

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C21D 8/12

(11) 공개번호 특2000-0062310
(43) 공개일자 2000년10월25일

(21) 출원번호	10-1999-7005739	(87) 국제공개번호	WO 1998/28453
(22) 출원일자	1999년06월23일	(87) 국제공개일자	1998년07월02일
번역문제출일자	1999년06월23일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1997/04009		
(86) 국제출원출원일자	1997년07월24일		
(81) 지정국	AP ARIP0특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 가나 짐바브웨 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐 스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스 웨덴 핀란드 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디브와르 카 메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이 잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나 다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 키르기즈 북한 대 한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아 니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말 라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 미국 우 즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 유고슬라비아 짐바브웨 시에라리온 가나		
(30) 우선권주장	RM96A000903 1996년12월24일 이탈리아(IT)		
(71) 출원인	악키아이 스페시알리 테르니 에스. 피. 에이. 지오바니 베스파시아니, 비 토 니콜라 파스칼리		
(72) 발명자	이탈리아 아이-05100 테르니 218 비알레 비.브린 포추나니스테파노 이탈리아공화국아이-00040아르데아비아무라노 16 시케일스테파노 이탈리아공화국아이-00159로마비아티부르티나572 아부르제시기우세페 이탈리아공화국아이-05026몬테카스트릴리비아디세테발리39/디 마르테라수잔나 이탈리아공화국아이-00159로마비아루이기에세산나2		
(74) 대리인	김원호, 송만호		

심사청구 : 없음

(54) 방향성 결정립 규소강의 제조 공정

요약

본 발명은 전기용 강(electrical steel)의 열처리 동안, 석출물(precipitate)의 분포(distribution), 양(quantity) 및 치수(dimension)의 제어 및 알루미늄과 직접 반응하는 흡수된 질소(absorbed nitrogen)와 함께 관련되는 질화 단계 동안 균질한(homogeneous) 질소 석출물을 얻는 것을 가능하게 하는, 1차 재결정 및 질화의 특정한 연속적인 열처리를 포함하는 슬래브(slab) 열처리에 대한 세밀한 결합(combination)에 관한 것이다.

대표도

도1

색인어

결정립, 방향성, 규소강, 열간압연, 냉간압연, 스트립, 슬래브, 석출, 탈탄, 질화, 어닐링, 재결정, 열처리, 변태

영세서

기술분야

본 발명은 규소강(silicon steel)의 제조 공정에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 초기에 제어되는(initial controlled) 양의 석출물(황화물 및 질화물 형태의 알루미늄)이 열연 스트립(hot-rolled strip) 내에 미세하고 균일하게 분포된 형태로 생성되고, 이러한 석출물들은 탈탄 어닐링(decarburization annealing)을 하는 동안에 결정립의 크기를 제어하는데 적합하며, 연속되는 2차 재결정(recrystallisation)은 연속적인 고온 열처리에서 초기 석출물(initial precipitate)에 질화물 형태의 알루미늄을 더 추가함으로써 제어되는 방향성 결정립(grain oriented)을 갖는 규소 강판의 변태(transforming) 공정에 관한 것이다.

배경기술

전기적인 응용을 위한 방향성 결정립 규소강은 대개 두 종류로 분류되며, 800As/m의 자계(magnetic field)-이 파라미터는 "B800"으로 표시됨-의 영향 하에서 측정되는 유도 레벨(level of induction)이 근본적으로 다르다. 종래의 방향성 결정립 강은 1890 mT보다 낮은 B800 레벨을 갖지만, 고투자율(high-permeability)의 방향성 결정립 강은 1900 mT보다 높은 B800을 갖는다. W/kg으로 표시되는 소위 철손(core losses)에 따른 보다 세부적인 구분이 이루어져 왔다.

1930년대에 소개된 종래의 방향성 결정립 강 및 1960년대 후반에 산업상으로 소개된 초방향성 결정립 강(super-oriented grain steel)은 변압기(electric transformer)의 제조에 기본적으로 사용되며, 고투자율을 갖는 상기 초방향성 결정립 생산품(product)의 장점은 철심 크기의 축소, 투자율의 적은 손실, 및 에너지 절감을 가능하게 하는 것이다.

전기용 강판(electrical steel sheet)의 투자율은 체심(body-centered)의 철 결정(결정립)을 갖는 입방체(cubic) 방향성(orientation)의 기능이며, 최상의 이론상 방향성은 압연 방향과 평행하여 입방체의 모서리마다 하나씩 나타나는 것이다.

제2 상으로 일컬어지는 적절하게 석출된 어떤 생성물(억제제(inhibitor))은 결정립계(grain boundary)의 이동성(mobility)을 줄여준다. 이를 이용하면 원하는 방향성을 갖는 결정립의 선별적인 성장, 즉 이러한 석출물이 생성되는 강에서 보다 높은 용해 온도(dissolution temperature), 보다 높은 방향성의 균일성, 및 보다 양호한 자기적 특성을 갖는 최종 생산품을 얻는 것이 가능하다. 방향성 결정립에서 상기 억제제는 본질적으로 황화망간(manganese sulfides) 및/또는 셀레늄화물(selenides)을 포함하나, 초방향성 결정립에서는 상기 억제제는 상기 황화물 및 질화물 형태의 알루미늄을 포함하는 다수의 석출물에 의해 생성되며, 또한 앞으로는 질화알루미늄(aluminium nitride)으로 부르는 다른 성분들을 갖는 혼합물에서도 그러하다.

그럼에도 불구하고, 방향성 결정립 및 초방향성 결정립 강의 제조에서, 용융강(liquid steel)의 응고(solidification) 및 이로 인해 생성된 고체(resulting solid)의 냉각이 진행되는 동안에 석출되는 상기 억제제는 원하는 목적에 부적절한 거친 형태(coarse form)이므로 용해되어 올바른 형태로 재석출(reprecipitated)되어야 하며, 원하는 두께로 냉간압연(cold rolling) 및 탈탄 어닐링 후에 최종 어닐링 단계에서 결정립이 원하는 치수 및 방향성을 가질 때까지, 즉 최종적으로 복잡하고 비용이 많이 드는 변태 공정이 되도록 유지되어야 한다.

확실히 제조상의 문제는, 높은 수율(yield) 및 일정한 품질을 얻는 것이 본질적으로 어렵기 때문이며, 이는 전체적인 강의 변태 공정 동안에 억제제를 원하는 형태 및 분포로 유지하기 위해 행해지는 방법에 주로 기인한다.

초방향성 생산품(super-oriented product)의 경우, 이러한 문제를 극복하기 위해, 예를 들어 미국특허 제 4225366호 및 유럽특허 EP339474에 기술된 바와 같이 새로운 기술이 개발되었으며, 이 특허는 스트립의 냉간압연 단계 후에 바람직하게 질화함으로써 결정립의 성장을 제어하기에 적절한 질화알루미늄의 제조를 나타낸다.

