

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C25F 1/06

(45) 공고일자 1993년05월13일
(11) 공고번호 특 1993-0003825

(21) 출원번호	특 1988-0016131	(65) 공개번호	특 1989-0010291
(22) 출원일자	1988년12월03일	(43) 공개일자	1989년08월08일

(30) 우선권주장 62-304556 1987년12월03일 일본(JP)

(71) 출원인 가와사끼세이데쓰 가부시끼가이샤 야기 야스히로

일본국 효오고肯 고베시 쥬우오꾸 기따흔마찌도리 1쵸메 1방 28고

(72) 발명자 이 간지
일본국 지바肯 지바시 가와사끼쵸 1반찌 가와사끼세이데쓰 가부시끼가이
샤 기즈쭈겐규흔부 내
가와사끼 다쓰오
일본국 지바肯 지바시 가와사끼쵸 1반찌 가와사끼세이데쓰 가부시끼가이
샤 기즈쭈겐규흔부 내
야스하라 에이꼬
일본국 지바Ken 지바시 가와사끼쵸 1반찌 가와사끼세이데쓰 가부시끼가이
샤 기즈쭈겐규흔부 내

(74) 대리인 이준구

심사관 : 서병령 (책자공보 제3257호)

(54) 스테인레스 냉연 · 소둔강대의 탈스케일 방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

스테인레스 냉연 · 소둔강대의 탈스케일 방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명에 의한 탈스케일 효과를 나타낸 그래프.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 스테인레스 냉연 · 소둔강대를 전해 산세척에 의해서 탈스케일하는 방법에 관한 것으로서, 특히 스테인레스 냉연강대를 소둔한후의 표면스케일을 단시간에 연속적으로 제거하는 방법에 관한 것이다.

종래 연속 산세척후의 스테인레스 냉연강대의 연속 탈스케일 방법으로서는 NaOH, Na₂CO₃를 주성분으로 하는 용융알칼리염에 침지시키는 염처리, 혹은 Na₂SO₄, NaNO₃ 등의 중성염용액중에 있어서의 전해 처리 등의 전처리를 수행한 후, 황산, 질불산(질산+불화 수소산), 질산 등의 수용액에 침지시키거나 또는 황산 수용액 혹은 질산 수용액으로서 전해처리를 부가하는 방법이 공지되어 있다. 특개 소 59-59900등에 게재되어 있는 이들의 침지 또는 전해방법은 강의 종류나 소둔조건 등의 차이등에 의하여 생기는 탈스케일의 난이도에 따라서 분류하여 사용하는 것이 일반적이었다.

그러나 이들의 복잡한 공정에 의한 경우도, 완전히 탈스케일하는데는 아직도 장시간을 요하며 스테인레스 냉연강대의 생산능률을 저해하는 원인으로 되어 있다. 또 다종류의 염이나 산의 농도관리의 부하도 크고 염처리로서는 강대에 부착하여 제거되는 염의 보충의 부담도 크다.

이러한 문제를 해결하기 위하여 본 발명자들은 앞서 특원 소 62-049179를 제안하고 있다. 이 방법에 의하면 보통강의 연속소둔라인인 CAL(5% H₂, 나머지 N₂, 노점(露点)-20°C)로 900°C 이상으로 소둔한 SUH 409와 같은 비교적 탈스케일하기 어려운 강의 종류도 용이학 탈스케일하는 것이 가능하다. 그러나 이 방법은 황산농도 900~1250g/l의 고농도황산에 의하여 전해를 행한 후에, HCl, FeCl₃, NaCl 등의 염화물을 첨가한 질산으로서 전해하는 방법, 즉 2조 2액(2槽2液)에 의한 전해방식이며, 하나의

액으로 하는 탈스케일에 비교하면 공정의 간소화라는 측면에 아직도 개선의 여지를 남기고 있다.

본 발명의 목적은 스테인레스 냉연·소둔강대의 탈스케일 공정 상의 상기 종래 기술의 문제점, 즉 낮은 생산성, 번잡한 공정관리 등의 문제점을 해결하고, 보다 간소하며 능률적이고 비용이 싼 탈스케일방법을 제공하는 데 있다.

