(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년03월27일
(11) 등록번호 10-0817168
(24) 등록일자 2008년03월20일

(51) Int. Cl.
C21D 8/12 (2006.01) *C22C 38/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-0135111
(22) 출원일자 2006년12월27일
심사청구일자 2006년12월27일
(56) 선행기술조사문헌
JP2003253341 A
KR100347597 B1
KR100658408 B1
KR1020000042518 A

(73) 특허권자
주식회사 포스코
경북 포항시 남구 괴동동 1번지
(72) 발명자
주형돈
경북 포항시 남구 대잠동 970번지 대잠아델리아 103동 710호
김창수
경북 포항시 북구 학잠동 114-1번지 보성아파트103동 904호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
홍성철

전체 청구항 수 : 총 7 항 심사관 : 정규영

(54) 자성이 우수한 방향성 전기강판의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 자성이 우수한 방향성 전기강판의 제조방법에 관한 것으로서, 중량%로 Si:2.0~7.0%, 산가용성 Al:0.015~0.035%, Mn:0.20% 이하를 함유하고 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물로 이루어지는 방향성 전기강판의 슬라브를 재가열하고, 열간압연한 후, 열연판소둔을 생략하거나 또는 행한 다음, 냉간압연하고 이어서 탈탄과 침질을 동시에 행하는 소둔을 행한 후, 2차 재결정 소둔을 실시하는 방향성 전기강판의 제조 방법에 있어서, 상기 기타 불가피한 불순물에 포함되는 N과 S의 함량을 슬라브 재가열 단계에서 생성되는 AlN과 MnS가 완전용체화될 수 있는 양만큼 극미량으로 조절하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따른 자성이 우수한 방향성 전기강판의 제조방법은 재결정립을 균일하고 크게 만드는 것이 가능하고, 소강 N함량이 낮은 경우에는 냉간압연전의 초기 결정립크기가 조대해지는 효과가 있으므로 1차 재결정판에서 {110}<001> 방위를 갖는 결정립의 수가 증가하여 2차 재결정립의 크기를 감소시킴으로써 자속밀도가 높고 철손이 낮은 방향성 전기강판을 제조할 수가 있다.

(72) 발명자

박종태

경북 포항시 남구 지곡동 지곡그린빌라 340동304호

한규석

경북 포항시 남구 지곡동 효자그린2차아파트 210동501호

김재관

경북 포항시 남구 지곡동 낙원아파트 9-203

특허청구의 범위

청구항 1

중량%로 Si:2.0~7.0%, 산가용성Al:0.015~0.035%, Mn:0.20% 이하(0을 포함하지 않음)를 함유하고 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물로 이루어지는 방향성 전기강판의 슬라브를 재가열하고, 열간압연한 후, 열연판소둔을 생략하거나 또는 행한 다음, 냉간압연하고 이어서 탈탄과 침질을 동시에 행하는 소둔을 행한 후, 2차 재결정 소둔을 실시하는 방향성 전기강판의 제조 방법에 있어서,

상기 슬라브에는 슬라브 재가열 단계에서 AlN과 MnS가 생성되어 완전용체화될 수 있도록 N과 S를 0.003%이하(0을 포함하지 않음) 첨가하는 것을 특징으로 하는 방향성 전기강판의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 동시 탈탄 질화 소둔은 암모니아와 수소 및 질소의 혼합가스 분위기를 조성하고 800~950℃의 온도에서 행하는 것을 특징으로 하는 방향성 전기강판의 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 슬라브 재가열 온도는 1100~1200℃인 것을 특징으로 하는 방향성 전기강판의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 열간압연 권취후 코일에서 N을 포함한 석출물량의 Mole fraction이 0.015% 이하(0을 포함하지 않음), S를 포함한 석출물량의 Mole fraction이 0.007% 이하(0을 포함하지 않음)인 것을 특징으로 하는 방향성 전기강판의 제조방법.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 2차 재결정 소둔의 개시온도는 상기 동시 탈탄 질화 소둔 온도를 제어하여 1차 재결정립 크기를 조절함으로써 정하여지는 것을 특징으로 하는 방향성 전기강판의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 1차 재결정립 크기는 20~32㎛ 범위내로 제어하고, 2차 재결정 개시온도는 1050~1150℃에서 실시하는 것을 특징으로 하는 방향성 전기강판의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 동시 탈탄 질화 수둔 후의 1차 재결정립은 평균결정립크기/결정립크기의 표준편차가 1.2 이상인 것을 특징으로 하는 방향성 전기강판의 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<1> 본 발명은 각종 변압기 및 발전기와 같은 대형 회전기 등 전자기기의 철심재료로 사용되는 방향성 전기강판 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 중량%로 Si:2.0~7.0%, 산가용성Al:0.015~0.035%, Mn:0.20%이하를 함유하고 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물로 이루어지는 방향성 전기강판의 슬라브를 재가열하고 열간압연한 후, 열연판소둔을 생략하거나 또는 행한 다음, 냉간압연하고 이어서 탈탄과 침질을 동시에 행하는 소둔을 행한 후, 2차 재결정 소둔을 실시하는 것을 특징으로 하는 자성이 우수한 방향성 전기강판을 제조하는 방법에 관한 것이다.

<2> 방향성 전기강판은 강판면의 결정방위가 {110}면이고 압연방향의 결정방위는 <001>축에 평행한, 소위 고스집합조직(Goss texture)를 갖는 결정립들로 구성되어 압연방향으로 자기특성이 아주 뛰어난 연자성 재료이다. 이러한 {110}<001> 집합조직을 얻는 것은 여러 제조공정의 조합에 의해서 가능하며, 일반적으로 성분, 슬라브의 가열, 열간압연, 열연판소둔, 1차 재결정소둔, 최종소둔 등이 매우 엄밀하게 제어되는 것이 중요하다.

<3> 이러한 방향성 전기강판은 1차 재결정립의 성장을 억제시키고, 성장이 억제된 결정립중에서 {110}<001> 방위의 결정립을 선택적으로 성장시켜 얻어진 2차 재결정 조직에 의해 우수한 자기특성을 나타내도록 하는 것이므로, 1차 재결정립의 성장억제제(이하, "억제제"라 함)가 매우 중요하다. 그리고 최종소둔공정에서 성장이 억제된 결정립중에서 안정적으로 {110}<001> 방위의 집합조직을 갖는 결정립들이 우선적으로 성장(이하, "2차 재결정"이라 함)할 수 있도록 하는 것이 방향성 전기강판 제조기술의 핵심이다.

<4> 구체적으로 억제제로는 인위적으로 형성시켜 준 미세한 석출물이나 편석원소를 이용하고 있으며, 최종소둔공정에서 2차 재결정이 일어나기 직전까지 모든 1차 재결정립의 성장이 억제되기 위해서는 이러한 석출물들이 충분한 양과 적정한 크기로 균일하게 분포되어야 하며, 2차 재결정이 일어나기 직전의 고온까지는 열적으로 안정해서 쉽게 분해되지 않아야 한다. 최종소둔과정에서 2차 재결정이 일어나기 시작하는 것은 이러한 억제제들이 온도가 높아지면서 성장하거나 분해되면서 1차 재결정립의 성장을 억제하는 기능이 없어지게 되어 생기는 현상으로, 이때 비교적 단시간에 입자성장이 일어나게 된다.

