



- (51) 국제특허분류:
C22C 38/02 (2006.01) C23C 2/28 (2006.01)
C23C 2/12 (2006.01) C21D 8/12 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/014033
- (22) 국제출원일: 2015년 12월 21일 (21.12.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0188876 2014년 12월 24일 (24.12.2014) KR
- (71) 출원인: 주식회사 포스코 (POSCO) [KR/KR]; 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261(괴동동), Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 송대현 (SONG, Dae Hyun); 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261(괴동동) 포스코, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

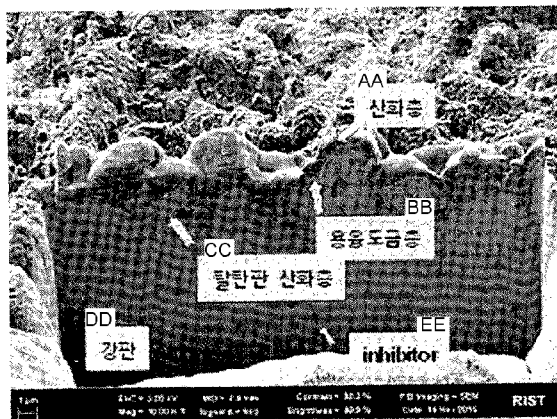
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: ORIENTED ELECTRICAL STEEL SHEET WITH EXCELLENT MAGNETIC PROPERTIES AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 자기적 성질이 우수한 방향성 전기강판 및 그 제조방법.

【도 1】



AA ... Oxidized layer
BB ... Hot-dip plated layer
CC ... Tantalum sheet oxidized layer

DD ... Steel sheet
EE ... Inhibitor

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing an oriented electrical steel sheet with excellent surface wettability and magnetic properties and, more specifically, to an oriented electrical steel sheet and a method for manufacturing the same, wherein aluminum or an aluminum-silicon alloy is hot-dip plated on a surface of a steel sheet formed of Si (2.0-6.5%), acid soluble Al (0.4-5%), Mn (0.20% or less (excluding 0%)), N (0.010% or less, excluding 0%), S (0.010% or less (excluding 0%)), P (0.005-0.05%), C (0.04-0.12%), the balance Fe, and other inevitable impurities, followed by thermal treating, so that aluminum in the hot-dip plated layer diffuses in the steel sheet or penetrates the steel sheet.

(57) 요약서: 본 발명은 표면 젖음성 및 자기적 성질이 우수한 방향성 전기강판의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 Si: 2.0 내지 6.5%, 산가용성 Al: 0.4 내지 5%, Mn: 0.20% 이하 (0% 제외), N: 0.010% 이하 (0% 제외), S: 0.010% 이하 (0% 제외), P: 0.005 내지 0.05%, C: 0.04 내지 0.12%, 그리고 잔부의 Fe 및 기타 불가피한 불순물로 이루어진 강판의 표면에 알루미늄 또는 알루미늄-규소 합금이 용융도금되고 열처리되어 상기 용융도금 층의

알루미늄이 상기 강판에 확산 또는 침투된 방향성 전기강판 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

【명세서】

【발명의 명칭】

자기적 성질이 우수한 방향성 전기강판 및 그 제조방법.

【기술분야】

5 본 발명은 자성이 우수한 방향성 전기강판 및 그 제조방법에 관한 것이다.
구체적으로 자성이 우수한 방향성 전기강판 및 동 슬라브를 냉간압연한 판에 대해
탈탄침질 소둔 동안 또는 이후 알루미늄 또는 알루미늄-규소 이원계 용융금속을 용
융도금한 후 강판내에 알루미늄을 확산시켜 강판의 알루미늄 함량 및 비저항을 증
가시켜 자성이 우수한 방향성 전기강판을 제조하는 방법 및 전술한 전기강판 동 슬
10 라브를 제조할 때 Sb, Sn 등의 편석원소를 소정의 함량으로 첨가함으로써 알루미늄
-규소 이원계 용융금속을 용융도금할 때 표면젖음성을 획기적으로 개선시킬 수 있
는 방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

전기강판이라 함은 모터나 각종 변압기 그리고 발전기와 같은 전자기기의 철
15 심재료로 사용되는 규소강판을 의미하는 것으로서, 크게 방향성 전기강판과 무방향
성 전기강판으로 나눌 수 있다. 그 중 변압기 등에 사용되는 방향성 전기강판은 결
정면의 방위가 {110}면이고, 압연방향의 결정방위는 <001>축에 평행하는 일명 고스
집합조직을 가지는 결정립들로 구성되는 강판을 의미한다. 이러한 강판은 압연방향
으로 자기 특성이 우수하다는 특징을 가진다.

20 강판의 방위가 고스 방위에 가깝도록 하여 자기 특성이 매우 우수한 강판을
제조하기 위해서는 모든 결정의 방위가 상기 고스 방위에 일치할 필요가 있다. 그
러나, 전기강판에 있어 결정의 방위는 결정마다 다르게 분포하기 때문에 이를 고스
방위에 가깝도록 일치시키기 위해서는 고스 조직에 가까운 결정만 존재하도록 하는
재결정 과정을 거치게 된다. 이러한 재결정을 먼저 일어나는 후술하는 1차 재결정
25 과 구별하기 위하여 2차 재결정이라 한다.

1차 재결정은 통상 냉간 압연 이후 실시되는 탈탄 소둔 직후 또는 탈탄 소둔과 함께 이루어지게 되는데, 상기 1차 재결정에 의해서 균일하고 적절한 입도의 결정립들이 형성되게 된다. 상기 1차 재결정된 강판은 이후 고스 방위를 갖추기에 적절한 온도에서 2차 재결정됨으로써 자성이 우수한 고스 방위를 갖춘 강판으로 제조될 수 있다. 그런데, 상기 1차 재결정된 강판 중 각각 다른 방위를 가진 결정립들의 크기가 다를 경우에는 비록 고스 방위를 갖추기에 적절한 온도에서 2차 재결정이 일어난다 하더라도, 소위 사이즈 어드밴티지(size advantage) 즉, 큰 결정립이 작은 결정립보다 안정한 효과에 의해 방위에 관계없이 큰 결정립이 우세하게 성장할 가능성이 높아지게 되며 그 결과 고스 방위에서 벗어난 결정립의 비율이 높아지게 되는 결과가 빚어진다.

따라서, 적절한 2차 재결정 온도까지는 재결정이 일어나지 않도록 결정립의 성장을 억제하는 수단이 필요하게 된다. 강판의 내부에서 이러한 역할을 하는 수단은 첨가된 성분의 편석이나 석출 등에 의해 구현될 수 있게 되는데, 이러한 역할을 하는 석출물들을 억제제(inhibitor)라 한다. 상기와 같은 억제제로 널리 이용되었던 것은 AlN 이나 MnS 또는 MnSe 등과 같은 석출물을 들 수 있다.

한편 전기강판의 자기적 특성을 보다 향상시키기 위한 일환으로, 석출물에 의한 결정립성장 억제력을 통한 기술과는 달리 석출물과 유사한 수준의 억제력 효과를 얻을 수 있는 합금원소를 첨가함으로써 2차 재결정 고온소둔 실시후 고스집합조직의 분율이 보다 증가시키는 기술, 1차 재결정 소둔과정에서 1차 재결정 집합조직 중 고스집합조직의 분율을 높여 2차 재결정 고온소둔 후 고스집합조직의 2차 재결정 미세조직 분율을 증가시키는 기술, 1차 재결정 미세조직의 조직불균일화에 기인되어 자기적 특성 향상에 전혀 도움이 되지 않는 집합조직이 성장하지 못하도록 1차 재결정된 결정립의 크기를 균일하게 분포하게 하는 기술 등이 있다.

상술한 방향성 전기강판의 자기적 특성을 향상시키기 위한 여러 가지 수단을 구현하기 위해 종래 제안된 방법으로는 강판에 합금성분을 첨가하는 방법을 들 수

있다.

