

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 6월 25일 (25.06.2020)



(10) 국제공개번호
WO 2020/130643 A1

- (51) 국제특허분류:
C21D 8/12 (2006.01) C22C 38/00 (2006.01)
C22C 38/02 (2006.01) C22C 38/60 (2006.01)
C22C 38/06 (2006.01) C23C 10/50 (2006.01)
C22C 38/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/018030
- (22) 국제출원일: 2019년 12월 18일 (18.12.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2018-0165662 2018년 12월 19일 (19.12.2018) KR
- (71) 출원인: 주식회사 포스코 (POSCO) [KR/KR]; 37859
경상북도 포항시 남구 동해안로 6261(피동동),
Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 한민수 (HAN, Min Soo); 37859 경상북도 포
항시 남구 동해안로 6261 (피동동), Gyeongsangbuk-do
(KR). 김윤수 (KIM, Yunsu); 37859 경상북도 포항시 남
구 동해안로 6261 (피동동), Gyeongsangbuk-do (KR). 박
종태 (PARK, Jong-Tae); 37859 경상북도 포항시 남구
동해안로 6261 (피동동), 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 국
내 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, JO, 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.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 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), 유
럽 (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).

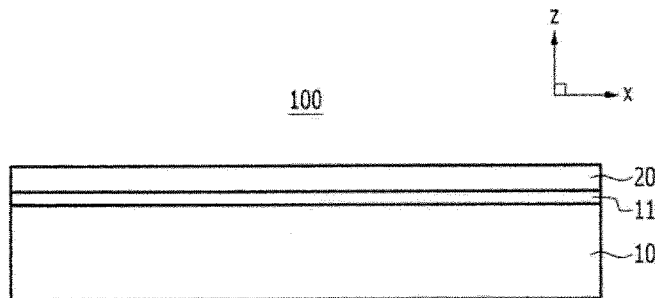
공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수
하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: ANNEALING SEPARATOR COMPOSITION FOR GRAIN-ORIENTED ELECTRICAL STEEL SHEET,
GRAIN-ORIENTED ELECTRICAL STEEL SHEET, AND METHOD FOR MANUFACTURING GRAIN-ORIENTED ELECTRI-
CAL STEEL SHEET

(54) 발명의 명칭: 방향성 전기강판용 소둔 분리제 조성물, 방향성 전기강판 및 방향성 전기강판의 제조방법

【도 1】



(57) Abstract: A grain-oriented electrical steel sheet according to an embodiment of the present invention comprises a matrix structure, an Al permeation layer located on the matrix structure, and a coating film located on the Al permeation layer. The Al permeation layer comprises 0.5-5 weight% of Al, and the coating film comprises an Al-Mg composite.

(57) 요약서: 본 발명의 일 실시예에 의한 방향성 전기강판은 기지 조직, 기지 조직 상에 위치하는 Al 침투층 및 Al 침투층 상에 위치하는 피막을 포함한다. Al 침투층은 Al을 0.5 내지 5 중량% 포함하고, 피막은 Al-Mg 복합물을 포함한다.



WO 2020/130643 A1

【명세서】

【발명의 명칭】

방향성 전기강판용 소둔 분리제 조성물, 방향성 전기강판 및 방향성 전기강판의 제조방법

5 【기술분야】

방향성 전기강판용 소둔 분리제 조성물, 방향성 전기강판 및 방향성 전기강판의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로 γ -산화 알루미늄을 첨가하여 밀착성 및 자성을 개선한 방향성 전기강판용 소둔 분리제 조성물, 방향성 전기강판 및 방향성 전기강판의 제조방법에 관한 것이다.

10 【발명의 배경이 되는 기술】

방향성 전기강판이란 강판에 Si성분을 함유한 것으로서, 결정립의 방위가 {110}<001> 방향으로 정렬된 집합 조직을 가지고 있어, 압연방향으로 극히 우수한 자기적 특성을 가진 전기강판을 말한다.

최근 고 자속밀도급의 방향성 전기강판이 상용화되면서 철손이 적은 15 재료가 요구되고 있다. 전기강판에 있어 철손 개선은 네 가지 기술적 방법으로 접근할 수 있는데 첫째는 방향성 전기강판의 자화용이 축을 포함하고 있는 {110}<001> 결정립 방위를 압연방향으로 정확하게 배향하는 방법, 둘째로 재료의 박물화, 셋째로 화학적, 물리적 방법을 통해 마그네틱 도메인을 미세화하는 자구미세화 방법, 그리고 마지막으로 표면처리 및 20 코팅등과 같은 화학적 방법에 의한 표면 물성 개선 또는 표면장력 부여 등이 있다.

특히, 표면 물성 개선 또는 표면장력 부여에 대하여, 1차 피막 및 절연피막을 형성하는 방식에 제안되어 있다. 1차 피막으로서, 전기강판 소재의 1차 재결정 소둔 과정에서 소재표면에 생성되는 산화규소 (SiO_2)와 25 소둔분리제로 사용되는 산화마그네슘 (MgO)의 반응으로 이루어지는 포스테라이트 ($2MgO \cdot SiO_2$) 층이 알려져 있다. 이렇게 2차 재결정 소둔 중에 형성된 1차 피막은 외관에 결함이 없는 균일한 색상을 가져야 하며, 기능적으로는 코일상태에서 판과 판사이 용착을 방지하고, 소재와 1차 피막간의 열팽창 계수차이로 인해 소재에 인장응력을 부여함으로써 소재의 30 철손을 개선하는 효과를 가져 올 수 있다.

최근 저철손 방향성 전기강판에 대한 요구가 높아 지면서 1차 피막의 고장력화를 추구하게 되었고, 실제로 고장력 절연피막이 최종제품의 자기적 특성을 크게 개선시킬 수 있도록, 장력피막의 특성 향상을 위해서 여러

가지 공정인자의 제어 기법이 시도되고 있다. 만약 1차 피막에 의한 피막장력을 개선한다면 소재의 철손 개선은 물론 변압기 효율도 개선할 수 있다.

5 이에 대하여, 소둔분리제에 할로겐 화합물을 도입하여 고장력의 피막을 얻는 방법이 제안되었다. 또한 카올리나이트가 주성분인 소둔분리제를 적용해 열팽창계수가 낮은 플라이트 피막을 형성하는 기술이 제안되어 있다. 또한 희귀원소인 Ce, La, Pr, Nd, Sc, Y 등을 도입하여
10 계면 접착력을 강화하는 방법들이 제안되고 있다. 그러나 이와 같은 방법들이 제시하고 있는 소둔분리제 첨가제는 매우 고가이며 또한 실제 생산공정에 적용되기에는 작업성이 현저히 떨어지는 문제점을 가지고 있다. 특히 카올리나이트와 같은 물질은 소둔분리제로 사용하기 위해 슬러리로 제조하였을 때 그 도포성이 열위하여 소둔분리제 역할로는 매우 미흡하다.

 또한 소둔 분리제에 산화 알루미늄(α -산화 알루미늄) 또는 수산화
15 알루미늄을 첨가한 방법이 제안되었다. 그러나 산화 알루미늄(α -산화 알루미늄)의 경우 소둔분리제내 도입후 소둔시 결정상변화가 발생하지 않아 열팽창계수 감소에 의한 철손개선을 기대할 수 없고, 수산화 알루미늄의 경우 Al-Mg-Si 복합물 형성에 의한 비교적 고장력의 1차피막을 기대할 수 있으나 복합반응물을 생성하기 위해선 수산화 알루미늄의 확산을 제어하는
20 파우더 입도를 균일하게 제조하기가 매우 어려운 단점이 있어 실제 양산공정에 적용하기엔 적합하지 않다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

25 방향성 전기강판용 소둔 분리제 조성물, 방향성 전기강판 및 방향성 전기강판의 제조방법을 제공한다. 더욱 구체적으로 γ -산화 알루미늄을 첨가하여 밀착성 및 자성을 개선한 방향성 전기강판용 소둔 분리제 조성물, 방향성 전기강판 및 방향성 전기강판의 제조방법을 제공한다.

