



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0096805
(43) 공개일자 2025년06월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C22C 38/02 (2006.01) C21D 8/12 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) C22C 38/04 (2006.01)
C22C 38/06 (2006.01) C22C 38/10 (2006.01)
C22C 38/42 (2006.01) C22C 38/58 (2006.01)
C22C 38/60 (2006.01) C25F 1/00 (2006.01)
H01F 1/147 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C22C 38/02 (2013.01)
C22C 38/001 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2025-7017324

(22) 출원일자(국제) 2023년08월31일

심사청구일자 2025년05월26일

(85) 번역문제출일자 2025년05월26일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/031961

(87) 국제공개번호 WO 2024/095595

국제공개일자 2024년05월10일

(30) 우선권주장

JP-P-2022-174748 2022년10월31일 일본(JP)

(71) 출원인

제이에프이 스틸 가부시카이가이사

일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방 3고

(72) 발명자

자이젠 요시아키

일본국 도쿄도 지요다꾸 우치사이와이쵸 2쵸메 2반 3고 제이에프이 스틸 가부시카이가이사 치테키자 이산부 나이

오쿠보 토모유키

일본국 도쿄도 지요다꾸 우치사이와이쵸 2쵸메 2반 3고 제이에프이 스틸 가부시카이가이사 치테키자 이산부 나이

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이철

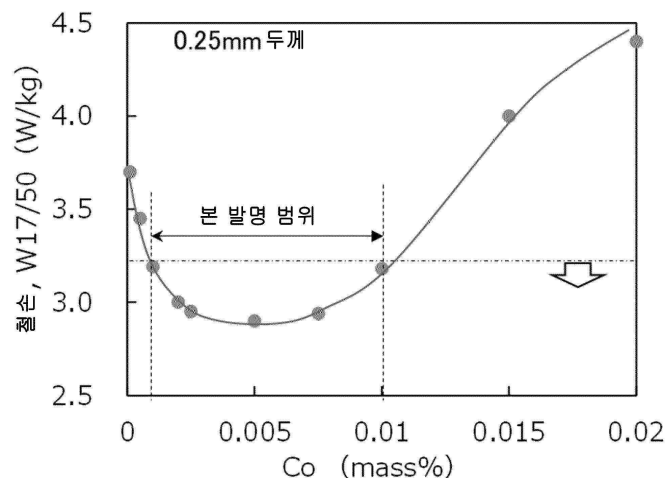
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 무방향성 전자 강판과 그의 제조 방법

(57) 요약

자속 밀도의 저하나 생산성의 저하를 초래하는 일 없는, 고자속 밀도역에 있어서의 저철손의 무방향성 전자 강판을 제공함과 함께, 그의 유리한 제조 방법을 제안한다. C, Si, Mn, P, S, Al, N, Co, Ti, Nb, O를 함유하는 성분 조성을 갖고, 적어도 한쪽의 강판의 표면에, Si, Al 및 Co를 함유하는 산화물층을 갖고, 강판 표층의 질소량이 0.01mass% 이하이고, 강판 판두께 중심부의 질소량 Nc와 강판 표층의 질소량(NasAlN)이 하기 (1)식을 만족하고, 50Hz, 1.7T로 여자한 강판의 철손이 3.2W/kg 이하의 무방향성 전자 강판이다. 상기 성분 조성을 함유하는 강 슬래브를 열간 압연하고, 어닐링하고, 혹은 어닐링하지 않고 냉간 압연하고, 전해 탈지 처리하고, 마무리 어닐링을 실시하는 공정을 포함하고, 상기 전해 탈지 처리는 알칼리액의 전기량 밀도, 농도, 액온, 처리 시간이 규정되고, 상기 마무리 어닐링은 저노점으로 하는 무방향성 전자 강판의 제조 방법이다. (NasAlN)/Nc≤3.0 ... (1)

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C22C 38/004 (2013.01)
C22C 38/005 (2013.01)
C22C 38/008 (2013.01)
C22C 38/04 (2013.01)
C22C 38/06 (2013.01)
C22C 38/10 (2013.01)
C22C 38/42 (2013.01)
C22C 38/58 (2013.01)
C22C 38/60 (2013.01)

(72) 발명자

사이토 하야토

일본국 도쿄토 지요다쿠 우치사이와이쵸 2쵸메 2반
3고 제이에프이 스틸 가부시카가이샤 치테키자이산
부 나이

다나카 타카아키

일본국 도쿄토 지요다쿠 우치사이와이쵸 2쵸메 2반
3고 제이에프이 스틸 가부시카가이샤 치테키자이산
부 나이

스에히로 류이치

일본국 도쿄토 지요다쿠 우치사이와이쵸 2쵸메 2반
3고 제이에프이 스틸 가부시카가이샤 치테키자이산
부 나이

명세서

청구범위

청구항 1

질량%로,

C: 0.0050% 이하,

Si: 2.0~6.5%,

Mn: 0.05~2.00%,

P: 0.10% 이하,

S: 0.0050% 이하,

Al: 0.3~2.0%,

N: 0.0010~0.0050%,

Co: 0.0010~0.010%,

Ti: 0.0030% 이하,

Nb: 0.0030% 이하,

O: 0.0050% 이하,

를 함유하고, 잔부가 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지는 성분 조성을 갖고,

적어도 한쪽의 강판의 표면에, Si, Al 및 Co를 함유하는 산화물층을 갖고,

강판의 표면에서 판두께 1/20까지의 층 내에 있어서 AlN으로서 존재하는 강판 표층의 질소량(NasAlN)이 0.01질량% 이하이고,

강판 판두께 중심부의 질소량 Nc와 상기 강판 표층의 질소량(NasAlN)이 하기 (1)식을 만족하고,

50Hz, 1.7T로 여자한 강판의 철손이 3.2W/kg 이하,

인 것을 특징으로 하는 무방향성 전자 강판.

기(記)

$(\text{NasAlN})/\text{Nc} \leq 3.0 \cdots (1)$

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 강판의 표면에 갖는 산화물층 중의 Al 농도가, 10at% 이상인 것을 특징으로 하는 무방향성 전자 강판.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 강판은, 상기 성분 조성에 더하여, 추가로, 하기 A 내지 C군 중으로부터 1군 이상의 성분을 함유하는 것을 특징으로 하는 무방향성 전자 강판.

기(記)

질량%로,

A군: Sn: 0.005~0.20%, Sb: 0.005~0.20% 중으로부터 선택되는 1종 또는 2종

B군; Cu, Ni 및 Cr로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상: 합계로 0.03~1.0%

C군; Ca, Mg 및 REM으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상: 합계로 0.0005~0.020%

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 강판은, 상기 성분 조성에 더하여, 추가로, 하기 D 내지 G군 중으로부터 1군 이상의 성분을 함유하는 것을 특징으로 하는 무방향성 전자 강판.

질량%로,

D군; Ge 및 Ga로부터 선택되는 1종 또는 2종: 합계로 0.0005~0.01%

E군; Zn: 0.001~0.05%

F군; Mo, As 및 W로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상: 합계로 0.001~0.05%

G군; B, Pb 및 V로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상: 합계로 0.0001~0.01%

청구항 5

질량%로,

C: 0.0050% 이하,

Si: 2.0~6.5%,

Mn: 0.05~2.00%,

P: 0.10% 이하,

S: 0.0050% 이하,

Al: 0.3~2.0%,

N: 0.0010~0.0050%,

Co: 0.0010~0.010%,

Ti: 0.0030% 이하,

Nb: 0.0030% 이하,

O: 0.0050% 이하를 함유하고,

잔부가 Fe 및 불가피 불순물로 이루어지는 성분 조성을 갖는 강 슬래브를 열간 압연하여 열연판으로 하는 열간 압연 공정과,

상기 열연판을 어닐링하고, 혹은 어닐링하지 않고 1회의 냉간 압연 또는 중간 어닐링을 사이에 두는 2회 이상의 냉간 압연하여 냉연판으로 하는 냉간 압연 공정과,

상기 냉연판을 전해 탈지 처리하는 전해 탈지 처리 공정과,

상기 전해 탈지 처리된 냉연판에 마무리 어닐링을 실시하는 마무리 어닐링 공정

을 포함하고,

상기 전해 탈지 처리는 전기량 밀도를 $3\sim 12(\text{C}/\text{dm}^2)$, 농도가 1~10%, 액온이 30~120℃의 알칼리액에 의해 1~15초, 상기 마무리 어닐링은 노점을 -70~-10℃로 하는 것을 특징으로 하는 무방향성 전자 강판의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 강 슬래브는, 상기 성분 조성에 더하여 추가로, A군~C군 중으로부터 1군 이상의 성분을 함유하는 것을 특

징으로 하는 무방향성 전자 강판의 제조 방법.

기(記)

질량%로,

A군; Sn: 0.005~0.20%, Sb: 0.005~0.20% 중으로부터 선택되는 1종 또는 2종

B군; Cu, Ni 및 Cr로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상: 합계로 0.03~1.0%

C군; Ca, Mg 및 REM으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상: 합계로 0.0005~0.020%

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서,

상기 강판은, 상기 성분 조성에 더하여, 추가로, 하기 D 내지 G군 중으로부터 1군 이상의 성분을 함유하는 것을 특징으로 하는 무방향성 전자 강판의 제조 방법.

질량%로,

D군; Ge 및 Ga로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상: 합계로 0.0005~0.01%

E군; Zn: 0.001~0.05%

F군; Mo, As 및 W로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상: 합계로 0.001~0.05%

G군; B, Pb 및 V로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상: 합계로 0.0001~0.01%

청구항 8

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전해 탈지 처리의 알칼리액은, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 칼슘 및, 오르토 규산 소다로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 무방향성 전자 강판의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 자기(磁氣) 특성이 우수한 무방향성 전자 강판과 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 지구 온난화 등의 환경으로의 배려로부터, 에너지 절약화가 요구되고 있고, 자동차 분야에서는, 엔진과 모터를 병용한 하이브리드 전기 자동차(HEV), 전동 모터만으로 구동하는 전기 자동차(EV) 및 연료 전지차(FCEV) 등의 개발이 진행되고 있다. 상기 모터는, 모터의 고효율화 및, 고풍력화가 진전되고 있고, 엔진 등의 내연 기관이 없는 EV 모터에서는, 모터 고풍력화의 요구도 강해지고 있다. 이러한 EV의 구동 모터의 철심 재료에는 무방향성 전자 강판이 많이 사용되고 있고, 모터의 고풍력·고효율화를 달성하기 위해, 상기 강판에는 고자속 밀도역에서의 저(低)철손화가 강하게 요구되고 있다.

[0003] 무방향성 전자 강판은, 종래, 주로 Si나 Al 등의 합금 원소를 첨가하여 고유 저항을 높이거나, 판두께를 얇게 하거나 하여 와전류손(損)을 저감함으로써 저철손화를 도모해 왔다. 그러나, 합금 원소의 다량의 첨가는, 저철손화는 달성할 수 있어도, 포화 자속 밀도의 저하를 초래한다. 자속 밀도의 저하는, 모터의 동손(銅損) 증가를 초래하기 때문에, 모터 효율의 저하로 연결된다. 또한, 판두께의 저감은, 열연 강판의 판두께를 얇게 하거나, 냉연 압하율을 높게 하거나 할 필요가 있기 때문에, 생산성의 저하를 초래한다는 문제도 있다.

[0004] 그래서, 자속 밀도를 저하하거나, 생산성의 저하를 초래하거나 하는 일 없이, 고자속 밀도역의 저철손을 갖는 무방향성 전자 강판을 개발할 수 있다면, 전기 기기의 소형화·고효율화에 많이 기여하는 것이라고 생각된다.

[0005] 고자속 밀도역에서 저철손의 무방향성 전자 강판을 얻는 기술로서는, 예를 들면 특허문헌 1에는, P를 첨가함으로써 강의 결정 방위(집합 조직)를 제어하고, 자속 밀도를 높임과 함께 고자속 밀도역에서의 저철손을 달성하는 방법이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본공개특허공보 2018-012854호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나, P는 입계(粒界)에 편석하여, 강의 취화(脆化)를 초래하는 원소이기 때문에, 특허문헌 1에 개시된 기술에서는, 안정적으로 고자속 밀도역의 저철손을 얻을 수 없어, 작금의 무방향성 전자 강판에 대한 요구에는 충분히 대응할 수 없다.

[0008] 그래서, 본 발명은, 종래 기술이 갖는 상기의 문제점을 감안하여 이루어진 것으로서, 그 목적은, 자속 밀도의 저하나 생산성의 저하를 초래하는 일이 없는, 고자속 밀도역에 있어서의 저철손의 무방향성 전자 강판을 제공함과 함께, 그의 유리한 제조 방법을 제안하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 발명자들은, 상기 과제의 해결을 위해, 무방향성 전자 강판의 자기 특성에 미치는 표면 상태의 영향에 착안하여 예의 검토를 거듭했다. 구체적으로는, 강 중에 포함되는 Co의 함유량을 소정의 범위로 제어한 후에, 마무리 어닐링 전의 강판에 소정의 조건으로 전해 알칼리 탈지 처리(이하, 「전해 탈지 처리」, 「전해 알칼리 처리」, 또는 「알칼리 처리」라고 함)를 행한 후, $-70 \sim -10^{\circ}\text{C}$ 의 저(低)노점에서 마무리 어닐링을 행하고, 표층의 질소량을 소정의 범위로 제어했다. 그 결과, 자속 밀도의 저하를 초래하는 일 없이, 고자속 밀도역의 철손을 저감할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 개발하기에 이르렀다.

[0010] 상기 인식에 기초하는 본 발명에 따른 무방향성 전자 강판은 이하와 같이 구성된다.

[0011] [1] 질량%로, C: 0.0050% 이하, Si: 2.0~6.5%, Mn: 0.05~2.00%, P: 0.10% 이하, S: 0.0050% 이하, Al: 0.3~2.0%, N: 0.0010%~0.0050%, Co: 0.0010~0.010%, Ti: 0.0030% 이하, Nb: 0.0030% 이하, O: 0.0050% 이하를 함유하고, 잔부가 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지는 성분 조성을 갖고, 적어도 한쪽의 강판의 표면에, Si, Al 및 Co를 함유하는 산화물층을 갖고, 강판의 표면에서 판두께 1/20까지의 층 내에 있어서 AlN으로서 존재하는 강판 표층의 질소량(NasAlN)이 0.01질량% 이하이고, 강판 판두께 중심부의 질소량 Nc와 상기 강판 표층의 질소량(NasAlN)이 하기 (1)식을 만족하고, 50Hz, 1.7T로 여자한 강판의 철손이 3.2W/kg 이하인 무방향성 전자 강판이다.