일본 특개평 1-283324에서는 1회 강냉간 압연에 의한 결정성장억제력 약화를
보강하기 위하여 B, Ti를 첨가하는 것을 제안하였으나, B의 경우 매우 미소량 첨가
에 의해 제강 단계에서 제어가 매우 곤란하며, 또한 첨가한 후에 강중에서 조대한
5 BN를 형성하기 쉬우며, Ti도 고용온도가 1300 °C 이상인 TiN 혹은 TiC를 형성함에
따라서 2차 재결정후에도 존재하여 철손을 오히려 증가시키는 요인으로 작용하기도
한다.

일본공개특허 JP1994-086631에서는 자기적 특성 개선을 위해 결정립 성장 억
제제로서 Se와 B을 첨가하는 것을 제안하였으나, 첨가된 B의 효과는 소강내 N이 적
10 당량 포함되어 있어야만 효과가 있으며, N이 10ppm미만에서는 그 효과가 없다고 설
명한다.

이렇듯 종래의 기술들은 방향성 전기강판의 자기적 특성을 향상시키기 위해
규소 함량을 증가시킨 후 온간압연을 통해 냉간 압연의 한계를 극복하거나, 침규를
통해 비저항을 증가시켜 철손을 감소시키고 있고, 결정립 성장 억제력 향상을 위해
15 B, Ti, Se 등의 입계편석원소를 첨가하는 특징이 있다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

본 발명은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 슬라브를 제
조할 때 Sb, Sn 등의 편석원소를 소정의 함량으로 첨가함으로써 탈탄 소둔중 산화
20 층을 적절히 제어하여, 자기적 특성이 우수한 방향성 전기강판을 제공하는 것을 목
적으로 한다.

또한, 본 발명은 알루미늄 또는 알루미늄-규소 이원계 용융 금속을 용융도금
할 때 간헐적으로 발생하는 미도금 문제를 해결할 수 있는 방향성 전기강판의 제조
25 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【과제의 해결 수단】

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따르면,

중량%로 Si: 2.0 내지 6.5 %, 산가용성 Al: 0.4 내지 5%, Mn: 0.20 % 이하(0% 제외), N: 0.010 % 이하(0% 제외), S: 0.010 % 이하(0% 제외), P: 0.005 내지 0.05 %, C: 0.04 내지 0.12 %, 잔부의 Fe 및 기타 불가피한 불순물로 이루어진 강판, 상기 강판의 표면에 형성되고, 알루미늄 또는 알루미늄-규소 합금으로 이루어진 용융도금층 및 상기 용융도금층 상에 형성되고 알루미늄 산화물 또는 알루미늄-규소 합금의 산화물로 이루어진 산화층을 포함하는 방향성 전기강판을 제공한다.

상기 전기강판은 Sb, Sn 또는 두 원소를 합한 총 함량: 0.01 % 내지 0.15 % 를 더욱 포함할 수 있다.

알루미늄-규소 합금은 규소를 0 초과 내지 60 중량%로 포함할 수 있다. 더욱 구체적으로 알루미늄-규소 합금은 규소를 10 내지 30 중량%로 포함할 수 있다.

상기 용융도금층은 미도금율이 15% 이하일 수 있다.

본 발명의 다른 일 측면에 따르면,

중량%로 Si: 2.0 내지 6.5 %, 산가용성 Al: 0.04 % 이하(0% 제외), Mn: 0.20 % 이하(0% 제외), N: 0.010 % 이하(0% 제외), S: 0.010 % 이하(0% 제외), P: 0.005 내지 0.05 %, C: 0.04 내지 0.12 %, 잔부의 Fe 및 기타 불가피한 불순물로 이루어지는 강 슬라브를 준비하는 단계;

상기 강 슬라브를 1250℃ 이하의 온도로 재가열하는 단계;

상기 재가열된 슬라브를 열간 압연, 열연판 소둔 및 냉간 압연을 실시하여 강판을 제조하는 단계;

상기 냉간 압연된 강판에 대하여 탈탄 소둔 및 질화 처리를 동시 또는 순차적으로 실시하는 단계; 및

상기 탈탄 소둔 및 질화 처리된 강판에 대하여 최종 소둔하는 단계를 포함하

고,

상기 탈탄 소둔 및 질화 처리 단계 동안 또는 탈탄 소둔 및 질화 처리 단계 이후에, 알루미늄 또는 알루미늄-규소 이원계 용융 금속을 용융도금하는 단계 및 용융도금층의 표면을 산화시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방향성
5 전기강판의 제조방법을 제공한다.

상기 슬라브는 Sb, Sn 또는 두 원소를 합한 총 함량: 0.01 % 내지 0.15 % 를 더욱 포함할 수 있다.

상기 강판에 용융도금되는 알루미늄-규소 합금은 규소를 0 초과 내지 60 중량%로 포함할 수 있다. 더욱 구체적으로 상기 강판에 용융도금되는 알루미늄-규소
10 합금은 규소를 10 내지 30 중량%로 포함할 수 있다.

상기 알루미늄 또는 알루미늄-규소 이원계 용융 금속을 용융도금하는 단계는 600 내지 900℃의 온도에서 이루어질 수 있다.

상기 알루미늄 또는 알루미늄-규소 이원계 용융 금속을 용융도금하는 단계에서 용융도금층의 미도금율이 15% 이하가 되도록 용융도금할 수 있다.

15 【발명의 효과】

본 발명의 방향성 전기강판에 따르면, 알루미늄 또는 알루미늄-규소 이원계 용융 금속이 도금된 탈탄질화 소둔판에 통상의 고온소둔분리제로 하여 최종 2차 재결정 고온소둔을 실시하여 {110}<001>방위로의 집적도가 매우 높고 결정립 크기가 상당히 미세한 고스집합조직으로 구성된, 자성이 획기적으로 우수한 초저철손 고자
20 속밀도 방향성 전기강판을 제공할 수 있다.

또한, 본 발명의 방향성 전기강판의 제조방법에 따르면, 알루미늄 또는 알루미늄-규소 이원계 용융 금속을 용융도금한 후 강판 내에 알루미늄을 확산시켜 강판의 알루미늄 함량 및 비저항을 증가시키는 동시에, 알루미늄-규소 이원계 용융 금속을 용융도금할 때 강판 표면에서의 표면 젖음성을 획기적으로 개선할 수 있는 공
25 정을 특징으로 한다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예 1에서 제조한 전기 강판의 단면 사진이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바,
 5 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

본 발명에서 제시하는 방향성 전기강판은 필수적으로 알루미늄 또는 알루미
 10 늑-규소 이원계 용융금속을 용융도금한 후 강판내에 알루미늄을 확산시켜 강판의 알루미늄 함량 및 비저항을 증가시키는 공정을 포함함과 동시에 알루미늄-규소 이원계 용융금속을 용융도금할 때 강판 표면에서의 표면젖음성을 획기적으로 개선할 수 있는 공정을 특징으로 한다.

본 발명의 방향성 전기강판은 중량%로 Si: 2.0 내지 6.5 %, 산가용성 Al:
 15 0.4 내지 5%, Mn: 0.20 % 이하(0% 제외), N: 0.010 % 이하(0% 제외), S: 0.010 % 이하(0% 제외), P: 0.005 내지 0.05 %, C: 0.04 내지 0.12 %, 잔부의 Fe 및 기타 불가피한 불순물로 이루어진 강판, 상기 강판의 표면에 형성되고, 알루미늄 또는 알루미늄-규소 합금으로 이루어진 용융도금층 및 상기 용융도금층 상에 형성되고 알루미늄 산화물 또는 알루미늄-규소 합금의 산화물로 이루어진 산화층을 포함한다.

20 이하, 본 발명의 방향성 전기강판에 대하여 보다 자세하게 설명한다.

