)
Nocoat25	5.5	2.5	5.5 → 2.5	79
Nicoat25	5.5	2.5	5.5 → 2.5 → degreasing → Ni-coating	79
Nicoat18	5.5	1.8	5.5 → 1.8 → degreasing → Ni-coating	89
Nicoat7	2.0	0.7	5.5→2.0 → degreasing → Ni-coating → 0.7	87
Nicoat5	2.0	0.5	5.5 → 2.0 → degreasing → Ni-coating → 0.5	93
Nicoat2	0.8	0.2	5.5 → 2.0 → degreasing → Ni-coating → 0.8 → 0.2	94



Fig. 1. Optical micrographs of stainless steel wire. (a) solutionized, (b) drawn from Φ 5.5 mm to Φ 2.0 mm, (c) drawn from Φ 2.0 mm to Φ 0.7 mm.

이터에 보관하였으며 시험을 행하기 전에 Ar gas를 용액에 충분히 흘려보내 용존산소를 제거하고 273A Potentiostat/Galvanostat(EG&G사)을 이용하였다. 부식시험은 -500 mV에서 1200 mV까지 150 mV/min의 주사속도로 0.1 M HCl용액에서 시험하여 곡선을 얻은 다음, 공식저위 등을 조사하여 Ni코팅이 인발표면의 공식거동에 미치는 영향을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 스테인리스강의 신선전후의 미세조직과 기계적 성질

그림 1은 진공용해로에서 304 스테인리스강의 조성이 되도록 제조 후 1050°C에서 1시간동안 고 온도 Ar가스 분위기하에서 용체화처리를 한 후 0°C의 물에 급랭한 시편을 10%옥살산에서 전해 에칭하여 광학현미경으로 관찰한 미세조직이다. 여기에서 보면 (a)는 신선하기전의 균질화 처리하여 관찰한 304스테인리스강의 조직사진으로 전형적인 오스테나이트계 스테인리스강 조직을 나타내고 있다. 신선전의 미세조직에 미치는 열처리의 영향을 조사해 본 결과 용체화처리한 경우 입계가 거의 부식되지 않고, 열처리 과정 중에 형성된 쌍정이 관찰되고 있어 예민화처리된 조직과는 다르게 나타나고 있다. 즉 예민화처리 시에는 크롬탄화물의 석출로 인해 형성된 크롬 고갈대(CDZ: chromium depleted zone)가 심하게 부식되는 입계부식이 나타나나 여기에서는 나타나지 않았다. 따라서 그림 1에서 입계에 석출물이 거의 없고 쌍정만이 나타나는 것으로부터 오스테나이트계의 전형적인 조직을 보이고 있다. (b)는 직경이 5.5 mm인 선을 2.0 mm로 신선 시에 나타나는 조직으로 입계의 형태가 큰 가공량으로 인하여 인발방향으로 흐트러진 모양과 인발방향으로 길게 늘어난 실선모양(stringer)으로 나타나는데 이를 관찰한 결과 오스테나이트의 조직이 가공되면서 가공유기된 마르텐사이트의 조직이 형성된 것으로 보인다. 이는 신선에 인성을 부여하고 강도를 증

가시키는 가장 주 요인으로 해석되고 있다. (c)는 최종 신선단계인 2.0 mm의 선을 0.7 mm로 신선한 최종단계의 사진으로 마르텐사이트 조직이 뚜렷이 나타나고 있으며 가공도가 클수록 마르텐사이트의 형성량이 증가함을 알 수 있다.

