

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2017년 6월 29일 (29.06.2017)



(10) 국제공개번호  
WO 2017/111433 A1

- (51) 국제특허분류: C21D 8/12 (2006.01) C22C 38/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/014946
- (22) 국제출원일: 2016년 12월 20일 (20.12.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2015-0183224 2015년 12월 21일 (21.12.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 포스코 (POSCO) [KR/KR]; 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동), Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 박창수 (PARK, Chang Soo); 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261(괴동동) 포스코, Gyeongsangbuk-do (KR). 한민수 (HAN, Min Soo); 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261(괴동동) 포스코, Gyeongsangbuk-do (KR). 박종호 (PARK, Jong Ho); 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261(괴동동) 포스코, Gyeongsangbuk-do (KR). 주형돈 (JOO, Hyung

Don); 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261(괴동동) 포스코, Gyeongsangbuk-do (KR). 김윤수 (KIM, Yun Su); 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).

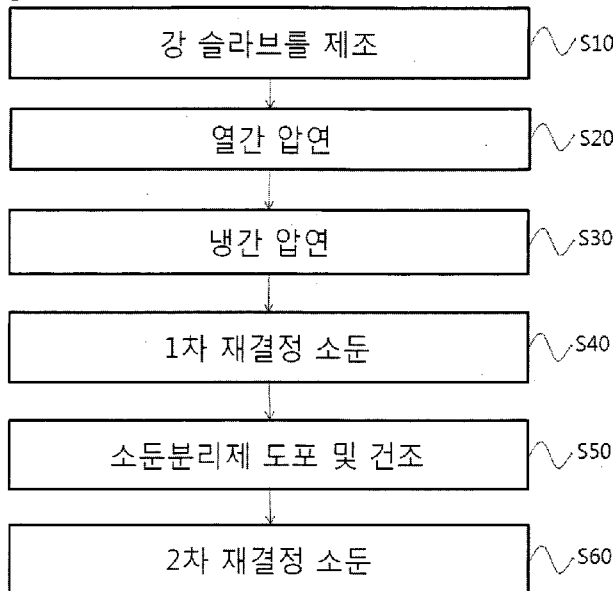
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING GRAIN-ORIENTED ELECTRICAL STEEL SHEET

(54) 발명의 명칭 : 방향성 전기강판의 제조방법

【도 1】



- S10 ... Preparation of steel slab
- S20 ... Hot rolling
- S30 ... Cold rolling
- S40 ... Primary recrystallization annealing
- S50 ... Annealing separator coating and drying
- S60 ... Secondary recrystallization annealing

(57) Abstract: A method for manufacturing a grain-oriented electrical steel sheet according to an embodiment of the present invention comprises the steps of: preparing a steel slab comprising, by weight, at least one of 2 to 7% of Si, 0.03 to 0.10% of Sn, and 0.01 to 0.05% of Sb; hot rolling the steel slab to prepare a hot-rolled plate; cold rolling the hot-rolled plate to prepare a cold-rolled plate; primary recrystallization annealing the cold-rolled plate to conduct decarburization and nitridation; coating the primary recrystallization-annealed cold-rolled plate with an annealing separator, followed by drying; and secondary recrystallization annealing the annealing separator-coated cold-rolled plate.

(57) 요약서: 본 발명의 일 실시예에 의한 방향성 전기강판의 제조방법은 중량 %로, Si : 2 내지 7%, 및 Sn : 0.03 내지 0.10% 및 Sb : 0.01 내지 0.05% 중 1종 이상을 포함하는 강 슬라브를 제조하는 단계; 강 슬라브를 열간 압연하여 열연판을 제조하는 단계; 열연판을 냉간 압연하여 냉연판을 제조하는 단계; 냉연판을 탈탄 및 침질하는 1차 재결정 소둔하는 단계; 1차 재결정 소둔된 냉연판에 소둔분리제를 도포하고 건조하는 단계; 및 소둔분리제가 도포된 냉연판을 2차 재결정 소둔하는 단계를 포함한다.

WO 2017/111433 A1



(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))

【명세서】

【발명의 명칭】

방향성 전기강판의 제조방법

【기술분야】

5           방향성 전기강판의 제조방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

          방향성 전기강판이란 3% Si성분을 함유한 것으로서, 결정립의 방위가 (110)[001]방향으로 정렬된 집합조직을 가지고 있다. 이는 변압기, 전동기, 발전기 및 기타 전자 기기 등의 철심 재료로 주로 사용되며, 압연방향으로  
10       극히 우수한 자기적 특성을 이용한 것이다.

          최근에는 고 자속밀도급의 방향성 전기강판이 상용화되면서, 철손이 적은 재료가 요구되고 있다. 이는 주로 네 가지의 기술적 방법으로 접근할 수 있는데, i) 방향성 전기강판의 자화용이 축을 포함하고 있는 {110} <001> 결정립 방위를 압연방향으로 정확하게 배향하는 방법, ii) 재료의  
15       박물화 방법, iii) 화학적, 물리적 방법을 통해 마그네틱 도메인을 미세화하는 자구미세화 방법, iv) 표면처리등과 같은 화학적 방법에 의한 표면 물성 개선 또는 표면장력 부여 방법 등이 있다.

          상기 마지막 방법은 방향성 전기강판 표면의 성질을 적극적으로 개선함으로써 소재의 자성을 개선하는 방법이다. 그 대표적인 예로서, 탈탄  
20       소둔 과정에서 필연적으로 생성되는 산화층 및 코일의 용착방지제인 MgO 슬러리의 화학적 반응을 통해 생성되는 포스테라이트(Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), 즉 베이스 코팅층을 제거하는 방법을 들 수 있다.

          상기 베이스 코팅층을 제거하는 기술은 이미 베이스 코팅층이 형성된 통상의 제품을 황산 또는 염산으로 강제적으로 제거하는 방법 및 상기  
25       베이스 코팅층이 생성되는 과정에서 이를 제거 또는 억제하는 기술 (이하, 글라스리스/Glassless 기술)이 제안되었다.

          현재까지 상기 글라스리스 기술의 주요 연구 방향은, 소둔 분리제인 MgO에 염화물을 첨가한 후 고온 소둔공정에서 표면에칭 효과를 이용하는 기술, 그리고 소둔분리제로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 도포한 뒤 고온 소둔공정에서  
30       베이스 코팅층 자체를 형성시키지 않는 기술의 두 가지 방향으로

진행되었다.

이러한 기술의 궁극적인 방향은, 결국 전기강판 제조에 있어서 베이스 코팅층을 의도적으로 방지함으로써, 자성열화를 초래하는 표면 피닝 사이트 (Pinning Site)를 제거하고, 궁극적으로는 방향성 전기강판의  
5 자성을 개선하는 것이다.

이상과 같이 위에서 제안된 두 가지 글라스리스 방법, 즉 포스테라이트층 생성을 억제하는 방법과 고온소둔 공정에서 베이스 코팅층을 모재로부터 분리하는 기술 모두 탈탄소둔 공정시 수소, 질소  
10 가스와의 이슬점 변화를 통해 로내 산화능 ( $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ )을 매우 낮게 제어해야 한다는 공정상의 문제점을 가지고 있다. 산화능을 낮게 제어하는 이유는 탈탄시 모재 표면에 형성되는 산화층을 최소한으로 하여 베이스코팅층 형성을 최대한 억제하는데 있으며 또한 로내 산화능이 낮을 경우 생성되는 산화층이 대부분 실리카( $\text{SiO}_2$ ) 산화물로 철계 산화물 생성을 억제할 수 있어  
15 고온소둔 후 표면에 철계 산화물을 잔류시키지 않는 장점이 있다. 그러나 이러한 경우 탈탄 불량에 의한 적정 1차 재결정립 크기를 확보하기 어렵고 또한 고온 소둔시 2차 재결정립 성장에도 문제를 발생시킬 수 있기 때문에 탈탄성을 적절히 확보하면서 산화층을 얇게 하기 위해서는 탈탄 공정이 통상재 처리공정 보다 시간이 길어져야 하고 이로 인해 생산성이 저하된다.

