

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7675191号
(P7675191)

(45)発行日 令和7年5月12日(2025.5.12)

(24)登録日 令和7年4月30日(2025.4.30)

(51)国際特許分類	F I			
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C	38/00	3 0 3 U	
C 2 1 D 8/12 (2006.01)	C 2 1 D	8/12	B	
C 2 2 C 38/34 (2006.01)	C 2 2 C	38/34		
C 2 2 C 38/60 (2006.01)	C 2 2 C	38/60		
H 0 1 F 1/147(2006.01)	H 0 1 F	1/147	1 8 3	
請求項の数 14 (全16頁)				

(21)出願番号	特願2023-537554(P2023-537554)	(73)特許権者	522492576
(86)(22)出願日	令和3年12月17日(2021.12.17)		ポスコ カンパニー リミテッド
(65)公表番号	特表2024-500443(P2024-500443 A)		大韓民国 キョンサンブク - ド ポハン - シ ナム - グ ドンヘアン - 口 6 2 6 1
(43)公表日	令和6年1月9日(2024.1.9)	(74)代理人	110000051
(86)国際出願番号	PCT/KR2021/019330		弁理士法人共生国際特許事務所
(87)国際公開番号	WO2022/139354	(72)発明者	ソン, デヒョン
(87)国際公開日	令和4年6月30日(2022.6.30)		大韓民国 3 7 8 5 9 キョンサンブク - ド ポハン - シ ナム - グ ドンヘアン - 口(ゴエドン - ドン) 6 2 6 1
審査請求日	令和5年8月21日(2023.8.21)		イ, サンウ
(31)優先権主張番号	10-2020-0179372	(72)発明者	大韓民国 3 7 8 5 9 キョンサンブク - ド ポハン - シ ナム - グ ドンヘアン - 口(ゴエドン - ドン) 6 2 6 1
(32)優先日	令和2年12月21日(2020.12.21)		ポスコ内
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)	審査官	鈴木 葉子
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 方向性電磁鋼板およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

重量%で、Si : 2.0 ~ 4.0%、Mn : 0.04 ~ 0.2%、N : 0.010%以下(0%を除く)、C : 0.005%以下(0%を除く)、Sn : 0.03 ~ 0.08%、およびCr : 0.01 ~ 0.2%を含み、残部がFe、および不可避免的不純物からなり、AlN、(Al、Si)N、(Al、Si、Mn)N、MnS、CuS、Al₂O₃のうち1種以上を含む介在物を含み、

前記介在物の平均粒径が0.5 ~ 6.0 μmであり、

前記介在物中粒径が6.0 μm以下の介在物を40 ~ 130個/mm²含むことを特徴とする方向性電磁鋼板。

【請求項2】

結晶粒粒径が1mm以下の結晶粒の面積分率が、10%以下であることを特徴とする請求項1に記載の方向性電磁鋼板。

【請求項3】

Al : 0.005 ~ 0.030重量%をさらに含むことを特徴とする請求項1または請求項2に記載の方向性電磁鋼板。

【請求項4】

S : 0.010重量%以下をさらに含むことを特徴とする請求項1 ~ 請求項3のいずれか一項に記載の方向性電磁鋼板。

【請求項5】

P : 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 0 4 5 重量%をさらに含むことを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか一項に記載の方向性電磁鋼板。

【請求項 6】

S b : 0 . 1 重量%以下をさらに含むことを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか一項に記載の方向性電磁鋼板。

【請求項 7】

C o : 0 . 1 重量%以下、N i : 0 . 1 重量%以下、および M o : 0 . 1 重量%以下のうち 1 種以上をさらに含むことを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか一項に記載の方向性電磁鋼板。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 請求項 7 のいずれか一項に記載の方向性電磁鋼板の製造方法として、

重量%で、S i : 2 . 0 ~ 4 . 0 %、M n : 0 . 0 4 ~ 0 . 2 %、N : 0 . 0 1 0 %以下 (0 % を除く)、C : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 4 %、S n : 0 . 0 3 ~ 0 . 0 8 %、および C r : 0 . 0 1 ~ 0 . 2 % を含み、残部が F e、および不可避免的不純物からなり、下記式 1 を満たすスラブを熱間圧延して熱延鋼板を製造する段階、

前記熱延鋼板を巻き取る段階、

巻き取られた前記熱延鋼板をそのまま冷却し、冷間圧延して冷間圧延鋼板を製造する段階、

前記冷間圧延鋼板を 1 次再結晶焼鈍する段階、および

前記 1 次再結晶焼鈍した冷間圧延鋼板を 2 次再結晶焼鈍する段階を含み、

前記巻き取る段階で巻き取り温度は 7 0 0 ~ 8 5 0 であり、下記式 2 を満たすことを特徴とする方向性電磁鋼板の製造方法。

[式 1]

$$0 . 0 3 8 \times [S i] - 0 . 0 6 9 - [N] \quad [C] \quad 0 . 0 3 8 \times [S i] - 0 . 0 6 9 + [N]$$