그림 2와 3은 신선전과 후의 인장강도와 경도의 변화를 도표로 나타낸 것이다. 여기에서 보면 중간 단계로 신선된 경우보다 최종단계로 신선된 경우가 인장강도와 경도가 높은 값을 보이는데 이는 위에서 고찰한 미세조직과 관계됨을 알 수 있다. 특히

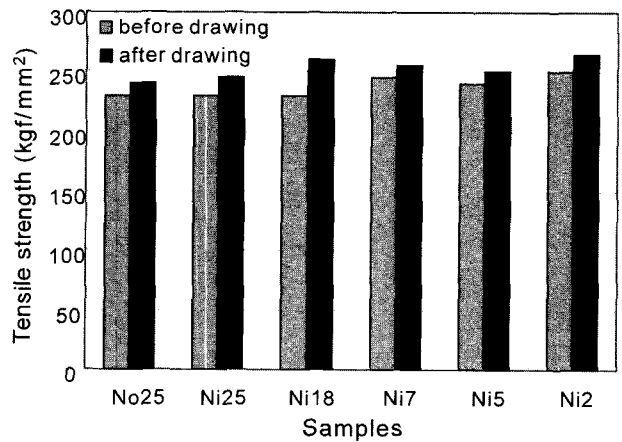


Fig. 2. The variation of tensile strength for stainless steel wire before drawing and after drawing.

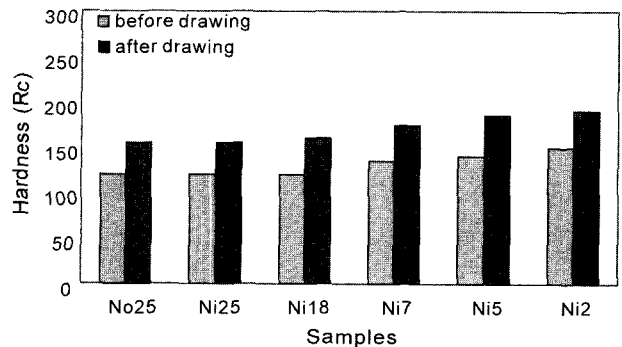


Fig. 3. The variation of hardness for stainless steel wire before drawing and after drawing.

가공유기 마르텐사이트의 형성으로 인장강도와 경도가 증가됨을 알 수 있고 대체적으로 가공도가 큰 경우가 인장강도와 경도가 높게 나타나 이를 확인해 주고 있다”.

3.2 전기 Ni도금 층과 가공 후 표면

그림 4는 스테인리스강 선에 도금된 Ni의 층을 관찰하기 위하여 FE-SEM으로 관찰한 것으로 (a)와 (b)는 스테인리스강선에 Φ 5.5 mm인 선을 Φ 2.5 mm

