금속표면처리
Journal of the Metal Finishing Society of Korea
Vol. 22. No. 3. Sept. 1989
〈연구논문〉

열처리 조건이 무방향성 규소강판의 절연피막에 미치는 영향

劉永鍾 · 申定澈
産業科學技術硏究所

Effects of Heat Treatment on the Insulation Layer of Non-oriented Silicon Steel Sheets

Y.J. Yoo and J.C. Shin
Research Institute of Industrial Sci. and Tech., Pohang 790-330,

The effect of heft treatment on the characteristic properties of insulation layer is studied for two kinds of non-oriented silicon steels, which were insulation-coated with various kinds of inorganic and inorganic-organic complex coating solutions. In addition, how the carbon contained in the insulation layer would affect the carbon content and the magnetic properties of the steel substrates is examined. Lower temperature heat treftment (480°C for 0.5hr) is found to render more favorable surface qualities, whereas higher temperature heat treatment (790°C for 2hr) better core loss due to grain growth occurred during the heat treatment. Decarburization of the steel substrate is also found unaffected by the presence of carbon in the insulation layer.

Key words: Insulation coating, Stress relief annealing, Inorganic coating, Inorganic-organic coating

1. 서 론

무방향성 전기강판은 전동기, 발전기등의 철심 재료로서 폭넓게 사용되며, 철강제품중에서 부가가치가 높은 강재중의 하나이다. 무방향성 전기강판의 표면에는 적층된 철심강판의 층간 저항을 높여 와전류 손실을 감소시키기 위하여 절연 피막처리를 하는데, 이 피막층은 제품 사용 용도에 따라 내열성, 타발성, 밀착성, 용접성, 내청성등 다양한 피막특성을 충족하여야 한다. 무방향성 전기강판의 절연 피막제로는 종래 무기계 또는 유기계 피막을 주로 이용하여 왔다. 무기계는 절연성은 우수하나 내열성과 용접성이 떨어지며 유기계는 내열성, 타발성, 용접성을 향상시킬 수 있으나 절연성이 떨어진다.[1] 근년에는 수용성 또는 수분산계 수지가 개발되면서 무기와 유기 혼합코팅 용액으로 피막 처리함으로서 유기계와 무기계의 장점을 조합하는 방향으로 절연피막재가 개발 적용되고 있다.[2] 즉 절연피막층의 유기질 함유량을 조절하여 타발성을 개선하고 있으며, 또한 피막층의 표면조도를 증가시켜서 용접중

에 발생하는 까스의 탈출을 조장함으로서 용접성을 개선하기도 한다.[3~8]

절연 피막에 요구되는 피막특성은 절연 피막제에 따라 크게 좌우되므로 많은 연구가 진행되어 왔다. 그러나 절연 피막제를 도포한 후의 curing처리와 응력제거소둔처리(SER)등의 열처리 과정에서 일어나는 소재강판과 피막의 특성 변화에 대하여는 잘 알려져 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 인산염계 무기코팅액, 크롬산염 수지계 무기-유기 혼합코팅액을 규소 함량이 다른 2종의 무방향성 전기강판에 적용하는 경우에 대하여 열처리 조건이 절연 피막 특성에 미치는 영향과 피막층에 함유된 탄소가 자성에 미치는 영향을 조사하였으므로 보고한다.

2. 실험 방법

규소함량은 0.4%, 2.1%로 다르나 두께를 2㎜인 열연강판에서 0.5㎜까지 동일한 두께로 냉간 압연한 무방향성 규소강판을 소재로 하였으며(Fig.1), Table 1에 나타낸 크롬산염 수지계 무기-유기 혼합코팅액 5종(101, 102, 105, 106', 106")과 인산염계 무기코팅액 7종(203, 207, 211, 215, 219, 223, 231")을 각각 도포하였다. 소재강판은 50x150x0.5㎜t 크기로 절단하였다. H시편은 방청유가 도포되어 있기 때문에 계면활성제로 강판 표면을 깨끗이 한 후에, 또한 그밖의 시편은 절단된 상태로 하여 위의 코팅액을 Squeezing Roller Type 실험용 코타로 도포하였다(Fig. 2). 코팅액이 도포된 시편들을 상소둔로에서 750°C X 13초동안 대기중에서 Curing처리하여 절연피막을 형성시켰다. 응력제거소둔 열곡선은 Fig.3에 나타낸 것과 같이 여러가지로 변화시켜 조사하였으며 각 열처리 전후의 피막 특성 변화를 조사하였다.