<5> 위에서 언급한 조건이 충족되어 현재 상업적으로 널리 이용되고 있는 억제제로는 MnS, AlN, MnSe 등이 있다. 이들 중에서 MnS만을 억제제로 이용하여 전기강판을 제조하는 대표적인 공지기술로는 일본특허공보 소30-3651호에 제시된 것이 있으며, 그 제조방법은 중간소둔을 포함한 2회의 냉간압연으로 안정적인 2차 재결정조직을 얻는 것이다. 그러나 MnS만을 억제제로 이용하는 방법으로는 높은 자속밀도를 얻을 수 없으며, 2회의 냉간압연에 의하여 제조원가가 높아지는 문제점이 있다. 방향성 전기강판에서는 높은 자속밀도가 요구되는데, 이는 자속밀도가 높은 제품을 철심으로 사용하면 전기기기의 소형화가 가능하기 때문이며, 이러한 이유로 자속밀도를 높이려는 노력이 끊임없이 행해지고 있는 것이다. 한편, MnS와 AlN을 동시에 억제제로 이용하여 방향성 전기강판을 제조하는 방법이 있는데, 대표적인 공지기술로는 일본특허공보 소40-15644호에 제시된 것이 있다. 이 방법에서는 80%이상의 높은 압연율로 1회 냉간압연하여 자속밀도가 높은 제품을 얻고 있다. 구체적으로 이 방법은 고온슬라브 가열, 열간압연, 열연판소둔, 냉간압연, 탈탄소둔, 최종소둔의 일련의 공정으로 이루어진다. 이때 앞서 언급한 것처럼 최종소둔은 코일로 감긴 상태에서 2차 재결정을 일으켜 {110}<001> 방위의 집합조직을 발달시키는 공정을 말한다. 이러한 최종소둔 공정은 어떤 억제제를 사용하든지 소둔전에 MgO를 주성분으로 하는 소둔분리제를 강판의 표면에 도포하여 강판끼리 붙는 것을 방지함과 동시에 탈탄소둔시 강판표면에 형성된 산화물층과 소둔분리제가 반응하여 유리질피막을 형성하도록 하여 강판에 절연성을 부여하도록 하고 있다. 이와 같이 최종소둔에 의하여 {110}<001> 방위의 집합조직을 갖는 강판에 마지막으로 절연코팅를 실시하여 최종제품을 만든다. 또 다른 방법으로는 MnSe와 Sb를 억제제로 이용하여 방향성 전기강판을 제조하는 것이 있는데, 대표적인 공지기술은 일본특허공보 소51-13469호에 기재되어 있다. 그 제조방법은 고온슬라브가열, 열간압연, 열연판소둔, 1차 냉간압연, 중간소둔, 2차 냉간압연, 탈탄소둔, 최종소둔의 공정으로 이루어진다. 이 방법은 높은 자속밀도를 얻을 수 있는 장점이 있지만 2회의 냉간압연을 행하고, 고가인 Sb나 Se를 억제제로 사용하기 때문에 제조원가가 높아지고, 이들 원소가 유독성이 있어 작업성이 나쁘다는 문제점이 있다. 또한 상기 방법들은 위에서 언급한 단점보다 심각한 근본적인 문제점을 내포하고 있다. 즉, 방향성 전기강판의 슬라브에 함유된 MnS나 AlN등을 고온에서 장시간 재가열하여 고용시켜야 열간압연후 냉각과정에서 적정한 크기와 분포를 가지는 석출물로 만들어져 억제제로 이용될 수 있는데, 이를 위해서는 반드시 슬라브를 고온으로 가열하여야 한다. 구체적으로 MnS를 억제제로 이용하는 방법은 1300℃, MnS+AlN을 억제제로 이용하는 방법은 1350℃, MnSe+Sb를 억제제로 이용하는 경우는

1320℃ 이상으로 슬라브를 재가열해야만 높은 자속밀도를 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다. 실제 공업적으로 생산할 때는 슬라브의 크기 등을 고려해서 내부까지 균일한 온도분포를 얻기 위해 거의 1400℃의 온도까지 재가열하고 있는 실정이다. 이와 같이 슬라브를 고온에서 장시간 가열하면 사용열량이 많아 제조비용이 높아지는 문제, 슬라브의 표면부가 용융상태에 이르러 흘러내리므로 가열로의 보수비가 많이 들고 가열로의 수명이 단축되는 문제가 있다. 특히 슬라브의 주상정조직이 장시간의 고온가열에 의하여 조대하게 성장하게 되는 경우 후속되는 열간압연공정에서 판의 폭 방향으로 크랙을 발생시켜 실수율을 현저하게 저하시키는 문제점이 있다.

<6> 그러므로 슬라브의 재가열온도를 낮추어 방향성 전기강판을 제조할 수 있다면 제조원가와 실수율 측면에서 많은 유익한 효과를 가져올 수 있다. 따라서 고용온도가 높은 MnS를 억제제로 이용하지 않는 새로운 방법들이 연구되어 왔다. 이는 소강성분에 포함되어 있는 원소들에 억제제를 전적으로 의존하는 것이 아니라, 질화처리라고 알려져 있는 방법으로 제조공정중의 적당한 공정에서 질화물을 형성시켜 주는 기술들에 의하여 가능해졌다. 이러한 방식은 슬라브의 재가열온도를 낮게 하여 상기의 문제점들을 해결하고, 필요한 억제제는 강판의 최종두께에서 질화처리하는 방법으로 만들어주는 것으로, 통상 저온가열 방식에 의한 방향성 전기강판 제조기술로 불린다.

<7> 질화처리 방법에는 탈탄공정 이후에 질화능이 있는 가스분위기에서 강판을 질화하는 것, 질화능이 있는 화합물을 소둔분리제에 함유시켜 강판에 도포하는 것, 고온소둔 공정의 승온기간동안 질화능이 있는 가스를 분위기가스에 포함시켜 강판의 중심부로 넣어 주는 것 등 여러 가지 방법이 알려져 있다. 이 중에서 탈탄공정 이후에 질화능이 있는 가스분위기에서 강판을 질화하는 것이 가장 보편적으로 이용되고 있다. 현재 이용되고 있는 것은 Al계통의 질화물로 탈탄 후 암모니아 가스가 포함된 별도의 질화공정에서 강판의 내부로 질소를 공급하는 방법이 일본특허공보 평1-230721호 및 일본특허공보 평1-283324호에 제시되어 있다. 한편 탈탄소둔과 질화소둔을 동시에 경제적으로 행하는 방법이 대한민국 공개특허공보 97-43184에 제시되어 있으며, 대한민국 특허출원 97-28305호에는 앞의 특허와는 다른 성분계를 이용하여 탈탄과 질화를 동시에 행하는 방법이 제시되어 있다. 또한 질화처리를 행하는 시점에 관한 것으로는 우선적으로 탈탄소둔을 행하고 결정립의 크기가 어느 정도 이상으로 성장한 후 암모니아 가스에 의하여 질화를 행하는 방법이 일본특허공보 평3-2324호에 제안되어 있다.