30 **【과제의 해결 수단】**

 본 발명의 일 실시예에 의한 방향성 전기강판은 기지 조직, 기지 조직 상에 위치하는 Al 침투층 및 Al 침투층 상에 위치하는 피막을 포함한다.

Al 침투층은 Al을 0.5 내지 5 중량% 포함하고, 피막은 Al-Mg 복합물을 포함한다.

피막은 Al을 0.1 내지 10 중량%, Mg를 5 내지 30 중량%, Si를 0.1 내지 20 중량%, O를 10 내지 55 중량% 및 Fe를 잔부로 포함할 수 있다.

5 피막은 두께가 0.1 내지 10 μm 일 수 있다.

Al 침투층은 α -산화 알루미늄을 포함할 수 있다.

강판의 두께 방향으로의 단면에 대하여, 상기 Al 침투층 면적에 대한 상기 α -산화 알루미늄의 점유 면적은 0.1 내지 50%일 수 있다.

Al 침투층은 두께가 0.1 내지 10 μm 일 수 있다.

10 기지 조직은 실리콘(Si): 2.0 내지 7.0 중량%, 알루미늄(Al): 0.020 내지 0.040 중량%, 망간(Mn): 0.01 내지 0.20 중량%, 인(P) 0.01 내지 0.15 중량%, 탄소(C) 0.01 중량% 이하(0%를 제외함), N: 0.005 내지 0.05 중량% 및 안티몬(Sb), 주석(Sn), 또는 이들의 조합을 0.01 내지 0.15 중량% 포함하고, 잔부는 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함할 수 있다.

15 본 발명의 일 실시예에 의한 방향성 전기강판용 소둔 분리제 조성물은 산화 마그네슘 및 수산화 마그네슘 중 1종 이상을 100 중량부 및 γ -산화 알루미늄을 5 내지 200 중량부를 포함한다.

γ -산화 알루미늄은 평균 입도가 3 내지 1000nm일 수 있다.

세라믹 분말을 1 내지 10 중량부 더 포함할 수 있다.

20 세라믹 분말은 SiO_2 , TiO_2 및 ZrO_2 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

용매 50 내지 500 중량부 더 포함할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 의한 방향성 전기강판의 제조 방법은 강 슬라브를 준비하는 단계; 강 슬라브를 가열하는 단계; 가열된 강 슬라브를 열간 압연하여, 열연판을 제조하는 단계; 열연판을 냉간 압연하여, 냉연판을 제조하는 단계; 냉연판을 1차 재결정 소둔하는 단계; 1차 재결정 소둔된 강판의 표면 상에, 소둔 분리제를 도포하는 단계; 및 소둔 분리제가 도포된 강판을 2차 재결정 소둔하는 단계를 포함한다.

30 소둔 분리제는 산화 마그네슘 및 수산화 마그네슘 중 1종 이상을 100 중량부 및 γ -산화 알루미늄을 5 내지 200 중량부 포함한다.

【발명의 효과】

본 발명의 일 실시예에 따르면, Al이 기지 조직 내로 다량 침투되어 Al 침투층을 형성함으로써, 피막과 기지 조직의 밀착성 및 자성을 개선할

수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 방향성 전기강판의 개략적인 측면도이다.

5 도 2는 실시예 4에서 제조한 방향성 전기강판에 대한 GDS 분석 결과이다.

 도 3은 비교예 2에서 제조한 방향성 전기강판에 대한 GDS 분석 결과이다.

10 도 4는 실시예 4에서 제조한 방향성 전기강판에 대한 집속 이온 빔 - 주사 전자 현미경 (FIB-SEM) 분석 결과이다.

 도 5는 도 4 중 1에 대한 알루미늄-마그네슘 복합상 결정 (Al₂MgO₄, FCC) 분석 결과이다.

 도 6은 도 4 중 2에 대한 α-알루미늄 (rhombohedral) 결정 분석 결과이다.

15 【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

 제1, 제2 및 제3 등의 용어들은 다양한 부분, 성분, 영역, 층 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
20 제1 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션은 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 제2 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션으로 언급될 수 있다.

 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
25 형태들도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함하는"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.

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

 또한, 특별히 언급하지 않는 한 %는 중량%를 의미하며, 1ppm 은

0.0001중량%이다.

본 발명의 일 실시예에서 추가 원소를 더 포함하는 것의 의미는 추가 원소의 추가량 만큼 잔부인 철(Fe)을 대체하여 포함하는 것을 의미한다.

5 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 부합하는 의미를 가지는 것으로 추가 해석되고, 정의되지 않는 한 이상적이거나 매우 공식적인 의미로 해석되지 않는다.

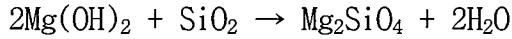
10 이하, 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

15 본 발명의 일 실시예에 의한 방향성 전기강판용 소둔 분리제 조성물은 산화 마그네슘(MgO) 및 수산화 마그네슘(Mg(OH)₂) 중 1종 이상을 100 중량부 및 γ (감마)-산화 알루미늄 5 내지 200 중량부를 포함한다. 여기서 중량부란 각 성분에 대한 상대적으로 함유되는 중량을 의미한다.

20 본 발명의 일 실시예에 의한 방향성 전기강판용 소둔 분리제 조성물은 종래의 소둔분리제 조성물의 성분 중 하나인 산화마그네슘(MgO) 외에 γ 상 결정형태로 존재하는 산화 알루미늄(γ -Al₂O₃) 첨가함으로써, 소둔분리제와 일부는 반응하여 Al-Mg의 복합물을 형성하고, 일부는 기지 조직 내부로 침투하여 γ 결정상에서 α 결정상으로 상변화를 일으켜 전기강판 표면에 생성되는 피막의 탄성계수를 향상시켜 궁극적으로 소재의 철손을 감소시키는 역할을 하여 전력손실이 적은 고효율 변압기를 제조 할 수 있다.

30 방향성 전기강판의 제조 공정에서 냉연판이 1차 재결정을 위해 습윤분위기로 제어되고 있는 가열로를 통과할 때 강중 산소치화도가 가장 높은 Si가 로내 수증기에서 공급되는 산소와 반응해 표면에 SiO₂가 형성된다. 이후에 산소가 강중으로 침투함에 의해 Fe계 산화물이 생성된다. 이렇게 형성된 SiO₂는 소둔 분리제 내의 산화 마그네슘 또는 수산화 마그네슘과 하기 반응식 1과 같은 화학 반응을 통해 포스테라이트(Mg₂SiO₄) 층을 형성한다.

[반응식 1]



즉 1차 재결정 소둔을 거친 전기강판은 소둔분리제로 산화마그네슘 슬러리를 도포한 후 2차 재결정 소둔, 즉 고온소둔을 거치게 되는데, 이때 열에 의해 팽창된 소재는 냉각 시 다시 수축하려는 반면 이미 표면에 생성된 포스테라이트층은 소재의 수축을 방해하게 된다. 포스테라이트 피막의 열팽창 계수가 소재에 비하여 아주 적을 때 압연 방향에서의 잔류응력 (Residual stress) σ_{RD} 은 다음과 같은 식으로 표현될 수 있다.

$$\sigma_{RD} = 2 E_c \delta (\alpha_{Si-Fe} - \alpha_c) \Delta T (1 - \nu_{RD})$$

여기서

ΔT = 2차 재결정소둔 온도와 상온 온도차 (°C),

α_{Si-Fe} = 소재의 열팽창 계수,

α_c = 1차피막의 열팽창 계수,

E_c = 1차 피막 탄성 (Young' s Modulus)의 평균값

δ = 소재와 코팅층의 두께비,

ν_{RD} = 압연방향에서의 포아송비 (Poisson's ratio)

를 나타낸다.

상기 식으로부터 1차 피막에 의한 인장응력 향상 계수로는 1차 피막의 두께 또는 기재와 피막간의 열팽창계수의 차를 들 수 있으며, 피막의 두께를 향상 시키면 점적율이 좋지 않게 되므로 기재와 코팅제간의 열팽창 계수 차이를 크게 함으로써 인장응력을 높일 수 있다. 그러나 소둔분리제가 산화마그네슘으로 제한되어 있었기 때문에 열팽창 계수차이를 크게 한다든가 피막탄성 (Young' s Modulus) 값을 올려 피막장력을 향상시키는데 한계가 있다.