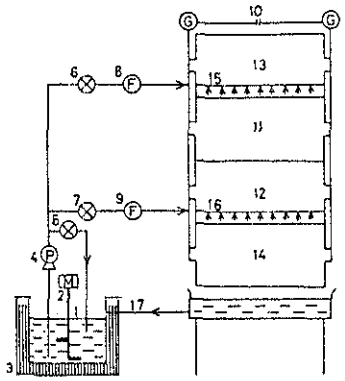
절연성은 Franklin Insulation Tester에서 압력 300 Psi, 입력 0.5V, 1.0Amp.의 조건으로 실험할 때의 측정된 전류로 표시하였으며, 낮은 값일수록 절연성이 우수함을 의미한다. 밀착성은 응력제거소둔처리(SRA)전의 시험편을 금속제로 된 밀착성 시험용 원통형 공구에 밀착시켜 수작업으로 180°까지

Denotation	Thickness, mm	Si, wt.%	skin pass rate, %	surface roughness, Ra[μm]	profiles of surface roughness, ×5,000 ↑ ↳×10
S (Semi-Processed)	0.5	0.4	1.5	0.490	
H (Full-Hard Semi-Processed)	0.5	0.4	0	0.241	
L (Fully-Processed)	0.5	0.4	0	0.277	
B (")	0.5	2.1	0	0.276	

Fig. 1 Comparison of surface roughness for various Si-Steel Sheets before coating

Table. 1 Chemical compo sitions of the coating solutions

Coating Name	Composition of Solution
101	Magnesium dichromate, Acryl resin, Reducing agent, Colloidal silica, Silica Powder
102	〃 〃 〃 〃
105	Calcium dichromate 〃 〃 〃 Silica pawder
106', 106"	〃 〃 〃 〃
203, 207, 211	Aluminum phosphate, Dichromate, Reducing agent, Colloidal silica
215, 219, 223	Magnesium phosphate 〃 〃 〃
231"	zinc phosphate 〃 〃 〃



1. Coating Solution
2. Agitator
3. Cooler Both
4. Pump
5. by-pass Valve
6.7. Valve
8.9. Flow Meter
10. Screw Jack
11.12. Applicator Roller
13.14. Metering
15.16. Spray Unit
17. Return Line

Fig. 2 Schematic illustration of experimental coater with continuous circulation unit of coating solution

PATTERN	A (785°C×1.1hr)	B (789°C×2.0hr)	C (480°C×0.5hr)	D (720°C×1.2hr)	E (750°C×2.0hr)
F'ce TYPE	Continuous	Batch	Continuous	Continuous	Continuous
Atmosphere	n_2+co,co_2,H_2 (wet)	n_2 (dry)	n_2+c,co,$H_2$0 (wet)	n_2+co,co_2,H_2 (wet)	n_2 (dry)

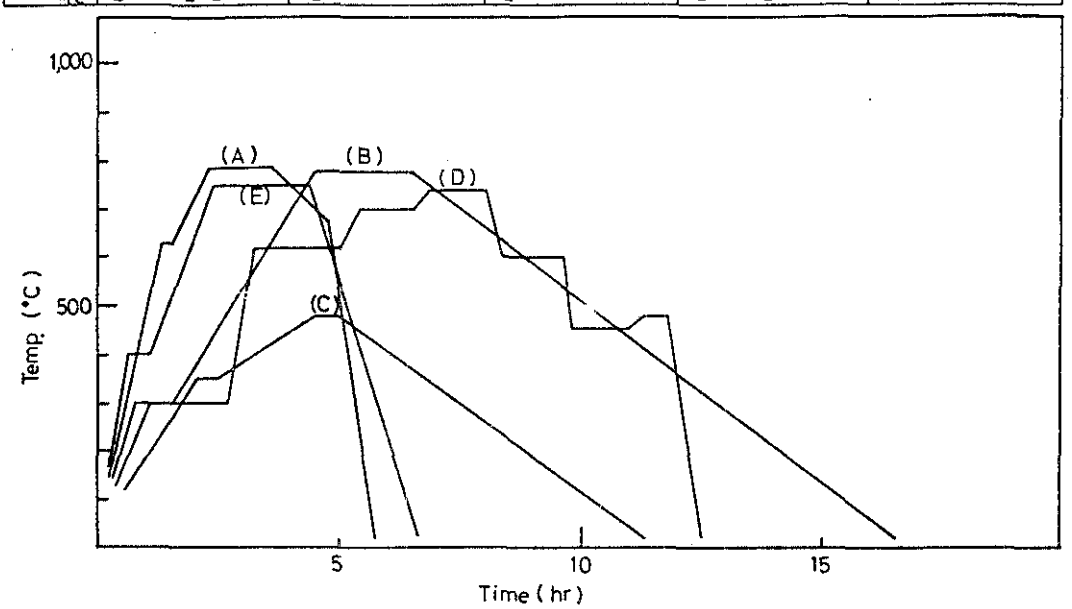


Fig. 3 Schematic illustration of the heating cycles for SRA treatment.