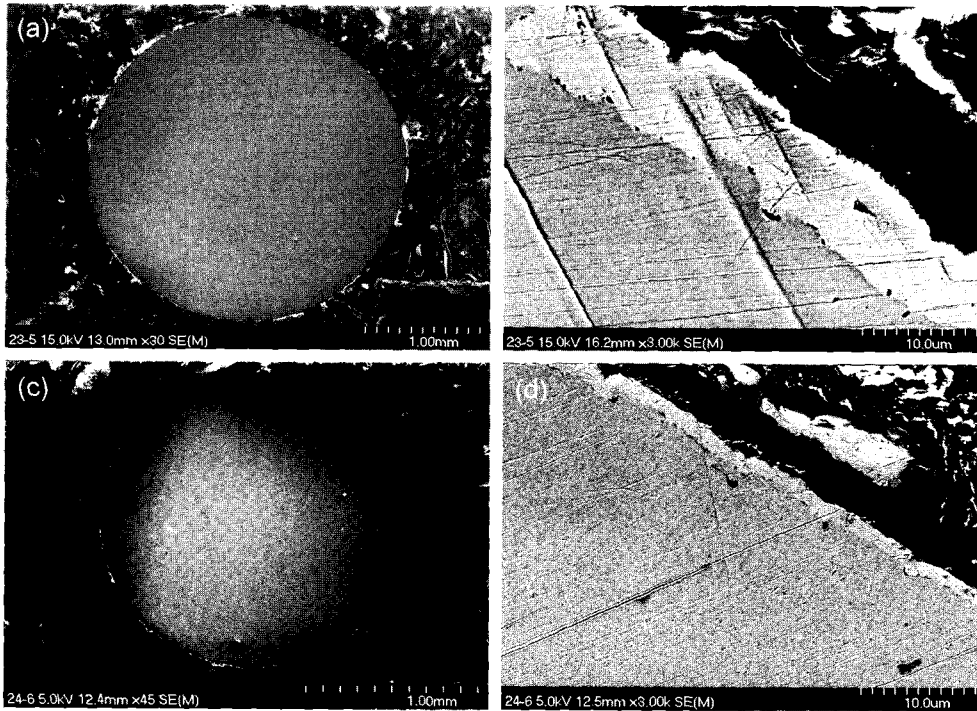


Fig. 4. The Ni-coated layer of drawn stainless steel wire. (a, b) drawn specimen from Φ 5.5 mm to Φ 2.5 mm before second drawing, (c, d) drawn specimen from Φ 5.5 mm to Φ 1.8 mm before second drawing.

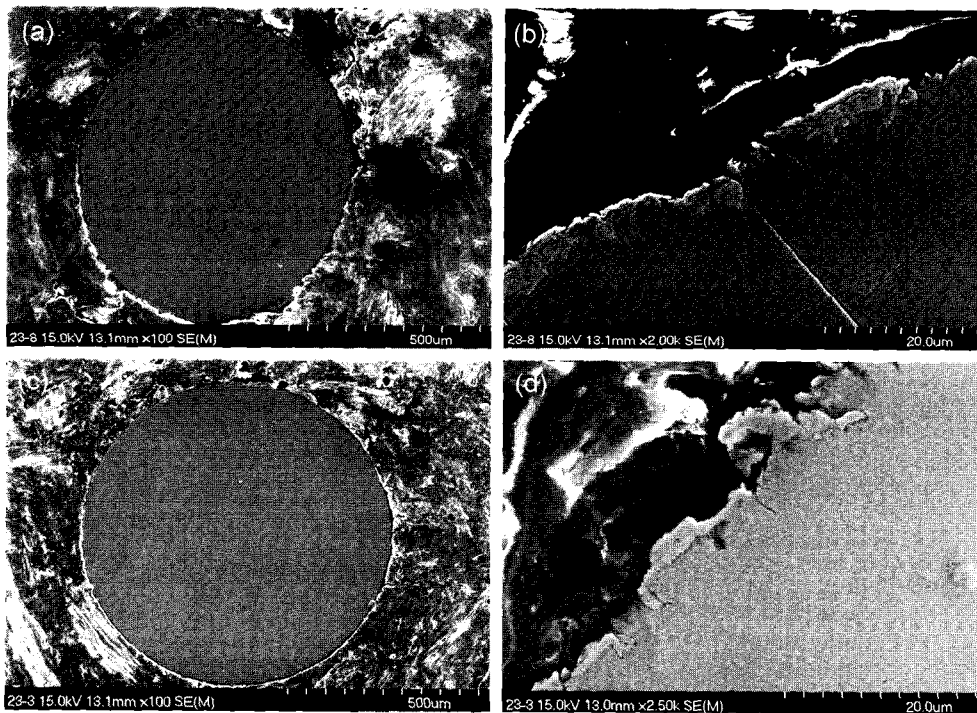


Fig. 5. The Ni-coated layer of drawn stainless steel wire. (a, b) drawn specimen from Φ 5.5 mm and 1.8 mm to Φ 0.7 mm after second drawing, (c, d) drawn specimen from Φ 5.5 mm, 2.5 mm and 0.8 mm to Φ 0.2 mm after second drawing.

로 신선하고 이어 전기 Ni도금을 행한 후 신선전의 도금 층의 두께를 나타낸 것으로 Ni 층이 균일하게 표면에 도금되었음을 알 수 있다. (c)와 (d)는 $\Phi 5.5$ mm인 선을 $\Phi 1.8$ mm로 신선한 후 전기 Ni도금을 행한 시편으로 인발하기 전의 모습을 보인다. 대체로 약 $3\mu\text{m}$ 에서 $5\mu\text{m}$ 두께의 도금 층이 균일하게 형성되었음을 알 수 있다.