본 발명의 대상인 방향성 전기강판은 결정면의 방위가 {110}면이고, 압연방
 향의 결정방위는 <001>축에 평행하는 일명 고스 방위 또는 고스집합조직을 가지는 결정립들로 구성되는 강판을 의미한다

방향성 전기강판의 방위가 고스 방위에 가깝도록 하여 자기 특성이 매우 우
 25 수한 강판을 제조하기 위해서는 모든 결정의 방위가 상기 고스 방위에 일치할 필요

가 있다. 그러나, 슬라브를 압연하여 제조하는 전기강판은 그 제조과정상 필연적으로 다결정계 조직을 가질 수 밖에 없으며, 그 결과 결정의 방위는 결정마다 다르게 분포하기 때문에 이를 고스 방위에 가깝도록 일치시키기 위해서는 특별한 작업이 필요하다.

5 즉, 압연된 다결정계 조직의 강판에는 고스 방위에 가까운 결정도 일부 포함 되어 있기는 하지만, 대부분 고스 방위에서 크게 벗어난 방위를 가진 결정이 포함 되어 있기 때문에, 이들을 그대로 사용할 경우에는 철손과 같은 자기적 특성이 뛰어난 전기강판을 얻는 것이 곤란해진다. 그러므로, 통상적으로는 상기 다결정계 조직의 강판을 재결정화하여 고스 조직에 가까운 결정만 존재하도록 하는 재결정 과
10 정을 거치게 된다.

상기 재결정화시 우선적으로 성장하는 결정의 방위는 재결정 온도에 의해 결정되는 것이므로 재결정 온도를 잘 제어할 경우에는 고스 방위에 가까운 결정들이 우선적으로 성장할 수 있게 된다.

그 결과, 재결정화 전에는 고스 방위에 가까운 결정의 비율이 매우 작았지만,
15 재결정화가 이루어지고 난 후에는 고스 방위에 가까운 결정의 비율이 대부분을 차지하게 된다. 이러한 재결정을 먼저 일어나는 후술하는 1차 재결정과 구별하기 위하여 2차 재결정이라 한다.

이때, 상기 2차 재결정화 전에는 결정들이 균일한 크기로 분포하도록 하는 1차 재결정이 이루어지게 된다. 상기 1차 재결정은 통상 냉간 압연 이후 실시되는 탈탄 소둔 직후 또는 탈탄 소둔과 함께 이루어지게 되는데, 상기 1차 재결정에 의해서 균일하고 적절한 입도의 결정립들이 형성되게 된다. 물론 상기 결정립들의 방위는 골고루 분산되어 있어서 방향성 전기강판에서 최종적으로 취득하고자 하는 고스 방위의 비율은 매우 낮다.

상술하였듯이, 상기 1차 재결정된 강판은 이후 고스 방위를 갖추기에 적절한
25 온도에서 2차 재결정됨으로써 자성이 우수한 고스 방위를 갖춘 방향성 전기강판으

로 제조될 수 있다.

그런데, 상기 1차 재결정된 강판 중 각각 다른 방위를 가진 결정립들의 크기가 다를 경우에는 비록 고스 방위를 갖추기에 적절한 온도에서 2차 재결정이 일어난다 하더라도, 소위 사이즈 어드밴타지(size advantage), 즉, 큰 결정립이 작은 결정립보다 안정한 효과에 의해 방위에 관계없이 큰 결정립이 우세하게 성장할 가능성이 높아지게 되며 그 결과 고스 방위에서 벗어난 결정립의 비율이 높아지게 되는 결과가 빚어진다.

따라서, 결정립들은 1차 재결정시 균일하고도 적절한 크기로 분포되어 있어야 한다. 결정립의 크기가 너무 미세할 경우에는 미세한 결정립으로 인한 결정 계면적의 증가로 인하여 계면 에너지가 증가되게 되어 결정립이 불안정하게 될 우려가 될 있다. 이러한 경우에는 2차 재결정이 과다하게 낮은 온도에서 일어나 고스 방위를 갖추지 못한 결정립들이 다량 생성되는 바람직하지 못한 결과를 초래할 우려가 있다.

이에 따라, 적절한 2차 재결정 온도까지는 재결정이 일어나지 않도록 결정립의 성장을 억제하는 수단이 필요하게 된다. 강판의 내부에서 이러한 역할을 하는 수단은 첨가된 성분의 편석이나 석출 등에 의해 구현될 수 있게 되는데, 이러한 역할을 하는 석출물들을 억제제(inhibitor)라 한다.

상기 억제제는 적절한 2차 재결정 온도에 도달하기 전까지는 석출물이나 편석의 형태로 결정립계 부근에 존재함으로써 결정립이 더 이상 성장하는 것을 억제하고 있다가 적절한 온도(2차 재결정 온도)에 도달하면 용해되거나 분해되어 결정립의 자유로운 성장을 조장하는 역할을 수행한다.

이러한 역할을 하는 대표적인 억제제로 질화물계 억제제가 있다. 상기 질화물계 억제제는, 통상의 과정으로 냉연판을 제조한 후 탈탄 소둔과 동시에 또는 탈탄 소둔을 거친 이후 상기 냉연판을 질소 분위기에 둬으로써 질소가 강판 내부로 침투하기 용이한 조건을 형성시킴으로써 침투한 질소가 강판 중의 질화물 형성원소

와 반응하여 질화물을 형성하고 상기 질화물이 억제제의 역할을 하게 되는 것이다.
상기 질화물로는 AlN, (Al, Si)N 등과 같은 석출물을 들 수 있다.

본 발명에서는, 이처럼 억제제 역할을 수행하는 (Al, Si, Mn)N, AlN 등의 질화물을 다량 석출시키고 탈탄 질화 소둔 종료 직전 내지 이후 환원성 분위기에서 탈탄 질화 소둔판의 외부 산화층에 존재하는 산화층 중 일부 또는 전부를 환원시킨 후, 이렇게 처리된 탈탄 질화 소둔판을 알루미늄 또는 알루미늄-규소 이원계 용융 금속에서 용융도금시킨다. 이때 용융도금한 금속층의 강판 표면에 대한 젖음성을 획기적으로 개선하기 위해 슬라브의 제강 단계에서부터 Sb, Sn의 단일 원소 또는 Sb와 Sn 두 가지를 혼합하여 소정의 함량으로 첨가시킴으로써 탈탄 소둔 중 Sb, Sn 단독 또는 Sn 및 Sn이 동시에 표면으로 확산하여 표면 편석을 일으키게 되어 표면에 생성되는 SiO₂나 그 외 젖음성을 열위하게 만들 가능성이 있는 산화층의 형성을 억제시킴으로써 강판 표면에 대한 용융 금속의 젖음성을 개선시킬 수 있다. 즉, 용융도금한 금속층의 강판 표면에 대한 젖음성을 획기적으로 개선하기 위해 전술한 전기강판 동 슬라브의 제강단계에서부터 Sb, Sn을 단일 내지 두가지를 혼합하여 소정의 함량으로 첨가시킴으로써 탈탄소둔중 Sb 내지 Sn 단독 내지 Sn 및 Sn이 동시에 표면으로 확산하여 표면편석을 일으키게 되어 표면에 생성되는 SiO₂나 그 외 젖음성을 열위하게 만들 가능성이 있는 산화층의 형성을 억제시킴으로써 강판 표면에 대한 용융금속의 젖음성을 개선시킨다.

이후 알루미늄 또는 알루미늄-규소 이원계 용융 금속이 도금된 용융도금층을 산화시켜 용융도금층 상에 알루미늄 산화물 또는 알루미늄-규소 합금의 산화물로 이루어지는 산화층을 형성시킴으로써 고온 소둔판 소둔 분리제로 활용하고 최종 2차 재결정 고온소둔을 실시하여 {110}<001>방위로의 집적도가 매우 높고 결정립 크기가 상당히 미세한 고스집합조직으로 구성된 자성이 획기적으로 우수한 초저철손 고자속밀도 방향성 전기강판을 수득할 수 있다.