1회 구부릴때와 이면을 같은 양상으로 구부릴 때에 압축된 면에서 피막이 박리되지 않는 최소의 원주 직경으로 표시하였으며 작은 직경의 값이 우수한 밀착성을 의미한다(Fig.4)[9]. 한편 내열성은 SRA후에 피막 표면의 박리되는 정도, 균열생성 및 색상 변화를 육안으로 관찰하거나 주사전자 현미경으로 측정하여 나타내었다.

자기적 성질은 Single Sheet Core Loss Tester로 주파수 50Hz, 자장의 세기가 5,000A/m인 자계를 가했을 때 유도되는 자속밀도의 값인 B_{50}과 주파수가 50 Hz일 때 1.5 Tesla의 자속밀도를 유도시킬 수 있는 자계에서의 kg당 에너지 손실값인 $W_{15/50}$으로 나타내었다. 미세조직은 금속 현미경으로 압연방향의 수직 단면을 관찰하였으며, 절연피막에 함유된 탄소량은 LECO CS344L C/S Determinator로 분석하였다.

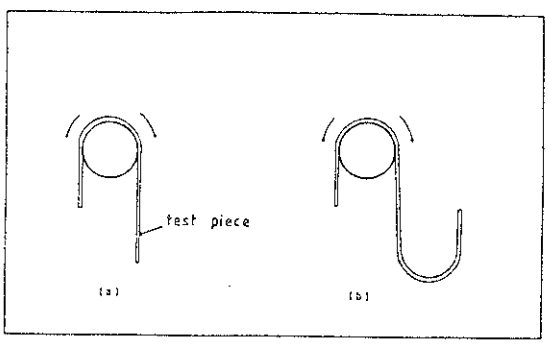


Fig. 4 Testing method for the adhesiveness of insulation coating

3. 실험 결과 및 고찰

3-1 피막특성

SRA에 따른 절연성 변화를 시편종류, 코팅용액, SRA조건별로 구분하여 Fig. 5에 나타내었으며, SRA에 따른 중량 변화와 절연성 변화의 상관관계를 Fig. 6에 나타내었다. 여기서 시편의 영향은 동일한 시편에 코팅용액과 SRA조건을 달리하여 실험한 전체의 결과를 평균한 값으로 나타낸 것이다. SRA를 실시하면 시편종류, 코팅용액, SRA 열처리 조건에 무관하게 절연성이 열화됨을 알 수 있다.(Fig. 5) 그 이유를 밝히기 위하여는 SRA에 따른 피막층의 결정구조, 구성물질의 변화, 산화층의 생성여부등이 파악되어야 하겠다.

시편의 종류에 따라서는 냉간압연후 소둔처리를 거치는 소둔처리판(L,B,S)이 냉간압연판(H)보다 SRA에 의한 절연성 저하가 둔화하는 것은(Fig.6(a)) 소둔처리시 발달한 표면 산화층이 코팅액과의 이상적인 절연피막이 이루어지기 때문이라 생각된다. 또한 인산염 무기계코팅보다는 크롬산염 유기-무기코팅이 SRA에 의하여 중량이 크게 감소하였으며 절연성도 더 큰 비율로 악화되었다.(Fig. 6(c)) 이는 유기물질의 일부가 SRA중 휘발하기 때문에 중량이 감소한 것으로 보이나 이것이 왜 절연성의 악화를 수반하는지는 명확하지 않다. 그러나 Fig. 5(c)에서 무기질코팅이 유기-무기코팅보다 절연성이 열세를 보이는 것은 일반적으로 알려진 것과는 반대의 경향을 보여주고 있다. 그 이유는 유기-무기코팅계의 피막두께가 3.5μm로서 일반적으로 관리하는 2μm보다도 더 컸기 때문이다. 한편 SRA조건 B가 SRA중에 가장 크게 중량 증가를 일으키고 절연성 악화도 가장 큰 것은 SRA 시간이 가장 길고 온도가 높기 때문이며, SRA조건 C는 반대로 SRA 시간도 짧고 온도도 낮아서 SRA의 영향이 가장 적