[0012] 기(記)

[0013] $(\text{NasAlN})/\text{Nc} \leq 3.0 \cdots (1)$

[0014] [2] 상기의 [1]에 있어서, 상기 강판의 표면에 갖는 산화물층 중의 Al 농도가, 10at% 이상인 무방향성 전자 강판이다.

[0015] [3] 상기의 [1] 또는 [2]에 있어서, 상기 강판은, 상기 성분 조성에 더하여, 추가로, 하기 A 내지 C군 중으로부터 1군 이상의 성분을 함유하는 무방향성 전자 강판이다.

[0016] 기(記)

[0017] 질량%로,

[0018] A군; Sn: 0.005~0.20%, Sb: 0.005~0.20% 중으로부터 선택되는 1종 또는 2종

[0019] B군; Cu, Ni 및 Cr로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상: 합계로 0.03~1.0%

[0020] C군; Ca, Mg 및 REM으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상: 합계로 0.0005~0.020%

[0021] [4] 상기의 [1] 내지 [3]에 있어서, 상기 강판은, 상기 성분 조성에 더하여, 추가로, 하기 D 내지 G군 중으로부터 1군 이상의 성분을 함유하는 무방향성 전자 강판이다.

- [0022] 질량%로,
- [0023] D군; Ge 및, Ga로부터 선택되는 1종 또는 2종: 합계로 0.0005~0.01%
- [0024] E군; Zn: 0.001~0.05%
- [0025] F군; Mo, As 및 W로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상: 합계로 0.001~0.05%
- [0026] G군; B, Pb 및 V로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상: 합계로 0.0001~0.01%
- [0027] 상기 인식에 기초하는 본 발명에 따른 무방향성 전자 강판의 제조 방법은 이하와 같이 구성된다.
- [0028] [5] 질량%로, C: 0.0050% 이하, Si: 2.0~6.5%, Mn: 0.05~2.00%, P: 0.10% 이하, S: 0.0050% 이하, Al: 0.3~2.0%, N: 0.0010~0.0050%, Co: 0.0010~0.010%, Ti: 0.0030% 이하, Nb: 0.0030% 이하, O: 0.0050% 이하를 함유하고, 잔부가 Fe 및 불가피 불순물로 이루어지는 성분 조성을 갖는 강 슬래브를 열간 압연하여 열연 판으로 하는 열간 압연 공정과, 상기 열연판을 어닐링하고, 혹은 어닐링하지 않고 1회의 냉간 압연 또는 중간 어닐링을 사이에 두는 2회 이상의 냉간 압연하여 냉연판으로 하는 냉간 압연 공정과, 상기 냉연판을 전해 탈지 처리하는 전해 탈지 처리 공정과, 상기 전해 탈지 처리된 냉연판에 마무리 어닐링을 실시하는 마무리 어닐링 공정을 포함하고, 상기 전해 탈지 처리는 전기량 밀도를 $3\sim 12(\text{C}/\text{dm}^2)$, 농도가 1~10%, 액온이 30~120℃의 알칼리액에 의해 1~15초, 상기 마무리 어닐링은 노점을 $-70\sim -10^\circ\text{C}$ 로 하는 무방향성 전자 강판의 제조 방법이다.
- [0029] [6] 상기의 [5]에 있어서, 상기 강 슬래브는, 상기 성분 조성에 더하여 추가로, A군~C군 중으로부터 1군 이상의 성분을 함유하는 무방향성 전자 강판의 제조 방법이다.
- [0030] A군; Sn: 0.005~0.20mass%, Sb: 0.005~0.20mass% 중으로부터 선택되는 1종 또는 2종
- [0031] B군; Cu, Ni 및 Cr로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상: 합계로 0.03~1.0mass%
- [0032] C군; Ca, Mg 및 REM으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상: 합계로 0.0005~0.020mass%
- [0033] [7] 상기의 [5] 또는 [6]에 있어서, 상기 강판은, 상기 성분 조성에 더하여, 추가로, 하기 D 내지 G군 중으로부터 1군 이상의 성분을 함유하는 무방향성 전자 강판의 제조 방법이다.
- [0034] 질량%로,
- [0035] D군; Ge 및, Ga로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상: 합계로 0.0005~0.01%
- [0036] E군; Zn: 0.001~0.05%
- [0037] F군; Mo, As 및 W로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상: 합계로 0.001~0.05%
- [0038] G군; B, Pb 및 V로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상: 합계로 0.0001~0.01%
- [0039] [8] 상기의 [5] 내지 [7]에 있어서, 상기 전해 탈지 처리의 알칼리액은, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 칼슘 및, 오르토 규산 소다로부터 선택되는 1종인 무방향성 전자 강판의 제조 방법이다.

발명의 효과

- [0040] 본 발명에 의하면, 고자속 밀도역에서 저철손을 갖는 무방향성 전자 강판을 제조할 수 있기 때문에, 전기 기기의 소형화·고효율화를 실현하는 모터의 제조에 적합한 소재를 제공하는 것이 가능해진다.

도면의 간단한 설명

- [0041] 도 1은 Co 함유량과 철손의 관계를 나타내는 그래프이다.
- 도 2는 표층 질화량(NasAlN)/Nc와 철손의 관계를 나타내는 그래프이다.
- 도 3a는 전기량 밀도와 철손의 관계를 나타내는 그래프이다.
- 도 3b는 전기량 밀도와 표층 질화량(NasAlN)/Nc의 관계를 나타내는 그래프이다.
- 도 4a는 알칼리 처리 농도와 철손의 관계를 나타내는 그래프이다.
- 도 4b는 알칼리 처리 농도와 표층 질화량(NasAlN)/Nc의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 5a는 알칼리 처리 온도와 철손의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 5b는 알칼리 처리 온도와 표층 질화량(NasAlN)/Nc의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 6a는 알칼리 처리 시간과 철손의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 6b는 알칼리 처리 시간과 표층 질화량(NasAlN)/Nc의 관계를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0042] (발명을 실시하기 위한 형태)
- [0043] 우선, 본 발명을 개발하는 계기가 된 실험에 대해서 설명한다.
- [0044] <실험 1>
- [0045] C: 0.0025mass%, Si: 2.9mass%, Mn: 0.3mass%, P: 0.01mass%, S: 0.0019mass%, Al: 0.6mass%, N: 0.0023mass%, Ti: 0.0015mass%, Nb: 0.0009mass% 및 O: 0.0020mass%를 함유하고, 또한, Co를 0.0001~0.02mass%의 범위에서 여러 가지로 변화하여 함유하고, 잔부가 Fe 및 불가피 불순물을 갖는 강을 진공로에서 용제하고, 주조하여 강괴로 했다. 이어서, 열간 압연하여 판두께 2.0mm의 열연판으로 하고, 950℃×30sec의 열연판 어닐링을 실시하고, 산 세정한 후, 냉간 압연하여 최종 판두께 0.25mm의 냉연판으로 했다. 이어서, 냉연판은, 전기량 밀도는 5(C/dm²), 농도가 5%, 액온이 70℃의 수산화 나트륨으로 5초 침지시키는 전해 처리한 후, 노점이 -45℃, H₂:N₂=20:80(vol%비)의 분위기하, 1000℃에서 10sec간의 마무리 어닐링을 실시했다.
- [0046] 이렇게 하여 얻은 마무리 어닐링판의 압연 방향(L 방향) 및 폭방향(C 방향)으로부터, 폭 30mm×길이 180mm의 시험편을 잘라내고, 엡스타인(Epstein) 시험에서 (L+C) 방향의 고자속 밀도역의 철손 W_{17/50}을 측정했다.
- [0047] 상기 측정의 결과를 도 1에 나타냈지만, Co가 0.001~0.01mass%의 범위에서 철손의 저하가 확인되었다.
- [0048] 이 Co의 미량 첨가에 의한 철손 저하의 원인을 조사하기 위해, 마무리 어닐링 후의 강판의 압연 방향 단면을 SEM으로 관찰했다. 그 결과, 철손의 증가가 확인된 강판에는 강판 표층, 구체적으로는 강판 표면에서 판두께 1/20의 깊이까지의 층에 미세한 AlN의 석출이 확인되고, 이 미세한 질화물에 의해 철손이 증가한 것이라고 추정되었다.
- [0049] 그래서, 이 마무리 어닐링판에 대해서, 전해 추출에 의해 강판 표면에서 판두께 1/20까지의 층에 있어서 AlN으로서 존재하고 있는 질소 N의 농도(mass%)와 강판 중심부의 질소 N의 농도(mass%)를 분석했다. 그 결과, 강판 표면에서 판두께 1/20까지의 층(표층)에 있어서 AlN을 형성하고 있는 질소량과 강판 판두께 중심부의 질소량의 비는, 고자속 밀도역의 철손과 강한 상관성이 있는 것을 알 수 있었다. 도 2에, 질소량의 비(표층 질화량/판두께 중심부의 질소량)와 철손 W_{17/50}의 관계를 나타낸다. 이 비가 3.0 이하에서 철손이 크게 저하하는 것, 또한, 이 질화량의 비가 3.0 이하인 강판은, 모두 Co의 함유량이 0.001~0.01mass%의 범위 내에 있는 것을 알 수 있었다.
- [0050] 또한, 철손의 저하가 확인된 샘플에 대해서, 강판 표면을 투과형 전자 현미경(TEM)으로 관찰을 행한 결과, 강판 표층 지철 계면에 20nm 정도의 두께를 갖고, 또한 Co를 갖는 Fe-Si-Al 산화층이 형성되어 있는 것이 밝혀졌다. 상기의 실험 결과로부터, 강판에 Co를 미량 첨가하고, 마무리 어닐링 전에 전해 알칼리 처리하고, 저노점에서 마무리 어닐링한 강판에서 철손의 저하가 확인된 원인은, 전해 알칼리 처리에 의해 마무리 어닐링 시에 생긴 강판 표층의 산화층이 마무리 어닐링 시의 질화 억제에 기여한 것이라고 생각된다.
- [0051] 다음으로, 마무리 어닐링 후의 강판의 자기 특성에 미치는 전해 알칼리 처리의 전기량 밀도의 영향을 조사하기 위해, 다음과 같이 강판을 제조했다. C: 0.0028mass%, Si: 3.2mass%, Mn: 0.6mass%, P: 0.01mass%, S: 0.0019mass%, Al: 0.8mass%, N: 0.0022mass%, Ti: 0.0011mass%, Nb: 0.0007mass% 및 O: 0.0020mass%, Co: 0.0027%를 함유하고, 잔부가 Fe 및 불가피 불순물을 갖는 강을 진공로에서 용제하고, 주조하여 강괴로 했다. 이어서, 열간 압연하여 판두께 2.2mm의 열연판으로 하고, 980℃×30sec의 열연판 어닐링을 실시하고, 산 세정한 후, 냉간 압연하여 최종 판두께 0.35mm의 냉연판으로 했다. 이어서, 이 냉연판을, 전기량 밀도를 1~15(C/dm²)로 변화시켜, 액온이 90℃의 3% 수산화 나트륨에 8초 침지하여, 전해 처리했다. 이어서, 전해 처리한 냉연판에, 노점이 -50℃, vol%비로 H₂:N₂=20:80의 분위기하, 970℃에서 10sec의 마무리 어닐링을 실시했

다.