Sb와 Sn은 1차 재결정 집합조직에서 {110}<001> 방위를 가지는 결정립의 분

율을 증가시키는 효과가 있을 뿐만 아니라 황화물을 균일하게 석출하게 하는 효과가 있다. 또한, Sb와 Sn의 첨가량이 일정 수준 이상으로 될 경우에는 탈탄 소둔시의 산화 반응을 억제하는 효과를 얻을 수 있기 때문에 탈탄 소둔시 온도를 보다 상승시킬 수 있으며, 그 결과 방향성 전기강판의 1차 피막 형성을 용이하게 할 수 있다.

또한, 이들 원소는 결정립계에서 석출되어 결정립 성장을 억제할 수 있기 때문에 2차 재결정 입경을 작게 할 수 있다는 장점을 얻을 수 있다. 따라서, 2차 재결정립 미세화에 의한 자구 미세화의 효과도 얻을 수 있다.

본 발명에서는 방향성 전기강판의 성분 중 상기 Sn, Sb 단독 또는 Sn, Sb를 모두 포함하고 이들의 함량을 특정한 범위로 제어하여 미도금율 및 자기적 특성을 향상시켰다.

이하, 본 발명의 구성에 대하여 상세히 분류하여 설명한다.

본 발명의 방향성 전기강판의 성분 한정이유는 다음과 같다.

Si는 전기강판의 기본 조성으로 소재의 비저항을 증가시켜 철손(core loss)을 낮추는 역할을 한다. Si의 함량이 2.0 중량% 미만인 경우 비저항이 감소하게 되어 와전류손이 증가하여 철손특성이 열화되고, 고온 소둔시 페라이트와 오스테나이트 상변태가 발생하게 되어 2차 재결정이 불안정해질 뿐만 아니라 집합조직이 심하게 훼손된다. 한편 Si의 함량이 6.5 중량%를 초과하여 과잉 함유시에는 자왜 특성과 투자율이 현저히 열위하게 되어 자기적 특성이 심각하게 훼손된다. 그러므로 Si의 함량은 2.0 내지 6.5 중량%로 한정함이 바람직하다.

Al은 열간 압연과 열연판 소둔시에 미세하게 석출된 AlN이외에도 냉간 압연 이후의 소둔 공정에서 암모니아 가스에 의해서 도입된 질소 이온이 강중에 고용 상태로 존재하는 Al, Si, Mn과 결합하여 (Al, Si, Mn)N 및 AlN형태의 질화물을 형성함으로써 강력한 결정립 성장 억제제의 역할을 수행하게 되며, 함량이 너무 높게 되면 조대한 질화물을 형성함으로써 결정립 성장 억제력이 떨어지게 된다. 그러므로

슬라브 내의 Al의 함량을 0.04 중량% 이하로 한정하는 것이 바람직하다(단, 0 중량%는 제외). 한편, 용융도금층을 형성하고, 열처리를 하게 되면, 용융도금층 내의 Al이 강판 내로 확산 또는 침투 되어 강판 내의 Al의 함량이 증가하게 된다. 열처리에 의해 Al이 확산 또는 침투된 강판 내의 Al의 함량은 구체적으로 0.4 내지 5 중량%가 될 수 있다. 더욱 구체적으로 강판 내의 Al의 함량은 1 내지 3중량%가 될 수 있다. 더욱 구체적으로 강판 내의 Al의 함량은 2 내지 2.5중량%가 될 수 있다.

Mn은 Si과 동일하게 비저항을 증가시켜 와전류손을 감소시킴으로써 전체 철손을 감소시키는 효과도 있으며, Si과 함께 질화 처리에 의해서 도입되는 질소와 반응하여 (Al, Si, Mn)N의 석출물을 형성함으로써 1차 재결정립의 성장을 억제하여 2차 재결정을 일으키는데 중요한 원소이다. 그러나, 0.20 중량%를 초과하여 첨가시에는 강판 표면에 Fe_2SiO_4 이외에 (Fe, Mn) 및 Mn 산화물이 다량 형성되어 고온 소둔 중에 형성되는 베이스 코팅 형성을 방해하여 표면 품질을 저하시키게 되고, 고온 소둔 공정에서 페라이트와 오스테나이트간 상변태를 유발하기 때문에 집합조직이 심하게 훼손되어 자기적 특성이 크게 열화되게 된다. 그러므로 Mn의 함량은 0.20 중량% 이하로 한다(단, 0 중량%는 제외).

N은 Al 및 B과 반응하여 AlN 및 BN을 형성하는 중요한 원소로서 제강 단계에서 0.01 중량% 이하로 첨가하는 것이 바람직하다. 0.01 중량% 초과로 첨가하게 되면 열연 이후의 공정에서 질소 확산에 의한 Blister라는 표면결함을 초래하고, 슬라브 상태에서 질화물이 너무 많이 형성되기 때문에 압연이 어려워져 후속 공정이 복잡해지고 제조 단가가 상승하는 원인이 되기 때문에 0.01 중량% 이하로 억제한다(단, 0 중량%는 제외). 한편 (Al, Si, Mn)N, AlN, (B, Si, Mn)N, (Al, B)N, BN등의 질화물을 형성하기 위해 추가로 필요한 N은 냉간 압연 이후의 소둔 공정에서 암모니아 가스를 이용하여 강중에 질화 처리를 실시하여 보강한다.

C는 페라이트 및 오스테나이트간 상변태를 일으켜 결정립을 미세화시키고 연신율을 향상시키는데 기여하는 원소로서, 취성이 강해 압연성이 좋지 않은 전기강

판의 압연성 향상을 위해 필수적인 원소이나, 최종 제품에 잔존하게 될 경우 자기적 시효 효과로 인해 형성되는 탄화물을 제품판 내에 석출시켜 자기적 특성을 악화시키는 원소이기 때문에 적절한 함량으로 제어되어야 함이 바람직하다. 상술한 Si 함량의 범위에서 C가 0.04 중량% 미만으로 함유되게 되면 페라이트 및 오스테나이트간 상변태가 제대로 작용하지 않기 때문에 슬라브 및 열간 압연 미세조직의 불균일화를 야기하게 된다. 따라서 C의 최소 함량은 0.04 중량% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 한편 열연판 소둔 열처리후 강판 내 존재하는 잔류 탄소에 의해 냉간 압연 중 전위의 고착을 활성화시켜 전단변형대를 증가시켜 고스택의 생성 장소를 증가시켜 1차 재결정 미세조직의 고스 결정립 분율을 증가시키게 되므로 C가 많을수록 이로울 것 같으나, 상술한 Si 함량의 범위에서 0.12 중량%를 초과하여 함유하게 되면 별도의 공정이나 설비를 추가하지 않는다면 탈탄 소둔공정에서 충분한 탈탄을 얻을 수 없을 뿐만 아니라, 이로 인해 야기되는 상변태 현상으로 인해 2차 재결정 집합조직의 심하게 훼손되게 되고, 나아가 최종 제품을 전력기기에 적용시 자기시효에 의한 자기적 특성의 열화현상을 초래하게 된다. 따라서 C의 최대 함량은 0.12 중량% 이하로 하는 것이 바람직하다.

S는 0.01 중량%를 초과하여 함유되면 MnS의 석출물들이 슬라브 내에서 형성되어 결정립 성장을 억제하게 되며, 주조시 슬라브 중심부에 편석하여 이후 공정에서의 미세조직을 제어하기가 어렵다. 또한 본 발명에서는 MnS를 결정립성장 억제제로서 사용하지 않기 때문에 S가 불가피하게 들어가는 함량 이상으로 첨가하여 석출이 되는 것은 바람직하지 않다. 따라서 S의 함량은 0.010 중량% 이하로 하는 것이 바람직하다(단, 0 중량%는 제외).

P는 결정립계에 편석하여 결정립계의 이동을 방해하고 동시에 결정립 성장을 억제하는 보조적인 역할이 가능하며, 미세조직측면에서 {110}<001>집합조직을 개선하는 효과가 있다. P의 함량이 0.005 중량% 미만이면 첨가 효과가 없으며, 0.05 중량%를 초과하여 첨가하면 취성이 증가하여 압연성이 크게 나빠지므로 0.005 내지

0.05 중량%로 한정하는 것이 바람직하다.

