



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년10월12일
(11) 등록번호 10-1190826
(24) 등록일자 2012년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C23C 10/46 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0000806

(22) 출원일자 2010년01월06일

심사청구일자 2010년01월06일

(65) 공개번호 10-2011-0080534

(43) 공개일자 2011년07월13일

(56) 선행기술조사문헌

US5200145 A

KR1020040046401 A

KR1020040041774 A

JP평성10147856 A

(73) 특허권자

한국전력공사

서울특별시 강남구 영동대로 512 (삼성동)

(72) 발명자

소준영

경기 용인시 기흥구 마북동 삼성웨르빌아파트 20
2동 403호

김상범

대전광역시 유성구 구죽로 16, 111동 110호 (송강
동, 한마을아파트)

변지영

서울특별시 송파구 양재대로 1218, 올림픽선수촌
아파트 128동 703호 (방이동)

(74) 대리인

특허법인이지

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 배근태

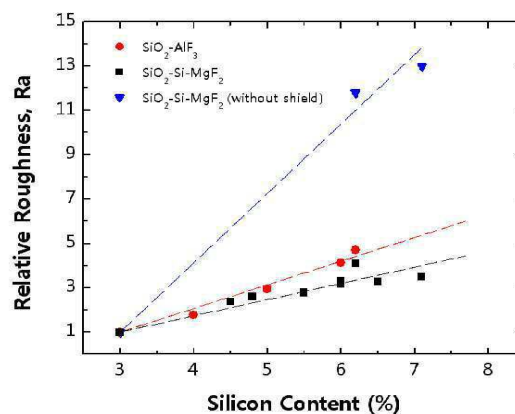
(54) 발명의 명칭 양호한 표면 상태를 가지는 고규소강판 제조방법

(57) 요약

본 발명은 분말형태의 SiO_2 , SiC 및 Si 으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 하나 이상의 규소주입원과, 규소함량이 0 내지 3%인 강판을 준비하는 단계; 상기 규소주입원과 강판 사이에 실드(shield)를 삽입하여 적층구조를 형성하는 단계; 및 상기 적층구조를 수소 분위기에서 열처리하는 단계로 구성되는 양호한 표면상태를 가지는 고규소강판을 제조하는 방법이 제공된다.

본 발명에 따르면, 저규소강판에 Si 를 침입시켜 고규소강판을 제조함에 있어서 세라믹 직물 또는 세라믹 페이퍼를 실드로서 규소주입원과 강판 사이에 삽입함으로써 침입 후 강판의 표면 조도를 양호하게 유지할 수 있는 고규소강판의 제조방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R-2006-1-247

부처명 지식경제부

연구사업명 전력산업연구개발사업

연구과제명 변압기용 6.5% 규소강판 개발

주관기관 한전 전력연구원

연구기간 2006년 09월 01일 ~ 2009년 08월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

분말형태의 SiO_2 , SiC 및 Si 으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 규소주입원과, 규소함량이 0 내지 3질량%인 강판을 준비하는 단계;

상기 규소주입원과 강판 사이에, 기체가 통과할 수 있는 공간을 가지고 있으며, 강판과 반응하지 않는 특징을 갖는 실드(shield)를 삽입하여 적층구조를 형성하는 단계; 및

Si 가 강판으로 확산하여 들어갈 수 있도록 상기 적층구조를 수소 분위기에서 $727^\circ\text{C}(1000\text{K})\sim 1200^\circ\text{C}(1473\text{K})$ 로 열처리하는 단계

로 구성되는 규소함량이 3.0질량% 초과 6.5질량% 이하인 강판을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 실드는 세라믹 직물 또는 세라믹 페이퍼인 것을 특징으로 하는 규소함량이 3.0질량% 초과 6.5질량% 이하인 강판을 제조하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 실드는 SiO_2 를 포함한 세라믹 직물 또는 세라믹 페이퍼인 것을 특징으로 하는 규소함량이 3.0질량% 초과 6.5질량% 이하인 강판을 제조하는 방법.

