



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0141252
(43) 공개일자 2017년12월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 38/00 (2006.01) *C21D 8/12* (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01) *C22C 38/02* (2006.01)
C22C 38/04 (2006.01) *C22C 38/34* (2006.01)
C22C 38/60 (2006.01) *H01F 1/16* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C22C 38/004 (2013.01)
C21D 8/1222 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7034807
- (22) 출원일자(국제) 2016년06월09일
 심사청구일자 2017년12월01일
- (85) 번역문제출일자 2017년12월01일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2016/002796
- (87) 국제공개번호 WO 2016/199423
 국제공개일자 2016년12월15일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2015-116894 2015년06월09일 일본(JP)

- (71) 출원인
제이에프이 스틸 가부시키키가이샤
 일본 도쿄도 지요다꾸 우치사이와이쵸 2쵸메 2방 3고
- (72) 발명자
신가키 유키히로
 일본국 도쿄토 지요다쿠 우치사이와이쵸 2쵸메 2반 3고 제이에프이 스틸 가부시키키가이샤 치테키자 이산부 나이
하야카와 야스유키
 일본국 도쿄토 지요다쿠 우치사이와이쵸 2쵸메 2반 3고 제이에프이 스틸 가부시키키가이샤 치테키자 이산부 나이
다케나카 마사노리
 일본국 도쿄토 지요다쿠 우치사이와이쵸 2쵸메 2반 3고 제이에프이 스틸 가부시키키가이샤 치테키자 이산부 나이
- (74) 대리인
이철

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 방향성 전자 강판 및 그의 제조 방법

(57) 요약

질량% 또는 질량ppm으로, C: 0.005% 이하, Si: 2.0~5.0%, Mn: 0.01~0.5%, sol.Al: 10ppm 이하, N: 15ppm 이하, 그리고, S 및 Se를 각각 10ppm 이하로 함유함과 함께, Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B 중으로부터 선택한 3종 이상을 함유하고, 또한 이들 원소의 함유량이,

$$0.16 \leq [\%Sn] + [\%Sb] + [\%Cr] + 2 \times [\%P] + [\%Mo] + [\%B] \leq 0.50 \quad \dots (1)$$

의 관계를 만족하고, 잔부가 Fe 및 불가피적 불순물의 조성으로 하고, 벤드 시험에 있어서의 반복 굽힘 횟수를 10회 이상으로 한다.

(52) CPC특허분류

C21D 8/1233 (2013.01)

C21D 8/1272 (2013.01)

C21D 8/1283 (2013.01)

C21D 9/46 (2013.01)

C22C 38/02 (2013.01)

C22C 38/04 (2013.01)

C22C 38/34 (2013.01)

C22C 38/60 (2013.01)

H01F 1/16 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

강 성분이, 질량% 또는 질량ppm으로, C: 0.005% 이하, Si: 2.0~5.0%, Mn: 0.01~0.5%, sol.Al: 10ppm 이하, N: 15ppm 이하, 그리고, S 및 Se를 각각 10ppm 이하로 함유함과 함께, Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B 중으로부터 선택한 3종 이상을 함유하고, 또한 이들 원소의 함유량이 하기식 (1)의 관계를 만족하고, 잔부가 Fe 및 불가피적 불순물의 조성으로 이루어지고,

밴드 시험에 있어서의 반복 굽힘 횟수가 10회 이상인, 방향성 전자 강판.

기

$$0.16 \leq [\%Sn] + [\%Sb] + [\%Cr] + 2 \times [\%P] + [\%Mo] + [\%B] \leq 0.50 \quad \dots (1)$$

여기에서, [%Sn], [%Sb], [%Cr], [%P], [%Mo], [%B]는, 각각 Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B의 강 중 함유량(질량%)이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

결정립계의 전체 입계 길이에 대한, 당해 결정립계에 있어서 질화 규소가 석출되어 있는 입계 길이의 합계의 비율이 1.0% 이하인, 방향성 전자 강판.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 강 성분이, 추가로 질량%로, Ni: 0.005~1.50%, Cu: 0.01~0.50%, Nb: 0.0005~0.0100%, Ti: 0.0005~0.0100% 및 Bi: 0.0005~0.0100% 중으로부터 선택한 1종 또는 2종 이상을 함유하는, 방향성 전자 강판.

청구항 4

질량% 또는 질량ppm으로, C: 0.10% 이하, Si: 2.0~5.0% 및 Mn: 0.01~0.5%를 함유함과 함께, S, Se 및 O를 각각 50ppm 미만, sol.Al을 100ppm 미만, N을 80ppm 이하로 억제하고, 추가로 Sn: 0.01~0.50%, Sb: 0.005~0.50%, Cr: 0.01~1.50%, P: 0.0050~0.50%, Mo: 0.01~0.50% 및 B: 0.0001~0.0100% 중으로부터 선택한 3종 이상을 함유하고, 또한 이들 원소의 함유량이 하기식 (2)의 관계를 만족하고, 잔부는 Fe 및 불가피적 불순물의 조성이 되는 강 슬래브를, 가열하는 일 없이 혹은 가열 후, 열간 압연을 실시하여 열연판으로 한 후, 당해 열연판에 1회 또는 중간 어닐링을 사이에 두는 2회 이상의 냉간 압연을 실시하여 냉연판으로 하고, 이어서, 당해 냉연판에, 1차 재결정 어닐링을 실시하고, 어닐링 분리체를 도포한 후, 순화 어닐링을 겸하는 2차 재결정 어닐링을 실시하는 것으로 하고,

당해 어닐링 분리체가 MgO를 주제로 하는 어닐링 분리체이고,

당해 2차 재결정 어닐링에 있어서, 적어도 800~900℃의 온도역의 평균 승온 속도를 5℃/시간 이하로 하고, 또한 1000℃ 이상 1100℃ 미만의 온도역에 있어서의 분위기의 가스 조성을, H₂: 10체적% 이상으로 하는, 방향성 전자 강판의 제조 방법.

기

$$0.16 \leq [\%Sn] + [\%Sb] + [\%Cr] + 2 \times [\%P] + [\%Mo] + [\%B] \quad \dots (2)$$

여기에서, [%Sn], [%Sb], [%Cr], [%P], [%Mo], [%B]는, 각각 Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B의 강 중 함유량(질량%)이다.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 강 슬래브가, 추가로 질량%로, Ni: 0.005~1.50%, Cu: 0.01~0.50%, Nb: 0.0005~0.0100%, Ti: 0.0005~0.0100% 및 Bi: 0.0005~0.0100% 중으로부터 선택한 1종 또는 2종 이상을 함유하는, 방향성 전자 강판의 제조 방법.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서,

상기 1차 재결정 어닐링에 있어서, 적어도 500~700℃의 온도역의 평균 승온 속도를 50℃/s 이상으로 하는, 방향성 전자 강판의 제조 방법.

청구항 7

제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 1차 재결정 어닐링 중, 또는, 상기 1차 재결정 어닐링 후에 또한 상기 어닐링 분리제를 도포하기 전에 질화 처리를 행함과 함께,

상기 강 슬래브가 Cr, Mo 및/또는 B를 함유하는 경우, 이들 원소를 각각, 질량%로, Cr: 0.01~0.10%, Mo: 0.01~0.05%, B: 0.0001~0.001%로 하는, 방향성 전자 강판의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 방향성 전자 강판 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 방향성 전자 강판은, 변압기나 발전기의 철심 재료(iron core material)로서 이용되는 연자성 재료로서, 철의 자화 용이축(easy magnetization axis)인 <001>방위가 강판의 압연 방향으로 고도로 정돈된 결정 조직을 갖는 것이다. 이러한 집합 조직은, 방향성 전자 강판의 제조 공정 중, 2차 재결정 어닐링시에 소위 고스(Goss) 방위라고 칭해지는 (110)[001]방위의 결정립을 우선적으로 거대 성장시키는, 2차 재결정을 통하여 형성된다.

[0003] 종래, 이러한 방향성 전자 강판은, 4.5mass% 이하 정도의 Si와, MnS, MnSe, AlN 등의 인히비터 성분(inhibitor components)을 함유하는 슬래브를, 1300℃ 이상으로 가열하여 인히비터 성분을 일단 고용시킨 후, 열간 압연하여 열연판으로 하고, 이 열연판에, 필요에 따라서 열연판 어닐링을 실시하여, 1회 또는 중간 어닐링을 사이에 두는 2회 이상의 냉간 압연에 의해 최종 판두께가 되는 냉연판으로 하고, 이어서 당해 냉연판에, 습윤 수소 분위기 중에서 1차 재결정 어닐링을 실시하여 1차 재결정 및 탈탄을 행한 후, 마그네시아(MgO)를 주제(main agent)로 하는 어닐링 분리제를 도포하고 나서, 2차 재결정 및 인히비터 성분의 순화를 위해, 1200℃에서 5시간 정도의 최종 마무리 어닐링을 행함으로써 제조되어 왔다(예를 들면, 특허문헌 1, 특허문헌 2, 특허문헌 3).

[0004] 전술한 바와 같이, 종래의 방향성 전자 강판의 제조시에 있어서는, MnS, MnSe, AlN 등의 석출물(인히비터 성분)을 슬래브(slab) 단계에서 함유시키고, 1300℃ 이상의 고온에서의 슬래브 가열에 의해 이들 인히비터 성분을 일단 고용시키고, 후공정에서 이들 인히비터 성분을 미세 석출시킴으로써 2차 재결정을 발현시킨다는 공정이 채용되어 왔다.

[0005] 이러한 종래의 방향성 전자 강판의 제조 방법에서는, 전술한 바와 같이 1300℃를 초과하는 고온에서의 슬래브 가열이 필요하기 때문에, 그 제조 비용은 매우 높은 것이 된다. 이 때문에, 이러한 방향성 전자 강판의 제조 방법에서는, 최근의 제조 비용 저감의 요구에 부응하지 못한다는 데에 문제를 남기고 있었다.

[0006] 이러한 문제를 해결하기 위해, 예를 들면, 특허문헌 4에서는, 산 가용성 Al(sol.Al)을 0.010~0.060% 함유시키고, 슬래브 가열을 저온으로 억제하고 탈탄 어닐링 공정에서 적절한 질화 분위기하에서 질화를 행함으로써, 2차 재결정시에 (Al, Si)N을 석출시키고, 이 (Al, Si)N을 인히비터로서 이용하는 방법이 제안되고 있다.

[0007] 여기에서, (Al, Si)N은, 강 중에 미세 분산하여 유효한 인히비터로서 기능하고, 이 제조 방법에 있어서 질화 처리 후에 얻어지는 강판에서는, 질화 규소를 주체로 한 석출물(Si₃N₄ 혹은 (Si, Mn)N)이 표층에만 형성된다. 그리고, 이어서 행해지는 2차 재결정 어닐링에 있어서, 질화 규소를 주체로 한 석출물은 보다 열역학적으로 안정

된 Al 함유 질화물((Al, Si)N 혹은, AlN)로 변화한다. 이때, 비특허문헌 1에 의하면, 표층 근방에 존재한 Si₃N₄는, 2차 재결정 어닐링의 승온 중에 고용하는 한편, 질소는 강 중으로 확산하고, 900℃를 초과하는 온도가 되면 판두께 방향으로 거의 균일한 Al 함유 질화물로서 석출되고, 전체 판두께에서 입성장 억제력(인히비션 효과)을 얻을 수 있다고 되어 있다. 또한, 이 수법은, 고온에서의 슬래브 가열을 이용한 석출물의 분산 제어에 비해, 비교적 용이하게 판두께 방향으로 동일한 석출물량과 석출물 입경을 얻을 수 있다는 이점을 갖고 있다.