- [0052] 또한, 마무리 어닐링 후의 강판 자기 특성에 미치는 알칼리 처리 농도의 영향을 조사하기 위해, 다음과 같이 강판을 제조했다. C: 0.0028mass%, Si: 3.2mass%, Mn: 0.6mass%, P: 0.01mass%, S: 0.0019mass%, Al: 0.8mass%, N: 0.0022mass%, Ti: 0.0011mass%, Nb: 0.0007mass% 및 O: 0.0020mass%, Co: 0.0027%를 함유하고, 잔부가 Fe 및 불가피 불순물을 갖는 강을 진공로에서 용제하고, 주조하여 강괴로 했다. 이어서, 열간 압연하여 판두께 2.2mm의 열연판으로 하고, 980℃에서 30sec의 열연판 어닐링을 실시하고, 산 세정한 후, 냉간 압연하여 최종 판두께 0.35mm의 냉연판으로 했다. 이어서, 이 냉연판을, 전기량 밀도가 $4(C/dm^2)$, 액온이 90℃에서 0.5~20%로 변화시킨 수산화 칼륨에 6초 침지하여, 전해 처리했다. 이어서, 전해 처리한 냉연판에, 노점이 -55℃, vol%비로 $H_2:N_2=20:80$ 의 분위기하, 980℃에서 10sec의 마무리 어닐링을 실시했다.
- [0053] 또한, 마무리 어닐링 후의 강판 자기 특성에 미치는 알칼리 처리 온도의 영향을 조사하기 위해, 다음과 같이 강판을 제조했다. C: 0.0028mass%, Si: 3.2mass%, Mn: 0.6mass%, P: 0.01mass%, S: 0.0019mass%, Al: 0.8mass%, N: 0.0022mass%, Ti: 0.0011mass%, Nb: 0.0007mass% 및 O: 0.0020mass%, Co: 0.0027%를 함유하고, 잔부가 Fe 및 불가피 불순물을 갖는 강을 진공로에서 용제하고, 주조하여 강괴로 했다. 이어서, 열간 압연하여 판두께 2.2mm의 열연판으로 하고, 980℃에서 30sec의 열연판 어닐링을 실시하고, 산 세정한 후, 냉간 압연하여 최종 판두께 0.35mm의 냉연판으로 했다. 이어서, 이 냉연판을, 전기량 밀도가 $4(C/dm^2)$, 액온을 20~150℃까지 변화시킨 3%의 수산화 칼륨에 4초 침지하여, 전해 처리했다. 이어서, 전해 처리한 냉연판에, 노점이 -55℃, vol%비로 $H_2:N_2=20:80$ 의 분위기하, 980℃에서 10sec의 마무리 어닐링을 실시했다.
- [0054] 또한, 마무리 어닐링 후의 강판 자기 특성에 미치는 알칼리 처리 시간의 영향을 조사하기 위해, 다음과 같이 강판을 제조했다. C: 0.0028mass%, Si: 3.2mass%, Mn: 0.6mass%, P: 0.01mass%, S: 0.0019mass%, Al: 0.8mass%, N: 0.0022mass%, Ti: 0.0011mass%, Nb: 0.0007mass% 및 O: 0.0020mass%, Co: 0.0027%를 함유하고, 잔부가 Fe 및 불가피 불순물을 갖는 강을 진공로에서 용제하고, 주조하여 강괴로 했다. 이어서, 열간 압연하여 판두께 2.2mm의 열연판으로 하고, 980℃에서 30sec의 열연판 어닐링을 실시하고, 산 세정한 후, 냉간 압연하여 최종 판두께 0.35mm의 냉연판으로 했다. 이어서, 이 냉연판을, 전기량 밀도가 $3(C/dm^2)$, 액온이 35℃의 3%의 수산화 나트륨에 5~30초 변화시켜 침지하여, 전해 처리했다. 이어서, 전해 처리한 냉연판에, 노점이 -60℃, vol%비로 $H_2:N_2=20:80$ 의 분위기하, 980℃에서 10sec의 마무리 어닐링을 실시했다.
- [0055] 이렇게 하여 얻은 마무리 어닐링판의 압연 방향(L 방향) 및 폭방향(C 방향)으로부터, 폭 30mm×길이 180mm의 시험편을 잘라내고, 엡스타인 시험에서 (L+C) 방향의 고자속 밀도역의 철손 $W_{17/50}$ 을 측정했다. 또한, 강판 표층의 질소량(N as AlN), 강판 판두께 중심부의 질소량을 추출 잔사로 분석을 행했다.
- [0056] 측정의 결과를 도 3, 도 4, 도 5, 도 6에 나타낸다. 전해 알칼리 처리의 전기량 밀도가 $3\sim 12(C/dm^2)$, 알칼리 처리 농도가 1~10%, 알칼리 처리 시간이 1~15초 및, 알칼리 처리 온도가 30~120℃에서 철손의 저하가 확인되었다. 이는, 전기량 밀도가 낮거나, 알칼리 처리 농도가 낮거나, 알칼리 처리 온도가 낮거나, 또는 알칼리 처리 시간이 짧으면 강판 표면의 탈지가 불충분해져, 마무리 어닐링 시에 Co를 포함하는 산화층이 형성되지 않아 마무리 어닐링 시에 질화물이 생겨 버리기 때문이다. 또한, 전기량 밀도가 높거나, 알칼리 처리 농도가 높거나, 알칼리 처리 온도가 높거나, 또는 알칼리 처리 시간이 길면, 마무리 어닐링 시에 생기는 강판 표층의 산화층이 두꺼워지고, 그 산화막을 통하여 마무리 어닐링 시의 질화가 촉진되기 때문이라고 생각된다.
- [0057] 상기의 결과로부터, 강 중에 포함되는 Co의 함유량을 소정의 범위로 설정하고, 마무리 어닐링 전의 강판에 소정의 조건으로 전해 알칼리 탈지 처리하고, 저노점에서 마무리 어닐링을 행함으로써, 강판 표층의 질소량을 억제하여, 철손을 저감할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 개발했다.
- [0058] <무방향성 전자 강판>
- [0059] 본 실시 형태에 따른 무방향성 전자 강판에 대해서 설명한다.
- [0060] 우선, 무방향성 전자 강판의 성분 조성의 한정 이유에 대해서 설명한다. 또한, 성분에 관한 「%」 표시는, 특별히 언급하지 않는 한 「질량%」를 의미한다.
- [0061] C: 0.0050% 이하
- [0062] C는, 자기 시효를 일으키고, 탄화물을 형성하여 석출하여, 철손 특성을 열화시키는 유해 원소이다. 그 때문에

C 함유량은 0.0050% 이하로 제한한다. 바람직하게는, C 함유량은 0.0040% 이하이다. 또한, C 함유량의 하한은, 특별히 규정하지 않지만, 정련 공정에서의 탈탄 비용을 억제하는 관점에서, 0.0001% 정도로 하는 것이 바람직하다.

[0063] Si: 2.0~6.5%

[0064] Si는, 강의 고유 저항을 높여, 철손을 저감하는 효과가 있다. 또한, 고용 강화에 의해 강의 강도를 높이는 효과가 있기 때문에, Si 함유량은 2.0% 이상으로 한다. 한편, 6.5%를 초과하면, 압연하는 것이 곤란해지기 때문에, Si 함유량의 상한은 6.5%로 한다. 바람직하게는, Si 함유량은 2.5~6.0%이다.

[0065] Mn: 0.05~2.00%

[0066] Mn은, Si와 마찬가지로, 강의 고유 저항과 강도를 높이는 데에 유용한 원소이다. 또한, 황화물을 형성하여 열간 취성을 개선하는 원소이기도 하기 때문에, Mn 함유량은 0.05% 이상으로 한다. 한편, Mn 함유량이 2.00%를 초과하면, 슬래브 균열 등을 일으키고, 제강에서의 조업성을 악화하기 때문에, 상한은 2.00%로 한다. 바람직하게는, Mn 함유량은 0.10~1.50%의 범위이다.

[0067] P: 0.10% 이하

[0068] P는, 고유 저항을 높여, 와전류손을 저감하는 효과가 큰 원소이기 때문에, 적절히 첨가할 수 있다. 그러나, P의 과잉의 첨가는, 냉간 압연성의 악화를 초래하기 때문에, P 함유량의 상한은 0.10%로 한다. 바람직하게는, P 함유량은 0.05% 이하이다.

[0069] 상기 효과를 얻기 위해서는, P 함유량은, 0.001% 이상으로 하는 것이 바람직하다.

[0070] S: 0.0050% 이하

[0071] S는, 황화물이 되어 석출물이나 개재물을 형성하여, 제조성(열간 압연성)이나 제품판의 자기 특성을 저하시키기 때문에, 적을수록 바람직하다. 그래서, 본 발명에서는 S 함유량의 상한을 0.0050%로 한다. 바람직하게는, S 함유량은 0.0030% 이하이다.

[0072] Al: 0.3~2.0%

[0073] Al은, Si와 마찬가지로, 강의 고유 저항을 높여, 철손을 저감하는 효과가 있다. 그러나, Al 함유량이 2.0%를 초과하면 강이 취화하고, 압연하는 것이 곤란해지기 때문에, 상한은 2.0%로 한다. 한편, Al 함유량이 0.3% 미만이면, 미세한 질화물을 형성하여 석출하여, 오히려 철손 특성을 악화시키기 때문에, 하한은 0.3%로 한다. 바람직하게는, Al 함유량은 0.4~1.5%이다.

[0074] N: 0.0010~0.0050%

[0075] N은, 질화물을 형성하여 자기 특성을 열화시키는 유해 원소이기 때문에, 0.0050% 이하로 제한한다. 한편, N 함유량을 0.0010% 이하로 제한하는 것은 정련 공정에서의 비용이 현저하게 높아지기 때문에, 하한은 0.0010%로 한다. 바람직하게는, N 함유량은 0.0015~0.0040%이다.

[0076] Co: 0.0010~0.010%

[0077] Co는, 상기에서 설명한 바와 같이, 마무리 어닐링 시의 질화를 억제하는 효과가 있기 때문에, Co 함유량은 0.0010% 이상으로 한다. 한편, Co 함유량이 0.010%를 초과하면, 이유는 확실하지는 않지만 전해 알칼리 전(前)처리에 의해 Co를 포함하는 산화 피막층(질화 억제층)이 형성되지 않게 되기 때문에, 0.010% 이하로 제한한다. 바람직하게는, Co 함유량은 0.002~0.007%이다.

[0078] Ti: 0.0030% 이하

[0079] Ti는, 미세한 탄질화물을 형성하여 석출하여, 철손을 증가시키는 유해 원소이다. 특히 Ti 함유량이 0.0030%를 초과하면, 상기의 악영향이 현저해지기 때문에, 상한을 0.0030%로 한다. 바람직하게는, Ti 함유량은 0.0020% 이하이다.

[0080] Nb: 0.0030% 이하

[0081] Nb는, 미세한 탄질화물을 형성하여 석출하여, 철손을 증가시키는 유해 원소이다. 특히 Nb 함유량이 0.0030%를 초과하면, 상기의 악영향이 현저해지기 때문에, 상한을 0.0030%로 한다. 바람직하게는, Nb 함유량은 0.0020% 이하이다.

- [0082] O: 0.0050% 이하
- [0083] O는, 산화물을 형성하여, 자기 특성을 열화시키는 유해 원소이기 때문에, O 함유량은 0.0050% 이하로 제한한다. 바람직하게는, O 함유량은 0.0040% 이하이다.
- [0084] 본 실시 형태에 따른 무방향성 전자 강판은, 상기 성분 이외의 잔부는, Fe 및 불가피적 불순물이다. 특성 향상을 위해, 상기의 무방향성 전자 강판의 성분 조성에 더하여, 추가로, 하기의 A 내지 C군 중으로부터 선택되는 적어도 1군의 성분을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0085] A군; Sn: 0.005~0.20%, Sb: 0.005~0.20% 중으로부터 선택되는 1종 또는 2종
- [0086] Sn 및 Sb는, 재결정 집합 조직을 개선하여, 자속 밀도나 철손을 개선하는 효과가 있다. 상기 효과를 얻기 위해서는, Sn 및 Sb의 함유량은, 각각 0.005% 이상의 첨가가 필요하다. 그러나, Sn 및 Sb의 함유량은, 각각 0.20%를 초과하여 첨가해도, 상기 효과가 포화해 버린다. 따라서, Sn 및 Sb의 함유량은, 각각 0.005~0.20%로 하는 것이 바람직하다.
- [0087] B군; Cu, Ni 및 Cr로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상: 합계로 0.03~1.0%
- [0088] Cu, Ni, Cr은, 고유 저항을 상승시켜, 철손을 저감하는 효과가 있다. 상기 효과를 얻기 위해서는, Cu, Ni, Cr로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 함유량의 합계는, 0.03% 이상으로 한다. Cu, Ni, Cr로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 함유량의 합계로 1.0% 이상의 첨가는 비용의 상승을 초래한다. 따라서, Cu, Ni, Cr로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 함유량의 합계는, 0.03~1.0%로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, Cu, Ni, Cr로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 함유량의 합계는, 0.05~0.8%이다.
- [0089] C군; Ca, Mg 및 REM으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상: 합계로 0.0005~0.020%
- [0090] Ca, Mg 및 REM은, 안정적인 황화물을 형성하여, 입(粒)성장성을 개선하는 효과가 있다. 상기 효과를 얻기 위해서는, Ca, Mg 및 REM의 1종 또는 2종 이상의 함유량의 합계는, 0.0005% 이상으로 한다. 그러나, 0.020%를 초과하여 첨가해도, 상기 효과는 포화해 버린다. 따라서, Ca, Mg 및 REM의 1종 또는 2종 이상의 함유량의 합계는, 0.0005~0.020%로 하는 것이 바람직하다.
- [0091] 특성 향상을 위해, 상기의 무방향성 전자 강판의 성분 조성에 더하여, 추가로, 하기의 D 내지 G군 중으로부터 선택되는 적어도 1군의 성분을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0092] D군; Ge 및 Ga로부터 선택되는 1종 또는 2종: 합계로 0.0005~0.01%
- [0093] Ge 및 Ga는, 집합 조직을 개선하는 효과를 갖는 원소이다. Ge 및 Ga의 한쪽 또는 양쪽을 첨가하는 경우, 상기 효과를 얻기 위해, Ge 및 Ga의 합계 함유량이 0.0005%를 하회하면 충분하지 않아, 0.0005% 이상으로 한다. Ge 및 Ga의 합계 함유량은, 바람직하게는 0.0020% 이상으로 한다.
- [0094] 한편, Ge 및 Ga의 합계 함유량이 0.01%를 초과하여 첨가해도, 상기 효과가 포화하고, 합금 비용이 상승할 뿐이다. 따라서, Ge 및 Ga의 합계 함유량은 0.01% 이하로 하고, 바람직하게는 0.0050% 이하의 범위이다.
- [0095] E군; Zn: 0.001~0.05%
- [0096] Zn은, 마무리 어닐링 시의 질화를 억제하는 효과를 갖는 원소이다. Zn을 첨가하는 경우, Zn 함유량은 0.001mass% 이상, 바람직하게는 0.002% 이상으로 한다. 한편, Zn 함유량이 0.05mass%를 초과하면, Zn이 황화물을 형성하여, 오히려 철손이 증가한다. 그 때문에, Zn 함유량은, 0.05mass% 이하로 제한한다. Zn 함유량은, 바람직하게는 0.002~0.01mass%의 범위이다.
- [0097] F군; Mo, As 및 W로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상: 합계로 0.001~0.05%
- [0098] Mo 및 As, W는, 고온 강도를 향상시키는 효과를 갖는 원소로서, Mo, As 및 W의 1종 또는 2종 이상을 첨가함으로써, 무방향성 전자 강판의 표면 결함(벗겨짐)을 억제할 수 있다.
- [0099] 본 발명의 강판은, 고합금 강이고, 표면이 산화되기 쉽기 때문에, 표면 균열에 기인하는 벗겨짐의 발생률이 높다. 그래서, Mo, As 및 W의 1종 또는 2종 이상을 첨가함으로써, 상기 균열을 억제할 수 있다.
- [0100] Mo, As 및 W의 1종 또는 2종 이상을 첨가하는 경우, 상기 효과를 충분히 얻기 위해, Mo, As 및 W의 합계의 함유량은, 0.001% 이상, 바람직하게는 0.005% 이상으로 한다. 한편, 합계의 함유량이 0.05%를 초과하면 상기 효과가 포화하고, 합금 비용이 상승한다. 그 때문에, 합계의 함유량은, 0.05% 이하, 바람직하게는 0.02% 이하

로 한다.