청구항 4

규소함량이 0 내지 3질량%인 강판과 기체가 통과할 수 있는 공간을 가지고 있으며, 강판과 반응하지 않는 특징을 갖는 실드를 준비하는 단계;

상기 강판의 양면을 상기 실드로 감싸 적층구조를 형성하는 단계;

상기 실드에 분말 형태의 금속불화물을 살포 또는 슬러리 형태로 도포하는 단계; 및

Si 가 강판으로 확산하여 들어갈 수 있도록

상기 적층구조를 수소 분위기에서 $727^\circ\text{C}(1000\text{K})\sim 1200^\circ\text{C}(1473\text{K})$ 로 열처리하는 단계

로 구성되는 규소함량이 3.0질량% 초과 6.5질량% 이하인 강판을 제조하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 실드는 SiO_2 를 포함한 세라믹 직물 또는 세라믹 페이퍼인 것을 특징으로 하는 규소함량이 3.0질량% 초과 6.5질량% 이하인 강판을 제조하는 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 금속불화물은 MgF_2 , AlF_3 및 NaF 로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 규소함량이 3.0질량% 초과 6.5질량% 이하인 강판을 제조하는 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 규소함량이 3.0질량% 초과 6.5질량% 이하인 강판.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 양호한 표면상태를 가지는 고규소강판을 제조하는 방법에 관한 것으로 보다 구체적으로는 분말형태의 SiO_2 , SiC 및 Si 으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 하나 이상의 규소주입원과, 규소함량이 0 내지 3%인 강판을 준비하는 단계; 상기 규소주입원과 강판 사이에 실드(shield)를 삽입하여 적층구조를 형성하는 단계; 및 상기 적층구조를 수소 분위기에서 열처리하는 단계로 구성되는 양호한 표면상태를 가지는 고규소강판을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래에는 전력주파수로 60Hz를 사용하는 변압기나 전동기의 철심 소재로 규소함량이 3% 이내인 규소강판이 주로 사용되어 왔다. 한편, 규소함량이 증가하면 전기저항이 증가하여 와류손(eddy current loss)이 감소하고, 규소함량 6.5%에서는 최대투자율(maximum permeability)이 최고값을 가지며, 자기 변형이 0이 되기 때문에 소음을 최소화할 수 있는 장점이 있다. 그럼에도 불구하고 상기와 같이 변압기용으로 3% 규소강판이 주로 사용되어 온 이유는 규소함량 4% 이상에서는 규소강판의 가공성이 현저하게 나빠져 냉간 압연이 어려워지고 이에 따라 대량 생산이 힘들어 제조 원가가 높아지기 때문이다. 이러한 이유 때문에, 규소함량이 3% 이내인 규소강판을 먼저 제조한 후 거기에 규소를 더 첨가하는 방법이 규소함량이 4% 이상인 고규소강판의 제조방법으로써 일반적으로 쓰이고 있는 실정이었다. 한편, 상기와 같이 고규소강판을 제조하기 위해 규소를 강판 표면에 확산시켜 내식성 피막을 만드는 조작을 '침규(浸硅, siliconizing)'라 한다.

[0003] 이러한 침규법과 관련하여 지금까지 PVD(Physical Vapor Deposition)법(한국 특허공개번호 2002-0050012), SiCl_4 가스를 이용한 CVD(Chemical Vapor Deposition)법(일본 공개특허공보 1993-049745), Fe-Si 분말을 이용하는 방법 등이 제안되어왔다. 그러나, PVD법은 Si를 저규소강 표면 양면에 증착하고 확산 열처리하는 것으로 증착속도가 느리며, 진공 챔버 내에서 수행되기 때문에 대용량을 연속적으로 처리하기가 곤란한 단점이 있었다. 한편, CVD법은 SiCl_4 가스를 이용하여 표면에 Si를 증착시키는 방법으로써 연속 공정에서는 입구 측으로부터 저규소강판 가열대, 침규대, 확산대, 냉각대가 순서대로 배치된 침규처리부와 염화철회수대, 미반응 염화규소회수대, 기화대, 가스가열대로 구비된 배기가스처리부로 구성되고, 반응성이 강한 사염화규소를 사용하기 때문에 가스분위기 내 산소와 수증기의 제어를 위해 반응 챔버 등을 이용해야 하는 등 장치와 공정이 복잡하여 제조 원가가 상승하는 문제점이 있었다. 또한, Fe-Si 분말에 의한 방법은 Fe-Si 분말과 콜로이드 실리카, 산화알루미늄 혼합체(한국특허공개번호 2004-0046398, 2004-0041773, 2004-41772, 2004-0046401), 또는 Fe-Si 분말과 MgO 분말 혼합체(한국특허공개번호 2004-0041774)를 이용하는데, 이 방법은 고체상의 Fe-Si 분말과 고체상의 강판이 접촉해야만 Fe-Si 분말에서 저규소강판으로 Si의 확산이 일어나게 되는 고체상-고체상 반응이므로 반응시간이 길고 소재 표면의 형상이 악화되는 단점이 있었다.