종래의 글라스리스 기술을 통한 저철손 방향성 전기강판 제조시 얇은  
20 산화층으로 인해 고온소둔시 강중에 존재하는 인히비터 (inhibitor)가 표면쪽으로 급격하게 확산 및 소실되어 2차 재결정이 불안해지는 문제를 가지고 있으며, 이러한 문제를 해결하는 방법으로 고온소둔시 분위기 제어 및 승온구간에서의 승온율을 늦추는 서열패턴을 적용함으로써 강중 인히비터가 표면쪽으로 확산되는 것을 억제한다.

또한 기존의 산화능을 낮게 제어하여 산화층을 최소한으로 형성하여  
25 베이스코팅층 형성을 최대한 억제하는 방법은 고온소둔시 코일 상으로 열처리하는 경우에 있어서는 고온소둔시 코일내의 판의 위치에 따라 다른 이슬점과 온도 거동을 가지며 이때 베이스코팅층 형성에 차이가 있고 이에 따른 글라스리스 정도의 차이가 생겨 판 부분별 편차발생으로 양산화에 큰  
30 문제점이 될 수 있다.

따라서 현재의 글라스리스 방법을 통하여 저철손 방향성 전기강판을 제조하기 위해서는 탈탄 공정 및 고온소둔에서의 생산성 저하를 피할 수 없으며 이로 인해 글라스리스 공정이 기술적으로는 매우 유용함에도 불구하고 상업화 되지 못하고 있는 현실이다.

5 【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

철손이 지극히 낮고, 생산성 면에서 우수한 포스테라이트 제거 공정(이하 “베이스코팅 프리 / Base coating Free” 공정이라 함)이 도입된 방향성 전기강판의 제조방법을 제공한다.

10 【과제의 해결 수단】

본 발명의 일 실시예에 의한 방향성 전기강판의 제조방법은 중량 %로, Si : 2 내지 7%, 및 Sn : 0.03 내지 0.10% 및 Sb : 0.01 내지 0.05% 중 1종 이상을 포함하는 강 슬라브를 제조하는 단계; 강 슬라브를 열간 압연하여 열연판을 제조하는 단계; 열연판을 냉간 압연하여 냉연판을 제조하는 단계; 냉연판을 탈탄 및 침질하는 1차 재결정 소둔하는 단계; 1차 재결정 소둔된 냉연판에 소둔분리제를 도포하고 건조하는 단계; 및 소둔분리제가 도포된 냉연판을 2차 재결정 소둔하는 단계를 포함한다.

1차 재결정 소둔은 가열대, 제1균열대 및 제2균열대를 통과하여 실시하되, 각각의 이슬점을 t1, t2 및 t3라 할 때 하기의 식 (1) 및 식 (2)을 만족할 수 있다.

$50^{\circ}\text{C} \leq t1 \leq t2 \leq t3 \leq 70^{\circ}\text{C}$  (1)

$t2-t1 \geq 4^{\circ}\text{C}$  (2)

제1균열대 및 제2균열대의 이슬점이 하기 식 (3)을 만족할 수 있다.

$t3-t2 \geq 4^{\circ}\text{C}$  (3)

25 소둔분리제는 마그네슘 산화물 또는 마그네슘 수산화물 및 금속 요오드화물을 포함할 수 있다.

2차 재결정 소둔하는 단계에서, 포스테라이트(Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) 피막을 제거할 수 있다.

1차 재결정 소둔 후, 모재 금속층, 편석층 및 산화층이 순차로 형성되고, 상기 편석층은 Sb 및 Sn 중 1종 이상을 50 내지 100 중량%

포함할 수 있다.

산화층의 두께는 0.5 내지 2.5  $\mu\text{m}$  이고, 산화층의 산소량은 600 ppm 이상이 될 수 있다.

소둔 분리제는 마그네슘 산화물 또는 마그네슘 수산화물 100 중량부  
5 및 금속 요오드화물 5 내지 20 중량부를 포함할 수 있다.

금속 요오드화물을 이루는 금속은, Ag, Co, Cu 및 Mo 중에서 선택되는 1종 및 이들의 조합을 포함할 수 있다.

2차 재결정 소둔하는 단계는 650 내지 1200  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 수행될 수 있다.

10 2차 재결정 소둔하는 단계에서 650 $^{\circ}\text{C}$ 로부터 1200 $^{\circ}\text{C}$ 에 도달할 때까지 0.1 내지 20  $^{\circ}\text{C/hr}$ 의 승온율로 가열하고, 1200 $^{\circ}\text{C}$ 에 도달한 이후, 1150 내지 1250 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 20 시간 이상 유지할 수 있다.

방향성 전기강판의 표면 조도는 Ra로 0.8 $\mu\text{m}$  이하인 방향성 전기강판의 제조방법.

15 방향성 전기강판의 표면은 압연 방향과 평행하게 파인 굴곡이 형성된 방향성 전기강판의 제조 방법.

#### 【발명의 효과】

본 발명의 일 구현예에 따르면, 1차 재결정 소둔 공정에서 생성되는 산화층과 소둔분리제에 존재하는 산화 마그네슘(MgO)이 2차 재결정 소둔  
20 공정에서 화학적 반응을 통해 생성되는 포스테라이트( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) 피막을 형성하여 균일하게 제거함으로써 방향성 전기강판의 표면 성질을 제어할 수 있게 한다.

포스테라이트 피막이 제거된 방향성 전기강판은 자구이동의 제한하는 주된 요소인 피닝 포인트가 배제될 수 있으며 방향성 전기강판의 철손을  
25 향상 시킬 수 있다.

#### 【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 방향성 전기강판의 제조 방법의 개략적인 순서도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 방향성 전기강판의 제조  
30 방법에서 단계(S40) 이후 냉연판의 개략적인 측면도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 방향성 전기강판의 표면의 개략적인 모습이다.

도 4는 실시예 1에서 단계(S40)이후 냉연판의 측면에 대한 전계방사형 투과전자현미경(FE-EPMA)이미지 및 이를 분석한 결과이다.

5       도 5는 실시예 1에서 제조한 방향성 전기강판의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

#### 【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

제1, 제2 및 제3 등의 용어들은 다양한 부분, 성분, 영역, 층  
10 및/또는 섹션들을 설명하기 위해 사용되나 이들에 한정되지 않는다. 이들 용어들은 어느 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션을 다른 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션과 구별하기 위해서만 사용된다. 따라서, 이하에서 서술하는 제1 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션은 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 제2 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션으로 언급될 수 있다.

15       여기서 사용되는 전문 용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함하는"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특성, 20 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.

어느 부분이 다른 부분의 "위에" 또는 "상에" 있다고 언급하는 경우, 이는 바로 다른 부분의 위에 또는 상에 있을 수 있거나 그 사이에 다른 부분이 수반될 수 있다. 대조적으로 어느 부분이 다른 부분의 "바로 위에" 25 있다고 언급하는 경우, 그 사이에 다른 부분이 개재되지 않는다.

다르게 정의하지는 않았지만, 여기에 사용되는 기술용어 및 과학용어를 포함하는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 일반적으로 이해하는 의미와 동일한 의미를 가진다. 보통 사용되는 사전에 정의된 용어들은 관련기술문헌과 현재 개시된 내용에 30 부합하는 의미를 가지는 것으로 추가 해석되고, 정의되지 않는 한

이상적이거나 매우 공식적인 의미로 해석되지 않는다.

이하, 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서  
5 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 방향성 전기강판의 제조 방법의 순서도를 개략적으로 나타낸다. 도 1의 방향성 전기강판의 제조 방법의 순서도는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명이 여기에  
10 한정되는 것은 아니다. 따라서 방향성 전기강판의 제조 방법을 다양하게 변형할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 의한 방향성 전기강판의 제조 방법은 중량 %로, Si : 2 내지 7%, 및 Sn : 0.03 내지 0.10% 및 Sb : 0.01 내지 0.05% 중 1종 이상을 포함하는 강 슬라브를 제조하는 단계(S10); 강  
15 슬라브를 열간 압연하여 열연판을 제조하는 단계(S20); 열연판을 냉간 압연하여 냉연판을 제조하는 단계(S30); 냉연판을 탈탄 및 침질하는 1차 재결정 소둔하는 단계(S40); 1차 재결정 소둔된 냉연판에 소둔분리제를 도포하고 건조하는 단계(S50); 및 소둔분리제가 도포된 냉연판을 2차 재결정 소둔하는 단계(S60)를 포함한다.