[0008] 이에 대하여, 최초부터 슬래브에 인히비터 성분을 함유시키지 않고 2차 재결정을 발현시키는 기술에 대해서 검토가 진행되고 있다. 예를 들면, 특허문헌 5에서는, 인히비터 성분을 함유시키지 않아도 2차 재결정할 수 있는 기술(인히비터레스법(inhibitor-less method))이 나타나 있다.

[0009] 여기에, 인히비터레스법은, 보다 고순도화한 강을 이용하여, 텍스처(texture)(집합 조직의 제어)에 의해 2차 재결정을 발현시키는 기술이다. 인히비터레스법에서는, 고온의 슬래브 가열이 불필요하고, 질화 처리 등의 특수한 공정을 거치는 일 없이 제조가 가능하기 때문에, 보다 저비용에서의 방향성 전자 강관의 제조가 가능하다.

[0010] 그러나, 이러한 인히비터 성분을 함유하지 않는 슬래브, 특히 S 및 Se를 저감한 성분을 이용하는 경우에는, 최종 제품관의 벤드 특성(bend property)이 열화한다는 문제가 발생한다. 여기에서 벤드 특성이란, JIS C 2553에 규정된 반복 굽힘 시험에 따라, 강관을 폭 30mm로 잘라내어, 이것에 장력을 가하여 반복하여 직각으로 굽히고, 강관에 균열이 발생할 때까지의 횟수를 측정하여 평가되는 것이다. 여기에서, 강관에 균열이 발생할 때까지의 횟수, 즉 반복 굽힘 횟수란, 상기의 반복 굽힘 시험에 있어서, 균열이 발생하지 않는 최대의 굽힘 횟수이다. 즉, 균열이 발생한 최후의 굽힘은 굽힘 횟수로 세지 않는다. 예를 들면, 1회째의 굽힘으로 균열이 발생한 경우에는, 반복 굽힘 횟수는 0이 된다. 벤드 특성이 열화하면, 강관의 펀칭 라인을 통관(sheet passage)하고 있을 때에, 루퍼(looper)나 롤(roller)에 감기는 부분 등에서 파단이 발생하거나, 감기 트랜스(winding transformer)의 제조 공정에 있어서 강관에 균열이 발생하거나 하는 등의 문제를 초래한다.

[0011] 여기에서, 벤드 특성의 열화는, 슬래브 성분에 있어서 S 및 Se를 모두 50ppm 이하로 저감한 경우에, 강관이 산화되기 쉬워지는 것에 기인하고 있다. 즉, 2차 재결정 후의 입계가 산화되고, 입계의 산화물이 고온에서 환원된 후, 강 중의 질소와 결부되어 어닐링의 냉각 중에 질화 규소로서 석출된다. 그리고, 입계 상에 석출된 질화 규소가 기점이 됨으로써 벤드 특성이 열화한다.

[0012] 이러한 문제를 해결하기 위해, 예를 들면 특허문헌 6에서는, 어닐링 분리제 중에 Sr 화합물, Ca 화합물 및 Ba 화합물을 첨가하는 방법이 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 7에서는, Ti계 화합물을 어닐링 분리제에 첨가하면서 최종 마무리 어닐링의 최고 도달 온도를 1050~1150℃의 범위로 제어하는 방법이 개시되어 있다. 또한, 고온에서의 환원을 억제하기 위해, 최종 마무리 어닐링의 분위기를 Ar 분위기로 하는 제조 방법도 알려져 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 미국특허공보 제1965559호
- (특허문헌 0002) 일본공고특허공보 소40-15644호
- (특허문헌 0003) 일본공고특허공보 소51-13469호
- (특허문헌 0004) 일본특허공보 제2782086호
- (특허문헌 0005) 일본공개특허공보 2000-129356호
- (특허문헌 0006) 일본공개특허공보 2003-247051호
- (특허문헌 0007) 일본공개특허공보 2003-328037호
- (특허문헌 0008) 일본공개특허공보 평7-62436호
- (특허문헌 0009) 국제공개공보 제2014/104394호

비특허문헌

[0014] (비특허문헌 0001) Y. Ushigami et.al: Mat. Sci. Forum, Vols. 204-206, (1996), pp.593-598

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 그러나, 특허문헌 6의 방법에서는, 특수한 어닐링 분리 조제(annealing separation additive)를 이용하기 때문에, 2차 재결정 어닐링 중에 형성되는 포스테라이트 피막의 외관이나 피막의 박리 특성 등에 영향을 주는 경우가 있다. 또한, 특수한 약제는 조달이 어렵기 때문에, 생산 비용을 높일 우려가 있다.

[0016] 또한, 특허문헌 7의 방법에서는, 최종 마무리 어닐링의 최고 도달 온도를 저온화하기 때문에, 자기 특성(magnetic properties)에 유해가 되는 원소의 순화에는, 불리하게 작용하는 경우가 있다. 또한, 최종 마무리 어닐링의 분위기를 Ar 분위기로 하는 경우도, 역시 자기 특성에 유해가 되는 원소의 순화에는, 불리하게 작용한다.

[0017] 이와 같이, S 및 Se를 저감한 성분의 슬래브를 이용하여 방향성 전자 강관을 제조하는 경우, 밴드 특성의 열화를 어떻게 억제하는가는 중요한 문제이다. 그러나, 특허문헌 6 및 7 등과 같은 지금까지 제안되고 있는 방법에서는, 상기와 같은 문제가 아직 남겨져 있는 것이 실상이다.

[0018] 본 발명은, 상기의 실상을 감안하여 개발된 것으로, 슬래브 성분에 있어서 S 및 Se를 저감한 경우라도, 자기 특성을 열화시키는 일 없이, 밴드 특성을 개선한 방향성 전자 강관을, 그 유리한 제조 방법과 함께 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0019] 또한, 본 발명에 있어서, 밴드 시험에 있어서의 반복 굽힘 횟수란, JIS C 2553에 따르는 반복 굽힘 시험을 행한 경우에, 강관에 균열이 발생할 때까지의 굽힘 횟수를 의미한다. 단, 균열이 발생한 최후의 굽힘은 굽힘 횟수로 세지 않는다. 또한, 이 반복 굽힘 시험은, 70N의 장력을 가한 상태로 행하는 것으로 한다.

[0020] 또한, 강 성분은, 강 지철 성분, 예를 들면, 강관 표면에 절연 피막 및 포스테라이트 피막을 형성한 경우, 이들 피막을 제거한 후의 강 지철 성분을 의미한다.

과제의 해결 수단

[0021] 그래서, 발명자들은, 상기의 과제를 해결하기 위해, 예의 검토를 거듭했다.

[0022] 우선, 발명자들은, 슬래브 성분에 있어서 S 및 Se를 저감한 경우에, 입계에 석출되는 질화 규소가 밴드 특성의 열화의 원인이 된다면, 입계에 편석하는 원소(이하, 입계 편석형 원소라고도 함)를 이용함으로써, 질화 규소의 석출 상태를 변화시키는, 구체적으로는, 최종 마무리 어닐링의 냉각시에, 입계 편석 원소를 적당량 잔류시키고, 이에 따라, 질화 규소의 입계 석출을 입(grains) 내 석출로 변화시킴으로써, 입계 균열에 의한 밴드 특성의 열화를 억제할 수 있을 가능성이 있는 것은 아닐까라고 생각했다.

[0023] 그러나, 통상, 특수한 원소의 이용은, 석출물을 형성하거나, 산화물 등의 개재물을 형성하거나 하는 등 하여, 자기 특성 열화의 원인이 될 수 있다.

[0024] 그래서, 발명자들은, 여러 가지의 원소를 첨가하고, 밴드 특성의 개선 효과를 조사한 바, Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B의 6원소에 주목하기에 이르렀다.

[0025] 이들 원소는, 모두 입계 편석형 원소로서, 슬래브 단계로부터 이용함으로써, 방향성 전자 강관의 특성 개선에 유용하게 작용한다. 그러나, 이들 원소는, 순화 어닐링 후에까지 다량으로 잔류하면 자기 특성의 열화를 초래한다. 이 때문에, 통상, 이들 원소는, 순화 어닐링에 의해 대부분이 제거된다.

[0026] 그러나, 모두 100% 순화할 수 있는 것은 아니기 때문에, 다양한 형태로 강 중에 잔류하는 경우가 있다. 이 때문에, 이들 원소에는 각각, 강 중에 잔류하고 있어도, 자기 특성의 열화를 크게 초래하지 않는 함유량이 존재하는 것으로 생각된다.

[0027] 한편, S 및 Se를 저감한 성분의 슬래브를 이용하여 제조되는 방향성 전자 강관에 있어서, 밴드 특성의 열화로 이어지는 질화 규소의 입계 석출은, 2차 재결정 어닐링 후, 즉 순화 어닐링 후의 냉각 과정에서 발생한다. 이 때문에, 밴드 특성의 개선에는, 입계 편석형 원소의 슬래브 단계의 첨가량이 아니라, 2차 재결정 어닐링(순화

어닐링) 후에, 상기한 입계 편석형 원소를 소정량, 잔류시키는 것이 중요해진다.

[0028] 상기와 같은 검토를 근거로, 다음과 같은 실험을 행하여, 본 발명을 개발하기에 이르렀다. 이하, 이 실험에 대해서 설명한다.

[0029] 실험 1

[0030] 질량% 또는 질량ppm으로, C: 0.05%, Si: 3.2%, Mn: 0.09%, sol.Al: 50ppm, N: 30ppm, S: 20ppm, O: 14ppm 을 기본 성분으로서 함유하고, 잔부가 Fe 및 불가피적 불순물이 되는 진공 강괴(vacuum steel ingot)에, Sn, Sb, Cr, P, Mo, B의 6원소 중 3종 또는 4종 이상을 여러 가지의 양으로 첨가하여 강괴를 용제했다. 강괴를 1150℃로 가열한 후, 열간 압연을 실시하여, 판두께: 3.0mm의 열연판으로 했다. 이 열연판을 1000℃에서 60초간 어닐링한 후, 0.35mm까지 압연하여 냉연판으로 했다. 이어서, 이 냉연판을, 습수소 분위기에서 500~700℃의 온도역을 90℃/s의 평균 승온 속도로 820℃까지 승온하고, 그대로 820℃에서 120초간 균열하는 1차 재결정 어닐링(탈탄 어닐링)을 행했다. 이 1차 재결정 어닐링 후에 얻어진 강판에, 어닐링 분리제로서 MgO를 주제, MgSO₄ 등을 부제(additive)로서 첨가하여 슬러리로 한 것을 도포, 건조하고, 800℃~900℃의 온도역에 있어서의 체류 시간을 30시간으로 하고, 1000℃ 이상에서는 H₂ 분위기로 하여 최고 도달 온도: 1200℃까지 가열하고, 이 온도·분위기에서 10시간 균열하여 순화를 행하는 2차 재결정 어닐링을 행했다. 이 2차 재결정 어닐링 후에 얻어진 강판에, 인산염-크롬산염-콜로이드 실리카를 함유하는 도포액을 도포하고, 800℃ 정도에서 베이킹하여, 절연 피막을 형성했다. 이어서, 얻어진 강판을, JIS C 2550에 규정된 사이즈로 잘라내어, 70N의 장력을 가한 상태로 반복하여 직각으로 굽히고, 강판에 균열이 발생할 때까지의 횟수를 측정함으로써 벤드 특성을 평가했다. 측정은 최대 굽힘 횟수를 10회로 하여 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 굽힘 횟수가 10회 시점에 있어서도 균열이 발생하지 않은 경우에는, 반복 굽힘 횟수를 「10 이상」으로 하고 있다.

[0031] 또한, 2차 재결정 어닐링 후에 강 중에 잔류하는 상기의 입계 편석형 원소(Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B)의 함유량을 측정했다. 또한, 측정시에 있어서는, 강판 표면의 절연 피막 및 포스테라이트 피막을 제거했다. 이 결과를 표 1에 나타낸다.

