(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0044372
(43) 공개일자 2025년03월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 24/00 (2018.01) *C01B 35/12* (2006.01)
C01F 5/02 (2006.01) *C21D 8/12* (2006.01)
H01F 1/147 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 24/00 (2018.01)
C01B 35/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7006438
(22) 출원일자(국제) 2023년08월31일
심사청구일자 2025년02월26일
(85) 번역문제출일자 2025년02월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/031815
(87) 국제공개번호 WO 2024/048721
국제공개일자 2024년03월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-137922 2022년08월31일 일본(JP)

(71) 출원인
닛폰세이테츠 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 마루노우찌 2쪼메 6방 1고
(72) 발명자
야마가타 류타로
일본 1008071 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2초메 6방 1고 닛폰세이테츠 가부시키가이샤 내
다케다 가즈토시
일본 1008071 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2초메 6방 1고 닛폰세이테츠 가부시키가이샤 내
다카하시 다카후미
일본 1008071 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2초메 6방 1고 닛폰세이테츠 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
양영준, 최인호, 성재동

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **혼합 분말, MgO 입자, 방향성 전자 강판의 제조 방법, MgO 입자의 제조 방법, 및 혼합 분말의 제조 방법**

(57) 요 약

이 혼합 분말은, MgO를 주제로 하는 어닐링 분리제용의 혼합 분말이며, 상기 혼합 분말의 평균 입경이 0.10㎛ 이상 8.50㎛ 이하이며, 상기 혼합 분말은 B를 함유하고, 상기 혼합 분말의 전체에 포함되는 B 함유량이 0.005질량% 이상 0.040질량% 미만이며, 상기 B 중 3배위 붕소의 비율이 5질량% 이상 70질량% 미만이며, 상기 MgO를 포함하는 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 6.0 이상이다.

(52) CPC특허분류
C01F 5/02 (2013.01)
C21D 8/1283 (2013.01)
H01F 1/14783 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

MgO를 주제로 하는 어닐링 분리제용의 혼합 분말이며,

상기 혼합 분말의 평균 입경이 0.10㎛ 이상 8.50㎛ 이하이며,

상기 혼합 분말은 B를 함유하고, 상기 혼합 분말의 전체에 포함되는 B 함유량이 0.005질량% 이상 0.040질량% 미만이며,

상기 B 중 3배위 붕소의 비율이 5질량% 이상 70질량% 미만이며,

상기 MgO를 포함하는 입자의 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 6.0 이상인,

혼합 분말.

청구항 2

제1항에 있어서,

Ca를 함유하고, 하기 (1)식을 만족시키는, 혼합 분말.

$0.05 \leq [Ca]/[BO_3] < 2.00$ … (1)식

상기 (1)식 중, [Ca]는 상기 혼합 분말 중의 Ca 함유량(질량%), $[BO_3]$는 상기 혼합 분말 중의 상기 3배위 붕소의 함유량(질량%)이다.

청구항 3

평균 입경이 0.10㎛ 이상 8.50㎛ 이하이며,

B 함유량이 0.005질량% 이상 0.040질량% 미만이며,

상기 B 중 3배위 붕소의 비율이 5질량% 이상 70질량% 미만이며,

1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 6.0 이상인, MgO 입자.

청구항 4

제3항에 있어서,

Ca를 함유하고, 하기 (2)식을 만족시키는, MgO 입자.

$0.05 \leq [Ca]/[BO_3] < 2.00$ … (2)식

상기 (2)식 중, [Ca]는 상기 MgO 입자 중의 Ca 함유량(질량%), $[BO_3]$는 상기 MgO 입자 중의 상기 3배위 붕소의 함유량(질량%)이다.

청구항 5

제1항 혹은 제2항에 기재된 혼합 분말 또는 제3항 혹은 제4항에 기재된 MgO 입자를 함유하는 어닐링 분리제를 사용하는, 방향성 전자 강판의 제조 방법.

청구항 6

수산화마그네슘, 염기성 탄산마그네슘, 및 탄산마그네슘으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 7.0 이상인 Mg 함유 원료 입자와, B를 함유하는 B 함유 원료 입자를 함유하고, 평균 입경이 0.10㎛ 이상 8.50㎛ 이하인 원료 분말을, 700℃ 이상 1100℃ 이하의 온도에서 소성하는, MgO 입자의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 원료 분말은, 0질량% 초과 0.02질량% 이하의 Ca를 함유하는, MgO 입자의 제조 방법.

청구항 8

B를 함유하는, 수산화마그네슘, 염기성 탄산마그네슘, 및 탄산마그네슘으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 평균 입경이 0.10㎛ 이상 8.50㎛ 이하이며, 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 7.0 이상인 원료 입자를, 700℃ 이상 1100℃ 이하의 온도에서 소성하는, MgO 입자의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 원료 입자는, 0질량% 초과 0.02질량% 이하의 Ca를 함유하는, MgO 입자의 제조 방법.

청구항 10

수산화마그네슘, 염기성 탄산마그네슘, 및 탄산마그네슘으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 7.0 이상인 Mg 함유 원료 입자와, B를 함유하는 B 함유 원료 입자를 함유하고, 평균 입경이 0.10㎛ 이상 8.50㎛ 이하인 원료 분말을, 700℃ 이상 1100℃ 이하의 온도에서 소성하는, 혼합 분말의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 혼합 분말, MgO 입자, 방향성 전자 강판의 제조 방법, MgO 입자의 제조 방법, 및 혼합 분말의 제조 방법에 관한 것이다. 본원은, 2022년 08월 31일에, 일본에 출원된 특허 출원 제2022-137922호에 기초하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배 경 기 술

[0002] 방향성 전자 강판은, 연자성 재료이며, 주로, 변압기의 철심 재료로서 사용된다. 그 때문에, 방향성 전자 강판에는, 고자화 특성 및 저철손이라고 하는 자기 특성이 요구된다. 철손이란, 철심을 교류 자장에서 여자한 경우에, 열에너지로서 소비되는 전력 손실이며, 에너지 절약의 관점에서, 철손은 가능한 한 낮을 것이 요구된다.

[0003] 방향성 전자 강판의 제조에서는, 일반적으로, 소정의 성분 조성으로 조정한 강 슬래브에, 열간 압연, 열연판 어닐링, 냉간 압연, 탈탄 어닐링, 및 마무리 어닐링의 각 공정을 포함하는 제조 방법이 적용된다. 이들 공정 중, 마무리 어닐링 공정에서는, 코일상으로 권취된 강판을, 고온에서 장시간 어닐링함으로써, 결정 방위를 자기 특성에 양호한 Goss 방위로 집적시킨다(방위 집적도를 높인다). 그때, 코일의 시징을 방지하기 위해, 어닐링 분리제가 도포된다.

[0004] 코일에 도포되는 어닐링 분리제로서는, 산화마그네슘(MgO)을 주성분으로 하는 어닐링 분리제가 사용되는 경우가 많다. 그 이유는, MgO를 주성분으로 하는 어닐링 분리제를 사용하면, 마무리 어닐링 시에, 강판의 표면의 이산화규소(SiO_2)와 MgO가 반응하여, 강판 표면에 장력을 작용시키고, 또한 강판에 절연성을 부여하는 역할을 하는 포르스테라이트(Mg_2SiO_4)계 피막(1차 피막)을 형성할 수 있기 때문이다. 즉, MgO를 주성분으로 하는 어닐링 분리제를 사용함으로써, 마무리 어닐링 시의 시징 방지뿐만 아니라, 방향성 전자 강판의 자기 특성의 향상을 도모할 수 있기 때문이다.

[0005] 상술한 대로, 방향성 전자 강판의 제조에 있어서, 어닐링 분리제에 의해, 방향성 전자 강판의 특성은 변화될 수 있다. 그 때문에, 근년, 어닐링 분리제에 포함되는 산화마그네슘에 함유되는 미량 성분에 관한 연구가 행해지고 있다. 또한, 미량 성분의 함유량뿐만 아니라, 어닐링 분리제용 산화마그네슘 중의, 미량 성분 원소를 포함하는 화합물의 구조에 대해서도 검토가 행해지고 있다.

[0006] 예를 들어, 특허문헌 1에는, 붕소를 0.04질량% 이상 0.30질량% 이하 함유하고, 산화마그네슘을 주성분으로 하

는 어닐링 분리제용 분말이며, 상기 붕소 중의 3배위 붕소의 비율이 70% 이상 95% 이하인 것을 특징으로 하는, 어닐링 분리제용 분말이 개시되어 있다.

[0007] 특허문헌 2에는, 수산화마그네슘 및 탄산마그네슘 중 어느 한쪽 또는 양쪽과, 붕소를 포함하는 원료를 소성하고, 그 후, 소성물의 습도 조절에 의해 3배위 붕소 비율을 조정하는 것을 특징으로 하는, 어닐링 분리제용 분말의 제조 방법이며, 해당 어닐링 분리제용 분말에 함유되는 붕소 중의 3배위 붕소의 비율이, 70% 이상 95% 이하인, 어닐링 분리제용 분말의 제조 방법이 개시되어 있다.

[0008] 특허문헌 1 및 2는, 모두, 1) 불순물의 순화에는 고온(1100℃ 이상)에서의 피막 반응 거동이 영향을 미치고 있고, 2) 고온에서의 피막 반응 거동에는 3배위의 존재 형태의 붕소가 영향을 미치고 있고, 3) 4배위의 존재 형태의 붕소는, 불순물의 순화에 기여하지 않을 뿐만 아니라, 고온 어닐링 시에 강판에 침입하여 Fe_2B를 형성하여, 반복 굽힘 열화의 원인을 만든다고 하는 지견에 기초하여, 3배위 붕소의 비율이 규정되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2017-128772호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2020-15982호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 특허문헌 1, 2에는, 어닐링 분리제용 분말에 있어서의, 붕소량이나 3배위 붕소 비율을 제어함으로써, 고온 하에서의 반응성의 부족에 기인하는 피막 외관 불량이나 강 중으로부터의 불순물의 순화 불량의 문제를 해결할 수 있다고 되어 있다. 그러나, 본 발명자들이 검토한 결과, MgO 중의 붕소의 함유량을 높인 경우, 자기 특성 및 피막 특성(외관, 밀착성)은 개선되는 경우가 있지만, 과잉으로 붕소의 함유량을 높이면 강판 중에 붕소가 너무 침입하여, 오히려 2차 재결정을 저해하는 비자성층의 피막이 발달하기 때문에, 자기 특성 열화를 일으키는 경우가 있는 것을 알 수 있었다. 그 때문에, 특허문헌 1, 2의 기술에서는, 자기 특성, 및 피막 특성의 향상에 대해서는 충분하다고는 할 수 없었다.