(式 1 中、[S i]、[N] および [C] は、それぞれスラブ内 S i、N および C の含有量 (重量%) を示す。)

[式 2]

$$9 0 \quad (0 . 0 3 8 \times [S i] + [N] + [C]) \times [C T] \quad 1 3 0$$

(式 2 中、[S i]、[N] および [C] は、それぞれスラブ内 S i、N および C の含有量

(重量%) を示し、[C T] は巻き取り温度 () を示す。)

【請求項 9】

前記熱延鋼板を製造する段階の前にスラブを 1 3 0 0 以下に加熱する段階をさらに含むことを特徴とする請求項 8 に記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

【請求項 1 0】

前記巻き取る段階後および冷間圧延鋼板を製造する段階の前に、鋼板外部から熱を加える熱処理がないことを特徴とする請求項 8 または請求項 9 に記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

【請求項 1 1】

前記冷間圧延鋼板を製造する段階は、前記熱延鋼板を 1 回冷間圧延する段階からなることを特徴とする請求項 8 ~ 請求項 1 0 のいずれか一項に記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

【請求項 1 2】

前記 1 次再結晶焼鈍する段階は、脱炭段階および浸窒段階を含み、

前記脱炭段階後、前記浸窒段階を行うか、

前記浸窒段階後、前記脱炭段階を行うか、または

前記脱炭段階および前記浸窒段階を同時に行うことを特徴とする請求項 8 ~ 請求項 1 1 のいずれか一項に記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

【請求項 1 3】

前記 1 次再結晶焼鈍する段階後、焼鈍分離剤を塗布する段階をさらに含むことを特徴と

10

20

30

40

50

する請求項 8 ~ 請求項 12 のいずれか一項に記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

【請求項 14】

前記 2 次再結晶焼鈍する段階は、900 ~ 1210 の温度で 2 次再結晶が完了することを特徴とする請求項 8 ~ 請求項 13 のいずれか一項に記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、方向性電磁鋼板およびその製造方法に係りより詳しくは、Si、C、N、Cr、Snなどの含有量を適切に制御し、熱間圧延段階で巻き取り温度を適切に調節して、熱延板焼鈍段階を省略しても磁性劣化を抑制することができる方向性電磁鋼板およびその製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

方向性電磁鋼板は、圧延方向に対して鋼片の集合組織が{110}<001>であるゴス集合組織(Goss texture)を示しており、一方向あるいは圧延方向に磁気的特性に優れた軟磁性材料である。このような集合組織を発現させて方向性電磁鋼板の磁性特性を改善するためには、製鋼での成分制御、熱間圧延でのスラブ再加熱、および熱間圧延工程因子制御、熱延板焼鈍熱処理、冷間圧延、1次再結晶焼鈍、2次再結晶焼鈍などの複雑な工程が要求され、非常に精度よくかつ厳格に管理しなければならない。

熱延板焼鈍工程は、熱間圧延後熱延板の不均一な微細組織および介在物を均一に制御することによって、2次再結晶焼鈍中にGoss方位結晶粒が安定して2次再結晶が行われるために不可欠な工程である。しかし、熱延板焼鈍は、方向性電磁鋼板の生産原価を増加させる要因となるため、熱延板焼鈍を省略し同時に熱延板の微細組織および介在物を均一にすることができれば、熱延板焼鈍工程による製造原価も節約でき、生産性も向上させることができる。

20

スラブ加熱時、スキッド(skid)での熱的偏差が必然的に発生し、これによって熱延板介在物および微細組織不均一が発生する。熱延板焼鈍を省略する場合、前述した熱的偏差を低減することができなくなり、これは最終的に最終製造される方向性電磁鋼板の磁性偏差の深化が深刻な場合、磁性劣化につながる。

熱延板焼鈍を省略するために、様々な試みが行われてきたが、スラブ加熱時に加熱炉内スキッド(skid)での熱的偏差を低減するための技術、介在物および微細組織不均一を解消できる技術について直接的に解決案を提案した技術はなかった。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明が目的とするところは、Si、C、N、Cr、Snなどの含有量を適切に制御し、熱間圧延段階で巻き取り温度を適切に調節し、熱延板焼鈍段階を省略しても磁性劣化を抑制できる方向性電磁鋼板およびその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明の方向性電磁鋼板は、重量%で、Si:2.0~4.0%、Mn:0.04~0.2%、N:0.010%以下(0%を除く)、C:0.005%以下(0%を除く)、Sn:0.03~0.08%、およびCr:0.01~0.2%を含み、残部がFe、および不可避免的不純物からなり、AlN、(Al、Si)N、(Al、Si、Mn)N、MnS、CuS、Al₂O₃のうち1種以上からなる介在物を含み、介在物の平均粒径が0.5~6.0μmであり、介在物中粒径が6.0μm以下の介在物を40~130個/mm²含むことができる。