그림 5는 스테인리스강의 표면에 Ni을 도금하고 2차 인발을 실시한 사진으로 (a)와 (b)는 $\Phi 5.5$ mm인 선을 $\Phi 1.8$ mm 및 $\Phi 0.7$ mm로 신선한 경우로 도금 층이 윤활작용을 하면서 벗겨지는 양상을 보인다. 이는 Ni도금 층이 신선 가공 시 광택을 내는데 기여할 뿐만 아니라 신선도를 크게 향상시키고 있

는 것을 보인다. (c)와 (d)는 가공도를 더 크게 하여 $\Phi 5.5$ mm인 선을 $\Phi 2.5$ mm로 신선한 후 Ni도금을 행하고 다시 $\Phi 0.8$ mm의 크기로 신선한 후 $\Phi 0.2$ mm까지 신선한 경우의 사진으로 거의 도금 층이 떨어져 나간 양상을 보인다. 이는 심한 가공도로 인하여 다이와 신선재와의 사이에서 마찰에 의한 변형으로 생각되고 Ni층이 윤활제 역할을 함으로써 신선도를 크게 증가시켰을 것으로 생각된다. 또한 Ni도금층의 양상을 비교해 보면 그림 6에서 확연히 알 수 있는데 (d)그림과 같이 심하게 가공됨으로써 도금층의 이탈 양상이 심하게 나타남을 알 수 있다.

그림 7은 Ni 도금하지 않고 인발한 표면사진을 관찰하기 위하여 주사전자현미경을 이용하여 촬영

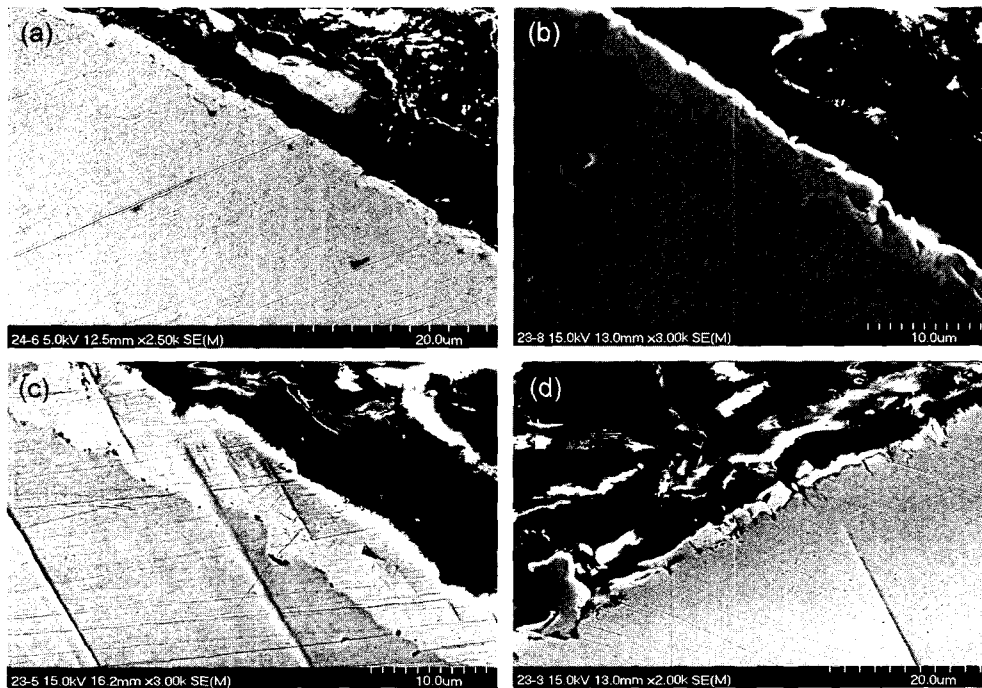


Fig. 6. The Ni-coated layer of drawing stainless steel wire. (a) before drawing, (b) after second drawing from 1.8 mm to 0.7 mm, (c) before drawing, (d) after second drawing from 2.5 mm to 0.2 mm.