[0011] 본 발명은, 상기 문제를 감안하여 이루어진 것이며, 본 발명은, 붕소의 적용에 의한 2차 재결정에 대한 악영향을 억제하여, 자기 특성과 피막 특성이 양호한 방향성 전자 강판을 제조하기 위한, 혼합 분말, MgO 입자, 방향성 전자 강판의 제조 방법, MgO 입자의 제조 방법, 및 혼합 분말의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자들은, B 함유량을 억제해도, 붕소에 의한 자기 특성 및 피막 특성이 충분히 얻어지는 방법에 대하여 검토를 행하였다. 그 결과, 본 발명자들에 의해, 반응성이 높아, 저온에서 반응이 일어나는 작은 MgO 입자 중의 3배위 붕소의 비율을 억제함으로써, 대량의 B의 강판 중으로의 함유를 억제하여 2차 재결정에 대한 악영향을 억제하는 것이 가능한 것을 알 수 있었다.

[0013] 상기 지견에 기초하여 완성된 본 발명의 요지는, 이하와 같다.

[0014] [1] 본 발명의 일 양태에 관한 혼합 분말은, MgO를 주제로 하는 어닐링 분리제용의 혼합 분말이며, 상기 혼합 분말의 평균 입경이 0.10㎛ 이상 8.50㎛ 이하이며, 상기 혼합 분말은 B를 함유하고, 상기 혼합 분말의 전체에 포함되는 B 함유량이 0.005질량% 이상 0.040질량% 미만이며, 상기 B 중 3배위 붕소의 비율이 5질량% 이상 70질량% 미만이며, 상기 MgO를 포함하는 입자의 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 6.0 이상이다.

[0015] [2] 상기 [1]에 기재된 혼합 분말은, Ca를 함유하고, 하기 (1)식을 만족시키는 것이 바람직하다.

[0016] $0.05 \leq [Ca]/[BO_3] < 2.00$ … (1)식

[0017] 상기 (1)식 중, [Ca]는 상기 혼합 분말 중의 Ca 함유량(질량%), $[BO_3]$는 상기 혼합 분말 중의 상기 3배위 붕소

의 함유량(질량%)이다.

[0018] [3] 또한, 본 발명의 다른 양태에 관한 MgO 입자는, 평균 입경이 0.10㎛ 이상 8.50㎛ 이하이며, B 함유량이 0.005질량% 이상 0.040질량% 미만이며, 상기 B 중 3배위 붕소의 비율이 5질량% 이상 70질량% 미만이며, 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 6.0 이상이다.

[0019] [4] 상기 [3]에 기재된 MgO 입자는, Ca를 함유하고, 하기 (2)식을 만족시키는 것이 바람직하다.

[0020] $0.05 \leq [Ca]/[BO_3] < 2.00$ … (2)식

[0021] 상기 (2)식 중, [Ca]는 상기 MgO 입자 중의 Ca 함유량(질량%), $[BO_3]$는 상기 MgO 입자 중의 상기 3배위 붕소의 함유량(질량%)이다.

[0022] [5] 또한, 본 발명의 또 다른 양태에 관한 방향성 전자 강판의 제조 방법에서는, 상기 [1] 혹은 [2]에 기재된 혼합 분말 또는 상기 [3] 혹은 [4]에 기재된 MgO 입자를 함유하는 어닐링 분리제를 사용한다.

[0023] [6] 또한, 본 발명의 또 다른 양태에 관한 MgO 입자의 제조 방법은, 수산화마그네슘, 염기성 탄산마그네슘, 및 탄산마그네슘으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 7.0 이상인 Mg 함유 원료 입자와, B를 함유하는 B 함유 원료 입자를 함유하고, 평균 입경이 0.10㎛ 이상 8.50㎛ 이하인 원료 분말을, 700℃ 이상 1100℃ 이하의 온도에서 소성한다.

[0024] [7] 상기 [6]에 기재된 MgO 입자의 제조 방법에서는, 상기 원료 분말이, 0질량% 초과 0.02질량% 이하의 Ca를 함유하는 것이 바람직하다.

[0025] [8] 또한, 본 발명의 또 다른 양태에 관한 MgO 입자의 제조 방법은, B를 함유하는, 수산화마그네슘, 염기성 탄산마그네슘, 및 탄산마그네슘으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 평균 입경이 0.10㎛ 이상 8.50㎛ 이하이며, 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 7.0 이상인 원료 입자를, 700℃ 이상 1100℃ 이하의 온도에서 소성한다.

[0026] [9] 상기 [8]에 기재된 MgO 입자의 제조 방법에서는, 상기 원료 입자가, 0질량% 초과 0.02질량% 이하의 Ca를 함유하는 것이 바람직하다.

[0027] [10] 또한, 본 발명의 또 다른 양태에 관한 혼합 분말의 제조 방법은, 수산화마그네슘, 염기성 탄산마그네슘, 및 탄산마그네슘으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 7.0 이상인 Mg 함유 원료 입자와, B를 함유하는 B 함유 원료 입자를 함유하고, 평균 입경이 0.10㎛ 이상 8.50㎛ 이하인 원료 분말을, 700℃ 이상 1100℃ 이하의 온도에서 소성한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따르면, 붕소의 적용에 의한 2차 재결정에 대한 악영향을 억제하여, 자기 특성과 피막 특성이 양호한 방향성 전자 강판을 제조하기 위한, 혼합 분말, MgO 입자, 방향성 전자 강판의 제조 방법, MgO 입자의 제조 방법, 및 혼합 분말의 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] <혼합 분말>

[0030] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 혼합 분말은, MgO를 주제로 하는 어닐링 분리제용의 혼합 분말이며, 상기 혼합 분말의 평균 입경이 0.10㎛ 이상 8.50㎛ 이하이며, 상기 혼합 분말은 B를 함유하고, 상기 혼합 분말의 전체에 포함되는 B 함유량이 0.005질량% 이상 0.040질량% 미만이며, 상기 B 중 3배위 붕소의 비율이 5질량% 이상 70질량% 미만이며, 상기 MgO를 포함하는 입자의 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 6.0 이상이다. 이하에 상세하게 설명한다.

[0031] 본 실시 형태에 관한 혼합 분말은, MgO를 주제로 한다. 혼합 분말은, 예를 들어 50.0질량% 이상의 MgO를 함유한다. 혼합 분말에 있어서의 MgO의 비율은 바람직하게는, 80.0질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 90.0질량% 이상이다.

[0032] 혼합 분말은 MgO 입자를 포함하지만, 혼합 분말에 포함되는 MgO 입자에는, 후술하는 본 발명의 실시 형태에 관한 MgO 입자에 한하지 않고, 예를 들어 혼합 분말의 MgO의 비율이 50질량% 이상이 되는 MgO 입자를 사용할 수

있다.

[0033] 본 실시 형태에 관한 혼합 분말은, 붕소(B)를 함유한다. 혼합 분말은, 예를 들어 B를 함유하는 B 함유 입자를 포함한다. B 함유 입자에는, 순붕소 및 B 화합물 중 적어도 어느 것이 포함되어도 되고, B 화합물로서는, 예를 들어 $Na_2B_4O_7$, 붕사, 붕산칼슘, 붕산마그네슘 등을 들 수 있다.

[0034] [혼합 분말의 평균 입경이 0.10㎛ 이상 8.50㎛ 이하]

[0035] 혼합 분말의 평균 입경은, 체적 기준의 원상당 평균 입경으로 0.10㎛ 이상 8.50㎛ 이하이다. 혼합 분말의 평균 입경이 0.10㎛ 미만이면, 반응성이 너무 높아져, 저온에서 피막과의 반응이 현저해지고, Mg 및 B의 공급 속도도 커져, 2차 재결정 시의 석출물의 분해가 촉진되어, Goss 방위 이외의 결정립이 성장하기 쉬워진다. 그 결과, 자기 특성이 열화된다. 또한, 혼합 분말의 평균 입경이 0.10㎛ 미만이면, 베이킹이 문제가 되어, 방향성 전자 강판의 외관 및 피막 밀착성이 열화된다. 따라서, 혼합 분말의 평균 입경은 0.10㎛ 이상으로 한다. 혼합 분말의 평균 입경은, 바람직하게는 0.15㎛ 이상이며, 보다 바람직하게는, 0.30㎛ 이상이다.

[0036] 한편, 혼합 분말의 평균 입경이 8.50㎛ 초과이면, 강판과 MgO층과 밀착하기 어려워지고, 탈가스가 촉진되어, 석출물의 내열성이 열화됨으로써, Goss 방위 이외의 방위의 결정립이 성장하기 쉬워진다. 그 결과, 자기 특성이 열화된다. 또한, 혼합 분말의 평균 입경이 8.50㎛ 초과이면, 피막의 형성이 불충분해져, 방향성 전자 강판의 외관 및 피막 밀착성이 열화된다. 혼합 분말의 평균 입경은, 바람직하게는 7.50㎛ 이하이며, 보다 바람직하게는, 7.00㎛ 이하이다.

[0037] 혼합 분말의 평균 입경은, 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치(HORIBA 가부시키가이샤제, LA-920)로, 체적 빈도의 입도 분포를 측정하여, 원 상당 직경에서의 평균 입경을 혼합 분말의 평균 입경으로 한다. 측정 조건은, 굴절률을 1.74로 하고, 순수 중에서 초음파에 의한 분산 처리를 실시하는 조건으로 한다.

[0038] [B 함유량이 0.005질량% 이상 0.040질량% 미만]

[0039] 혼합 분말은 0.005질량% 이상 0.040질량% 미만의 붕소를 함유한다. B 함유량이 0.005질량% 미만이면, 피막 형성이 불균일해져, 방향성 전자 강판의 외관 및 방향성 전자 강판의 피막 밀착성이 열화된다. B 함유량은, 바람직하게는 0.006질량% 이상이며, 보다 바람직하게는, 0.008질량% 이상이다.

[0040] 한편, 혼합 분말에 포함되는 B 함유량이 0.040질량% 이상이면, 강판으로부터의 탈가스가 과잉으로 억제됨으로써, 피막 계면에서의 가스압이 너무 높아져, 피막의 파괴를 수반하는 탈가스가 발생한다. 이에 의해, 피막의 형성이 불균일해져, 방향성 전자 강판의 외관이 열화된다. 그 때문에, 혼합 분말에 있어서의 B 함유량을 0.040질량% 미만으로 한다. B 함유량은, 바람직하게는 0.035질량% 이하이다.

[0041] 혼합 분말의 B 함유량은, 유도 결합 플라스마 질량 분석법(ICP-MS)을 사용한 정량 분석을 행함으로써 구한다. ICP-MS로의 정량 분석 시에는, MgO 분말을 염산과 질산의 혼산에 녹여 실시한다. 이때, 용해 잔류의 잔사가 있으면, 잔사를 회수하여, 알칼리 용액에 녹여 분석을 행한다.