Sb 및 Sn은 결정립계 편석 원소로서 결정립 성장억제 효과가 있으며, 철손을 개선시키는 효과도 있다. 한편 Sb는 용점이 낮아서 탈탄 소둔중 표면 쪽으로의 확산이 일어나서 표면 산화층 형성을 억제하는 효과가 있다. 그러나 Sb 내지 Sn의 과잉 첨가는 베이스코팅의 근간이 되는 1차 재결정 소둔중 형성된 표면 산화층이 오히려 너무 적게 형성되게 하는 현상을 초래할 수 있고, 탄소의 원활한 탈탄을 저해할 수 있을 뿐만 아니라, 결정립 성장 억제력이 과하게 되어 고스집합조직과는 상관이 없는 다른 집합조직까지 성장하게 되어 2차 재결정 집합조직을 훼손시켜 자기적 특성까지 저해하는 문제점이 있다.

본 발명자들은 연구결과를 통해 확인해본 결과, Sb, Sn 또는 두 원소를 합한 총 함량이 0.01 중량% 이상 첨가하였을 때 표면산화층을 적절히 제어할 수 있을 뿐만 아니라 결정립 성장 억제효과가 나타남을 확인하였고, 0.15 중량%를 초과하면 표면 산화층이 급격히 열위해져 안정적인 베이스코팅을 얻을 수 없을 뿐만 아니라, 탈탄거동의 열위 및 결정립 성장 억제효과가 너무 과하여 안정적인 2차재결정 미세조직을 얻을 수 없음 발견하였다. 따라서 Sb, Sn 또는 두 원소를 합한 총 함량이 0.01 중량% 이상 0.15 중량% 이하의 범위를 갖는 것이 바람직하다.

이러한 본 발명의 방향성 전기강판은, 상술한 바와 같은 원소를 동일하게 포함하는 강 슬라브, 즉, 중량%로, Si: 2.0 내지 6.5 %, 산가용성 Al: 0.04 % 이하(0% 제외), Mn: 0.20 % 이하(0% 제외), N: 0.010 % 이하(0% 제외), S: 0.010 % 이하(0% 제외), P: 0.005 내지 0.05 %, C: 0.04 내지 0.12 %, Sb, Sn 또는 두 원소를 합한 총 함량: 0.01 % 내지 0.15 %, 잔부의 Fe 및 기타 불가피한 불순물로 이루어지는 강 슬라브로부터 제조될 수 있다. 이 때 Al을 제외한 나머지 성분의 함량은 전술한 강판의 함량과 동일하며, 중복되는 설명은 생략한다.

상술한 성분 외에도 방향성 전기강판에 포함되는 다양한 성분들이 본 발명의

전기강판의 합금성분으로 포함될 수 있는 것은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 누구라도 이해할 수 있을 것이다. 통상 알려진 성분의 조합과 그 적용은 당연히 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 방향성 전기강판은 2차 재결정립, 즉,
5 고스 방위의 결정립의 평균 크기가 약 1 내지 약 3cm일 수 있다.

또한, 상기 방향성 전기강판을 이루는 결정립 중 고스 방위로부터 벗어난 정도가 약 3도 이내로 하는 것이 우수한 철손을 확보하기 위해 바람직하다.

이하 본 발명의 일 구현예에 따른 방향성 전기강판을 제조하는 공정에 대하여 설명한다.

10 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 중량%로 Si: 2.0 내지 6.5 %, 산가용성 Al: 0.04 % 이하(0% 제외), Mn: 0.20 % 이하(0% 제외), N: 0.010 % 이하(0% 제외), S: 0.010 % 이하(0% 제외), P: 0.005 내지 0.05 %, C: 0.04 내지 0.12 %, Sb, Sn 또는 두 원소를 합한 총 함량: 0.01 % 내지 0.15 %, 잔부의 Fe 및 기타 불가피한 불순물로 이루어지는 강 슬라브에 대해 열간 압연, 열연판 소둔 및 냉간 압연을 실
15 시하여 강판을 제조하는 단계;

상기 냉간 압연된 강판에 대하여 탈탄 소둔 및 질화 소둔을 동시 또는 순차적으로 실시하는 단계; 및

상기 탈탄 소둔 및 질화 소둔된 강판에 대하여 최종 소둔하는 단계를 포함하고,

20 상기 탈탄 소둔 단계 동안 또는 탈탄 소둔 단계 이후에, 알루미늄 또는 알루미늄-규소 이원계 용융 금속을 용융도금한 후 용융도금층의 표면을 산화시키는 것을 특징으로 방향성 전기강판의 제조방법을 제공한다.

이하, 상기 본 발명의 방향성 전기강판의 제조방법에 대하여 보다 상세히 설명한다. 이하에서 특별히 설명하지 않는 조건은 통상의 조건에 준하는 것으로 한다.

25 먼저, 본 발명의 방향성 전기강판의 상술한 바대로, 중량%로 Si: 2.0 내지

6.5 %, 산가용성 Al: 0.04 % 이하(0% 제외), Mn: 0.20 % 이하(0% 제외), N: 0.010 % 이하(0% 제외), S: 0.010 % 이하(0% 제외), P: 0.005 내지 0.05 %, C: 0.04 내지 0.12 %, Sb, Sn 또는 두 원소를 합한 총 함량: 0.01 % 내지 0.15 %, 잔부의 Fe 및 기타 불가피한 불순물로 이루어지는 강 슬라브를 준비한다.

- 5 상기 강 슬라브에 포함되는 원소 및 함량에 대한 보다 상세한 설명은 상기 방향성 전기강판에서 상술한 바와 같다.

 다음 준비된 슬라브를 재가열한다. 이때 슬라브의 재가열하는 공정은 고용되는 N 및 S가 불완전 용체화되는 소정의 온도 범위에서 하는 것이 바람직하다. 만약 N 및 S가 완전 용체화될 경우 후속하는 열연판 소둔 열처리후 질화물이나 황화물이
10 미세하게 다량 형성됨으로써 후속 공정인 1회 냉간 압연이 불가능하게 되어 추가적인 공정이 필요하게 되기 때문에, 제조원가가 상승하는 문제점이 발생할 수 있으며, 또한 1차 재결정립 크기가 상당히 미세하게 되기 때문에 적절한 2차 재결정을 발현할 수 없게 될 수도 있다.

 본 발명자들의 연구결과에 따르면 소강내 함유된 N의 총량을 제어하는 것보다
15 슬라브 재가열에 의해 재고용되는 N의 고용량을 제어하는 것이 더 중요하다. 즉, 재고용되는 N이 탈탄 질화 소둔 공정에서 형성되는 추가적인 AlN의 크기와 양을 좌우하게 되며, AlN의 크기가 동일할 경우 양이 너무 많으면 결정립 성장 억제력이 증가하여 고스집합조직으로 이루어져있는 적합한 2차 재결정 미세조직을 얻을 수가 없게 된다. 반대로 양이 너무 적으면 1차 재결정 미세조직의 결정립 성장 구동력이
20 증가하게 되어 상술한 현상과 유사하게, 적절한 2차 재결정 미세조직을 얻을 수가 없게 된다. 슬라브 재가열을 통해 소강내에 재고용되는 N의 함량은 20 내지 50ppm 이 바람직하다. 재고용되는 N의 함량은 소강내에 함유되어 있는 Al의 함량을 고려해야 하며, 이는 결정립 성장 억제제로 사용되는 질화물이 (Al, Si, Mn)N 및 AlN이기 때문이다. 순수 3% 규소 강판의 Al과 N과의 고용도와 관련하여 상관 관계식은
25 Iwayama가 제안하였으며, 다음과 같다.

$$\log[\%Al][\%V] = -10062 \frac{1}{T(K)} + 2.72$$

예를 들어 산가용성 알루미늄이 0.028 중량%, N이 0.0050 중량%임을 가정하였을 때 Iwayama식에 의한 이론고용온도는 1258℃로서 이와 같은 전기강판의 슬라브를 가열하기 위해서는 1300℃로 가열해야만 한다. 슬라브를 1280℃ 이상으로 가열하게 되면 강판에 저융점의 규소와 기지금속인 철의 화합물인 Fayalite가 생성되면서 강판의 표면이 녹아내려 열연 작업성이 매우 어려워지고 녹아내린 쇳물로 인한 가열로 보수가 증가하게 된다. 상술한 이유 즉 가열로 보수 및 냉간 압연과 1차 재결정 집합조직의 적절한 제어가 가능한 불완전 용체화를 하기 위해서는 1250℃ 이하의 온도로 슬라브를 재가열하는 것이 바람직하다.