상기 목적을 달성하기 위하여 여러가지 검토를 거듭한 결과, 질산과 이에 첨가하는 염화물 등을 어느 일정한 농도 범위에 있는 수용액으로 전해함으로써, 900°C 이상으로 소둔하고 탈스케일성이 불량한 SUH 409강대 등도 염처리 등의 전처리(煎處理)할 것도 없이 단시간에 탈스케일이 가능하다는 것을 알아내고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

즉 질산농도 $x(g/\ell)$ 과 HCl, NaCl, FeCl_3 , 등의 염화물중 염소 농도 $y(g/\ell)$ 가 아래의 식으로 나타내어지는 범위내에 있는 수용액으로 전해하는 방법이다.

본 발명은 스테인레스 냉연·소둔강대를 탈스케일하기 위한 전해액조성에 관한 것으로서, 질산 및 이에 첨가하는 염화물중 염소 농도를 상기 (1), (2)식의 범위로 한정한 것을 특징으로 한다.

상기 CAL로서 900°C 이상으로 소둔한 SUH 409 냉연·소둔강대의 스케일에 있어서, 상기 (1), (2)식의 범위외의 질산 혹은 질산에 염화물 등을 첨가한 수용액으로서의 전해에서는, 농도를 다소 높게 하여도 능률이 좋은 탈스케일은 불가능하다. 그런데 상기 (1), (2)식의 범위의 질산 및 염소를 함유한 수용액으로서의 전해에서는 고속 탈스케일이 가능해진다.

이러한 현상의 이유는 명확하지는 않지만 질산 농도와 염소농도의 범위 및 이들의 밸런스에 의하여, 이 범위내에서의 다른 농도 영역에 비해 전류효율을 높게 하는 어떤 현상에 의하여 탈스케일을 유리하게 하고 있는 것으로 생각된다.

본 발명에 있어서, 질산 농도가 $50\sim270\text{g/l}$ 의 범위를 벗어나서, 더낮은 경우나 높은 경우에도 탈스케일 성능이 나빠지므로 $50\sim270\text{g/l}$ 로 한정했으나, 질산농도가 높을수록 NOx 발생량의 증대라고 하는 문제가 생김으로 질산농도의 상한은 200g/l 정도가 바람직하다. 또 능률적으로 미려한 탈스케일 면을 얻기 위해서는 질산농도의 하한은 100g/l 정도로 하는 것이 바람직하다.

질산에 첨가되는 염화물로서는 HCl, NaCl, FeCl₃ 중에서 어느하나, 또는 이들의 2종 이상을 혼합한 경우라도 효과가 있다. 그 첨가량은 질산농도 $x(g/l)$ 대해서 염소당량농도 $y(g/l)$ 환산으로

$$y(\text{g/ } \ell) = (0.01x + 3.8) \sim (-0.05x + 21)$$

의 범위를 벗어나서 낮은 경우나 높은 경우에도 탈스케일성이 나빠지므로 상기 범위를 한정했으나 보다 미려한 탈스케일면을 얻기 위한 염소 농도 $y(g/\ell)$ 에 대해서 다음에 나타낸 범위가 바람직하다.

$$y(g/\ell) = (0.01 + 3.8) \sim (-0.02x + 8.8)$$

액체온도는 25°C(실온) 내지 80°C의 범위내에서 높은 편이 탈스테일능률이 양호한 특성을 나타내지만 높을수록 NOx 발생량도 증대하는 경향이 있으므로 40~65°C정도가 바람직하다.

전류밀도가 클수록 탈스케일능률을 증대시키는 장점이 있지만 지나치게 크면 NOx발생량이 증대하거나 표면이 거칠어지는등의 폐해를 일으킴으로써 $5\sim20A/dm^3$ 정도가 바람직하다.

[실시예]

냉간압연후 CAL로 소둔한 SUH 409 및 SUS 430 강대를 공통의 시료로 하였다.

