

Al-Si 합금 증착 전기강판의 열확산 거동

김찬욱^a, 조기현^a, 석한길^{b*}

^a포항산업과학연구원 재료공정연구센터, ^b강원대학교 재료금속공학과

Thermal Diffusion behavior of Al-Si Deposited Electrical Steels

C. W. Kim^a, K.H. Cho^a, H. G. Suk^{b*}

^aMaterial Processing Center, Research Institute of Industrial Science & Technology (RIST),
 Pohang 790-600, Korea

^bDepartment of Materials & Metallurgical Engineering, Kangwon National University,
 Samcheok 245-711, Korea

(Received September 9, 2007 ; accepted October 19, 2007)

Abstract

The objective of this study is to evaluate the diffusion behavior of Al and Si from a coatings in the microstructure of Fe-Si steel. Steel samples deposited with Al-Si alloy are prepared by ion plating process, followed by annealing treatments for diffusion at 1050°C. Several intermetallic phases are found in the coatings and they are identified as Fe-Al and an ordered Fe-Si compounds. Series of different concentration profiles through the sample have been obtained and Si content reaches about 5 wt% in case of 90 minutes of diffusion time.

Keywords: Aluminized silicon steel, Diffusion annealing, Ion plating

1. 서 론

철계 합금 기관상에 알루미늄으로 코팅하면 합금의 산화를 방지하고 내마모성 및 경도를 높이는 데 크게 기여한다는 사실은 이미 잘 알려져 있다¹⁾. 최근에는 알루미늄 코팅강판이 고온 내부식 특성이 양호하기 때문에 용융탄산염 연료전지의 분리판 등에 적용되는 등 고온 부식환경에너지 관련 부품에 적용하려는 연구가 진행되고 있다. 기관에 Ni, Cr, Si 등 원소가 존재하는 경우 코팅층과의 계면에서 형성되는 합금층의 성장속도에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되고 있으며 이전부터 많은 연구^{2,3)}가 진행되어 왔다.

그러나 전기강판과 같이 Si함유량이 많은 Fe-Si 강판상에 Al-Si 합금을 코팅하는 경우의 Fe-Si 합금의 거동에 대하여는 연구가 거의 이루어 지지 않고 있다. 주지하는 바와 같이 Fe-Si 합금은 우수한

연자성 재료로 알려져 있으며 Si 양이 6.5 wt%가 되는 경우 자기특성이 최적화된⁴⁾. Si양이 많아지면 Fe-Si 금속간 화합물상의 형성으로 냉간압연이 거의 불가능하며 그 상한선은 약 3 wt%로 알려져 있다. 이러한 문제점을 타개하기 위하여 최근 Fe-Si 기관상에 Si을 CVD로 증착하여 열확산시킴으로써 6.5 wt% Si 강판을 제조하는 기법⁵⁾은 이미 개발되어 상용화되어 있는 상황이다. 그러나 6.5 wt% Si 강판은 우수한 자기특성을 발현하나 생산단가가 너무 높고 가공성에 문제가 있어 보다 저비용으로 생산가능한 대체소재에 대한 필요성이 제기되고 있다.

본 연구에서는 Fe-Si 강판상에 Al-Si 합금을 증착하고 증착한 시편을 확산열처리를 행함으로써 Fe-Si 강판에서 원소간 상호확산 거동 및 상변화 등을 중심으로 알아보고 Fe-Si 강판의 자기특성향상에 대한 가능성을 타진하였다.

*Corresponding author. E-mail : hgsuk@kangwon.ac.kr

2. 실험방법

2.1 시편제작

두께가 0.35 mm 냉연강판(3% Si, 0.2% Mn, 0.003% C)을 탈지하고 5% 염산용액으로 강판표면에 형성된 산화막을 제거한 후 진공챔버내에서 50 mm×50 mm×0.35 mm 크기의 강판상에 Al-Si합금의 공정조성 근방의 과공정 합금(Al-16% Si)을 강판양면에 약 30 μm 증착하였다. 모합금은 고주파 유도용해로 제작하였으며 증착은 이온플레이팅(Ion plating) 장치를 이용하여 도가니에 장입한 모합금에 1 kW의 용량의 전자빔을 가하여 용해시키고 증발되는 용융물이 상부에 위치한 냉연강판상에 증착되는 과정으로 증착이 이루어 졌다. 증착은 이온플레이팅 장치의 챔버내를 1×10⁻⁶ torr까지 충분히 배기한 후 기판을 300°C로 가열한 후 실험을 행하였다.