상기 유럽특허에서는, 열간압연 단계 전에 두꺼운 슬래브(slab)에 낮은 가열 온도(1280°C 이하, 1250°C 이하가 바람직)를 사용함으로써 강의 느린 응고 및 후속의 냉각이 일어나는 동안에 석출되는 조대한(coarse) 형태의 질화알루미늄을 이 상태로 유지하며, 탈탄 어닐링 후 강판(본질적으로 강판 표면의 근처)에 질소가 투입되면, 이 질소는 최종 박스-어닐링(box-annealing)의 가열 상태(heating phase) 동안에 용해되는 상대적으로 저온 용해성(low solubilization temperature)을 갖는 질화규소(silicon-nitride) 및 질화망간규소(manganese-silicon nitrides)를 생성하는 반응을 한다. 질소는 이제 강판에 깊숙히 침투(penetrate)하여 알루미늄과 반응할 수 있고, 알루미늄 및 질화규소가 혼합된 형태의 스트립의 전체 두께를 따라 미세하고(fine) 균질한(homogeneous) 형태를 석출하는 방식으로 투입되며, 이 공정은 소재를 적어도 4시간 동안 700-800°C로 지속하여야 한다. 인용된 유럽특허에서는 상기 질소 투입 온도는 적절한 억제제의 부재를 초래하는 제어되지 않는 결정립의 성장을 피하기 위해 탈탄 온도(약 850°C)에 가까워야 하며, 어떠한 경우에도 900°C를 넘지 않아야 한다. 실제로 최적의 질화 온도(nitriding temperature)는 750°C에서 나타나며, 이에 반해 850°C는 상기 제어되지 않는 성장을 피하기 위한 상한(upper limit) 온도를 나타낸다.

상기 공정은 슬래브를 열간압연 단계 전에 상대적으로 낮은 가열 온도 또는 상대적으로 낮은 탈탄 및 질

화 온도와 같은 어떠한 장점을 포함하는 듯 하는데, 실제로 박스-어닐링 노(frnace) 내에서 적어도 4시간 동안 700-800℃로 스트립을 유지(제어된 결정립 성장을 위해 필요한 산화알루미늄 및 산화규소 혼합물을 얻기 위한 목적으로)하는데 제조원가가 증가하지 않는 이유는 박스-어닐링 노의 가열을 위해 요구되는 시간이 대략 같기 때문이다.

하지만 상기 인용된 장점들은 다음의 몇몇 단점들과 연관 되는데, 이 중에서 ; (i) 슬래브의 낮은 가열 온도에 기인하는 결정립의 성장을 억제하는 거의 모든 석출물의 부족(lack); 상기 언급된 조건 하에서 제어되지 않는 결정립의 성장을 방지하기 위해 탈탄 및 질화 공정 동안에 어떠한 스트립의 가열이라도 상대적으로 낮고 엄밀하게(critically) 수행되어야 한다; (ii) 예를 들어 최종 어닐링 단계 중 연속적으로 가동 중인 박스-어닐링 노를 다른 노로 교체함에 따라 가열 시간을 촉진하기 위한 아무런 방법을 취할 수 없다는 점 등이 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 공지된 제조 시스템의 단점을 극복하기 위해, 1차 결정(primary crystallisation)의 결정립의 크기를 최적의 한계 내에서 제어하는 것을 가능하게 하며, 동시에 연속적인 어닐링 동안 유용한 전체 억제제량(inhibition content)을 필요한 값에 이를 때까지 직접 수정(correction)할 수 있도록 하는 고온 질화 반응(high-temperature nitriding reaction)의 수행을 가능하게 하는 것을 목적으로 한다.

본 발명에 따라서, 연속 주조 슬래브(cast slab)는 한정되거나 상당한 양의 황화물 및 질화물과 같은 제2 상을 용해하기 위해 충분한 온도에서 가열되고, 그 후에 결정립을 탈탄 어닐링까지 제어하기 위한 적절한 방법으로 재석출되는 것이 포함된다. 동일한 연속적인 어닐링 동안 추가적인 고온 열처리 공정에서는, 2차 재결정 동안에 원하는 방향성 결정립을 위한 제2 상의 전체 양을 맞추기 위하여 별도의 알루미늄이 결합된 질소(aluminum-bonded nitrogen)가 석출된다.

본 발명은 전기용 강판의 제조 공정에 관한 것으로서, 규소강은 연속적으로 주조(cast), 열간압연 및 냉간압연되고, 여기에서 얻어지는 냉간 스트립(cold strip)은 1차 재결정 및 탈탄을 수행하기 위하여 연속적으로 어닐링 되고, 그 후에(계속하여 연속적인 조건하에) 최종 2차 결정 열처리를 수행하기 위하여 어닐링 세퍼레이터(annealing separator)로 코팅되어 박스-어닐링 되어 질화되며, 상기 공정은 아래의 단계가 함께 결합(combination)된 것을 특징으로 한다:

(i) 하기 실험식(empiric formula):

$$I_z = 1.91 F_v/r$$

(여기서 F_v 는 유용한 석출물의 체적분율이며 r 은 그것들의 평균 반지름임)

에 따라 산출된, 결정립의 성장을 제어하기 위해 필요한 억제 레벨(inhibition level; I_z)이 400과 1300 cm^{-1} 사이에서 구성되는 열연 강판을 제조하는 단계; 이것은 이를테면 1100과 1320℃사이-바람직하게는 1270과 1310℃ 사이-의 온도에서 연속 주조강(cast steel)에 균질화 열처리(equalising thermic treatment)를 해줌으로써 가능해지고, 제어된 조건하의 열간압연이 뒤따른다;

(ii) 습식 질소-수소 분위기(wet nitrogen-hydrogen atmosphere)에서 800과 950℃사이의 온도로 냉간 스트립의 연속적인 1차 재결정 어닐링은 수행하는 단계 -탈탄 단계를 선택적으로 포함함-;

(iii) 연속적인 조건하의 5에서 120초 동안 850과 1050℃사이의 온도에서의 질화 어닐링은, 열처리되는 스트립의 단위 kg 당 1에서 35 노르말 리터(normal litres)의 가스에 NH_3 를 포함하는 것이 바람직한 질화 용 노의 질화 영역에 투입됨으로써 수행하는 단계-0.5에서 100 g/m^3 의 증기를 함께 포함하여 상기 가스의 용량은 열처리되는 강의 단위 kg 당 1에서 9 노르말 리터가 되는 것이 바람직함-.

본 발명에 따른 다음의 2차 재결정 열처리에서는, 700에서 1200℃ 범위의 온도 내에서 가열 속도를 현저하게 증대시키는 것이 또한 가능하며, 따라서 공지된 공정에 의해 필요한 종래의 25시간 또는 그 이상의 가열 시간을 4시간 이하로 줄여주는데, 흥미있게도, 이것은 공지된 공정에서 강판으로 투입된 질소를 확산(diffuse)하려고, 또한 공지된 교시(known teaching)에 의한 700과 800℃ 사이에서 적어도 4시간 동안과 같은 공정이 요구하는 질화알루미늄 혼합물(mixed aluminium nitrides)로 이루어지는 석출물을 형성하려고 표면에 형성된 질화규소를 용해하기 위해 엄밀하게 요구하는 온도 범위와 동일하다.

상기 강의 조성(composition)이 관한 한, 알루미늄은 150에서 450 ppm 범위 내에서 적당하게 존재하여야 한다.

그 밖에, 1차 재결정 후에 질화 열처리를 수행할 필요가 없다는 것에 주목해야 하는데, 상기 질화 열처리는 냉간압연 단계 후 라미네이트(laminate)의 변태과정의 다른 단계 동안 또한 수행될 수 있다.