<8> 상기에 언급된 모든 특허들에서는 슬라브 가열이 2차 재결정의 억제제로 작용하는 AlN이 부분적으로 용체화되는 온도범위에서 행해진다. 부분적으로 용체화되는 온도까지만 슬라브가 가열되는 경우에는 주조공정에서 석출된 것과 열간압연시 재석출된 것 사이의 크기 분포에 큰 차이가 생긴다. 이러한 차이는 결국 1차 재결정판의 결정립 크기분포의 차이를 유발하고 최종소둔이 완료된 제품의 자성에 나쁜 영향을 미치는 한 요인이 된다. 뿐만 아니라 AlN을 주된 억제제로 사용하는 경우에도 MnS가 1차 재결정립의 크기에 영향을 미치므로 MnS의 완전용체화 여부 또한 1차 재결정립 크기분포에 영향을 주므로 중요하다. 실제로 최근 일본공개특허공보 2003-201518호에는 억제제 형성원소를 함유하지 않는 성분계로 억제제없이 1차 결정립의 입계이동속도의 차이만을 이용하여 자성이 우수한 방향성 전기강판을 제조함으로써 슬라브 가열시 억제제의 부분용체화의 의미를 다시금 생각케 해주고 있다. 대한민국 특허출원 2001-0031104과 일본 특허공보 평 12-167963에서는 슬라브 재가열온도가 1200℃이상온도로 하고 탈탄 소둔후 마무리 소둔의 2차 재결정 개시까지의 사이에 질화 처리를 하여 1차 재결정립의 평균 입경이 7㎛~18㎛인 것을 특징으로 하는 전자 강판 제조 방법을 청구 범위로 제시하고 있다. 이 특허에서 재가열온도 1200℃ 이하에서는 완전용체화 조건에서 결정립 크기가 26.2㎛로 2차 재결정이 일어나지 않아 자성이 확보되지 않는다고 보고하였다. 결정립이 커질 경우 결정립 크기의 분포도 넓어져 불균일한 2차 재결정을 야기하여 자성에 약 영향을 줄 수 있으나 본발명에서는 동시 탈탄 질화 공정을 거치고 억제제 양이 작아 결정립이 균일 하므로 28.5㎛의 결정립 크기에서도 2차 재결정이 잘 일어나 자성이 우수한 전기강판을 제조할 수 있다. 대한민국 특허출원 2001-0031104과 일본 특허공보 평 12-167963에서와는 달리 본발명에서는 슬라브 재가열온도를 1200℃ 이하로 하면서도 완전용체화 되는 조건을 만들어 주고, 동시 탈탄 질화 처리를 하며, 평균 1차 재결정립 크기가 20~32㎛인 것을 특징으로 한다. 또한 일본 특허 공보 평2-294428에서 슬래브를 1200℃ 이하 온도로 가열하고 탈탄과 동시에 질화 하고 (Al,Si)N을 주조성으로 하는 인히비터를 형성하여 방향성 전기강판을 제조하는 방법에 대해 제시하고 있다. 그러나 이 특허에서 슬라브 재가열 온도에서 Al이 불완전 용체화되는 조건으로 제시하고 있다. 이는 N의 함량을 0.0030~0.010%로 함으로써 N함량증가에 따라 불완전 용체화 되는 Al을 함유하는 인히비터가 남게 된다. 본발명에서는 소강 N양을 0.0030%이하로 관리하여 슬라브 재가열시 불완전 고용되는 Al 및 Mn 함유하는 석출물을 완전 고용시켜 위에서 설명한 바와 같이 결정립 균일화 및 결정립 크기 증가로 자성향상을 꾀할 수 있다.

<9> 상기의 방법 중에서 암모니아 가스에 의한 질화는 암모니아가 약 500℃이상에서 수소와 질소로 분해되는 성질을 이용하는 것으로 분해에 의해 생성된 질소를 강판내부로 넣어 주는 것이다. 이는 강판내부로 들어간 질소가 이미 강 속에 존재하고 있던 Al, Si, Mn 등과 반응해서 질화물을 형성시키고, 이를 억제제로 이용하는 것이다. 이

때 형성된 질화물 중에서 억제제로 이용되는 것은 AlN과 (Al,Si,Mn)N의 Al계통 질화물이다. 상기 방법들은 어느 것이나 슬라브를 저온으로 가열하고 강판에 질화능이 있는 물질이나 가스를 이용하여 질화하여 강판내부에 새로운 석출물을 형성시켜 방향성 전기강판을 제조하는 방법을 제공하고 있다. 앞서 언급한 것처럼, 질화능이 있는 가스는 암모니아로 대표되며, 이를 탈탄소둔이 완료된 후 질화할 때의 작용과 문제점은 다음과 같다. 암모니아 가스의 분해에 의한 질화는 암모니아 가스의 분해온도인 500℃이상이면 가능하다. 그러나 500℃ 근방의 온도에서는 강판 내에서 질소의 확산속도가 매우 느리므로 질화시간이 장시간 필요하게 되고, 800℃이상이 되면 질화는 쉽게 되나, 1차 재결정립들이 성장하기 쉬워서 강판내의 결정립분포가 불균일해져 2차 재결정의 발달이 불안정해진다. 그러므로 적정한 질화온도범위는 500~800℃로 볼 수 있다. 그러나 질화온도가 낮아 질화처리 시간이 너무 길어지면 생산성에 문제가 있어 실제적인 질화온도는 700~800℃의 범위에서 행해진다. 이와 같은 사상에 근거하여 질화하는 방법이 대한민국 특허공보 95-4710호에 기재되어 있다. 이와 같은 온도범위에서는 암모니아의 분해반응과 질소의 확산이 활발하므로 강속의 질소량을 원하는 양만큼 넣어주려면 질화조건의 매우 엄밀한 제어가 필요하다. 즉, 질화량은 암모니아의 농도, 질화온도, 질화시간에 의해 결정되는데, 이들 조건의 조합에 의하여 적정한 질화량을 결정해 주어야 한다. 생산성을 고려하면, 단시간에 질화가 이루어져야 하므로 암모니아의 농도와 질화온도가 높아야 좋다. 이 경우에 질화는 짧은 시간에 이루어져 주로 강판의 표면부에서의 질소농도가 높아지게 된다. 따라서 강판의 부위별 편차가 매우 커지게 된다. 강판의 중심부에서는 거의 질화가 되지 않고, 표면부에서도 위치별로 불균일현상이 심하게 나타난다. 또한 질화량은 강판의 상태에 따라서도 큰 영향을 받게 된다. 대표적인 것으로 표면조도, 결정립크기, 화학조성을 들 수 있다. 표면조도가 크면 분위기 가스와의 접촉면적이 넓어져 질화량의 편차를 유발하는 요인이 된다. 결정립 크기가 작으면 단위면적당 결정립계가 많아지게 되고, 이 결정립계를 통한 질소의 확산이 결정립내의 확산보다 빠르게 일어나므로 질화량의 편차를 초래한다. 화학조성으로는 강판내의 원소 중에서 질화물을 용이하게 만드는 원소의 상대적인 양에 따라 질화량의 편차를 가져올 수 있다. 이와 같은 질화량의 편차는 궁극적으로 피막의 결함을 발생시키는데, 이는 대한민국 특허출원 97-65356호에 제시한 것처럼 최종소둔의 분위기 및 열처리온도의 조합에 의해서 해결이 가능해졌다.