20

먼저, 단계(S10)에서는 중량 %로, Si : 2 내지 7%, 및 Sn : 0.03 내지 0.10% 및 Sb : 0.01 내지 0.05% 중 1종 이상을 포함하는 강 슬라브를 제조한다. 여기서 Sn 및 Sb는 각각 단독으로 포함될 수 있고, 동시에 포함될 수도 있다. Si, Sn 또는 Sb는 본 발명의 일 실시예에서 필수적으로  
25 포함되는 원소이며, 그 밖의 C, Al, N, P, Mn 등도 추가로 포함될 수 있다.

구체적으로 강 슬라브는 중량 %로, Si : 2 내지 7%, C: 0.01 내지 0.085%, Al: 0.01 내지 0.045%, N: 0.01%이하, P : 0.01 내지 0.05%, Mn : 0.02 내지 0.5%, S : 0.0055% 이하(0%를 제외함) 및 Sn : 0.03 내지 0.10% 및 Sb : 0.01 내지 0.05% 중 1종 이상을 함유하고, 잔부 Fe 및 기타  
30 불가피하게 혼입되는 불순물로 이루어질 수 있다.

이하, 강 슬라브의 각 조성별로 상세히 설명한다.

Si : 2 내지 7중량%

Si은 전기강판의 기본 조성으로 소재의 비저항을 증가시켜 철손(core loss)을 낮추는 역할을 한다.

- 5 Si의 함량이 너무 낮을 경우 비저항이 감소하게 되어 와전류손이 증가하여 철손특성이 열화되고, 탈탄질화 소둔시 페라이트와 오스테나이트간 상변태가 활발하게 되어 1차 재결정 집합조직이 심하게 훼손될 수 있다. 또한 고온소둔시 페라이트와 오스테나이트간 상변태가 발생하게 되어 2차 재결정이 불안정해질 뿐만 아니라 {110}고스집합조직이
- 10 심하게 훼손될 수 있다.

- 한편 Si의 함량이 너무 많을 경우, 1차 재결정 소둔시  $\text{SiO}_2$  및  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  산화층이 과하고 치밀하게 형성되어 탈탄거동을 지연시켜 페라이트와 오스테나이트간 상변태가 1차 재결정 소둔 처리 동안 지속적으로 일어나게 되어 1차 재결정 집합조직이 심하게 훼손된다. 또한
- 15 상술한 치밀한 산화층 형성에 따른 탈탄거동 지연 효과로 질화거동이 지연되어 (Al, Si, Mn)N 및 AlN 등의 질화물이 충분히 형성되지 못하여, 2차 재결정 소둔시 2차 재결정에 필요한 충분한 결정립 억제력을 확보할 수 없게 된다. 그러므로 Si의 함량을 전술한 범위로 조절할 수 있다.

- 20 C : 0.01 내지 0.085 중량%

- C은 페라이트 및 오스테나이트간 상변태를 야기하는 원소로서 취성이 강해 압연성이 좋지 않은 전기강판의 압연성 향상을 위해 필수적인 원소이나, 최종제품에 잔존하게 될 경우 자기적 시효효과로 인해 형성되는 탄화물이 자기적 특성을 악화시키는 원소이기 때문에 적절한 함량으로
- 25 제어될 수 있다.

- C의 함량이 너무 낮을 경우, 페라이트 및 오스테나이트간 상변태가 제대로 이루어지지 않기 때문에 슬라브 및 열간압연 미세조직의 불균일화를 야기하게 된다. 또한 열연판소둔 열처리 중 페라이트 및 오스테나이트간 상변태가 과부족하게 되면, 슬라브 재가열시 재고용된 석출물들이 조대하게
- 30 석출되어 1차 재결정 미세조직이 불균일하게 되고, 2차 재결정 소둔시

결정립 성장 억제제의 부족에 따른 2차 재결정 거동이 불안정하게 된다.

한편 C의 함량이 너무 많을 경우, 통상의 1차 재결정 공정에서는 충분히 탈탄시킬 수 없으므로 이를 제거하는 것이 용이하지 않게 되는 문제가 생길 수 있다. 나아가 탈탄이 충분히 되지 않으면, 최종제품을 5 전력기기에 적용시 자기시효에 의한 자기적 특성의 열화현상을 초래할 수 있다. 그러므로 C의 함량을 전술한 범위로 조절할 수 있다. 탈탄 후 최종제조되는 강판에는 탄소가 0.005 중량% 이하로 포함될 수 있다.

Al : 0.01 내지 0.045 중량%

10 Al은 열간압연과 열연관소둔시에 미세하게 석출된 AlN이외에도 냉간압연 이후의 소둔공정에서 암모니아 가스에 의해서 도입된 질소이온이 강 중에 고용상태로 존재하는 Al, Si, Mn과 결합하여 (Al, Si, Mn)N 및 AlN형태의 질화물을 형성함으로써 강력한 결정립 성장 억제제의 역할을 수행한다.

15 Al의 함량이 너무 낮은 경우, 형성되는 개수와 부피가 상당히 낮은 수준이기 때문에 억제제로의 충분한 효과를 기대할 수 없을 수 있다.

Al의 함량이 너무 많은 경우, 조대한 질화물을 형성함으로써 결정립 성장 억제력이 떨어지게 된다. 그러므로 Al의 함량을 전술한 범위로 조절할 수 있다.

20

N : 0.01 중량%이하(0 중량%를 제외)

N은 Al과 반응하여 AlN을 형성하는 중요한 원소이다.

N의 함량이 너무 많은 경우, 열간압연 이후의 공정에서 질소화산에 의한 블리스터(Blister)라는 표면 결함을 초래하고, 슬라브 상태에서 25 질화물이 너무 많이 형성되기 때문에 압연이 어려워져 다음 공정이 복잡해지고 제조단가가 상승하는 원인이 될 수 있다.

한편 (Al, Si, Mn)N 및 AlN등의 질화물을 형성하기 위해 추가로 필요한 N은 후술할 1차 재결정 소둔 단계(S40)에서 암모니아 가스를 이용하여 강 30 중에 질화 처리를 실시하여 보강할 수 있다. 그러므로 N의 함량을 전술한 범위로 조절할 수 있다.

P : 0.01 내지 0.05중량%

P는 저온가열 방식의 방향성 전기강판에서 1차 재결정립의 성장을 촉진시키므로 2차 재결정 온도를 높여 최종 제품에서 {110}<001> 방위의  
5 집적도를 높인다. 1차 재결정립이 너무 과대할 경우에는 2차 재결정이 불안해지지만 2차 재결정이 일어나는 한 2차 재결정온도를 높이기 위해 1차 재결정립이 큰 것이 자성에 유리하다.

한편 P는 1차 재결정된 강판에서 {110}<001> 방위를 갖는 결정립의 수를 증가시켜 최종제품의 철손을 낮출 뿐만 아니라, 1차 재결정판에서  
10 {111}<112> 집합조직을 강하게 발달시켜 최종제품의 {110}<001> 집적도를 향상시키므로 자속밀도도 높아지게 된다.

또한 P는 2차 재결정소둔시 약 1000℃의 높은 온도까지 결정립계에 편석하여 석출물의 분해를 지체시켜 억제력을 보장하는 작용도 가지고 있다.

P의 함량이 너무 많으면, 1차 재결정립의 크기가 오히려 감소되어  
15 2차 재결정이 불안정해질 뿐만 아니라 취성을 증가시켜 냉간압연성을 저해할 수 있다. 그러므로 P의 함량을 전술한 범위로 조절할 수 있다.

Mn : 0.02 내지 0.5 중량%

Mn은 Si과 동일하게 비저항을 증가시켜 와전류손을 감소시킴으로써  
20 전체 철손을 감소시키는 효과도 있으며, Si과 함께 질화처리에 의해서 도입되는 질소와 반응하여 (Al,Si,Mn)N의 석출물을 형성함으로써 1차 재결정립의 성장을 억제하여 2차 재결정을 일으키는데 중요한 원소이다. 0.20중량% 이상 첨가시에는 강판 표면에

Mn을 너무 많이 첨가하면, 강판 표면의 산화층에 Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>이외에 (Fe,  
25 Mn) 및 Mn 산화물이 다량 형성되어 고온소둔 중에 형성되는 베이스코팅 형성을 방해하여 표면품질을 저하시키게 되고, 2차 재결정 소둔 공정(S60)에서 페라이트와 오스테나이트간 상변태를 유발하기 때문에 집합조직이 심하게 훼손되어 자기적 특성이 크게 열화될 수 있다. 그러므로 Mn의 함량을 전술한 범위로 조절할 수 있다.