2.2 확산열처리

확산열처리를 행하기 전에 확산열처리 변수인 확산시간 및 열처리 온도 등에 대한 kinetics에 대한 사전 정보에 대한 고찰을 행하였다. Fe-Si 강판상에 Al-Si 합금이 증착되어 있으므로 Fe, Si 및 Al 등 3원계에 대한 상호확산을 고려하여야 하나 Si이 Fe 강판내에 확산하여 어떻게 분포되는 지에 초점을 맞추어 본 연구에서는 Al과 Si 상호영향을 무시하고 Si 만이 Fe 내로 확산하는 과정을 상정하여 변수를 고찰함으로써 열처리 온도와 시간, 확산거리 간의 상호관계에 대한 기본정보를 도출하고자 하였다.

먼저 농도가 서로 다른 물질을 접합시켰을 때 비정상상태(non-steady state)의 상호확산을 통한 물질이동을 묘사하므로 Fick의 제2법칙⁶⁾을 이용하면 다음과 같은 해가 얻어진다.

$$\frac{c(x, t) - c_0}{c_1 - c_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (1)$$

여기서 $c(x, t)$ 는 임의의 거리 x 에서의 농도, c_0 는 시간 $t=0$ 에서의 농도, c_1 는 초기표면농도를 나타낸다. 임의의 거리에서 일정농도가 정해지는 경우, 식 (1)은 다음의 식 (2)와 같이 시간 t 와 확산거리 및 열처리온도 T 의 함수로 단순화가 가능하다.

$$t = \frac{1}{D_0} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) x^2 \quad (2)$$

여기서 D_0 는 확산계수 상수, Q 는 활성화 에너지, R 및 T 는 기체상수를 나타낸다. 본 연구에서는 Fe와 Si의 상호확산에 관한 문헌⁵⁾으로부터 D_0 및 Q 를

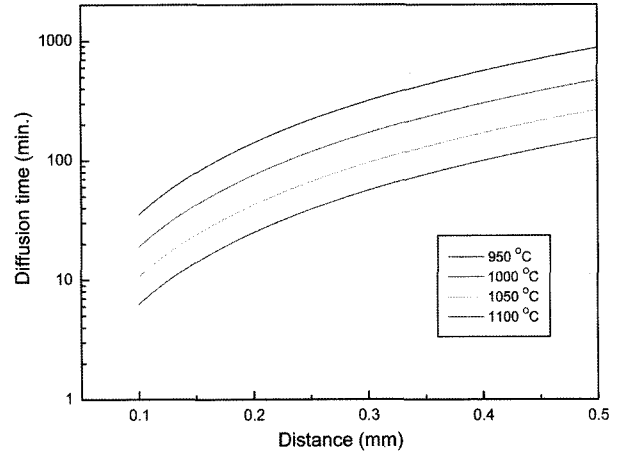


Fig. 1. The relation between diffusion time and distance at various temperatures.

산출($D_0=0.4 \text{ cm}^2/\text{sec}$, $Q=48 \text{ Kcal/mol}$)하였으며 그 결과를 이용하여 열처리 온도별 확산거리에 따른 확산시간을 계산하였다. 그 결과를 그림 1에 나타낸다. 그림 1에서 보는 바와 같이 열처리온도가 낮게 되면 확산시간은 길어지고 있으며 강판의 두께가 0.35 mm인 경우에는 양면의 코팅표면에서의 확산거리 범위가 약 0.15 mm 정도면 충분하므로 확산시간은 100분 이내, 온도는 1050~1100°C의 범위의 열처리 실험을 행하는 것이 가장 효율적인 조건으로 평가되었다.