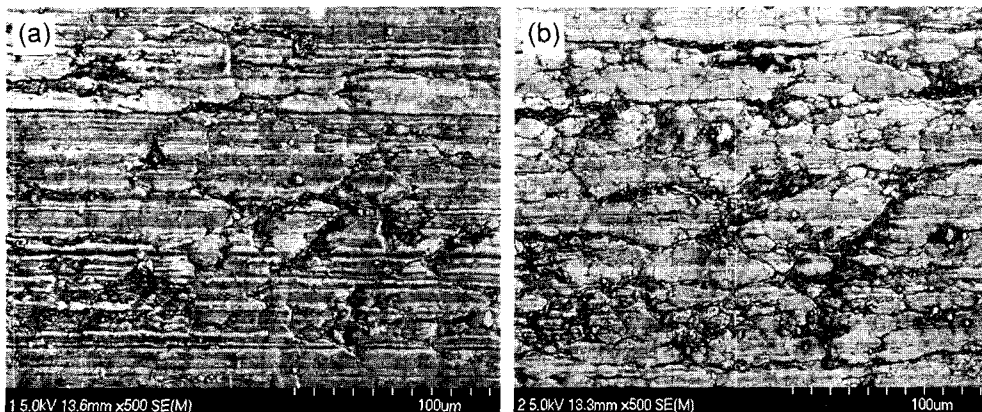


Fig. 7. The non-coated surface of drawing stainless steel wire. (a) 5.5 mm to 2.5 mm, (b) 5.5 mm to 1.8 mm.

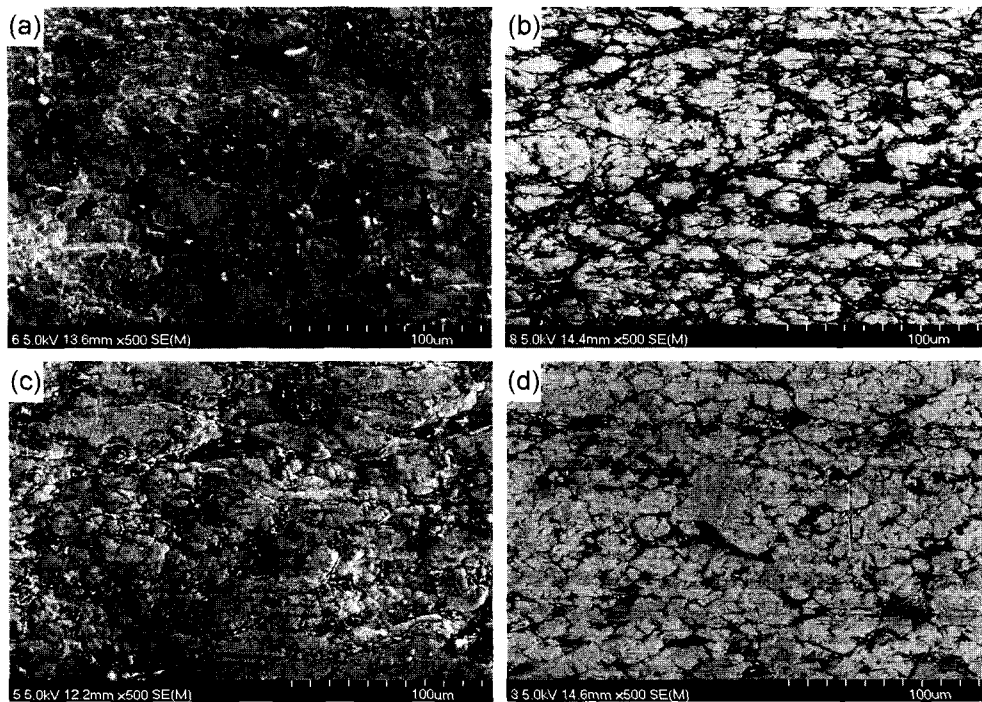


Fig. 8. The Ni-coated surface of drawing stainless steel wire. (a) before drawing, (b) after second drawing from 1.8 mm to 0.7 mm, (c) before drawing, (d) after second drawing from 2.5 mm to 0.2 mm.