S : 0.0055 중량% 이하(0중량%를 제외함)

S는 Mn과 반응하여 MnS을 형성하는 중요한 원소이다.

S의 함량이 너무 많으면 MnS의 석출물들이 슬라브내에서 형성되어 결정립 성장을 억제하게 되며, 주조시 슬라브 중심부에 편석하여 이후  
5 공정에서의 미세조직을 제어하기가 어려울 수 있다. 그러므로 S의 함량을 전술한 범위로 조절할 수 있다.

Sn : 0.03 내지 0.10% 및 Sb : 0.01 내지 0.05% 중 1종 이상

Sn을 첨가하면 2차 결정립의 크기를 감소시키기 위하여 {110}<001>  
10 방위의 2차 핵의 숫자를 증가시킴으로써 철손을 향상시킬 수 있다. 또한 Sn은 결정립계에 편석을 통해서 결정립 성장을 억제하는데 중요한 역할을 하며, 이는 AlN 입자가 조대화 되고, Si 함량을 증가함에 따라 결정립 성장을 억제하는 효과가 약화되는 것을 보상한다. 따라서, 결과적으로 상대적으로 높은 Si 함유량을 가지고도 {110}<001> 2차 재결정 집합조직의  
15 성공적인 형성이 보증될 수 있다. 즉, {110}<001> 2차 재결정 구조의 완성도를 전혀 약화시키지 않고서도 Si 함유량을 증가시킬 뿐만 아니라 최종 두께를 감소시킬 수 있다.

Sn의 함량이 너무 많으면, 취성이 증가된다는 문제가 발생할 수 있다.

Sn의 함량범위를 전술한 범위로 제어할 때, 종래에서는 예측할 수  
20 없었던 불연속적이고 현저한 철손 감소 효과가 나타날 수 있다. 그러므로 Sn의 함량을 전술한 범위로 조절할 수 있다.

Sb는 결정립계에 편석하여 1차 재결정립의 과도한 성장을 억제하는 작용이 있다. Sb를 첨가하여 1차 재결정단계에서 입성장을 억제함으로써 판의 두께 방향에 따른 1차 재결정립크기의 불균일성을 제거하고, 동시에  
25 2차 재결정을 안정적으로 형성시킴으로써 자성이 보다 더 우수한 방향성 전기강판을 만들 수 있다.

Sb는 결정립계에 편석하여 1차 재결정립의 과도한 성장을 억제하는 작용이 있으나 Sb의 함량이 너무 작으면 그 작용이 제대로 발휘되기 어려울 수 있다.

30 Sb의 함량이 너무 많으면, 1차 재결정립의 크기가 지나치게 작아져

2차 재결정 개시온도가 낮아져 자기특성을 열화시키거나 또는 입성장에 대한 억제력이 지나치게 커져 2차 재결정이 형성되지 않을 수도 있다. 그러므로 Sb의 함량을 전술한 범위로 조절할 수 있다.

Sn과 Sb는 각각 단독 또는 모두 포함될 수 있다. 각각 단독으로  
5 포함될 경우, Sn : 0.03 내지 0.10% 또는 Sb : 0.01 내지 0.05% 포함될 수 있다. Sn 및 Sb가 모두 포함되는 경우, Sn 및 Sb의 함량으로 0.04 내지 0.15% 포함될 수 있다.

위와 같은 야금학적인 장점 외에 주요원소로 사용된 Sn 및 Sb 중 1종  
10 이상이 강 슬라브 중에 첨가 될 경우, 내고온 산화성을 향상시킨다. 즉 Sn 및 Sb중 1종 이상을 첨가했을 경우에는 표면 산화층 가장 안쪽층 내의 파야라이트( $Mg_2SiO_4$ ) 농도는 높아지지는 않는다. 그러나, 가장 안쪽 층의 성질이 변화해 산화성 기체 내부로 확산 속도가 저하함으로써 내고온 산화성이 향상될 수 있다.

Sn 및 Sb 중 1종 이상의 함량은 본 발명의 일 실시예에 따른 베이스  
15 코팅 프리 방향성 전기강판 제조를 위해 매우 중요한 전제조건이 된다. 베이스 코팅 프리 방향성 전기강판이 자성적으로 우수한 특성을 나타내기 위해서는 1차 재결정 소둔 공정(S40) 중에 생성되는 산화층(30)이 모재 금속층(10) 내부로 깊숙히 침투하는 것을 억제하면서 전체적인 산화층(30)의 두께는 얇게 가져가도록 유도하여야 한다. 이 때  
20 산화층(30)은 모재 금속층(10)의 두께방향으로 확산하지 않고 모재 금속층(30)의 표면에서 밴드형태의 농화대를 형성하게 된다. 이 때 산화층(30)의 산소량은 600ppm 이상으로 높으면서, 동시에 산화층(30)의 두께는 0.5 내지 2.5 $\mu$ m로 얇게 제어할 수 있다.

단계(S10)이후, 강 슬라브를 재가열할 수 있다.

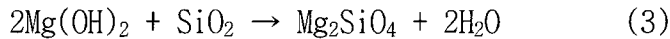
25

다음으로, 단계(S20)에서는 강 슬라브를 열간 압연하여 열연판을 제조한다. 이 때 열연판의 두께는 2.0 내지 2.8 mm가 될 수 있다.

다음으로, 단계(S30)에서는 열연판을 냉간 압연하여 냉연판을 제조한다. 열연판은 열연판 소둔 및 산세 후 냉간 압연할 수도 있다. 이 때  
30 냉연판의 두께는 1.5 내지 2.3mm가 될 수 있다.

다음으로, 단계(S40)에서는 냉연판을 1차 재결정 소둔한다.

냉간 압연판이 탈탄 및 침질을 위해 습윤분위기로 제어되고 있는 가열로를 통과할 때 냉간 압연판의 조성 중 산소친화도가 가장 높은 Si가  
 5 가열로 내 수증기에서 공급되는 산소와 반응해 가장 먼저 표면에 실리카 산화물(SiO<sub>2</sub>)이 형성된다. 이후에 산소가 냉간 압연판 내로 침투하여 Fe계 산화물이 생성된다. 이렇게 형성된 실리카 산화물은 다음과 같은 화학 반응식 (3)을 통해 포스테라이트(Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) 피막(베이스 코팅층)을 형성한다.



10 화학 반응식 (3)에서와 같이 실리카 산화물이 고체상태의 마그네슘 슬러리와 반응함에 있어 완전한 화학적 반응을 이루기 위해서는 두 고체 사이를 연결해 주는 촉매역할의 물질이 필요하며 여기서는 파야라이트(Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)가 담당한다. 따라서 베이스 코팅을 가지고 있는 통상재의 경우 실리카 산화물 형성량뿐만 아니라 적절량의 파야라이트  
 15 형성이 중요하였다.

전기강판 1차 재결정 소둔(탈탄소둔)후 산화층의 형상은 검은색 부분의 산화물이 금속 매트릭스(matrix)에 박혀있는 형태로 되어 있다. 이 층은 로의 온도, 분위기, 로점(Dew Point)등을 제어하여 베이스 코팅이 잘  
 형성되도록 조절하였다.

20 그러나 글라스리스 공정은 궁극적으로 소재의 자구이동을 방해하는 베이스 코팅층을 고온소둔 공정 전단부에 최소한으로 형성한 후 후단부에 제거하는 개념을 가지고 있으므로 통상적으로 1차 재결정 소둔 공정에서 최소한의 실리카 산화물을 형성시킨 후 수산화 마그네슘 (Mg(OH)<sub>2</sub>)으로  
 25 치환된 소둔분리용 슬러리와 반응시켜 포스테라이트층을 형성한 후 모재로부터 분리를 유도한다.

따라서 통상의 글라스리스 제조 공정의 경우 탈탄 및 침질시 이슬점, 균열온도 그리고 분위기 가스제어를 통해서 소재의 표면에 실리카 산화물층을 적게 형성시키고 파야라이트도 아주 소량 생성시키는 것이 유리하다. 그 이유는 실리카 산화물과 마그네슘간의 반응을 촉진시키는  
 30 물질인 파야라이트는 철계 산화물로서 베이스 코팅 형성시 철계 산화물

언덕 (이하 Fe mound)을 형성하고 글라스리스계 첨가물이 기체화 됨에 의해 모재로부터 탈락되지 않고 소재 표면에 그대로 붙어 있는데, 이러한 경우 글라스리스 공정이 목표하고 있는 표면이 미려한 제품을 얻을 수 없을 뿐만 아니라 자성도 매우 열위하게 되기 때문이다.