열처리는 10⁻⁶ torr의 진공도가 유지되도록 제작한 열처리로(Lenton Model: LHA-12/600)를 이용하여 1050°C에서 열처리 시간을 5분, 30분, 60분 및 90분으로 하여 시편을 제작하였다

3. 실험결과 및 고찰

Al-16%Si 합금을 강판상에 증착한 시편의 확산과정을 알아보기 위해 LECO GDS 850A를 이용하여 700 V, 20 mA, 10 point/sec 조건으로 깊이 분포(depth profile)을 측정하였다. 그림 2는 증착한 열처리 전 시편의 깊이 분포이며 그림 3은 1050°C에서 90분 열처리한 결과 얻어진 깊이 분포를 나타낸다. 그림 2를 보면 강판표면이 Al-Si 합금으로 코팅되어 있는 것을 알 수 있으며 진공상태에서 Al 및 Si이 평균자유행정거리가 다르기 때문에 두께방향으로 조성이 균일하지 않게 나타나고 있으며 고진공하에서 증착을 행하였기 때문에 코팅층에서의 산소는 거의 관측되고 있지 않다. 그림 3의 1050°C에서 90분간 열처리한 경우는 열처리 온도가 높아 코팅층이 내부로 확산하고 있음을 알 수 있다.

그림 4는 열처리온도를 1050°C로 고정하고 열처리시간만을 5분, 30분, 60분 및 90분으로 달리하여

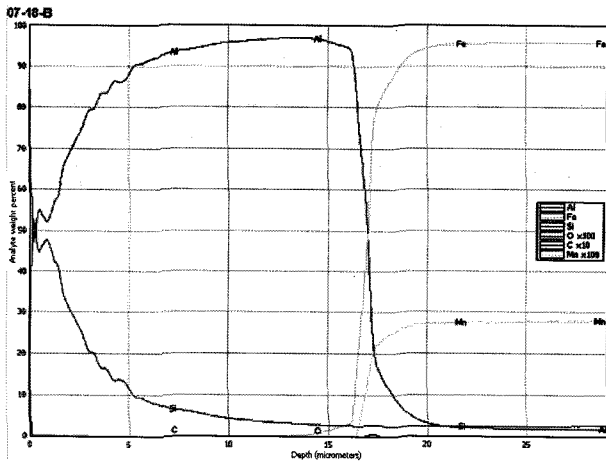


Fig. 2. Depth profiles of Al-Si deposited samples before heat treatment.

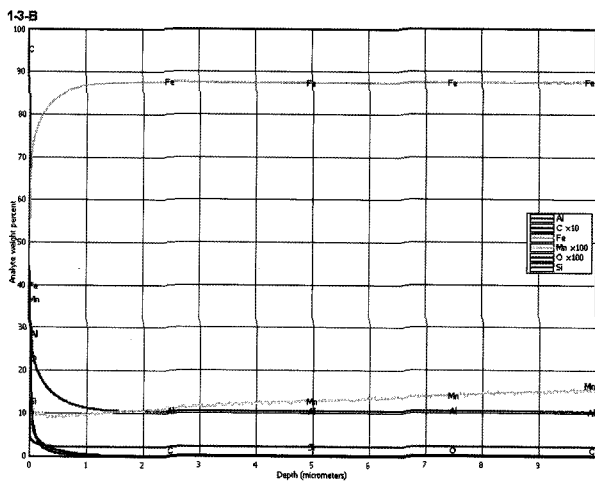


Fig. 3. Depth profiles of Al-Si deposited samples after heat treatment for 90 minutes at 1050°C.