40

【0005】

本発明の方向性電磁鋼板は、結晶粒粒径が1mm以下の結晶粒の面積分率が10%以下であってもよい。

50

本発明の方向性電磁鋼板は、Al : 0.005 ~ 0.030 重量% をさらに含むことができる。

また、S : 0.010 重量% 以下をさらに含むことができる。

また、P : 0.0005 ~ 0.045 重量% をさらに含むことができる。

また、Sb : 0.1 重量% 以下をさらに含むことができる。さらに、Co : 0.1 重量% 以下、Ni : 0.1 重量% 以下、および Mo : 0.1 重量% 以下のうち1種以上をさらに含むことができる。

【0006】

本発明の方向性電磁鋼板の製造方法は、重量% で、Si : 2.0 ~ 4.0%、Mn : 0.04 ~ 0.2%、N : 0.010% 以下 (0% を除く)、C : 0.001 ~ 0.04%、Sn : 0.03 ~ 0.08%、および Cr : 0.01 ~ 0.2% を含み、残部が Fe、および不可避免的不純物からなり、下記式1を満たすスラブを熱間圧延して熱延鋼板を製造する段階、熱延鋼板を巻き取る段階、巻き取られた熱延鋼板をそのまま冷却し、冷間圧延して冷間圧延鋼板を製造する段階、冷間圧延鋼板を1次再結晶焼鈍する段階、および1次再結晶焼鈍した冷間圧延鋼板を2次再結晶焼鈍する段階を含む。

【0007】

[式1]

$$0.038 \times [Si] - 0.069 - [N] \quad [C] \quad 0.038 \times [Si] - 0.069 + [N]$$

(式1中、[Si]、[N] および [C] は、それぞれスラブ内 Si、N および C の含有量 (重量%) を示す。)

巻き取る段階で、巻き取り温度は、700 ~ 850 であり、下記式2を満たすことができる。

【0008】

[式2]

$$90 \quad (0.038 \times [Si] + [N] + [C]) \times [CT] \quad 130$$

(式2中、[Si]、[N] および [C] は、それぞれスラブ内 Si、N および C の含有量 (重量%) を示し、[CT] は、巻き取り温度 () を示す。)

熱延鋼板を製造する段階前にスラブを1300 以下に加熱する段階をさらに含むことができる。

巻き取る段階後および冷間圧延鋼板を製造する段階の前に、鋼板外部から熱を加える熱処理がなくてもよい。

冷間圧延鋼板を製造する段階は、熱延鋼板を1回冷間圧延する段階で行うことができる。

1次再結晶焼鈍する段階は、脱炭段階および浸窒段階を含み、脱炭段階後、前記浸窒段階を行うか、浸窒段階後、前記脱炭段階を行うか、または脱炭段階および浸窒段階を同時に行うことができる。

1次再結晶焼鈍する段階後、焼鈍分離剤を塗布する段階をさらに含むことができる。

2次再結晶焼鈍する段階は、900 ~ 1210 の温度で2次再結晶が完了することができる。

【発明の効果】

【0009】

本発明の方向性電磁鋼板によれば、スラブ加熱時に加熱炉内スキッド (skid) での熱的偏差が減少し、熱延板焼鈍を省略しても介在物 + び微細組織不均一を解消することができる。

最終的に、熱延板焼鈍を省略しても方向性電磁鋼板の磁性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】 発明材1で介在物を分析した写真である。

【図2】 比較材1で介在物を分析した写真である。

【図3】 発明材7で製造した最終方向性電磁鋼板の写真である。

【図4】比較材31で製造した最終方向性電磁鋼板の写真である。

【図5】比較材21で製造した最終方向性電磁鋼板の写真である。

【図6】比較材22で製造した最終方向性電磁鋼板の写真である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

第1、第2および第3等の用語は、様々な部分、成分、領域、層および/またはセクションを説明するために使用されるが、これらに限られない。これら用語は、ある部分、成分、領域、層またはセクションを他の部分、成分、領域、層またはセクションと区別するためにのみ使用される。従って、以下で説明する第1部分、成分、領域、層またはセクションは、本発明の範囲を逸脱しない範囲で、第2部分、成分、領域、層またはセクションとして言及することができる。