5           글라스리스 제조공정이 가지고 있는 제조상의 문제점 때문에 통상의 글라스리스 공정에서는 1차 재결정 소둔시 산화능을 낮게 제어하여 산화층을 적게 생성하고 또한 생성되는 산화층의 조성은 대부분 실리카 산화물로 유도하는 반면 낮은 산화능으로 인한 소재의 탈탄성 저하 문제는 탈탄처리 시간을 늘려 줌으로서 해결하고 있다. 이로 인해 생산성이  
10   저하된다. 또한 얇은 산화층으로 인해 고온소둔시 강중에 존재하는 인히비터가 표면쪽으로 급격하게 확산 및 소실되어 2차 재결정이 불안해지는 문제를 가지고 있으며 따라서 종래의 글라스리스 공정에서는 2차 재결정 소둔(고온소둔)시 고질소 분위기 및 승온 구간에서 승온율을 낮추는 서열패턴을 적용함으로써 강중 인히비터가 표면쪽으로 확산되는  
15   것을 억제하고 있지만 1차 재결정 소둔 공정에서와 마찬가지로 생산성 저하는 피할 수 없다.

          이상과 같이 종래의 글라스리스 공정을 통해서 제품을 제조할 경우 생산성이 베이스 코팅을 가지고 있는 통상의 방향성 전기강판 대비 현저히  
20   떨어진다. 아울러 고온소둔시 인히비터 불안정성에 따른 생산 로트별 경면도 및 자성편차가 매우 심각하다. 본 발명의 일 실시예에서는 산화층(30)의 산소량을 높여 글라스 피막을 잘 형성하게 하고 이후 이러한 글라스 피막이 잘 분리하는 방법을 제공한다.

          산화층은 금속 기지 내에 내부 산화물이 박혀 있는 층으로 두께  
25   방향으로 더 안쪽의 모재 금속층(10)과 구분된다. 이러한 산화층(30)의 산소량을 글라스피막을 잘 형성 시키는 양 만큼 증가시키면서도 산화층(30)의 총 두께는 줄이는 방법을 고안하였다. 이를 위해 1차 재결정 소둔 공정(S40)에서 소재 표면에 형성되는 산화층(30) 메커니즘 및 강중에 포함되어 있는 편석 원소의 편석 현상을 적극적 이용하여 편석원소의  
30   편석과 1차 재결정 소둔시 구간별 온도, 산화도를 적정하게 유지함으로써

산화층(30) 두께는 얇게 유지하는 대신 전체적으로 형성되는 산화층 내의 산소량은 높게 형성되는 방법을 제공한다.

냉간 압연판이 1차 재결정 소둔 단계(S40)에서 탈탄을 위해 습윤분위기로 제어되는 가열대 및 1차 균열대에서 산화층(30)의 두께가 두꺼워진다. 본 발명의 일 실시예에서는 1차 재결정 소둔 단계(S40)에서 편석원소인 Sb 또는 Sn을 산화층(30)과 금속 기재층(10)의 계면쪽으로 편석시켜 편석층(20)을 형성함으로써, 산화층(30)의 두께가 두꺼워지는 것을 방지한다.

즉, 단계(S40)에서 도 2에서 표시한 모식도와 같이, 모재 금속층(10), 편석층(20) 및 산화층(30)이 순차로 형성될 수 있다. 편석층(20)은 모재 금속층(10) 내의 Sn, Sb가 편석된다.

1차 재결정 소둔은 가열대, 제1균열대 및 제2균열대를 통과하여 실시하며, 각각의 이슬점을 t1, t2 및 t3라 할 때 하기의 식 (1) 및 식 (2)을 만족할 수 있다.

15  $50^{\circ}\text{C} \leq t1 \leq t2 \leq t3 \leq 70^{\circ}\text{C}$  (1)

$t2-t1 \geq 4^{\circ}\text{C}$  (2)

이슬점이 50oC 보다 낮으면, 탈탄에 불량이 발생할 수 있다. 또한 이슬점이 70oC 보다 높으면, 산화층(30)이 과다하게 생성되어 2차 재결정 소둔 단계에서 포스테라이트(Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) 피막을 제거한 후 표면에 잔류물이 다량 발생할 수 있다. 따라서 전술한 범위로 가열대, 제1균열대 및 제2균열대의 이슬점을 조절할 수 있다.

구체적으로 단계(S40)에서 형성되는 산화층(30)의 두께가 0.5 내지 2.5 μm 가 되고, 산화층(30)의 산소량은 600 ppm 이상이 될 수 있다. 더욱 구체적으로 산화층(30)의 두께가 0.5 내지 2.5 μm 가 되고, 산화층(30)의 산소량은 700 내지 900 ppm 이 될 수 있다.

단계(S40)은 수소, 질소 및 암모니아 가스 분위기에서 수행될 수 있다. 구체적으로 질소 40 내지 60 부피%, 암모니아 0.1 내지 3 부피% 및 잔부는 수소를 포함하는 분위기에서 수행될 수 있다.

30 다음으로 단계(S50)에서는 1차 재결정 소둔된 냉연판에 소둔분리제를

도포하고 건조한다. 구체적으로 소둔분리제는 소둔분리제는 마그네슘 산화물 또는 마그네슘 수산화물 및 금속 요오드화물을 포함할 수 있다.

5 마그네슘 산화물 또는 마그네슘 수산화물은 소둔분리제의 주 성분으로서, 전술한 화학 반응식 (3)과 같이, 표면에 존재하는  $\text{SiO}_2$ 와 반응하여 포스테라이트( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) 피막을 형성한다.

한편, 금속 요오드화물은 2차 재결정 소둔 단계에서 베이스코팅을 제거하기 위한 목적으로 사용된다. 일반적으로 지금까지의 베이스코팅 프리 방향성 전기강판을 제거하기 위해서는 금속 염화물이 주로 사용되었다. 예를 들면, 금속 염화물의 일종인  $\text{BiCl}_3$ 의 경우, 고온 소둔 시 10 로(furnace)내 압력에 의해 Cl 원자(즉,  $\text{BiCl}_3$ 의 Cl 원자)가 강판 밖으로 빠져나가기 보다는, 다시 강판의 표면 쪽으로 확산하게 되며, 그 결과 강판 및 그 베이스 코팅의 경계면에서 하기 화학식 (4)와 같은 화학적 반응을 유발한다.



15 이렇게 생성된  $\text{FeCl}_2$ 의 기화점은  $1025^\circ\text{C}$ 이므로, 2차 재결정 소둔 단계에서  $\text{FeCl}_2$ 가 기화하면서, 베이스코팅을 강판의 표면으로부터 박리시키는 것이 이론적으로 가능하다.

하지만, 실제 고온 소둔 로(furnace) 내에는 수소 및 질소가 혼재되어있으므로,  $\text{FeCl}_2$ 는 다시 하기 화학 반응식 (5)로 표시되는 반응이 20 유도된다.



만약 상기  $\text{FeCl}_2$ 의 기화 온도인  $1025^\circ\text{C}$ 가 되기 이전에 화학 반응식 (5)의 반응이 일어나게 되면, 강판 및 베이스코팅의 계면에서 HCl 기체가 생성되고, 이러한 HCl 기체가 산화막을 박리시키는 것이 가능하다. 그러나, 25  $\text{FeCl}_2$ 의 기화 온도인  $1025^\circ\text{C}$  미만에서 베이스코팅이 박리될 경우, 최종 수득된 방향성 전기강판의 자기적 특성은 열위해 질 수 밖에 없다.

구체적으로, 상기 고온 소둔 공정 중에는 2차 재결정립이 형성되며, 이러한 2차 재결정립은 방향성 전기강판의 철손 감소 및 자속 밀도의 향상에 중요한 영향을 주는 것이나, 일반적으로 2차 재결정 현상이 약 1050 30 내지  $1100^\circ\text{C}$  사이에 시작됨을 고려하면,  $\text{FeCl}_2$ 의 기화 온도(즉,  $1025^\circ\text{C}$ )

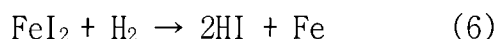
미만의 온도는 충분한 2차 재결정이 이루어지기에는 지나치게 낮은 온도인 것이다.