[0004] 이러한 종래 기술의 단점을 보완하기 위하여 최근에는 SiO_2 분말과 금속불화물 분말의 조합을 이용한 고규소강판 제조방법(한국특허출원번호 10-2008-0095142)이 출원된 바 있다. 이 방법에서는 취급이 용이한 고체상 분말을 사용하고, 동시에 규소, 수소, 불소 원소로 포함된 가스 형태로 규소원을 공급할 수 있어 장치가 간단하고 빠르게 침규시킬 수 있는 장점이 있다. 하지만, 이 방법도 분말과 강판이 직접 맞닿을 경우에는 분말이 강판에 부착되어 표면 상태를 악화시키고 이에 따라 철손 등이 일어나 자성 특성이 나빠지는 단점이 존재하는 실정이었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 이와 같은 기술적 배경 하에서, 저규소강판에 침규시켜 고규소강판을 제조시 양호한 표면상태를 가지는 고규소

강판의 제조방법을 발명하고자 예의 노력한 결과 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0006] 결국 본 발명의 목적은 양호한 표면상태를 가지는 고규소강판을 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 측면에 따르면 분말형태의 SiO_2 , SiC 및 Si 으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 규소주입원과, 규소함량이 0 내지 3%인 강판을 준비하는 단계; 상기 규소주입원과 강판 사이에 실드(shield)를 삽입하여 적층구조를 형성하는 단계; 및 상기 적층구조를 수소 분위기에서 열처리하는 단계로 구성되는 양호한 표면상태를 가지는 고규소강판을 제조하는 방법이 제공된다.

[0008] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 실드는 세라믹 직물 또는 세라믹 페이퍼일 수 있다.

[0009] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 실드는 SiO_2 를 포함한 세라믹 직물 또는 세라믹 페이퍼일 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 측면에 따르면, 규소함량이 0 내지 3%인 강판과 실드를 준비하는 단계; 상기 강판의 양면을 상기 실드로 감싸 적층구조를 형성하는 단계; 상기 실드에 분말 형태의 금속불화물을 살포 또는 슬러리 형태로 도포하는 단계; 및 상기 적층구조를 수소 분위기에서 열처리하는 단계로 구성되는 양호한 표면상태를 가지는 고규소강판을 제조하는 방법이 제공된다.

[0011] 본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 상기 실드는 SiO_2 를 포함한 세라믹 직물 또는 세라믹 페이퍼일 수 있다.

[0012] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 금속불화물은 MgF_2 , AlF_3 및 NaF 로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0013] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 적층구조를 수소 분위기에서 열처리하는 단계는 97% 이상의 순도를 갖는 수소 분위기에서 행해질 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 고규소강판의 제조방법 중 어느 하나의 방법으로 제조된 표면상태가 양호한 고규소강판이 제공된다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따르면, 저규소강판에 Si 를 침구시켜 고규소강판을 제조함에 있어서 세라믹 직물 또는 세라믹 페이퍼를 실드로서 규소주입원과 강판 사이에 삽입함으로써 침구 후 강판의 표면 조도를 양호하게 유지할 수 있는 고규소강판의 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 규소주입원(1)을 강판(2) 사이에 실드(3)와 함께 적층시킨 모습을 나타낸다.

도 2는 $\text{SiO}_2+\text{Si}+\text{MgF}_2$ 계, $\text{SiO}_2+\text{Si}+\text{MgF}_2$ 계(실드없음) 및 $\text{SiO}_2+\text{AlF}_3$ 계 조건에서 고규소강판 제조공정에 따른 강판 상태를 표면 조도 측정기로 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 3은 시편 부근에 금속불화물로서 NaF 분말을 배치한 후 침구한 결과, NaF 가 없는 경우에 비해 규소 함량이 더 증대되는 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