[0042] [B 중 3배위 붕소의 비율이 5질량% 이상 70질량% 미만]

[0043] 혼합 분말에 함유되는 붕소는, 3배위 붕소(BO_3) 및 4배위 붕소(BO_4)의 상태로 존재한다. 3배위 붕소란, 붕소 원소의 둘레에 3개의 산소 원자가 배위하고 있는 3배위 구조를 취하는 붕소이며, 4배위 붕소란, 붕소 원소의 둘레에 4개의 산소 원자가 배위하고 있는 4배위 구조를 취하는 붕소이다. 3배위 붕소 이외의 붕소는 4배위 붕소로서 존재한다.

[0044] 3배위 붕소와 4배위 붕소의 반응에 대하여 조사한 결과, 피막 결함이나 외관 특성에 미치는 영향이 다른 것을 알 수 있었다. 구체적으로는, 3배위 붕소는 4배위 붕소보다도 피막 형성을 촉진하면서, 석출물의 분해에 보다 큰 영향을 미친다. 또한, 3배위 붕소의 양이 너무 높아지면, 피막 형성과 석출물의 분해의 반응이 저온에 집중되어 너무 일어나, 가스 방출에 의한 피막 파괴가 발생하는 것을 알 수 있었다. 그 때문에, 석출물의 분해 타이밍을 어긋나게 함으로써, 피막 파괴를 방지하면서, 양호한 피막을 형성시킬 수 있는 것을 알 수 있었다. 입경이 작을수록, 또는 3배위 붕소율이 높을수록, 저온에서 피막이 형성되는 것에 의한 석출물 분해가 촉진된다.

[0045] 본 실시 형태에 관한 혼합 분말은, 혼합 분말 중의 B의 함유량에 대해 5질량% 이상 70질량% 미만의 3배위 붕소를 함유한다. B 중 3배위 붕소의 비율이 5질량% 이상이면, 자기 특성 및 피막 특성을 향상시킬 수 있다. 따라서, B 중 3배위 붕소의 비율은, 5질량% 이상으로 한다. B 중 3배위 붕소의 비율은, 바람직하게는 8질량% 이상이며, 보다 바람직하게는, 10질량% 이상이다.

[0046] 한편, B 중 3배위 붕소의 비율이 70질량% 이상이면, 반응성이 너무 높아져, 석출물의 분해가 촉진되어, Goss 방위 이외의 방위의 결정립이 성장하기 쉬워진다. 그 결과, 자기 특성이 저하된다. 따라서, B 중 3배위 붕소의 비율은 70질량% 미만으로 한다. B 중 3배위 붕소의 비율은, 바람직하게는 68질량% 이하이며, 보다 바람직하게는, 65질량% 이하이다. 또한, 3배위 붕소는, 주로 전술한 B 함유 입자에 포함되지만, MgO 입자, Al 함유 입자에 포함되어 있어도 된다.

[0047] 혼합 분말에 함유되는 B 중, 3배위 붕소가 차지하는 비율은, 이하의 방법으로 구한다. NMR(Nuclear Magnetic Resonance; 핵자기 공명)로 측정을 행하고, 얻어진 스펙트럼에 있어서, 27ppm 이하, 6ppm 이상의 범위에 있는 피크를 3배위 붕소, 6ppm 미만, -6ppm 이상의 범위에 있는 피크를 4배위 붕소로 하여, 3배위 붕소의 피크의 적분 면적을, 3배위 붕소의 피크의 적분 면적과 4배위 붕소의 피크의 적분 면적의 합계 적분 면적으로 제산한 값을 B 중 3배위 붕소의 비율로 한다.

[0048] [MgO를 포함하는 입자의 1차 입자의, 두께에 대한 둘레 길이의 비가 6.0 이상이다]

[0049] MgO를 포함하는 입자의 1차 입자의, 두께에 대한 둘레 길이의 비가 6.0 이상이다. 본 실시 형태에 관한 MgO 입자가, MgO를 포함하는 입자의 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 6.0 이상인 형상을 가짐으로써, 본 실시 형태에 관한 혼합 분말을 함유하는 어닐링 분리제가 강판 표면에 도포되어, 건조되었을 때, 어닐링 분리제가 강판 표면을 피복하면서, 반응성이 개선되어, 붕소 적용에 의한 피막 성상의 개선 효과가 보다 발휘되기 쉬워진다. MgO를 포함하는 입자의 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비는, 8.0 이상이어도 되고, 9.1 이상이어도 된다. MgO를 포함하는 입자의 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비는, 예를 들어 11.5 이하여도 되고, 11.2 이하여도 된다.

[0050] MgO의 1차 입자의 두께는, 이하의 방법으로 산출한다. 혼합 전이면 MgO 입자를 두께의 산출 대상으로 하고, 혼합 후이면, SEM(주사 전자 현미경; Scanning Electron Microscope)-EDS(에너지 분산형 X선 분석; Energy dispersive X-ray spectroscopy)로 Mg의 원소 분석을 행하여, Mg의 농도의 공정을 나타내는 원소 매핑으로부터 특정한 Mg를 가장 많이 포함하는 2차 입자에 포함되는 1차 입자를 산출 대상으로 한다. 혼합 전의 MgO 입자 또는 혼합 분말을 SEM으로 10000배의 배율로 관찰하고, 얻어진 2차 전자상으로부터, 특정된 MgO 입자에 있어서, MgO 2차 입자의 표면에 부착되어 있으며, 콘트라스트를 기초로 윤곽을 확정하고, 다른 입자의 윤곽에 의해 가려져 있지 않은 입자를 1차 입자의 두께의 산출 대상으로 한다. 2차 전자상에 있어서의 1차 입자의 외곽을 트레이스함으로써, 평면에 대한 투영도를 얻는다. 트레이스는, 화상 해석 소프트웨어 ImageJ(개발: NIH; National Institutes of Health)를 사용하여, 2차 전자상의 콘트라스트로부터 윤곽을 판정하여, 실시한다. 여기서, 20개의 1차 입자 각각에 대하여, 투영도를 작성한다. 투영도에 있어서, 각 1차 입자에 대하여, 무게 중심을 통과하는 직선이며, 윤곽선과 교차하는 2점간의 거리가 가장 짧아지는 직선을 긋는다. 20개의 각 1차 입자의 2점간 거리의 중앙값을 MgO의 1차 입자의 두께로 한다. 여기서, 무게 중심은, 2차 전자상에 있어서 검은 선으로 윤곽을 트레이스한 후, 또한 윤곽이 둘러싸는 영역을 전부 검게 칠하고, 1차 입자 외부를 전부 희게 칠한 화상에 있어서, 화상 해석 소프트웨어 ImageJ에 있어서의 무게 중심 측정 기능을 사용하여 구한다. 또한, 20개의 1차 입자의 윤곽선의 길이의 중앙값을 둘레 길이로 한다. 본 실시 형태에 있어서는, 이와 같이 하여 산출된 둘레 길이가, 두께의 6.0배 이상이다.

[0051] [Cl: 0.005질량% 이상 0.030질량% 이하]

[0052] Cl(염소)은, 탈탄 어닐링 후의 강판의 표면에 형성한 SiO_2와 혼합 분말의 반응성을 높이는 원소이다. 본 실시 형태에 관한 혼합 분말이 Cl을 0.005질량% 이상 함유함으로써, 피막 특성이 더욱 개선되므로 바람직하다. Cl 함유량은, 보다 바람직하게는, 0.008질량% 이상이다.

[0053] 한편, Cl 함유량이 0.030질량%를 초과하면, 그 황화 경향의 강도로부터, 강판의 탈황이 야기되는 경우가 있다. Cl 함유량이 0.030질량% 이하이면, 탈황을 충분히 억제할 수 있다. 따라서, Cl 함유량은, 바람직하게는 0.030질량% 이하이다. Cl 함유량은, 보다 바람직하게는, 0.022질량% 이하이다.

[0054] [Ca, Sr, 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 합계로, 0.02질량% 이상 4.00질량% 이하]

[0055] Ca(칼슘), Sr(스트론튬), 및 Ba(바륨)는, Cl과 마찬가지로, SiO_2와 혼합 분말의 반응성을 높이는 원소이다. 그 때문에, Ca, Sr, 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 합계로, 0.02질량% 이상 함유함으로써, 피막 특성이 더욱 개선되므로 바람직하다.

[0056] 한편, Ca, Sr, 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 합계의 함유량이 4.00질량%를 초과하면, 그 황

화 경향의 강도로부터, 강판의 탈황이 야기되는 경우가 있다. Ca, Sr, 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 합계의 함유량이 4.00질량% 이하이면, 탈황을 충분히 억제할 수 있다. 따라서, Ca, Sr, 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 합계의 함유량은, 바람직하게는 4.00질량% 이하이다.

[0057] Ca는, Ca 화합물로서, 혼합 분말에 함유될 수 있다. Ca 화합물로서는, 예를 들어 황산칼슘, 반수 석고, 소석고, 석고를 들 수 있다. Sr은, Sr 화합물로서, 혼합 분말에 함유될 수 있다. Sr 화합물로서는, 예를 들어 황산스트론튬을 들 수 있다. Ba는, Ba 화합물로서, 혼합 분말에 함유될 수 있다. Ba 화합물로서는, 예를 들어 황산바륨을 들 수 있다. Cl, Sr 및 Ba는, 각각을 주로 함유하는 입자로서 혼합 분말에 함유되어도 되고, 혼합 분말을 구성하는 전술한 입자에 함유되어도 된다.

[0058] [Ti: 0.25질량% 이상 5질량% 이하]

[0059] Ti(티타늄)는, 마무리 어닐링 고온에서 산소를 방출함으로써 강판의 산소 포텐셜을 유지하여, 피막 형성을 돕는 원소이다. 본 실시 형태에 관한 혼합 분말이 Ti를 0.25질량% 이상 함유함으로써, 상기 효과를 얻을 수 있다. Ti 함유량은, 보다 바람직하게는, 0.5질량% 이상이다.

[0060] 한편, Ti 함유량이 5질량% 이하이면, 과잉의 산소 방출에 의한 자기 특성의 열화를 억제할 수 있다. 따라서, Ti 함유량은, 바람직하게는 5질량% 이하이다. Ti 함유량은, 보다 바람직하게는, 4질량% 이하이다.

[0061] Ti는, 예를 들어 TiO_2, 티타늄산염, TiN, TiB_2, $BaTiO_3$로서, 혼합 분말에 함유될 수 있다. Ti는, 각각의 화합물을 주로 함유하는 입자로서 혼합 분말에 함유되어도 되고, 혼합 분말을 구성하는 전술한 입자에 함유되어도 된다.

[0062] Cl, Ca, Sr, Ba, 및 Ti의 함유량은, 상술한 방법으로 ICP-MS에 의해 정량 분석한다.