이들 강대의 소둔조건, 스케일상태를 표 1에 나타내었다. SUH409강의 스케일은 엷은 황청색, SUS 430강의 스케일은 갈황산녹색을 띠고 있다. 이들의 공통시료중에 SUH 409강에 대해서는 표2에, 또 SUS 430강에 대해서는 표 3에 각각 본 발명의 요건으로 전해 산세척한 경우(본 발명 예 I, II) 및 발명외의 요건으로 전해 산세척한 경우(비교 예 IA, II A)의 전해액조성, 저해액 온도, 전류밀도, 전해시간 및 탈스케일판정 결과를 나타내었다. 또 제1도에는 SUS 430강을 예로 들어 산조성과 탈스케일 성과의 관계를 나타내었다. 이 제1도는 표 3과 대응하고 있다.

또 이들의 강대에 대해서, Na_2SO_4 전해를 험유하는 종래법에 의해서 전해한 경우의 전해조건 및 탈수 케일판정결과 등을 비교예로서 표 4(비교예 I B), 표 5(비교예 II B)에 나타낸다.

표2, 표3(제1도), 표4, 표5의 전해는 모두 모델 산세척조에 의해서 행하였다.

이들 표에 있어서의 탈스케일 판정결과는 완전히 탈스케일한 대표샘플과 비교하여 결정한 시각적 판정결과이며, 각 표의 기호는 다음의 판정기준에 의한 것이다.

기호 ◎ : 탈스케일 양호(미려)

기호 ○ : 탈스케일 양호

기호 \triangle : 미소스케일 잔류

기호 X : 스케일 잔류

표 2, 표3(제1도)에 나타낸 본 발명에 I, II의 결과 및 표 2, 표3(제2도) 표4, 표5에 나타난 비교에 IA, IIA, IB, II B등의 결과에서 명확한 바와 같이, 질산농도 및 이것에 첨가하는 염하물종 IA, IIA, IB, II B등의 결과에서 명확한 바와 같이, 질산농도 및 이것에 첨가하는 염하물종 염소농

도를 규제한 본 발명예의 결과, 종래의 탈스케일 방법과 비교할 때 명확하게 탈스케일성능이 우수하다. 또 탈스케일에 필요한 전기량도 본 발명예의 경우가 작고, 예컨대 표2에 나타낸 SUH 409강에 있어서, 본 발명의 방법에 있어서는

$20A/dm^2 \times 3.2sec = 64$ 쿨롱/ dm^2 로서 탈스케일하고 있는데 대하여, 종래의 비교예 47(표 4)에서는

Na_2SO_4 전해 : $10A/dm^2 \times 5sec = 50$ 쿨롱/ dm^2

HNO_3 전해 : $20A/dm^2 \times 5sec = 100$ 쿨롱/ dm^2

합계 150 쿨롱/ dm^2

을 소비하여도 탈스케일이 불충분하였으며 본 발명 방법의 경우가 우수하였다.

[표 1]

공통시료	소둔설비	소둔 분위기	소둔 온도	스케일 상태
SUH 409강	CAL	5% H ₂ 나머지 N ₂ , 노점 -20°C	910°C	갈황농색 (템퍼칼라)
SUS 430강	CAL	5% H ₂ 나머지 N ₂ , 노점 -20°C	830°C	갈황녹색 (템퍼칼라)

[표 2]