- [0018] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0019] 먼저, 본 명세서상에서 '침규(浸硅, siliconizing)'라는 용어는 고규소강관을 제조하기 위해 규소를 강관 표면에 확산시켜 내식성 피막을 만드는 조작을 의미한다. 본 발명에서는 열처리 및 노냉 공정으로 침규공정을 진행하였다.
- [0020] 본 발명의 일 측면에 따른 고규소강관을 제조하는 방법은 분말형태의 SiO_2 , SiC 및 Si 으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 규소주입원과, 규소함량이 0 내지 3%인 강관을 준비하는 단계; 상기 규소주입원과 강관 사이에 실드(shield)를 삽입하여 적층구조를 형성하는 단계; 및 상기 적층구조를 수소 분위기에서 열처리하는 단계로 구성된다. 상기에서 규소함량이 0 내지 3%인 강관은 규소가 함유되어 있지 않은 강관 또는 규소함량이 적은 저규소강관을 의미하는 것으로써 규소함량이 0인 경우도 포함하며, 상기 수치한정은 임의성분에 관한 것이므로 0을 포함하는 것이다.
- [0021] 상기와 같이 본 발명은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위해 강관과의 반응성이 적은 매체를 강관과 분말 혼합체 사이에 삽입하여 서로 격리시키는 방법을 고안하였다. 이러한 매체를 본 명세서 내에서 실드(shield)라고 칭하였다. 일반적으로 세라믹은 철과의 반응성이 미약하므로 이들을 실드로써 사용하였다. 세라믹 직물(textile) 혹은 세라믹 페이퍼(paper)는 산화물을 섬유(fiber)나 위스커(whisker, 단결정으로 이루어진 섬유) 형태로 제조하여 직물 형태로 짜거나 종이 형태로 제조한 것이다. 이들은 기체가 통과할 수 있는 공간을 갖고 있고, 강관과의 반응성이 약한 특징이 있다. 따라서, 이러한 세라믹 직물 또는 세라믹 페이퍼는 Si 을 포함한 가스 상(phase)의 이동을 이용하는 침규 방법에 있어서 원활한 통로 역할을 함과 동시에, 규소주입원과 강관을 격리시킴으로써 양호한 강관 상태를 유지할 수 있게 하는 역할을 한다. 이러한 실드로서의 역할을 하는 매체는 굳이 세라믹 직물 혹은 페이퍼가 아니라 기체가 통과할 수 있는 공간을 가지면서 강관 혹은 규소주입원과 반응성이 약한 매체이면 어느 것이나 사용이 가능하다.
- [0022] 본 발명의 일 측면은 도 1에서 볼 수 있는 바와 같이 규소주입원(1)을 저규소강관(2)사이 실드(shield)(3)와 함께 위치시켜 이를 수소 분위기 하에서 열처리하는 방법이다. 상황에 따라 도 1의 반복적 적층 이외에도 하나의 저규소강관과 양면 혹은 단면에 실드와 규소주입원을 위치시켜 단관 형태 혹은 긴 코일 형태의 연속적 공정으로 침규시키는 방법도 가능하다.
- [0023] 또한 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 실드는 SiO_2 를 포함하는 세라믹 직물 또는 세라믹 페이퍼이고, 상기 세라믹 직물 또는 세라믹 페이퍼에 분말 형태의 금속불화물이 살포 또는 슬러리 형태로 도포될 수 있다. 이 경우, 규소주입원은 불필요하다. 실드로서 SiO_2 를 포함한 세라믹 직물을 사용할 경우에는 그 자체가 규소주입원 역할을 하기 때문에 별도의 분말 형태의 규소주입원 없이도 침규가 가능한 것이다. 하지만, 이 경우에는 금속불화물을 함께 사용하여 공업적으로 신속하고 경제적으로 제조하는 것이 바람직하다. 또한, 금속불화물은 분말 형태인 경우 상기 실드에 적당량 뿌리거나 슬러리 형태로 도포하는 방법이 바람직하고, 금속불화물은 MgF_2 , AlF_3 및 NaF 로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나인 것이 바람직하다. 상기에서, 적층구조를 수소 분위기에서 열처리하는 단계는 97% 이상의 순도를 갖는 수소 분위기에서 행해질 수 있다.
- [0024] 상기의 경우, 금속불화물을 함께 사용하는 이유는 하기와 같다.
- [0025] SiO_2 만을 사용할 경우 아래 식 (1)에서 우측으로의 진행 가능성을 열역학적인 측면에서 검토해 본다.
- [0026]
$$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \quad (1)$$
- [0027] Barin의 자료집에 (I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances Part I, VCH, Germany, 1989) 근거하면 1200-1700K 범위에서 이산화규소와 수증기의 형성 자유에너지는 다음 식으로 표현된다.
- [0028]
$$\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2, \quad \Delta G_{\text{SiO}_2}^0 = -900.74 + 0.171 \text{ T} \quad (\text{kJ}) \quad (2)$$
- [0029]
$$\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}, \quad \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -250.0 + 0.057 \text{ T} \quad (\text{kJ}) \quad (3)$$
- [0030] 식 (1)의 형성 자유에너지 변화는 $400.74 - 0.057\text{T}(\text{kJ})$ 로 표현된다. 결국 식 (1)이 우측으로 반응이 진행되기 위한 조건식은 다음과 같음을 알 수 있다.