본 발명의 일 실시예에에서는 순수한 포스테라이트가 가지는 물성적인 한계점을 극복하기 위해 산화마그네슘 소둔분리제 도입시 γ 상 결정형태로 존재 산화 알루미늄($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 첨가함으로써, 순수한 포스테라이트 피막외에 Al-Mg 복합상을 형성하고, 또한 일부는 기지 조직 내부로 침투하여 γ 결정상에서 α 결정상으로 상변화를 유도하여 순수한 포스테라이트 피막대비 열팽창 계수를 낮추고 탄성계수를 향상시키는 효과를 가져온다.

전술하였듯이, 기존의 피막은 Mg-Si의 반응으로 형성되는

포스테라이트를 포함하며, 열팽창 계수는 대략 $11 \times 10^{-6}/K$ 정도로 모재와의 열팽창 계수차이가 대략 2.0을 넘지 않는다. 반면, 열팽창 계수가 낮은 Al-Mg계 복합상으로는 스피넬 (Spinel)이 있고 소재와의 열팽창계수 차이는 대략 5.0 정도이다. 더 나아가 산화알루미늄이 피막내에서 Mg과의 복합상을 형성하지 않고 순수하게 γ 결정상에서 α 결정상으로 상변화가 일어나는 경우 피막탄성 (Young's Modulus)은 200 GPa인 통상의 포스테라이트 대비 450 GPa 이상의 값을 보이게 된다.

본 발명의 일 실시예에서는 전술한 바와 같이 소둔분리체와 같이 도입되는 알루미늄계 첨가제가 일부는 소둔분리체와 반응하여 Al-Mg의 복합물을 형성하여 피막의 열팽창계수를 낮추는 역할을 하며, 일부는 기지 조직 내부로 침투하여 γ 결정상에서 α 결정상으로 상변화를 일으켜 피막의 탄성계수를 향상시킴으로써 궁극적으로 피막장력을 향상시킨다.

이하에서는 본 발명의 일 실시예에 의한 소둔 분리체 조성물을 각 성분별로 구체적으로 설명한다.

본 발명의 일 실시예에서 소둔 분리체 조성물은 산화 마그네슘 및 수산화 마그네슘 중 1종 이상을 100 중량부 포함한다. 본 발명의 일 실시예에서 소둔 분리체 조성물은 방향성 전기강판 기재의 표면에 용이하게 도포하기 위해 슬러리 형태로 존재할 수 있다. 슬러리의 용매로서 물을 포함하는 경우, 산화 마그네슘은 물에 용이하게 용해되며, 수산화 마그네슘 형태로 존재할 수도 있다. 따라서 본 발명의 일 실시예에서는 산화 마그네슘과 수산화 마그네슘을 하나의 성분으로 취급한다. 산화 마그네슘 및 수산화 마그네슘 중 1종 이상을 100 중량부를 포함하는 것의 의미는 산화 마그네슘을 단독으로 포함하는 경우, 산화 마그네슘을 100 중량부 포함하고, 수산화 마그네슘을 단독으로 포함하는 경우, 수산화 마그네슘을 100 중량부 포함하고, 산화 마그네슘 및 수산화 마그네슘을 동시에 포함하는 경우, 그 합량으로 100 중량부 포함하는 것을 의미한다.

산화 마그네슘의 활성화도는 400 내지 3000초가 될 수 있다. 산화 마그네슘의 활성화도가 너무 큰 경우에는 2차 재결정 소둔 후 표면에 스피넬계 산화물 ($MgO \cdot Al_2O_3$)을 남기는 문제가 발생할 수 있다. 산화 마그네슘의 활성화도가 너무 작은 경우에는 산화층과 반응하지 않아 피막을 형성하지 못할 수 있다. 따라서, 전술한 범위로 산화 마그네슘의 활성화도를 조절할 수 있다. 이 때 활성화도란 MgO분말이 타 성분과 화학반응을 일으킬수 있는 능력을 의미한다. 활성화도는 MgO가 일정량의

구연산용액을 완전 중화시키는데 걸리는 시간으로 측정된다. 활성화도가 높으면 중화에 걸리는 시간이 짧고, 활성화도가 낮으면 반대로 높다고 할 수 있다. 구체적으로 30℃ 온도에서 1%의 페놀프탈레인 시약을 2ml 첨가한 0.4N의 구연산 용액 100ml에, MgO 2g을 투입하여 교반할 시, 용액이
5 흰색에서 분홍색으로 바뀌는데에 걸린 시간으로 측정된다.

본 발명의 일 실시예에서 소둔 분리제 조성물은 γ -산화 알루미늄 (γ -Al₂O₃)을 5 내지 200 중량부 포함한다. γ -산화 알루미늄은 일반적인 α -산화 알루미늄과 결정 구조 면에서 차이가 있다. 즉, γ -산화 알루미늄(Boemite)의 결정 구조 면에서 ruby 또는 스피넬(spinel) 구조인
10 반면, α -산화 알루미늄은 고온 안정 구조로 corundum 구조 이어서 Al/O 원자의 배열 및 위치에 차이가 있다. 이러한 결정구조차이에 의해 α -산화 알루미늄은 γ -산화 알루미늄(Boemite) 대비 밀도 및 열전도가 높다. 또한 γ -산화 알루미늄(Boemite)의 경우 충분한 에너지가 가해지면 결정구조가 좀 더 안정된 α -산화 알루미늄으로 상변환 되는 경향이 있다.

γ -산화 알루미늄은 1차 재결정 소둔 공정 후, 소재표면에 형성되어 있는 실리카 산화층 내에서 Si와 반응하여 Si-Al 복합물을 형성하고, 또한 소둔 분리제 내의 마그네슘 산화물 및 마그네슘 수산화물과 반응하여 Mg-Al 복합물을 형성한다. 또한, 일부의 γ -산화 알루미늄은 기지 조직 내부로 침투하여 2차 재결정 소둔 공정에서의 고온 환경에서 α -산화 알루미늄으로
20 결정상 변화를 거치게 된다. γ -산화 알루미늄은 약 1100℃에서 γ 상에서 대부분 α 상으로 상전이가 일어나기 때문이다.

한편, γ -산화 알루미늄이 아닌 α -산화 알루미늄을 소둔 분리제로 투입할 경우, α -산화 알루미늄은 원자구조가 복잡하고 안정한 복합산화물 구조이기 때문에 주변 산화층 또는 산화마그네슘과 화학적 반응성이 거의
25 없으며 산화층 두께 방향으로 농도구배가 발생하지 않는다. 이로 인해 α -산화 알루미늄간 기지 조직 내부로 침투하기 어렵고, 피막 내에만 잔존하여 밀착성 및 장력 개선에 기여하기 어렵다.

한편, γ -산화 알루미늄이 아닌 수산화 알루미늄을 소둔 분리제로 투입할 경우, 수산화 알루미늄의 확산을 제어하는 파우더 입도를 균일하게
30 제조하기가 매우 어려운 단점이 있고 이로 인해 밀착성 및 장력 개선이 매우 어렵다.

γ -산화 알루미늄은 산화 마그네슘 및 수산화 마그네슘 중 1종 이상 100 중량부에 대하여, 5 내지 200 중량부 포함된다. γ -산화 알루미늄이

너무 적게 포함되면, 전술한 γ -산화 알루미늄의 첨가에 따른 효과를 충분히 얻기 어렵다. γ -산화 알루미늄이 너무 많이 포함되면, 소둔 분리제 조성물의 도포성이 나빠질 수 있다. 따라서 전술한 범위로 γ -산화 알루미늄을 포함할 수 있다. 더욱 구체적으로 γ -산화 알루미늄 10 내지 50 중량부 포함할 수 있다. 더욱 구체적으로 수산화 알루미늄을 20 내지 100 중량부 포함할 수 있다.