[0032] 또한, 강 중의 Al, N은 모두 5ppm 이하로 순화되어 있고, S는 4ppm 이하로 순화되어 있었다.

[0033] 또한, 강판의 결정립계에 석출되는 질화 규소량을 측정했다. 또한, 결정립계에 석출되는 질화 규소량은, 강판의 표면을 연마하고, 나이탈(nital) 부식하여, 광학 현미경(배율: 100배) 또는 주사형 전자 현미경(배율: 1000배)으로 10시야 이상 관찰하고, 각 시야 내에서 결정립계의 전체 입계 길이(이하, 전체 입계 길이라고도 함) 및 질화 규소가 석출되어 있는 입계의 길이의 합계(이하, 전체 입계 질화 규소 길이라고도 함)를 측정하고, (전체 입계 질화 규소 길이)/(전체 입계 길이)×100, 즉 결정립계의 전체 입계 길이에 대한, 결정립계에 있어서 질화 규소가 석출되어 있는 입계 길이의 합계의 비율로서 산출했다. 이 결과를 표 1에 병기한다.

표 1

No.	2차 재결정 어닐링 후의 강판의 강 성분 (질량 %)						반복 균질 횟수 (회)	전체 입계 길이에 대한, 질화 규소가 석출되어 있는 입계 길이의 합계 의 비율 (%)
	Sn	Sb	Cr	P	Mo	B		
1	0.015	0.048	0.062	0.033	—	0.001	10 이상	0.0
2	—	0.038	0.032	0.049	0.021	—	10 이상	0.1
3	0.035	0.035	0.053	0.022	0.011	—	10 이상	0.3
4	0.005	0.019	0.058	0.036	0.010	0.001	10 이상	0.5
5	—	0.041	0.041	0.035	0.008	0.001	10 이상	0.5
6	—	0.051	0.031	0.033	—	0.003	8	1.0
7	0.025	—	0.080	0.011	0.005	—	9	1.5
8	—	0.035	0.047	0.018	0.008	0.001	6	2.0
9	—	0.011	0.030	0.024	0.032	—	3	2.5
10	0.041	0.015	0.042	0.008	—	—	3	2.5
11	0.028	0.033	0.025	0.008	0.005	0.001	5	3.0
12	0.032	0.022	0.012	0.012	—	0.001	1	3.5
13	—	—	0.015	0.025	0.015	0.003	1	4.0
14	—	0.025	0.022	0.013	—	—	0	5.0
15	0.010	—	0.013	0.015	—	0.001	0	5.5

[0034]

[0035] 표 1에 나타내는 바와 같이, Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B 중으로부터 선택한 3종 이상을 함유시키고, 이들 원소의 함유량을 하기식 (1)의 범위로 제어함으로써, 효과적으로 밴드 특성이 개선되는 것을 알 수 있다.

[0036] 기

[0037] $0.16 \leq [\%Sn] + [\%Sb] + [\%Cr] + 2 \times [\%P] + [\%Mo] + [\%B] \leq 0.50 \dots (1)$

[0038] 여기에서, [%Sn], [%Sb], [%Cr], [%P], [%Mo], [%B]는, 각각 Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B의 강 중 함유량이다.

[0039] 또한, 상기한 식 (1)에 있어서, $2 \times [\%P]$, 즉 P가 타원소에 비해 2배의 효과가 있는 것은, 주기율표에서 P와 Si가 서로 이웃하는 원소이기 때문에, P의 편석이 Si의 입계로의 확산에도 강하게 영향을 주어, 보다 효과적으로 질화 규소의 석출 억제에 기여하기 때문은 아닐까라고, 발명자들은 생각하고 있다.

[0040] 또한, 전술한 바와 같이, 소정의 입계 편석형 원소(Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B)를 이용함으로써, 질화 규소의 입계

로의 편석이 억제되기 때문에, 2차 재결정 어닐링에 있어서의 고온 또한 H₂ 분위기에서의 순화가 가능해진다. 이에 따라, 소량이라도 자기 특성에 영향을 미치는 Al이나 N, S, Se를 극미량으로 저감하는 것이 가능해진다.

- [0041] 또한, 질화 규소의 결정립계로의 석출 상태로서는, 결정립계에 석출된 질화 규소를, 결정립계의 전체 입계 길이에 대한, 결정립계에 있어서 질화 규소가 석출되어 있는 입계 길이의 합계의 비율로 1.0% 이하로 하는 것이 바람직하고, 이에 따라, 보다 안정적으로 밴드 특성의 개선을 도모하는 것이 가능해진다.
- [0042] 본 발명은, 상기의 인식에 기초하여, 더욱 검토를 더한 끝에 완성된 것이다.
- [0043] 즉, 본 발명의 요지 구성은 다음과 같다.
- [0044] 1. 강 성분이, 질량% 또는 질량ppm으로, C: 0.005% 이하, Si: 2.0~5.0%, Mn: 0.01~0.5%, sol.Al: 10ppm 이하, N: 15ppm 이하, 그리고, S 및 Se를 각각 10ppm 이하로 함유함과 함께, Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B 중으로부터 선택한 3종 이상을 함유하고, 또한 이들 원소의 함유량이 하기식 (1)의 관계를 만족하고, 잔부가 Fe 및 불가피적 불순물의 조성으로 이루어지고,
- [0045] 밴드 시험에 있어서의 반복 굽힘 횟수가 10회 이상인, 방향성 전자 강판.
- [0046] 기
- [0047] $0.16 \leq [\%Sn] + [\%Sb] + [\%Cr] + 2 \times [\%P] + [\%Mo] + [\%B] \leq 0.50 \quad \dots (1)$
- [0048] 여기에서, [%Sn], [%Sb], [%Cr], [%P], [%Mo], [%B]는, 각각 Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B의 강 중 함유량(질량%)이다.
- [0049] 2. 결정립계의 전체 입계 길이에 대한, 당해 결정립계에 있어서 질화 규소가 석출되어 있는 입계 길이의 합계의 비율이 1.0% 이하인, 상기 1에 기재된 방향성 전자 강판.
- [0050] 3. 상기 강 성분이, 추가로 질량%로, Ni: 0.005~1.50%, Cu: 0.01~0.50%, Nb: 0.0005~0.0100%, Ti: 0.0005~0.0100% 및 Bi: 0.0005~0.0100% 중으로부터 선택한 1종 또는 2종 이상을 함유하는, 상기 1 또는 2에 기재된 방향성 전자 강판.
- [0051] 4. 질량% 또는 질량ppm으로, C: 0.10% 이하, Si: 2.0~5.0% 및 Mn: 0.01~0.5%를 함유함과 함께, S, Se 및 O를 각각 50ppm 미만, sol.Al을 100ppm 미만, N을 80ppm 이하로 억제하고, 추가로 Sn: 0.01~0.50%, Sb: 0.005~0.50%, Cr: 0.01~1.50%, P: 0.0050~0.50%, Mo: 0.01~0.50% 및 B: 0.0001~0.0100% 중으로부터 선택한 3종 이상을 함유하고, 또한 이들 원소의 함유량이 하기식 (2)의 관계를 만족하고, 잔부는 Fe 및 불가피적 불순물의 조성이 되는 강 슬래브를, 가열하는 일 없이 혹은 가열 후, 열간 압연을 실시하여 열연판으로 한 후, 당해 열연판에 1회 또는 중간 어닐링을 사이에 두는 2회 이상의 냉간 압연을 실시하여 냉연판으로 하고, 이어서, 당해 냉연판에, 1차 재결정 어닐링을 실시하고, 어닐링 분리체를 도포한 후, 순화 어닐링을 겸하는 2차 재결정 어닐링을 실시하는 것으로 하고,
- [0052] 당해 어닐링 분리체가 MgO를 주체로 하는 어닐링 분리체이고,
- [0053] 당해 2차 재결정 어닐링에 있어서, 적어도 800~900℃의 온도역의 평균 승온 속도를 5℃/시간 이하로 하고, 또한 1000℃ 이상 1100℃ 미만의 온도역에 있어서의 분위기의 가스 조성을, H₂: 10체적% 이상으로 하는, 방향성 전자 강판의 제조 방법.
- [0054] 기
- [0055] $0.16 \leq [\%Sn] + [\%Sb] + [\%Cr] + 2 \times [\%P] + [\%Mo] + [\%B] \quad \dots (2)$
- [0056] 여기에서, [%Sn], [%Sb], [%Cr], [%P], [%Mo], [%B]는, 각각 Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B의 강 중 함유량(질량%)이다.
- [0057] 5. 상기 강 슬래브가, 추가로 질량%로, Ni: 0.005~1.50%, Cu: 0.01~0.50%, Nb: 0.0005~0.0100%, Ti: 0.0005~0.0100% 및 Bi: 0.0005~0.0100% 중으로부터 선택한 1종 또는 2종 이상을 함유하는, 상기 4에 기재된 방향성 전자 강판의 제조 방법.
- [0058] 6. 상기 1차 재결정 어닐링에 있어서, 적어도 500~700℃의 온도역의 평균 승온 속도를 50℃/s 이상으로 하는, 상기 4 또는 5에 기재된 방향성 전자 강판의 제조 방법.

[0059] 7. 상기 1차 재결정 어닐링 중, 또는, 상기 1차 재결정 어닐링 후에 또한 상기 어닐링 분리체를 도포하기 전에 질화 처리를 행함과 함께,

[0060] 상기 강 슬래브가 Cr, Mo 및/또는 B를 함유하는 경우, 이들 원소를 각각, 질량%로, Cr: 0.01~0.10%, Mo: 0.01~0.05%, B: 0.0001~0.001%로 하는, 상기 4~6 중 어느 하나에 기재된 방향성 전자 강관의 제조 방법.

발명의 효과

[0061] 본 발명에 의하면, 슬래브 성분에 있어서 S 및 Se를 저감한 경우라도, 자기 특성을 열화시키는 일 없이, 벤드 특성을 개선한 방향성 전자 강관을 얻을 수 있어, 그 공업적 가치는 매우 높다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0062] (발명을 실시하기 위한 형태)

[0063] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0064] 우선, 본 발명의 방향성 전자 강관에 있어서의 강 성분에 대해서 설명한다. 또한, 이 강 성분에서 원소의 함유량의 단위는 모두 「질량%」 및 「질량ppm」이지만, 이하, 특별히 언급하지 않는 한 간단히 「%」 및 「ppm」으로 나타낸다.

[0065] 본 발명의 방향성 전자 강관의 강 성분은, C: 0.005% 이하, Si: 2.0~5.0%, Mn: 0.01~0.5%, sol.Al: 10ppm 이하, N: 15ppm 이하, 그리고, S 및 Se 중으로부터 선택한 1종 또는 2종을 10ppm 이하로 함유함과 함께, Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B 중으로부터 선택한 3종 이상을 함유하고, 또한 이들 원소의 함유량이 하기식 (1)의 관계를 만족하고, 잔부가 Fe 및 불가피적 불순물의 조성이 된다.

[0066] 기

$$[0067] 0.16 \leq [\%Sn] + [\%Sb] + [\%Cr] + 2 \times [\%P] + [\%Mo] + [\%B] \leq 0.50 \quad \dots (1)$$

[0068] 여기에서, [%Sn], [%Sb], [%Cr], [%P], [%Mo], [%B]는, 각각 Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B의 강 중 함유량(질량%)이다.

[0069] 그리고, 본 발명의 방향성 전자 강관에서는, 특히, Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B 중으로부터 선택한 3종 이상을 함유시키고, 이들 원소의 함유량에 대해서, 상기한 식 (1)의 관계를 만족시키는 것이 중요하다.