다음 재가열된 슬라브를 열간압연하고 냉간 압연된 강판을 제조하는 공정에 대하여 설명한다. 즉, 재가열된 슬라브를 열간 압연한 후 열연판 소둔하고 이후 냉간 압연하는 과정을 실시하며, 산세 등의 통상의 전기강판의 열연 및 냉연과정에서 요구되는 부가적인 공정은 본 발명이 속하는 기술분야에서 널리 알려진 방법 중 하나를 적절히 선택하고, 필요한 경우 적절한 변형을 가하여 적용함으로써 실시 가능하다.

여기서 열간압연 이후 제조된 열연판을 소둔하는 공정에 대하여 이하에서 보다 상세히 설명한다.

열간 압연된 열연판내에는 응력에 의해서 압연방향으로 연신된 변형조직이 존재하게 되며 열연 중에 AlN이나 MnS등이 석출하게 된다. 그러므로, 냉간 압연전에 균일한 재결정 미세조직과 미세한 AlN의 석출물 분포를 갖기 위해서는 다시 한번 슬라브 가열온도 이하까지 열연판을 가열하여 변형된 조직을 재결정시키고 또한 충분한 오스테나이트상을 확보하여 AlN 및 MnS과 같은 결정립 성장 억제제의 고용을 촉진하는 것이 중요하다. 따라서 열연판 소둔 온도는 오스테나이트 분율을 최대로 가져가기 위해서 900 내지 1200℃까지 가열하고, 균열 열처리를 실시한 후 냉각

하는 방법을 취하는 것이 바람직하다. 상술한 열처리 패턴을 적용한 후 열연판 소
 둔 열처리 후 strip 내의 석출물 평균크기는 200 내지 3000Å의 범위를 가지며 존
 재하게 된다.

열연판 소둔 후에는 Reverse 압연기 혹은 Tandem 압연기를 이용하여 0.10mm
 5 이상 0.50mm이하의 두께로 냉간 압연을 실시하며, 중간에 변형된 조직의 풀림 열처
 리를 하지 않고 초기 열연 두께에서 바로 최종 제품의 두께까지 압연하는 1회 강냉
 간 압연이 가장 바람직하다.

1회 강냉간 압연으로 {110}<001>방위의 집적도가 낮은 방위들은 변형방위로
 회전하게 되고 {110}<001>방위로 가장 배열이 잘된 고스결정립들만 냉간 압연판에
 10 존재하게 된다. 따라서 2회 이상의 압연 방법에서는 집적도가 낮은 방위들도 냉간
 압연판에 존재하게 되어 최종 고온 소둔시 2차 재결정하게 되어 자속밀도와 철손이
 낮은 특성을 얻게 된다. 따라서, 냉간 압연은 1회 강냉간 압연으로 냉간 압연율이
 87%이상으로 압연하는 것이 가장 바람직하다.

이렇게 냉간 압연된 강판은 탈탄 소둔과 변형된 조직의 재결정 및 암모니아
 15 가스를 사용한 질화 처리를 수행하게 된다. 그리고 암모니아 가스를 사용하여 강판
 에 질소 이온을 도입하여 억제제인 (Al, Si, Mn)N, AlN 등을 석출하는데 있어서, 탈
 탄 소둔 및 재결정을 마치고 암모니아 가스를 사용하여 질화 처리하거나, 혹은 탈
 탄 소둔과 동시에 질화 처리를 같이할 수 있도록 암모니아 가스를 동시에 사용하는
 방법 어느 것이나 본 발명의 효과를 발휘하는데 문제가 없다.

탈탄 소둔과 재결정 및 질화 처리에 있어서 강판의 소둔 온도는 800 내지
 950℃의 범위 내에서 열처리하는 것이 바람직하다. 강판의 소둔 온도가 800℃ 미만
 으로 낮으면 탈탄하는데 시간이 많이 걸리게 되며, 950℃를 초과하여 가열하게 되
 면 재결정립들이 조대하게 성장하여 결정성장 구동력이 떨어져서 안정된 2차 재결
 정이 형성되지 않는다. 그리고 소둔 시간은 본 발명의 효과를 발휘하는데 크게 문
 25 제가 되지 않지만 생산성을 감안하여 통상 5분 이내에서 처리하는 것이 바람직하다.

한편, 본 발명의 제조방법에 따르면, 외부 산화층 존재 유무와 상관없이 알루미늄 또는 알루미늄-규소 이원계 용융 금속의 전기강판 내부로의 확산이 용이하여, 외부 산화층을 제거하는 단계를 수행하지 않아도 되는 장점이 있다.

그러나 필요에 따라, 탈탄 및 질화 소둔된 강판을 탈탄 및 질화 소둔 열처리
5 가 종료되기 직전 내지 이후에 소둔로의 분위기를 환원성 분위기로 제어하여 탈탄 질화 소둔된 강판의 표면에 형성된 외부 산화층에 존재하는 산화층 중 일부 내지 전부를 환원시켜 제거할 수도 있다. 이때 상기 외부 산화층 제거를 위한 환원성 분위기는 강판의 추가 산화를 막기 위해 수소 및 질소의 혼합 분위기 하에 100℃ 이상의 온도로 승온하여 생산성을 감안하여 5분 이내로 처리하는 것이 바람직하다.

10 다음에, 강판에 알루미늄 또는 알루미늄-규소 이원계 용융 금속을 용융도금시킨다. 알루미늄 또는 알루미늄-규소 용융 금속을 용융도금할 때 온도는 600℃ 이상 900℃ 이하로 하는 것이 바람직하다. 600℃ 미만에서 용융도금할 경우 용융도금 금속이 불균질하게 용융되어 있어 용융도금 품질을 열위하게 하고, 900℃ 초과로 할 경우 용융 금속과 탈탄 질화 처리된 강판의 표면 젖음성을 열위하게 하여 용융
15 도금 품질을 저해하게 된다.

상기 용융 금속으로 알루미늄-규소 이원계 금속을 사용할 경우, 상기 알루미늄-규소 이원계 금속에 있어 규소는 0 초과 내지 60 중량%, 바람직하게는 10 내지 30 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 알루미늄-규소 이원계 합금에서는 초정 규소상이 생성되는 것이 필연적이거나 60 중량%를 초과하여 규소가 함유되면 초정 규소
20 상이 과잉 형성되어 전기강판 내부로 용융도금층이 확산되는 것이 용이하지 못하기 때문이다.

여기서 강판에 알루미늄 또는 알루미늄-규소 이원계 용융 금속을 용융도금할 경우 강판상에 용융도금층이 미도금되는 비율은 15% 이하, 바람직하게는 5% 이하인 것이 바람직하다. 미도금되는 비율이 15%를 초과하면, 강판에서 국부적인 알루미늄
25 조성 차이가 발생하여, 용융도금층의 알루미늄이 강판 내부로 확산되는 효과가 저

하되게 된다.

이후 알루미늄 또는 알루미늄-규소 이원계 용융금속이 도금된 용융금속층의 표면을 산화시켜 알루미늄 산화물 또는 알루미늄-규소 합금의 산화물로 이루어진 산화층을 형성한다. 보다 구체적으로 산화층은 SiO_2 , Fe_2SiO_4 , $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{SiO}_4$, Al_2O_3 , 또는 $(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_2$ 등으로 이루어 질 수 있다.