- [0101] G군; B, Pb 및 V로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상: 합계로 0.0001~0.01%
- [0102] B, Pb 및 V는, 입계 편석하여 강판의 인성을 향상시키는 효과를 갖는 원소로서, B, Pb 및 V의 1종 또는 2종 이상을 첨가함으로써, 무방향성 전자 강판의 인성을 향상시킬 수 있다.
- [0103] 본 발명의 강판은, 고합금 강이고, 인성으로서는 낮아질 우려가 있다. 그래서, B, Pb 및 V의 1종 또는 2종 이상을 첨가함으로써, 인성을 향상시킬 수 있다. B, Pb 및 V의 1종 또는 2종 이상을 첨가하는 경우, 상기 효과를 충분히 얻기 위해, B, Pb 및 V의 합계의 함유량은 0.0001% 이상, 바람직하게는 0.0005% 이상으로 한다. 한편, 합계 함유량이 0.01%를 초과하면 탄질화물을 형성하여 철손의 증가를 초래한다. 그 때문에, 합계 함유량은, 0.01% 이하로 하고, 바람직하게는 0.0050% 이하로 한다.
- [0104] 강판의 표면에 Si, Al 및 Co를 함유하는 산화물층
- [0105] Si, Al 및 Co를 함유하는 산화물층은, 강판 표면에 있어서의 질화를 억제하여, 저철손을 실현한다. 따라서, 적어도 한쪽의 강판의 표면에, Si, Al 및 Co를 함유하는 산화물층을 갖는다. 또한, 그 산화물은 비정질이라도 좋고, 결정상이라도 좋고, 또한 비정질과 결정질의 복합 산화물이라도 좋다. 산화층에 포함되는 비정질상 및 결정상의 합계에 대한 결정상의 비율은, 0% 이상 30% 이하가 바람직하고, 0% 이상 10% 이하가 보다 바람직하다.
- [0106] 산화물층 중의 Al 농도가 10at % 이상
- [0107] 산화물층에 포함되는 원소 중, 질화 억제 효과를 갖는 것은 Al 및 Co이고, Al 농도는, 10at % 이상인 것이 바람직하다. Al 농도가 높아지면, 보다 치밀한 산화막이 되기 때문에, 마무리 어닐링 시의 질화 억제 효과가 커지기 때문이다.
- [0108] Co는 첨가량이 미량이고, 산화물층 내에 포함되면 질화 억제 효과를 발휘하고, 그 농도에 의한 효과의 차이는 미세하여, 첨가량은 특별히 한정되지 않는다.
- [0109] Al 농도가 10at % 이상인 본 산화 피막을 얻기 위해서는, 전해 알칼리 처리의 전기량 밀도를 $5\sim 10(\text{C}/\text{dm}^2)$ 으로 하는 것이 바람직하다.
- [0110] 상기 산화층의 두께는, 질화를 억제하는 관점에서 그 두께를 5nm 이상으로 하는 것이 바람직하다. 한편, 산화층이 과도하게 두꺼운 경우, 강판의 점적률이 저하하기 때문에 산화층의 두께는 50nm 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0111] 결정상의 비율 및 산화층 두께는, 투과형 전자 현미경(TEM) 및 주사형 투과 전자 현미경(STEM) 관찰 그리고 에너지 분산형 X선 분광법(EDS) 분석에 의해 측정할 수 있다.
- [0112] 구체적으로는, 1nm 이하의 빔계로 5만배 이상으로 STEM-EDS 원소 분포 map을 측정하고, 그 후 30만배 이상으로 TEM상을 취득한다. 얻어진 STEM-EDS 원소 분포 map과 TEM상으로부터, Al 및 O가 존재하는 영역 또한 격자 줄무늬로 확인할 수 있는 영역을 결정상, 그 이외의 Al 및 O의 존재 영역을 비정질상으로 한다. 이어서, 양자의 면적을 구하여 그 결과로부터 비정질상 및 결정상의 합계 면적에 대한 결정상의 면적비를 계산한다.
- [0113] 또는, 산화층 두께는 STEM-EDS 원소 분석 map의 Al 영역의 두께를 측정하면 좋다. 구체적으로는 0.5nm의 간격으로 EDS-라인 프로파일을 취득하고, 얻어진 Al, Si, Co 및 O의 원소 분포로부터 O의 weight fraction이 10% 이상, Al, Si, Co의 weight fraction이 3% 이상의 영역을 산화층으로서 취급한다.
- [0114] 또한, 산화층 중에 Fe가 함유하고 있어도 좋고, 산화층 중의 Fe 농도는 특별히 상한은 한정되지 않지만, Al 혹은 Si, 또는 양자의 합계에 대한 비율로서 100% 미만인 것이 바람직하다. 측정은 STEM-EDS(10만배) 등으로 실시할 수 있다.
- [0115] 강판의 표면에서 판두께 1/20까지의 층 내에 있어서 AlN으로서 존재하는 강판 표층의 질소량(NasAlN)이 0.01질량% 이하
- [0116] 강판 표층에 미세한 AlN의 석출이 존재하면, 고자속 밀도역의 철손이 증가하여, 자기 특성이 열화한다. 그 때문에, AlN의 형성을 억제할 필요가 있고, 그 AlN의 지표로서, AlN으로서 존재하는 질소량으로 나타내는 것으로 하고, 이 AlN으로서 존재하는 강판 표층의 질소량(NasAlN)은 0.01질량% 이하이다.

- [0117] 강판 판두께 중심부의 질소량 N_c 와 상기 강판 표층의 질소량(N_{sAlN})은 (1)식을 만족
- [0118] $(N_{sAlN})/N_c \leq 3.0 \dots (1)$
- [0119] 강판 표면에서 판두께 1/20까지의 층(표층)에 있어서 AlN을 형성하고 있는 질소량과 강판 판두께 중심부의 질소량의 비는 고자속 밀도역의 철손과 강한 상관이 있다. 질소량의 비가 3.0 이하에서 철손이 크게 저하하기 때문에, 질소량의 비는 3.0 이하로 했다.
- [0120] 자기 특성: 강판의 철손이 3.2W/kg 이하
- [0121] 철손이 3.2W/kg을 초과하면, 모터가 고(高)토크역에서 구동할 때에, 모터가 발열하거나, 모터의 효율이 저하하거나 하는 것이 확인된다. 그 때문에, 강판의 철손은 3.2W/kg 이하로 한다.
- [0122] <무방향성 전자 강판의 제조 방법>
- [0123] 다음으로, 본 실시 형태에 따른 무방향성 전자 강판의 제조 방법에 대해서 설명한다.
- [0124] 상기한 성분 조성을 갖는 강 슬래브를 열간 압연하여 열연판으로 하는 열간 압연 공정과, 열연판을 어닐링하고, 혹은 어닐링하지 않고 1회의 냉간 압연 또는 중간 어닐링을 사이에 두는 2회 이상의 냉간 압연하여 냉연판으로 하는 냉간 압연 공정과, 냉연판을 전해 탈지 처리하는 전해 탈지 처리 공정과, 전해 탈지 처리된 냉연판에 마무리 어닐링을 실시하는 마무리 어닐링 공정을 포함하고, 전해 탈지 처리는 전기량 밀도를 $3 \sim 12(C/dm^2)$, 농도가 1~10%, 액온이 30~120℃의 알칼리액에 의해 1초~15초, 마무리 어닐링 시는 노점을 $-70 \sim -10^\circ C$ 로 하는 무방향성 전자 강판의 제조 방법이다. 이하, 구체적으로 설명한다.
- [0125] 강 슬래브
- [0126] 우선, 본 실시 형태에 따른 무방향성 전자 강판의 제조에 이용하는 강 슬래브는, 상기한 본 발명에 적합하는 성분 조성을 갖는 강을, 전로(converter)나 전기로, 진공 탈가스 장치 등을 이용한 통상, 공지의 정련 프로세스로 용제하고, 상법(常法)의 연속 주조법 혹은 조괴-분괴 압연법으로 제조할 수 있다. 또한, 직접 주조법으로 100mm 이하의 두께의 박(薄)주편을 제조해도 좋다.
- [0127] 열간 압연 공정
- [0128] 이어서, 강 슬래브는, 통상, 공지의 방법으로 열간 압연하여 열연판으로 한다. 이 때, 강 슬래브는, 통상, 가열로에서 소정의 온도로 재가열하고 나서 열간 압연에 제공하지만, 주조 후, 재가열하는 일 없이 곧바로 열간 압연에 제공해도 좋다. 또한, 박주편의 경우는, 열간 압연해도 좋고, 열간 압연을 생략하고, 그대로 이후의 공정으로 진행해도 좋다.
- [0129] 열연판 어닐링
- [0130] 이어서, 열연판을 어닐링하거나, 혹은 어닐링하지 않고 그대로 이후의 공정으로 진행해도 좋다. 열간 압연에 계속되는 열연판 어닐링은, 균열(均熱) 온도를 800~1100℃의 범위로 하는 것이 바람직하다. 균열 온도가 800℃ 미만에서는, 열연판 어닐링의 효과가 작고, 자기 특성의 충분한 개선 효과가 얻어지지 않고, 한편, 균열 온도가 1100℃를 초과하면, 결정립이 조대화(coarsening)하여, 냉간 압연 시의 취성 파괴(판 파단)를 조장하거나, 제조 비용적으로 불리해지거나 한다. 또한, 균열 시간은, 생산성을 확보하는 관점에서, 3min 이하로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 균열 온도는 850~1000℃, 균열 시간은 1min 이하이다.
- [0131] 냉간 압연 공정
- [0132] 냉간 압연은, 산 세정을 거친 열연 어닐링판에, 냉간으로 압연하여 제품판의 판두께(최종 판두께)로 하는 공정이다.
- [0133] 열연판 어닐링 후의 강판은, 이어서, 1회의 냉간 압연 또는 중간 어닐링을 사이에 두는 2회 이상의 냉간 압연에 의해 최종 판두께의 냉연판으로 한다. 냉간 압연의 최종 판두께(제품 판두께)는, 특별히 한정되지 않지만 철손의 저감 효과를 얻는 관점에서 0.50mm 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0134] 전해 탈지 처리 공정
- [0135] 이어서, 상기 냉연판을 알칼리액에 의한 전해 처리한다. 전해 알칼리 처리의 조건은, 마무리 어닐링 시의 질화 억제층(산화층)을 형성시키기 위해, 전기량 밀도를 $3 \sim 12(C/dm^2)$, 알칼리액 농도가 1~10%, 처리 온도 30~120

℃에서 1~15초이다. 여기에서 알칼리액은, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 칼슘 및, 오르토 규산 소다 중 어느 1종을 선택한다.

[0136] 또한, Al 농도가 10at % 이상인 산화층을 얻기 위해서는, 전기량 밀도를 $5\sim 10(\text{C}/\text{dm}^2)$ 으로 하는 것이 바람직하다.

[0137] 마무리 어닐링 공정

[0138] 이어서, 전해 탈지 처리된 냉연판에 마무리 어닐링을 실시한다. 본 발명에서는, 마무리 어닐링은, 저노점에서 실시한다. 구체적으로는, 노점은 $-70\sim -10^\circ\text{C}$ 에서 마무리 어닐링을 실시한다. 이는 노점이 -10°C 를 초과하면 강판의 내부에 산화층이 형성되고, 목적으로 하는 강판의 표층에 질화 억제층(산화층)이 형성되지 않기 때문이다. 또한, -70°C 미만의 저노점은 공업적으로 드는 비용이 커지기 때문에, 마무리 어닐링의 노점은 $-70\sim -10^\circ\text{C}$ 로 한다.

[0139] 또한, 마무리 어닐링에서는 결정 입경을 조대화시키고, 철손을 더욱 저감하는 관점에서, 마무리 어닐링에 있어서의 균열 온도는 $900\sim 1200^\circ\text{C}$ 로 하는 것이 바람직하고, $1000\sim 1100^\circ\text{C}$ 로 하는 것이 보다 바람직하다. 마찬가지로의 이유로부터, 마무리 어닐링에 있어서의 균열 시간은 $1\sim 120\text{sec}$ 로 하는 것이 바람직하고, $5\sim 60\text{sec}$ 로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0140] 상기 마무리 어닐링을 실시한 강판은, 그 후, 필요에 따라서 절연 피막을 피성하여 제품판으로 한다. 상기 절연 피막은, 무기, 유기, 무기와 유기 혼합 중 어느 것이라도 좋고, 특별히 제한은 없다.

[0141] 실시예

[0142] 표 1-1 내지 1-7에 나타내는 여러 가지의 성분 조성을 갖는 슬래브를 1100°C 에서 30min 가열한 후, 열간 압연하여 판두께 1.9mm의 열연판으로 했다. 이어서, 상기 열연판에 $980^\circ\text{C}\times 30\text{초}$ 의 조건으로 열연판 어닐링을 실시하고, 산 세정한 후, 냉간 압연하여 최종 판두께의 냉연판으로 하고, 이 냉연판에 알칼리 처리를 행한 후, 마무리 어닐링(유도 가열과 복사 가열)을 실시하여, 제품판으로 했다. 또한, 상기 냉간 압연, 전해 탈지 처리 및 마무리 어닐링의 조건은 표 2-1 내지 2-7에 나타냈다.

[0143] 이렇게 하여 얻은 제품판으로부터 샘플을 채취하고, 압연 방향(L 방향) 및 폭방향(C 방향)으로부터, 폭 $30\text{mm}\times$ 길이 180mm 의 시험편을 잘라내고, 엡스타인 시험에서 (L+C) 방향의 철손 $W_{17/50}$ 을 측정했다. 또한, 상기 샘플로부터 시험편을 채취하고, 전해 추출 분석하고, 강판 표면에서 판두께 1/20의 깊이까지의 질소 농도 N(mass%)과 강판 중심부의 질소 농도 N(mass%)을 분석했다. 또한, TEM, STEM에서 표층의 산화층의 두께를 관찰했다.

[0144] 상기의 결과를 표 2-1 내지 2-7에 병기했다. 이 결과로부터, 본 발명에 적합하는 성분 조성을 갖는 강 소재(슬래브)를 이용하고, 본 발명에 적합하는 조건으로 제조한 강판은, 모두 우수한 철손 특성을 갖고 있는 것을 알 수 있다. 또한, 발명예의 강판 표면에는, Co를 갖는 Fe-Si-Al 산화층이 확인되었다.

[0145] 또한, 철손에 대해서는, 50Hz, 1.7T로 여자했을 때의 철손값이 $3.2\text{W}/\text{kg}$ 이하의 강판을 발명예로 했다.

[0146] 또한, 강종 No. 14, 15, 18은, 슬래브 균열이 발생했기 때문에, 강판 특성을 평가할 수 없었다. No. 21은, 냉간 압연에서 균열이 발생하고, No. 64는, 열간 압연에서 균열이 발생했기 때문에, 모두 강판 특성을 평가할 수 없었다.