물론, 변태 사이클(cycle)의 잔여 부분은 최종 생산품에 종속하는 특정한 방식(modality)에 따라 수행되며, 상기 방식은 예시(exemplification)의 목적을 위해 필요하지 않는 한, 본 명세서에 언급되지 않을 것이다.

본 발명은 원하는 최종 생산품과는 별도로, 엄격하지 않은 온도 제어 하에서 가동하는 것, 및 1차 재결정에서 최종 품질을 위한 최적의 크기를 갖는 결정립을 얻는 것을 여전히 가능하게 하며, 질화 어닐링 단계 동안 질화물 형태의 알루미늄 직접 고온 석출물(direct high-temperature precipitation)을 얻는 것을 또한 가능하게 한다.

본 발명의 원리는 다음과 같이 기술될 수 있다. 강(steel) 내에는 소정의 양의 억제제를 연속적인 질화 어닐링 단계까지 유지하는 것이 필요하다고 생각되는데, 이 양은 무시되어서는 안되며, 결정립 성장을 제어하기에 적당해야 한다. 이렇게 함으로써 수율 및 자기적 품질(magnetic quality)의 저하가 거의 없이 동시에 결정립의 성장이 제어되지 않는 위험을 회피하면서 상대적으로 고온에서 행해지는 것을 가능하게

한다.

이것은 열간압연 단계보다 선행하는 제조 사이클에 따르는 수 개의 방법으로 얻어질 수 있는데, 예를 들어,

(a) 황(S), 셀레늄(Se), 질소(N), 망간(Mn), 구리(Cu), 크롬(Cr), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 붕소(B), 등과 같이 황화물, 셀레늄 화합물, 및 질화물의 석출을 위해 필요한 구성 성분 및/또는 주석(Sn), 안티몬(Sb), 비스무트(Bi), 등.. 과 같이 고용체(solid solution)에 존재할 때 열처리 중에 결정립계의 유동에 영향을 줄 수 있는 구성 성분의 정확한 선정, 및

(b) 주조의 유형 및 방식, 열간압연 단계 전의 주물체(cast body)의 온도, 열간압연 단계 자체의 온도, 및 열간 어닐링일 수도 있는 열연 스트립의 열 사이클과 함께 사용됨으로써 얻어질 수 있다.

제조 방법과는 별개로, 상기 최종 스트립은 양호하게 정의된 범위 내에서 유용한 억제량을 나타내어야 하며, 본 발명은 생산현장은 물론 실험실에서 광범위한 실험의 실행을 근거로 하여, 아래 실시예 1에 기술된 바와 같이 상기 범위를 400에서 1300 cm^{-1} 사이에서 이루어지는 것으로 정의하였다.

상기 실험 동안에는 1차 재결정 과정에서 전개되는 결정립의 크기 분포에 대해, 경우에 따라 종속되는 자기적 특성(magnetic features)을 얻는 것을 가능하게 하는 전체 억제치(total inhibition value)가 또한 발견되었으며, 이것은 결정립의 평균 크기가 클수록, 크기 분포의 표준편차가 낮을수록, 결정립 제어를 위해 필요한 억제 레벨은 낮다.

본 발명의 특정한 경우에 있어서, 석출의 제어는 슬래브의 온도를 상당한 양의 억제제가 용해되기에 충분한 온도인 동시에 액상의 슬래그가 형성되지 않을 정도의 온도를 유지함으로써 가능하며, 이로 인해 고가의 특수용 노가 필요치 않다.

상기 억제제는 열간압연 공정 후 일단 미세하게 석출되면, 열처리 온도를 광범위하게 제어하지 않아도 되도록 하며, 알루미늄이 질화물로 직접 석출되기 위해 필요한 레벨으로의 질화 온도 증대 및 강판 내부로의 질소 침투율과 확산율의 증대를 또한 가능하게 한다.

질소 확산에 의해 유발되는 상기 석출을 위한 매트릭스(matrix) 작업에서 핵(nuclei)으로서 존재하는 제 2상은 강판의 두께 전체에 걸쳐서 흡수되는 질소의 분포를 보다 균일하게 얻는 것을 또한 가능하게 한다.

이제 본 발명에 따른 공정은 단지 예증적이고 한정적인 방법으로 다음의 실시예 및 첨부된 도면에서 예시된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 다음의 데이터를 (i) x 축: 석출의 유형(type of precipitate), (ii) y 축: 상기 석출의 크기 분포, 및 (iii) z 축: 상대적 치수에 따른 석출의 산출 백분율-각 그룹의 평균 반지름(mean radius)은 x-z 평면 상에서 '0'로 표시됨-로 도시되는 종래의 탈탄 스트립(decarburized strip)의 3차원 다이어그램.

도 2a는 공지된 기술에 따라 저온에서 질화된 종래의 스트립에 대하여, 스트립 표면층에서의 석출 상태를 설명하는 도 1과 유사하게 도시되는 다이어그램.

도 2b는 본 발명에 따라 1000°C에서 질화된 종래의 스트립과 관련하여 도 2a와 유사하게 도시되는 다이어그램.

도 3a는 공지된 기술에 따라 저온에서 질화된 전형적인 스트립과 관련하여, 강판 두께의 1/4에서의 석출 상태를 설명하는 도 2a와 유사한 다이어그램.

도 3b는 본 발명에 따라 1000°C에서 질화된 전형적인 스트립과 관련하여 도 3a와 유사하게 도시되는 다이어그램.

도 4a는 공지된 기술에 따라 저온에서 질화된 전형적인 스트립과 관련하여, 강판 두께의 1/2에서의 석출 상태를 설명하는 도 2a와 유사한 다이어그램.

도 4b는 본 발명에 따라 1000°C에서 질화된 전형적인 스트립과 관련하여 도 4a와 유사하게 도시되는 다이어그램.

도 5는 (i) 도 5b에서 자기적 목적(magnetic purpose)을 위해 규소강을 공지된 질화 공정에 의해 얻어진 석출물의 전형적인 모양(aspect) 및 치수, (ii) 도 5a에서 도 5b와 관련하여 전자 회절 패턴(electronic diffraction pattern), 및 (iii) 도 5c에서 EDS 스펙트럼(spectrum) 및 도 5b의 석출물의 금속 성분의 농도(concentration)를 도시하는 도면.

도 6은 도 5와 유사하나, 본 발명에 따라 얻어지는 석출물과 관련하는 도면.

도 5c와 도 6c에서, 구리의 최고점은 두 경우의 실험에 사용되는 보조 조건과 관련한다.

실시예

실시예 1.

질화 단계 전에 발생하는 억제의 효과를 측정하기 위해서 구성 및/또는 주조 조건 및/또는 슬래브 가열 온도 및/또는 열간압연 조건이 상이한 많은 단단(single stage) 냉연 강판이 생산현장-실험실 혼합 사이클(mixed industrial-laboratory cycle)과 마찬가지로 완전한 생산현장 사이클에 따라 열처리되었다.