[0063] [불순물]

[0064] 본 실시 형태에 관한 혼합 분말에 있어서의 상기 이외의 성분은, MgO, 및 불순물이다. 불순물로서는, 예를 들어 Al, Fe, Si를 들 수 있다. 불순물 원소의 각 함유량이 0.04질량% 이하, 또는 합계량으로 0.1질량% 이하이면, 방향성 전자 강판의 자기 특성 또는 피막 특성에 대한 영향이 작다.

[0065] $[0.05 \leq [Ca]/[BO_3] < 2.00]$

[0066] 본 실시 형태에 관한 혼합 분말은, Ca를 함유하고, 하기 (1)식을 만족시키는 것이 바람직하다.

[0067] $0.05 \leq [Ca]/[BO_3] < 2.00$ … (1)식

[0068] 상기 (1)식 중, [Ca]는 혼합 분말 중의 Ca 함유량(질량%), $[BO_3]$는 혼합 분말 중의 상기 3배위 붕소의 함유량(질량%)이다.

[0069] $[Ca]/[BO_3]$가 상기 (1)식을 만족시키면, Ca에 의해 SiO_2 중의 3배위 붕소량이 유지되어, 석출물 분해 속도가 일정해져, 자기 특성이 보다 한층 향상된다. $[Ca]/[BO_3]$는, 보다 바람직하게는, 0.10 이상이며, 더욱 바람직하게는, 0.15 이상이다. 또한 $[Ca]/[BO_3]$는, 보다 바람직하게는, 0.40 이하이며, 더욱 바람직하게는, 0.30 이하이다.

[0070] 혼합 분말 중의 3배위 붕소의 함유량$[BO_3]$은, ICP-MS로 정량된 B 함유량에, 상술한 방법으로 구해진 B 중 3배위 붕소의 비율을 곱함으로써 구해진다.

[0071] <혼합 분말의 제조 방법>

[0072] 전술한 본 실시 형태에 관한 혼합 분말은, 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$), 염기성 탄산마그네슘($mMgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot nH_2O$), 및 탄산마그네슘($Mg(CO_3)$)으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 7.0 이상인 Mg 함유 원료 입자와, B를 함유하는 B 함유 원료 입자를 함유하고, 평균 입경이 0.10㎛ 이상 8.50㎛ 이하인 원료 분말을, 700℃ 이상 1100℃ 이하의 온도에서 소성함으로써 제조된다.

[0073] Mg 함유 원료 입자는, 그 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 7.0 이상이다. 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 7.0 이상이면, 소성 후의 혼합 분말에 있어서, MgO를 포함하는 입자의 1차 입자의 두께에 대한

둘레 길이의 비가 6.0 이상이 된다. Mg 함유 원료 입자의 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비는, 7.6 이상이어도 되고, 9.4 이상이어도 된다. Mg 함유 원료 입자의 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비는, 예를 들어 24.0 이하여도 되고, 20.0 이하여도 된다. Mg 함유 원료 입자의 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비는, 상술한 MgO를 포함하는 입자의 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비의 산출 방법과 마찬가지의 방법으로 산출한다.

[0074] B 함유 원료 입자에는, B, BN, B_2O_3, $Na_2B_4O_7$, 붕사 등이 포함된다. B 함유 원료 입자에는, 예를 들어 10질량% 이상의 B가 포함된다.

[0075] 원료 분말을 구성하는, Mg 함유 원료 입자, 및 B 함유 원료 입자의 각 입경은, 예를 들어 전술한 혼합 분말의 평균 입경이 얻어지는 입경이어도 되고, 그것보다 큰 입경이어도 된다. 원료 분말의 입경이 혼합 분말의 평균 입경보다 큰 경우, 소성한 원료 분말을 분쇄 또는 분급하는 등의 공지의 방법으로 입경을 조정해도 된다. Mg 함유 원료 입자, 및 B 함유 원료 입자의 각 입경은, 예를 들어 0.05㎛ 이상, 또는 0.08㎛ 이상이어도 된다. 또한, Mg 함유 원료 입자, 및 B 함유 원료 입자의 각 입경은, 예를 들어 10.0㎛ 이하, 또는 8.0㎛ 이하여도 된다.

[0076] 또한, 원료 분말에는, 적절히, Cl, Ca, Sr, Ba, 및 Ti가 포함되어도 된다. 이들 원소가 원료 분말에 포함되는 경우에는, 하나의 입자에 이들 원소의 1종 이상이 포함되어 있으면 된다.

[0077] 예를 들어, Ca는, Ca 화합물을 함유하는 Ca 함유 원료 입자에 포함된다. Ca 화합물로서는, 예를 들어 소석고, 황산스트론튬, 황산바륨 등을 들 수 있다. Ca 함유 원료 입자에는, 예를 들어 10질량% 이상의 Ca가 포함된다.

[0078] 원료 분말 중의 B 함유량은, 0.005질량% 이상 0.040질량% 이하인 것이 바람직하다. 원료 입자의 B 함유량이 0.005질량% 이상 0.040질량% 이하이면, 보다 확실하게 제조된 MgO 입자의 B 함유량을 0.005질량% 이상 0.040질량% 이하로 할 수 있다. B 함유량은, 보다 바람직하게는, 0.006질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는, 0.008질량% 이상이다. 또한, B 함유량은, 보다 바람직하게는, 0.035질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는, 0.030질량% 이하이다. 단, 원료 분말 중에 소성에 의해 휘발하는 성분이 포함되어 있는 경우에는, 그 성분량을 고려하여, 원료 분말 중의 B 함유량을 조정한다. B는 상술한 B 함유 원료 입자에 주로 함유되지만, 원료 분말을 구성하는 다른 입자, 예를 들어 Mg 함유 원료 입자, Ti 함유 입자 등에 함유되어도 된다.

[0079] 원료 분말 중의 B 함유량은, 상술한 방법으로 ICP-MS에 의해 정량 분석한다.

[0080] 원료 입자는, 대기 분위기 또는 질소 분위기에서, 700℃ 이상 1100℃ 이하의 온도에서 소성된다.

[0081] 소성 분위기가, 대기 분위기 또는 질소 분위기 이외이면 경제적으로 불리해지므로, 바람직하지 않다.

[0082] 또한, 소성 온도가 700℃ 미만에서는, 소성이 불충분해진다. 따라서, 소성 온도를 700℃ 이상으로 한다. 소성 온도는, 바람직하게는 750℃ 이상, 보다 바람직하게는 800℃ 이상이다. 한편, 소성 온도를 1100℃ 이하로 함으로써, 소성된 3배위 붕소의 화학 구조가 안정화되면서, 입경을 크게 변화시키지 않고 소성 MgO 입자 중의 3배위 붕소의 비율을 높일 수 있다. 따라서, 소성 온도는 1100℃ 이하로 한다. 소성 온도는, 바람직하게는 1050℃ 이하, 보다 바람직하게는 1030℃ 이하이다.

[0083] 소성 시간은, 예를 들어 5분 이상 120분 이하로 할 수 있다. 소성 불균일의 해소의 관점에서, 소성 시간은, 바람직하게는 8분 이상이며, 보다 바람직하게는 10분 이상이다. 한편, 경제성의 관점에서, 소성 시간은, 바람직하게는 90분 이하이며, 보다 바람직하게는 60분 이하이다.

[0084] 여기까지, 혼합 분말의 제조 방법을 설명하였다.

[0085] 상기 혼합 분말의 제조 방법에서는, Mg원이 되는 입자, B원이 되는 입자는, 각각 다른 것을 전제로 하여, 원료 분말이, Mg 함유 원료 입자와, B 함유 원료 입자와, Al 함유 원료 입자를 포함하는 양태를 설명하였다. 그러나, 이러한 양태에 한하지 않고, Mg원이 되는 Mg 함유 원료 입자가 B원이 되도록, B를 함유해도 되고, 그 밖의 원소를 함유해도 된다. B 함유 원료 입자가, 그 밖의 원소를 함유해도 된다.

[0086] 또한, 전술한 본 실시 형태에 관한 혼합 분말은, 평균 입경이 0.10㎛ 이상 8.50㎛ 이하가 되고, 상기 혼합 분말은 B를 함유하고, 상기 B 중 3배위 붕소의 비율이 5질량% 이상 70질량% 미만이 되도록 혼합함으로써 제조되어도 된다.

[0087] <MgO 입자>

[0088] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 MgO 입자는, 평균 입경이 0.10㎛ 이상 8.50㎛ 이하이며, B 함유량이 0.005질량

% 이상 0.040질량% 미만이며, 상기 B 중 3배위 붕소의 비율이 5질량% 이상 70질량% 미만이며, MgO를 포함하는 입자의 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 6.0 이상이다.

[0089] 본 실시 형태에 관한 MgO 입자의 상기 특징은, 전술한 혼합 분말의 특징과 마찬가지이기 때문에, 여기서의 상세한 설명은 생략한다. 단, MgO 입자가 상기 성분을 함유한다는 것은, MgO 분말을 구성하는 MgO 입자 내에 상기 성분을 함유하는 것을 가리키고, MgO 입자 이외의 입자가 단독으로 존재하는 것은 아닌 것을 가리키고 있다.

[0090] <MgO 입자의 제조 방법>

[0091] 전술한 MgO 입자는, 이하의 (I) 또는 (II)의 제조 방법에 의해 제조된다.

[0092] (I)

[0093] 수산화마그네슘, 염기성 탄산마그네슘, 및 탄산마그네슘으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 7.0 이상인 Mg 함유 원료 입자와, B를 함유하는 B 함유 입자를 함유하고, 평균 입경이 0.10㎛ 이상 8.50㎛ 이하인 원료 분말을, 700℃ 이상 1100℃ 이하의 온도로 소성한다.

[0094] (II)

[0095] B를 함유하는, 수산화마그네슘, 염기성 탄산마그네슘, 및 탄산마그네슘으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 평균 입경이 0.10㎛ 이상 8.50㎛ 이하이며, 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 7.0 이상인 원료 입자를, 700℃ 이상 1100℃ 이하의 온도에서 소성한다.

[0096] 이하에, 각 제조 방법에 대하여 설명한다.

[0097] [제조 방법(I)]

[0098] (I)의 제조 방법에서는, 수산화마그네슘, 염기성 탄산마그네슘, 및 탄산마그네슘으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 7.0 이상인 Mg 함유 원료 입자와, B를 함유하는 B 함유 원료 입자를 함유하고, 평균 입경이 0.10㎛ 이상 8.50㎛ 이하인 원료 분말이, 700℃ 이상 1100℃ 이하의 온도에서 소성된다. 원료 분말 중에 소성에 의해 휘발하는 성분이 포함되어 있는 경우에는, 그 성분량을 고려하여, B 함유량을 조정한다. 본 제조 방법은, 기본적으로 혼합 분말의 제조 방법과 마찬가지이다. 그러나, 상술한 혼합 분말의 제조 방법에서는, MgO 입자 중에 불순물로서 고용, 또는 함유되지 않는, B, Al 이외의 산화물 등을 혼합하여 소성을 행하는 경우가 있다고 하는 점에서, 본 제조 방법과 상술한 혼합 분말의 제조 방법은 다르다.