공통시료 SUH 409강

공통시료 SUH 409강

실험번호	HNO ₃ (g/l)	전 해 액 조성			전 래 조 건			
		첨 가 채			온도 (°C)	전류밀도 (A/dm ²)	전해시간 (초)	탈스케일 판정
		종류	첨가량(g/l)	Cl ⁻ 당량(g/l)				
본발명 예 I								
실시예 1	60	HCl	5	4.86	60	20	3.2	○
실시예 2	60	HCl	7	6.80	60	20	3.2	○
실시예 3	100	HCl	3	2.92	60	20	3.2	○
실시예 4	100	HCl	7	6.80	60	20	3.2	○
실시예 5	150	HCl	2.5	2.43	60	20	3.2	○
실시예 6	150	HCl	7	6.80	60	20	3.2	○
실시예 7	200	HCl	2	1.94	60	20	3.2	○
실시예 8	200	HCl	5	4.86	60	20	3.2	○
실시예 9	60	NaCl	12	7.28	60	20	3.2	○
실시예 10	100	NaCl	19	6.07	60	20	3.2	○
실시예 11	200	NaCl	8	4.86	60	20	3.2	○
실시예 12	70	FeCl ₃	10	6.56	60	20	3.2	○
실시예 13	100	FeCl ₃	7	4.59	60	20	3.2	○
비교예 IA								
비교예 14	40	HCl	10	9.72	60	20	3.2	×
비교예 15	60	HCl	3	2.92	60	20	3.2	×
비교예 16	60	HCl	20	19.44	60	20	3.2	△
비교예 17	150	HCl	2	1.94	60	20	3.2	×
비교예 18	200	HCl	1	0.97	60	20	3.2	×
비교예 19	250	HCl	1	0.97	60	20	3.2	×
비교예 20	300	HCl	10	9.72	60	20	3.2	×

T2

주) ○ : 탈스케일 양호

△ : 미소스케일 잔류

× : 스케일 잔류

[표 3]

공통시료 SUS 430 강

실험번호	HNO ₃ (g/l)	전 해 액 조성			전 해 조건			
		첨가재			온도 (°C)	전류밀도 (A/dm ²)	전해시간 (초)	탈스케일 판정
		종류	첨가량(g/l)	Cl ⁻ 당량(g/l)				
본실험 II								
실험 21	60	HCl	5	4.86	60	10	3.2	◎
실험 22	60	HCl	7	6.80	60	10	3.2	◎
실험 23	60	HCl	10	9.72	60	10	3.2	○
실험 24	60	HCl	17	16.52	60	10	3.2	○
실험 25	100	HCl	8	7.78	60	10	3.2	○
실험 26	100	HCl	15	14.58	60	10	3.2	○
실험 27	150	HCl	5	4.86	60	10	3.2	◎
실험 28	150	HCl	10	9.72	60	10	3.2	○
실험 29	200	HCl	3	2.92	60	10	3.2	◎
실험 30	200	HCl	6	5.83	60	10	3.2	○
실험 31	200	HCl	10	9.72	60	10	3.2	○
실험 32	250	HCl	3	2.92	60	10	3.2	◎
실험 33	250	HCl	5	4.86	60	10	3.2	○
실험 34	250	HCl	8	7.78	60	10	3.2	○
실험 35	100	NaCl	8	4.86	60	10	3.2	◎
실험 36	100	NaCl	16	9.71	60	10	3.2	○
실험 37	200	NaCl	6	3.64	60	10	3.2	◎
비교예 II A								
비교예 38	40	HCl	5	4.86	60	10	3.2	△
비교예 39	40	HCl	17	16.52	60	10	3.2	△
비교예 40	60	HCl	2	1.94	60	10	3.2	×
비교예 41	60	HCl	20	19.44	60	10	3.2	×
비교예 42	150	HCl	15	14.58	60	10	3.2	×
비교예 43	250	HCl	1	0.97	60	10	3.2	×
비교예 44	250	HCl	10	9.72	60	10	3.2	×
비교예 45	300		3	2.92				△

주) ◎ : 탈스케일 양호(미려)

○ : 탈스케일 양호

△ : 미소스케일 잔류

× : 스케일 잔류

[표 4-1]

공통시료 SUH 409강

공통시료 SUH 409강

구분	전해법, 전해액조성, 온도, 전해조건(전해순서는 ①, ②, ③의 순으로 행한다)							
	① Na ₂ SO ₄ 전해				② H ₂ SO ₄ 전해			
	Na ₂ SO ₄ 농도(g/l)	온도 (°C)	전류밀도 (A/dm ²)	(A) 전해 시간(초)	Na ₂ SO ₄ 농도(g/l)	온도 (°C)	전류밀도 (A/dm ²)	(B) 전해 시간(초)
비교예 I B								
비교예46	200	80	10	5	100	60	20	5
비교예47	200	80	10	5	-	-	-	-