[0070] 그 이유는, 이들 원소를 일정량을 초과하여, 특히 Sn, Sb, Cr, P, Mo에 대해서는 0.1% 이상, B는 0.001% 초과 함유시키면, 석출물의 형성 등에 의해, 최종 제품판에서의 철손의 열화를 초래하는 경우가 있지만, 이들 원소를 3종 이상 각각 미량으로 복합 첨가함으로써, 철손의 열화를 초래하는 일 없이, 질화 규소의 입계 석출을 억제하여 벤드 특성의 개선 효과가 얻어지기 때문이다.

[0071] 이 때문에, 본 발명의 방향성 전자 강관에서는, Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B 중으로부터 선택한 3종 이상을 함유하고, 이들 원소의 함유량에 대해서, $([\%Sn] + [\%Sb] + [\%Cr] + 2 \times [\%P] + [\%Mo] + [\%B])$ 를 0.16질량% 이상으로 한 것이다.

[0072] 한편, $([\%Sn] + [\%Sb] + [\%Cr] + 2 \times [\%P] + [\%Mo] + [\%B])$ 가 지나치게 커지면 철손의 열화를 초래하기 때문에, 상한은 0.50질량% 이하로 했다.

[0073] 이와 같이, 본 발명의 방향성 전자 강관에서는, Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B 중으로부터 선택한 3종 이상을 함유시키고, 즉, 2차 재결정 어닐링(순화 어닐링) 후에 잔류시키고, 이들 원소의 함유량에 대해서, 상기한 식 (1)의 관계를 만족시킴으로써, 질화 규소의 입계 석출을 억제하여, 벤드 시험에 있어서의 반복 굽힘 횟수를 10회 이상으로 하는 것이 가능해진다.

[0074] 또한, 본 발명의 방향성 전자 강관은, 상기한 Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B의 함유량을 적정하게 제어함과 동시에, sol.Al: 10ppm 이하, N: 15ppm 이하, 그리고, S 및 Se 중으로부터 선택한 1종 또는 2종을 10ppm 이하로 억제하는 것도 중요하다. 그 이유는, Al이나 N, S, Se와 같은 원소는, 소량이라도 자기 특성에 영향을 미치기 때문에, 최대한 저감하는 것이 바람직하기 때문이다. 바람직하게는 sol.Al: 5ppm 이하, N: 5ppm 이하, 그리고, S 및 Se가 각각 5ppm 이하이다. 또한, sol.Al, N, S 및 Se의 하한에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니고, 0ppm이라도 좋다.

- [0075] 또한, O(산소)량은 10ppm 이하로 하는 것이 바람직하다. 또한, O의 하한에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니고, 0ppm이라도 좋다.
- [0076] 이상, 본 발명의 방향성 전자 강판에 있어서, 특별히 중요해지는 성분에 대해서 설명했다. 또한, 상기 이외의 성분에 관한 설명에 대해서는, 후술하는 강 슬래브의 성분 조성의 설명과 중복하기 때문에, 여기에서는 생략한다.
- [0077] 또한, 질화 규소의 결정립계로의 석출 상태로서는, 결정립계에 석출되는 질화 규소량으로서, 결정립계의 전체 입계 길이에 대한, 결정립계에 있어서 질화 규소가 석출되어 있는 입계 길이의 합계의 비율을 1.0% 이하로 하는 것이 바람직하고, 이에 따라, 보다 안정적으로 밴드 특성의 개선이 도모된다. 보다 바람직하게는 0.2% 이하이다. 또한, 하한에 대해서는 특별히 한정되지 않고, 0%라도 좋다.
- [0078] 또한, 이 결정립계에 석출되는 질화 규소량은, 강판의 표면을 연마하고, 나이탈 부식하여, 광학 현미경(배율: 100배) 또는 주사형 전자 현미경(배율: 1000배)으로 10시야 이상 관찰하고, 각 시야 내에서, 전체 입계 길이 및 전체 입계 질화 규소 길이를 측정하고, (전체 입계 질화 규소 길이)/(전체 입계 길이)×100, 즉 결정립계의 전체 입계 길이에 대한, 결정립계에 있어서 질화 규소가 석출되어 있는 입계 길이의 합계의 비율로서, 산출할 수 있다.
- [0079] 다음으로, 본 발명의 방향성 전자 강판의 제조 방법에 대해서, 설명한다. 우선, 강 슬래브의 성분 조성에 대해서 설명한다.
- [0080] C: 0.10% 이하
- [0081] C는, 1차 재결정 집합 조직을 개선하는 데에 있어서 유용한 원소이지만, 0.10%를 초과하면 오히려 1차 재결정 집합 조직의 열화를 초래한다. 이 때문에, C량은 0.10% 이하로 한다. 또한, 자기 특성의 관점에서 바람직한 C량은, 0.01~0.07%의 범위이다. 또한, 요구되는 자기 특성의 레벨이 그다지 높지 않은 경우에는, 1차 재결정 어닐링에 있어서의 탈탄을 생략 혹은 간략화하기 위해, C량을 0.01% 이하로 해도 좋다. 또한, 하한에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니고, 0%라도 좋다.
- [0082] 또한, 최종 제품판의 강 성분에서는, 자기 시효(magnetic aging)를 방지하기 위해, 순화에 의해 C량을 0.005% 이하로 저감하는 것이 필수이다. 또한, 하한에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니고, 0%라도 좋다.
- [0083] Si: 2.0~5.0%
- [0084] Si는, 전기 저항을 높임으로써 철손을 개선하는 유용 원소이지만, 5.0%를 초과하면 냉간 압연성이 현저하게 열화한다. 이 때문에, Si량은 5.0% 이하로 한다. 또한, Si는 질화물 형성 원소로서 기능시킬 필요가 있기 때문에, 2.0% 이상 함유시키는 것이 필요하다. 또한, 철손의 관점에서, Si량은 2.5~4.5%의 범위가 적합하다.
- [0085] Mn: 0.01~0.5%
- [0086] Mn은, 제조시에 있어서의 열간 가공성을 향상시키는 효과가 있지만, 0.01% 미만에서는, 이러한 효과를 얻을 수 없다. 한편, Mn량이 0.5%를 초과하면, 1차 재결정 집합 조직이 악화되어 자기 특성의 열화를 초래한다. 이 때문에, Mn량은 0.01~0.5%로 한다.
- [0087] S, Se 및 O: 각각 50ppm 미만
- [0088] S, Se 및 O량이 각각 50ppm 이상이 되면, 인히비터레스법에서 중요한 1차 재결정 조직의 균일성을 해치게 된다. 이 이유는, 조대한 산화물이나, 슬래브 가열에 의해 조대화한 MnS, MnSe가 1차 재결정 어닐링시의 입성장을 부분적으로 억제하기 때문이다. 따라서, S, Se 및 O는 모두, 50ppm 미만으로 억제하는 것으로 했다. 또한, S, Se 및 O의 하한에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니고, 0ppm이라도 좋다.
- [0089] sol.Al: 100ppm 미만
- [0090] Al은 표면에 치밀한 산화막을 형성하여, 탈탄을 저해하는 경우가 있다. 이 때문에, Al은 sol.Al량으로 100ppm 미만으로 억제한다. 단, 산소 친화력이 높은 Al은 제강에서 미량 첨가함으로써 강 중의 용존 산소량을 저감하고, 특성 열화로 이어지는 산화물계 개재물의 저감 등을 예상할 수 있기 때문에, 100ppm 미만의 범위에서 첨가함으로써 자성 열화를 억제할 수 있다. 또한, sol.Al의 하한에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니고, 0ppm이라도 좋다.
- [0091] N: 80ppm 이하

- [0092] N에 대해서는, 인히비터로서의 작용을 방지하여, 2차 재결정을 곤란하게 한다. 또한, N이 과잉으로 존재하는 경우, 질화 규소가 형성되어, 냉간 압연시, 균열의 기점이 되는 경우가 있다. 이 때문에, N량은 80ppm 이하로 한다. 또한, N의 하한에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니고, 0ppm이라도 좋다.
- [0093] 또한, 본 발명의 방향성 전자 강판의 제조 방법에서 이용하는 강 슬래브에서는, 최종 제품판의 강 성분에 있어서, 상기한 식 (1)의 범위를 만족시키기 위해, Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B 중으로부터 선택한 3종 이상을 이하의 범위에서 함유시키는 것이 필요하다.
- [0094] Sn: 0.01~0.50%
- [0095] Sn은, 2차 재결정 어닐링 중의 강판의 질화나 산화를 억제하고, 양호한 결정 방위를 갖는 결정립의 2차 재결정을 촉진하여 자기 특성을 향상시키는 유용 원소로서, 그를 위해서는 Sn을 0.01% 이상 함유시키는 것이 바람직하다. 그러나, Sn이 0.50%를 초과하여 함유되면 냉간 압연성이 열화한다. 따라서, Sn량은 0.01~0.50%의 범위로 한다. 바람직하게는 0.05~0.15%의 범위이다.
- [0096] Sb: 0.005~0.50%
- [0097] Sb는, 2차 재결정 어닐링 중의 강판의 질화나 산화를 억제하고, 양호한 결정 방위를 갖는 결정립의 2차 재결정을 촉진하여 자기 특성을 효과적으로 향상시키는 유용 원소로서, 그를 위해 Sb를 0.005% 이상 함유시키는 것이 바람직하다. 그러나, Sb가 0.50%를 초과하여 함유되면 냉간 압연성이 열화한다. 따라서, Sb량은 0.005~0.50%의 범위로 한다. 바람직하게는 0.02~0.15%의 범위이다.
- [0098] Cr: 0.01~1.50%
- [0099] Cr은, 포스테라이트 피막의 형성을 안정화시키는 작용이 있고, 그를 위해서는 Cr을 0.01% 이상 함유시키는 것이 바람직하다. 그러나, Cr량이 1.50%를 초과하면 2차 재결정이 곤란해져, 자기 특성이 열화한다. 이 때문에, Cr량은 0.01~1.50%의 범위로 한다. 바람직하게는 0.03~0.15%의 범위이다.
- [0100] P: 0.0050~0.50%
- [0101] P는, 포스테라이트 피막의 형성을 안정화시키는 기능이 있고, 그를 위해서는 P를 0.0050% 이상 함유시키는 것이 바람직하다. 그러나, P량이 0.50%를 초과하면 냉간 압연성이 열화한다. 이 때문에, P량은 0.0050~0.50%의 범위로 한다. 바람직하게는 0.03~0.15%의 범위이다.
- [0102] Mo: 0.01~0.50%
- [0103] Mo는, 슬래브 가열시의 온도 변화에 의한 균열의 억제 등을 통하여, 열연 후의 스캐브(scab)를 억제하는 효과를 갖고 있다. Mo량이 0.01% 미만에서는 스캐브 억제의 효과는 작고, 또한 0.50%를 초과하면, 탄화물이나 질화물을 형성하는 등 하여 최종 제품판에까지 다량으로 Mo가 잔류할 가능성이 있고, 이 경우에는, 철손 열화를 일으킨다. 이 때문에, Mo량은 0.01~0.50%의 범위로 한다. 바람직하게는 0.02~0.15%의 범위이다.
- [0104] B: 0.0001~0.0050%
- [0105] B는 강 중의 질소와 결합되어(combined) 석출물을 형성하거나, 자신이 편석하는 등 하거나 하여, 약간이나마 입성장을 억제하고, 2차 재결정을 안정화시키는 효과를 갖는 경우가 있다. B량이 0.0001% 미만에서는 이러한 효과가 충분하지 않고, 또한 0.0050% 초과하면, 형성된 석출물이 순화 후에도 과잉으로 잔류하여, 자기 특성을 열화시키는 원인이 된다. 이 때문에, B량은 0.0001~0.0050%의 범위로 한다. 바람직하게는 0.0003~0.0030%의 범위이다.
- [0106] 이와 같이, 강 슬래브에서는, Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B 중으로부터 선택한 3종 이상을 상기의 범위에서 함유시키지만, 최종 제품판의 강 성분에서는, 전술한 바와 같이, Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B의 함유량에 대해서, 상기한 식 (1)의 범위를 만족시키는 것이 필요하다.
- [0107] 이 점, 예를 들면, 어닐링 분리제로서 MgO를 주제로 하는 어닐링 분리제를 사용하여 강판 표면에 포스테라이트 피막을 형성시키는 경우에는, 강 슬래브에 대해서, Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B 중으로부터 선택한 3종 이상을 상기의 범위에서 함유시킴과 함께, 이들 함유량에 대해서, 이하의 식 (2)를 만족하도록 제어하고, 동시에, 후술하는 2차 재결정 어닐링 조건, 나아가서는 1차 재결정 어닐링 조건을 적절하게 제어함으로써, 최종 제품판에 있어서, 상기한 식 (1)의 범위를 만족시키는 것이 가능해진다.
- [0108] $0.16 \leq [\%Sn] + [\%Sb] + [\%Cr] + 2 \times [\%P] + [\%Mo] + [\%B] \cdots (2)$