[0031] $0 = 400,740 - 57 T + 2.303 * R * T \log [P_{H2O}/P_{H2}]^2 \quad (4)$

[0032] 식 (4)를 정리하면,

[0033] $P_{H2O}/P_{H2} = 10^{1.49-10,465/T} \quad (5)$

[0034] 식 (5)로부터 P_{H2O}/P_{H2} 의 값이 10^{-5} 이면, 즉, 수소가스의 순도가 약 5N 정도면, 1612K 이상이 되면 SiO_2 의 수소환원에 의해 Si를 생성시킬 수 있음을 알 수 있다. P_{H2O}/P_{H2} 의 값이 10^{-6} 이면 1397K 이상, P_{H2O}/P_{H2} 의 값이 10^{-7} 이면 1233K 이상, P_{H2O}/P_{H2} 의 값이 10^{-8} 이면 1103K 이상으로 온도를 유지하면 Si의 생성이 가능하고 생성된 Si은 그 온도에서 저규소강판으로 확산하여 들어가게 되는 것이다.

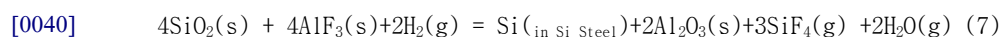
[0035] 생성된 Si는 Fe와 반응하거나 Fe 기지 내로 확산하여 들어가게 되므로 Si의 활동도는 식(1)과 같이 순수한 상태의 1이 아니라 보다 저하되게 된다. 수소 환원에 의해 생성된 Si가 Fe와 반응하여 FeSi를 형성하는 중간 과정을 거친다고 가정한다면, FeSi의 형성 자유에너지는 $-85,754 + 9.75 T$ (Joule)로 표현된다. 이를 고려하면 식 (5)는 식 (6)으로 표현된다.

[0036] $P_{H2O}/P_{H2} = 10^{1.234-8,225/T} \quad (6)$

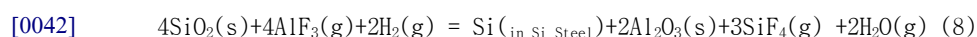
[0037] 이 경우에 P_{H2O}/P_{H2} 의 값이 10^{-5} 이면 1320K 이상이면 Si의 증착이 가능하게 된다. 즉, 순수한 Si이 생성될 때보다 조업 온도를 약 290℃ 이상 감소시킬 수 있다는 의미이다. P_{H2O}/P_{H2} 의 값이 10^{-6} 이면 1137K(약 260℃ 온도 강하) 이상, P_{H2O}/P_{H2} 의 값이 10^{-7} 이면 1000K 이상으로 온도를 유지하면 Si 원소의 생성이 가능하고 생성된 Si은 그 온도에서 저규소강판으로 확산하여 들어가게 된다.

[0038] SiO_2 에 금속불화물을 첨가하면, Si과 수소, 불소 원소를 포함하는 SiF_4 , SiF_3 , SiF_2 , SiF , $SiHF_3$, SiH_2F_2 , SiH_3F , SiH_4 등의 다양한 가스 형태의 화학종이 형성되고, 이들이 분말 혼합체 내에 존재하는 기공을 통해 저규소강판 표면으로 이동하여 그 표면에서 분해 반응이나 수소에 의한 환원에 의해 규소가 증착된다(윤진국, 변지영, 김재수, 최종술, “Mo의 pack siliconizing에 관한 열역학과 속도론적 연구”, 대한금속학회지, vol.36, No.1 (1998) pp. 59-69.). 증착된 규소는 좀 더 긴 시간의 열처리 과정에서 확산 반응에 의해 강판 내부로까지 침투하여 고규소강판이 제조된다. 이 방법은 취급이 용이한 고체 분말을 사용하면서 Si을 포함한 가스종의 이동을 통해 보다 표면이 양호한 강판을 제조할 수 있는 큰 이점을 제공한다.