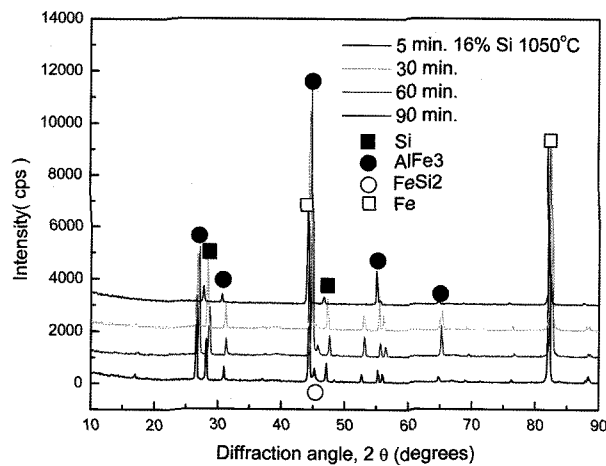
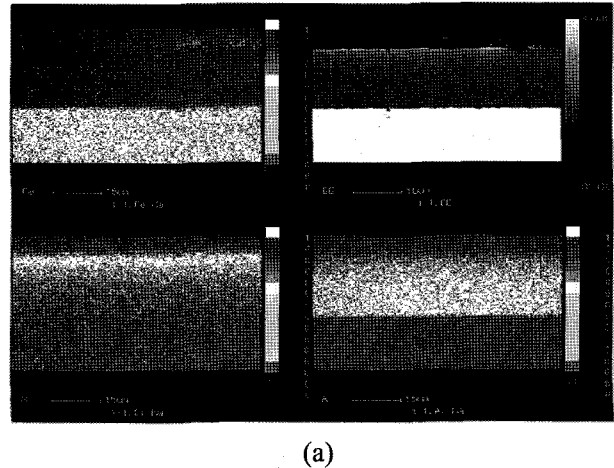
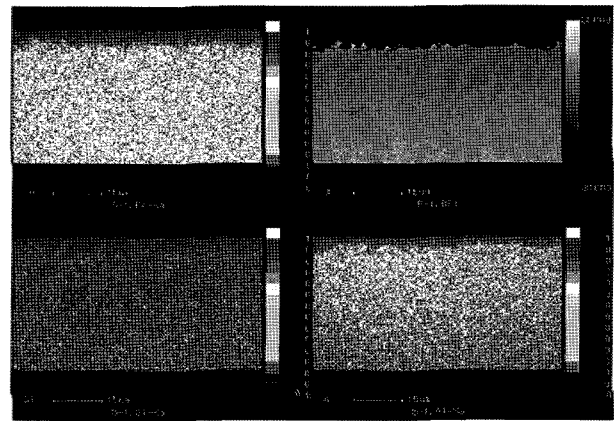


Fig. 4. X-ray diffraction profiles of Al-Si deposited samples after heat treatment for various diffusion times at 1050°C.

측정된 X-ray 회절패턴을 나타낸다. Fe-Al-Si 3원계에서는 $FeAl_3(\theta)$, $FeAl_3(\eta)$, $Fe_2Al_3(\epsilon)$, $\alpha-FeAl$, Fe_3Al , $FeSi(\rho)$, $\alpha-\delta Fe$ 및 $FeSi_2$ 등이 출현하는 것으로 보



(a)



(b)

Fig. 5. Elemental mapping of Fe, Si, Al in Al-Si deposited samples (a) before, (b) after heat treatment.

고되고 있다⁷⁾. 본 연구에서도 Al-Si 합금을 강판상에 증착하여 확산을 행한 결과 Fe_3Al 상이 출현하고 있음을 확인되었으며 열처리 시간이 길어짐에 따라 Fe_3Al 상의 피크강도가 작아지는 경향을 보이고 있다. 또한 90분간 소둔한 시편에 대해서는 $FeSi_2$ 상에 의한 피크가 관측되고 있어 증착한 합금층의 Si 성분이 강판내부로 충분히 확산되어 Fe와 Si간에 화합물을 형성하는 것으로 판단된다.

그림 5는 EPMA(electron probe micro analysis, Shimadzu-1600)를 이용하여 강판표면에 Al-16% Si 합금을 코팅처리한 시편의 포인트 분석 및 backscattering 이미지(BEI)를 측정된 결과를 나타낸다. 상부그림(a) 및 하부그림(b)는 각각 열처리 전 및 열처리 후(1050°C, 90분간 열처리) 시편의 이미지 분석결과로 그림의 좌측부터 시계반대방향으로 Fe, Si, Al의 point map 및 BEI를 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 열처리 전의 경우는 코팅층과 기판층이 뚜렷한 경계를 나타내고 있으며 코팅층에서는 Al 및 Si 농도가, 기판인 강판내에서는 Fe 농도가 지배적임을 알 수 있다. 1050°C에서 90분간 열처리