보다 구체적으로, 2차 재결정이 일어나는 온도 영역에 도달하기 전까지는, 강판 내부에 인히비터를 안정적으로 존재하도록 하여, 결정립의  
5 성장을 억제시킬 필요가 있다.

만약 베이스 코팅이 존재한다면 로(furnace) 내의 수소 및 질소 등의 기체가 강판과 직접 접촉되는 것을 방지하여, 석출물의 분해를 억제할 수 있으나, 2차 재결정의 개시 온도에 도달하기 전 이미 HCl 기체에 의해 베이스 코팅이 탈락된다면, 노출된 강판의 표면에서 인히비터의 분해가  
10 유발되고, 이로 인해 결정립의 성장이 억제되지 못하여, 결국 2차 재결정립이 제대로 형성될 수 없게 된다.

이 뿐만 아니라, HCl 기체는 금속 물질과의 반응성이 크기 때문에 로(furnace)를 부식시킬 위험이 있으며, 유독 가스에 해당하기 때문에 환경적으로 유해한 단점도 있다.

그에 반면, 금속 염화물이 아닌 금속 요오드화물을 사용할 경우, 강판 및 그 산화막 계면에서 FeCl<sub>2</sub> 대신에 FeI<sub>2</sub>가 생성된 후, 로(furnace) 내 분위기의 영향으로 하기 화학 반응식 (6)으로 표시되는 반응을 하게 된다.



이 경우에도, 생성된 HI 기체는 강판 밖으로 빠져 나오면서 베이스코팅을 탈락시키게 되나, 로(furnace) 내 수소 및 질소의 분압에 관계 없이, 금속 염화물을 사용했을 때보다 80 °C 가량 높은 온도에서 베이스코팅이 탈락될 수 있다.

특히, 수소와 질소비가 0.25:0.75인 경우에는 베이스코팅이 강판  
25 표면에서 탈락되는 온도가 약 1045 °C인 것으로 확인되며, 이는 2차 재결정이 개시되는 온도와 거의 유사한 온도에 해당한다.

따라서, 강판 내부의 인히비터가 금속 요오드화물을 소둔 분리제로 사용할 때 금속 염화물보다 상대적으로 높은 온도까지 안정적으로 존재할 수 있다.

30 즉, 금속 요오드화물은 금속 염화물보다 철손 특성이 우수한 2차

재결정을 유도하는데 더욱 유리한 물질이며, 고온 소둔 로(furnace)의 부식이나 유독성 면에서도 더 안전한 특성을 가지고 있다.

구체적으로 소둔 분리제는 마그네슘 산화물 또는 마그네슘 수산화물 100 중량부 및 금속 요오드화물 5 내지 20 중량부를 포함할 수 있다.

- 5            금속 요오드화물이 너무 적게 포함될 경우, 화학 반응식 (6)의 반응이 충분하지 않아 경면도가 불량해질 수 있다. 금속 요오드화물이 너무 많이 함유될 경우에는 2차 재결정 소둔 단계의 초기에 베이스코팅의 형성이 원활하지 않아 2차 재결정 개시 온도의 도달 전 인히비터의 분해가 이루어져 자성이 불량한 결과를 초래할 수 있다. 따라서 금속 요오드화물의
- 10          함량을 전술한 범위로 한정한다.

또한, 금속 요오드화물을 이루는 금속은, Ag, Co, Cu 및 Mo 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 어느 하나의 금속일 수 있다.

- 단계(S50)에서 소둔분리제의 도포량은 6 내지 20 g/m<sup>2</sup>가 될 수 있다. 소둔분리제의 도포량이 너무 적으면, 베이스 코팅 형성이 원활하게
- 15          이루어지지 않을 수 있다. 소둔분리제 도포량이 너무 많으면, 2차 재결정에 영향을 줄 수 있다. 따라서 소둔분리제의 도포량을 전술한 범위로 조절할 수 있다.

- 단계(S50)에서 소둔분리제를 건조하는 온도는 300 내지 700 °C가 될 수 있다. 온도가 너무 낮으면 소둔분리제가 쉽게 건조되지 못할 수 있다.
- 20          온도가 너무 높으면, 2차 재결정에 영향을 줄 수 있다. 따라서 소둔분리제의 건조 온도를 전술한 범위로 조절할 수 있다.

다음으로, 단계(S60)에서는 소둔분리제가 도포된 냉연판을 2차 재결정 소둔한다.

- 25          단계(S60)는 상온에서 1200°C까지 승온하는 단계에 있어, 650 °C부터 1200 °C의 범위에서는 0.1 내지 20 °C/hr의 승온율로 가열하고, 상기 1200 °C에 도달한 이후, 1150 내지 1250 °C의 온도 범위에서 20 시간 이상 유지하는 것일 수 있다.

- 승온율이 너무 낮을 경우, 시간이 오래 걸려 생산성에 문제가 있을
- 30          수 있으며, 승온율이 너무 높을 경우, 인히비터의 불안정성이 커져, 2차

재결정립의 성장이 잘 이루어지지 않을 수 있다.

또한, 1200 °C에 도달한 이후, 20시간 이상 유지를 하는 이유는, 외부로 노출된 강판 표면의 평활화를 유도하고, 강판 내부에 존재하는 질소나 탄소등의 불순물을 제거하기 위하여 충분한 시간이 필요하기  
5 때문이다.

단계(S60) 에서 700 내지 1200°C의 승온 과정은 20 내지 30 부피%의 질소 및 70 내지 80 부피%의 수소를 포함하는 분위기에서 수행하고, 1200°C 도달 후에는 100 부피%의 수소를 포함하는 분위기에서 수행할 수 있다. 전술한 범위로 분위기를 조절함으로써 포스테라이트 피막이 원활하게  
10 형성될 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 의한 방향성 전기강판의 제조 방법에 의하면, 산화층량은 통상재와 거의 유사하나 산화층 두께는 통상재 대비 50% 이하로 얇게 형성하여 2차 재결정소둔 단계에서 포스테라이트 층이 제거가  
15 용이하고 따라서 모재의 자구이동이 용이한 금속 광택형 방향성 전기강판을 얻을 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 의한 방향성 전기강판의 제조 방법에 의하면, 조도와 광택도가 증가하게 된다. 본 발명의 일 실시예에 의해 제조된 방향성 전기강판의 표면은 조도가 Ra값으로 0.8 $\mu$ m 이하이다.

또한 도 3에서 개략적으로 나타나 있듯이, 방향성 전기강판의 표면은 압연 방향과 평행하게 파인 굴곡(요철)(40)을 갖게 된다.

본 발명의 일 실시예에서 제조한 방향성 전기강판은 조도가 상대적으로 크며 광택도도 감소한다. 이러한 이유는 2차 재결정 소둔 중 1025 내지 1100°C 부근에서 포스테라이트 피막 박리되는 시간이 상대적으로  
25 길며 따라서 박리 후 표면이 열에 의해 평탄화 되는 시간이 충분하지 않기 때문이라고 생각된다. 그러나 이에 상응하여 2차 재결정소둔 단계에서 인히비터 안정성이 우수하여 자성확보가 용이하다.

이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 좀더 상세하게 설명한다.  
30 그러나 이러한 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명이

여기에 한정되는 것은 아니다.

### 실시예

중량%로 Si:3.2%, Sn:0.06%, Sb:0.025% 포함하는 강 슬라브를 제조한 후 열간압연하여 2.6 mm의 열연판을 만든 다음, 열연판 소둔 및 산세 후 최종두께인 0.30mm 두께로 냉간압연을 하였다.

냉간압연된 강판은 이후, 1차 재결정 소둔을 거치게 되며 균열온도를 875℃에서 180초간 유지하여 동시 탈탄, 질화처리하였다. 이 때, 가열대, 제1균열대 및 제2균열대의 이슬점(Dew point)을 하기 표 1과 같이 조절하여 생성되는 산화층량을 조절하였다.

1차 재결정 소둔 후 냉연판의 측면에 대한 전계방사형 투과전자현미경(FE-EPMA)이미지 및 분석 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에 나타나듯이, 모재 금속층, 편석층 및 산화층이 순차로 형성되는 것을 확인할 수 있다.