<10> 최종소둔과정은 앞서 언급한 것처럼 {110}<001> 방위를 갖는 2차 재결정조직을 얻는 단계로 매우 중요한 공정이다. 특히 탈탄 후 질화를 행하는 대한민국 특허공보 95-4710에 제시된 방법에 의하면, 질화소둔 후 생성된 석출물을 최종소둔과정에서 변태시키는 과정을 포함하고 있다. 상세하게는 질화 후 생성된 석출물은 Si_3N_4나 (Si,Mn)N의 석출물로 이들은 열적으로 불안정하여 쉽게 분해된다. 따라서 이러한 석출물들은 앞서 언급한 억제제가 가져야 할 조건에 부합되지 못하여 이용할 수 없다. 따라서 이들을 AlN과 (Al,Si,Mn)N과 같은 열적으로 안정한 석출물로 바꿔 주어야 억제제의 기능을 할 수 있게 된다. 탈탄 후 질화소둔하는 방식에 의해 질화물을 형성시킨 경우는 후속공정인 최종소둔과정의 700~800℃의 온도에서 적어도 4시간 이상을 유지하여야 억제제로 이용 가능한 석출물로 변태하는 것으로 되어 있다. 이는 최종소둔공정이 길어지며, 매우 엄밀히 제어되어야 함을 의미하는 것으로 제조원가 측면에서도 매우 불리해진다. 이러한 문제점을 해소하기 위하여 탈탄과 질화를 동시에 실시하는 방법이 대한민국 특허출원 98-58313호에 기재되어 있으나, 이 방법에서는 탈탄과 질화를 동시에 실시하기 때문에 탈탄 후 질화를 행하는 공정에 비하여 1차 재결정판의 결정립 크기가 작아지는 문제점이 있다. 따라서 최종소둔과정에서 2차 재결정이 개시되는 온도가 낮아지게 되므로 {110}<001>이외의 방위를 갖는 결정립들도 2차 재결정이 일어날 확률이 높아지게 되어 최종소둔이 완료된 후 2차 재결정립의 {110}<001> 집적도가 나빠져 자기특성이 열화될 수 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<11> 본 발명은 위와 같은 문제점들을 해결하기 위한 것으로서, 암모니아 가스를 이용한 저온가열 방식의 방향성 전기강판의 제조에 있어서, 억제제로 작용하는 AlN이 슬라브 가열시 완전 용체화되더라도 1차 재결정판의 결정립을 크게 할 수 있도록 소강성분에 질소함량을 아주 낮게 제어하고, 2차 재결정에서 억제제로서의 역할은 미미하지만 1차 재결정립 크기에 영향을 주는 MnS도 완전용체화하여 1차 재결정립의 크기를 균일화 하고 크기를 크게 할 수 있도록 소강성분에 황 함량을 아주 낮게 제어하여 탈탄과 질화를 동시에 행함으로써 자성이 우수한 방향성 전기강판을 제조하는 기술을 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

<12> 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위한 것으로서, 중량%로 Si:2.0~7.0%, 산가용성Al:0.015~0.035%, Mn:0.20% 이하를 함유하고 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물로 이루어지는 방향성 전기강판의 슬라브를 재가열하고, 열간압연한 후, 열연판소둔을 생략하거나 또는 행한 다음, 냉간압연하고 이어서 탈탄과 침질을 동시에 행하는 소둔을 행한 후, 2차 재결정 소둔을 실시하는 방향성 전기강판의 제조 방법에 있어서, 상기 기타 불가피한 불순물에 포

함되는 N과 S의 함량을 슬라브 재가열 단계에서 생성되는 AlN과 MnS가 완전용체화될 수 있는 양만큼 극미량으로 조절하는 것을 특징으로 한다.

<13> 또한, 상기 동시 탈탄 질화 소둔은 암모니아와 수소 및 질소의 혼합가스 분위기를 조성하고 800~950℃의 온도에서 행하는 것을 특징으로 한다.

<14> 또한, 상기 슬라브 재가열 온도는 1100~1200℃인 것을 특징으로 한다.

<15> 또한, 상기 슬라브에 함유되는 N과 S는 각각 30ppm 이하인 것을 특징으로 한다.

<16> 또한, 상기 열간압연 권취후 코일에서 N을 포함한 석출물량의 Mole fraction이 0.015% 이하, S를 포함한 석출물량의 Mole fraction이 0.007% 이하인 것을 특징으로 한다.

<17> 또한, 상기 2차 재결정 소둔의 개시온도는 상기 동시 탈탄 질화 소둔 온도를 제어하여 1차 재결정립 크기를 조절함으로써 정하여지는 것을 특징으로 한다.

<18> 또한, 상기 1차 재결정립 크기는 20~32㎛ 범위내로 제어하고, 2차 재결정 개시온도는 1050~1150℃에서 실시하는 것을 특징으로 한다.

<19> 또한, 상기 1차 재결정판은 평균결정립크기/결정립크기의 표준편차가 1.2 이상인 것을 특징으로 한다.

<20> 이하, 본 발명의 작용에 대하여 상세히 설명한다.

<21> 질화는 탈탄 후에 별도의 질화공정, 또는 탈탄과 동시에 행해지며, 암모니아 가스의 분해에 의해 생긴 질소가 강판의 내부로 들어가 질화물을 형성하게 된다. 탈탄후 질화하는 방법은 700~800℃, 탈탄과 질화를 동시에 행하는 방법은 800~950℃에서 암모니아+수소+질소 분위기에서 행해진다. 그러나 이들 두 방법은 단순히 질화방법이나 소둔온도의 차이를 넘어 야금학적으로 서로 다른 기술사상에 근거한 것이다.

<22> 탈탄 후 별도의 질화과정을 거쳐 석출물을 형성시키는 방법은 소둔온도 800℃ 이하에서 행해지며, Si_3N_4, (Si,Mn)N과 같은 질화물이 표면부에 형성된다. 이와 같은 석출물은 낮은 온도에서 쉽게 형성되나 열적으로 매우 불안정하다. 따라서 이러한 석출물들은 고온으로 되면 쉽게 분해되어 방향성 전기강판의 억제제로 이용할 수 없게 된다. 또한 소둔온도가 낮아 질소의 확산이 그다지 활발하지 못하므로 강판의 표면부에 집중적으로 질화물이 형성된다. 따라서 후속공정인 최종소둔과정에서 이들을 다시 분해시켜 강판에 존재하고 있는 다른 원소와 결합하여 재석출되도록 해야 한다. 이때 생성된 석출물이 AlN이나 (Al,Si)N과 같은 안정한 질화물로 방향성 전기강판의 억제제로 이용될 수 있는 것이다.

<23> 동시 탈탄, 질화과정을 통해서 석출물을 형성시키는 방법은 800℃ 이상의 소둔온도가 필요하다. 이는 탈탄성을 고려하면 800℃이하의 온도에서는 소둔시간이 너무 길어져 공업적으로 이용가치가 없는 점도 있고, 질소의 확산을 고려하여 설정된 온도이다. 이 온도영역에서는 Si_3N_4, (Si,Mn)N과 같은 불안정한 석출물은 형성되지 못하고, AlN, (Al,Si,Mn)N과 같은 열적으로 매우 안정한 석출물이 형성된다. 따라서 후속 최종소둔공정에서 재석출시킬 필요가 없이 억제제로 이용할 수 있게 된다.