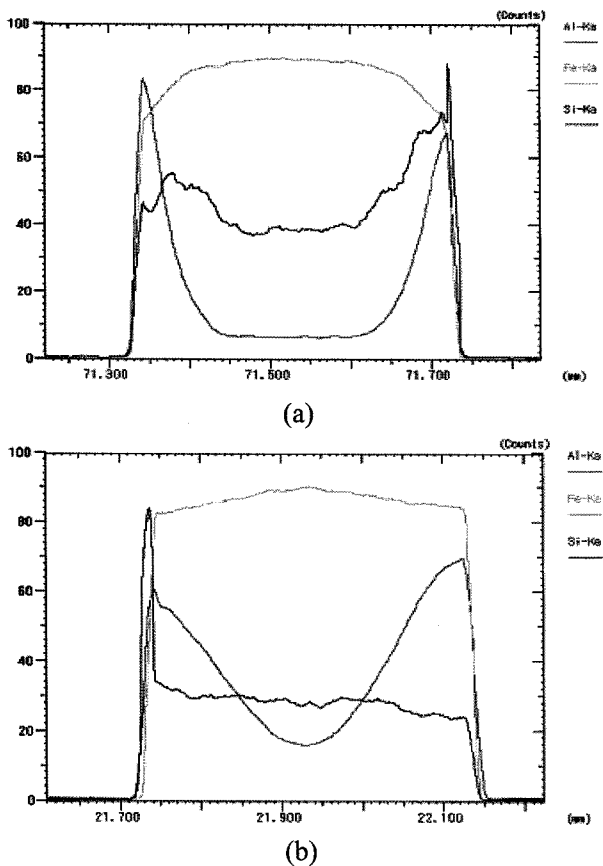


Fig. 6. SEM images for Al-Si deposited samples in case of 5 minutes (a) and 90 minutes, (b) of diffusion time at 1050°C.

한 시편의 경우는 Fe, Al 및 Si이 상호확산을 하고 있음을 알 수 있으며 Si 양이 많음에도 비교적 균일하게 이루어져 확산속도가 온도에 매우 민감함을 알 수 있다. 확산과정을 알 수 있는 depth profile이나 이미지 분석은 증착된 표층부로부터 약 50 μm 깊이 영역의 정보이므로 강판 두께 방향으로 전영역의 확산패턴을 알기 위해 EDAX를 이용하여 그림에서 같이 시편의 두께방향으로 라인분석을 행하였다.

그림 6에는 1050°C에서 각각 5분 (a) 및 90분 (b) 열처리한 시편의 라인분석결과로 녹색선이 Fe, 청색선이 Si, 적색선이 Al의 분포를 나타낸다. 5분 열처리한 경우를 보면 원소성분마다 강판두께방향의 중앙부분과 양쪽 계면간에 조성차이가 큼을 알 수 있다. 반면 90분간 열처리를 한 경우에는 Al의 경우 Fe내에서의 확산속도가 보다 빠르기는 하나 표층부 조성이 약 84%로 Si에 비해 많기 때문에 농도구배가 작게 되어 동일한 시간 유지하더라도 두께의 중앙까지 균일한 농도분포를 가지지 못하는 것으로 판단된다. 그러나 Si은 비교적 두께 방향 전체에 걸쳐 비교적 균일하게 분포되고 있음을 보여주고 있다. 이 결과는 Al과 Si 상호영향을 무시하

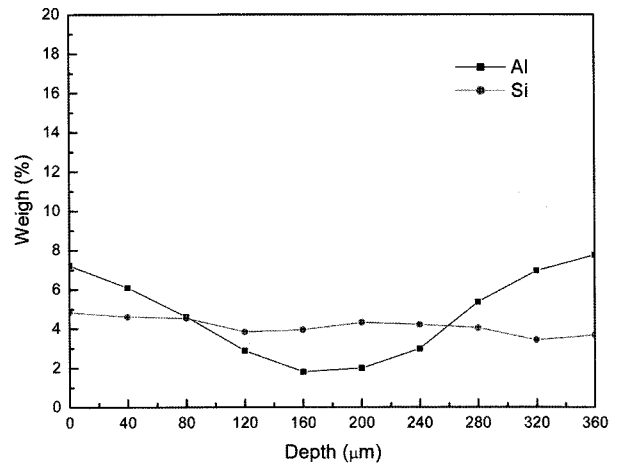


Fig. 7. Composition profile of Si and Al in Al-Si deposited samples after heat treatment for 90 minutes at 1050°C.