- [0109] 여기에서, [%Sn], [%Sb], [%Cr], [%P], [%Mo], [%B]는, 각각 Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B의 강 중 함유량(질량%)이다.
- [0110] 이상, 기본 성분에 대해서 설명했지만, 공업적으로 보다 안정적으로 자기 특성을 개선하는 목적으로, 필요에 따라서, 이하에 서술하는 원소를 적절히 함유시킬 수 있다.
- [0111] Ni: 0.005~1.5%
- [0112] Ni는, 열연판 조직의 균일성을 높임으로써, 자기 특성을 개선하는 작용이 있고, 그를 위해서는 Ni를 0.005% 이상 함유시키는 것이 바람직하다. 그러나, Ni량이 1.5%를 초과하면, 2차 재결정이 곤란해져, 자기 특성이 열화한다. 이 때문에, Ni는 0.005~1.5%의 범위에서 함유시키는 것이 바람직하다.
- [0113] Cu: 0.01~0.50%
- [0114] Cu는, 2차 재결정 어닐링 중의 강관의 산화를 억제하고, 양호한 결정 방위를 갖는 결정립의 2차 재결정을 촉진하여 자기 특성을 효과적으로 향상시키는 작용이 있고, 그를 위해서는 Cu를 0.01% 이상 함유시키는 것이 바람직하다. 그러나, Cu가 0.50%를 초과하여 함유되면, 열간 압연성의 열화를 초래한다. 이 때문에, Cu는 0.01~0.50%의 범위에서 함유시키는 것이 바람직하다.
- [0115] Nb: 0.0005~0.0100%
- [0116] Nb는 Mo와 동일하게, 슬래브 가열시의 온도 변화에 의한 균열의 억제 등을 통하여, 열연 후의 스케브를 억제하는 효과를 갖고 있다. Nb량이 0.0005% 미만에서는 스케브 억제의 효과가 작고, 또한 0.0100%를 초과하면, 탄화물이나 질화물을 형성하는 등 하여 최종 제품판까지 다량으로 잔류할 가능성이 있고, 이 경우에는, 철손 열화를 일으킬 우려가 있다. 이 때문에, Nb는 0.0005~0.0100%의 범위에서 함유시키는 것이 바람직하다.
- [0117] Ti: 0.0005~0.0100%, Bi: 0.0005~0.0100%
- [0118] 이들 원소는, 보조적인 인히비터로서 기능하고, 2차 재결정을 안정화시키는 효과를 갖는 경우가 있다. 이들 원소는 각각 0.0005% 미만에서는, 보조 인히비터로서의 효과가 작고, 또한 0.0100%를 초과하면, 형성된 석출물이 순화 후에도 잔류하여, 자기 특성 열화의 원인이 되거나, 입계를 취화시켜, 밴드 특성을 열화시키거나 하는 경우가 있다. 이 때문에, Ti 및 Bi는 각각, 0.0005~0.0100%의 범위에서 함유시키는 것이 바람직하다.
- [0119] 상기 이외의 성분은 Fe 및 불가피적 불순물이다.
- [0120] 또한, 본 발명의 방향성 전자 강관의 강 성분은, 질량% 또는 질량ppm으로, C: 0.005% 이하, Si: 2.0~5.0%, Mn: 0.01~0.5%, sol.Al: 10ppm 이하, N: 15ppm 이하, 그리고, S 및 Se를 각각 10ppm 이하로 함유함과 함께, Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B 중으로부터 선택한 3종 이상을 함유하고, 또한 이들 원소의 함유량이 위에 든 식 (1)의 관계를 만족하고, 나아가서는 필요에 따라서, Ni: 0.005~1.50%, Cu: 0.01~0.50%, Nb: 0.0005~0.0100%, Ti: 0.0005~0.0100% 및 Bi: 0.0005~0.0100% 중으로부터 선택한 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 잔부가 Fe 및 불가피적 불순물의 조성으로 이루어지는 성분 조성으로 하는 것이 바람직하다.
- [0121] 또한, 본 발명의 방향성 전자 강관의 제조 방법에서 이용하는 강 슬래브는, C: 0.10% 이하, Si: 2.0~5.0% 및 Mn: 0.01~0.5%를 함유함과 함께, S, Se 및 O를 각각 50ppm 미만, sol.Al을 100ppm 미만, N을 80ppm 이하로 억제하고, 추가로 Sn: 0.01~0.50%, Sb: 0.005~0.50%, Cr: 0.01~1.50%, P: 0.0050~0.50%, Mo: 0.01~0.50% 및 B: 0.0001~0.0100% 중으로부터 선택한 3종 이상을 함유하고, 또한 이들 원소의 함유량이 위에 든 식 (2)의 관계를 만족하고, 나아가서는 필요에 따라서, Ni: 0.005~1.50%, Cu: 0.01~0.50%, Nb: 0.0005~0.0100%, Ti: 0.0005~0.0100% 및 Bi: 0.0005~0.0100% 중으로부터 선택한 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 잔부는 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지는 성분 조성으로 하는 것이 바람직하다.
- [0122] 그리고, 본 발명의 방향성 전자 강관의 제조 방법에서는, 상기의 성분 조성으로 조정된 강 슬래브를, 재가열하는 일 없이 혹은 재가열한 후, 열간 압연하여, 열연판으로 한다. 여기에서는, 슬래브 중에 강고한 인히비터 성분을 함유하지 않는 성분계를 이용하기 때문에, 열간 압연 전의 슬래브 가열시에는, 그 온도를 1300℃ 이하로 억제하는 것이, 열연시에 생성하는 스케일량을 저감하는 데에 있어서 특히 유효하다. 또한, 결정 조직의 미세화 및 불가피적으로 혼입되는 인히비터 성분의 폐해를 무해화하여, 균일하게 정립화한(refined) 1차 재결정 조직을 실현하는 의미에서도 슬래브 가열 온도의 저온화가 바람직하다.
- [0123] 이어서, 열연판에 필요에 따라서 열연판 어닐링을 실시한다. 열연판 어닐링을 행하는 경우는, 고스 조직을 제품판에 있어서 고도로 발달시키기 위해, 열연판 어닐링 온도를 800~1100℃의 범위로 하는 것이 바람직하다.

열연판 어닐링 온도가 800℃ 미만에서는 열연시의 밴드 조직(band structure)이 잔류하여, 정립한 1차 재결정 조직을 실현하는 것이 곤란해지는 결과, 2차 재결정의 발달이 저해된다. 한편, 열연판 어닐링 온도가 1100℃를 초과하면, 강고한 인히비터를 갖지 않기 때문에, 열연판 어닐링 후의 입경이 지나치게 조대화하고, 이것이 정립화한 1차 재결정 조직을 실현하는 데에 있어서 불리하게 작용한다.

[0124] 그 후, 열연판에 1회 또는 중간 어닐링을 사이에 두는 2회 이상의 냉간 압연을 실시하여 냉연판으로 한다. 상기의 냉간 압연에 있어서, 압연 온도를 100~250℃로 상승시켜 압연을 행하는 것이나, 냉간 압연의 도중에 100~250℃의 범위에서의 시효 처리를 1회 또는 복수회 행하는 것은, 고스 조직을 발달시키는 데에 있어서 유효하다. 또한, 슬래브를 재가열하는 경우에는, 재가열 온도는 1000℃ 이상 1300℃ 이하 정도로 하는 것이 바람직하다.

[0125] 얻어진 냉연판에 1차 재결정 어닐링을 실시한다. 이 1차 재결정 어닐링의 목적은, 압연 조직을 갖는 냉연판을 1차 재결정시켜, 2차 재결정에 최적인 1차 재결정 입경으로 조정하는 것이다. 그를 위해서는, 1차 재결정 어닐링의 어닐링 온도는 800℃ 이상 950℃ 미만 정도로 하는 것이 바람직하다. 이때의 어닐링 분위기는, 습수소 질소 혹은 습수소 아르곤 분위기로 함으로써 탈탄 어닐링을 겸해도 좋다.

[0126] 또한, 1차 재결정 어닐링시에 있어서는, 500~700℃의 온도역의 평균 승온 속도를 50℃/s 이상으로 하는 것이 바람직하다.

[0127] 특허문헌 8에 기재되는 바와 같이, 강 슬래브에 S나 Se와 같은 인히비터 성분이 포함되는 경우에는, 상기의 온도역에 있어서의 승온 속도를 빠르게 함으로써, Goss 방위의 존재량을 높여 2차 재결정 후의 결정 입경을 저감하고, 이에 따라, 철손 특성이 개선되는 것이 알려져 있다. 이 점, 상기의 온도역은, 냉간 압연 후의 조직의 회복에 상당하는 온도역에 해당하기 때문에, 급열하고, 회복 현상을 억제하여 재결정시킴으로써, 이러한 효과가 얻어지는 것으로 생각된다.

[0128] 그러나, 여기에서는, 완전히 상이한 효과, 즉, 서브 스케일의 SiO₂ 형상을 변화시키고, 포스테라이트 피막 형성 거동을 통하여, 상기한 6개의 입계 편석형 원소(Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B) 중, B 이외를 강 중에 머무르게 하는 효과가 얻어진다.

[0129] 1차 재결정 어닐링은, 일반적으로, 습수소 분위기에서 행해진다. 이는, 1차 재결정시킴과 함께 탈탄을 재촉하고, 또한 서브 스케일로 칭해지는 SiO₂층을 강판 표면에 형성시키기 위함이다. SiO₂는, MgO를 주재로 하는 어닐링 분리제를 사용하는 경우, MgO와 반응하여, Mg₂SiO₄(포스테라이트)를 형성하지만, SiO₂의 형상이나 양은, 포스테라이트 피막의 반응성이나 막두께 등에 영향을 받는다. 통상, 전위의 잔류하는 회복 조직에서 산화가 발생하는 경우, 산소의 확산은 전위를 따라 발생하기 쉽고, 형성되는 SiO₂도 전위를 따른 형태를 형성하기 쉽다. 한편, 재결정된 후에 산소의 확산이 발생하면, 결정의 조밀면(dense face)을 따라 확산한다. 이 경우, SiO₂가 형성되는 서브 스케일층은 두꺼워지기 쉽고, 또한 SiO₂의 형상도 구(spherical) 형상에 가까워, 비교적 반응성이 높은 상태가 된다. 더하여, 강 중의 산소 함유량도 높아지기 쉽다.