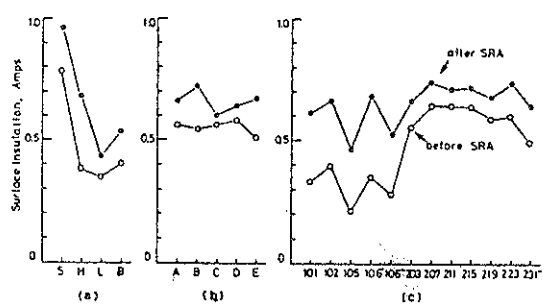


Fig. 5 Variation of surface insulation due to (a) base materials, (b) heating cycles and (c)coating solutions
○ : before SRA ● : after SRA

었다고 판단된다.(Figs. 5(b)&6(b)).

SRA전후의 절연피막의 외관은 SRA전에는 전 실험시편이 공히 광택과 색상이 균일하였다. 그러나 SRA에 따른 피막의 변색 여부는 시편 종류에 따라 큰 차이가 없으나 열처리조건 및 코팅액의 종류에 따라서는 차이가 있었다. 즉 SRA시간이 가장 긴 조건 B에서는 인산염계 무기코팅액은 특히 표면이 회백색에서 회갈색으로 변함을 알았으며, 크롬산염 수지계 무기-유기 혼합코팅액은 모든 열처리 조건에서 녹회색으로부터 흑색으로 변화하였다. 이와 같이 절연피막이 흑색으로 변화하는 것은 유기질중에 함유된 탄소에 의한 것으로 판단된다.

한편 SRA 전후의 밀착성은 10㎜ϕ이내로 양호하였다. 그러나 SRA후에는 시편조건으로는 Si함량이 2.1%로 가장 많게 첨가된 시편B, SRA조건으로는 저온에서 단시간 처리한 조건C, 코팅액 종류로는 크롬산염 수지계 무기-유기 혼합코팅액이 가장 양호한 밀착성을 나타내었다. 전기강판 제품의 절연피막이 SRA후에 파괴되면 사용 과정에 녹이 발생하고 피막이 분리되게 되므로 바람직하지 않다. 인

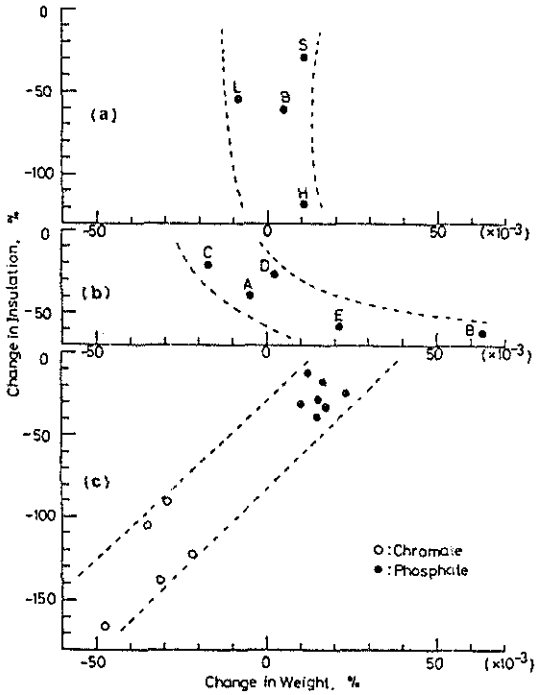


Fig. 6 Changes in surface insulation and weight upon SRA treatment for
(A) base materials (b) heating cycles and
(c) coating solutions