고 Si만이 Fe내로 확산하는 과정을 상정하여 열처리 온도와 시간, 확산거리간의 상호관계에 대한 Fick의 확산이론에 대한 그림 1의 계산결과(1050°C에서 0.35 mm 확산시 약 120분소요)와 유사하여 열처리 온도에 따른 확산조건 도출 가이드라인이 될 수 있음을 보여주고 있다. 즉, 강판은 양면코팅을 하고 있으므로 1050°C에서 90분간 열처리를 하면 계산상의 확산시간 보다 짧게하여도 0.35 mm 전체 두께에 걸쳐 충분히 확산이 이루어 짐을 알 수 있다. 그림 7은 Si 및 Al의 조성을 표층부에서 두께 방향으로 40 μm 간격으로 정량분석한 결과로 증착전의 강판의 Si 조성이 3%이던 것이 약 5%까지 증가된 것으로 나타나고 있다. 전기강판에 있어서 Si양은 매우 중요한데 그 이유는 Si의 양이 증가하면 전기저항이 증가하게 되고 이로 인하여 와전류 손실이 작게 되어 철손 및 자왜 정수가 작아지는 등의 특성이 양호해지기 때문이다⁸⁾. 따라서 Si양을 최적 조성인 6.5%까지 맞추지 않더라도 Al-Si 합금을 전기강판 상에 증착하여 열확산시킴으로써 자기특성을 기존의 Fe-3%Si 무방향성 전기 강판보다 향상시킬 수 있을 것으로 예측되며 이에 대한 검증을 위해서는 자기특성과 관련된 후속연구가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 Fe-3% Si 냉연강판을 기판으로 하여 그 기판상에 Al-16% Si 합금을 ion plating 장치로 증착하고 확산열처리를 행함으로써 Fe-Si 강판내의 원소간 상호확산 거동 및 상변화에 대하여 시험분석을 행하였다. 분석결과, 증착시편을 1050°C에서 90분간 열처리를 행하는 경우, 열처리시간이 짧은

경우 생성되지 않았던 FeSi_2 상이 Al_3Fe 화합물과 함께 확인되었으며 Si이 강판두께 방향으로 충분한 확산이 이루어져 열처리 온도, 열처리 시간 및 확산거리간의 상관관계를 묘사하는 확산이론에 따라 계산된 정보와 거의 일치함을 보였다. 정량분석결과 Si양은 약 5%까지 증가하게 됨을 확인하였으며 따라서 고규소 알루미늄합금을 기존의 Fe-3% Si 전기강판에 코팅하고 열처리를 행함으로써 전기저항을 보다 증가시켜 기존의 무방향성 강판 보다 철손 특성을 보다 향상시킬 수 있는 가능성을 보여주었다.

참고문헌

1. Metal Handbook, 9th Edition, Vol. 5, American Society for Metals, (1982).
2. V. I. Dybkov, J. Mater. Sci., 25 (1990) 3615.
3. M. V. Akdniz, A. O. Mekhrabov, Acta Mater., 46 (1998) 1185.
4. H. Haiji, K. Okada, T. Hiratani, M. Abe, M. Ninomiya, J. Magn. Magn. Mater., 160 (1996) 109.
5. K. Okada, T. Yamaji, K. Kasai, ISIJ International, 36 (1996) 706
6. C. R. Barrett, W. D. Nix, A. S. Tetelman, The Principle of Engineering Materials, Prentice Hall Inc. (1973) 162.
7. S. P. Gupta, Mater. Characterization, 49 (2003) 269.
8. T. F. Foley, D. A. Leak, R. A. Newbury, A. R. Pomeroy, A. R. Matthews, M. V. Tomkeieff, J. Iron and Steel Inst., Feb. (1970) 147.

1. Metal Handbook, 9th Edition, Vol. 5, American