γ -산화 알루미늄의 평균 입도는 3 내지 1000 nm가 될 수 있다. 평균입도가 너무 작은 경우 제조가 어렵고, 첨가제로 도입시 소재표면에 형성되어 있는 실리카 산화층으로 주로 확산반응이 일어나 포스테라이트 피막내 존재에 의한 피막장력 향상 보다는 소재내 Al-Si계 화합물을 만들어 본 발명에서 의도하고자 하는 목적을 달성할 수 없다. 반면 평균 입도가 너무 큰 경우에는 산화 알루미늄이 포스테라이트 피막내에 존재하지 못하고 대부분 표면에만 존재하기 때문에 피막장력향상 효과가 현저히 떨어질 수 있다. 더욱 구체적으로 3 내지 50nm가 될 수 있다.

방향성 전기강판용 소둔 분리제 조성물은 세라믹 분말을 산화 마그네슘 및 수산화 마그네슘 중 1종 이상 100 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부 더 포함할 수 있다. 세라믹 분말은 SiO_2 , TiO_2 및 ZrO_2 중에서 선택되는 1종 이상이 될 수 있다. 세라믹 분말을 적정량 더 포함하는 경우, 피막의 절연 특성이 더욱 향상될 수 있다. 구체적으로 세라믹 분말로서, TiO_2 를 더 포함할 수 있다.

소둔 분리제 조성물은 고형물들의 고른 분산 및 용이한 도포를 위해 용매를 더 포함할 수 있다. 용매로는 물, 알코올 등을 사용할 수 있으며, 산화 마그네슘 및 수산화 마그네슘 중 1종 이상 100 중량부에 대해 50 내지 500 중량부 포함할 수 있다. 이처럼 소둔 분리제 조성물은 슬러리 형태일 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 의한 방향성 전기강판(100)은 기지 조직(10), 기지 조직(10) 상에 위치하는 Al 침투층(11) 및 Al 침투층(11) 상에 위치하는 피막(20)을 포함한다. 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 방향성 전기강판의 개략적인 측 단면도를 나타낸다.

전술하였듯이, 본 발명의 일 실시예에 의한 피막(20)은 소둔 분리제 조성물 내에 적정량의 산화/수산화 마그네슘 및 γ -산화 알루미늄이 첨가되고 2차 재결정 소둔 과정을 거치며 γ -산화 알루미늄 일부는 기지

조직(10) 내부로 침투하여 α -산화 알루미늄으로 결정상 변화를 일으키고, 일부는 소둔분리체의 주요성분인 Mg와 반응하여 피막(20) 내에서 스피넬과 같은 Al-Mg 복합물을 형성하게 된다. $\gamma \rightarrow \alpha$ 산화 알루미늄의 상변화는 Al 침투층(11)의 탄성계수를 높이며, 부가적으로 생성되는 스피넬과 같은 Al-Mg 복합물은 피막(20)의 열팽창 계수를 낮추어 주어 궁극적으로 피막 장력을 향상시키게 된다. 이에 대해서는 전술하였으므로, 중복되는 설명은 생략한다.

피막은 Al-Mg 복합물 외에도 Si-Mg 복합물, 및 Si-Al 복합물을 더 포함할 수 있다.

10 피막(20)은 Al을 0.1 내지 10 중량%, Mg를 5 내지 30 중량%, Si를 0.1 내지 20 중량%, O를 10 내지 55 중량% 및 Fe를 잔부로 포함할 수 있다. O의 경우, 2차 재결정 소둔 과정에서 침투될 수 있다. 그 밖의 탄소(C) 등의 불순물 성분을 더 포함할 수도 있다. 피막(20) 내에서 합금 성분은 두께에 따라 농도 구배를 가질 수 있으며, 전술한 함량은 피막(20) 내의
15 전체 두께에 대한 평균 함량을 의미한다.

피막(20)은 두께가 0.1 내지 10 μm 일 수 있다. 피막(20)의 두께가 너무 얇으면, 피막장력 부여능이 저하되어 철손이 열위한 문제가 생길 수 있다. 피막(20)의 두께가 너무 두꺼우면, 피막(20)의 밀착성이 열위해져 박리가 일어날 수 있다. 따라서, 피막(20)의 두께를 전술한 범위로 조절할
20 수 있다. 더욱 구체적으로 피막(20)의 두께는 0.8 내지 6 μm 일 수 있다. 피막(20)은 Fe가 90 중량% 미만으로 포함되는 부분으로서, Fe를 90 중량% 이상으로 포함하는 Al 침투층(11) 및 기지 조직(10)과 구분된다.

도 1에 나타나듯이, 피막(20) 및 기지 조직(10)의 계면으로부터 기지
25 조직(10)의 내부로 Al 침투층(11)이 형성될 수 있다. Al 침투층(11)은 Al을 0.5 내지 5 중량% 포함하는 층으로서, Al을 이보다 적게 포함하는 기지 조직(10)과 구분된다.

전술하였듯이, 본 발명의 일 실시예에서는 소둔 분리체 조성물에 γ -산화 알루미늄을 첨가함으로써, 일부는 기지 조직(10) 내부로 침투하여 2차
30 재결정 소둔 과정을 거치며 Al 침투층(11)내에서 α -산화 알루미늄으로 결정상 변화를 일으키게 된다. 이러한 $\gamma \rightarrow \alpha$ 산화 알루미늄의 상변화를 통해 종래 포스테라이트 피막대비 탄성계수가 높으며 따라서 종래보다 우수한 피막장력을 나타낸다. 더욱 구체적으로 강판의 두께 방향으로의

단면에 대하여, Al 침투층(11) 면적에 대한 α -산화 알루미늄의 점유 면적은 0.1 내지 50%일 수 있다. 두께 방향으로의 단면이란 두께 방향(ND방향)을 포함하는 단면(ND-RD면, ND-TD면)을 의미한다.

또한 소둔 분리제 조성물에 도입된 γ -산화 알루미늄 일부는
5 피막(20) 내에 스피넬과 같은 Al-Mg 복합물을 형성시킨다. 스피넬과 같은 Al-Mg 복합물은 열팽창 계수가 소재 또는 종래의 포스테라이트 피막 대비 열팽창 계수가 낮고 또한 기지 조직(10)과 피막(20)의 접착력을 향상 시켜 피막(20)에 의한 장력을 향상시키게 된다. Al-Mg 복합물에 대해서는
10 전술하였으므로, 중복되는 설명은 생략한다.

본 발명의 일 실시예에서 방향성 전기강판 기지 조직(10)의 성분과는
무관하게 소둔 분리제 조성물 및 피막(20)의 효과가 나타난다. 보충적으로
15 방향성 전기강판 기지 조직(10)의 성분에 대해 설명하면 다음과 같다.

방향성 전기강판 기지 조직(10)은 실리콘(Si): 2.0 내지 7.0 중량%,
알루미늄(Al): 0.020 내지 0.040 중량%, 망간(Mn): 0.01 내지 0.20 중량%,
15 인(P) 0.01 내지 0.15 중량%, 탄소(C) 0.01 중량% 이하(0%를 제외함), N:
0.005 내지 0.05 중량% 및 안티몬(Sb), 주석(Sn), 또는 이들의 조합을 0.01
내지 0.15 중량% 포함하고, 잔부는 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함할
수 있다. 방향성 전기강판 기지 조직(10)의 각 성분에 대한 설명은
일반적으로 알려진 내용과 같으므로, 자세한 설명은 생략한다.

20

본 발명의 일 실시예에 의한 방향성 전기강판의 제조 방법은 강
슬라브를 준비하는 단계; 강 슬라브를 가열하는 단계; 가열된 강 슬라브를
열간 압연하여, 열연판을 제조하는 단계; 열연판을 냉간 압연하여,
냉연판을 제조하는 단계; 냉연판을 1차 재결정 소둔하는 단계; 1차 재결정
25 소둔된 강판의 표면 상에, 소둔 분리제를 도포하는 단계; 및 소둔 분리제가
도포된 강판을 2차 재결정 소둔하는 단계를 포함한다. 이외에, 방향성
전기강판의 제조 방법은 다른 단계들을 더 포함할 수 있다.