한 것으로 표면의 윤활작용이 거의 없어 표면의 거칠기가 크게 나타나고 있다¹¹⁾. (a)는 가공도가 낮은 Φ 5.5 mm에서 Φ 2.5 mm로 인발한 경우이고 (b)는 Φ 5.5 mm에서 Φ 1.8 mm의 중간선으로 인발한 표면의 양상을 보여 준 것이다. 여기에서 보면 가공도가 증가하면 표면의 흠이나 거칠기가 증가하여 광택도도 크게 낮아지고 신선도도 감소한다는 것을 알 수 있다. 따라서 Ni의 코팅이 필요로 함을 알 수 있다.

그림 8은 Ni 코팅을 행한 스테인리스강의 인발전과 후의 사진으로 (a)는 Φ 5.5 mm에서 Φ 1.8 mm로 신선후 Ni 코팅을 한 표면의 사진이며 (b)는 (a)를 Φ 0.7 mm까지 신선한 표면의 사진이다. 여기에서 보면 그림 7에서와 같은 스크래치는 보이지 않고 있어 Ni코팅의 영향으로 표면의 거칠기가 개선된 것으로 (c)는 Φ 5.5 mm를 Φ 2.5 mm까지 인발하여 Ni 코팅을 행한 시편의 표면사진이고 (d)는 (c)를 Φ 0.8 mm와 Φ 0.2 mm까지 인발한 사진으로 심한 가공을 하여도 그림 7에서와 같은 양상이 나타나지 않아 가공도가 증가하여도 Ni코팅한 선은 표면의 거칠기가 심하지 않음을 알 수 있다. 따라서 가공도가 증가하여도 Ni코팅한 경우는 광택도와 신선도를 유지할 수 있다고 생각한다.

3.3 전기 Ni도금 전후의 내식성

그림 9는 Ni코팅되지 않은 표면에서 내식성을 조

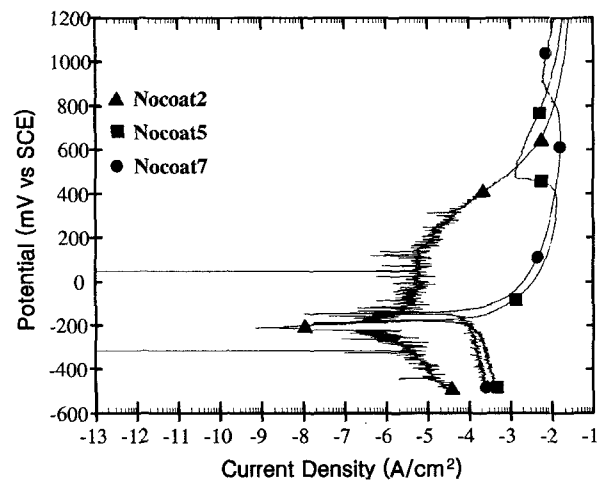


Fig. 9. Anodic polarization curves of no-coated Φ 0.2 mm, Φ 0.5 mm, and Φ 0.7 mm wires in 0.1 M HCl solution at 25 °C.

사하기 위하여 Φ 0.2 mm, Φ 0.5 mm, Φ 0.7 mm까지 인발한 표면을 0.1 M HCl 용액에서 부식시켜 공식 특성을 조사한 Nocoat2, Nocoat5 및 Nocoat7의 분극곡선이다. 여기에서 보면 Φ 2.0 mm에서 0.2 mm까지 두 단계(Φ 5.5 mm \rightarrow Φ 2.0 mm \rightarrow degreasing \rightarrow Φ 0.8 mm \rightarrow Φ 0.2 mm)로 인발한 경우인 Nocoat2 시편은 전류밀도가 크게 감소하고 부동태구간도 뚜렷하게 나타나고 있지만 Φ 2.0 mm에서 한 단계로 인발한 경우인 Nocoat7시편(Φ 5.5 mm \rightarrow Φ 2.0 mm \rightarrow degreasing \rightarrow Φ 0.7 mm)과 Nocoat5시편(Φ 5.5 mm