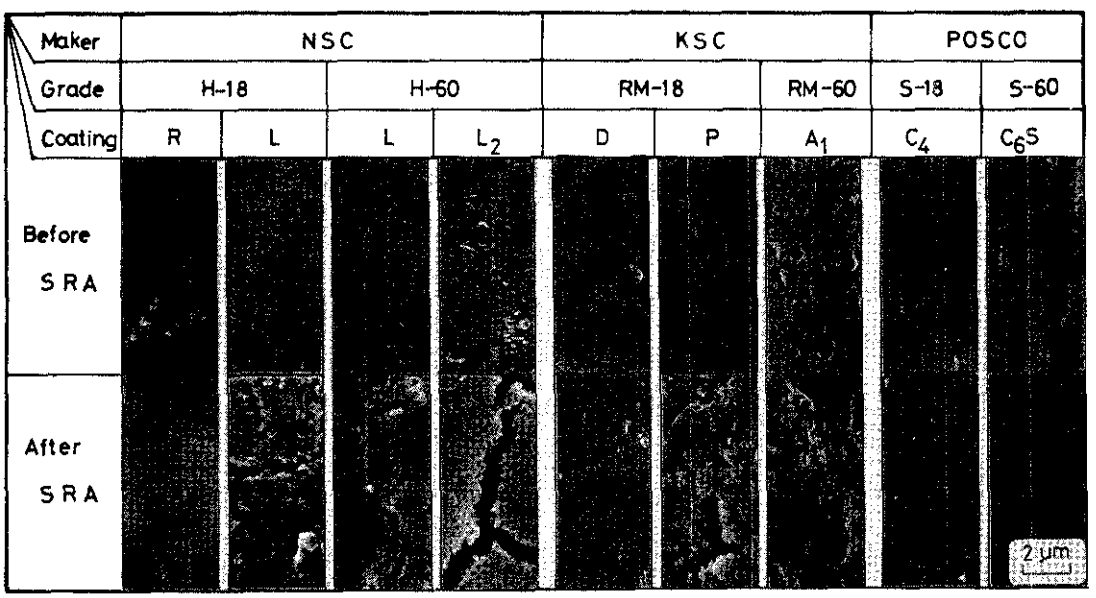


Fig. 7 Scanning Electron Micrographs of the coated surface of commercially produced Si-Steel Sheets before and after SRA treatment

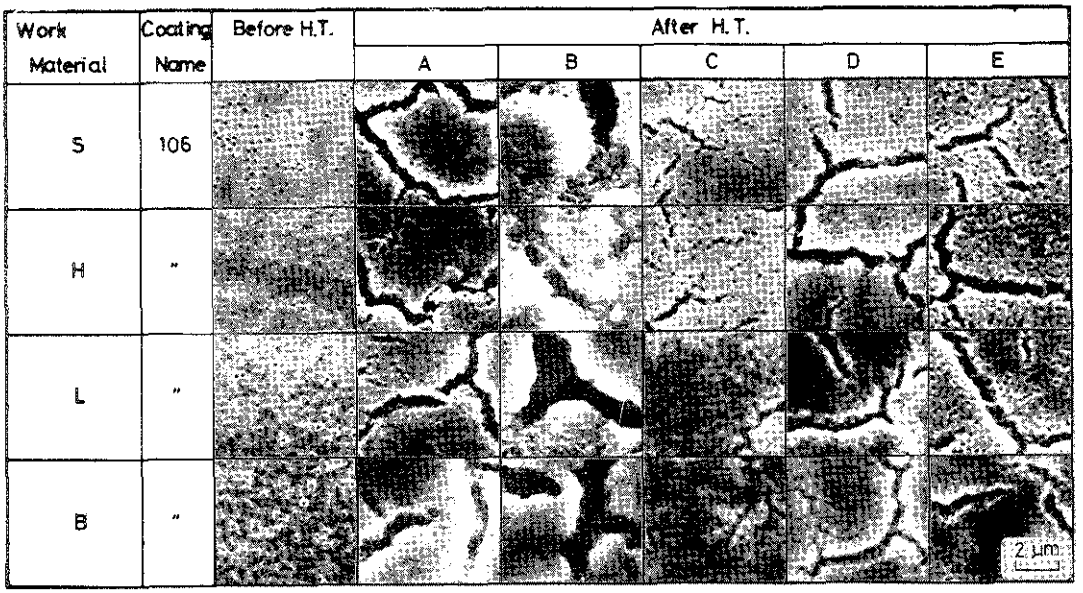


Fig. 8 Scanning Electron Micrographs showing the coated surfaces before and after SRA treatment.

산염계 코팅액인 R,D 및 C4는 SRA전후에 균열이 전혀 보이지 않으나(Fig. 7), 크롬산염계 코팅액은 정도의 차이는 있지만 공히 균열이 발생되어 있다 (Figs. 7&8). 이와같이 조성이 같은 크롬산염 수지계 코팅액의 경우라도 SRA조건에 따라서 균열 양상이 크게 다르므로 SRA조건을 최적화할 필요가 있음을 알 수 있다.