[0147] 본 발명에 의하면, 자속 밀도의 저하를 조래하는 일 없이 고자속 밀도역에서의 철손 저감을 도모할 수 있기 때문에, 하이브리드 전기 자동차나 전기 자동차, 발전기, 에어컨 컴프레서, 청소기, 공작 기계 등의 모터 코어용 재료로서 적합하게 이용할 수 있다.

[0148]

[표 1-1]

No.	화학 성분 (mass %)																		
	C	Si	Mn	P	S	Al	Co	Ti	Nb	O	N	Sn	Sb	Cu	Cr	Ni	Ca	Mg	REM
1	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0011	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	0.03	-	-	-	-	-	-	-
2	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0031	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	0.03	-	-	-	-	-	-	-
3	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0031	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	0.03	-	-	-	-	-	-	-
4	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0031	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	0.03	-	-	-	-	-	-	-
5	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0002	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	0.03	-	-	-	-	-	-	-
6	0.0025	1.9	0.5	0.01	0.0019	0.6	0.0029	0.0013	0.0011	0.0025	0.0024	-	-	-	-	-	-	-	-
7	0.0025	3.8	0.5	0.01	0.0019	0.6	0.0029	0.0013	0.0011	0.0025	0.0024	-	-	-	-	-	-	-	-
8	0.0025	3.8	0.5	0.01	0.0019	0.6	0.0029	0.0013	0.0011	0.0025	0.0024	-	-	-	-	-	-	-	-
9	0.0025	3.8	0.5	0.01	0.0019	0.6	0.0029	0.0013	0.0011	0.0025	0.0024	-	-	-	-	-	-	-	-
10	0.0025	3.8	0.5	0.01	0.0019	0.6	0.0029	0.0013	0.0011	0.0025	0.0024	-	-	-	-	-	-	-	-
11	0.0025	3.8	0.5	0.01	0.0019	0.6	0.0029	0.0013	0.0011	0.0025	0.0024	-	-	-	-	-	-	-	-
12	0.0028	3.2	0.8	0.01	0.0024	1.2	0.0024	0.0008	0.0012	0.0021	0.0019	0.03	-	-	-	-	-	-	-
13	0.0028	3.2	0.8	0.01	0.0024	1.8	0.0024	0.0008	0.0012	0.0021	0.0020	0.03	-	-	-	-	-	-	-
14	0.0029	3.5	2.5	0.01	0.0024	0.5	0.0021	0.0008	0.0011	0.0021	0.0028	-	-	-	-	-	-	-	-
15	0.0025	3.3	0.1	0.01	0.0024	2.5	0.0045	0.0008	0.0011	0.0021	0.0021	-	-	-	-	-	-	-	-
16	0.0019	4.2	0.3	0.01	0.0015	0.3	0.0026	0.0014	0.0012	0.0019	0.0027	-	0.01	-	-	-	-	-	-
17	0.0019	5.6	0.3	0.01	0.0015	0.3	0.0027	0.0014	0.0012	0.0019	0.0027	-	-	-	-	-	-	-	-
18	0.0022	7.2	0.2	0.01	0.0024	0.3	0.0038	0.0008	0.0011	0.0021	0.0028	-	-	-	-	-	-	-	-
19	0.0021	4.0	0.4	0.01	0.0026	0.6	0.0032	0.0011	0.0013	0.0028	0.0024	0.03	-	-	-	-	-	-	-
20	0.0021	4.0	0.4	0.01	0.0026	0.6	0.0032	0.0011	0.0013	0.0028	0.0024	0.03	-	-	-	-	-	-	-

[0149]

[0150]

[표 1-2]

No.	화학 성분 (mass %)																		
	C	Si	Mn	P	S	Al	Co	Ti	Nb	O	N	Sn	Sb	Cu	Cr	Ni	Ca	Mg	REM
21	0.0026	3.2	0.1	0.25	0.0026	1.5	0.0025	0.0011	0.0013	0.0028	0.0024	0.06	-	-	-	-	-	-	-
22	0.0024	3.4	1.2	0.01	0.0019	0.9	0.0024	0.0016	0.0014	0.0027	0.0021	0.03	-	-	-	-	-	-	-
23	0.0024	3.3	1.8	0.01	0.0019	0.7	0.0024	0.0016	0.0014	0.0027	0.0021	0.03	-	-	-	-	-	-	-
24	0.0018	3.5	0.2	0.01	0.0015	0.9	0.0021	0.0012	0.0009	0.0027	0.0021	-	0.05	-	-	-	-	-	-
25	0.0017	3.6	0.5	0.01	0.0024	0.8	0.0027	0.0016	0.0014	0.0027	0.0021	-	-	-	-	-	0.0034	-	-
26	0.0017	3.6	0.5	0.01	0.0026	0.8	0.0027	0.0016	0.0014	0.0027	0.0021	-	-	-	-	-	-	0.0025	-
27	0.0017	3.6	0.5	0.01	0.0027	0.8	0.0027	0.0016	0.0014	0.0027	0.0021	-	-	-	-	-	-	-	0.0072
28	0.0025	3.3	0.6	0.01	0.0059	0.9	0.0069	0.0018	0.0013	0.0029	0.0026	0.04	-	-	-	-	-	-	-
29	0.0025	3.8	0.2	0.01	0.0015	0.5	0.0081	0.0041	0.0013	0.0029	0.0026	0.04	-	-	-	-	-	-	-
30	0.0025	3.8	0.2	0.01	0.0015	0.5	0.0081	0.0007	0.0038	0.0029	0.0026	0.04	-	-	-	-	-	-	-
31	0.0025	3.8	0.2	0.01	0.0015	0.5	0.0081	0.0007	0.0011	0.0064	0.0026	0.04	-	-	-	-	-	-	-
32	0.0025	3.8	0.2	0.01	0.0015	0.5	0.0081	0.0007	0.0011	0.0021	0.011	0.04	-	-	-	-	-	-	-
33	0.0021	4.1	0.5	0.01	0.0023	0.7	0.0024	0.0012	0.0013	0.0023	0.0022	0.03	-	-	-	-	-	-	-
34	0.0021	4.1	0.5	0.01	0.0023	0.7	0.0024	0.0012	0.0013	0.0023	0.0022	0.03	-	-	-	-	-	-	-
35	0.0021	4.1	0.5	0.01	0.0023	0.7	0.0024	0.0012	0.0013	0.0023	0.0022	0.03	-	-	-	-	-	-	-
36	0.0026	3.4	0.9	0.01	0.0026	1.4	0.0039	0.0018	0.0012	0.0021	0.0023	0.03	-	-	-	-	-	-	-
37	0.0026	3.4	0.9	0.01	0.0026	1.4	0.0039	0.0018	0.0012	0.0021	0.0023	0.03	-	-	-	-	-	-	-
38	0.0026	3.4	0.9	0.01	0.0026	1.4	0.0039	0.0018	0.0012	0.0021	0.0023	0.03	-	-	-	-	-	-	-
39	0.0025	3.7	0.8	0.01	0.0021	0.8	0.0031	0.0013	0.0013	0.0032	0.0031	0.03	-	-	-	-	0.0029	-	-
40	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0031	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	0.03	-	-	-	-	-	-	-

[0151]

[0152] [표 1-3]

No.	화학 성분 (mass %)																		
	C	Si	Mn	P	S	Al	Co	Ti	Nb	O	N	Sn	Sb	Cu	Cr	Ni	Ca	Mg	REM
41	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0031	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	0.03	-	-	-	-	-	-	-
42	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0031	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	0.03	-	-	-	-	-	-	-
43	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0031	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	0.03	-	-	-	-	-	-	-
44	0.0029	2.6	0.5	0.01	0.0022	0.7	0.0035	0.0019	0.0008	0.0023	0.0023	0.04	-	-	-	-	-	-	-
45	0.0029	2.6	0.5	0.01	0.0022	0.7	0.0035	0.0019	0.0008	0.0023	0.0026	0.04	-	-	-	-	-	-	-
46	0.0025	2.9	0.6	0.01	0.0025	1.1	0.0038	0.0022	0.0009	0.0025	0.0032	0.03	-	-	-	-	-	-	-
47	0.0025	2.9	0.6	0.01	0.0025	1.1	0.0038	0.0022	0.0009	0.0025	0.0032	0.03	-	0.04	-	-	-	-	-
48	0.0025	2.9	0.6	0.01	0.0025	1.1	0.0038	0.0022	0.0009	0.0025	0.0032	0.03	-	0.2	-	-	-	-	-
49	0.0025	2.9	0.6	0.01	0.0025	1.1	0.0038	0.0022	0.0009	0.0025	0.0032	0.03	-	0.5	-	-	-	-	-
50	0.0025	2.9	0.6	0.01	0.0025	1.1	0.0038	0.0022	0.0009	0.0025	0.0032	0.03	-	0.8	-	-	-	-	-
51	0.0025	2.9	0.6	0.01	0.0025	1.1	0.0038	0.0022	0.0009	0.0025	0.0032	0.03	-	-	0.04	-	-	-	-
52	0.0025	2.9	0.6	0.01	0.0025	1.1	0.0038	0.0022	0.0009	0.0025	0.0032	0.03	-	-	0.2	-	-	-	-
53	0.0025	2.9	0.6	0.01	0.0025	1.1	0.0038	0.0022	0.0009	0.0025	0.0032	0.03	-	-	0.5	-	-	-	-
54	0.0025	2.9	0.6	0.01	0.0025	1.1	0.0038	0.0022	0.0009	0.0025	0.0032	0.03	-	-	0.8	-	-	-	-
55	0.0025	2.9	0.6	0.01	0.0025	1.1	0.0038	0.0022	0.0009	0.0025	0.0032	0.03	-	-	-	0.04	-	-	-
56	0.0025	2.9	0.6	0.01	0.0025	1.1	0.0038	0.0022	0.0009	0.0025	0.0032	0.03	-	-	-	0.2	-	-	-
57	0.0025	2.9	0.6	0.01	0.0025	1.1	0.0038	0.0022	0.0009	0.0025	0.0032	0.03	-	-	-	0.5	-	-	-
58	0.0025	2.9	0.6	0.01	0.0025	1.1	0.0038	0.0022	0.0009	0.0025	0.0032	0.03	-	-	-	0.8	-	-	-
59	0.0025	2.9	0.6	0.01	0.0025	1.1	0.0038	0.0022	0.0009	0.0025	0.0032	0.03	-	0.1	0.1	0.1	-	-	-
60	0.0025	2.9	0.6	0.01	0.0025	1.1	0.0038	0.0022	0.0009	0.0025	0.0032	0.03	-	0.3	-	0.3	-	-	-

[0153]

[0154] [표 1-4]

No.	화학 성분 (mass %)																		
	C	Si	Mn	P	S	Al	Co	Ti	Nb	O	N	Sn	Sb	Cu	Cr	Ni	Ca	Mg	REM
61	0.0025	2.9	0.6	0.01	0.0025	1.1	0.0038	0.0022	0.0009	0.0025	0.0032	0.03	-	-	0.3	0.3	-	-	-
62	0.0025	2.9	0.6	0.01	0.0025	1.1	0.0038	0.0022	0.0009	0.0025	0.0032	0.03	-	0.3	0.3	0.3	-	-	-
63	0.0074	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0011	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	0.03	-	-	-	-	-	-	-
64	0.0025	3.3	0.04	0.01	0.0024	0.7	0.0045	0.0008	0.0011	0.0021	0.0021	-	-	-	-	-	-	-	-
65	0.0025	2.7	0.5	0.01	0.0019	0.2	0.0029	0.0013	0.0011	0.0025	0.0024	-	-	-	-	-	-	-	-
66	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0031	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	0.03	-	-	-	-	-	-	-
67	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0031	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	0.03	-	-	-	-	-	-	-
68	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0031	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	0.03	-	-	-	-	-	-	-
69	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0031	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	0.03	-	-	-	-	-	-	-
70	0.0028	3.2	0.8	0.01	0.0024	1.8	0.0024	0.0008	0.0012	0.0021	0.0020	0.03	-	-	-	-	-	-	-
71	0.0028	3.2	0.8	0.01	0.0024	1.8	0.0024	0.0008	0.0012	0.0021	0.0020	0.03	-	-	-	-	-	-	-
72	0.0028	3.2	0.8	0.01	0.0024	1.8	0.0024	0.0008	0.0012	0.0021	0.0020	0.03	-	-	-	-	-	-	-
73	0.0028	3.2	0.8	0.01	0.0024	1.8	0.0024	0.0008	0.0012	0.0021	0.0020	0.03	-	-	-	-	-	-	-
74	0.0028	3.2	0.8	0.01	0.0024	1.2	0.0024	0.0008	0.0012	0.0021	0.0019	0.03	-	-	-	-	-	-	-
75	0.0028	3.2	0.8	0.01	0.0024	1.2	0.0024	0.0008	0.0012	0.0021	0.0019	0.03	-	-	-	-	-	-	-

[0155]

[0156] [표 1-5]

No.	화학 성분 (m a s %)																		
	C	Si	Mn	P	S	Al	Co	Ti	Nb	O	N	Sn	Sb	Cu	Cr	Ni	Ca	Mg	REM
76	0.005	2.0	0.15	0.006	0.0008	1.5	0.0043	0.0030	0.0002	0.0011	0.0010	-	-	-	-	-	-	-	-
77	0.0032	2.2	0.05	0.004	0.0014	0.8	0.0024	0.0005	0.0030	0.0015	0.0025	-	-	-	-	-	-	-	-
78	0.0036	6.5	0.1	0.01	0.0013	0.4	0.0032	0.0008	0.0005	0.0050	0.0011	-	-	-	-	-	-	-	-
79	0.0021	3.5	2.0	0.10	0.0004	0.5	0.0013	0.0011	0.0008	0.0005	0.0012	-	-	-	-	-	-	-	-
80	0.0023	3.5	0.5	0.05	0.0050	0.5	0.0013	0.0012	0.0009	0.0018	0.0050	-	-	-	-	-	-	-	-
81	0.0022	3.8	0.5	0.02	0.0019	2.0	0.010	0.0013	0.0009	0.0016	0.0023	-	-	-	-	-	-	-	-

[0157]

[0158] [표 1-6]