상기 억제는 공지된 실험식:

$$I_z = 1.91 F_v/r$$

에 의해 측정되며, 여기서 I_z 는 cm^{-1} 의 값으로 나타나는 억제 레벨이고, F_v 는 화학적 분석을 위해 구해지는 유용한 석출물의 체적분율이며, r 은 단위 샘플 당 300 입자를 기초로 하는 현미경으로 석출을 계산함으로써 구해지는 석출물 입자(precipitate particle)의 평균 반지름이다.

또 다른 측정은 질화 단계 후와 마찬가지로 탈탄 어닐링 및 1차 재결정 후의 결정립 등반경(grain equivalent radius)(Deq)을 통해 이루어지며, 분포량(measurement distribution)의 표준편차 E 가 또한 계산되었다. 상기 변태 사이클은 표준 조건($20^\circ\text{C}/\text{h}$ 의 가열 속도로 1200°C 까지 점진적인 가열, 및 그 온도를 20시간 동안 유지) 하의 박스-어닐링에 의해 완성된다.

그 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

Sample	$I_z(\text{cm}^{-1})$	탈탄 Deq 850°C 180 s	E	질화 Deq 970°C 30 s	E	B800 (mT)
a	188	27.1	0.50	37.0	0.62	1540
b	250	25.6	0.48	34.2	0.59	1620
c	440	23.5	0.53	27.4	0.58	1870
d	660	22.2	0.52	26.0	0.54	1940
e	830	18.3	0.53	24.0	0.53	1910
f	620	24.0	0.49	28.4	0.53	1940
g	1015	15.3	0.51	20.2	0.52	1890
h	1420	12.0	0.48	30.1	0.75	1550
i	2700	8.2	0.44	11.2	0.61	1830
j	2010	9.5	0.45	13.2	0.65	1580

상기 표에 나타난 결과에서는, 또 다른 실험에서와 마찬가지로, 본 발명의 목적을 위한 500 에서 1300 cm^{-1} 사이 값의 범위를 갖는 정확한 억제가 관찰될 수 있다.

실시예 2.

본 발명에 따라 고온에서 수행되는 침투 질화 공정(penetrating nitriding process)의 유효성(effectiveness)을 입증하기 위해, (중량비 Si 3.05%, Al 320 ppm, Mn 750 ppm, S 70 ppm, C 400 ppm, N 75 ppm, Cu 1000 ppm을 포함하는)규소강이 연속적인 박판 주조장치(continuous thin casting machine)(슬래브 두께 60 mm)에서 주조되었고, 상기 슬래브는 1230°C 로 가열되어 열간압연되었고, 상기 열연 스트립은 최고 온도인 1100°C 에서 어닐링되었으며, 두께 0.25 mm로 냉간압연되었다. 상기 냉연 스트립은 850°C 에서 탈탄된 후에 상이한 온도 및 질화 분위기(nitriding atmosphere)(NH_3 함유) 조건하에서 질화되었다.

이렇게 함으로써 상기 스트립은 두 그룹으로 나뉘어져 표 2에 나타난대로 둘 중 하나의 박스-어닐링 사이클에 따라 양자택일로 열처리된다.

다음의 표 3, 표 4 및 표 5는 본 발명에 따라 전술한 질화물 형태의 알루미늄을 초기에 120 ppm정도 포함하는 생산품 상에서 얻어지는 결과를 요약하여 나타내며, 특히, 첫째 컬럼은 질화 온도를 열거하고, 둘째 컬럼은 스트립에 추가되는 질소의 양(N_i)(ppm)을 나타내고, 셋째 컬럼은 열처리 후 측정되는 질화물 형태의 알루미늄(AlN)의 전체 양을 나타내고, 넷째 컬럼은 질화 열처리 후 석출된 질화물 형태의 알루미늄의 양을 나타내고, 다섯째 컬럼은 양면을 두께의 25%만큼 깎아 낸 강판의 중앙부(N_c)에 추가되는 질소의 양을 나타내고, 여섯째 컬럼은 1차 재결정 결정립의 미크론으로 측정되는 평균 반경을 나타내고, 일곱째 및 여덟째 컬럼은 표 1의 사이클 A 및 B에 따라 제조되는 스트립의 각각의 자기적 투자율을 나타낸다.

표 2

사이클	750℃로 가열시간 H ₂ O 20 g/l를 포함한 H ₂ /N ₂ (3:1)	750℃에서 1200℃로 가열시간 H ₂ /N ₂ (3:1)	1200℃에서 유지시간 (100% H ₂)	1200℃에서 800℃로 냉각시간
A	10 시간	35 시간	20 시간	4 시간
B	10 시간	2.5 시간	20 시간	4 시간

표 3

(저 질화능)(low nitriding power)

질 화 온도 ℃	N _i	AlN	AlN _n	N _c	D	B800 (mT) A	B800 (mT) B
650	22	120	0	0	18	1610	1520
750	44	130	10	0	21	1905	1580
850	92	180	60	10	20	1920	1930
950	75	230	100	30	24	1940	1920
1000	54	240	120	50	20	1925	1930

표 4

(중 질화능)(intermediate nitriding power)

질 화 온도 ℃	N _i	AlN	AlN _n	N _c	D	B800 (mT) A	B800 (mT) B
650	65	120	0	0	19	1870	1580
750	152	140	20	10	20	1910	1720
850	237	210	90	30	18	1905	1920
950	155	290	170	50	24	1920	1930
1000	119	300	180	55	28	1935	1930

표 5

(고 질화능)(high nitriding power)

질화온도 ℃	N _i	AlN	AlN _n	N _c	D	B800 (mT) A	B800 (mT) B
650	115	120	0	0	18	1880	1660
750	284	150	30	20	19	1870	1805
850	395	230	110	40	18	1890	1930
950	255	310	190	60	22	1920	1935
1000	195	310	190	70	25	1925	1930

상기에 예시된 표에서, 본 발명에 따른 (a) 또 다른 2차 재결정 제어를 위한 1차 결정립의 최적 치수를 얻는 것, (b) 강판의 중심부로 양호한 질소 침투를 이루는 것, (c) 연속적인 어닐링에서 질화 과정 동안 알루미늄의 석출물을 신속하게 얻는 것이 가능하다는 사실이 명확하게 인지될 수 있으며, 상기 마지막 사실은 고온에서의 질화 및 사이클 B에 따른 또 다른 작업 중 얻어지는 양호한 결과에 의해 입증된다.

실시예 3.

(중량비 Si 3.2%, C 320 ppm, Als 290 ppm, N 80 ppm, Mn 1300 ppm, S 80 ppm을 포함하는)강 슬래브가 연속적인 주조에 의해 제조되었으며, 본 발명에 따라 1300℃까지 한층 더 가열되었고, 다양한 두께로 열간 압연 및 냉간압연되었다. 그 후에 냉간 라미네이트(cold laminate)는 본 발명에 따라, 강이 40에서 90 ppm의 질소를 흡수하도록 노 분위기(furnace atmosphere)의 질화능(nitriding power)을 조정하며 970℃에서 연속적으로 탈탄 및 질화되었다. 그리고 나서 상기 스트립은 40℃/hour의 가열 속도로 1200℃에서 박스-어닐링되었다.

상기 자기적 특성[mT로 표시되는 B800 및 1700mT(P17)과 1500mT(P15)에서 W/kg으로 표시되는 철손]이 두께의 함수관계로 다음의 표 6에 나타난다.