3-2 자기적 특성

시편 S와 H에 국한하여 SRA전후의 자기적 성질 측정결과를 Fig. 9에 나타내었다. SRA에 의하여 자속 밀도와 철손이 향상됨을 알 수 있다. 냉간 압연 후 소둔 처리한 S는 냉간 압연만 한 H에 비하여 자성이 양호하며, SRA에 의한 자성의 향상 정도는 H가 더 크다 (Fig. 10(a)). 이는 H가 집합조직 개선을 위한 소둔 처리가 생략되었기 때문에 SRA전에는 자성이 저조하나 SRA가 집합조직 개선 효과를 주기 때문이라고 판단된다. 한편 SRA조건이 자성에 미치는 영향을 살펴 보면 저온에서 단시간 처리한 조건 C가 철손 개선효과가 가장 저조하고, 고온에서 장시간 처리한 조건 B가 역시 철손 개선 효과면에서 가장 유리하다 (Fig. 9(b)). 이는 Fig. 5와 연관지어 설명한 SRA조건이 절연성에 미치는 영향과는 반대이므로 SRA 조건은 절연성과 자성의 두가지 요구 특성을 고려하여 설정되어야 하겠다.

SRA전후의 미세조직을 Fig. 10에 나타내었다. SRA전 냉간 압연만 하여 출하되는 시편 H는 결정입이 압연방향으로 연신된 전형적인 냉연조직을 나타내므로 냉간 압연후 소둔 처리한 그 밖의 시편과는 뚜렷하게 구분이 되고 있으며, SRA조건 C로는 결정입 성장이 이루어지지 않았음을 알 수 있다. 이는 앞에서 설명하였듯이 시편 H와 SRA조건 C가 왜 저조한 자성을 보이는가를 밝혀준다. 또한 결정입 성장은 자성에 중요한 영향을 미치므로[10] SRA조건 B가 시편종류에 무관하게 상대적으로 더 자성향상에 유리한 것은 장시간의 SRA처리로 결정입 성장이 적정조건으로 이루어졌기 때문이라 하겠다.

시편, 코팅제, SRA조건 별로 SRA에 따른 탄소 함유량의 변화를 Fig. 11에 나타내었다. 여기서 탄소 함유량이란 절연 피막 처리된 강판을 SRA전후로 구분하여 습식 분석한 것으로 강판의 탄소뿐만이 아니라 피막내의 탄소도 포함된 것을 의미한다.

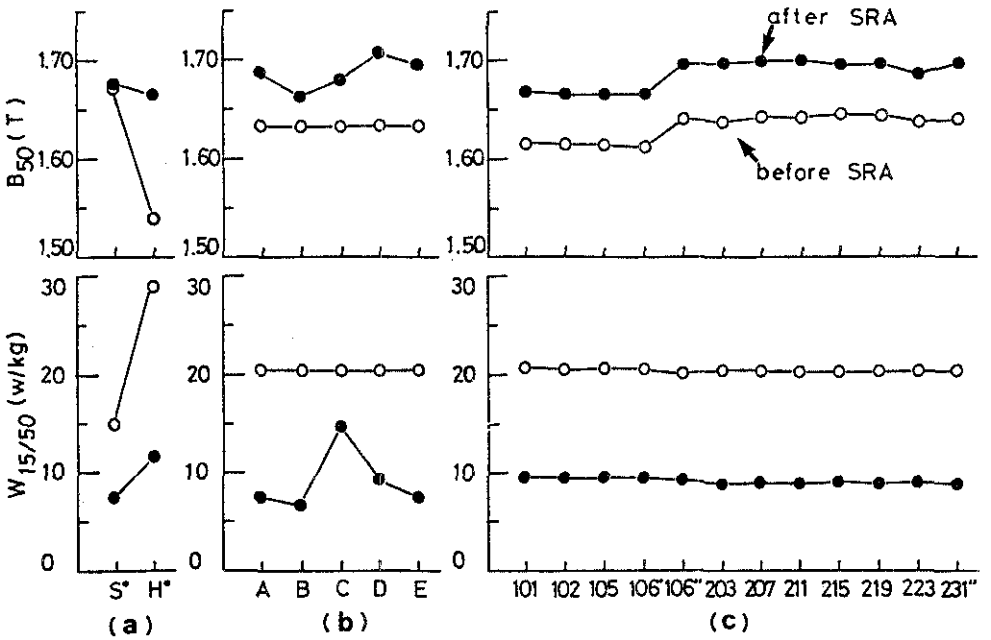


Fig. 9 Variation of magnetic properties due to (a)base materials, (b)heating cycles and (c)coating solutions. ○ : before SRA ● : after SRA