Table 3. The hardness and tensile strength of samples

Samples	Before Drawing			After Drawing			Reduction of area (%)
	diameter (mm)	tensile strength (kgf/mm ²)	hardness (Rc)	diameter (mm)	tensile strength (kgf/mm ²)	hardness (Rc)	
Nocoat25	5.5	120	230	2.5	155	240	79
Nicoat25	5.5	120	230	2.5	155	245	79
Nicoat18	5.5	120	230	1.8	160	260	89
Nicoat7	2.0	135	245	0.7	175	255	87
Nicoat5	1.6	140	240	0.5	185	250	93
Nicoat2	0.8	150	250	0.2	190	265	94

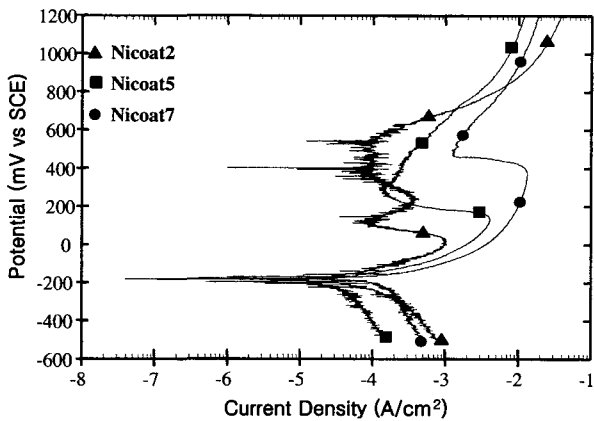


Fig. 10. Anodic polarization curves of Ni-coated Φ 0.2 mm, Φ 0.5 mm, and Φ 0.7 mm wires in 0.1 M HCl solution at 25°C.

→ Φ 2.0mm → degreasing → Φ 0.5 mm)은 전류밀도가 증가하고 내식성이 크게 감소함을 보인다. 이는 한 단계 인발을 하여 표면에 많은 스크래치의 발생과 표면 결함으로 표면 부동태피막의 형성이 어려워 내식성이 낮아짐을 알 수 있다⁶⁾. 공식전위에서도 두 단계로 인발한 경우는 400 mV대를 나타내지만 한 단계의 인발을 행한 경우는 부동태영역이 불안정한 형태를 보인다.

그림 10은 Ni코팅된 중간선을 이용하여 Φ 0.2 mm, Φ 0.5 mm 및 Φ 0.7 mm의 최종 선으로 인발한 후 표면에서 내식성을 조사하기 위하여 0.1M HCl용액에서 공식특성을 조사한 Nicoat2, Nicoat5 및 Nicoat7의 분극곡선이다. 여기에서 보면 그림 9에 비하여 공식전위가 크게 증가하고 있음을 알 수 있으며 Φ 2.0 mm에서 Φ 0.7 mm과 Φ 0.5 mm로 한 단계의 가공을 한 Nicoat5 및 Nicoat7시편의 경우가 공식전위가 낮고 내식성이 낮음을 알 수 있다. Ni도금 후 두 단계로 Φ 0.2 mm까지 인발한 Nicoat2의 경우가 내식성이 우수함을 보인다. 이는 위에서 고찰한 바와 같이 Ni의 코팅막이 두 단계로 인발을 한 경우는 그대로 표면에 남아있지만 한 단계로 가공한 경우는 거의 Ni막이 윤활제로 작용하면서 벗겨짐으로 인하여 코팅되지 않은 스테인리스강의 부식특성과 같은 양상을 나타낸다. 특히 심한 가공을 한 경우는 공식전위가 낮게 나타나 공식이 심함을 알 수 있는데 이는 미세조직의 변화나 스크래치에 기인된 것으로 판단된다. 그림 11은 주사전자현미경을 사용하여 Ni이 코팅되지 않은 Φ 5.5 mm 선의 표면에서 발생된 핏트를 자세히 관찰한 것으로 스크래치 등에서 발생한 핏트³⁾가 강선을 거의 부식시키고 있음을 알 수 있다.