이후, MgO를 주성분으로하는 소둔분리제에 표 1과 같이 금속 염화물 및 금속 요오드화물을 첨가하여 강판에 도포한 후 코일상으로 2차 재결정 소둔하였다. 2차 재결정 소둔시 1차 균열온도는 700℃, 2차 균열온도는 1200℃로 하였고, 승온속도는 15℃/hr로 하였다. 한편 1200℃에서의 균열시간은 15시간으로 하여 처리하였다. 최종소둔시의 분위기는 1200℃까지는 75 부피%의 질소 및 25 부피%의 수소 혼합분위기로 하였고, 1200℃ 도달 후에는 100부피% 수소분위기에서 유지한 후 노냉하였다. 최종 수득된 방향성 전기강판은 표면 세정 후, 표면에 절연 피막을 코팅하지 않은 상태에서 자속밀도, 철손 및 표면조도를 측정하였다.

도 5에서는 제조한 방향성 전기강판을 나타내었다. 압연 방향과 평행하게 파인 굴곡(요철)이 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

구체적으로, 자속밀도의 경우, single sheet 측정법을 이용하여 자기장의 세기를 800A/m, 철손은 1.7T / 50Hz 조건으로 측정하였으며, 표면 조도는 조도계(Surftest-SJ-500)을 이용하여 측정하였다.

### 【표 1】

	1차 재결정 소둔 이슬점조건 (°C)			산화층량 (ppm)	소둔분리 첨가제 /첨가량(중량%)	자속밀도 (T)	철손 (W/kg)	조도 (um)
	가열대	제1균열	제2균열					
비교예1	45	48	53	358	BiCl <sub>3</sub> /10%	1.88	1.12	0.38
비교예2	52	54	67	735	BiCl <sub>3</sub> /10%	1.90	0.99	0.68
비교예3	56	65	72	952	BiCl <sub>3</sub> /10%	1.89	1.03	0.83
비교예4	53	56	65	712	-	1.91	1.01	0.45
비교예5	52	54	67	735	CuI /3%	1.88	1.09	0.92
실시예1	51	55	68	741	CuI /8%	1.92Bi	0.93	0.65
실시예2	56	63	69	822	CuI /13%	1.91	0.95	0.71
실시예3	55	59	63	652	CuI /20%	1.91	0.95	0.52
비교예6	56	63	68	798	BiCl <sub>3</sub> /15%	1.89	1.05	0.41
비교예7	50	53	56	539	CuI /10%	1.87	1.14	0.57
비교예8	60	66	75	913	CuI /10%	1.90	1.04	0.53

표 1에서 나타나듯이, 1차 소둔로의 이슬점이 50°C보다 낮거나 70°C보다 높은 경우에는 강판의 경면도가 좋지 않아 자성특성이 열위 되는 것을 알 수 있다. 또한 소둔분리제 첨가물로 금속 염화물을 사용하는 것보다는 5 금속 요오드화물을 사용할 때, 자성 특성이 향상되었다. 결과적으로,

실시예를 통하여 자구이동이 용이한 금속 광택형 방향성 전기강판을 얻을 수 있었으며, 이 때 산화층 내의 산소량은 비교예와 유사함에 따라 모재의 탈탄성을 확보하여 2차 재결정 소둔시 인히비터가 안정하여 자성적으로 우수하고 생산성 또한 높음을 확인할 수 있었다.

5

본 발명은 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

10

그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

**【부호의 설명】**

- 10 : 금속 모재층
- 15 : 산화층
- 20 : 편석층
- 40 : 굴곡

【청구범위】

【청구항 1】

중량 %로, Si : 2 내지 7%, 및 Sn : 0.03 내지 0.10% 및 Sb : 0.01 내지 0.05% 중 1종 이상을 포함하는 강 슬라브를 제조하는 단계;  
 5        상기 강 슬라브를 열간 압연하여 열연판을 제조하는 단계;  
        상기 열연판을 냉간 압연하여 냉연판을 제조하는 단계;  
        상기 냉연판을 탈탄 및 침질하는 1차 재결정 소둔하는 단계;  
        상기 1차 재결정 소둔된 냉연판에 소둔분리제를 도포하고 건조하는 단계; 및

10        상기 소둔분리제가 도포된 냉연판을 2차 재결정 소둔하는 단계를 포함하는 방향성 전기강판의 제조 방법에 있어서,

       상기 1차 재결정 소둔은 가열대, 제1균열대 및 제2균열대를 통과하여 실시하되, 각각의 이슬점을 t1, t2 및 t3라 할 때 하기의 식 (1) 및 식 (2)을 만족하며,

15        상기 소둔분리제는, 마그네슘 산화물 또는 마그네슘 수산화물 및 금속 요소드화물을 포함하고,

       상기 2차 재결정 소둔하는 단계에서, 포스테라이트(Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) 피막을 제거하는 방향성 전기강판의 제조 방법.

$$50^{\circ}\text{C} \leq t1 \leq t2 \leq t3 \leq 70^{\circ}\text{C} \quad (1)$$

20         $t2-t1 \geq 4^{\circ}\text{C} \quad (2)$

【청구항 2】

       제1항에 있어서,

       제1균열대 및 제2균열대의 이슬점이 하기 식 (3)을 만족하는 방향성 전기강판의 제조 방법.

25         $t3-t2 \geq 4^{\circ}\text{C} \quad (3)$

【청구항 3】

       제1항에 있어서,

       상기 1차 재결정 소둔 후, 모재 금속층, 편석층 및 산화층이 순차로 형성되고, 상기 편석층은 Sb 및 Sn 중 1종 이상을 50 내지 100 중량%  
 30        포함하는 방향성 전기강판의 제조 방법.

**【청구항 4】**

제3항에 있어서,

상기 산화층의 두께는 0.5 내지 2.5  $\mu\text{m}$  이고, 상기 산화층의 산소량은 600 ppm 이상인 방향성 전기강판의 제조 방법.

5 **【청구항 5】**

제1항에 있어서,

상기 소둔 분리제는 상기 마그네슘 산화물 또는 마그네슘 수산화물 100 중량부 및 상기 금속 요오드화물 5 내지 20 중량부를 포함하는 방향성 전기강판의 제조 방법.

10 **【청구항 6】**

제1항에 있어서,

상기 금속 요오드화물을 이루는 금속은, Ag, Co, Cu 및 Mo 중에서 선택되는 1종 및 이들의 조합을 포함하는 방향성 전기강판의 제조 방법.

**【청구항 7】**

## 15 제1항에 있어서,

상기 2차 재결정 소둔하는 단계는 650 내지 1200  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 수행되는 방향성 전기강판의 제조 방법.

**【청구항 8】**

제7항에 있어서,

20 상기 2차 재결정 소둔하는 단계에서 650  $^{\circ}\text{C}$ 로부터 1200  $^{\circ}\text{C}$ 에 도달할 때까지 0.1 내지 20  $^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 의 승온율로 가열하고, 1200  $^{\circ}\text{C}$ 에 도달한 이후, 1150 내지 1250  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 20 시간 이상 유지하는 방향성 전기강판의 제조 방법.**【청구항 9】**

## 25 제1항에 있어서,

상기 방향성 전기강판의 표면 조도는 Ra로 0.8 $\mu\text{m}$  이하인 방향성 전기강판의 제조 방법.