먼저 강 슬라브를 준비한다.

다음으로 강 슬라브를 가열한다. 이때 슬라브 가열은 1,200℃
30 이하에서 저온 슬라브법으로 가열할 수 있다.

다음으로, 가열된 강 슬라브를 열간 압연하여, 열연판을 제조한다.
이후, 제조된 열연판을 열연 소둔할 수 있다.

다음으로, 열연판을 냉간 압연하여, 냉연판을 제조한다. 냉연판을

제조하는 단계는 냉간 압연을 1회 실시하거나, 중간소둔을 포함하는 2회 이상의 냉간 압연을 실시 할 수 있다.

다음으로, 냉연판을 1차 재결정 소둔한다. 1차 재결정 소둔 과정에서 냉연판을 동시에 탈탄 소둔 및 질화 소둔 하는 단계를 포함하거나, 탈탄 소둔 이후, 질화 소둔하는 단계를 포함할 수 있다.

다음으로, 1차 재결정 소둔된 강판의 표면 상에, 소둔 분리제를 도포한다. 소둔 분리제에 대해서는 구체적으로 전술하였으므로, 반복되는 설명은 생략한다.

소둔분리제의 도포량은 6 내지 20 g/m²가 될 수 있다. 소둔분리제의 도포량이 너무 적으면, 피막 형성이 원활하게 이루어지지 않을 수 있다. 소둔분리제 도포량이 너무 많으면, 2차 재결정에 영향을 줄 수 있다. 따라서 소둔분리제의 도포량을 전술한 범위로 조절할 수 있다.

소둔 분리제를 도포한 후, 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 건조하는 온도는 300 내지 700 °C가 될 수 있다. 온도가 너무 낮으면 소둔분리제가 쉽게 건조되지 못할 수 있다. 온도가 너무 높으면, 2차 재결정에 영향을 줄 수 있다. 따라서 소둔분리제의 건조 온도를 전술한 범위로 조절할 수 있다.

다음으로, 소둔 분리제가 도포된 강판을 2차 재결정 소둔한다. 2차 재결정 소둔 중 소둔 분리제 성분 및 실리카 반응에 의해 최표면에는 Mg-Si의 포스테라이트, α-산화 알루미늄, 그리고 스피넬과 같은 Al-Mg 복합물을 포함하는 피막(20)이 형성된다. 또한, 기재(10) 내부로 산소 및 알루미늄이 침투하며, Al 침투층(11)을 형성한다.

2차 재결정 소둔은 700 내지 950°C의 온도 범위에서는 승온속도를 18 내지 75°C/hr로 실시하고, 950 내지 1200°C의 온도 범위에서는 승온속도를 10 내지 15°C/hr로 실시할 수 있다. 전술한 범위로 승온 속도를 조절함으로써 피막(20)이 원활하게 형성될 수 있다. 또한 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 피막(20)이 원활하게 형성될 수 있다.

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

여기에 한정되는 것은 아니다.

실시예

5 중량%로 Si: 0.04%, Sb: 0.03%, P: 0.03% 및 잔부로 Fe 및 불가피한 불순물을 포함하는 강 슬라브를 제조하였다.

슬라브를 1150℃ 에서 220분간 가열한 뒤 2.8mm 두께로 열간 압연하여, 열연판을 제조하였다.

열연판을 1120℃까지 가열한 후 920℃ 에서 95초간 유지한 후, 물에 급냉하여 산세한 다음, 0.23mm 두께로 냉간 압연하여, 냉연판을 제조하였다.

10 냉연판을 875℃ 로 유지 된 노(Furnace) 속에 투입한 뒤, 74 부피%의 수소와 25 부피%의 질소 및 1 부피%의 건조한 암모니아 가스 혼합 분위기에 180초간 유지하여 동시 탈탄, 질화처리하였다.

소둔 분리제 조성물로서 활성화도 500초의 산화 마그네슘 100g, 하기 표 1에 정리된 양의 γ-산화 알루미늄, 티타늄 옥사이드 2.5g로 이루어진
15 및 고체상 혼합물에 물 250g을 혼합하여 제조된 소둔분리제 준비하였다. 소둔분리제 10g/m²을 도포하고, 코일상으로 2차 재결정 소둔하였다. 2차 재결정 소둔시 1차 균열온도는 700℃, 2차 균열온도는 1200℃로 하였고, 승온구간의 승온조건은 700 내지 950℃의 온도구간에서는 45℃/hr, 950 내지 1200℃의 온도구간에서는 15℃/hr로 하였다. 한편 1200℃에서의
20 균열시간은 15시간으로 하여 처리하였다. 2차 재결정 소둔시의 분위기는 1200℃까지는 25 부피%의 질소 및 75 부피%의 수소 혼합분위기로 하였고, 1200℃ 도달 후에는 100부피% 수소분위기에서 유지한 후 노냉하였다.

표 1은 본 발명에 적용된 소둔 분리제의 성분을 정리하였다. 하기 표 2는 표 1과 같이 제조된 소둔분리제를 시편에 도포한 후 2차 재결정 소둔
25 후 장력, 밀착성, 철손, 자속밀도, 철손 개선율을 정리하였다.

또한, 피막 장력은 양면 코팅된 시편의 한쪽면 코팅을 제거한 후 발생하는 시편의 곡률반경(H)을 측정한 후 그 값을 다음과 같은 식에 대입하여 구한다.

$$\delta_{Exp} = \frac{E_c}{1 - \nu_{RD}} \times \frac{T^2}{3t} \times \frac{2H}{I^2}$$

30 E_c = 1차 피막 탄성 (Young' s Modulus)의 평균값

ν_{RD} = 압연방향에서의 포아송비 (Poisson's ratio)

- T: 코팅전 두께
- t: 코팅 후 두께
- I: 시편길이
- H: 곡률반경

5 또한, 밀착성은 시편을 10 내지 100 mm 원호에 접하여 180° 구부릴 때에 피막박리가 없는 최소원호직경으로 나타낸 것이다.

철손 및 자속밀도는 single sheet 측정법을 이용하여 측정하였고, 철손(W17/50)은 주파수 50Hz의 자기장을 1.7Tesla까지 교류로 자화시켰을 때 나타나는 전력 손실을 의미한다. 자속밀도(B8)은 전기강판 주위를 감은 권선에 800 A/m 크기의 전류량을 흘렸을때, 전기강판에 흐르는 자속 밀도 값을 나타낸다.

철손개선율은 MgO 소둔 분리제를 이용한 비교예를 기준으로 ((비교예 철손 - 실시예 철손)/ 비교예 철손)×100으로 계산하였다.

15 【표 1】

시편 번호	산화 마그네슘 (g)	γ-산화 알루미늄		α-산화 알루미늄 (g)	티타늄 옥사이드 (g)	순수 (g)	비고
		(g)	(nm)				
1	100	-	-	50	2.5	250	비교재 1
2	100	-	-	200	2.5	250	비교재 2
3	100	3	3	-	2.5	250	비교재 3
4	100	40	3	-	2.5	250	실시예 1
5	100	100	3	-	2.5	250	실시예 2
6	100	250	3	-	2.5	250	실시예 3
7	100	3	20	-	2.5	250	비교재 4
8	100	40	20	-	2.5	250	실시예 4
9	100	100	20	-	2.5	250	실시예 5
10	100	250	20	-	2.5	250	실시예 6
11	100	3	1500	-	2.5	250	비교재 5

12	100	40	1500	-	2.5	250	실시예 7
13	100	100	1500	-	2.5	250	실시예 8
14	100	250	1500	-	2.5	250	실시예 9
15	100	-	-	수산화 알루미늄 100g	2.5	250	비교재 6
16	100	-	-	-	2.5	250	비교재 7