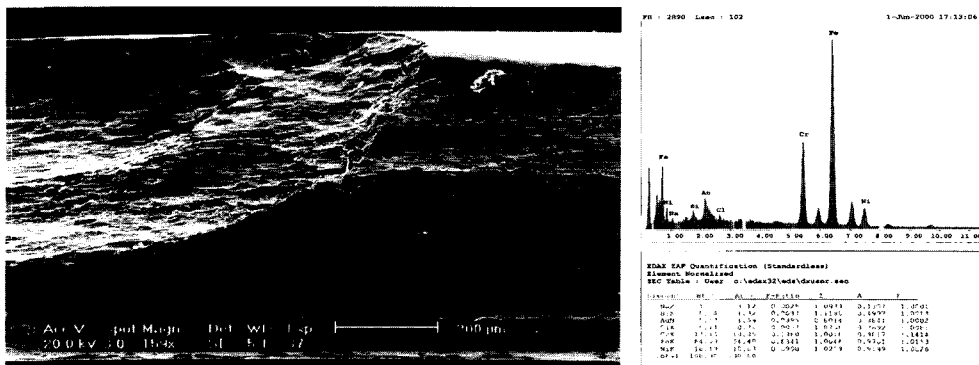


Fig. 11. SEM micrographs showing pitting corrosion behavior and EDS data of stainless steel wire after anodic polarization test in 0.1 M HCl solution at 25°C.

4. 결 론

1) 스테인리스강 신선 미세조직변화 조사결과, 균질화 처리한 시편은 어닐링쌍정이 나타나 304 스테인리스강의 전형적인 오스테나이트조직을 나타내며 신선을 하면 신선방향으로 늘어지고 변형유기된 martensite로 보이는 조직이 나타나기 시작하였다. 또한 가공도가 클수록 이 조직이 증가하여 강도와 인장강도를 증가시키는데 기여하였다.

2) Ni 도금 층과 표면분석 결과, Ni도금을 하여 신선을 한 경우가 표면에서의 도금 층이 윤활작용을 하여 신선도를 크게 향상시키며 표면의 거칠기가 감소하였다.

3) 인발표면의 내식성 조사결과, Ni 코팅을 한 경우가 하지 않은 경우에 비하여 내식성이 우수하며 한 단계 인발보다는 두 단계 인발을 한 경우가 내식성이 다소 증가하는 경향을 보였다. 따라서 Ni코팅된 스테인리스강 선은 신선도를 증가하고 내식성을 향상시켰다.

참고문헌

1. E. C. Bain, R. H. Aborn and J. J. B. Rutherford, *Trans. Amer. Soc. Steel Treat.*, 21 (1933) 481.
2. S. O. Cha, H. C. Choe and K. H. Kim, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, 36 (1998) 138.
3. Z. Szklarska-Smialowska, "*Pitting Corrosion of Metals*", NACE, Houston, (1996) 90.
4. P. Marcus and J. Oudar, "*Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*", Marcel Dekker, Inc. New York, (1995) 325.
5. J. H. Zheng and W. F. Bogaerts, *Corros.*, 49 (1993) 42.
6. M. Pourbaix, *Corros.*, 26 (1970) 431.
7. R. Qvarfort, *Corros. Sci.*, 29 (1989) 387.
8. D. P. Schweinsberg, B. Sun, and V. Otieno-Alego, *J. Appl. Electrochem.*, 24 (1994) 803.
9. F. Mancina and A. Tamba, *Corros.*, 44 (1988) 88.
10. M. I. Suleiman, I. Ragault and R. C. Newman, *Corros. Sci.*, 36 (1993) 479.
11. Y. M. Ko, W. N. Mo, H. C. Choe, *The J. Kor. Res. Soc. for Dental Mater.*, 30 (2003) 37.