No.	화학 성분 (mass%)																			
	C	Si	Mn	P	S	Al	Co	Ti	Nb	O	N	Sn	Sb	Cu	Cr	Ni	Ca	Mg	REM	others
82	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.002	0.8	0.0031	0.001	0.0009	0.002	0.0027	0.03	-	-	-	-	-	-	-	Zn:0.0015
83	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.002	0.8	0.0031	0.001	0.0009	0.002	0.0027	0.03	-	-	-	-	-	-	-	Zn:0.0045
84	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.002	0.8	0.0031	0.001	0.0009	0.002	0.0027	0.03	-	-	-	-	-	-	-	Zn:0.021
85	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.002	0.8	0.0031	0.001	0.0009	0.002	0.0027	0.03	-	-	-	-	-	-	-	Mo:0.0029
86	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.002	0.8	0.0031	0.001	0.0009	0.002	0.0027	0.03	-	-	-	-	-	-	-	Mo:0.0300
87	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.002	0.8	0.0031	0.001	0.0009	0.002	0.0027	0.03	-	-	-	-	-	-	-	Zn:0.0068 Mo:0.0050
88	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.002	0.8	0.0031	0.001	0.0009	0.002	0.0027	0.03	-	-	-	-	-	-	-	W:0.0011
89	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.002	0.8	0.0031	0.001	0.0009	0.002	0.0027	0.03	-	-	-	-	-	-	-	W:0.014
90	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.002	0.8	0.0031	0.001	0.0009	0.002	0.0027	0.03	-	-	-	-	-	-	-	W:0.036
91	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.002	0.8	0.0031	0.001	0.0009	0.002	0.0027	0.03	-	-	-	-	-	-	-	Ga:0.0012
92	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.002	0.8	0.0031	0.001	0.0009	0.002	0.0027	0.03	-	-	-	-	-	-	-	Ge:0.0024
93	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.002	0.8	0.0031	0.001	0.0009	0.002	0.0027	0.03	-	-	-	-	-	-	-	Ga:0.0034 Ge:0.0042
94	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.002	0.8	0.0031	0.001	0.0009	0.002	0.0027	0.03	-	-	-	-	-	-	-	Ga:0.0067
95	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.002	0.8	0.0031	0.001	0.0009	0.002	0.0027	0.03	-	-	-	-	-	-	-	Ge:0.081
96	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.002	0.8	0.0031	0.001	0.0009	0.002	0.0027	0.03	-	-	-	-	-	-	-	Ga:0.0008 Ge:0.0007
97	0.0021	4.1	0.5	0.01	0.002	0.7	0.0024	0.001	0.0013	0.002	0.0022	0.03	-	-	-	-	-	-	-	As:0.0003
98	0.0021	4.1	0.5	0.01	0.002	0.7	0.0024	0.001	0.0013	0.002	0.0022	0.03	-	-	-	-	-	-	-	As:0.0025
99	0.0021	4.1	0.5	0.01	0.002	0.7	0.0024	0.001	0.0013	0.002	0.0022	0.03	-	-	-	-	-	-	-	As:0.0048

[0159]

[0160] [표 1-7]

No.	화학성분 (mass%)																			
	C	Si	Mn	P	S	Al	Co	Ti	Nb	O	N	Sn	Sb	Cu	Cr	Ni	Ca	Mg	REM	others
100	0.0021	4.1	0.5	0.01	0.002	0.7	0.0024	0.001	0.0013	0.002	0.0022	0.03	-	-	-	-	-	-	-	As:0.0091
101	0.0021	4.1	0.5	0.01	0.002	0.7	0.0024	0.001	0.0013	0.002	0.0022	0.03	-	-	-	-	-	-	-	B:0.0002
102	0.0021	4.1	0.5	0.01	0.002	0.7	0.0024	0.001	0.0013	0.002	0.0022	0.03	-	-	-	-	-	-	-	B:0.0015
103	0.0021	4.1	0.5	0.01	0.002	0.7	0.0024	0.001	0.0013	0.002	0.0022	0.03	-	-	-	-	-	-	-	B:0.0045
104	0.0021	4.1	0.5	0.01	0.002	0.7	0.0024	0.001	0.0013	0.002	0.0022	0.03	-	-	-	-	-	-	-	V:0.0001
105	0.0021	4.1	0.5	0.01	0.002	0.7	0.0024	0.001	0.0013	0.002	0.0022	0.03	-	-	-	-	-	-	-	V:0.0011
106	0.0021	4.1	0.5	0.01	0.002	0.7	0.0024	0.001	0.0013	0.002	0.0022	0.03	-	-	-	-	-	-	-	V:0.0038
107	0.0021	4.1	0.5	0.01	0.002	0.7	0.0024	0.001	0.0013	0.002	0.0022	0.03	-	-	-	-	-	-	-	Pb:0.0004
108	0.0021	4.1	0.5	0.01	0.002	0.7	0.0024	0.001	0.0013	0.002	0.0022	0.03	-	-	-	-	-	-	-	Pb:0.0012
109	0.0021	4.1	0.5	0.01	0.002	0.7	0.0024	0.001	0.0013	0.002	0.0022	0.03	-	-	-	-	-	-	-	Pb:0.0045
110	0.0021	4.1	0.5	0.01	0.002	0.7	0.0024	0.001	0.0013	0.002	0.0022	0.03	-	-	-	-	-	-	-	As:0.021 B:0.0001 V:0.0015 Pb:0.0012
111	0.0021	4.1	0.5	0.01	0.002	0.7	0.0024	0.001	0.0013	0.002	0.0022	0.03	-	-	-	-	-	-	-	As:0.0026 Pb:0.0018
112	0.0021	4.1	0.5	0.01	0.002	0.7	0.0024	0.001	0.0013	0.002	0.0022	0.03	-	-	-	-	-	-	-	As:0.0019 V:0.0023 Pb:0.0014

[0161]

[0162]

[표 2-1]

강종 No.	냉간 압연 최종 판두께 (mm)	마무리 어닐링 전의 전해 알칼리 처리 조건				마무리 어닐링 조건		표출의 질화량 N as AlN (mass%)	(N as AlN) /Nc	헬스 w17/50 (W/kg)	표층 산화막 두께 (nm)	산화막 시공도 (at%)	비고
		액종	전기량 밀도 (C/dm ²)	농도 (%)	온도 (°C)	시간 (초)	급열 도정 (°C)						
1	0.25	수산화 나트륨	4	5	70	5	-68	1000×10	1.4	2.80	10	9	발명예
2	0.25	수산화 나트륨	3	5	70	5	-55	1000×10	1.4	2.75	20	8	발명예
3	0.25	수산화 나트륨	6	5	70	5	-60	1000×10	1.3	2.68	15	11	발명예
4	0.25	수산화 나트륨	9	5	70	5	-45	1000×10	1.3	2.70	5	10	발명예
5	0.25	수산화 나트륨	12	5	70	5	-40	1000×10	3.5	3.45	10	10	비교예
6	0.25	수산화 나트륨	12	5	70	5	-40	1000×10	1.7	3.40	20	10	비교예
7	0.30	수산화 나트륨	4	10	70	3	-40	1000×10	1.5	2.77	10	9	발명예
8	0.30	수산화 나트륨	5	13	70	15	-40	1000×10	1.7	2.61	45	12	발명예
9	0.30	수산화 나트륨	5	0.5	70	10	-40	1000×10	4.1	3.55	3	6	비교예
10	0.30	수산화 나트륨	5	8	90	20	-40	1000×10	4.1	3.56	65	7	비교예
11	0.30	수산화 나트륨	5	3	85	3	-35	1050×10	1.5	2.65	15	10	발명예
12	0.27	수산화 나트륨	5	3	85	3	-35	1050×10	2.0	2.62	20	10	발명예
13	0.25	수산화 나트륨	5	3	85	3	-35	1050×10	1.8	2.61	20	10	발명예
14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	비교예
15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	비교예
16	0.25	수산화 칼륨	7	7	50	5	-30	980×10	1.4	2.59	10	13	발명예
17	0.25	수산화 칼륨	7	7	50	5	-30	980×10	1.4	2.59	15	13	발명예
18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	비교예
19	0.35	수산화 칼슘	8	3	90	12	-40	960×10	1.5	2.65	20	12	발명예
20	0.20	수산화 칼슘	8	3	90	12	-40	960×10	1.5	2.64	20	12	발명예

[0163]

[0164]

[표 2-2]

강종 No.	냉간 연장 최종 판두께 (mm)	마무리 어닐링 전의 전해 알칼리 처리 조건				마무리 어닐링 조건		표출량 결정화량 N as AlN (mass%)	(N as AlN) /Nc	셀스 w17/50 (W/kg)	표층 산화막 두께 (nm)	산화막 시공도 (at%)	비고
		액종	전기량 밀도 (C/dm ²)	농도 (%)	온도 (°C)	시간 (초)	급열 도정 (°C)						
21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	비교예
22	0.25	오르토 규산 소다	3	5	30	30	-20	1000×10	2.0	2.92	15	8	발명예
23	0.25	오르토 규산 소다	3	5	30	30	-20	1000×10	1.9	2.91	15	8	발명예
24	0.27	오르토 규산 소다	3	3	50	50	-20	1000×10	2.1	2.85	35	8	발명예
25	0.25	수산화 칼륨	5	8	70	20	-20	1000×10	2.0	2.78	30	10	발명예
26	0.25	수산화 칼륨	5	10	100	10	-30	1020×10	1.7	2.71	25	10	발명예
27	0.25	수산화 칼륨	5	10	20	10	-30	1020×10	1.7	2.72	20	10	발명예
28	0.25	수산화 칼륨	6	7	80	5	-40	960×10	1.7	3.55	15	10	비교예
29	0.25	수산화 칼륨	6	7	80	5	-40	960×10	1.6	3.65	15	10	비교예
30	0.25	수산화 칼륨	6	7	80	5	-40	960×10	1.6	3.71	15	10	비교예
31	0.25	수산화 칼륨	6	7	80	5	-40	960×10	1.6	3.48	15	10	비교예
32	0.25	수산화 칼륨	6	7	80	5	-40	960×10	4.5	3.85	15	10	비교예
33	0.20	수산화 나트륨	6	3	90	4	-10	1000×10	1.8	2.61	20	13	발명예
34	0.25	수산화 나트륨	6	3	90	4	-10	1000×10	1.7	2.60	20	13	발명예
35	0.30	수산화 나트륨	6	3	90	4	-10	1000×10	1.7	2.60	25	14	발명예
36	0.15	수산화 나트륨	6	3	90	4	-10	1000×10	1.4	2.58	25	14	발명예
37	0.20	수산화 나트륨	10	3	90	4	-10	1000×10	1.4	2.57	25	14	발명예
38	0.25	수산화 나트륨	10	5	80	4	-10	1000×10	1.4	2.55	25	14	발명예
39	0.25	수산화 나트륨	10	5	80	4	-10	1000×10	1.0	2.55	25	14	발명예
40	0.35	수산화 나트륨	10	1	85	1	-55	1000×10	1.6	2.99	30	15	발명예

[0165]

[표 2-3]

강종 No.	냉각 시간 분	마무리 어닐링 전의 전해 알칼리 처리 조건				마무리 어닐링 조건		표출의 질화량 N as AlN (mass%)	(N as AlN) /Nc	셀 손 w17/50 (w/kg)	표출막 산화막 두께 (nm)	산화막 시 붕괴 (at%)	비고
		액종	전기량 (C/dm ²)	농도 (%)	온도 (°C)	시간 (초)	급열 도점 (°C)						
41	0.35	수산화 나트륨	10	1	85	15	-55	1000×10	1.6	2.98	25	14	발광여
42	0.35	수산화 나트륨	10	10	85	1	-55	1000×10	1.5	2.96	20	13	발광여
43	0.35	수산화 나트륨	10	10	85	15	-55	1000×10	1.5	2.95	30	15	발광여
44	0.50	수산화 나트륨	11	3	90	3	-55	1000×10	1.7	3.02	30	9	발광여
45	0.50	수산화 나트륨	11	3	90	3	-55	1000×10	1.5	3.08	30	9	발광여
46	0.30	수산화 나트륨	11	4	95	5	-55	1000×10	1.2	2.85	15	9	발광여
47	0.30	수산화 나트륨	11	4	95	5	-55	1000×10	1.2	2.81	15	9	발광여
48	0.30	수산화 나트륨	5	4	95	5	-55	1000×10	1.2	2.79	15	10	발광여
49	0.30	수산화 나트륨	5	4	95	5	-55	1000×10	1.2	2.78	15	10	발광여
50	0.30	수산화 나트륨	5	4	95	5	-55	1000×10	1.2	2.77	15	10	발광여
51	0.30	수산화 나트륨	5	4	95	5	-55	1000×10	1.2	2.80	15	10	발광여
52	0.30	수산화 나트륨	5	4	95	5	-55	1000×10	1.2	2.79	15	10	발광여
53	0.30	수산화 나트륨	5	4	95	5	-55	1000×10	1.2	2.78	15	10	발광여
54	0.30	수산화 나트륨	5	4	95	5	-55	1000×10	1.2	2.77	15	10	발광여
55	0.30	수산화 나트륨	5	4	95	5	-55	1000×10	1.2	2.80	15	10	발광여
56	0.30	수산화 나트륨	5	4	95	5	-55	1000×10	1.2	2.79	15	10	발광여
57	0.30	수산화 나트륨	5	4	95	5	-55	1000×10	1.2	2.78	15	10	발광여
58	0.30	수산화 나트륨	5	4	95	5	-55	1000×10	1.2	2.77	15	10	발광여
59	0.30	수산화 나트륨	5	4	95	5	-55	1000×10	1.2	2.76	15	10	발광여
60	0.30	수산화 나트륨	5	4	95	5	-55	1000×10	1.2	2.75	15	10	발광여

[0167]

[0168] [표 2-4]