<24> 그러나 탈탄과 질화를 동시에 행하는 경우에는 침입형 원소인 탄소와 질소 때문에 1차 재결정립의 성장이 근본적으로 방해 받게 된다. 이러한 1차 재결정립 크기의 감소는 후속되는 최종소둔공정에서 2차 재결정개시온도에 영향을 미치게 된다. 즉, 1차 재결정립 크기가 작으면 2차 재결정 개시온도가 낮아져 {110}<001>방위를 갖는 결정립만이 2차 재결정되는 것이 아니라 다른 방위를 가진 결정립들도 2차 재결정되어 최종판의 자기특성이 열화된다. 그러므로 자기특성이 우수한 방향성 전기강판을 제조하기 위해서는 2차 재결정을 엄밀하게 제어하는 것이 중요하다고 할 수 있다. 이러한 2차 재결정거동은 1차 재결정립의 크기로 제어하는 것이 가장 용이한 방법인데, 억제제인 AlN, (Al,Si,Mn)N의 석출물이 급격히 불안정해지기 시작하는 온도영역 바로 아래의 온도에서 2차 재결정을 완료시키는 것이다. 따라서 동시 탈탄, 질화하는 제조공정에서는 1차 재결정립을 좀 더 성장시키는 방법이나 2차 재결정에 필요한 억제력을 증가시키는 방법을 주로 이용해왔다. 2차 재결정에 필요한 억제력을 증가시키기 위하여 B이나 Cu같은 원소의 첨가를 고려해 보았지만, B의 첨가는 매우 조대한 B와 C의 복합화합물을 형성하기 쉬워 균일하고 안정적인 억제력을 얻기가 어렵다. 반면 Cu의 첨가는 Cu 유화물을 형성하기는 하지만 불균일하게 석출되어 철손과 자속밀도의 편차를 증가시키므로 제품의 품질을 떨어뜨리는 문제가 발생한다. 본 발명자들은 탈탄과 질화를 동시에 행하는 공정에서 1차 재결정립 크기의 감소를 방지하기 위한 방안으로 소강 질소 및 황을 낮게 제어하는 방법이 매우 효과적이라는 사실을 발견하였다. 1차 재결정립의 크기는 주로 열간압연후 존재하는 AlN, MnS 석출물에 의해 결정되는데, 석출물을 형성하는 N함량과 S함량을 아주 낮게 제어하면 석출물의

양을 적게 만들 수 있다. 이 때, 1차 재결정립 크기는 20~32㎛ 범위내로 제어한다. 1차 재결정립의 크기가 20㎛ 이하일 경우는 grain 성장 구동력이 커져서 2차 재결정 개시온도가 낮아지고, 결정립의 방위가 Goss방위가 아닌 방위의 결정립 성장이 일어나므로 자기적 특성 및 철손 특성이 열화된다. 또한 1차 재결정립의 크기가 32㎛ 이상이면 grain 성장 구동력이 낮아져서 2차 재결정이 일어나지 않고, 따라서 자기적 특성이 열화된다.

<25> 한편 슬라브 가열시 부분 용체화온도로 가열하는 경우에는 AlN 석출물의 분포에 큰 차이가 있어 1차 재결정립의 크기분포에 큰 편차가 발생하므로 자성이 불안정해지는 한 요인이 된다. 그러나 N함량함량과 S함량이 아주 낮은 경우에 슬라브에서 완전용체화 온도로 가열하여도 석출물이 생성되는 양이 아주 적으므로 균일하고 큰 1차 재결정립을 얻는 것이 가능하다. 또한 소강 N함량과 S함량이 낮은 경우에는 냉간압연전의 초기 결정립크기가 조대해지는 효과가 있으므로 1차 재결정판에서 {110}<001> 방위를 갖는 결정립의 수가 증가하여 2차 재결정립의 크기를 감소시켜 최종제품의 자성을 향상시킨다는 사실을 발견하였다. 이 때, 1차 재결정판은 평균결정립크기/결정립크기의 표준편차의 값이 1.2 이하이면 Goss 방위가 아닌 결정립들이 조대화되어 자기적 특성을 열화시키므로, 자기적 특성의 열화를 방지하기 위하여 평균결정립크기/결정립크기의 표준편차의 값은 1.2 이상이 되도록 한다.

<26> 이하 본 발명의 성분 한정이유에 대하여 보다 자세하게 설명한다.

<27> Si은 전기강판의 기본 조성으로 소재의 비저항을 증가시켜 철심손실(core loss) 즉, 철손을 낮추는 역할을 한다. Si함량이 2.0%미만인 경우 비저항이 감소하여 철손특성이 열화되며, 4.0%이상으로 과잉 함유시에는 강의 취성이 커져 냉간압연이 극히 어려워지고 2차재결정형성이 불안정해진다. 그러므로 Si은 2.0~4.0%로 정한다.

<28> Al은 최종적으로 AlN, (Al,Si,Mn)N 형태의 질화물로 되어 억제제로 작용하는 성분으로서, 그 함량이 0.015% 이하인 경우에는 억제제로의 충분한 효과를 기대할 수 없고, 너무 높은 경우에는 완전 용체화에 필요한 온도가 높아져 열연 작업성에 나쁜 영향을 미친다. 그러므로 Al의 함량을 0.015~0.035%로 정한다.

<29> Mn은 Si과 동일하게 비저항을 증가시켜 철손을 감소시키는 효과도 있으며, Si과 함께 질화처리에 의해서 도입되는 질소와 반응하여 (Al,Si,Mn)N의 석출물을 형성함으로서 1차재결정립의 성장을 억제하여 2차재결정을 일으키는데 중요한 원소이다. 그러나 0.20% 이상 첨가시에는 열연도중 오스테나이트 상변태를 촉진하므로 1차 재결정립의 크기를 감소시켜 2차 재결정을 불안정하게 한다. 그러므로 Mn은 0.20% 이하로 한다.

<30> N은 0.003%이상 함유되면 완전 용체화되는 온도로 슬라브가 가열되면 1차 재결정립의 크기가 작아져 2차 재결정 개시온도를 낮추고 이는 {110}<001> 방위가 아닌 결정립들도 2차 재결정을 일으키므로 자성을 열화시킨다. 한편 N함량이 0.003%이하로 낮은 경우에는 슬라브를 완전용체화되는 온도로 가열하여도 석출물이 생성되는 양 자체가 아주 적으므로 균일하고 큰 1차 재결정립을 얻는 것이 가능하여 자기특성이 우수한 제품을 얻을 수 있다. 또한 소강 N함량이 0.003% 이하로 낮은 경우에는 냉간압연전의 초기 결정립크기가 조대해지는 효과가 있으므로 1차 재결정판에서 {110}<001> 방위를 갖는 결정립의 수가 증가하여 2차 재결정립의 크기를 감소시켜 최종제품의 자성을 향상시킨다. 그러므로 N은 0.003% 이하로 정한다.