[0130] 한편, 강의 순화는, 기상(gas-phase) 방출 또는 포스테라이트 피막 중으로의 농화라는 형태로 발생한다. 이 때문에, 포스테라이트 피막이 형성되는 온도가 변화하면, 순화 거동에도 영향이 발생한다. 당연히, 포스테라이트 피막에 의해 강판이 덮이기 전의 단계의 쪽이, 기상으로의 방출은 진행되기 쉽다. 이 점, 상기한 6개의 입계 편석형 원소(Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B) 중, B 이외의 원소는 치환형 원소이기 때문에, 확산 속도가 느려, 순화가 진행되기 어렵다. 따라서, 포스테라이트 피막의 형성이 보다 저온으로부터 발생한 경우, 특히 확산 속도가 낮은 이들 원소는, 기상으로의 방출이 진행되기 어려워진다. 또한, 포스테라이트 피막으로의 농화는, 포스테라이트 피막의 형성과 함께 행해질 필요가 있지만, 저온에서 포스테라이트 피막의 형성이 진행되면, 역시 포스테라이트 피막까지 확산할 수 없어, 피막으로의 농화도 진행되기 어려워진다.

[0131] 이에 대하여, 미량이라도 잔류하면 석출물을 형성하여 자기 특성 열화를 초래하는 N이나 C는, 침입형 원소(invasive element)이기 때문에, 확산 속도가 빠르다. 또한, N이나 C는, 원래 기체가 되기 쉽기 때문에, 기상 방출이 진행되기 쉽다. 즉, 포스테라이트 피막이 형성되는 온도를 적정하게 제어함으로써, N이나 C 이외의 상기한 필요 원소만을 강 중에 머무르게 하기 쉬운 상태를 만들어내는 것이 가능하다.

[0132] 이와 같이, 상기의 성분 조성으로 조정된 강 슬래브를 이용함과 함께, MgO를 주재로 하는 어닐링 분리제를 사용하여, 포스테라이트 피막을 형성하는 경우, 500~700℃의 온도역의 평균 승온 속도를 50℃/s 이상으로 하는, 나

아가서는 후술하는 2차 재결정 어닐링 조건을 적정하게 제어함으로써, 서브 스케일의 SiO₂ 형상을 변화시키고, 포스테라이트 피막의 형성 거동을 통하여, 상기한 6개의 입계 편석형 원소(Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B) 중, B 이외를 강 중에 머무르게 하는 것이 가능해진다. 이에 따라, Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B의 함유량을 (1)식의 범위로 제어하는 것이 가능해진다.

- [0133] 이 때문에, 1차 재결정 어닐링에 있어서의 500~700℃의 온도역의 평균 승온 속도는 50℃/s 이상으로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 100℃/s 이상이다. 또한, 이 평균 승온 속도의 상한에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상 200℃/s 정도이다.
- [0134] 또한, 1차 재결정 어닐링 중, 또는, 어닐링 후 또한 어닐링 분리체를 도포하기 전에 질화 처리를 행할 수 있다. 인히비터 성분을 거의 함유하지 않는 성분계에 있어서도, 특허문헌 9에 개시되는 바와 같이, 질화 처리를 행함으로써 2차 재결정을 안정화시킬 수 있다. 단, 질화는 강 중의 성분 자체에 영향을 초래하여, 질화물 형성 원소의 순화 후의 잔류를 조장하기 때문에, 질화를 실시하기 위해서는 필요한 조건이 존재한다.
- [0135] 여기에서, 상기한 6개의 입계 편석형 원소(Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B) 중, B, Mo 및 Cr은, 질소와 결부되어, 고온까지 안정적으로 존재하기 쉬운 질화물을 형성한다. 실제, 강 슬래브 중에, B: 0.001질량%, Mo: 0.05질량%, Cr: 0.10질량%를 초과하는 범위에서 함유시키는 경우는, 질화는 행해야 하는 것은 아니다. 그 이유는, 이 경우에 질화를 행하면, 순화 후의 최종 제품판에도 이들 원소가 그대로 잔류하여, 자기 특성의 열화를 초래할 우려가 있기 때문이다.
- [0136] 여기에, 질화 처리 방법에 대해서는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 코일 형태인 채 NH₃ 분위기나 가스를 이용하여 가스 질화를 행해도 좋고, 주행하는 스트립에 대하여 연속적인 가스 질화를 행해도 좋다. 또한, 가스 질화에 비해 질화능이 높은 염욕질화(slat bath nitriding)를 이용하는 것도 가능하다. 여기에, 염욕질화를 이용하는 경우의 염욕으로서, 시안산염을 주성분으로 하는 염욕이 적합하다. 또한, 질화 온도 및 질화 시간에 대해서는, 가스 질화의 경우에는 500~1000℃에서 20~600초 정도, 염욕질화의 경우에는 300~600℃에서 20~600초 정도로 하는 것이 적합하다.
- [0137] 그리고, 1차 재결정 어닐링 후, 또는 질화 처리 후에 얻어진 강판의 표면에, 어닐링 분리체를 도포한다. 여기에서, 상기한 포스테라이트 피막의 형성 거동을 통하여, 입계 편석형 원소인 Sn, Sb, Cr, P 및 Mo를 강 중에 머무르게 하는 효과를 얻으려면, 어닐링 분리체의 주제를 마그네시아(MgO)로 할 필요가 있다. 또한, 어닐링 분리체 중에는 특허문헌 6이나 특허문헌 7에 기재되는 화합물(Sr 화합물, Ca 화합물, Ba 화합물, Ti계 화합물 등)의 첨가는 필요하지는 않지만, 포스테라이트 피막의 형성에 우위로 작용하는 범위에 있어서, 적절히 이용할 수 있다.
- [0138] 또한, 특정의 어닐링 분리 조제는, 포스테라이트 피막의 형성 속도를 바꾸는 결과, 전술의 메카니즘과 동일하도록 강의 순화에 영향을 준다. 2차 재결정 어닐링 조건에 대해서는 후술하지만, SiO₂로부터 올리빈(olivine)이 형성되는 500℃ 이상 1000℃ 이하의 온도역에서, 어느 정도의 산화성을 줌으로써, 포스테라이트 피막의 형성을 촉진할 수 있다. 예를 들면, 황산근(sulfate group)을 갖는 어닐링 분리 조제를 첨가한 경우, 700℃ 정도에서 분해되어, 산화성을 높이는 것이 가능해지기 때문에, 황산근을 갖는 어닐링 분리 조제의 첨가는, 적절한 온도역에서 효과적으로 분위기 산화성을 높일 수 있다. 비교적 소량이라도 이 효과는 얻어지지만, MgO: 100질량부에 대하여, 1질량부 미만에서는 효과가 작다. 한편, 30질량부를 초과하여 첨가한 경우에는, 산화성이 지나치게 높아져, 포스테라이트 피막이 과잉으로 두꺼워져, 포스테라이트 피막의 굽힘 박리 특성이 저하한다. 또한, 반대로 일부의 화합물에서는, 어닐링 중에 분해 혹은 환원됨으로써, 순금속이 되어 강 중으로 침입하는 경우도 있다. 질화 규소의 입계로의 석출은 순화 어닐링 후, 냉각시에 발생하는 것이기 때문에, 그때까지 강 중에 침입시키는 것으로도 벤드 특성 개선에 유효하게 기능한다. 비교적 환원이나 분해가 발생하기 쉽고, 침입시키기 쉬운 원소로서는 Sn이나 Sb를 들 수 있고, 이들 화합물을 이용하는 것이 적합하다.
- [0139] 이것에 이어서, 순화 어닐링을 겸하는 2차 재결정 어닐링을 행한다.
- [0140] 2차 재결정 어닐링에서는, 보다 저온에서의 포스테라이트 피막의 형성 촉진에 의한, 입계 편석형 원소의 순화를 억제하는 관점에서, 800~900℃의 온도역에서의 평균 승온 속도를 5℃/시간 이하로 한다.
- [0141] 즉, 이 온도역에서는, 치환형 원소인 Sn, Sb, Cr, P 및 Mo의 확산 속도가 낮은 한편, SiO₂로부터 올리빈으로의 반응이 진행되기 때문에, 이 온도역에서의 평균 승온 속도를 5℃/시간 이하로 하여, 이 온도역에서 장시간 유지(구체적으로는 20시간 이상 유지)함으로써, 서브 스케일의 SiO₂ 형상을 변화시키는 것이 가능해진다. 그 결과,

포스테라이트 피막의 형성 거동을 통하여, Sn, Sb, Cr, P 및 Mo가 강 중에 머무르기 쉬워진다. 바람직하게는 3℃/시간 이하이다. 또한, 이 온도역에서의 평균 승온 속도의 하한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 생산성의 면에서는 1℃/시간 이상으로 하는 것이 바람직하다.

- [0142] 또한, 2차 재결정 어닐링에서는, 1000℃ 이상 1100℃ 미만의 온도역에 있어서의 분위기의 가스 조성을, H₂: 10체적% 이상으로 한다.
- [0143] 즉, 이 온도역에 있어서, H₂ 가스는 포스테라이트 피막의 형성에 유리하게 작용하고, 특히, 그 농도를 10체적% 이상으로 함으로써, 상기한 포스테라이트 피막 형성 거동을 통한 Sn, Sb, Cr, P 및 Mo를 강 중에 머무르게 하는 효과가 얻어진다. 보다 바람직하게는 H₂: 25체적% 이상이다. 또한, H₂ 가스 이외에 포함되는 가스로서는, N₂ 나 Ar 등을 들 수 있지만, H₂를 100체적%로 해도 좋다.
- [0144] 또한, 2차 재결정 어닐링에 있어서의 순화 온도는 1180℃를 초과하는 온도로 하고, 추가로 순화시의 가스 분위기를, H₂ 가스 분위기, 예를 들면, H₂: 10체적% 이상의 가스 분위기로 함으로써, 극미량이라도 자기 특성에 유해하게 작용하는 C나 N, 나아가서는 Al이나 S, Se와 같은 성분의 철저한 순화가 가능해진다.
- [0145] 또한, 순화 시간은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 통상, 2~20시간 정도이다.
- [0146] 또한, 종래, S나 Se를 저감한 성분의 슬래브를 이용하여 방향성 전자 강관을 제조하는 경우에는, 고온에서의 분위기를 H₂ 가스와 같은 환원 분위기로 하면, 산화된 입계가 환원되고, 이것이, 입계에 질화 규소가 석출되는 기점으로서 작용하기 때문에, 밴드 특성을 열화시키고 있었다.
- [0147] 이 점, 본 발명에서는, 입계 편석형 원소(Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B)를 이용함으로써, 질화 규소의 입계로의 편석을 억제하고 있기 때문에, 종래, S나 Se를 억제한 성분계에 있어서는 밴드 특성의 열화를 유발하기 때문에 적용할 수 없었던 고온에서의 H₂ 분위기에서의 순화 어닐링이 가능해져, 보다 철저한 순화가 가능해진다.
- [0148] 이 결과, 최종 제품판에 있어서의 강 성분의 Al이나 N, S, Se와 같은 원소는, Al은 10ppm 이하, N은 15ppm 이하, S 및 Se에 대해서는 그 합계량을 10ppm 이하로까지 저감하는 것이 가능해진다. 또한, 이들 Al, N, S 및 Se의 4원소에 대해서는, 기상으로의 방출과 함께, 일부는 포스테라이트 피막 중으로의 농화도 발생하기 때문에, 포스테라이트 피막을 붙인 채로 분석한 경우는, Al이 50ppm 이하, N의 경우는 100ppm 이하, S 및 Se의 합계량은 50ppm 이하가 된다.
- [0149] 또한, 순화 온도를 1100℃ 정도로까지 저하시키거나, 분위기를 Ar 분위기 등으로 하면, 순화가 충분하지 않아, 순화 후(2차 재결정 어닐링 후)에 얻어지는 최종 제품판의 강 성분에 대해서, sol.Al: 10ppm 이하, N: 15ppm 이하, S 및 Se의 합계량을 10ppm 이하로까지 저감할 수 없게 된다.
- [0150] 본 발명의 방향성 전자 강관에서는, 전술한 바와 같이, Sn, Sb, Cr, P, Mo 및 B의 함유량을 적정하게 제어함과 동시에, sol.Al: 10ppm 이하, N: 15ppm 이하, S 및 Se의 합계량을 10ppm 이하로 억제하는 것이 중요하다.
- [0151] 상기의 2차 재결정 어닐링 후, 강관 표면에, 추가로 절연 피막을 도포, 베이킹할 수도 있다. 이러한 절연 피막의 종류에 대해서는, 특별히 한정되지 않고, 종래 공지의 모든 절연 피막이 적합하다. 예를 들면, 일본공개특허공보 소50-79442호나 일본공개특허공보 소48-39338호에 기재되어 있는 인산염-크롬산염-폴로이달 실리카를 함유하는 도포액을 강관에 도포하고, 800℃ 정도에서 베이킹하는 방법이 적합하다.
- [0152] 또한, 평탄화 어닐링에 의해, 강관의 형상을 조정하는 것도 가능하고, 추가로 이 평탄화 어닐링을 절연 피막의 베이킹 처리와 겸비시킬 수도 있다.
- [0153] 실시예
- [0154] (실시예 1)
- [0155] 질량% 또는 질량ppm으로, C: 0.06%, Si: 3.25%, Mn: 0.06%를 기본 성분으로 하고, 표 2에 나타내는 성분을 추가로 함유하고, 잔부가 Fe 및 불가피적 불순물이 되는 강괴를 용제했다. 또한, 일부에 대해서는, 추가로 Ni, Cu, Nb, Ti, Bi를 첨가한 강괴를 용제했다. 용제한 강괴를 1200℃로 가열한 후, 열간 압연을 실시하여 판두께: 2.5mm의 열연판으로 했다. 이 열연판을 1020℃에서 30초간 어닐링한 후, 0.30mm까지 압연하여 냉연판으로 했다. 이어서, 이 냉연판에, 습수소 분위기에서, 500~700℃의 온도역의 평균 승온 속도: 120℃/s, 어닐링 온도: 850℃, 어닐링 시간: 60초로 하는 1차 재결정 어닐링(탈탄 어닐링)을 행했다. 1차 재결정 어닐링 후에 얻