【표 2】

시편 번호	피막장력 (kgf/mm ²)	밀착성 (mmφ)	Al 침투층 내 Al 함량 (중량%)	Al 침투층 내 Al ₂ O ₃ 점유 면적(%)	자기적 성질			비고
					철손 (W17/50)	개선율 (%)	자속밀도 (B8)	
1	0.41	25	-	-	0.93	3.1	1.91	비교재 1
2	0.43	25	-	-	0.94	2.1	1.91	비교재 2
3	0.46	25	0.4	0.89	0.93	3.1	1.91	비교재 3
4	1.03	20	4.3	8.9	0.84	12.5	1.93	실시예 1
5	0.85	20	4.7	9.3	0.86	10.4	1.94	실시예 2
6	0.9	15	4.9	9.5	0.85	11.5	1.93	실시예 3
7	0.45	20	0.1	0.22	0.94	2.1	1.92	비교재 4

8	1.01	15	4.2	8.2	0.82	14.6	1.94	실시예 4
9	0.98	15	4.3	8.7	0.81	15.6	1.94	실시예 5
10	0.43	25	3.7	2.9	0.93	3.1	1.91	실시예 6
11	0.45	25	0.05	0.09	0.94	2.1	1.92	비교재 5
12	0.42	25	0.2	0.38	0.96	0	1.92	실시예 7
13	0.38	25	0.2	0.33	0.94	2.1	1.92	실시예 8
14	0.41	25	0.3	0.45	0.94	2.1	1.92	실시예 9
15	0.52	25	0.4	0.59	0.93	3.1	1.92	비교재 6
16	0.39	25	-	-	0.96	-	1.91	비교재 7

표 1 및 표 2에서 나타나듯이, γ -산화 알루미늄을 소둔 분리제에 사용하는 경우, α -산화 알루미늄을 사용하는 경우에 비해 피막 장력, 밀착성 및 자성이 향상됨을 확인할 수 있다. 이는 Al 침투층 내의 Al 함량 및 Al_2O_3 점유 면적에 의한 영향임을 확인할 수 있다.

5 도 2 및 도 3에서는 실시예 4 및 비교예 2에서 제조한 방향성 전기강판에 대한 GDS 분석 결과이다. 실시예 4에서는 Al 침투층(1 내지 $3\mu m$ 두께 범위)에서 Al이 다수 검출되었으나, 비교예 2에서는 피막 하부($3\mu m$ 이상의 범위)에서 Al이 비교적 적게 검출되는 것을 확인할 수 있다.

10 도 4는 실시예 4에서 제조한 방향성 전기강판에 대한 집속 이온 빔 - 주사 전자 현미경 (FIB-SEM) 분석 결과이다. 도 5에서 나타나듯이, 도 4 중 1(피막)에서는 Al-Mg 복합물인 스피넬이 검출되었다. 도 6에서 나타나듯이,

도 4 중 2(A1 침투층)에서는 α -산화 알루미늄이 검출되었다.

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

【부호의 설명】

10	100 : 방향성 전기강판	10 : 기지 조직
	11 : A1 침투층	20 : 피막

【특허청구범위】

【청구항 1】

기지 조직,
 상기 기지 조직 상에 위치하는 Al 침투층 및
 5 상기 Al 침투층 상에 위치하는 피막을 포함하고,
 상기 Al 침투층은 Al을 0.5 내지 5 중량% 포함하고,
 상기 피막은 Al-Mg 복합물을 포함하는 방향성 전기강판.

【청구항 2】

제1항에 있어서,
 10 상기 피막은 Al을 0.1 내지 10 중량%, Mg를 5 내지 30 중량%, Si를
 0.1 내지 20 중량%, O를 10 내지 55 중량% 및 Fe를 잔부로 포함하는 방향성
 전기강판.

【청구항 3】

제1항에 있어서,
 15 상기 피막은 두께가 0.1 내지 10 μm 인 방향성 전기강판.

【청구항 4】

제1항에 있어서,
 상기 Al 침투층은 α -산화 알루미늄을 포함하는 방향성 전기강판.

【청구항 5】

20 제4항에 있어서,
 강판의 두께 방향으로의 단면에 대하여, 상기 Al 침투층 면적에 대한
 상기 α -산화 알루미늄의 점유 면적은 0.1 내지 50%인 방향성 전기강판.

【청구항 6】

제1항에 있어서,
 25 상기 Al 침투층은 두께가 0.1 내지 10 μm 인 방향성 전기강판.

【청구항 7】

제1항에 있어서,
 상기 기지 조직은 실리콘(Si): 2.0 내지 7.0 중량%, 알루미늄(Al):
 0.020 내지 0.040 중량%, 망간(Mn): 0.01 내지 0.20 중량%, 인(P) 0.01
 30 내지 0.15 중량%, 탄소(C) 0.01 중량% 이하(0%를 제외함), N: 0.005 내지
 0.05 중량% 및 안티몬(Sb), 주석(Sn), 또는 이들의 조합을 0.01 내지 0.15
 중량% 포함하고, 잔부는 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 방향성
 전기강판.

【청구항 8】

산화 마그네슘 및 수산화 마그네슘 중 1종 이상을 100 중량부 및 γ -산화 알루미늄을 5 내지 200 중량부를 포함하는 방향성 전기강판용 소둔 분리제 조성물.

5 【청구항 9】

제8항에 있어서,
상기 γ -산화 알루미늄은 평균 입도가 3 내지 1000nm인 방향성 전기강판용 소둔 분리제 조성물.

【청구항 10】

10 제8항에 있어서,
세라믹 분말을 1 내지 10 중량부 더 포함하는 방향성 전기강판용 소둔 분리제 조성물.

【청구항 11】

15 제10항에 있어서,
상기 세라믹 분말은 SiO_2 , TiO_2 및 ZrO_2 중에서 선택되는 1종 이상인 방향성 전기강판용 소둔 분리제 조성물.

【청구항 12】

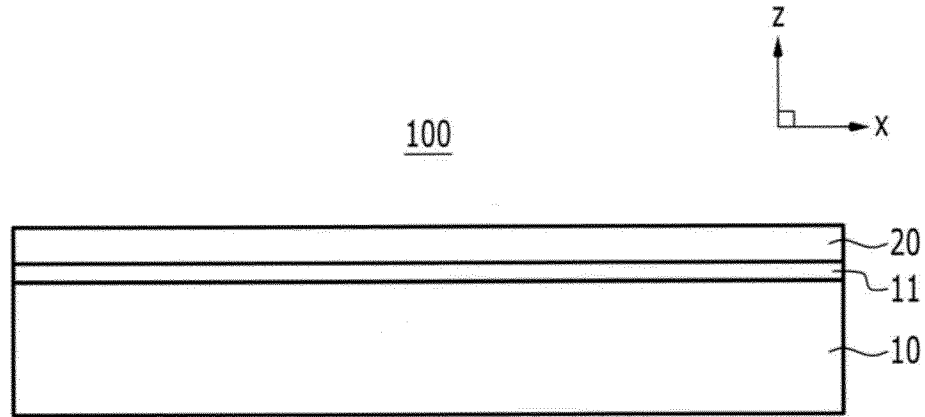
20 제8항에 있어서,
용매 50 내지 500 중량부 더 포함하는 방향성 전기강판용 소둔 분리제 조성물.