[0099] [제조 방법(II)]

[0100] (II)의 제조 방법에서는, B를 함유하는, 수산화마그네슘, 염기성 탄산마그네슘, 및 탄산마그네슘으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 평균 입경이 0.10㎛ 이상 8.50㎛ 이하이며, 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 7.0 이상인 원료 입자가, 700℃ 이상 1100℃ 이하의 온도에서 소성된다. 원료 분말 중에 소성에 의해 휘발하는 성분이 포함되어 있는 경우에는, 그 성분량을 고려하여, B 함유량을 조정한다.

[0101] 수산화마그네슘, 염기성 탄산마그네슘, 및 탄산마그네슘 중 적어도 어느 것을 함유하는 원료 입자는, B를 함유한다. B 함유량은, 0.005질량% 이상 0.040질량% 이하인 것이 바람직하다. 원료 입자의 B 함유량이 0.005질량% 이상 0.040질량% 이하이면, 제조된 MgO 입자의 B 함유량을 보다 확실하게 0.005질량% 이상 0.040질량% 이하로 할 수 있다. B 함유량은, 보다 바람직하게는, 0.006질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는, 0.008질량% 이상이다. 또한, B 함유량은, 보다 바람직하게는, 0.035질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는, 0.030질량% 이하이다.

[0102] 원료 입자에 있어서의 B 함유량에 대한 3배위 붕소의 함유량은, 5질량% 이상 70질량% 이하인 것이 바람직하다. B 함유량에 대한 3배위 붕소의 함유량이 상기 범위에 있으면, 후술하는 소성 조건에서 소성한 후의 MgO 입자에 있어서의 3배위 붕소의 함유량이 5질량% 이상 70질량% 미만이 된다.

[0103] 원료 입자는, 수산화마그네슘, 염기성 탄산마그네슘, 및 탄산마그네슘의 각 입경은, 예를 들어 전술한 MgO 입자의 평균 입경이 얻어지는 입경이어도 되고, 그것보다 큰 입경이어도 된다. 원료 입자의 입경이 MgO 입자의 평균 입경보다 큰 경우, 공지의 방법에 의해 소성하여 얻어진 MgO 입자를 분쇄 또는 분급하면 된다. 수산화마그네슘, 염기성 탄산마그네슘, 및 탄산마그네슘의 각 입경은, 예를 들어 0.05㎛ 이상, 또는 0.08㎛ 이상이어도 된

다. 또한, 수산화마그네슘, 염기성 탄산마그네슘, 및 탄산마그네슘의 각 입경은, 예를 들어 10.0㎛ 이하, 또는 8.0㎛ 이하여도 된다.

[0104] 원료 입자는, 그 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 7.0 이상이다. 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 7.0 이상이면, 소성 후의 혼합 분말에 있어서, 원료 입자의 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 6.0 이상이 된다. 원료 입자의 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비는, 7.6 이상이어도 되고, 9.4 이상이어도 된다. 원료 입자의 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비는, 예를 들어 20.0 이하여도 되고, 15.0 이하여도 된다. 원료 입자의 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비는, 상술한 MgO를 포함하는 입자의 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비의 산출 방법과 마찬가지의 방법으로 산출한다.

[0105] 원료 입자는, 대기 분위기 또는 질소 분위기에서, 700℃ 이상 1100℃ 이하의 온도에서 소성된다. 소성 분위기, 소성 온도, 및 소성 시간에 대해서는, 상기의 원료 입자의 소성 조건과 마찬가지이기 때문에, 여기서의 상세한 설명은 생략한다.

[0106] <방향성 전자 강판의 제조 방법>

[0107] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 제조 방법은, 상기의 MgO 입자 또는 혼합 분말을 어닐링 분리제로서 사용하여 제조된다. 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 제조 방법은, 예를 들어 강 슬래브를, 열간 압연하여 열연판을 얻는 열간 압연 공정과, 상기 열연판에 어닐링을 행하는 열연판 어닐링 공정과, 상기 열연판 어닐링 공정 후의 상기 열연판에, 냉간 압연을 행하여 냉연판을 얻는 냉간 압연 공정과, 상기 냉연판에 대하여 탈탄 어닐링을 행하는 탈탄 어닐링 공정과, 탈탄 어닐링 공정 후의 상기 냉연판에, 상기 MgO 입자 또는 혼합 분말을 함유하는 어닐링 분리제를 도포하여, 건조시킨 후, 마무리 어닐링을 행하는, 마무리 어닐링 공정을 포함하는 제조 방법에 의하면, 방향성 전자 강판을 제조할 수 있다.

[0108] 본 실시 형태에 있어서는, 마무리 어닐링 전에 도포하는 어닐링 분리제로서, 상술한 본 실시 형태에 관한 혼합 분말과 물을 혼합하여 슬러리상으로 한 어닐링 분리제를 사용한다. 혼합 분말에 Ti가 포함되어 있지 않은 경우에는, 또한 Ti를 혼합해도 된다. 이 어닐링 분리제를 사용함으로써, 피막의 외관이 우수하여, 피막 밀착성이 우수한 방향성 전자 강판을 제조할 수 있다.

[0109] 상기 제조 방법에 있어서, 강 슬래브의 화학 조성이나, 각 공정의 조건에 대하여, 사용하는 어닐링 분리제 이외는, 공지의 방향성 전자 강판의 제조 조건을 적용할 수 있다.

[0110] 어닐링 분리제는, MgO 입자와 TiO_2 입자를 혼합한 혼합 분말과 물을 혼합하여 슬러리상으로 하는 경우(수성 슬러리로 하는 경우), 혼합 분말의 질량을 100%로 하였을 때의 TiO_2의 비율을, Ti 함유량 환산으로, 0.5 내지 8.5%로서 혼합하는 것이 바람직하다.

[0111] **실시예**

[0112] 다음으로 본 발명의 실시예를 나타내지만, 실시예에서의 조건은, 본 발명의 실시 가능성 및 효과를 확인하기 위해 채용한 일 조건예이며, 본 발명은, 이하의 실시예에서 사용한 조건에 한정되는 것은 아니다. 본 발명은, 본 발명의 요지를 일탈하지 않고, 본 발명의 목적을 달성하는 한에 있어서, 다양한 조건을 채용할 수 있는 것이다.

[0113] <실시예 1>

[0114] 표 1A에 나타내는 MgO 입자 또는 MgO 입자와 TiO_2 입자의 혼합 분말을 사용하여 방향성 전자 강판을 제작하였다. 구체적으로는, 1차 재결정 어닐링 후의 냉연 강판에 대하여, 표 1A의 MgO 입자 또는 혼합 분말을 함유하는 어닐링 분리제의 수성 슬러리를 도포하였다. 수성 슬러리는, 표 1의 MgO 분말 또는 혼합 분말과, 물을 혼합하여 조제하였다. 수성 슬러리 중의 고형분(MgO 입자 또는 혼합 분말)의 함유량은 20질량%로 하였다. 수성 슬러리가 표면에 도포된 냉연 강판에 대하여, 어느 시험 번호에 있어서도 300℃에서 30초 베이킹 처리를 실시하여, 수성 슬러리를 건조시켜, 고형분이 베이킹되었다. 베이킹 후, 마무리 어닐링 처리를 실시하였다. 마무리 어닐링 처리에서는, 어느 시험 번호의 실시예에 있어서도, 1200℃에서 20시간 유지하였다. 이상의 제조 공정에 의해, 모재 강판과 포르스테라이트(Mg_2SiO_4) 등의 복합 산화물을 포함하는 유리 피막을 갖는 길이 방향 길이 300㎜, 판 폭 방향 길이 60㎜, 판 두께 0.23㎜의 방향성 전자 강판을 제조하였다. 또한, 표 1A에 나타내는 「BO_3율」은, B 중 3배위 붕소의 비율을 나타내고 있다.

[0115] [표 1A]

No.	MgO입자									TiO_2 입자	혼합 분말								
	배합률	둘레 길이/두께	화학 성분 (잔부는, Mg, O 및 불순물이다.)							배합률	화학 성분 (잔부는, Mg, O 및 불순물이다.)								
	질량%		B		Ca		BO_3율	[Ca]/[BO_3]		질량%	B		Ca		Ti		BO_3율	[Ca]/[BO_3]	
			질량%		질량%		질량%				질량%		질량%		질량%		질량%		
1	100	6.2	0.020		0.040		72	2.78		0	0.020		0.040		0.00		72	2.78	
2	100	8.0	0.020		0.040		72	2.78		0	0.020		0.040		0.00		72	2.78	
3	100	9.1	0.020		0.040		69	2.90		0	0.020		0.040		0.00		69	2.90	
4	100	9.5	0.020		0.040		68	2.94		0	0.020		0.040		0.00		68	2.94	
5	100	11.2	0.020		0.040		68	2.94		0	0.020		0.040		0.00		68	2.94	
6	100	11.5	0.004		0.020		68	7.35		0	0.004		0.020		0.00		68	7.35	
7	100	11.2	0.045		0.020		62	0.72		0	0.045		0.020		0.00		62	0.72	
8	100	11.2	0.020		0.020		55	1.82		0	0.020		0.020		0.00		55	1.82	
9	100	11.2	0.020		0.010		55	0.91		0	0.020		0.010		0.00		55	0.91	
10	100	11.2	0.030		0.003		53	0.19		0	0.030		0.003		0.00		53	0.19	
11	95	11.2	0.030		0.003		53	0.19		5	0.029		0.003		2.97		53	0.19	
12	93	11.2	0.030		0.003		53	0.19		7	0.028		0.003		4.16		53	0.19	
13	100	11.2	0.020		0.020		72	1.39		0	0.020		0.020		0.00		72	1.39	
14	100	11.2	0.020		0.020		4	25.00		0	0.020		0.020		0.00		4	25.00	
15	100	5.8	0.020		0.040		69	2.90		0	0.020		0.040		0.00		69	2.90	

[0116]

[0117] MgO의 1차 입자의 두께를 이하의 방법으로 측정하였다. 혼합 분말을 SEM으로 배율 10000배로 2차 전자상을 취득하고, 얻어진 2차 전자상으로부터, MgO 입자를 이하의 방법으로 특정하였다. 즉, SEM-EDS로 Mg의 원소 분석을 행하여, Mg의 농도의 공정을 나타내는 원소 매핑으로부터 특정한 Mg를 가장 많이 포함하는 2차 입자를 산출 대상의 MgO 입자로 하였다. 또한, 특정된 MgO 입자에 있어서, 얻어진 2차 전자상으로부터, 특정된 MgO 입자에 있어서, MgO 2차 입자의 표면에 부착되어 있으며, 콘트라스트를 기초로 윤곽을 확정하고, 다른 입자의 윤곽에 의해 가려져 있지 않은 입자를 1차 입자로 판단하였다. 2차 전자상에 있어서의 1차 입자의 외곽을 ImageJ를 사용하여 트레이스하여, 평면에 대한 투영도를 얻었다. 20개의 1차 입자에 대하여, 투영도를 작성하고, 작성한 투영도에 있어서, 각 1차 입자에 대하여, 무게 중심을 통과하는 직선이며, 윤곽선과 교차하는 2점간의 거리가 가장 짧아지는 직선을 그었다. 20개의 1차 입자의 2점간 거리의 중앙값을 MgO의 1차 입자의 두께로 하였다. 또한, 20개의 1차 입자의 윤곽선의 길이의 중앙값을 둘레 길이로 하였다. 산출한 두께 및 둘레 길이로부터, MgO 입자의 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비를 산출하였다. 표 1A에 있어서의 둘레 길이/두께는, MgO 입자의 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비를 나타낸다.