마지막으로 통상적으로 장시간 동안 최종 소둔하여 방향성 전기강판에서 2차 재결정을 일으킴으로써 강판의 {110}면이 압연면에 평행하고, <001>방향이 압연방향에 평행한 {110}<001> 집합조직을 형성하고 용융도금된 알루미늄이 강판 내부로 확산 및 침투하여 강판의 알루미늄 함량을 증가시켜 비저항이 증가된 자기특성이 우수한 방향성 전기강판을 제조한다. 최종 소둔의 목적은 크게 보면 2차 재결정에 의한 {110}<001> 집합조직 형성, 외부 산화층의 산화 반응에 의한 유리질 피막형성으로 절연성 부여, 용융도금층에서 강판 내부로의 알루미늄 확산 및 침투, 자기 특성을 해치는 불순물의 제거이다. 최종 소둔의 방법으로는 2차 재결정이 일어나기 전의 승온 구간에서는 질소와 수소의 혼합 가스로 유지하여 입자성장 억제제인 질화물을 보호함으로써 2차 재결정이 잘 발달할 수 있도록 하고, 2차 재결정이 완료된 후에는 100% 수소 분위기에서 장시간 유지하여 불순물을 제거한다.

이상과 같은 제조공정에 의하여 제조된 방향성 전기강판에서 알루미늄 또는 알루미늄-규소 이원계 용융 금속에 의한 용융도금에 의해 전기강판 내부로 알루미늄이 확산되어 최종 제품에 알루미늄이 일정량 포함되게 되며, 최종 제품의 알루미늄 함유량은 0.4 내지 5 중량% 가 될 수 있다.

발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<실시예>

실시예 1

Si : 3.2 wt%, C : 0.055wt%, Mn : 0.099 wt%, S : 0.0045 wt%, N : 0.0043 wt%, Sol-Al : 0.028 wt%, P : 0.028 wt%, 나머지 성분은 잔부의 Fe와 기타 불가피하게 함유되는 불순물을 함유하는 방향성 전기강판을 진공 용해 전에, Sb와 Sn을
 5 합한 총 함량으로 0.04 중량%를 첨가하여 진공 용해한 후 잉곳을 만들고, 이어서 1150℃의 온도로 가열한 다음, 두께 2.5mm로 열간 압연하였다. 제조된 열연판은 1070℃의 온도로 가열한 후 920℃에서 160초간 유지하고 물에 급냉하였다.

열연후 소둔한 판재는 산세한 후 0.27mm 두께로 1회 강 냉간압연하고, 냉간 압연된 판은 860℃의 온도로 습한 수소와 질소 및 암모니아 혼합 가스 분위기 속에
 10 서 200초간 유지하여 질소함량이 180ppm이 되도록 동시 탈탄 질화 소둔열처리하였다.

이 강판에 표 1과 같이 알루미늄 용융 금속을 용융도금시킨 후 최종 소둔하였다. 최종 소둔은 1200℃까지는 25%질소+75%수소의 혼합 분위기로 하였고, 1200℃ 도달 후에는 100% 수소 분위기에서 10시간 이상 유지 후 노냉하였다. 최종 소둔 후
 15 강판내의 Al 양을 분석하여 하기 표 1에 나타내었다.

또한 실시예 1에서 제조한 전기 강판의 단면 사진을 도 1에 나타내었다.

도 1에서 나타나듯이, 강판 - 용융도금층 - 산화층이 순차적으로 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

20 실시예 2 내지 9

용융도금하는 금속을 알루미늄-규소 이원계로 하거나, Sb와 Sn을 합한 총 함량을 다르게 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 방향성 전기 강판을 제조하였다.

25 비교예 1 내지 5

용융 금속 또는 Sb와 Sn을 합한 총 함량을 다르게 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 방향성 전기 강판을 제조하였다.

상기 실시예들 및 비교예들의 각각의 세부적인 공정 조건에 대하여 미도금율 및 자기적 특성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

【표 1】

구분	용융도금 합금	Sb+Sn함량 (wt%)	최종 소둔 후 Al 함량(wt%)	철손 (W17/50, W/kg)	자속밀도 (B10, Tesla)	미도금율
실시예1	알루미늄	0.04	2.3	0.849	1.886	2%
실시예2	알루미늄- 25중량% 규소	0.04	2.2	0.837	1.881	0%
실시예3	알루미늄-25중 량% 규소	0.04	2.2	0.828	1.880	0%
실시예4	알루미늄	0.06	2.3	0.832	1.880	0%
실시예5	알루미늄-25중 량% 규소	0.06	2.2	0.839	1.887	1%
실시예6	알루미늄	0.09	2.2	0.837	1.889	1%
실시예7	알루미늄-25중 량% 규소	0.09	2.4	0.822	1.884	0%
실시예8	알루미늄-25중 량% 규소	0.12	2.1	0.85	1.883	1%
실시예9	알루미늄-25중	0.14	2.1	0.853	1.887	0%

	량% 규소					
비교예1	알루미늄	0	2.1	0.844	1.881	22%
비교예2	알루미늄-25중 량% 규소	0	2.1	0.846	1.886	25%
비교예3	알루미늄	0	2.4	0.829	1.889	18%
비교예4	알루미늄-25중 량% 규소	0	2.4	0.836	1.884	19%
비교예5	알루미늄-25중 량% 규소	0.17	0.1	1.296	1.867	0%

※ 미도금을 측정방법 : 10cm*10cm 면적에서 용융도금층이 탈락된 부위의 면적 백분율(%)

표 1에 나타낸 바와 같이, Sb와 Sn을 소정의 함량으로 첨가하고 알루미늄 내지
5 알루미늄-규소 합금을 용융도금한 실시예가 비교예에 비하여 미도금율이 현저히 개선되었다. 한편 Sb와 Sn의 총 함량이 0.15 중량%를 초과하는 비교예 5에서는 미도금율이 우수하나 자기적 특성이 열위함을 알 수 있다.

이상 실시예를 참조하여 본 발명을 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지
10 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

중량%로 Si: 2.0 내지 6.5 %, 산가용성 Al: 0.04 내지 5%, Mn: 0.20 % 이하
(0% 제외), N: 0.010 % 이하(0% 제외), S: 0.010 % 이하(0% 제외), P: 0.005 내지
5 0.05 %, C: 0.04 내지 0.12 %, 잔부의 Fe 및 기타 불가피한 불순물로 이루어진 강
판;

상기 알루미늄 확산층 상에 형성되고, 알루미늄 또는 알루미늄-규소 합금으
로 이루어진 용융도금층 및
상기 용융도금층 상에 형성되고 알루미늄 산화물 또는 알루미늄-규소 합금의 산화
10 물로 이루어진 산화층을 포함하는 방향성 전기강판.

【청구항 2】

제1항에 있어서,
상기 강판은 Sb, Sn 또는 두 원소를 합한 총 함량: 0.01 % 내지 0.15 % 를 더욱 포
함하는 방향성 전기강판.

15 【청구항 3】

제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 알루미늄-규소 합금은 규소를 0 초과 내지 60 중량%로 포함하는 방향성 전기
강판.

【청구항 4】

20 제3항에 있어서,
상기 알루미늄-규소 합금은 규소를 10 내지 30 중량%로 포함하는 방향성 전기강판.

【청구항 5】

제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 용융도금층은 미도금율이 15% 이하인 방향성 전기강판.

25 【청구항 6】

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 알루미늄 확산층의 알루미늄 함유량은 0 중량%를 초과하는 방향성 전기강판.