강종 No.	면간 영입 최종 판두께 (mm)	마무리 어닐링 전의 전해 알칼리 처리 조건						마무리 어닐링 조건		표출의 질화량 N as AlN (mass%)	(N as AlN) /Nc	철소 w17/50 (w/kg)	표층 산화막 두께 (nm)	산화막 시 농도 (at%)	비고
		액종	전기량 밀도 (C/dm ²)	농도 (%)	온도 (°C)	시간 (초)	급열 노점 (°C)	복사 가열 조건 (°C×sec)							
61	0.30	수산화 나트륨	5	4	95	5	-55	1000×10	0.0037	1.2	2.74	15	10	발명예	
62	0.30	수산화 나트륨	5	4	95	5	-55	1000×10	0.0037	1.2	2.73	15	10	발명예	
63	0.25	수산화 나트륨	5	5	70	5	-68	1000×10	0.01	3.7	3.47	10	12	비교예	
64	-	-	-	-	-	-	-	1000×10	-	-	-	-	-	비교예	
65	0.30	수산화 나트륨	5	3	85	3	-35	1050×10	0.0097	4.0	3.58	15	10	비교예	
66	0.25	수산화 나트륨	2	5	70	5	-55	1000×10	0.0089	3.3	3.42	20	6	비교예	
67	0.25	수산화 나트륨	13	5	70	5	-55	1000×10	0.0091	3.4	3.44	20	15	비교예	
68	0.25	수산화 나트륨	5	0.7	70	5	-55	1000×10	0.011	4.1	3.76	20	15	비교예	
69	0.25	수산화 나트륨	5	11.5	70	5	-55	1000×10	0.01	3.7	3.71	20	15	비교예	
70	0.25	수산화 나트륨	5	3	25	3	-35	1050×10	0.0076	3.8	3.72	20	10	비교예	
71	0.25	수산화 나트륨	5	3	125	3	-35	1050×10	0.0082	4.1	3.78	20	10	비교예	
72	0.25	수산화 나트륨	5	3	85	0.5	-35	1050×10	0.0095	4.8	3.95	20	10	비교예	
73	0.25	수산화 나트륨	5	3	85	17	-35	1050×10	0.0087	4.4	3.83	20	10	비교예	
74	0.27	수산화 칼륨	5	3	85	5	-70	1050×10	0.0034	1.8	2.59	20	13	발명예	
75	0.27	수산화 칼륨	3	1	40	3	-70	1050×10	0.0048	2.7	2.79	20	8	발명예	

[0169]

[0170]

[표 2-5]

강종 No.	평균 영양 층 최종 판두께 (mm)	마무리 어닐링 전의 전해 알칼리 처리 조건				마무리 어닐링 조건		표출의 질화량 N as AlN (mass%)	(N as AlN) /Nc	철손 w17/50 (w/kg)	표층 산화막 두께 (nm)	산화막 시 농도 (at%)	비고
		액종	전기량 (C/dm ²)	농도 (%)	온도 (°C)	시간 (초)	급열 노점 (°C)						
76	0.25	수산화 나트륨	6	5	70	5	-68	1030×10	3.2	2.78	15	12	발명예
77	0.25	수산화 나트륨	6	5	70	5	-68	1030×10	1.4	2.58	15	11	발명예
78	0.25	수산화 나트륨	6	5	70	5	-68	1030×10	2.1	2.77	15	11	발명예
79	0.25	수산화 나트륨	6	5	70	5	-68	1030×10	1.8	2.87	15	12	발명예
80	0.25	수산화 나트륨	6	5	70	5	-68	1030×10	1.8	2.79	15	11	발명예
81	0.25	수산화 나트륨	6	5	70	5	-68	1030×10	1.4	2.88	15	12	발명예

[0171]

[0172] [표 2-6]

광검 No.	냉간 압입 최종 판두께 (mm)	마무리 어닐링 전의 전해 알칼리 처리 조건				마무리 어닐링 조건		표출의 결정 화합물	(N as AlN) /Nc	철손 W17/50 (W/kg)	표출의 산화막 두께 (nm)	산화막 시 농도 (at%)	비고
		액종	전기량 밀도 (C/dm ²)	농도 (%)	온도 (°C)	시간 (초)	결정 온도 (°C)						
82	0.25	수산화 나트륨	3	5	70	5	-55	1000×10	1.3	2.72	20	8	발광예
83	0.25	수산화 나트륨	3	5	70	5	-55	1000×10	1.3	2.70	22	8	발광예
84	0.25	수산화 나트륨	3	5	70	5	-55	1000×10	1.2	2.68	24	8	발광예
85	0.25	수산화 나트륨	3	5	70	5	-55	1000×10	1.3	2.72	20	8	발광예
86	0.25	수산화 나트륨	3	5	70	5	-55	1000×10	1.3	2.71	21	8	발광예
87	0.25	수산화 나트륨	3	5	70	5	-55	1000×10	1.3	2.72	20	8	발광예
88	0.25	수산화 나트륨	3	5	70	5	-55	1000×10	1.3	2.71	20	8	발광예
89	0.25	수산화 나트륨	3	5	70	5	-55	1000×10	1.3	2.72	20	8	발광예
90	0.25	수산화 나트륨	3	5	70	5	-55	1000×10	1.3	2.70	22	8	발광예
91	0.25	수산화 나트륨	3	5	70	5	-55	1000×10	1.3	2.74	20	8	발광예
92	0.25	수산화 나트륨	3	5	70	5	-55	1000×10	1.3	2.74	20	8	발광예
93	0.25	수산화 나트륨	3	5	70	5	-55	1000×10	1.3	2.73	20	8	발광예
94	0.25	수산화 나트륨	3	5	70	5	-55	1000×10	1.3	2.70	20	8	발광예
95	0.25	수산화 나트륨	3	5	70	5	-55	1000×10	1.3	2.72	20	8	발광예
96	0.25	수산화 나트륨	3	5	70	5	-55	1000×10	1.3	2.71	20	8	발광예
97	0.30	수산화 나트륨	6	3	90	4	-10	1000×10	1.7	2.58	25	14	발광예
98	0.30	수산화 나트륨	6	3	90	4	-10	1000×10	1.6	2.57	25	14	발광예
99	0.30	수산화 나트륨	6	3	90	4	-10	1000×10	1.6	2.57	25	14	발광예

[0173]

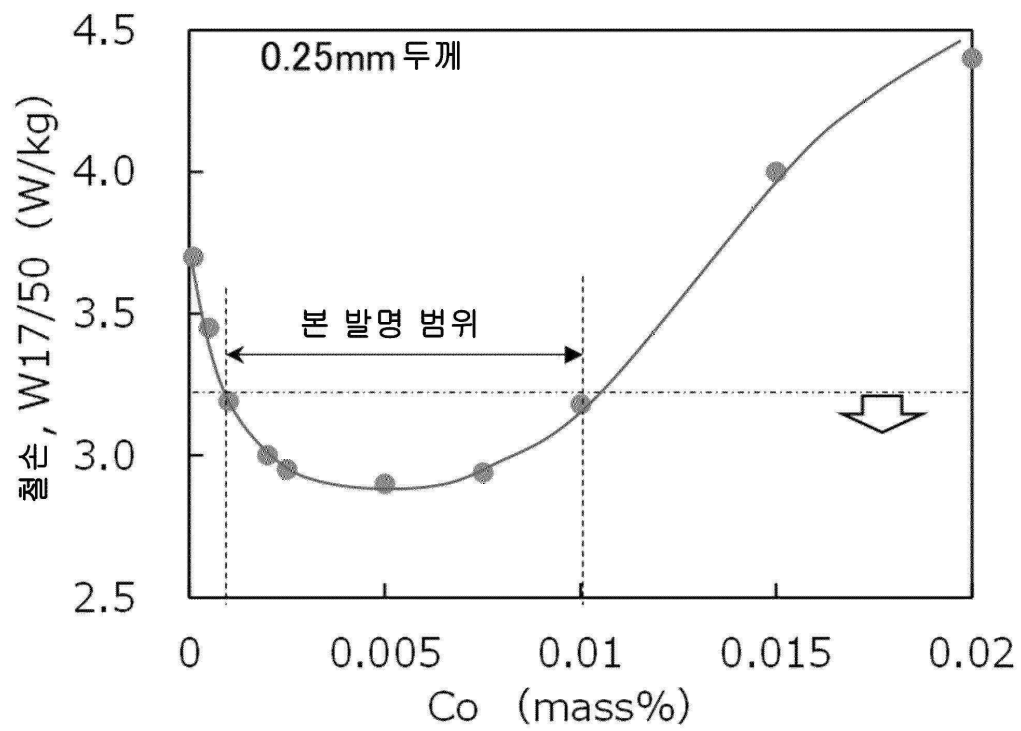
[0174] [표 2-7]

강종 No.	냉간 압연 최종 판두께 (mm)	마무리 어닐링 전의 전해 알칼리 처리 조건				마무리 어닐링 조건		표층의 표층화량 N as AlN (mass%)	(N as AlN) /Nc	철손 W17/50 (W/kg)	표층 산화막 두께 (nm)	산화막 Al 농도 (at%)	비고
		액종	전기량 밀도 (C/dm ²)	농도 (%)	온도 (°C)	시간 (초)	급열 노점 (°C)						
100	0.30	수산화 나트륨	6	3	90	4	-10	1000×10	1.6	2.56	25	14	발명예
101	0.30	수산화 나트륨	6	3	90	4	-10	1000×10	1.7	2.59	25	14	발명예
102	0.30	수산화 나트륨	6	3	90	4	-10	1000×10	1.7	2.59	25	14	발명예
103	0.30	수산화 나트륨	6	3	90	4	-10	1000×10	1.7	2.58	25	14	발명예
104	0.30	수산화 나트륨	6	3	90	4	-10	1000×10	1.7	2.58	25	14	발명예
105	0.30	수산화 나트륨	6	3	90	4	-10	1000×10	1.6	2.57	25	14	발명예
106	0.30	수산화 나트륨	6	3	90	4	-10	1000×10	1.6	2.55	25	14	발명예
107	0.30	수산화 나트륨	6	3	90	4	-10	1000×10	1.7	2.58	25	14	발명예
108	0.30	수산화 나트륨	6	3	90	4	-10	1000×10	1.6	2.56	25	14	발명예
109	0.30	수산화 나트륨	6	3	90	4	-10	1000×10	1.5	2.54	25	14	발명예
110	0.30	수산화 나트륨	6	3	90	4	-10	1000×10	1.5	2.53	25	14	발명예
111	0.30	수산화 나트륨	6	3	90	4	-10	1000×10	1.5	2.55	25	14	발명예
112	0.30	수산화 나트륨	6	3	90	4	-10	1000×10	1.5	2.53	25	14	발명예

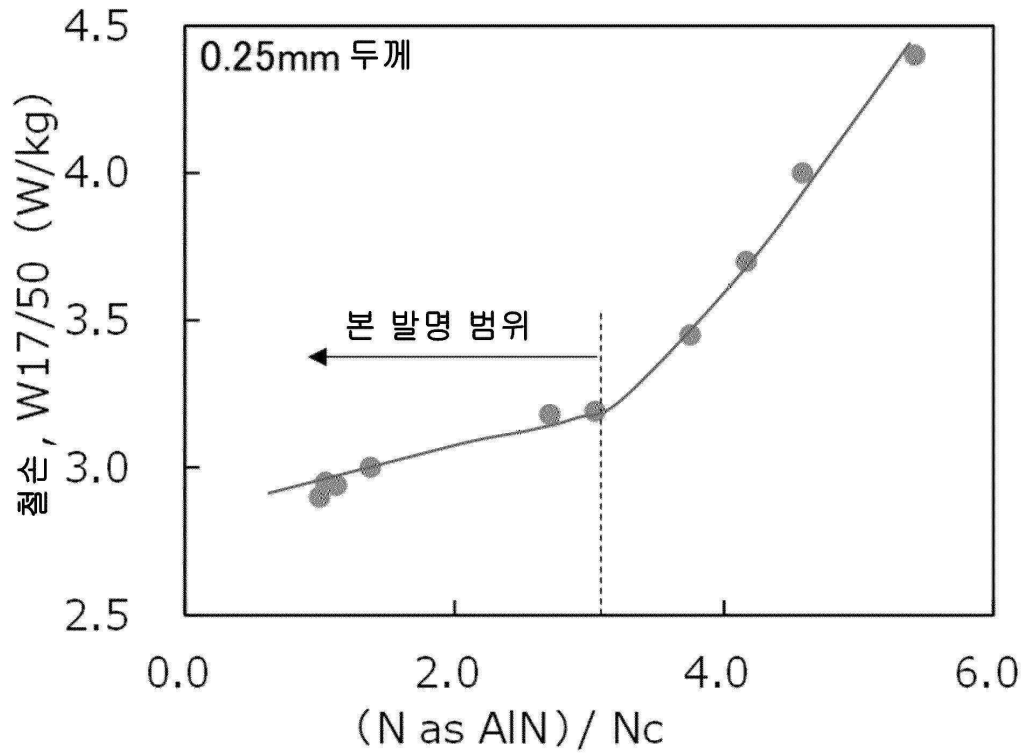
[0175]