【청구항 13】

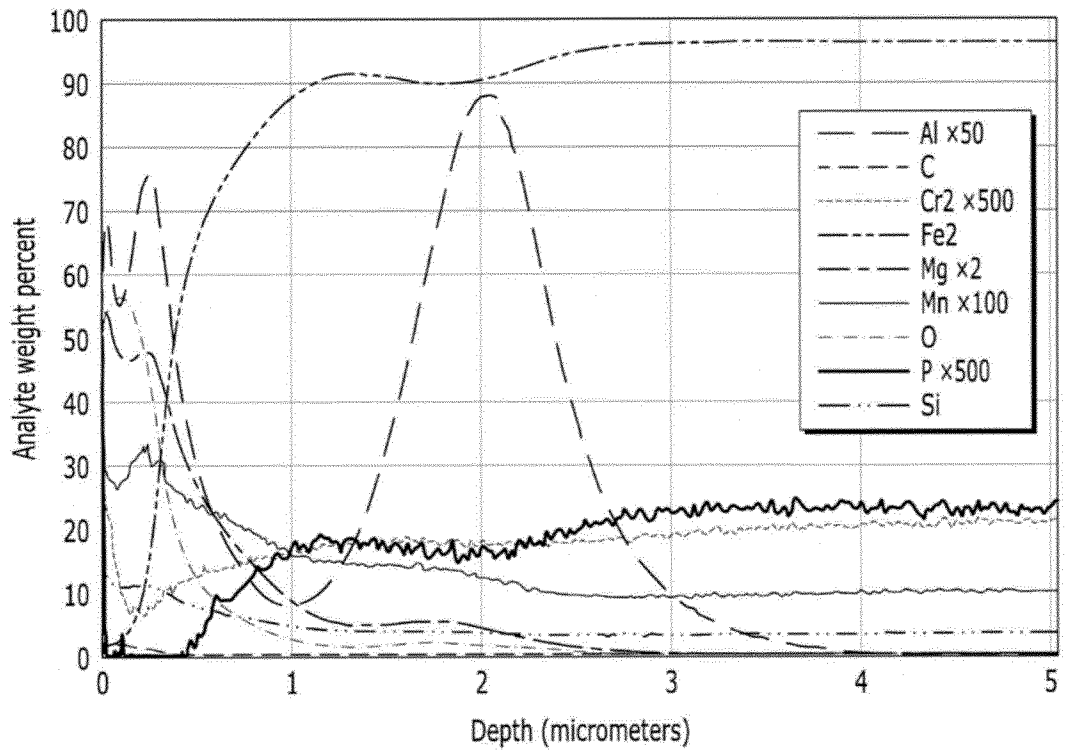
강 슬라브를 준비하는 단계;
상기 강 슬라브를 가열하는 단계;
상기 가열된 강 슬라브를 열간 압연하여, 열연판을 제조하는 단계;
25 상기 열연판을 냉간 압연하여, 냉연판을 제조하는 단계;
상기 냉연판을 1차 재결정 소둔하는 단계;
상기 1차 재결정 소둔된 강판의 표면 상에, 소둔 분리제를 도포하는 단계; 및
상기 소둔 분리제가 도포된 강판을 2차 재결정 소둔하는 단계를
30 포함하며,
상기 소둔 분리제는 산화 마그네슘 및 수산화 마그네슘 중 1종 이상을 100 중량부 및 γ -산화 알루미늄을 5 내지 200 중량부 포함하는 방향성 전기강판의 제조 방법.