표 6

두께 (mm)	B800	P17	P15
0.35	1860	1.35	0.96
0.30	1872	1.21	0.82
0.27	1870	1.13	0.77
0.23	1876	0.97	0.56

실시예 4.

(중량비 Si 3.15%, Als 270 ppm, N 80 ppm, Mn 1300 ppm, S 100 ppm, Cu 1000 ppm을 포함하는)강이 제조되었고, 본 발명에 따라 0.29 mm의 두께를 갖는 스트립으로 냉간 가공(cold transform)되었다. 650에서 750 cm⁻¹ 사이를 갖는 억제치(실시예 1에 정의된 대로)를 얻기 위해 공정의 파라미터가 선정되었다. 상기 라미네이트는 850℃에서 탈탄 되었고, 종래의 절차(770℃에서 30초 동안)에 따른 저온에서, 또는 본 발명(1000℃에서 30초 동안)에 따라 질화-NH₃가 첨가된 질소/수소로 이루어진 질화 분위기가 양자 모든 경우에 사용됨-되었다. 상기 생산품은 실시예 2의 사이클 B에 따라 최종 어닐링 열처리되었다. 상기 열처리에서 얻어진 결과가 다른 분석 데이터(ppm으로 표시)와 함께 표 7에 나타나며, 다시 말하면, 전체 질소량(N_t), 강판 중앙의 전체 질소량(N_{tc}), 및 질화 단계 후의 질화물 형태의 알루미늄(AlN)이다.

표 7

질화온도(℃)	N _t	N _{tc}	AlN	B800 (mT)	P17(W/kg)	P15(W/kg)
700	282	125	180	1805	1.42	0.90
1000	264	188	280	1910	1.01	0.73

상기 스트립은 또한 스트립 두께에 따른 상이한 깊이에서의 석출 상태를 측정하기 위해 분석되었다.

도 1에 도시된 바와 같이 황을 포함하는 탈탄 스트립에 존재하는 석출물은 질화물 및 알루미늄계 및 규소계 질화물과 또한 혼합된다.

도 2a, 도 3a 및 도 4a에서는 각각 1000°C(도 2b, 도 3b, 도 4b) 및 770°C(도 2a, 도 3a, 도 4a)에서, 두께의 1/4 및 1/2의 표면층에서 질화 단계 후 얻어지는 상이한 석출물이 비교된다.

도면에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 고온 질화 공정의 경우, 질화알루미늄 또는 알루미늄 혼합물(mixed aluminum) 및/또는 규소 및/또는 질화망간의 형성이 전체 스트립의 두께에 걸쳐서 얻어지며, 이 형성물은 질화규소는 거의 존재하지 않는 반면, 새로운 석출물로서 또는 이미 존재하는 황 석출물의 코팅(coating)으로서 형성된다. 물론, 도 1의 스트립 비교에서, 입자의 양 및 상대적인 치수 분포는 상이하

다. 이에 반하여, 질화 공정이 저온(도 2a, 도 3a, 도 4a)에서 수행되면, 투입되는 질소는 스트립 중심으로부터 멀리 떨어져 주로 질화규소 및 질화규소망간의 형태로 석출되며, 이러한 화합물은 열의 관점에서(thermic point of view) 꽤 불안정한 것으로 잘 알려져 있음에도 불구하고, 용해되기 위해서 그리고 확산 및 알루미늄과의 반응에 필요한 질소를 방출하기 위해서 700에서 900°C 범위의 온도에서 장시간 열처리를 거쳐야 한다.

상기에서 이미 기술된 분석적 데이터 및 회절 데이터를 갖는 도 5 및 도 6는 도 2 내지 도 4와 관련하여 상기에 나타난 결론을 확증하며, 특히 저온에서 열처리된 생산품에 대하여 상기 전자 회절 이미지(electronic diffraction image)는, 본 발명에 따라 1000°C에서 열처리된 생산품의 경우에 회절이 조밀육방구조(hexagonal closed packed; hcp)에서 $a=0.3111$ nm, $c=0.499$ 인 AlN 유형의 석출물 구조를 나타내는데 반하여, 조밀육방구조에서 $a=0.5542$ nm, $c=0.496$ 인 SiN_3 유형의 결정학적 구조를 갖는 석출물을 확증한다. 또한, 도 5b 및 도 6b의 밝은 시야를 갖는 이미지(light-field image)는 공지된 기술 및 본 발명에 따라 얻어지는 석출물의 상이한 구조 및 치수를 명확하게 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

규소강이 연속주조공정으로 주조(cast), 열간압연(hot-rolled) 및 냉간압연(cold-rolled)되고, 여기에서 얻어지는 냉간 스트립(cold strip)은 1차 재결정 및 선택적으로 탈탄(decarburization)을 수행하기 위하여 연속적으로 어닐링되고, 어닐링 세퍼레이터(annealing separator)로 코팅되며, 최종 2차 재결정화를 위하여 어닐링되는, 전기적 목적을 위한 강 of 제조 공정에 있어서,

(i) 결정립의 성장(grain growth)을 제어하기 위해 필요한 억제 레벨(inhibition level; I_z)이 실험식(empiric formula):

$$I_z = 1.91 F_v/r$$

(여기서 F_v 는 유용한 석출물의 체적분율이며 r 은 그것들의 평균 반지름임)에 의해 산출되고, 400과 1300 cm^{-1} 사이에 포함되는 열연 강판을 제조하는 단계;

(ii) 습식 질소-수소 분위기(wet nitrogen-hydrogen atmosphere)에서 800과 950°C 사이의 온도로 냉간 스트립을 1차 재결정화 연속 어닐링 처리를 수행하는 단계;

(iii) 습식 질화 분위기에서 5에서 120초 동안 850°C와 1050°C 사이의 온도로 연속 질화 어닐링 처리를 수행하는 단계

로 이루어지며, 이들 단계가 서로 협력 관계로 결합되는

전기적 목적을 위한 강 of 제조 공정.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 유용한 억제 레벨 I_z 가 연속 주조강(cast steel)에 대하여 1100°C와 1320°C 사이의 온도에서 균질화 열처리(equalising thermic treatment)를 수행함으로써 얻어지는 전기적 목적을 위한 강 of 제조 공정.

청구항 3

제1항 및 제2항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열처리가 1270°C와 1310°C 사이의 온도에서 수행되는 전기적 목적을 위한 강 of 제조 공정.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 탈탄 열처리가 1차 재결정화 어닐링 동안 수행되는 전기적 목적을 위한 강 of 제조 공정.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 질화 분위기가 열처리되는 스트립의 단위 kg 당 1과 35 노르말 리터(normal litre) 사이의 양으로 이루어지는 NH_3 를 함유하는 전기적 목적을 위한 강 of 제조

공정.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 질화 분위기가 열처리되는 스트립의 단위 kg 당 1과 9 노르말 리터(normal litre) 사이의 양으로 이루어지는 NH_3 를 함유하는 전기적 목적을 위한 강의 제조 공정.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 질화 분위기가 0.5 와 100 g/m^3 사이의 양으로 이루어지는 수증기(steam)를 함유하는 전기적 목적을 위한 강의 제조 공정.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 질화 어닐링은 950°C 이상의 온도에서 수행되는데 반하여, 상기 탈탄 온도는 830°C 와 880°C 사이에 있는 전기적 목적을 위한 강의 제조 공정.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 강(steel)에 포함된 알루미늄의 양이 150과 450 ppm 사이에서 이루어지는 전기적 목적을 위한 강의 제조 공정.