[0118] MgO 입자 및 혼합 분말의 B 함유량, 및 Ca 함유량은, 유도 결합 플라스마 질량 분석법(ICP-MS)을 사용하여 측정되었다. 상세하게는, MgO 입자 또는 혼합 분말을 염산과 질산의 혼산에 녹인 용액을 사용하였다. 잔사가 남은 경우에는, 잔사를 회수하여, 알칼리 용액에 녹여 분석을 행하였다. 또한, B 중 3배위 붕소가 차지하는 비율은, 이하의 방법으로 구하였다. NMR로 측정을 행하고, 얻어진 스펙트럼에 있어서, 27ppm 이하, 6ppm 이상의 범위에 있는 피크를 3배위 붕소, 6ppm 미만, -6ppm 이상의 범위에 있는 피크를 4배위 붕소로 하여, 3배위 붕소의 피크

의 적분 면적을, 3배위 붕소의 피크의 적분 면적과 4배위 붕소의 피크의 적분 면적의 합계 적분 면적으로 제산한 값을 B 중 3배위 붕소의 비율로 하였다. MgO 입자 및 혼합 분말의 BO_3 함유량[BO_3]은, ICP-MS로 정량된 B 함유량에, B 중 3배위 붕소의 비율을 곱함으로써 구하였다.

[0119] 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치(HORIBA 가부시키가이샤제, LA-920)로, MgO 입자 및 혼합 분말의 체적 빈도의 입도 분포를 측정하고, 원 상당 직경에서의 평균 입경을 MgO 입자 및 혼합 분말의 평균 입경으로 하였다. 측정 조건은, 굴절률을 1.74로 하고, 순중 초음파에 의한 분산 처리를 실시하는 조건으로 하였다.

[0120] 얻어진 방향성 전자 강판에 대하여, 이하의 요령으로, 자기 특성(B8), 외관, 피막 밀착성 및 자기 특성 열화량 ΔB8의 평가를 행하였다.

[0121] [자기 특성]

[0122] 다음의 방법에 의해, 각 방향성 전자 강판의 자기 특성을 평가하였다.

[0123] 구체적으로는, 압연 방향 길이 300㎜×폭 60㎜의 샘플에 대하여, 800A/m의 자장을 부여하여, 자속 밀도 B8을 구하였다. B8이 1.920T 이상인 경우를 자기 특성이 양호하다고 판단하였다.

[0124] [외관]

[0125] 각 방향성 전자 강판의 샘플에 대해, 색조를 평가하고, 그 후, 공지의 절연 피막을 형성하여, 피막 결함을 평가하였다. 각 방향성 전자 강판의 절연 피막 형성 전의 1차 피막의 색조가 균일하고, 또한, 절연 피막 형성 후에 피막 결함(구멍 및 발청)이 없는 경우에, 외관이 우수하다고 판단하였다. 구체적으로는, 이하와 같이 평가하였다.

[0126] A: 절연 피막 형성 전의 색조가 균일하고, 또한, 절연 피막 형성 후의 피막 결함 최대 면적이 2㎟ 미만이다

[0127] B: 절연 피막 형성 전의 색조가 균일하고, 또한, 절연 피막 형성 후의 피막 결함의 최대 면적이 2 내지 4㎟이다

[0128] C: 절연 피막 형성 전의 색조에 색 불균일이 있거나, 또는, 절연 피막 형성 후의 피막 결함의 최대 면적이 4㎟ 초과이다

[0129] 평가가 A 또는 B를 합격으로 판단하였다.

[0130] [피막 밀착성]

[0131] 각 방향성 전자 강판의 피막 밀착성을 이하의 방법으로 평가하였다. 즉, 절연 피막 형성 후의 샘플로부터, 압연 방향 길이 50㎜, 폭 10㎜의 샘플을 채취하고, 직경 20㎜의 원통을 따르도록 권취하여 반주분 구부렸다, 폈을 때, 피막 박리가 보이지 않는 경우에, 밀착성이 우수하다고 판단하였다. 구체적으로는 이하와 같이 평가하였다.

[0132] A: 박리가 보이지 않았다

[0133] B: 굽힘 가공부의 길이 전체 길이, 혹은, 샘플 폭 방향 전체 길이에 미치지 않는 점상, 섬상의 피막 박리가 보였다

[0134] C: 굽힘 가공부의 길이 전체 길이, 혹은, 폭 방향 전체 길이에 걸치는 피막 박리가 보였다

[0135] 평가가 A를 합격으로 판단하였다.

[0136] [자기 특성 열화량 ΔB8]

[0137] 각 방향성 전자 강판의 자기 특성 열화량 ΔB8을 이하의 방법으로 평가하였다. 즉, 전술한 방법으로 자속 밀도 B8을 평가한 후, 샘플의 1차 피막을 각각 알칼리 및 산으로 제거한 후, 다시 800A/m의 자장을 부여하여, 자속 밀도 B8'를 구한다. 여기서, ΔB8=B8'-B8로 구해진다.

[0138] 자기 특성 열화량 ΔB8이 0.020T 이하인 경우를 양호하다고 판단하였다.

[0139] 결과를 표 1B에 나타낸다.

[0140] [표 1B]

No.	평균 입경 [㎛]	방향성 전자 강판				비고
		B8 [T]	외관	피막 밀착성	피막에 의한 B8 열화 ΔB8	
1	0.05	1.915	C	C	0.013	비교예
2	8.80	1.911	C	C	0.014	비교예
3	0.20	1.923	A	A	0.016	본 발명예
4	1.50	1.925	A	A	0.016	본 발명예
5	4.80	1.930	A	A	0.018	본 발명예
6	1.50	1.930	B	C	0.014	비교예
7	1.50	1.922	B	A	0.022	비교예
8	0.20	1.925	A	A	0.014	본 발명예
9	1.50	1.933	A	A	0.013	본 발명예
10	3.20	1.929	A	A	0.014	본 발명예
11	5.90	1.925	A	A	0.014	본 발명예
12	8.20	1.925	A	A	0.016	본 발명예
13	1.50	1.930	C	A	0.015	비교예
14	1.50	1.922	A	A	0.022	비교예
15	0.20	1.923	A	B	0.016	비교예

[0141]

[0142] No.1의 예에서는, B 중 3배위 붕소의 비율이 과다하고, 또한, MgO 입자의 평균 입경이 너무 작았기 때문에, 피막이 불균일해져, 방향성 전자 강판의 B8, 외관, 및 피막 밀착성이 열위로 되었다.

[0143] No.2의 예에서는, B 중 3배위 붕소의 비율이 과다하고, 또한, MgO 입자의 평균 입경이 극단적으로 컸기 때문에, 피막이 불균일해져, 방향성 전자 강판의 B8, 외관, 및 피막 밀착성이 열위로 되었다.

[0144] No.6의 예에서는, B 함유량이 과소하였기 때문에, 피막 밀착성이 열위로 되었다.

[0145] No.7의 예에서는, B 함유량이 과다하였기 때문에, 자기 특성 열화량 ΔB8이 열위로 되었다.

[0146] No.13의 예에서는, 3배위 붕소의 비율이 과다하여, 외관이 열위로 되었다.

[0147] No.14의 예에서는, 3배위 붕소의 비율이 과소하여, 자기 특성 열화량 ΔB8이 열위로 되었다.

[0148] No.15의 예에서는, MgO의 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 과소하여, 피막 밀착성이 열위로 되었다.

[0149] No.3 내지 5, 8 내지 12의 예에서는, 평균 입경이 0.10㎛ 이상 8.50㎛ 이하이며, B 함유량이 0.005질량% 이상 0.040질량% 미만이며, B 중 3배위 붕소의 비율이 5질량% 이상 70질량% 미만이며, MgO를 포함하는 입자의 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 6.0 이상이며, B8, 외관, 피막 밀착성, 및 자기 특성 열화량 ΔB8이 우수한 방향성 전자 강판이 얻어졌다. 특히, No.8 내지 11의 예에서는, [Ca]/[BO_3]값이 0.05 이상 2.00 미만의 범위 내이며, 자기 특성 열화량 ΔB8이 작아, 양호한 자기 특성이 얻어졌다.

[0150] <실시예 2>

[0151] 표 2A에 나타내는 배합율로, MgO 입자와, B 함유 입자와, TiO_2 입자를 함유하는, 표 2B에 나타내는 혼합 분말을 사용하여, 방향성 전자 강판을 제조하였다. 구체적으로는, 1차 재결정 어닐링 후의 냉연 강판에 대하여, 표 2B의 혼합 분말을 함유하는 어닐링 분리제의 수성 슬러리를 도포하였다. 수성 슬러리는, 표 2B의 혼합 분말과, 물을 혼합하여 조제하였다. 수성 슬러리 중의 고형분(혼합 분말)의 함유량은 20질량%로 하였다. 수성 슬러리가 표면에 도포된 냉연 강판에 대하여, 어느 예에 있어서도 300℃에서 30초 베이킹 처리를 실시하여, 수성 슬러리를 건조, 고형분이 베이킹되었다. 베이킹 후, 마무리 어닐링 처리를 실시하였다. 마무리 어닐링 처리에서는, 어느 예에 있어서도, 1200℃에서 20시간 유지하였다. 이상의 제조 공정에 의해, 모재 강판과 포르스테라이트(Mg_2SiO_4) 등의 복합 산화물을 포함하는 유리 피막을 갖는, 길이 방향 길이 60㎜, 판 폭 방향 길이 300㎜, 판 두께 0.23㎜의 방향성 전자 강판을 제조하였다.