[0039] 예를 들어, SiO_2-AlF_3 혼합체가 저규소강판의 표면에 존재하도록 하고 주위를 수소 분위기로 유지하는 상황을 고려하면, AlF_3 의 존재 하에 SiO_2 의 수소에 의한 환원반응은 다음 식 (7)로 표현할 수 있다.



[0041] 한편, 불화알루미늄은 1548K(1275℃)까지 고체상으로 존재하므로, 본 발명 실시시의 온도인 1273~1473K구간에서도 고체상으로 존재하나 그 증기압은 1300K에서는 14.4mbar, 1400K에서는 91mbar, 1500K에서는 441mbar로 제법 큰 값을 갖는다(I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances Part I, VCH, Germany, 1989). 여기서 식 (7)은 SiO_2 와 AlF_3 가 고체상-고체상 반응이 일어나는 것을 고려한 것이나, 그 온도에서 AlF_3 의 증기압이 커 고체상의 SiO_2 와 기상의 AlF_3 가 반응에 참여한다고 볼 수 있다. 고체상-고체상 반응은 두 물질이 접촉하는 지점에서만 반응이 일어기 때문에 반응속도가 느리게 되기 때문이다. 이에 근거하면 식 (7)은 식(8)로 표현될 수 있다.



[0043] 상기 식의 1400K에서의 표준상태에서의 Gibbs 자유에너지 변화는 +77,263 Joules로 계산된다(I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances Part I and Part II, VCH, Germany, 1989). 상기의 반응이 우측으로 진행될 조건을, 1400K에서는 AlF_3 의 증기압이 91mbar이고 수소 1 몰이 소모되면 SiF_4 1.5 몰 및 H_2O 1 몰이 생성된다는 전제하에 계산하면, 식 (8)은 수소농도가 96.8% 이상만 되면 된다는 것을 알 수 있다.