청구항 10

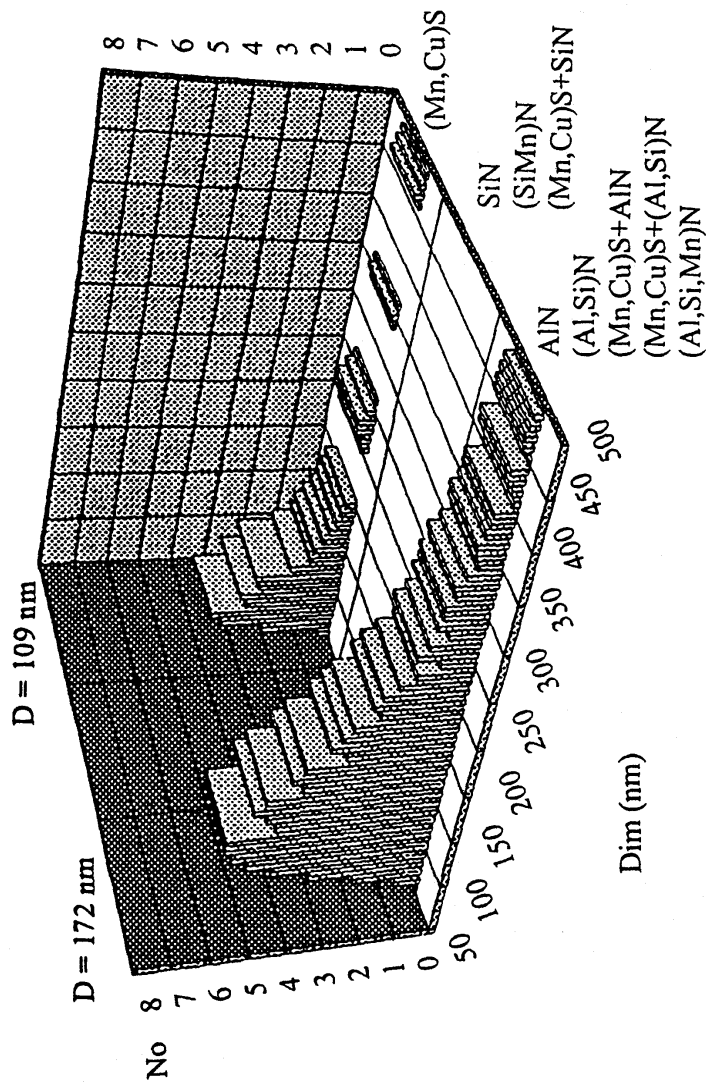
제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 2차 재결정화 열처리 동안 700°C 에서 1200°C 로 스트립을 가열하는 것이 2 내지 10시간 사이에서 이루어지는 전기적 목적을 위한 강의 제조 공정.

청구항 11

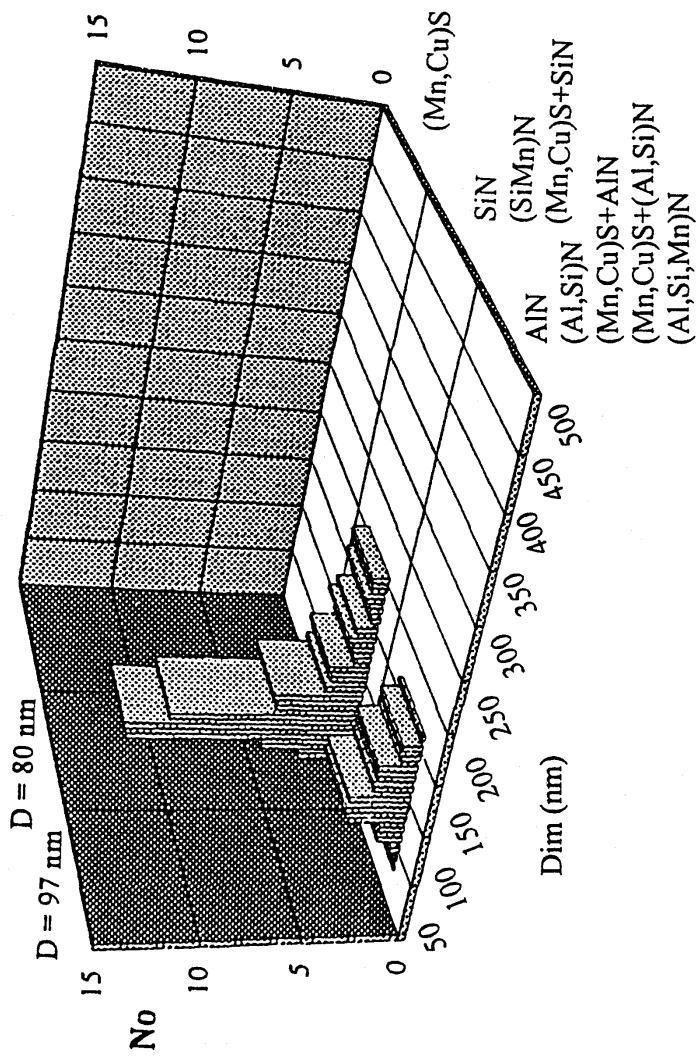
제10항에 있어서, 700°C 에서 1200°C 로 상기 스트립을 가열하는 시간이 4시간 미만인 전기적 목적을 위한 강의 제조 공정.