[0152] [표 2A]

No.	MgO 입자								B 함유 입자					TiO_2 입자	
	배합률	플레 길이/두께	화학 성분 (잔부는, MgO 및 불순물이다.)						종류	배합률	붕소			배합률	
	질량%		B		Ca		BO_3율	[Ca]/[BO_3]		질량%	농도		BO_3율	질량%	
			질량%		질량%		질량%				질량%				
16	99.920	7.5	0.020		0.003		8.0	1.88	$Na_2B_4O_7$	0.080	21.493		0.2	0.000	
17	99.960	7.5	0.020		0.040		68.0	2.94	$Na_2B_4O_7$	0.040	21.493		95.0	0.000	
18	99.900	7.5	0.020		0.003		60.0	0.25	$Na_2B_4O_7$	0.100	21.493		60.0	0.000	
19	99.990	7.5	0.002		0.020		60.0	16.67	$Na_2B_4O_7$	0.010	21.493		60.0	0.000	
20	99.960	7.5	0.020		0.005		8.0	3.13	$Na_2B_4O_7$	0.040	21.493		0.2	0.000	
21	99.995	7.5	0.020		0.042		68.0	3.09	$Na_2B_4O_7$	0.005	21.493		95.0	0.000	
22	99.960	7.5	0.020		0.001		4.0	1.25	$Na_2B_4O_7$	0.040	21.493		55.0	0.000	
23	99.995	7.5	0.020		0.020		72.0	1.39	$Na_2B_4O_7$	0.005	21.493		4.0	0.000	
24	94.960	7.5	0.020		0.001		55.0	0.09	$Na_2B_4O_7$	0.040	21.493		28.0	5.000	
25	94.995	7.5	0.020		0.020		55.0	1.82	$Na_2B_4O_7$	0.005	21.493		28.0	5.000	
26	94.960	7.5	0.020		0.030		40.0	3.75	B_2O_3	0.040	31.034		30.0	5.000	
27	94.990	7.5	0.020		0.030		40.0	3.75	B	0.010	100.00		30.0	5.000	
28	99.960	7.5	0.020		0.001		4.0	1.25	$Na_2B_4O_7$	0.040	21.493		55.0	0.000	
29	99.960	7.5	0.020		0.001		4.0	1.25	$Na_2B_4O_7$	0.040	21.493		55.0	0.000	

[0153]

[0154] [표 2B]

No.	혼합 분말								방향성 전자 강판				비고
	평균 입경	화학 성분 (잔부는, Mg, O 및 불순물이다.)							B8 [T]	외관	피막 밀착성	피막에 의한 B8 열화 ΔB8	
	[μm]	B 질량%	Ca 질량%	Ti 질량%	BO_3율 질량%	[Ca]/[BO_3]							
16	1.50	0.037	0.003	0.000	4	1.84			1.924	A	A	0.022	비교예
17	1.50	0.029	0.040	0.000	76	1.84			1.931	A	A	0.021	비교예
18	1.50	0.041	0.003	0.000	60	0.12			1.926	B	A	0.028	비교예
19	1.50	0.004	0.020	0.000	60	8.03			1.930	B	C	0.014	비교예
20	1.50	0.029	0.005	0.000	6	3.09			1.923	A	A	0.016	본 발명예
21	1.50	0.021	0.042	0.000	69	2.87			1.922	A	A	0.015	본 발명예
22	1.50	0.029	0.001	0.000	19	0.18			1.924	A	A	0.014	본 발명예
23	1.50	0.021	0.020	0.000	69	1.38			1.932	A	A	0.013	본 발명예
24	1.50	0.028	0.001	2.975	47	0.07			1.925	A	A	0.013	본 발명예
25	1.50	0.020	0.019	2.975	54	1.77			1.926	A	A	0.014	본 발명예
26	1.50	0.031	0.028	2.975	36	2.52			1.923	A	A	0.014	본 발명예
27	1.50	0.029	0.028	2.975	37	2.69			1.924	A	A	0.014	본 발명예
28	0.30	0.029	0.001	0.000	19	0.18			1.923	A	A	0.018	본 발명예
29	8.40	0.029	0.001	0.000	19	0.18			1.931	A	A	0.012	본 발명예

[0155]

[0156] 혼합 분말의, B 함유량, Ca 함유량, Ti 함유량, BO_3 함유량, 및 B 중 3배위 붕소가 차지하는 비율(BO_3율), 평균 입경, 그리고 MgO 입자의 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비는 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 측정되었다. 또한, 얻어진 방향성 전자 강판에 대하여, 실시예 1과 마찬가지의 요령으로, 자기 특성(B8), 외관, 피막 밀착성, 및 자기 특성 열화량 ΔB8의 평가를 행하였다. 결과를 표 2B에 나타낸다.

[0157] No.16의 예에서는, B 중 3배위 붕소의 비율이 과소하였기 때문에, 피막 중의 Al 산화물의 형성이 촉진됨으로써, 피막의 자기 특성 열화 영향이 커져, 자기 특성 열화량 ΔB8이 열위로 되었다.

[0158] No.17의 예에서는, B 중 3배위 붕소의 비율이 과다하였기 때문에, 피막 중의 형성이 과잉으로 촉진되어, 피막의 자기 특성 열화 영향이 커져, 자기 특성 열화량 ΔB8이 열위로 되었다.

[0159] No.18의 예에서는, 혼합 분말 중의 B 함유량이 과다하였기 때문에, 자기 특성 열화량 ΔB8이 열위로 되었다.

[0160] No.19의 예에서는, 혼합 분말 중의 B 함유량이 과소하였기 때문에, 피막 밀착성이 열위로 되었다.

[0161] No.20 내지 29의 예에서는, 평균 입경이 0.10㎛ 이상 8.50㎛ 이하이며, 혼합 분말은 B를 함유하고, 혼합 분말의 전체에 포함되는 B 함유량이 0.005질량% 이상 0.040질량% 미만이며, B 중 3배위 붕소의 비율이 5질량% 이상 70질량% 미만이며, MgO를 포함하는 입자의 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 6.0 이상이며, B8, 외관, 피막 밀착성 및 자기 특성 열화량 ΔB8이 우수한 방향성 전자 강판이 얻어졌다.

[0162] <실시예 3>

[0163] 표 3A에 나타내는 MgO 입자와, B 함유 입자와, Ca 함유 입자와, TiO_2 입자를 함유하는, 표 3B에 나타내는 혼합

분말을 사용하고, 그 밖의 조건을 실시예 2와 마찬가지로 하여 방향성 전자 강판을 제조하였다. 구체적으로는, 1차 재결정 어닐링 후의 냉연 강판에 대하여, 표 3B의 혼합 분말을 함유하는 어닐링 분리제의 수성 슬러리를 도포하였다. 수성 슬러리는, 표 3B의 혼합 분말과, 물을 혼합하여 조정하였다. 수성 슬러리 중의 고형분(혼합 분말)의 함유량은 20질량%로 하였다. 수성 슬러리가 표면에 도포된 냉연 강판에 대하여, 어느 예에 있어서도 300℃에서 30초 베이킹 처리를 실시하여, 수성 슬러리를 건조, 고형분이 베이킹되었다. 베이킹 후, 마무리 어닐링 처리를 실시하였다. 마무리 어닐링 처리에서는, 어느 예에 있어서도, 1200℃에서 20시간 유지하였다. 이상의 제조 공정에 의해, 모재 강판과 포르스테라이트(Mg_2SiO_4) 등의 복합 산화물을 포함하는 유리 피막을 갖는, 길이 방향 길이 300㎜, 판 폭 방향 길이 60㎜, 판 두께 0.23㎜의 방향성 전자 강판을 제조하였다.

[0164] [표 3A]

No.	MgO입자						B 함유 입자				Ca 함유 입자				TiO_2 입자
	배합률	블레 길이/두께	화학 성분(잔부는, Mg, O 및 불순물이다.)				종류	배합률	붕소		종류	배합률	Ca 농도		배합률
	질량%		B	Ca	BO_3율				농도	BO_3율					
			질량%	질량%	질량%			질량%	질량%	질량%		질량%	질량%		질량%
30	99.993	8.3	0.020	0.022	68		$Na_2B_4O_7$	0.005	21.493	95	$CaSO_4$	0.002	29.45		0.000
31	99.945	8.3	0.020	0.020	68		$Na_2B_4O_7$	0.005	21.493	95	$CaSO_4$	0.027	29.45		0.000
32	99.880	8.3	0.020	0.001	22		$Na_2B_4O_7$	0.040	21.493	72	$CaSO_4$	0.200	29.45		0.000
33	97.995	8.3	0.020	0.020	72		$Na_2B_4O_7$	0.005	21.493	4	$CaSO_4$	2.000	29.45		0.000
34	99.720	8.3	0.020	0.001	22		$Na_2B_4O_7$	0.200	21.493	72	$CaSO_4$	0.080	29.45		0.000
35	99.910	8.3	0.020	0.042	68		$Na_2B_4O_7$	0.040	21.493	72	$SrSO_4$	0.050	47.72		0.000
36	99.975	8.3	0.020	0.001	22		$Na_2B_4O_7$	0.005	21.493	4	$BaSO_4$	0.020	58.80		0.000

[0165]

[0166] [표 3B]

No.	혼합 분말							방향성 전자 강판				비고
	평균 입경	화학 성분(잔부는 O 및 불순물이다.)						B8 [T]	외관	피막 밀착성	피막에 의한 B8 열화 ΔB8	
	[μm]	B 질량%	Ca 질량%	Ti 질량%	BO_3율 질량%	[Ca]/[BO_3]						
30	1.50	0.021	0.023	0.000	69	1.55		1.922	A	A	0.014	본 발명예
31	1.50	0.021	0.028	0.000	69	1.91		1.922	A	A	0.014	본 발명예
32	1.50	0.029	0.060	0.000	37	5.66		1.924	A	A	0.016	본 발명예
33	1.50	0.021	0.609	0.000	69	42.2		1.932	A	A	0.018	본 발명예
34	1.50	0.063	0.025	0.000	56	0.69		1.924	B	A	0.025	비교예
35	1.50	0.029	0.066	0.000	69	3.33		1.925	A	A	0.015	본 발명예
36	1.50	0.021	0.013	0.000	21	2.87		1.933	A	A	0.015	본 발명예

[0167]

[0168] 혼합 분말의, B 함유량, Ca 함유량, Ti 함유량, BO_3 함유량, 및 B 중 3배위 붕소가 차지하는 비율(BO_3율), 평균 입경, 그리고 MgO 입자의 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비는 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 측정되었다. 또한, 얻어진 방향성 전자 강판에 대하여, 실시예 1과 마찬가지의 요령으로, 자기 특성(B8), 외관, 피막 밀착성, 및 자기 특성 열화량 ΔB8의 평가를 행하였다. 결과를 표 3B에 나타낸다.