- [0044] 이상과 같이, 순수한 SiO_2 를 1400K에서 수소로 직접 환원하고자 하는 경우에는 99.9999% 정도의 고순도 수소가 필요하나, 금속불화물인 AlF_3 를 첨가하면 수소의 순도를 97%까지 하강시켜도 무방함을 알 수 있어, 금속불화물의 첨가가 공업적으로 매우 효과적임을 알 수 있는 것이다.
- [0045] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 다만, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다 할 것이다.
- [0046] **실시예 1 : 고규소강관의 제조에 실드 적용시 강관 표면 상태의 개선효과**
- [0047] 고규소강관의 제조방법에 실드를 적용하였을 경우 강관 표면 상태가 개선됨을 확인하기 위하여 이하와 같은 실험을 행하고, 각 침구 공정에 따른 강관 상태를 표면 조도 측정기로 측정하여 비교하였다.
- [0048] 두께 0.15 mm, 길이 12 cm, 폭 10 cm인 3% 규소강관 시편의 상, 하부를 폭 12 cm, 길이 14 cm, 두께 0.8 mm 실리카(SiO_2)를 포함하는 세라믹 직물, 즉 실리카 직물((주)부일세이프텍)로 감싸고, $\text{SiO}_2+\text{Si}+\text{MgF}_2$ 계, $\text{SiO}_2+\text{AlF}_3$ 계 조건과 실리카(SiO_2)를 포함하는 세라믹 직물이 없는 $\text{SiO}_2+\text{Si}+\text{MgF}_2$ 계 조건에서 침구 공정을 진행하였다. 각 시편은 1200℃, 수소 분위기 하에서 열처리 후 노냉(爐冷, furnace cooling)시켜 규소함량을 확인하였다. 도 2는 $\text{SiO}_2+\text{Si}+\text{MgF}_2$ 계, $\text{SiO}_2+\text{Si}+\text{MgF}_2$ 계(실드 없음) 및 $\text{SiO}_2+\text{AlF}_3$ 계 조건에서 고규소강관 제조공정에 따른 강관 상태를 표면 조도 측정기로 측정한 결과를 나타내는 그래프이다. 도 2에서 볼 수 있는 바와 같이 규소 함량이 증가함에 따라 모든 경우의 표면 조도가 서서히 증가되는 결과를 확인하였다. 특히, $\text{SiO}_2+\text{Si}+\text{MgF}_2$ 계로 침구한 경우, 실드를 사용하지 않아 규소주입원과 강관이 직접 맞닿은 경우 규소함량 6.2%인 강관의 표면 조도는 3% 상태에서의 표면 조도 대비 12배로 증가한 반면, 실리카(SiO_2)를 포함하는 세라믹 직물을 실드로 사용하여 제조된 규소 함량 6.2%인 강관의 표면 조도는 3% 상태 대비 3배로 증가하여 비교적 양호한 표면 상태를 얻을 수 있었다. $\text{SiO}_2+\text{AlF}_3$ 계에서도 실리카(SiO_2)를 포함하는 세라믹 직물을 사용하여 규소함량 6%까지 침구시키면 표면 조도가 규소함량 3% 상태 대비 약 4배로 증가하여 상대적으로 강관의 표면상태가 양호함을 알 수 있었다.
- [0049] **실시예 2 : 실리카(SiO_2)를 포함하는 세라믹 직물에 의한 침구시 금속불화물의 효과**
- [0050] 실리카(SiO_2)를 포함하는 세라믹 직물에 의한 침구시 금속불화물의 효과를 확인하기 위해 다음과 같은 실험을 행하였다. 두께 0.15 mm, 길이 12 cm, 폭 10 cm인 3% 규소강관 시편의 양 면을 폭 12 cm, 길이 14 cm, 두께 0.8 mm 실리카(SiO_2)를 포함하는 세라믹 직물, 즉 실리카 직물((주)부일세이프텍)로 감싸고 수소 분위기 하에서 1200℃에서 시간별로 열처리한 후 노냉시켜 규소함량을 확인하였다. 실험결과, 도 3에서 볼 수 있듯이 규소주입원을 별도로 가하지 않고 단순히 실리카(SiO_2)를 포함하는 세라믹 직물만 사용하더라도 표면상태가 양호한 고규소강관을 제조할 수가 있음을 알 수 있었다. 규소함량은 무게변화를 Si의 추가만으로 가정하고 계산한 것으로써, 22시간 만에 규소함량은 6.5%에 도달하여 시간당 약 0.16%씩 규소함량이 증가함을 알 수 있었다.
- [0051] 또한, 상기 실험방법과 동일한 방법으로 실험을 하되, 시편 부근에 NaF 분말을 약 5 g 정도 배치한 후 침구하였다. 도 3은 시편 부근에 금속불화물로서 NaF 분말을 배치한 후 침구한 결과, NaF가 없는 경우에 비해 규소 함량이 더 증대되는 결과를 보여준다. 도 3에서 나타난 바와 같이 금속불화물이 없는 경우에 비해 규소 함량이 상대적으로 더 증대됨을 확인할 수 있었다.
- [0052] **참고예 1**
- [0053] 본 발명에서 실리카(SiO_2)를 포함하는 세라믹 직물뿐 아니라 가스를 통과시킬 수 있는 매체이면 실드로써 사용이 가능하다는 점과, 규소주입원과 함께 실드를 사용하였을 때 침구 속도가 저하된다는 점을 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 시행하였다.
- [0054] 미리 준비한 5 mm 간격의 홈이 나선형으로 파인 알루미늄 홀더에 폭 3 cm, 두께 0.15 mm이고 무게가 각각 30.5662 g, 29.6142 g인 긴 3% 규소강관을 끼워 코일 A와 B를 만들었다. 코일 A는 강관 사이에 2매의 실리카

(SiO₂)를 포함하는 세라믹 직물, 즉 실리카 직물((주)부일세이프텍)을 삽입하고 그 사이에 SiO₂ 분말 기준으로 중량비 2% MgF₂, 3.23% Si를 포함한 분말 혼합체 총 49.9 g을 골고루 채웠다. 코일 B는 실리카(SiO₂)를 포함하는 세라믹 직물을 삽입하지 않고 강판 사이에 SiO₂ 분말 기준으로 중량비 2% MgF₂, 0.83% Si를 포함한 분말 혼합체 총 122.4 g을 골고루 채웠다. 이 두 코일을 1150℃에서 6시간 동안 동시에 침구 시킨 후 무게를 확인한 결과, 코일 A는 32.2762 g, 코일 B는 30.938 g으로 증가하였다.