도면

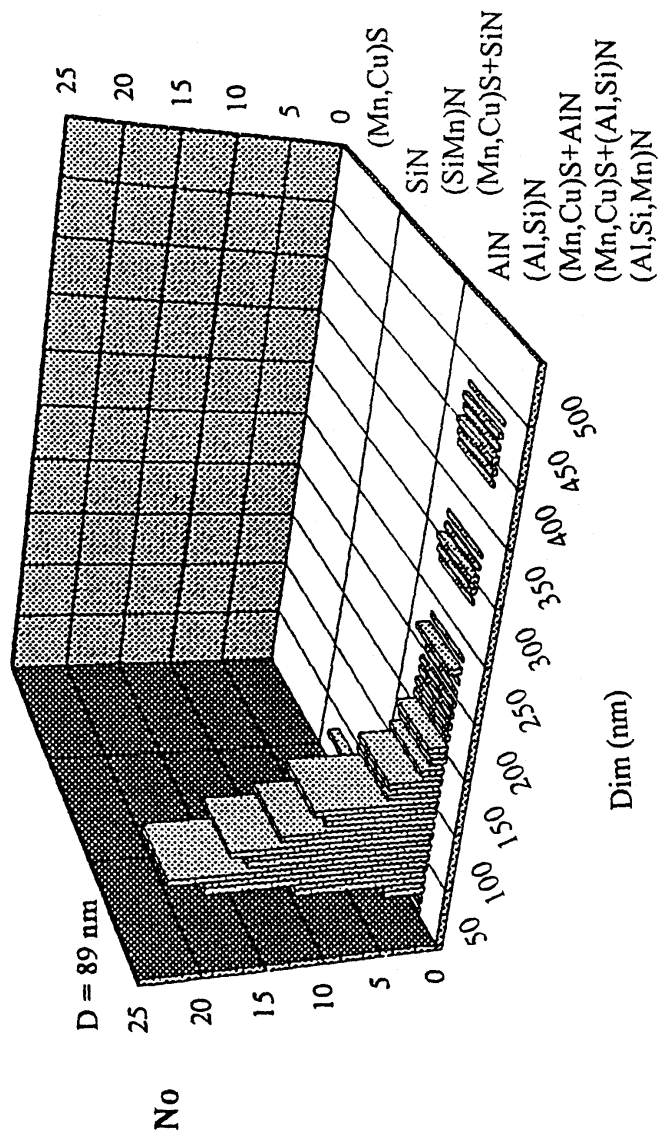
도면1



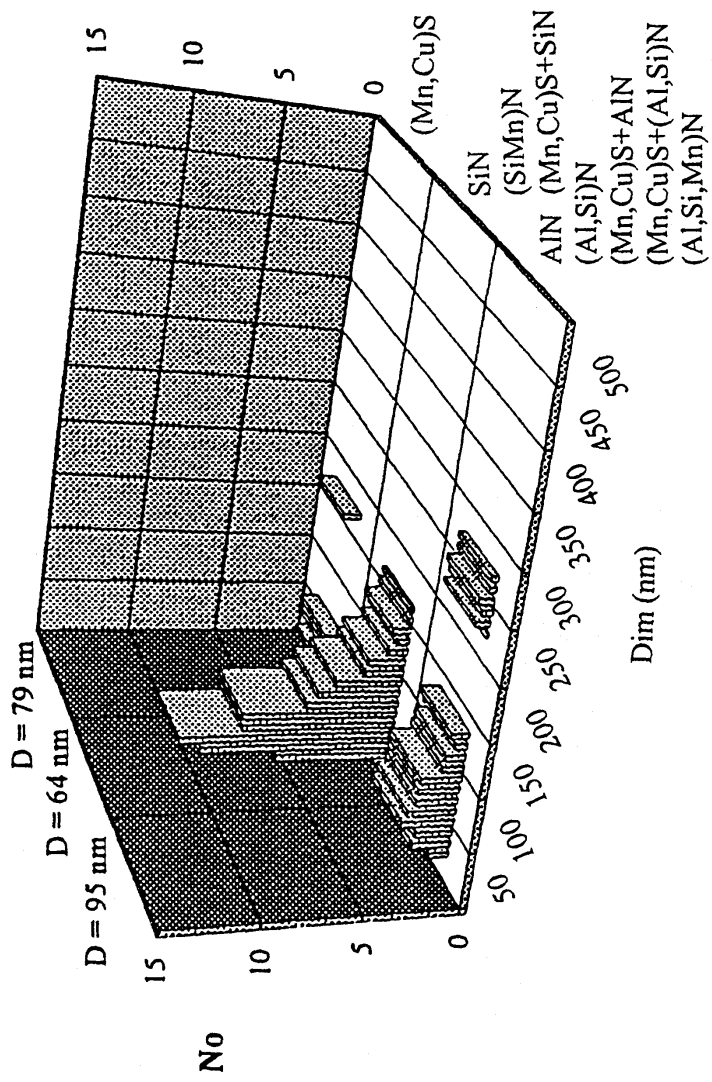
도면2a



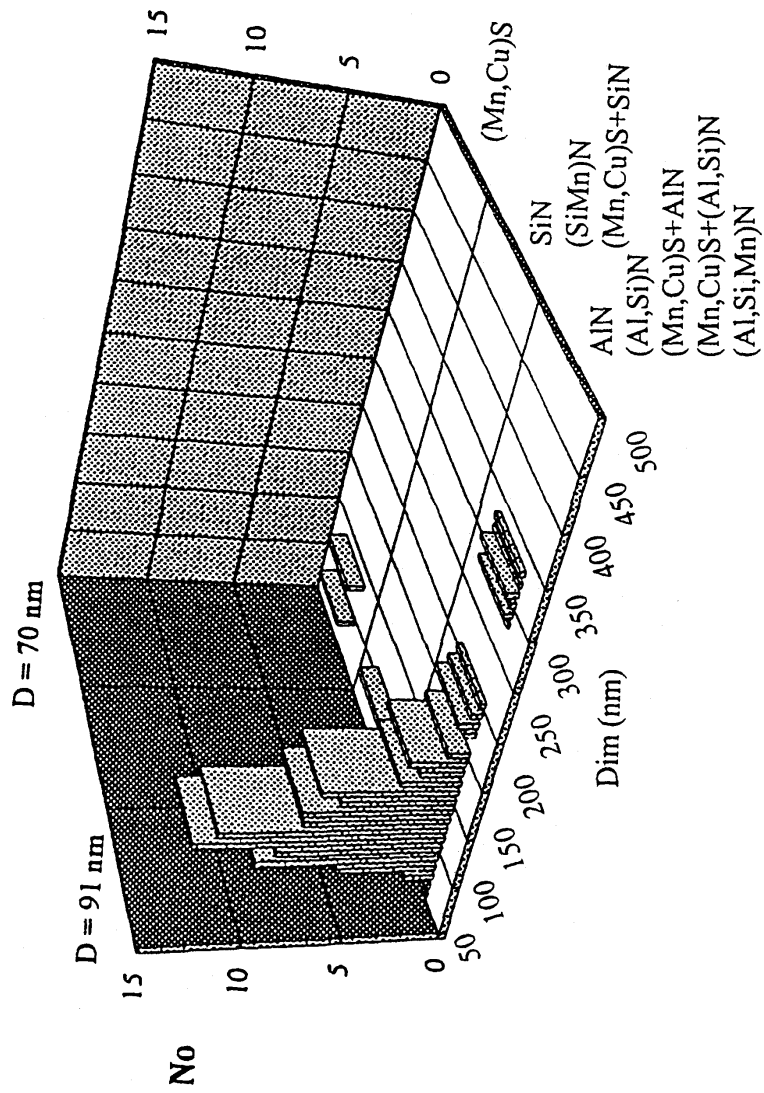
도면2b



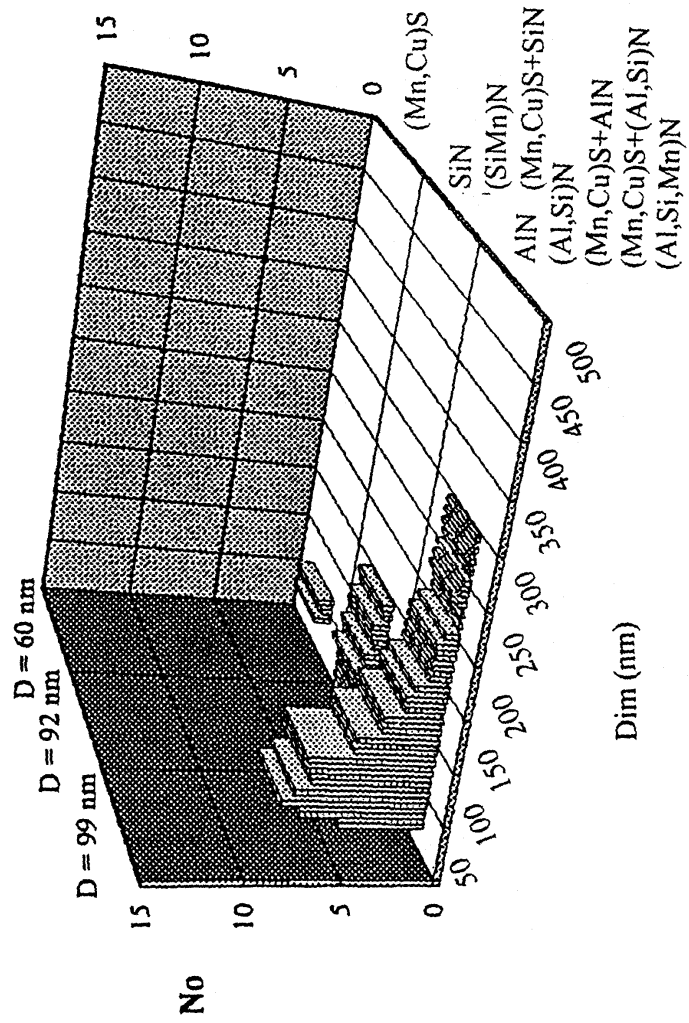
도면3a



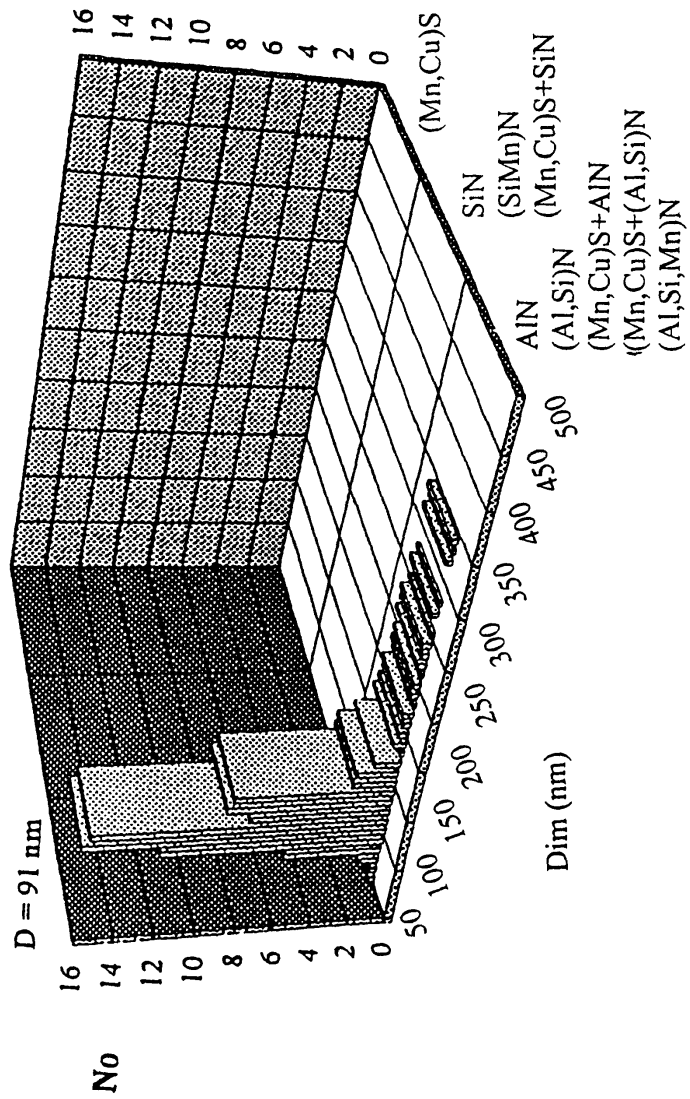
도면 3b