[0169] No.30 내지 33, 35, 36의 예에서는, 평균 입경이 0.10㎛ 이상 8.50㎛ 이하이며, 혼합 분말은 B를 함유하고, 혼합 분말의 전체에 포함되는 B 함유량이 0.005질량% 이상 0.040질량% 미만이며, B 중 3배위 붕소의 비율이 5질량% 이상 70질량% 미만이며, MgO의 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 6.0 이상이며, B8, 외관, 피막 밀착성, 및 자기 특성 열화량 ΔB8이 우수한 방향성 전자 강판이 얻어졌다. 특히 No.30, 31의 예에서는, [Ca]/[BO_3]값이 0.05 이상 2.00 미만의 범위 내이며, 자기 특성 열화량 ΔB8이 작아, 양호한 자기 특성이 얻어졌다.

[0170] No.34의 예는, 혼합 분말의 B 함유량이 0.040% 초과이며, 당해 혼합 분말을 사용하여 제조된 방향성 전자 강판의 자기 특성 열화량 ΔB8이 열위였다.

[0171] <실시예 4>

[0172] 표 4A에 나타내는 원료 입자 또는 원료 분말을 표 4B에 나타내는 조건에서 소성하여 MgO 입자 또는 혼합 분말을 제작하였다. 제작된 MgO 입자 또는 혼합 분말을 사용하여, 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 방향성 전자 강판을 제조하였다.

[0173] 원료 입자 또는 원료 분말, 및 MgO 입자 또는 혼합 분말의, B 함유량, Ca 함유량, Ti 함유량, BO_3 함유량, 및 B

중 3배위 붕소가 차지하는 비율(BO_3율), 평균 입경, Mg 함유 원료 입자의 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비, 그리고 MgO 입자 또는 혼합 분말에 있어서의 MgO 입자의 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비는 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 측정되었다. 또한, 얻어진 방향성 전자 강판에 대하여, 실시예 1과 마찬가지의 요령으로, 자기 특성(B8), 외관, 피막 밀착성, 및 자기 특성 열화량 ΔB8의 평가를 행하였다. 결과를 표 4B에 나타낸다.

[0174] [표 4A]

No.	원료 입자 또는 원료 분말																
	Mg함유 원료 입자					B함유 원료 입자			Ca함유 원료 입자			TiO_2 입자					
	원료종	둘레 길이/두께	함유량 B	함유량 Ca	배합률	종류	배합률	B	종류	배합률	Ca	배합률	B 함유량	Ca 함유량	평균 입경
			질량%	질량%	질량%		질량%	질량%		질량%	질량%	질량%	질량%	질량%	μm
37	$Mg(OH)_2$	7.6	0.001	0.005	100.000							0.000	0.001	0.005	3.20
38	$Mg(OH)_2$	7.6	0.080	0.005	100.000							0.000	0.080	0.005	3.20
39	$Mg(OH)_2$	7.6	0.001	0.005	99.985	$Na_2B_4O_7$	0.015	21.49				0.000	0.004	0.005	3.20
40	$Mg(OH)_2$	7.6	0.002	0.005	99.800	$Na_2B_4O_7$	0.200	21.49				0.000	0.045	0.005	3.20
41	$Mg(OH)_2$	7.6	0.022	0.030	100.000							0.000	0.022	0.030	3.20
42	$Mg(OH)_2$	7.6	0.032	0.050	99.950	$Na_2B_4O_7$	0.050	21.49				0.000	0.043	0.050	3.20
43	$Mg(OH)_2$	7.6	0.038	0.005	99.980				$CaSO_4$	0.020	29.45	0.000	0.038	0.011	3.20
44	$Mg(OH)_2$	7.6	0.020	0.008	94.990				$CaSO_4$	0.010	29.45	5.000	0.019	0.011	3.20
45	$Mg(OH)_2$	9.4	0.005	0.004	94.948	$Na_2B_4O_7$	0.050	21.49	$CaSO_4$	0.002	29.45	5.000	0.015	0.004	3.20
46	$Mg(OH)_2$	9.4	0.005	0.004	94.948	$Na_2B_4O_7$	0.050	21.49	$CaSO_4$	0.002	29.45	5.000	0.015	0.004	3.20
47	$Mg(OH)_2$	9.4	0.005	0.004	94.948	$Na_2B_4O_7$	0.050	21.49	$CaSO_4$	0.002	29.45	5.000	0.015	0.004	3.20
48	$Mg(OH)_2$	9.4	0.020	0.008	94.948	$Na_2B_4O_7$	0.050	21.49	$CaSO_4$	0.002	29.45	5.000	0.030	0.008	3.20
49	$Mg(OH)_2$	9.4	0.020	0.008	94.948	$Na_2B_4O_7$	0.050	21.49	$CaSO_4$	0.002	29.45	5.000	0.030	0.008	3.20
50	$Mg(OH)_2$	9.4	0.020	0.008	94.948	$Na_2B_4O_7$	0.050	21.49	$CaSO_4$	0.002	29.45	5.000	0.030	0.008	3.20
51	$MgCO_3$	7.2	0.025	0.010	100.000							0.000	0.025	0.010	3.20
52	$mMgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot nH_2O$	7.1	0.025	0.010	99.950	$Na_2B_4O_7$	0.050	21.49				0.000	0.036	0.010	3.20
53	$MgCO_3 \cdot mMgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot nH_2O + Mg(OH)_2$	7.1	0.025	0.010	94.998				$CaSO_4$	0.002	29.45	5.000	0.024	0.010	3.20
54	$Mg(OH)_2$	6.8	0.032	0.050	99.950	$Na_2B_4O_7$	0.050	21.49				0.000	0.043	0.050	3.20

[0175]

[0176] [표 4B]

No.	소성 조건			MgO입자 또는 혼합 분말								방향성 전자 강판				비고
	분위기	온도 ℃	시간 분	평균 입경 ㎛	둘레 길이/ 두께	화학 성분 (잔부는, Mg, O 및 불순물이다.) B 질량%	Ca 질량%	Ti 질량%	BO_3율 질량%	[Ca]/[BO_3]	B8 [T]	외관	피막 밀착성	피막에 의한 B8 열화 ΔB8		
37	대기	900	10	3.20	7.40	0.001	0.005	0.000	50	10.00	1.928	B	C	0.013		비교예
38	대기	900	10	3.20	7.40	0.080	0.005	0.000	50	0.13	1.924	B	A	0.025		비교예
39	대기	900	10	3.20	7.40	0.004	0.005	0.000	50	2.37	1.922	B	C	0.014		비교예
40	대기	900	10	3.20	7.40	0.045	0.005	0.000	50	0.22	1.924	B	A	0.028		비교예
41	대기	900	10	3.20	7.40	0.022	0.030	0.000	50	2.73	1.950	A	A	0.016		본 발명예
42	대기	900	10	3.20	7.40	0.043	0.050	0.000	50	2.34	1.930	A	A	0.016		본 발명예
43	대기	900	10	3.20	7.40	0.038	0.011	0.000	50	0.57	1.930	A	A	0.014		본 발명예
44	대기	900	10	3.20	7.40	0.019	0.011	2.975	50	1.11	1.940	A	A	0.013		본 발명예
45	대기	800	10	3.20	9.20	0.015	0.004	2.975	50	0.57	1.940	A	A	0.014		본 발명예
46	대기	700	10	3.20	9.20	0.015	0.004	2.975	50	0.57	1.942	A	A	0.014		본 발명예
47	대기	1100	10	3.20	9.20	0.015	0.004	2.975	50	0.57	1.944	A	A	0.013		본 발명예
48	대기	680	10	소성 불량에 의해, 주제 MgO가 얻어지지 않았다												비교예
49	대기	1120	10	8.70	9.20	0.030	0.008	2.975	50	0.55	1.938	B	B	0.018		비교예
50	질소 분위기	900	10	3.20	9.20	0.030	0.008	2.975	50	0.55	1.938	A	A	0.013		본 발명예
51	대기	900	10	3.20	7.10	0.025	0.010	0	50	0.80	1.944	A	A	0.014		본 발명예
52	대기	900	10	3.20	7.00	0.036	0.010	0	50	0.56	1.942	A	A	0.012		본 발명예
53	질소 분위기	900	10	3.20	6.80	0.024	0.010	2.975	50	0.85	1.944	A	A	0.014		본 발명예
54	대기	900	10	3.20	5.20	0.043	0.050	0.000	50	2.34	1.930	A	B	0.016		비교예

[0177]

[0178] No.37, 39의 예에서는, MgO 입자의 B 함유량이 과소가 되어, 피막 밀착성이 열위로 되었다.

[0179] No.38, 40의 예에서는, MgO 입자의 B 함유량이 과잉이 되어, 자기 특성 열화량 ΔB8이 열위로 되었다.

[0180] No.41 내지 47, 50 내지 53의 예에서는, 수산화마그네슘, 염기성 탄산마그네슘, 및 탄산마그네슘으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 함유하는 Mg 함유 원료 입자와, B를 함유하는 B 함유 입자를 함유하고, 평균 입경이 0.10㎛ 이상 8.50㎛ 이하인 원료 분말을, 700℃ 이상 1100℃ 이하의 온도에서 소성하였다. 소성 후에 얻어진 MgO 입자는, 평균 입경이 0.10㎛ 이상 8.50㎛ 이하이며, B 함유량이 0.005질량% 이상 0.040질량% 미만이며, B 중 3배위 붕소의 비율이 5질량% 이상 70질량% 미만이며, MgO를 포함하는 입자의 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 6.0 이상이었기 때문에, B8, 외관, 피막 밀착성, 및 자기 특성 열화량 ΔB8이 우수한 방향성 전자 강판이 얻어졌다. 특히 No.43 내지 47, 50 내지 53의 예에서는, [Ca]/[BO_3]값이 0.05 이상 2.00 미만의 범위 내이며, 자기 특성 열화량 ΔB8이 작아, 양호한 자기 특성이 얻어졌다.

[0181] No.48의 예에서는, 소성 온도가 너무 낮았기 때문에, 원료 분말의 소성이 불충분해져, 혼합 분말의 주제가 MgO로 되지 않아, 어닐링 분리제로서 사용할 수 없었다.

[0182] No.49의 예에서는, 소성 온도가 너무 높았기 때문에, 혼합 분말의 평균 입경이 범위 외로 되어, 방향성 전자 강판의 외관 및 피막 밀착성이 열위로 되었다.

[0183] No.54의 예에서는, Mg 함유 원료 입자의 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 7.0 미만이고, MgO 입자 또는 혼합 분말에 있어서의 MgO 입자의 1차 입자의 두께에 대한 둘레 길이의 비가 6.0을 하회하여, 피막 밀착성이 열위로 되었다.