<31> C는 0.04%이상 첨가되면 강의 오스테나이트변태를 촉진하여 열연시 열간압연조직을 미세화시켜서 균일한 미세조직을 형성하는 것을 도와준다. 그러나 그 함량이 너무 많으면 조대한 탄화물이 석출되고 탈탄시 탄소의 제거가 어려워진다. 그러므로 C는 0.04~0.07%로 정한다.

<32> S는 0.003%이상 함유되면 완전 용체화되는 온도로 슬라브가 가열되면 1차 재결정립의 크기가 작아져 2차 재결정 개시온도를 낮추고 이는 {110}<001> 방위가 아닌 결정립들도 2차 재결정을 일으키므로 자성을 열화시킨다. 한편 S함량이 0.0030%이하로 낮은 경우에는 슬라브를 완전용체화되는 온도로 가열하여도 석출물이 생성되는 양 자체가 아주 적으므로 균일하고 큰 1차 재결정립을 얻는 것이 가능하여 자기특성이 우수한 제품을 얻을 수 있다. 또한 소강 S함량이 0.0030% 이하로 낮은 경우에는 냉간압연전의 초기 결정립크기가 조대해지는 효과가 있으므로 1차 재결정판에서 {110}<001> 방위를 갖는 결정립의 수가 증가하여 2차 재결정립의 크기를 감소시켜 최종제품의 자성을 향상시킨다. 그러므로 S는 0.003% 이하로 정한다.

<33> 이하는 공정조건에 대하여 설명한다.

<34> 열간압연전의 슬라브 가열온도는 억제제로 사용하는 석출물들이 완전 용체화되는 온도로 정한다. 가열온도가 부분 용체화되는 경우에는 주조시 생성되는 석출물과 가열시 재고용되었다가 생성되는 석출물의 크기에는 큰 차이가 생겨 1차 재결정판의 결정립 크기를 불균일하게 만든다. 이로 인해 자성이 불균일하게 될 가능성이 있으므로 슬라브 가열온도는 석출물들이 완전 용체화되는 온도범위로 한다.

<35> 위와 같이 가열된 전기강판 슬라브는 통상의 방법으로 열간압연한다. 현재 일반적으로 사용하는 방법에서 열연

판의 최종두께는 통상 2.0~3.5㎜이다. 열간압연된 판은 열연판소둔을 한 후 냉간압연하여 최종두께 0.23~0.35㎜로 만든다. 열연판소둔도 여러가지 방법이 있으나 1000~1200℃까지 가열하여 800~950℃에서 균열한 후 냉각하는 방법을 취한다.

<36> 냉간압연된 판은 암모니아+수소+질소의 혼합가스 분위기에서 탈탄 및 질화소둔을 동시에 행한다. 수소와 질소의 혼합가스의 노점은 소둔온도와 혼합가스의 구성비에 따라 달라지며, 탈탄능력이 최대로 되도록 설정한다. 또한 동시 탈탄, 질화소둔의 소둔온도는 800~950℃에서 행하는 것이 바람직하다. 소둔온도가 800℃ 보다 낮으면 탈탄에 장시간이 소요되고, 1차 재결정립의 크기도 작아서 최종소둔시 안정적인 2차 재결정을 기대할 수 없게 된다. 소둔온도가 950℃ 보다 높으면 질화반응의 속도를 조절하는 것이 어렵고, 1차 재결정립이 과도하게 성장하거나 불균일해져 최종소둔시 안정적인 2차 재결정조직을 발달시키기 어렵게 된다. 동시 탈탄, 질화의 소둔시간은 소둔온도 및 투입된 암모니아 가스의 농도에 의하여 결정되며 소둔시간은 통상 30초 이상이 필요하게 된다.

<37> 통상적으로 방향성 전기강판의 제조시 강판에 MgO를 기본으로 하는 소둔분리제를 도포한 후 장시간 최종소둔하여 2차 재결정을 일으킴으로써 강판의 {110}면이 압연면에 평행하고, <001>방향이 압연방향에 평행한 {110}<001> 집합조직을 형성하여 자기특성이 우수한 방향성 전기강판을 제조한다. 최종소둔의 목적은 크게 보면 2차 재결정에 의한 {110}<001> 집합조직 형성, 탈탄시 형성된 산화층과 MgO의 반응에 의한 유리질 피막형성으로 절연성 부여, 자기특성을 해치는 불순물의 제거이다. 최종소둔의 방법으로는 2차 재결정이 일어나기 전의 승온구간에서는 질소와 수소의 혼합가스로 유지하여 입자성장 억제제인 질화물을 보호함으로써 2차 재결정이 잘 발달할 수 있도록 하고, 2차 재결정이 완료된 후에는 100% 수소분위기에서 장시간 유지하여 불순물을 제거한다. 탈탄 후 질화하는 방법에서는 최종소둔과정에서 석출물의 변태가 일어난다. 이 방법의 경우, 질화소둔 온도가 700~800℃로, 질화후 Si_3N_4와 (Si,Mn)N이 강판의 표층부에 생성되며, 이들이 후속공정인 최종소둔시 열적으로 안정한 AlN이나 (Al,Si)N과 같은 질화물로 재석출되어야 방향성 전기강판의 억제제로 이용될 수 있다. 반면에 동시 탈탄, 질화소둔시 생성되는 질화물은 AlN, (Al,Si,Mn)N으로 최종소둔시 석출물의 변태가 필요하지 않고 직접 억제제로 이용된다. 질화방식의 차이에 따라 생성되는 질화물의 종류가 다른 것은 소둔온도의 차이에 의한 것이다. 즉, 800℃ 이상의 온도에서는 Si_3N_4나 (Si,Mn)N이 안정적으로 존재할 수 없고, 질소의 확산도 매우 빠르게 일어나기 때문이다.

<38> 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

<39> [실시예 1]

<40> 중량%로 Si:3.18%, C:0.056%, Mn:0.062%, S:0.0061%, N:0.0020%, Sol. Al:0.026%를 함유하고 잔부를 이루는 Fe와 기타 불가피하게 함유되는 방향성 전기강판의 슬라브에서 AlN 완전 용체화 온도는 1164℃이고 MnS의 완전 용체화 온도는 1136℃이다. AlN과 MnS 모두 부분 용체화온도인 1130℃와 MnS는 완전용체화되고 AlN은 부분 용체화온도인 1150℃와 AlN과 MnS 모두 완전 용체화온도(1164℃) 이상인 1175℃, 1190℃에서 각각 210분 가열한 후 열간압연하여 2.3㎜ 두께의 열연판을 제조하였다. 이 열연판을 1100℃이상의 온도로 가열한 후 900℃에서 90초간 유지하고 물에 급냉하여 산세한 후 0.30㎜ 두께로 냉간압연하였다.

<41> 냉간압연된 판은 875℃로 유지된 노속에 노점온도가 65℃인 75%의 수소와 25%의 질소의 혼합분위기와 1%의 건조한 암모니아 가스를 동시에 투입하여 180초간 유지하여 동시 탈탄, 질화처리하였다. 이때 질화처리된 강판의 질소량은 170~200 ppm 사이의 범위로 관리되었다.

<42> 이 강판에 소둔분리제인 MgO를 도포하여 코일상으로 최종소둔하였다. 최종소둔은 1200℃까지는 25%질소+75%수소의 혼합분위기로 하였고, 1200℃ 도달후에는 100%수소분위기에서 10시간이상 유지후 노냉하였다. 각각의 조건에 대하여 측정한 자기특성은 표 1과 같다.