【도면】

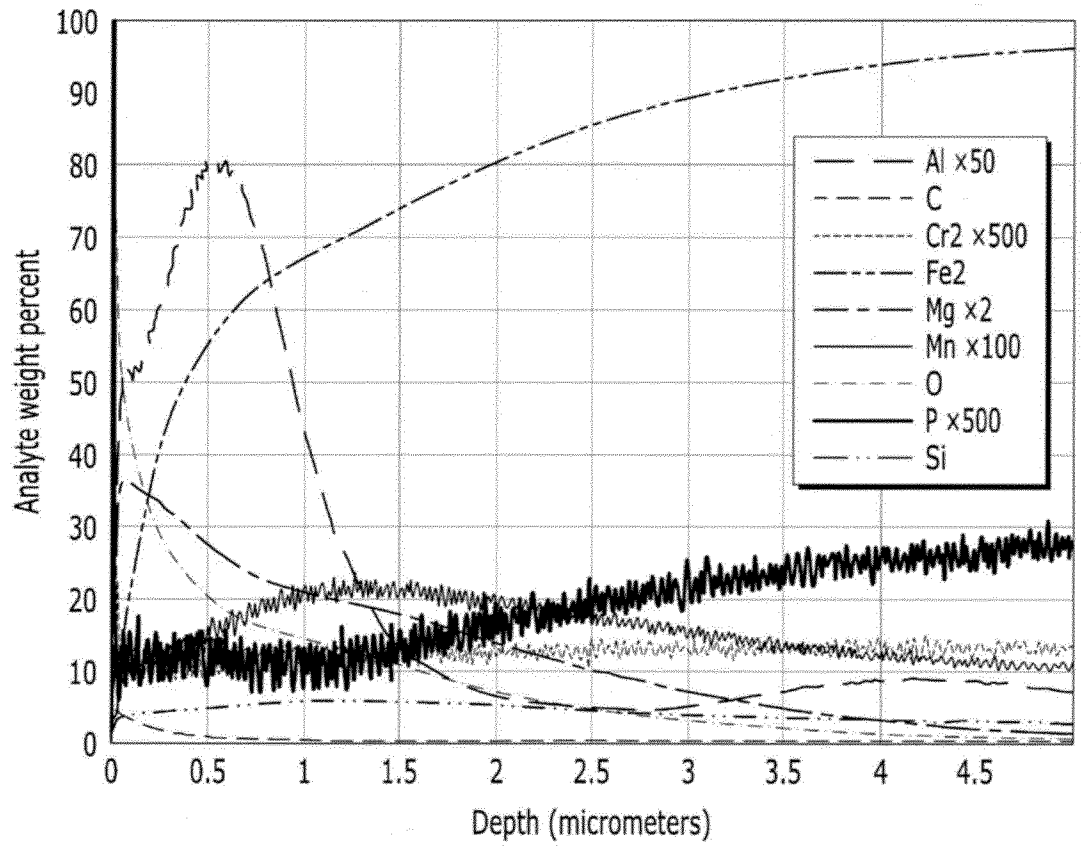
【도 1】



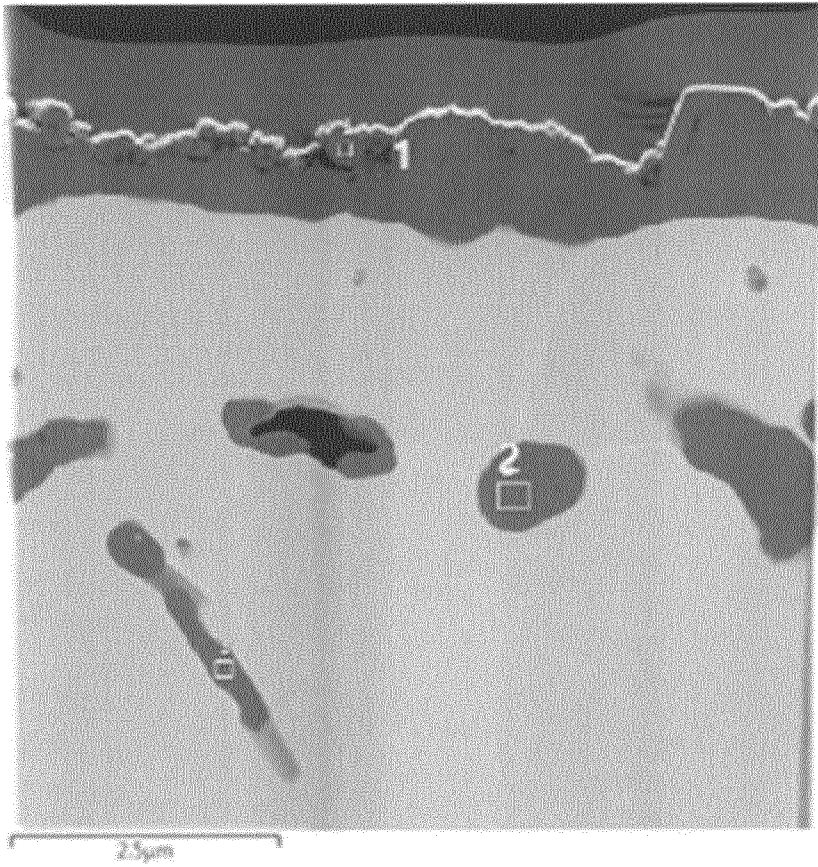
【도 2】



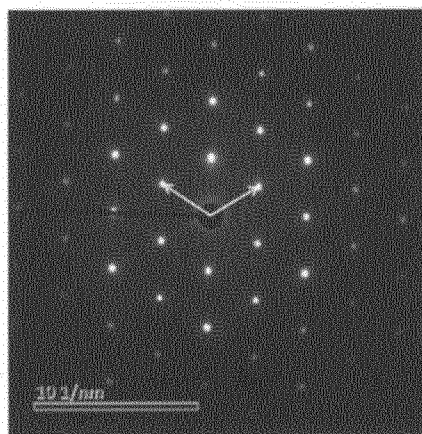
【도 3】



【도 4】

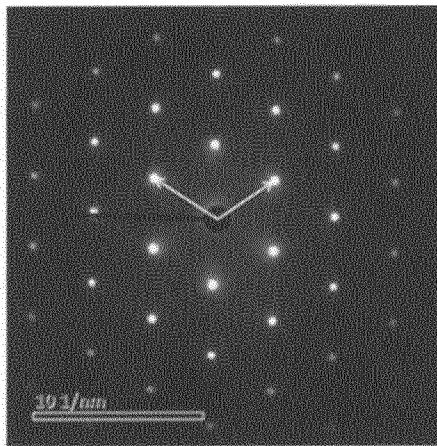


【도 5】



220 20-2 ZA=-111

【도 6】



11-20
1-210

ZA=0001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/018030

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C21D 8/12(2006.01)i, C22C 38/02(2006.01)i, C22C 38/06(2006.01)i, C22C 38/04(2006.01)i, C22C 38/00(2006.01)i, C22C 38/60(2006.01)i, C23C 10/50(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; C01F 7/02; C01F 7/30; C04B 35/185; C21D 3/04; C23C 22/00; C22C 38/02; C22C 38/06; C22C 38/04; C22C 38/00; C22C 38/60; C23C 10/50

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, Magnesium oxide, Aluminum oxide, annealing separator, gamma aluminum oxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2018-0083295 A (POSCO) 20 July 2018 See paragraphs [0007]-[0084]; claims 1-15; and figure 1.	1-13
Y	JP 07-278827 A (NIPPON STEEL CORP.) 24 October 1995 See paragraphs [0024]-[0031]; and claims 1-2.	1-13
A	KR 10-2018-0072465 A (POSCO) 29 June 2018 See paragraphs [0008]-[0025]; and claims 1-15.	1-13
A	KR 10-1991-0018560 A (KAWASAKI STEEL CORP.) 30 November 1991 See claims 1, 7-9.	1-13
A	KR 10-2007-0086495 A (DEGUSSA GMBH.) 27 August 2007 See claims 1-7.	1-13



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

10 APRIL 2020 (10.04.2020)

Date of mailing of the international search report

10 APRIL 2020 (10.04.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

 Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/018030

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date		
KR 10-2018-0083295 A	20/07/2018	CN 110073011 A	30/07/2019		
		EP 3561086 A1	30/10/2019		
		EP 3561086 A4	13/11/2019		
		KR 10-1906962 B1	11/10/2018		
		KR 10-1919546 B1	16/11/2018		
		KR 10-2018-0073336 A	02/07/2018		
		US 2019-0323104 A1	24/10/2019		
		WO 2018-117673 A1	28/06/2018		
JP 07-278827 A	24/10/1995	JP 2698549 B2	19/01/1998		
KR 10-2018-0072465 A	29/06/2018	CN 110100017 A	06/08/2019		
		EP 3561084 A1	30/10/2019		
		EP 3561084 A4	30/10/2019		
		KR 10-1909218 B1	17/10/2018		
		US 2019-0382860 A1	19/12/2019		
		WO 2018-117638 A1	28/06/2018		
KR 10-1991-0018560 A	30/11/1991	CA 2040245 A1	14/10/1991		
		CA 2040245 C	30/05/2000		
		DE 69121953 T2	10/04/1997		
		EP 0452122 A2	16/10/1991		
		EP 0452122 A3	03/03/1993		
		EP 0452122 B1	11/09/1996		
		JP 04-341519 A	27/11/1992		
		US 5306353 A	26/04/1994		
		KR 10-2007-0086495 A	27/08/2007	AT 506324 T	15/05/2011
				CN 101087731 A	12/12/2007
CN 101087731 B	05/01/2011				
DE 102004061700 A1	06/07/2006				
EP 1824787 A1	29/08/2007				
EP 1824787 B1	20/04/2011				
ES 2363782 T3	16/08/2011				
JP 2008-524109 A	10/07/2008				
JP 4751400 B2	17/08/2011				
KR 10-0934536 B1	29/12/2009				
TW 200639123 A	16/11/2006				
TW 1304792 B	01/01/2009				
US 2009-0272937 A1	05/11/2009				
US 8197791 B2	12/06/2012				
WO 2006-067127 A1	29/06/2006				

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C21D 8/12(2006.01)i, C22C 38/02(2006.01)i, C22C 38/06(2006.01)i, C22C 38/04(2006.01)i, C22C 38/00(2006.01)i, C22C 38/60(2006.01)i, C23C 10/50(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C21D 8/12; C01F 7/02; C01F 7/30; C04B 35/185; C21D 3/04; C23C 22/00; C22C 38/02; C22C 38/06; C22C 38/04; C22C 38/00; C22C 38/60; C23C 10/50

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 전기강판(grain-oriented electrical steel), 산화마그네슘(Magnesium oxide), 산화 알루미늄(Aluminum oxide), 소둔 분리제(annealing separator), 감마 산화 알루미늄(gamma aluminum oxide)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2018-0083295 A (주식회사 포스코) 2018.07.20 단락 [0007]-[0084]; 청구항 1-15; 및 도면 1	1-13
Y	JP 07-278827 A (NIPPON STEEL CORP.) 1995.10.24 단락 [0024]-[0031]; 및 청구항 1-2	1-13
A	KR 10-2018-0072465 A (주식회사 포스코) 2018.06.29 단락 [0008]-[0025]; 및 청구항 1-15	1-13
A	KR 10-1991-0018560 A (가와사끼세이테쓰 가부시끼가이샤) 1991.11.30 청구항 1, 7-9	1-13
A	KR 10-2007-0086495 A (대구사 게엠베하) 2007.08.27 청구항 1-7	1-13

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

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 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

2020년 04월 10일 (10.04.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 04월 10일 (10.04.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



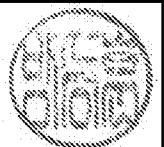
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

방승훈

전화번호 +82-42-481-5560



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2018-0083295 A	2018/07/20	CN 110073011 A	2019/07/30
		EP 3561086 A1	2019/10/30
		EP 3561086 A4	2019/11/13
		KR 10-1906962 B1	2018/10/11
		KR 10-1919546 B1	2018/11/16
		KR 10-2018-0073336 A	2018/07/02
		US 2019-0323104 A1	2019/10/24
		WO 2018-117673 A1	2018/06/28
JP 07-278827 A	1995/10/24	JP 2698549 B2	1998/01/19
KR 10-2018-0072465 A	2018/06/29	CN 110100017 A	2019/08/06
		EP 3561084 A1	2019/10/30
		EP 3561084 A4	2019/10/30
		KR 10-1909218 B1	2018/10/17
		US 2019-0382860 A1	2019/12/19
		WO 2018-117638 A1	2018/06/28
KR 10-1991-0018560 A	1991/11/30	CA 2040245 A1	1991/10/14
		CA 2040245 C	2000/05/30
		DE 69121953 T2	1997/04/10
		EP 0452122 A2	1991/10/16
		EP 0452122 A3	1993/03/03
		EP 0452122 B1	1996/09/11
		JP 04-341519 A	1992/11/27
		US 5306353 A	1994/04/26
KR 10-2007-0086495 A	2007/08/27	AT 506324 T	2011/05/15
		CN 101087731 A	2007/12/12
		CN 101087731 B	2011/01/05
		DE 102004061700 A1	2006/07/06
		EP 1824787 A1	2007/08/29
		EP 1824787 B1	2011/04/20
		ES 2363782 T3	2011/08/16
		JP 2008-524109 A	2008/07/10
		JP 4751400 B2	2011/08/17
		KR 10-0934536 B1	2009/12/29
		TW 200639123 A	2006/11/16
		TW I304792 B	2009/01/01
		US 2009-0272937 A1	2009/11/05
		US 8197791 B2	2012/06/12
WO 2006-067127 A1	2006/06/29		