[표 4-2]

공통시료 SUH 409강

공통시료 SUH 409강

구 분	전해법, 전해액조성, 온도, 전해조건(전해순서는 ①, ②, ③의 순서로 행한다.)							
	③ HNO ₃ 전해				* 합계시간 (A) + (B) + (C) (초)	탄스케일판정		
	HNO ₃ 농도(g/l)	온도 (°C)	전류밀도 (A/dm ²)	(C) 전해 시간(초)				
비교예 I B								
비교예46	-	-	-	-	10	X		
비교예47	100	60	20	5	10	X		

T5

주) * : Na₂SO₄ 전해, H₂SO₄, 전해, HNO₃ 전해의 합계시간

X : 스케일 잔류

[표 5-1]

공통시료 SUS 430강

공통시료 SUS 430강

구 분	전해법, 전해액조성, 온도, 전해조건(전해순서는 ①, ②, ③의 순으로 행한다)							
	① Na ₂ SO ₄ 전해				② H ₂ SO ₄ 전해			
	Na ₂ SO ₄ 농도(g/l)	온도 (°C)	전류밀도 (A/dm ²)	(A) 전해 시간(초)	Na ₂ SO ₄ 농도(g/l)	온도 (°C)	전류밀도 (A/dm ²)	(B) 전해 시간(초)
비교예 II B								
비교예48	200	80	10	5	100	60	20	5
비교예49	200	80	10	5	-	-	-	-

T6

[표 5-2]

공통시료 SUS 430강

공통시료 SUS 430 강

구 분	전해법, 전해액조성, 온도, 전해조건(전해순서는 ①, ②, ③의 순서로 행한다.)				* 합계시간 (A) + (B) + (C) (초)	탈스케일판정
	③ HNO ₃ 전해					
HNO ₃ 농도 (g/l)	온도 (°C)	절류밀도 (A/dm ²)	(C) 전해 시간(초)			
비교예 II B						
비교예 48	-	-	-	-	10	X
비교예 49	100	60	20	5	10	X

T7

주) * : Na₂SO₄ 전해, H₂SO₄, 전해, HNO₃ 전해의 합계시간

X : 스케일 잔류

본 발명은 스테인레스냉연·소둔강대를 간편하고 능률적으로 탈스케일하기 위한 전해액으로서, 질산에 염화물을 첨가한 수용액의 이용과 그 농도 조성에 대해서 제한한 것이며, 그 방법에서 볼때 본 발명 단독으로 사용할 수 있음은 물론 본 발명은 스테인레스강의 모든 강의 종류에 적용할 수 있다.

전술한 실시예에서도 명확한 바와 같이, 본 발명의 탈스케일 방법에 의해서 다음과 같은 효과를 얻을 수 있다.

- (가) 열처리등의 전처리가 불필요하며, 하나의 액으로서 탈스케일하는 것이 가능하므로 공정을 대폭적으로 간소화 할 수 있다.
- (나) 탈스케일 시간이 단축되며, 고속 통판이 가능해지며, 생산능률이 향상된다.
- (다) 종래법에 비하여 전기량이 적다.
- (라) 상기 (가), (나), (다)의 결과, 탈스케일의 비용을 대폭적으로 절감할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

질산농도x(g/l)와 염소농도 y(g/l)가 하기식으로 나타내어지는 범위내의 수용액에서 전해하는 것을 특징으로 하는 스테인레스냉연·소둔강대의 탈스케일 방법.

$$x(g/l) = 50 \sim 270$$

$$y(g/l) = (-0.01x+3.8) \sim (-0.05x+21)$$

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 질산농도 x(g/l)의 범위가 상한이 200g/l이고 하한이 100 g/l이며, 또 상기 염소농도 y(g/l)의 범위가 (-0.01x+3.8)~(-0.02x+8.8)인 스테인레스 냉연·소둔강대의 탈스케일방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 염소원이 HCl, NaCl, FeCl₃ 중의 1종 또는 2종 이상인 스테인레스 냉연·소둔강대의 탈스케일방법.

도면

도면1