도면

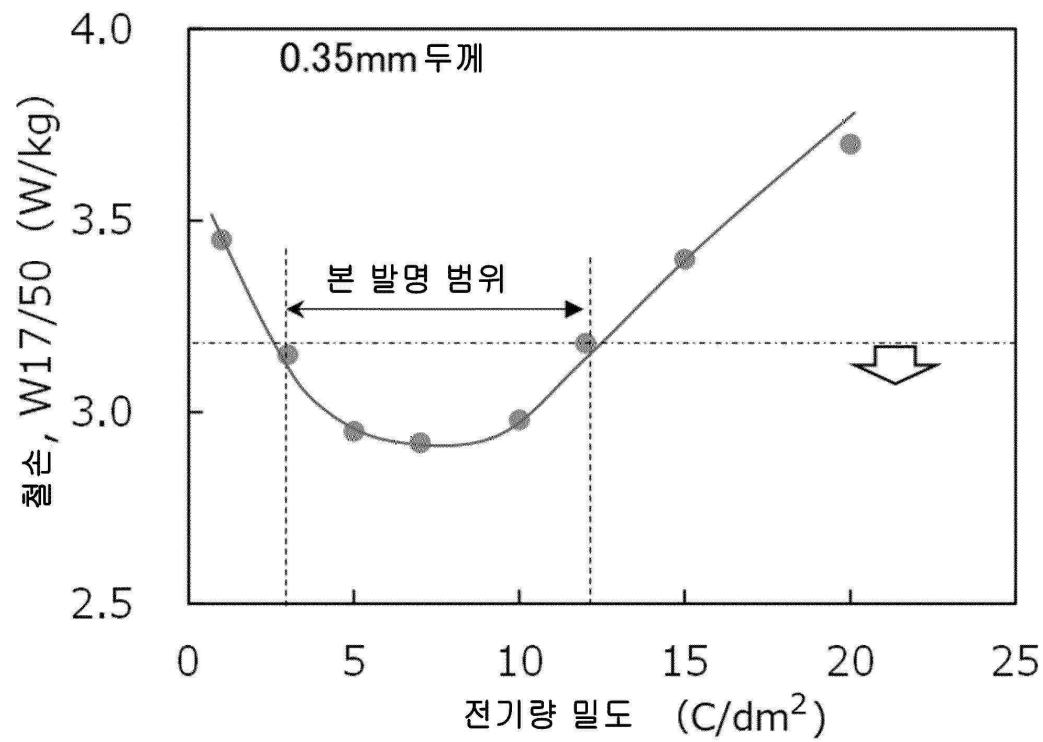
도면1



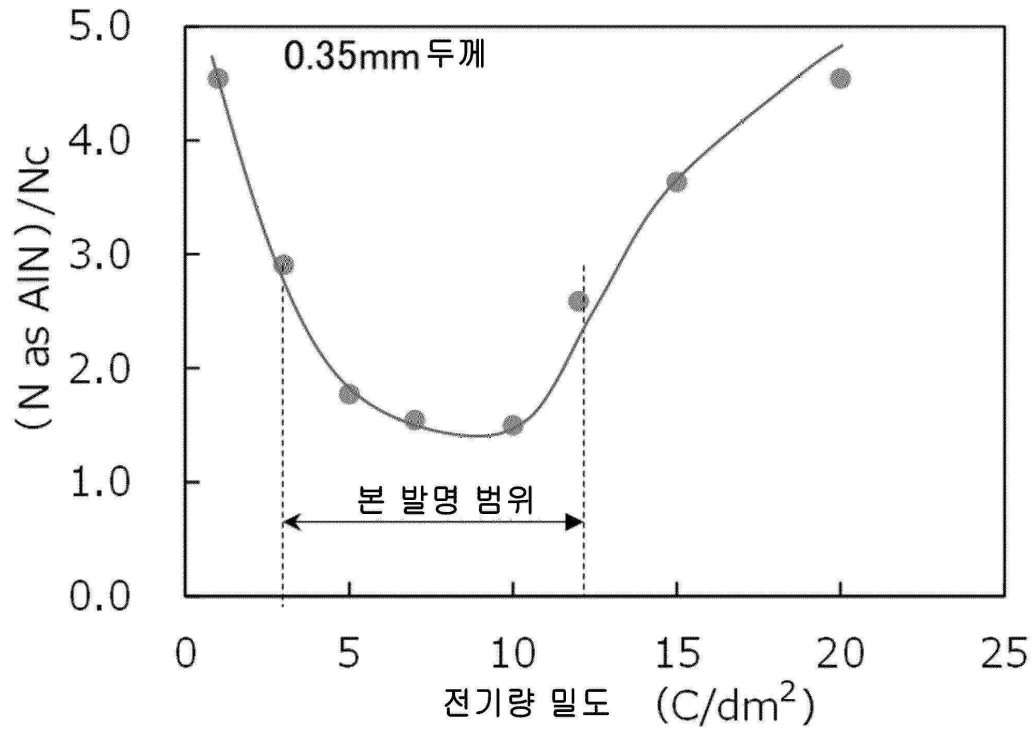
도면2



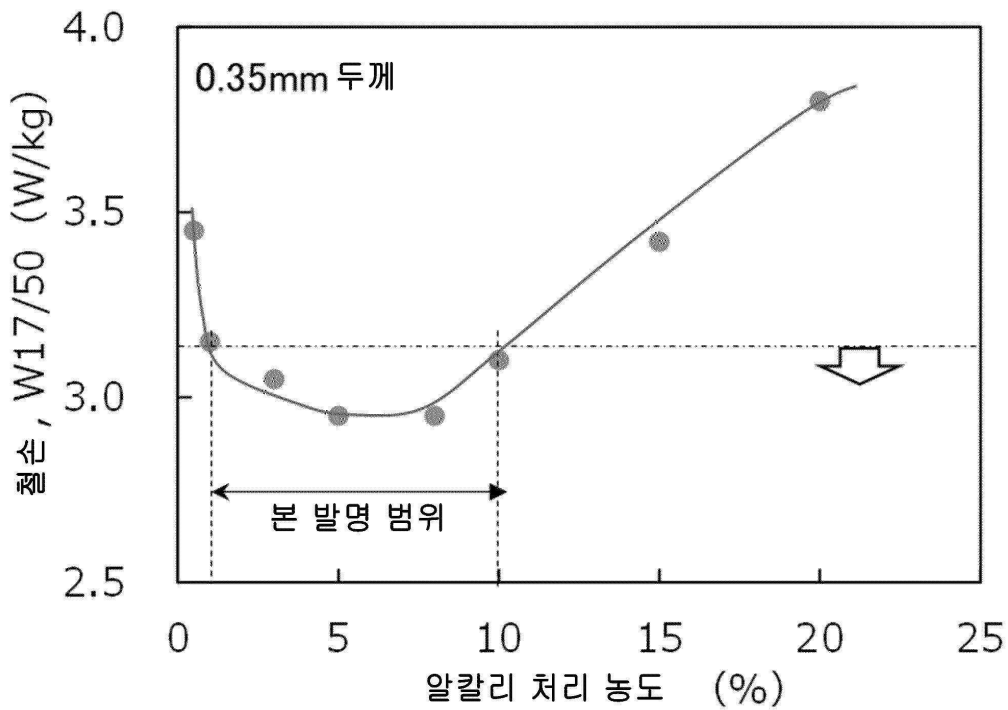
도면3a



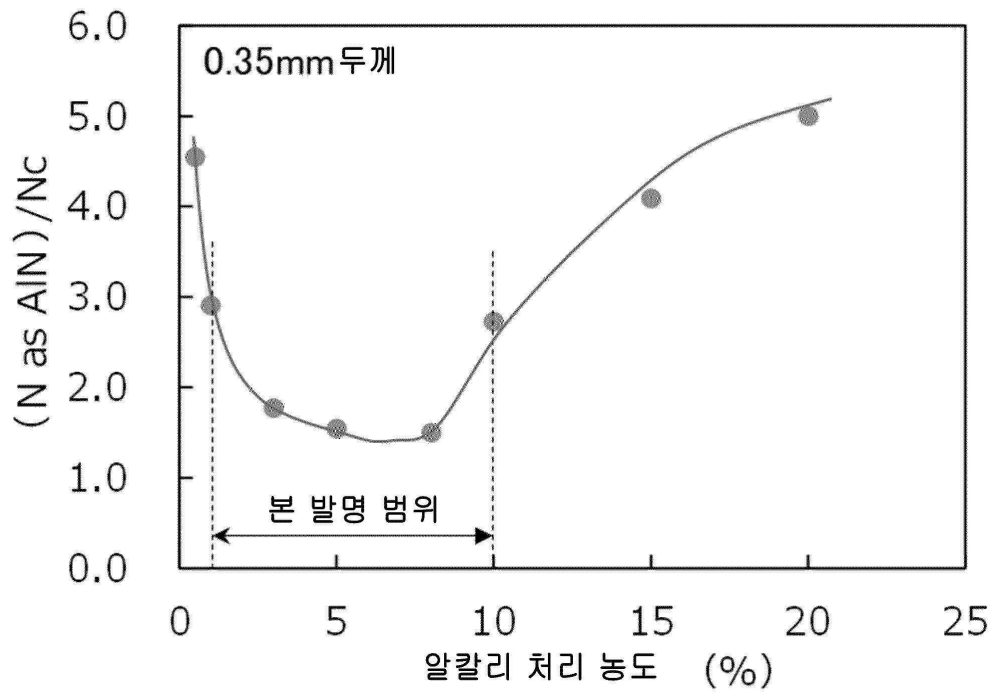
도면3b



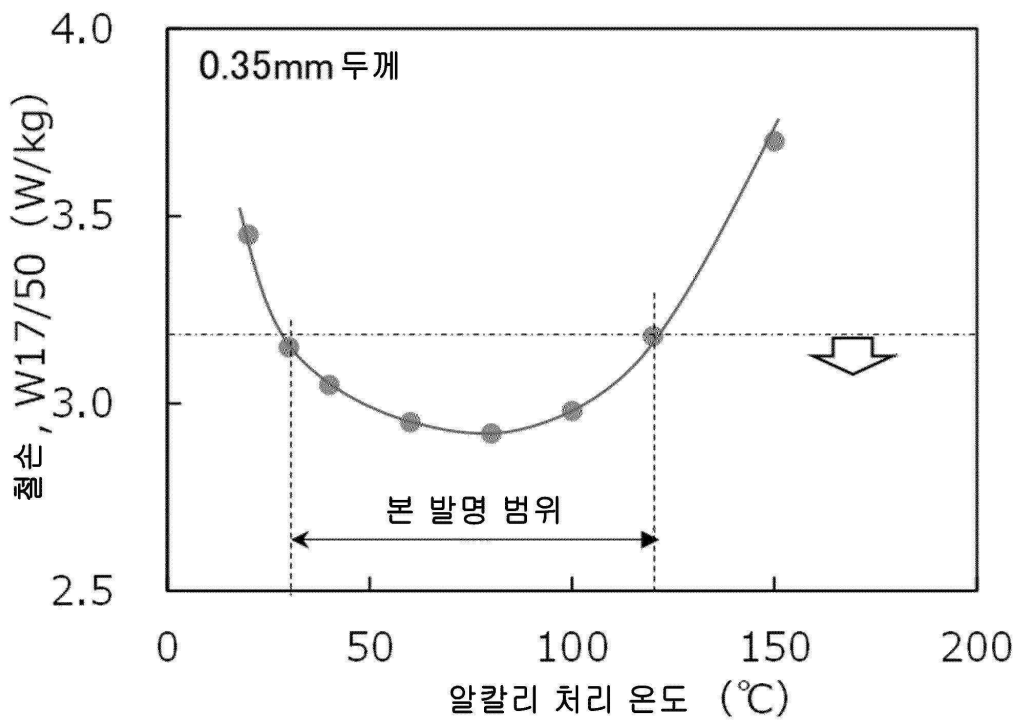
도면4a



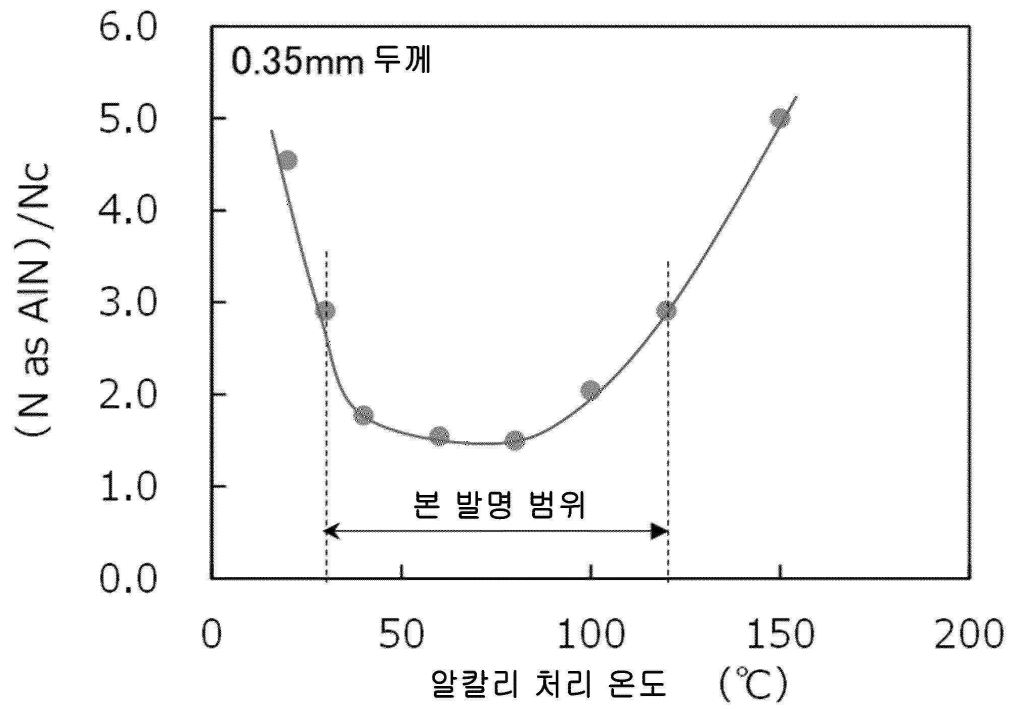
도면4b



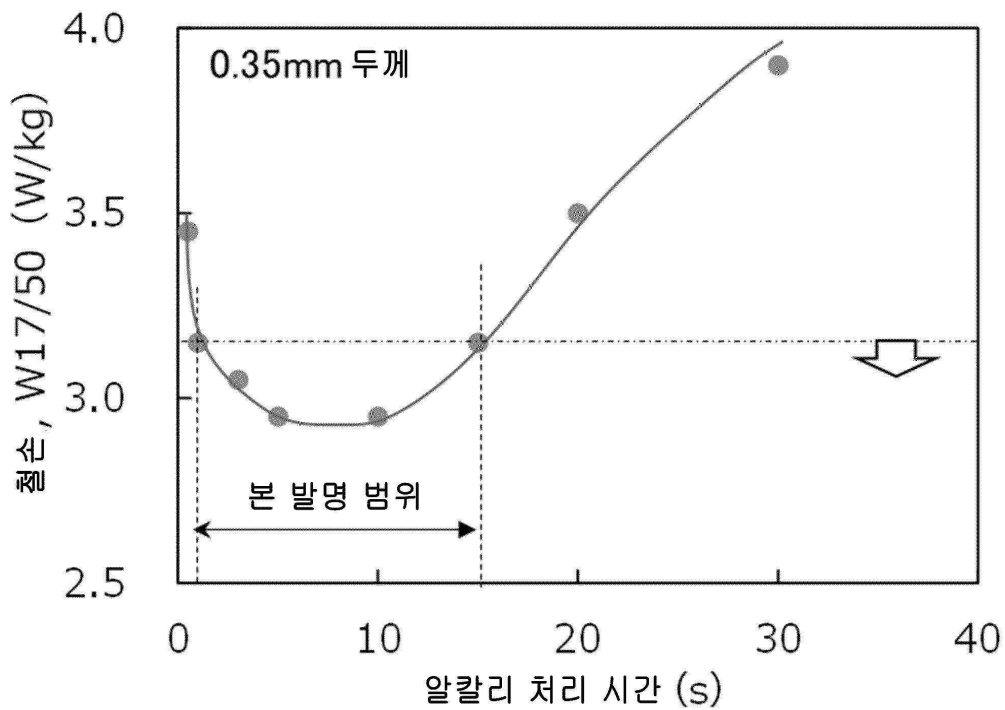
도면5a



도면5b



도면6a



도면6b