【청구항 7】

중량%로 Si: 2.0 내지 6.5 %, 산가용성 Al: 0.04 % 이하(0% 제외), Mn:
5 0.20 % 이하(0% 제외), N: 0.010 % 이하(0% 제외), S: 0.010 % 이하(0% 제외), P:
0.005 내지 0.05 %, C: 0.04 내지 0.12 %, 잔부의 Fe 및 기타 불가피한 불순물로
이루어지는 강 슬라브를 준비하는 단계;

상기 강 슬라브를 1250℃ 이하의 온도로 재가열하는 단계;

상기 재가열된 슬라브를 열간 압연, 열연판 소둔 및 냉간 압연을 실시하여 강판을
10 제조하는 단계;

상기 냉간 압연된 강판에 대하여 탈탄 소둔 및 질화 처리를 동시 또는 순차적으로
실시하는 단계; 및

상기 탈탄 소둔 및 질화 처리된 강판에 대하여 최종 소둔하는 단계를 포함하고,

상기 탈탄 소둔 및 질화 처리 단계 동안 또는 탈탄 소둔 및 질화 처리 단계 이후에,
15 알루미늄 또는 알루미늄-규소 이원계 용융 금속을 용융도금하는 단계 및 용융도금
층의 표면을 산화시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방향성 전기강판
의 제조방법.

【청구항 8】

제7항에 있어서,

20 상기 슬라브는 Sb, Sn 또는 두 원소를 합한 총 함량: 0.01 % 내지 0.15 % 를 더욱
포함하는 방향성 전기강판의 제조방법.

【청구항 9】

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 강판에 용융도금되는 알루미늄-규소 합금은 규소를 0 초과 내지 60 중량%로
25 포함하는 방향성 전기강판의 제조방법.

【청구항 10】

제9항에 있어서,

상기 강판에 용융도금되는 알루미늄-규소 합금은 규소를 10 내지 30 중량%로 포함하는 방향성 전기강판의 제조방법.

5 **【청구항 11】**

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 알루미늄 또는 알루미늄-규소 이원계 용융 금속을 용융도금하는 단계는 600 내지 900℃의 온도에서 이루어지는 것을 특징으로 하는, 방향성 전기강판의 제조방법.

10 **【청구항 12】**

제7항에 있어서,

상기 알루미늄 또는 알루미늄-규소 이원계 용융 금속을 용융도금하는 단계에서 용융도금층의 미도금율이 15% 이하가 되도록 용융도금하는 것을 특징으로 하는, 방향성 전기강판의 제조방법.

15 **【청구항 13】**

제7항에 있어서,

상기 알루미늄 또는 알루미늄-규소 이원계 용융 금속을 용융도금하는 단계 이전에, 탈탄 질화 소둔된 강판의 표면에 형성된 외부 산화층을 일부 내지 전부 환원시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 방향성 전기강판의 제조방법.

20 **【청구항 14】**

제7항에 있어서,

상기 열연판 소둔은 900 내지 1200℃까지 가열하고, 균열 열처리를 실시한 후 냉각하는 것을 특징으로 하는, 방향성 전기강판의 제조방법.

【청구항 15】

25 제7항에 있어서,

상기 냉간 압연은 1회 강냉간 압연으로 냉간 압연율이 87%이상으로 압연하는 것을 특징으로 하는, 방향성 전기강판의 제조방법.

【청구항 16】

제7항에 있어서,

- 5 상기 탈탄 소둔 및 질화 처리를 실시하는 단계는, 800 내지 950℃의 온도에서 이루어지는 것을 특징으로 하는, 방향성 전기강판의 제조방법.

【청구항 17】

제8항에 있어서,

- 상기 최종 소둔 전에 산화마그네슘계 또는 산화알루미늄계의 소둔 분리제를 도포하
10 는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 방향성 전기강판의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/014033**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C22C 38/02(2006.01)i, C23C 2/12(2006.01)i, C23C 2/28(2006.01)i, C21D 8/12(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C 38/02; C21D 9/46; C23C 22/00; H01F 1/147; C21D 8/12; C22C 38/00; H01F 1/16; C23C 2/12; C23C 22/74; C23C 2/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: grain-oriented electrical steel, hot dipping, aluminum diffusion layer, segregation element, wettability, Sn and Sb

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2014-0127648 A (POSCO) 04 November 2014 See paragraphs [0051]-[0076]; and claims 1, 2, 5, 6.	1-17
Y	JP 07-258863 A (SUMITOMO METAL IND. LTD.) 09 October 1995 See paragraphs [0001], [0002], [0022]-[0029]; and claim 1.	1-17
A	JP 61-139677 A (NIPPON STEEL CORP.) 26 June 1986 See column 5, line 5-column 9, line 4; and claim 1.	1-17
A	EP 0913488 A2 (KAWASAKI STEEL CORPORATION) 06 May 1999 See paragraphs [0043]-[0054]; and claims 1-4, 7.	1-17
A	KR 10-2010-0084643 A (SHIN-NIPPON SEITETSU K.K.) 27 July 2010 See abstract; paragraphs [0082]-[0090], [0097]-[0100]; and claims 9-12.	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 FEBRUARY 2016 (24.02.2016)

Date of mailing of the international search report

24 FEBRUARY 2016 (24.02.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/014033

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0127648 A	04/11/2014	KR 10-1506677 B1	27/03/2015
JP 07-258863 A	09/10/1995	JP 2827890 B2	25/11/1998
JP 61-139677 A	26/06/1986	NONE	
EP 0913488 A2	06/05/1999	CA 2249749 A1	28/04/1999
		EP 0913488 A3	29/01/2003
		JP 11-131251 A	18/05/1999
		JP 3552501 B2	11/08/2004
		KR 10-0447048 B1	16/11/2004
		US 6136456 A	24/10/2000
KR 10-2010-0084643 A	27/07/2010	CN 101821418 A	01/09/2010
		CN 101821418 B	18/04/2012
		JP 4585609 B2	24/11/2010
		KR 10-1259233 B1	07/05/2013
		TW 200932927 A	01/08/2009
		TW 1406957 B	01/09/2013
		WO 2009-072394 A1	11/06/2009

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C22C 38/02(2006.01)i, C23C 2/12(2006.01)i, C23C 2/28(2006.01)i, C21D 8/12(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C22C 38/02; C21D 9/46; C23C 22/00; H01F 1/147; C21D 8/12; C22C 38/00; H01F 1/16; C23C 2/12; C23C 22/74; C23C 2/28

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 방향성 전기장판, 용융도금, 알루미늄 확산층, 편석원소, 젖음성, Sn 및 Sb

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2014-0127648 A (주식회사 포스코) 2014.11.04 단락 [0051]-[0076]; 및 청구항 1, 2, 5, 6 참조.	1-17
Y	JP 07-258863 A (SUMITOMO METAL IND. LTD.) 1995.10.09 단락 [0001], [0002], [0022]-[0029]; 및 청구항 1 참조.	1-17
A	JP 61-139677 A (NIPPON STEEL CORP.) 1986.06.26 컬럼 5, 라인 5 - 컬럼 9, 라인 4; 및 청구항 1 참조.	1-17
A	EP 0913488 A2 (KAWASAKI STEEL CORPORATION) 1999.05.06 단락 [0043]-[0054]; 및 청구항 1-4, 7 참조.	1-17
A	KR 10-2010-0084643 A (신닛뽀세이테쯔 카부시카카이샤) 2010.07.27 요약; 단락 [0082]-[0090], [0097]-[0100]; 및 청구항 9-12 참조.	1-17

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 02월 24일 (24.02.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 02월 24일 (24.02.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

조한술

전화번호 +82-42-481-5580



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0127648 A	2014/11/04	KR 10-1506677 B1	2015/03/27
JP 07-258863 A	1995/10/09	JP 2827890 B2	1998/11/25
JP 61-139677 A	1986/06/26	없음	
EP 0913488 A2	1999/05/06	CA 2249749 A1	1999/04/28
		EP 0913488 A3	2003/01/29
		JP 11-131251 A	1999/05/18
		JP 3552501 B2	2004/08/11
		KR 10-0447048 B1	2004/11/16
		US 6136456 A	2000/10/24
KR 10-2010-0084643 A	2010/07/27	CN 101821418 A	2010/09/01
		CN 101821418 B	2012/04/18
		JP 4585609 B2	2010/11/24
		KR 10-1259233 B1	2013/05/07
		TW 200932927 A	2009/08/01
		TW 1406957 B	2013/09/01
		WO 2009-072394 A1	2009/06/11