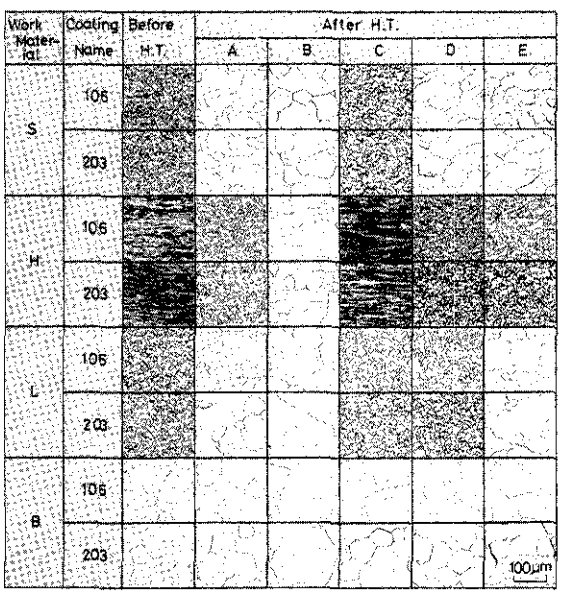


Fig. 10 Microstructures of the steel with the coated layer completely removed.

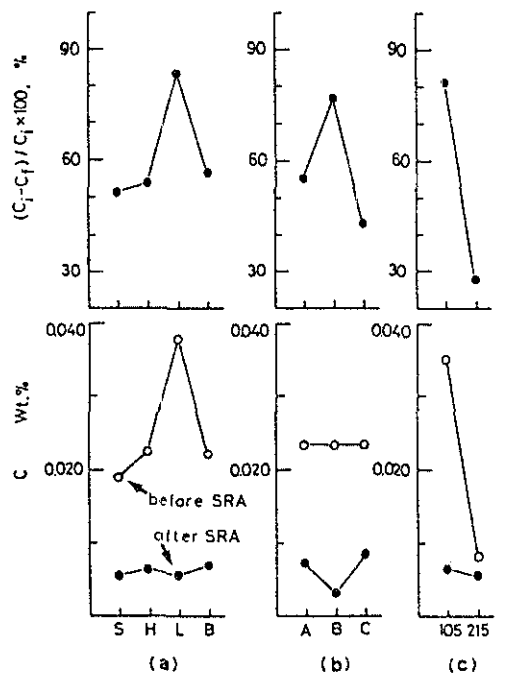


Fig. 11 Changes in carbon contents after SRA treatment for (a)base materials, (b)heating cycles and (c)coating solutions.

SRA전 탄소함유량은 유기질을 함유한 크롬산염 수지계 무기-유기 혼합코팅액(105)을 도포하였을 경우가 순수무기계 코팅용액(215)의 경우보다 더 많음을 알 수 있다. Fig. 11(a)에서 L시편이 SRA전에 탄소 함유량이 다른 시편보다 높은 것은 동일한 조건으로 코팅액을 도포하더라도 피막두께가 3.5μm 정도로서 다른 것보다 더 두꺼우므로 탄소함유량이 높은 무기-유기 혼합코팅액(105)이 더 많이 도포되어 있기 때문으로 판단된다. 강판의 종류에 무관하게 SRA전에는 탄소 함유량이 높지만 SRA후에는 탄소 함유량이 30ppm이하로 탈탄되었으므로 절연피막층은 탄소가 강판으로부터 SRA분위기로 확산해 나갈 수 있는 기공성을 가지고 있음을 반증한다.[11] 한편 SRA 조건 B가 높은 탈탄율을 보이며 SRA후 잔류탄소량이 적은데 그 까닭은 SRA온도가 높고 시간이 길었기 때문이며(Fig. 11(b)), 잔류탄소량이 적으므로 결정입 성장도 충분히 이루어져서 향상된 철손을 보인다고 사료된다.[12]

3-3 고 찰

본 실험에서 사용한 크롬산염 수지계 무기-유기 혼합코팅액과 인산염계 무기코팅액은 장시간 정체 후 사용시에도 Gel화 현상이 나타나지 않아서 그 처리 안정성이 우수하였다. 또한 도포 처리시 시편과 코팅용액간에 요구되는 작업성과 Curing후 피막 외관, 밀착성도 전시편 공히 양호하였다. SRA후 측정한 절연성과 피막 박리성면으로 볼 때에는 저온에서 단시간 SRA하는 것이 양호하나, 자성 측면도 고려할 때는 저온에서 짧은 시간 열처리하는 SRA 조건 C는 바람직하지 않다.