[0055] 상기 결과로부터 다음 사항들을 알 수 있었다. 순수한 Si의 활동도가 가장 크기 때문에 이들은 침구 과정에서 전량 강판으로 침투하였다고 볼 수 있고(코일 A의 경우 $49.9\text{g} \times 0.0323 = 1.6117\text{g}$, 코일 B의 경우 $122.4\text{g} \times 0.0083 = 1.0159\text{g}$), 코일의 무게 증가에서 이를 감안한 나머지 부분의 무게 증가는 SiO₂ 분말 혹은 실리카(SiO₂)를 포함하는 세라믹 직물로부터 침구된 것으로 볼 수 있으므로, 코일 A의 경우 0.1 g만이 SiO₂와 실리카(SiO₂)를 포함하는 세라믹 직물로부터 유입된 것이고, 코일 B의 경우 0.3 g 정도가 SiO₂ 분말로부터 유입된 것으로 파악되었다. 따라서, 분말 혼합체에서 생긴 규소, 불소, 수소로 구성된 가스종이 실리카(SiO₂)를 포함하는 세라믹 직물을 통과하여 강판까지 도달한 사실을 알 수 있으며, 또한 실리카(SiO₂)를 포함하는 세라믹 직물이 아니라 가스를 통과시킬 수 있는 이에 준하는 매체면 침구가 가능하다는 점을 알 수 있었다. 아울러, 실드 사용시 존재하지 아니하는 경우에 비해 다소 침구 속도를 떨어뜨리지만, 강판 표면 상태를 양호하게 유지한다는 점에서 매우 유용하다는 것을 알 수 있었다.

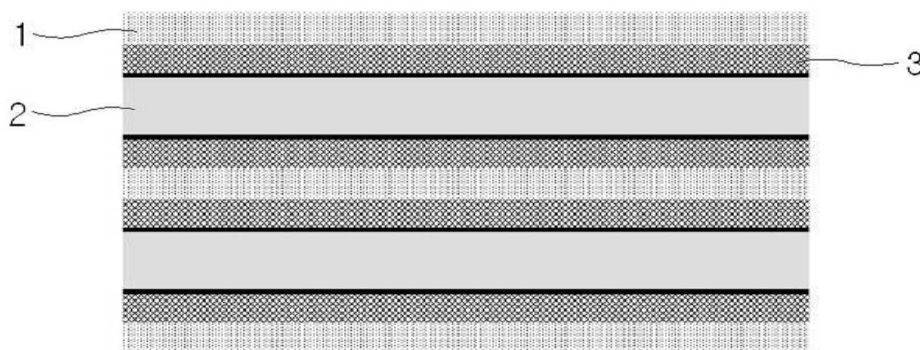
[0056] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

부호의 설명

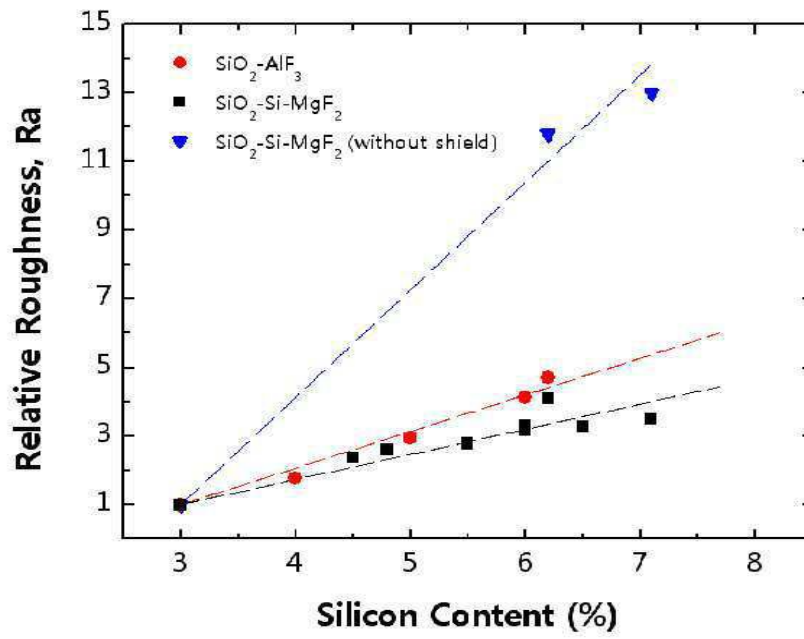
- [0057]
- 1: 규소주입원
 - 2: 강판
 - 3: 실드

도면

도면1



도면2



도면3