어진 강관에, 어닐링 분리제로서 MgO를 주제로 하고, 또한 표 1의 약제(agent)를 부제로서 첨가하여 슬러리로 한 것을 도포, 건조했다. 그 후, 이 강관을, 800~900℃의 온도역에 있어서, 분위기를 N₂ 분위기로 하여 30시간 이상 체류시키고, 이어서, 분위기를 H₂ 분위기로 변경한 후, 1200℃까지 가열하고, H₂ 분위기인 채 이 온도에 서 균열 시간을 10시간으로 하는 2차 재결정 어닐링을 행했다. 또한, 비교를 위해, No.5에서는, 2차 재결정 어닐링에 있어서의 800~900℃의 온도역에 있어서의 체류 시간을 10시간으로 했다. 추가로 이어서, 인산염계의 절연 장력 코팅을 강관의 표면에 도포하고, 베이킹했다.

- [0156] 이렇게 하여 얻어진 강관으로부터, 엡스타인(Epstein) 시험편을 채취하여, 자속 밀도 B₈을 평가했다.
- [0157] 또한, 얻어진 강관을, JIS C 2553에 규정된 사이즈로 잘라내어, 70N의 장력을 가한 상태로 반복하여 직각으로 굽히고, 강관에 균열이 발생할 때까지의 횟수를 측정함으로써, 벤드 특성을 평가했다. 측정은 최대 굽힘 횟수를 10회로 하여 실시했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0158] 또한, 굽힘 횟수가 10회 시점에 있어서도 균열이 발생하지 않았던 경우에는, 반복 굽힘 횟수를 「10 이상」으로 하고 있다.
- [0159] 또한, 강관 표면의 절연 피막 및 포스테라이트 피막을 제거한 후, 강 중에 있어서의 미량 원소의 함유량을 측정했다. 이들 결과를 표 2에 병기한다. 여기에서, 강 중에 있어서의 미량 원소의 함유량의 측정은, 원자 흡광 분석법에 의해 행했다. 또한, C량은 모두 0.003질량% 이하로 저감되고, Si량 및 Mn량은 모두 강 슬래브에서의 함유량과 동(同) 정도였다.
- [0160] 또한, 얻어진 강관의 표면을 연마하고, 나이탈 부식하여, 광학 현미경(배율: 100배)으로 10시야 관찰하고, 각 시야 내에서, 전체 입계 길이 및 전체 입계 질화 규소 길이를 측정하고, (전체 입계 질화 규소 길이)/(전체 입계 길이)×100으로 하여, 결정립계의 전체 입계 길이에 대한, 결정립계에 있어서 질화 규소가 석출되어 있는 입계 길이의 합계의 비율을 산출했다. 이 결과를 표 2에 병기한다.

표 2

No.	이온링 판리제 조제	MgO:100질 량부에 대한 어닐링 시간 계 조제의 평균량 (질량부)	강 성분 (질량%)													B ₂ (%)	반복 균형 횟수 (회)	비고					
			sol-Al	N	S	Se	O	Sn	Sb	Cr	P	Mo	B	Ni, Cu, Nb, Ti, Bi	[Sn] + [Sb] + [Cr] + 2x [P] + [Mo] + [B] (질량%)				잔재 입계 결이에 대 한, 열화 구 소가, 석출되 어 있는 입 계의 비율 (%)				
1	-	-	슬래브 최종 제품판	0.0040 0.0003	0.0040 0.0010	0.0030 0.0004	0.0010 0.0001	0.0030 0.0010	-	-	-	0.050 0.031	0.010 0.008	-	-	-	-	0.070 0.047	2.5	1.902	0	비교예	
2	-	-	슬래브 최종 제품판	0.0050 0.0022	0.0050 0.0004	0.0030 0.0001	0.0005 0.0001	0.0020 0.0010	-	-	-	0.050 0.038	0.060 0.049	0.050 0.040	-	-	-	-	0.310 0.209	0.0	1.911	10 이상	발명예
3	-	-	슬래브 최종 제품판	0.0060 0.0001	0.0060 0.0010	0.0020 0.0004	0.0001 0.0001	0.0010 0.0010	-	-	-	0.040 0.037	0.050 0.049	0.010 0.005	-	-	-	-	0.260 0.172	0.1	1.920	10 이상	발명예
4	Me ₂ SO ₄	5	슬래브 최종 제품판	0.0070 0.0001	0.0050 0.0010	0.0030 0.0006	0.0002 0.0001	0.0030 0.0010	-	-	-	0.040 0.037	0.050 0.049	0.030 0.020	-	-	-	-	0.280 0.187	0.1	1.922	10 이상	발명예
5	-	-	슬래브 최종 제품판	0.0080 0.0003	0.0040 0.0010	0.0020 0.0004	0.0003 0.0001	0.0020 0.0010	0.060 0.041	-	-	-	0.050 0.035	0.050 0.037	-	-	-	-	0.2115 0.1510	1.5	1.905	7	비교예
6	-	-	슬래브 최종 제품판	0.0090 0.0003	0.0080 0.0040	0.0040 0.0020	0.0004 0.0001	0.0010 0.0010	0.060 0.042	-	-	-	0.060 0.044	0.050 0.038	-	-	-	-	0.2214 0.1630	0.1	1.908	10 이상	발명예
7	Sb ₂ O ₃	3	슬래브 최종 제품판	0.0080 0.0003	0.0040 0.0010	0.0020 0.0004	0.0010 0.0001	0.0040 0.0020	0.060 0.043	-	-	-	0.050 0.036	0.050 0.037	-	-	-	-	0.2318 0.1680	0.1	1.909	10 이상	발명예
8	Sb ₂ O ₃	3	슬래브 최종 제품판	0.0070 0.0002	0.0030 0.0010	0.0030 0.0004	0.0008 0.0001	0.0030 0.0010	0.060 0.040	-	-	-	0.020 0.011	0.050 0.037	-	-	-	-	0.2511 0.1710	0.0	1.915	10 이상	발명예
9	-	-	슬래브 최종 제품판	0.0060 0.0002	0.0020 0.0010	0.0010 0.0003	0.0001 0.0001	0.0010 0.0010	-	-	-	0.080 0.062	0.040 0.025	0.010 0.008	-	-	-	-	0.140 0.103	1.2	1.908	2	비교예
10	-	-	슬래브 최종 제품판	0.0050 0.0002	0.0030 0.0010	0.0040 0.0003	0.0002 0.0001	0.0020 0.0010	-	-	-	0.080 0.063	0.040 0.022	0.050 0.038	-	-	-	-	0.220 0.161	0.0	1.910	10 이상	발명예
11	-	-	슬래브 최종 제품판	0.0040 0.0002	0.0040 0.0010	0.0030 0.0003	0.0010 0.0001	0.0030 0.0010	-	-	-	0.080 0.062	0.040 0.024	0.050 0.040	-	-	-	-	0.220 0.162	0.1	1.918	10 이상	발명예
12	-	-	슬래브 최종 제품판	0.0030 0.0002	0.0030 0.0010	0.0030 0.0003	0.0001 0.0001	0.0010 0.0010	-	-	-	0.080 0.062	0.040 0.024	0.050 0.040	-	-	-	-	0.220 0.166	0.2	1.917	10 이상	발명예
13	SnO	4	슬래브 최종 제품판	0.0040 0.0002	0.0040 0.0010	0.0030 0.0004	0.0001 0.0001	0.0020 0.0010	0.020 0.007	-	-	-	0.070 0.055	0.040 0.038	-	-	-	-	0.230 0.162	0.1	1.922	10 이상	발명예
14	SnO	4	슬래브 최종 제품판	0.0050 0.0002	0.0050 0.0010	0.0040 0.0003	0.0010 0.0001	0.0040 0.0010	0.020 0.008	-	-	-	0.070 0.054	0.040 0.026	-	-	-	-	0.230 0.160	0.2	1.924	10 이상	발명예
15	-	-	슬래브 최종 제품판	0.0050 0.0002	0.0050 0.0010	0.0030 0.0004	0.0005 0.0001	0.0020 0.0010	-	-	-	0.100 0.090	-	-	-	-	-	-	0.200 0.180	2.3	1.913	3	비교예

[0161]

[0162] 표 2에 나타내는 바와 같이, 발명예에서는 비교예에 비해, 밴드 특성이 대폭으로 개선되어 있는 것을 알 수 있다.

[0163] (실시예 2)

[0164] 질량% 또는 질량ppm으로, C: 0.04%, Si: 3.11%, Mn: 0.03%, sol.Al: 50ppm, N: 38ppm, S: 21ppm, O: 9ppm, Sb: 0.053%, Cr: 0.052%, P: 0.056%를 함유하고, 잔부가 Fe 및 불가피적 불순물이 되는 규소 강판 슬래브를 1200℃에서 50분간 가열 후, 열간 압연하여 판두께: 2.2mm의 열연판으로 하고, 이 열연판에 1000℃에서 40초간의 어닐링을 실시했다. 이어서, 이 열연판에 냉간 압연을 실시하여 판두께를 1.7mm로 하고, 1100℃×1분간의 중간 어닐링을 실시한 후, 추가로 냉간 압연을 실시하여 0.23mm의 최종 판두께가 되는 냉연판으로 했다. 이어서, 이 냉연판에, PH₂O/PH₂=0.3의 분위기하에서, 500~700℃의 온도역의 평균 승온 속도: 150℃/s, 어닐링 온도: 820℃, 어닐링 시간: 2분간으로 하여 1차 재결정 어닐링(탈탄 어닐링)을 실시했다. 1차 재결정 어닐링 후에 얻어진 강판에, NH₃, H₂, N₂ 혼합 분위기하에서 질화 처리를 실시하고, 강 중 N량을 260ppm까지 증량시켰다.