표 1

슬라브 가열온도 (℃)	자속밀도 (B10, Tesla)	철손 (W17/50, W/kg)	구분
1130	1.901	1.03	비교재1
1150	1.908	1.02	비교재2
1175	1.925	0.98	발명재1
1190	1.924	0.99	발명재2

<43>

<44> 표 1에 나타낸 바와 같이 슬라브 가열온도가 AlN과 MnS가 모두 혹은 AlN만 부분 용체화 온도범위인 비교재에 비하여 완전 용체화 온도이상인 발명재의 자속밀도가 높고 철손도 낮다는 사실을 알 수 있다.

<45> [실시예 2]

<46> 중량%로 Si:3.21%, C:0.056%, Mn:0.055%, S:0.006%, Sol. Al:0.024% 및 N를 표 2처럼 변화시키고 잔부를 이루는 Fe와 기타 불가피하게 함유되는 방향성 전기강판의 슬라브를 완전 용체화되는 온도(MnS의 완전용체화온도:1125, AlN용체화 온도: 표2참조) 이상에서 210분 가열한 후 열간압연하여 2.3mm 두께의 열연판을 제조하였다. 이 열연판을 1100℃이상의 온도로 가열한 후 900℃에서 90초간 유지하고 물에 급냉하여 산세한 후 0.30mm 두께로 냉간압연하였다. 냉간압연된 판은 875℃로 유지된 노속에 노점온도가 65℃인 75%의 수소와 25%의 질소의 혼합분위기와 1%의 건조한 암모니아 가스를 동시에 투입하여 180초간 유지하여 동시 탈탄, 질화처리하였다.

<47> 이 강판에 소둔분리제인 MgO를 도포하여 코일상으로 최종소둔하였다. 최종소둔은 1200℃까지는 25%질소+75%수소의 혼합분위기로 하였고, 1200℃ 도달후에는 100%수소분위기에서 10시간이상 유지후 노냉하였다. 각각의 조건에 대하여 자기특성을 측정한 결과는 표 2와 같다.

표 2

N 함량 (중량%)	AlN 용체화온도	슬라브가열 온도(℃)	자속밀도 (B10,Tesla)	철손 (W17/50,W/kg)	구분
0.0060	1260	1285	1.905	1.03	비교재2
0.0078	1288	1310	1.896	1.04	비교재3
0.0011	1106	1135	1.933	0.95	발명재3
0.0023	1169	1190	1.931	0.97	발명재4

<48>

<49> 표 2에 나타낸 바와 같이 석출물이 완전 용체화되는 온도범위로 가열된 경우 N함량이 0.0050% 이하인 발명재가 비교재에 비하여 자속밀도가 높고 철손도 낮다는 것을 알 수 있다.

<50> [실시예 3]

<51> 중량%로 Si:3.27%, C:0.045%, Mn:0.074%, N:0.0015%, Sol. Al:0.024% 및 S를 표 2처럼 변화시키고 잔부를 이루는 Fe와 기타 불가피하게 함유되는 방향성 전기강판의 슬라브에서 AlN은 완전용체화 온도(1132℃)이상이고 MnS도 완전 용체화 되는 온도이상에서 210분 가열한 후 열간압연하여 2.3mm 두께의 열연판을 제조하였다. 이 열연판을 1100℃이상의 온도로 가열한 후 900℃에서 90초간 유지하고 물에 급냉하여 산세한 후 0.30mm 두께로 냉간압연하였다. 냉간압연된 판은 875℃로 유지된 노속에 노점온도가 65℃인 75%의 수소와 25%의 질소의 혼합분위기와 1%의 건조한 암모니아 가스를 동시에 투입하여 180초간 유지하여 동시 탈탄, 질화처리하였다.

<52> 이 강판에 소둔분리제인 MgO를 도포하여 코일상으로 최종소둔하였다. 최종소둔은 1200℃까지는 25%질소+75%수소의 혼합분위기로 하였고, 1200℃ 도달후에는 100%수소분위기에서 10시간이상 유지후 노냉하였다. 각각의 조건에

대하여 자기특성을 측정한 결과는 표 3과 같다.

표 3

S 함량 (중량%)	MnS 용체화온도	슬라브가열 온도(℃)	자속밀도 (B10,Tesla)	철손 (W17/50,W/kg)	구분
0.0130	1217	1250	1.886	1.04	비교재1
0.0020	1064	1100	1.902	0.99	발명재1
0.0037	1110	1130	1.921	0.97	발명재2
0.0066	1157	1195	1.905	1.01	발명재3
0.0094	1188	1200	1.901	1.02	발명재4

<53>

<54> 표 3에 나타낸 바와 같이 석출물이 완전 용체화되는 온도범위로 가열된 경우 S함량이 0.0100% 이하인 발명재가 비교재에 비하여 자속밀도가 높고 철손도 낮다는 것을 알 수 있다.

<55> [실시예 4]

<56> 중량%로 Si:3.25%, C:0.057%, Mn:0.06%, S:0.0061%, N:0.0018%, Sol. Al:0.024% 그리고 잔부를 이루는 Fe와 기타 불가피하게 함유되는 방향성 전기강판의 슬라브를 완전 용체화 온도(1147℃)이상의 온도인 1160℃에서 210분 가열한 후 열간압연하여 2.3mm 두께의 열연판을 제조하였다. 이 열연판을 1100℃이상의 온도로 가열한 후 900℃에서 90초간 유지하고 물에 급냉하여 산세한 후 0.30mm 두께로 냉간압연하였다. 냉간압연된 판은 일정한 온도로 유지된 노속에 노점온도가 65℃인 75%의 수소와 25%의 질소의 혼합분위기와 1%의 건조한 암모니아 가스를 동시에 투입하여 일정시간을 유지하여 동시 탈탄, 침질처리하여 최종 질소량을 180~230 ppm으로 하였다. 이때 동시 탈탄, 질화온도는 780, 810, 865, 940, 980℃로 변화시켰으며, 질화량을 조절하기 위하여 시간을 120~240초로 변화시켰다.

<57> 이 강판에 소둔분리제인 MgO를 도포하여 코일상으로 최종소둔하였다. 최종소둔은 1200℃까지는 25%질소+75%수소의 혼합분위기로 하였고, 1200℃ 도달후에는 100%수소분위기에서 10시간이상 유지후 노냉하였다. 각각의 조건에 대하여 측정된 자기특성은 표 4와 같다.

표 4

동시탈탄, 질화소둔 조건	자속밀도 (B10, Tesla)	철손 (W17/50, W/kg)	구분
780℃x195초	1.898	1.05	비교재4
980℃x130초	1.883	1.06	비교재5
810℃x160초	1.934	0.95	발명재5
865℃x150초	1.939	0.95	발명재6
940℃x140초	1.935	0.97	발명재7

<58>

<59> 표 4에서 보는 것처럼, 동시 탈탄, 질화소둔시 소둔조건을 조절하여 적정한 질화량이 되도록 처리하여도 소둔온도가 800℃ 이하이거나 950℃ 이상인 비교재들은 우수한 자기특성을 얻을 수 없다.