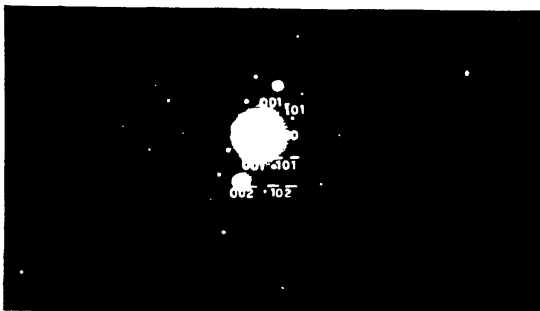
도면 4a



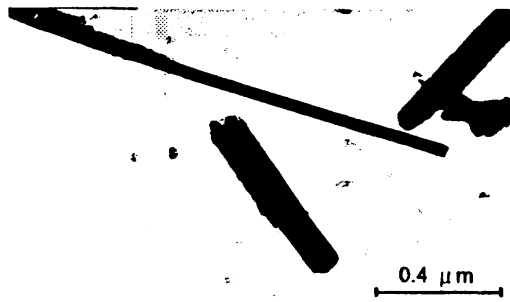
도면4b



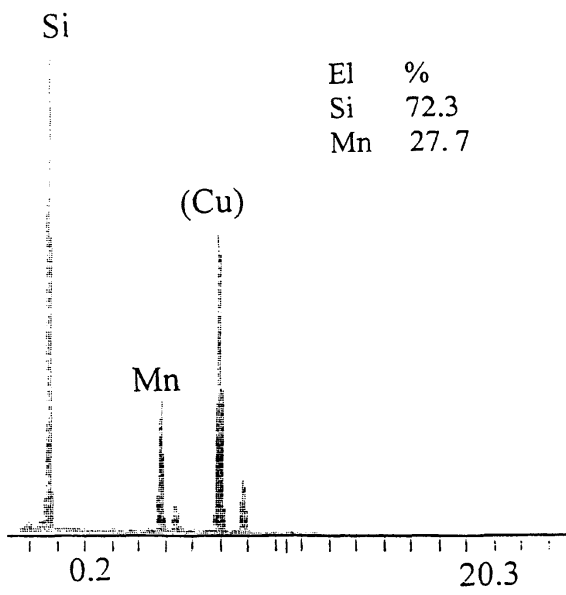
도면5a



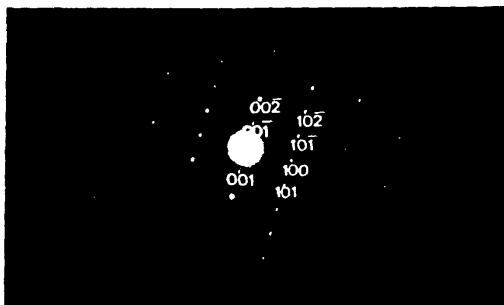
도면5b



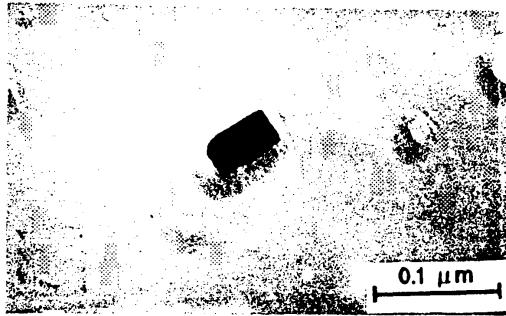
도면5c



도면6a



도면6b



도면6c