그 후, MgO를 주성분으로 하고, MgO: 100질량부에 대하여 Mg(OH)₂를 3질량부 첨가한 어닐링 분리제를 물과 섞어 슬러리 상태로 한 것을 강관의 표면에 도포한 후, 코일로 권취하여, 800~900℃의 온도역에 있어서, 분위기를 N₂ 분위기로 하여 30시간 체류시키고, 이어서, 분위기를 H₂ 분위기로 변경한 후, 1220℃까지 가열하고, H₂ 분위기인 채, 이 온도에서 균열 시간을 20시간으로 하는 2차 재결정 어닐링을 행했다. 이어서, 인산염계의 절연 장력 코팅을 강관의 표면에 도포, 베이킹하고, 강대의 평탄화를 목적으로 하는 평탄화 어닐링을 실시하여 최종 제품판으로 했다.

[0165] 이렇게 하여 얻어진 강관으로부터, 엡스타인 시험편을 채취하여, 자속 밀도 B₈을 평가했다. 또한, 얻어진 강관을, JIS C 2553에 규정된 사이즈로 잘라내어, 70N의 장력을 가한 상태로 반복하여 직각으로 굽히고, 강관에 균열이 발생할 때까지의 횟수를 측정함으로써 벤드 특성을 평가했다. 측정은 최대 굽힘 횟수를 10회로 하여 실시했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[0166] 또한, 굽힘 횟수가 10회 시점에 있어서도 균열이 발생하지 않았던 경우에는, 반복 굽힘 횟수를 「10 이상」으로 하고 있다.

[0167] 또한, 강관 표면의 절연 피막 및 포스테라이트 피막을 제거한 후, 강 중의 미량 원소의 함유량을 측정했다. 결과를 표 3에 나타낸다. 또한, C량은 모두 0.003% 이하로 저감되고, Si량, Mn량 및 O량은, 모두 강 슬래브에서의 함유량과 동 정도였다.

[0168] 또한, 실시예 1과 동일하게, 결정립계의 전체 입계 길이에 대한, 결정립계에 있어서 질화 규소가 석출되어 있는 입계 길이의 합계의 비율을 산출했다. 이 결과를 표 3에 병기한다.

표 3

최종 제품판의 강 성분 (질량 %)						[Sn] + [Sb] + [Cr] + 2 × [P] + [Mo] + [B] (질량 %)	B ₈ (T)	반복 굽힘 횟수 (회)	전체 입계 길이에 대한, 질화 규소가 석출되어 있는 입계 길이의 합계의 비율 (%)	비고
sol-Al	N	S	Sb	Cr	P					
0.0004	0.001	0.0004	0.042	0.049	0.044	0.179	1.914	10 이상	0.2	발명에

[0169]

[0170] 표 3에 나타내는 바와 같이, 질화 처리를 행한 경우, 슬래브 성분과 순화 후 성분에 있어서의 Cr량의 변동은 작지만, Sb나 P와 같은 성분은, 순화 후에는, 100ppm 이상 감소하고 있었다. 또한, 2차 재결정 어닐링시에, 어닐링 분리제의 슬러리로부터 수분이 방출되고, 산화가 진행되는 온도역을 N₂ 분위기로 하고, 또한, 순화의 분위기를, S 및 Se를 함유하지 않는 성분계에 있어서 순화에는 유리하지만 환원 작용이 있는 H₂ 분위기로 했지만, 순화 후의 성분의 측정 결과에서는, 상기 (1)식의 범위를 만족하고 있어, 벤드 특성의 열화가 억제되어 있는 것을 알 수 있다.

[0171] (실시예 3)

[0172] 표 4에 나타내는 성분을 함유하고, 잔부가 Fe 및 불가피적 불순물이 되는 진공 강괴를 용제하고, 열간 압연에 의해 열연판으로 한 후, 980℃, 1분간의 열연판 어닐링을 행하고, 냉간 압연에 의해 판두께: 0.23mm의 냉연판으로 했다. 얻어진 냉연판을 표 4에 나타내는 승온 속도로 승온하고, 어닐링 온도: 840℃, 어닐링 시간: 2분이 되는 1차 재결정 어닐링을 행하고, MgO를 주재로 하는 어닐링 분리제를 도포한 후, 가스 분위기를 제어할 수 있는 래버러토리(laboratory) 어닐링로에서 표 4에 나타내는 조건으로 2차 재결정 어닐링을 실시했다. 2차 재결정 어닐링에서는, 800℃~900℃의 온도역에 있어서, 분위기를 N₂ 분위기로 하여 50시간 체류시키고, 이어서, 900℃ 이상에서 분위기를 H₂ 분위기로 변경한 후, 1200℃까지 가열하고, H₂ 분위기인 채, 이 온도에서 10시간 균열했다. 또한, 비교를 위해, No.10에서는, 2차 재결정 어닐링에 있어서의 800~900℃의 온도역에 있어서의 체류 시간을 10시간으로 했다. 이어서, 인산염계의 절연 장력 코팅을 강관의 표면에 도포, 베이킹하고, 강대의 평탄화를 목적으로 하는 평탄화 어닐링을 실시하여 최종 제품판으로 했다.

[0173] 이렇게 하여 얻어진 강관으로부터, 엡스타인 시험편을 채취하여, 자속 밀도 B₈을 평가했다. 또한, 얻어진 강관을, JIS C 2553에 규정된 사이즈로 잘라내어, 70N의 장력을 가한 상태로 반복하여 직각으로 굽히고, 강관에 균열이 발생할 때까지의 횟수를 측정함으로써 벤드 특성을 평가했다. 측정은 최대 굽힘 횟수를 10회로 하여 실시

했다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[0174] 또한, 굽힘 횟수가 10회 시점에 있어서도 균열이 발생하지 않았던 경우에는, 반복 굽힘 횟수를 「10 이상」으로 하고 있다.

[0175] 또한, 강판 표면의 절연 피막 및 포스테라이트 피막을 제거한 후, 강 중의 원소의 함유량을 측정했다. 이 결과를 표 4에 병기한다.

[0176] 또한, 실시예 1과 동일하게, 결정립계의 전체 입계 길이에 대한, 결정립계에 있어서 질화 규소가 석출되어 있는 입계 길이의 합계의 비율을 산출했다. 이 결과를 표 4에 병기한다.

표 4

No.	강 성분 (질량%)														1차 재결정 어닐링에 있 에서 500 ~700℃의 온 도에서 1시간 동안 유지된 후의 결정립 계의 전체 길이 에 대한 질화 규소가 석출된 입계 길이의 합 계의 비율 (%)	B _s (T)	반복 굽힘 횟수 (회)	비고								
	C	Si	Mn	sol-Al	N	S	Se	O	Sn	Sb	Cr	P	Mo	B					Co	Ni	Cu	Ti	Nb	Bi	(질량%)	
1	솔라브 최종 제품판	0.03 0.001	3.2 0.07	0.08 0.001	0.0080 0.0005	0.0040 0.0005	0.0030 0.0004	0.0010 0.0001	0.0010 0.0010	0.040 0.030	0.060 0.020	0.060 0.050	0.060 0.030	0.030 0.020	0.0010 0.0005	—	—	—	—	—	—	0.2810 0.1805	20	1.912	10 이상	발명예
2	솔라브 최종 제품판	0.05 0.003	3.1 0.09	0.10 0.002	0.0070 0.0002	0.0040 0.0007	0.0020 0.0006	0.0020 0.0002	0.0010 0.0010	0.050 0.040	0.050 0.040	0.050 0.040	0.050 0.040	0.030 0.030	0.0010 0.0007	—	—	—	—	—	—	0.2610 0.2207	150	1.924	10 이상	발명예
3	솔라브 최종 제품판	0.03 0.001	3.2 0.04	0.05 0.003	0.0090 0.0003	0.0030 0.0006	0.0030 0.0006	0.0010 0.0002	0.0010 0.0010	0.060 0.050	0.070 0.050	0.070 0.050	0.070 0.050	0.030 0.030	0.0020 0.0009	—	—	—	—	—	—	0.3420 0.2609	300	1.929	10 이상	발명예
4	솔라브 최종 제품판	0.03 0.001	3.2 0.05	0.06 0.002	0.0050 0.0004	0.0020 0.0004	0.0030 0.0005	0.0010 0.0002	0.0010 0.0010	0.020 0.010	0.020 0.010	0.020 0.010	0.020 0.010	0.010 0.010	0.0001 0.0001	—	—	—	—	—	—	0.1001 0.0601	150	1.900	0	비교예
5	솔라브 최종 제품판	0.04 0.002	3.4 0.06	0.07 0.015	0.0030 0.0080	0.0030 0.0020	0.0030 0.0020	0.0010 0.0010	0.0010 0.0010	0.080 0.040	0.080 0.040	0.080 0.040	0.080 0.040	0.050 0.050	0.0010 0.0004	Ni:0.50	Ni:0.45	—	—	—	—	0.3710 0.2404	50	1.944	10 이상	발명예
6	솔라브 최종 제품판	0.03 0.002	3.6 0.13	0.15 0.003	0.0080 0.0005	0.0020 0.0004	0.0020 0.0004	0.0010 0.0001	0.0010 0.0010	0.040 0.060	0.040 0.030	0.040 0.030	0.040 0.030	0.030 0.030	0.0010 0.0003	Cu:0.10	Cu:0.08	—	—	—	—	0.3410 0.2703	80	1.936	10 이상	발명예
7	솔라브 최종 제품판	0.02 0.001	3.4 0.10	0.11 0.001	0.0040 0.0006	0.0010 0.0002	0.0010 0.0001	0.0010 0.0001	0.0010 0.0010	0.020 0.050	0.020 0.060	0.020 0.060	0.020 0.060	0.030 0.020	0.0010 0.0003	Nb:0.003	Nb:0.002	—	—	—	—	0.3210 0.2503	120	1.940	10 이상	발명예
8	솔라브 최종 제품판	0.04 0.002	3.5 0.06	0.06 0.002	0.0060 0.0009	0.0050 0.0006	0.0040 0.0006	0.0001 0.0001	0.0010 0.0010	0.050 0.040	0.050 0.030	0.050 0.030	0.050 0.030	0.050 0.030	0.0010 0.0004	Ti:0.003	Ti:0.003	—	—	—	—	0.3310 0.2704	180	1.935	10 이상	발명예
9	솔라브 최종 제품판	0.03 0.001	3.3 0.08	0.09 0.002	0.0050 0.0004	0.0030 0.0004	0.0030 0.0004	0.0010 0.0001	0.0010 0.0010	0.100 0.080	0.070 0.060	0.070 0.060	0.070 0.060	0.020 0.020	0.0010 0.0003	Bi:0.004	Bi:0.002	—	—	—	—	0.4210 0.3403	180	1.949	10 이상	발명예
10	솔라브 최종 제품판	0.03 0.001	3.3 0.05	0.06 0.002	0.0050 0.0004	0.0030 0.0004	0.0030 0.0004	0.0010 0.0001	0.0010 0.0010	0.030 0.020	0.030 0.020	0.030 0.020	0.030 0.020	0.030 0.020	0.0002 0.0001	—	—	—	—	—	—	0.1802 0.1401	150	1.905	0	비교예

[0177]

[0178] 표 4에 나타내는 바와 같이, 발명예에서는 비교예에 비해, 밴드 특성이 대폭으로 개선되어 있는 것을 알 수 있다.