SRA후 절연 피막이 모재의 미세조직과 자기적 성질에 미치는 영향에 대하여 종합하면 다음과 같다. 유기질을 함유한 절연 피막 처리재를 SRA하면 시간 경과에 따라 모재내에서 표면층으로 확산되어 가는 C과 피막내에 존재하고 있던 C.H.O와 같은 성분이 계면에서 반응하게 되어 강판의 탈탄 및 자기적 성질에 영향을 미치리라 생각된다. 그러나 Fig. 9, Fig. 10 및 Table 2에서와 같이 유기질을 함유하든 함유치 않든 절연 피막재에 따른 자성의 변화가 크지 않음을 볼 때 그 영향은 무시할 수 있다 하겠다. 즉 강판의 잔류탄소량은 철손에 직접영향을 미치지만,[11, 12] 절연 피막층이 SRA중 강판의 탈탄을 저해하는 차단막으로 작용하지 않으면 또한 절연피막층에 존재하는 탄소의 다과도 자성에 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. Si함량이 낮은 무방향성 전기강판의 절연 피막은 여러가지의 피막 특성 중에서도 특히 타발성이 우수할 것이 요구된다. 본 연구에서 확인한 것과 같이 피막내의 유기질량의 변화는 자성에 영향을 미치지 않았으므로, 용접성을 해치지 않는 범위에서는 전기강판의 타발 가공시 윤활작용을 충분히 할수 있도록 유기질 함유량을 증가시키는 것이 중요하다.[4, 5, 13, 14]

4. 결 론

실험실적으로 제조, 배합한 인산염계 무기 및 크롬산염 수지계 무기-유기 혼합코팅제로 무방향성 전기강판 표면에 처리시켜 얻은 코팅재에 대한 SRA 열처리 전후의 피막 및 자기적 특성변화와 피막층내의 함유탄소가 철손에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) SRA 처리시 표면에서 발생하는 균열양상이 형성 피막재의 종류에 따라 다르게 나타나서 인산염계 무기 코팅재에서는 SRA 열처리후 표면에 균열현상이 전혀 나타나지 않으나, 크롬산염 수지계 무기-유기 혼합코팅재는 SRA 열처리후 표면에 균열이 발생되었다.

2) SRA 처리온도 변화에 따라 피막특성, 자기적 특성이 각각 다르게 나타나서 480 ℃ × 0.5 Hrs의 낮은 열처리 조건에서 가장 우수한 피막특성(절연성 및 밀착성)을 보였으나 자기적 특성은 789 ℃ × 2.0 Hrs의 높은 열처리조건에서 가장 우수하게 나타났다.

3) 절연피막내의 탄소는 SRA시 탈탄 및 결정입 성장의 저해요소로서 작용하지 않기 때문에 철손에 미치는 영향은 없다.

참 고 문 헌

1. 北山 實, 中村 元治, 松井 淸, 岡田 弘 : 鐵과 鋼 '75－S 557
2. 田口 悟 : 鐵과 鋼, 62(1976), 7, P.119－121
3. 丹田 俊邦 : 일본특허공개 昭50－62140
4. 中村 元治, 岡田 弘, 松井 淸, 北山 實 : 鐵과 鋼, 66(1980), 7, P.232－241
5. 丹田 俊邦, 市 智之, 森戶 延行, 入江 敏夫, 鳥中 浩 : 鐵과 鋼, 66(1980), 7, P.242－248
6. Motoharu Nakamura, Takayasu Sugiyama, and Minoru Kitayama : IEEE, MAG－17(1981), 3, P.1270－1274
7. 水野 廣國, 小川 正浩 : 일본강관기보, (1973), P.23－24
8. 北山 實 : 鐵과 鋼 '79－S 1058
9. 日本電機工業會技術資料, 110(1976)
10. 金在寬, 金元瑞, 申定澈 : 포항제철(주), 연구기보, 9(1987), 1, P.139－148
11. Rastogi et al : IEEE, MAG－20(1984), P.1539－1541
12. J.C.Shin and Y.J.Yoon : Proceedings of the IIT Conference on the Magnetic Materials, May(1986)
13. 申定徹, 劉永鍾, 張基源, 李成載 : 포항제철(주), 연구기보,9(1987), 1, P.121－130
14. 申定徹, 劉永鍾, 李原杰 : 산업과학기술연구소, 연구기보, 3(1989), 1, P.109－116