**【청구항 10】**

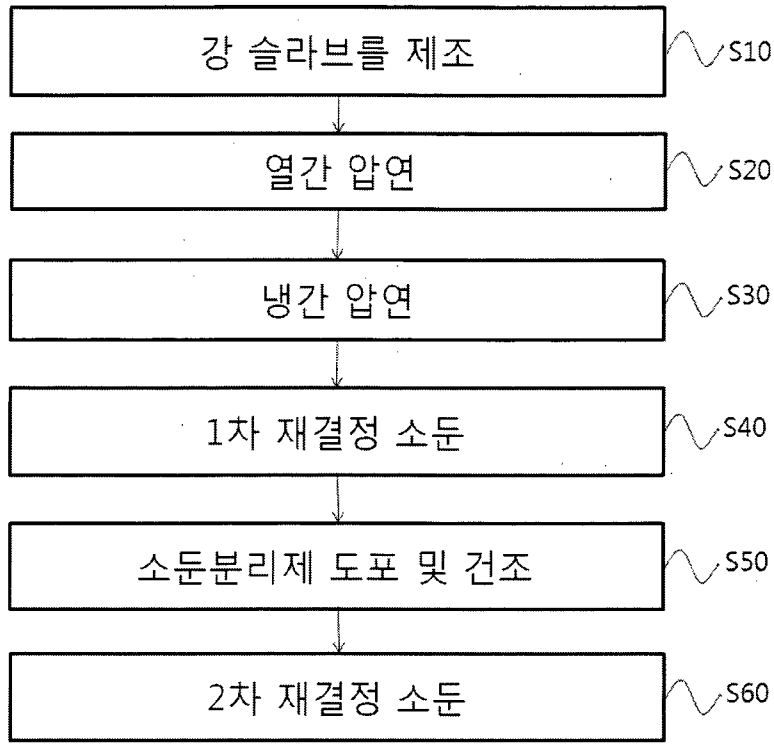
제9항에 있어서,

## 30 상기 방향성 전기강판의 표면은 압연 방향과 평행하게 파인 굴곡이

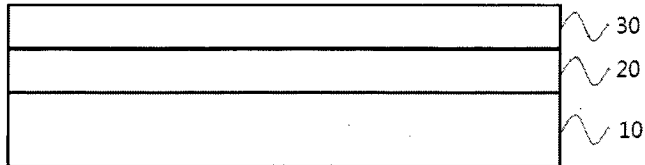
형성된 방향성 전기강판의 제조 방법.

【도면】

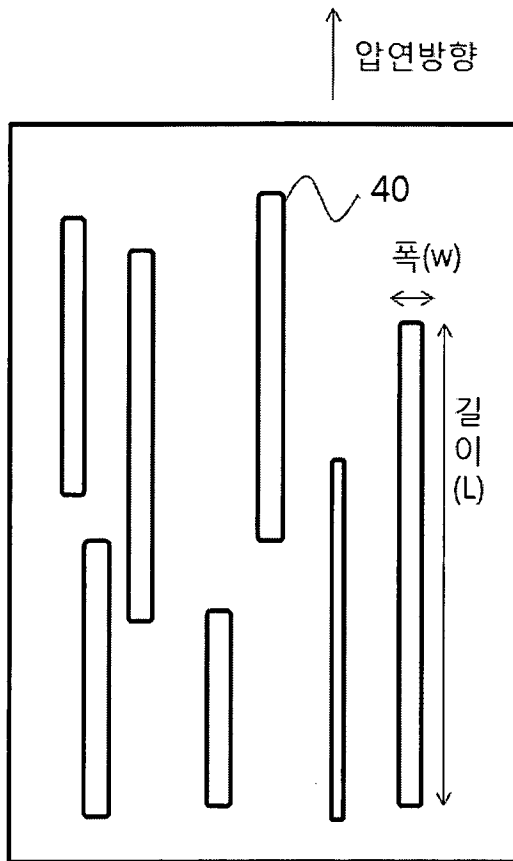
【도 1】



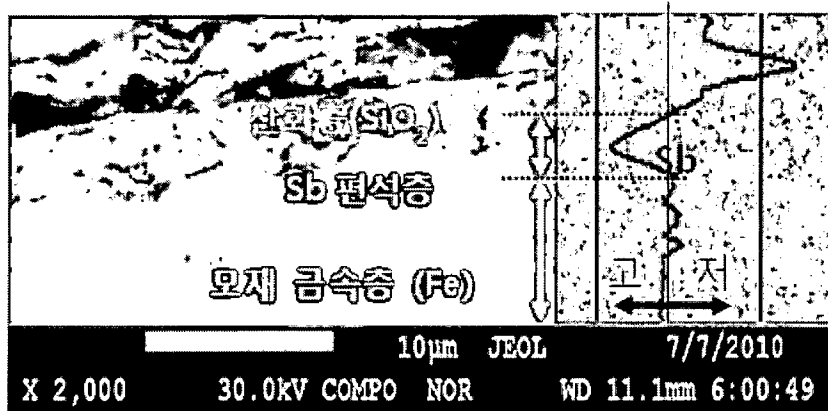
【도 2】



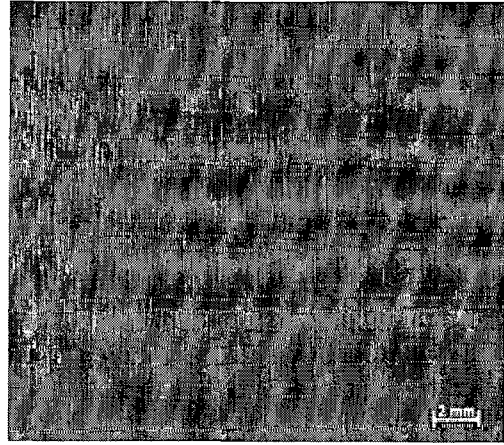
【도 3】



【도 4】



【도 5】



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/014946

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C21D 8/12(2006.01)i, C22C 38/02(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)

C21D 8/12; C21D 9/46; C21D 9/56; C23C 22/00; C22C 38/02

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) &amp; Keywords: directivity, glassless, forsterite, Sn, Sb, inhibitor, iodide

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2014-0062841 A (POSCO) 26 May 2014 See paragraphs [0062]-[0066], [0095] and claims 1-6.	1-10
A	KR 10-2013-0026243 A (POSCO) 13 March 2013 See paragraphs [0020], [0035] and claims 1, 4.	1-10
A	KR 10-2014-0092467 A (POSCO) 24 July 2014 See paragraphs [0007]-[0015] and claims 1, 2.	1-10
A	JP 02-301571 A (NIPPON STEEL CORP.) 13 December 1990 See claims 1, 4.	1-10
A	JP 2007-254829 A (NIPPON STEEL CORP.) 04 October 2007 See paragraphs [0047]-[0053] and claims 1-3.	1-10



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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 MARCH 2017 (27.03.2017)

Date of mailing of the international search report

27 MARCH 2017 (27.03.2017)

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/KR2016/014946**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0062841 A	26/05/2014	KR 10-1521253 B1	18/05/2015
KR 10-2013-0026243 A	13/03/2013	KR 10-1296131 B1	19/08/2013
KR 10-2014-0092467 A	24/07/2014	CN 104884646 A	02/09/2015
		EP 2940161 A1	04/11/2015
		JP 2016-513358 A	12/05/2016
		US 2016-0194731 A1	07/07/2016
		WO 2014-104762 A1	03/07/2014
JP 02-301571 A	13/12/1990	NONE	
JP 2007-254829 A	04/10/2007	JP 04598702 B2	15/12/2010

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> C21D 8/12(2006.01)i, C22C 38/02(2006.01)i		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C21D 8/12; C21D 9/46; C21D 9/56; C23C 22/00; C22C 38/02 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, 글라스리스, 포스테라이트, Sn, Sb, 억제제, 요오드화물		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2014-0062841 A (주식회사 포스코) 2014.05.26 단락 [0062]-[0066], [0095] 및 청구항 1-6 참조.	1-10
A	KR 10-2013-0026243 A (주식회사 포스코) 2013.03.13 단락 [0020], [0035] 및 청구항 1, 4 참조.	1-10
A	KR 10-2014-0092467 A (주식회사 포스코) 2014.07.24 단락 [0007]-[0015] 및 청구항 1, 2 참조.	1-10
A	JP 02-301571 A (NIPPON STEEL CORP.) 1990.12.13 청구항 1, 4 참조.	1-10
A	JP 2007-254829 A (NIPPON STEEL CORP.) 2007.10.04 단락 [0047]-[0053] 및 청구항 1-3 참조.	1-10
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2017년 03월 27일 (27.03.2017)	국제조사보고서 발송일 2017년 03월 27일 (27.03.2017)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 이창호 전화번호 +82-42-481-8288	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0062841 A	2014/05/26	KR 10-1521253 B1	2015/05/18
KR 10-2013-0026243 A	2013/03/13	KR 10-1296131 B1	2013/08/19
KR 10-2014-0092467 A	2014/07/24	CN 104884646 A EP 2940161 A1 JP 2016-513358 A US 2016-0194731 A1 WO 2014-104762 A1	2015/09/02 2015/11/04 2016/05/12 2016/07/07 2014/07/03
JP 02-301571 A	1990/12/13	없음	
JP 2007-254829 A	2007/10/04	JP 04598702 B2	2010/12/15