<60> [실시예 5]

<61> 중량%로 Si:3.27%, C:0.045%, Mn:0.074%, Sol. Al:0.024% 및 N, S를 표 5처럼 변화시키고 잔부를 이루는 Fe와 기타 불가피하게 함유되는 방향성 전기강판의 슬라브가열을 1180℃에서 210분 가열한 후 열간압연하여 2.3mm 두께의 열연판을 제조하였다. 이 열연판을 1100℃이상의 온도로 가열한 후 900℃에서 90초간 유지하고 물에 급냉

하여 산세한 후 0.30㎜ 두께로 냉간압연하였다. 냉간압연된 판은 875℃로 유지된 노속에 노점온도가 65℃인 75%의 수소와 25%의 질소의 혼합분위기와 1%의 건조한 암모니아 가스를 동시에 투입하여 180초간 유지하여 동시 탈탄, 질화처리하였다.

<62> 이 강판에 소둔분리제인 MgO를 도포하여 코일상으로 최종소둔하였다. 최종소둔은 1200℃까지는 25%질소+75%수소의 혼합분위기로 하였고, 1200℃ 도달후에는 100%수소분위기에서 10시간이상 유지후 노냉하였다. 이와 같은 열처리 조건에서 추출 시험을 실행하여 2차 재결정 개시 온도를 조사하였다. 각각의 조건에 대하여 2차 재결정 개시 온도를 측정한 결과는 표 5와 같다.

표 5

N함량 (중량%)	S함량 (중량%)	AlN 용체화온도	MnS 용체화온도	Grain size (㎛)	2차 재결정 개시온도(℃)	자속밀도 (B10,Tesla)	철손 (W17/50, W/kg)	구분
0.0048	0.0018	1238	1056	26.07	1095	1.921	1.01	비교재1
0.0049	0.0038	1240	1113	25.00	1090	1.922	1.01	비교재2
0.0067	0.0063	1272	1154	22.18	1030	1.907	1.02	비교재3
0.0023	0.0016	1169	1047	28.44	1110	1.927	0.99	발명재1

<63>

<64> 표 5에 나타낸 바와 같이 석출물이 완전 용체화되는 온도범위로 가열된 경우 결정립 크기가 28.44㎛까지 커지지만 자기적 성질은 발명재가 비교재에 비하여 자속밀도가 높고 철손도 낮다는 것을 알 수 있다. 2차 재결정온도가 비교재 3에 비해서 매우 높고 이에 따라 GOSS방위의 집적도가 높아져 자성이 향상된다.

<65> [실시예 6]

<66> 중량%로 Si:3.23%, C:0.048%, Mn:0.071%, Sol. Al:0.024% 및 N, S를 표 6처럼 변화시키고 잔부를 이루는 Fe와 기타 불가피하게 함유되는 방향성 전기강판의 슬라브가열을 1180℃에서 210분 가열한 후 열간압연하여 2.3㎜ 두께의 열연판을 제조하였다. 이 열연판을 1100℃이상의 온도로 가열한 후 900℃에서 90초간 유지하고 물에 급냉하여 산세한 후 0.30㎜ 두께로 냉간압연하였다. 냉간압연된 판은 830~880℃로 유지된 노속에 노점온도가 65℃인 75%의 수소와 25%의 질소의 혼합분위기와 1%의 건조한 암모니아 가스를 동시에 투입하여 180초간 유지하여 동시 탈탄, 질화처리하였다.

<67> 이 강판에 소둔분리제인 MgO를 도포하여 코일상으로 최종소둔하였다. 최종소둔은 1200℃까지는 25%질소+75%수소의 혼합분위기로 하였고, 1200℃ 도달후에는 100%수소분위기에서 10시간이상 유지후 노냉하였다. 이와 같은 열처리 조건에서 추출 시험을 실행하여 2차 재결정 개시 온도를 조사하였다. 각각의 조건에 대하여 1차 재결정립의 평균크기, 크기분포의 표준편차 자기적 특성을 측정한 결과는 표 6와 같다.

표 6

S함량 (중량%)	N함량 (중량%)	탈탄소둔 온도(℃)	평균Grain size(㎛)	Grain size의 표준편차	Grain size의 평균/표준편차	자속밀도 (B10,Tesla)	철손 (W17/50,W/kg)	구분
0.0083	0.0077	860	21.49	18.35	1.17	1.892	1.038	비교재1
0.0063	0.0067	860	22.13	18.77	1.18	1.909	1.020	비교재2
0.0040	0.0044	860	23.01	18.58	1.24	1.912	1.010	비교재3
0.0040	0.0044	830	17.44	13.22	1.32	1.856	1.329	비교재4
0.0038	0.0049	840	16.41	12.72	1.29	1.900	1.171	비교재5
0.0039	0.0046	850	20.82	15.07	1.38	1.908	1.043	비교재6
0.0041	0.0036	860	22.18	17.72	1.25	1.916	1.011	비교재7
0.0040	0.0048	870	23.49	20.32	1.16	1.905	1.065	비교재8
0.0040	0.0043	880	28.05	23.49	1.19	1.841	1.264	비교재9
0.0018	0.0048	860	26.48	20.18	1.31	1.924	1.014	비교재10
0.0015	0.0021	845	26.38	18.61	1.42	1.939	0.980	발명재

<68>

<69> 결정립 크기의 균일도를 나타내기 위해 결정립 크기 분포의 표준편차를 나타내었다. 표준 편차가 적을수록 크기

가 균일하다는 것을 나타낸다. 표 6에 나타낸 바와 같이 공정조건에 따른 결정립의 평균 크기 및 분포의 표준편차에서 발명재가 비교재 대비 결정립 크기가 크고 표준편차도 적은 편이다. 비교재4~9에 따르면 비슷한 성분조건에서 탈탄소둔 온도로만 평균결정립 크기를 조절하였을 경우에 평균 결정립 크기가 커질수록 표준편차 또한 비례하여 커져서 불균일성이 증가함을 나타내고 있다. 전술한 바와 같이 결정립 크기가 크면 자성에 유리한 효과를 나타내나 크기가 너무 커질 경우 결정립 크기의 불균일성이 나타나 안 좋은 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 그러나 N, S 함량을 감소시켜 결정립 크기가 증가할 경우 표준 편차의 증가는 크지 않다. 이러한 관계를 표현하기 위한 파라메타로써 "평균결정립 크기/결정립 크기의 표준편차"를 사용하면 이 값은 결정립크기는 크고 표준편차가 적을 때 커지므로 편리하다. 표6에서 결정립 크기가 20㎛이상이고 평균결정립크기/결정립 크기의 표준편차가 1.2이상인 경우 자기적 특성이 우수하다.

발명의 효과

<70> 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 자성이 우수한 방향성 전기강판의 제조방법은 N함량을 아주 낮게 제어하고 슬라브를 완전용체화 온도 이상으로 가열하여 재결정립을 균일하고 크게 만드는 것이 가능하다. 또한 소강 N함량이 낮은 경우에는 냉간압연전의 초기 결정립크기가 조대해지는 효과가 있으므로 1차 재결정판에서 {110}<001> 방위를 갖는 결정립의 수가 증가하여 2차 재결정립의 크기를 감소시킴으로써 자속밀도가 높고 철손이 낮은 방향성 전기강판을 제조할 수가 있다.