10

ここで使用される専門用語は、単に特定実施例を言及するためのものであり、本発明を限定することを意図するものではない。ここで使用される単数形は、文言がこれと明らかに反対の意味を示さない限り複数形も含む。明細書で使用される「含む」の意味は特定特性、領域、整数、段階、動作、要素および/または成分を具体化するものであり、他の特性、領域、整数、段階、動作、要素および/または成分の存在や付加を排除するものではない。

【0012】

ある部分が他の部分「の上に」または「上に」あると言及する場合、これは他の部分のすぐ上にあってもよく、その間に他の部分を伴ってもよい。一方、ある部分が他の部分の「真上に」あると言及する場合、その間に他の部分が介在することはない。

20

異なるように定義していないが、ここに使用される技術用語および科学用語を含むすべての用語は、本発明が属する技術分野において通常の知識を有する者が一般に理解する意味と同じ意味を有する。通常使用される辞書に定義された用語は、関連技術文献と現在開示された内容に合致する意味を有するものと追加解釈され、定義されない限り、理想的または非常に公式的な意味に解釈されない。

また、特に言及しない限り、%は重量%を意味し、1 ppmは0.0001重量%である。

本発明の一実施例において、追加元素をさらに含むという意味は、追加元素の追加量だけ残部である鉄(Fe)の代わりに含むことを意味する。

30

【0013】

以下、本発明の実施例について本発明が属する技術分野において通常の知識を有する者が容易に実施できるように詳細に説明する。しかし、本発明は様々な異なる形態で実施することができ、ここで説明する実施例に限定されない。

本発明の方向性電磁鋼板は、重量%で、Si: 2.0~4.0%、Mn: 0.04~0.2%、N: 0.010%以下(0%を除く)、C: 0.005%以下(0%を除く)、Sn: 0.03~0.08%、およびCr: 0.01~0.2%を含み、残部がFe、および不可避免的不純物からなる。

【0014】

下記では、合金成分限定理由を説明する。

40

Si: 2.0~4.0重量%

シリコン(Si)は電磁鋼板の基本組成で、素材の比抵抗を増加させて鉄損(core loss)を下げる役割をする。Si含有量が少なすぎる場合、比抵抗が減少して、渦電流損が増加して鉄損特性が劣化し、1次再結晶焼鈍時にフェライトとオーステナイト間の相変態が活発になり、1次再結晶集合組織がひどく損なわれる。また2次再結晶焼鈍時にフェライトとオーステナイト間の相変態が発生し、2次再結晶が不安定になるだけでなく、{110}ゴス集合組織がひどく損なわれる。一方、Si含有量が過剰に含まれる場合には、1次再結晶焼鈍時にSiO₂およびFe₂SiO₄酸化層が過緻密に形成され、脱炭挙動を遅らせ、フェライトとオーステナイト間の相変態が1次再結晶焼鈍処理の間に持続的に起こり、1次再結晶集合組織がひどく損なわれることがある。また上述した緻密な酸化層

50

形成による脱炭挙動の遅延効果により窒化挙動も遅れて (Al、Si、Mn)、N および AlN などの窒化物が十分に形成されず、高温焼鈍時に 2 次再結晶に必要な十分な結晶粒抑制力を確保できなくなることがある。

また、Si が過剰に含まれると、機械的特性の脆性が増加し、靱性が減少し、圧延過程での板破断発生率が激しくなり、板間溶接性が劣位になり、容易な作業性が確保できなくなる。結果的に、Si 含有量を前記所定の範囲に制御しないと、2 次再結晶形成が不安定になり、磁気的特性が深刻に損なわれ、作業性も悪化する。従って、Si は 2.0 ~ 4.0 重量% で含むことができる。より具体的には 2.1 ~ 3.5 重量% 含むことができる。

【0015】

Mn : 0.04 ~ 0.2 重量%

マンガン (Mn) は Si 同様に比抵抗を増加させて渦電流損を減少させることで、全体の鉄損を減少させる効果もあり、小変態で S と反応して Mn 系硫化物を作るだけでなく、Si と共に窒化処理によって導入される窒素と反応して (Al、Si、Mn)、N の介在物を形成することで、1 次再結晶粒の成長を抑制して 2 次再結晶を引き起こすだけでなく、最終製品の表面品質に影響を与える重要な元素である。Mn が少なすぎる場合、最終製品の表面品質が悪くなり得る。Mn が多すぎる場合、オーステナイト相分率が非常に増加し、Goss 集合組織が損なわれ、磁束密度が減少し、脱炭焼鈍時に酸化層が過形成されて脱炭を妨害することがある。従って、Mn を 0.04 ~ 0.20 重量% 含むことができる。さらに具体的に、Mn を 0.07 ~ 0.15 重量% 含むことができる。

【0016】

N : 0.010 重量% 以下

窒素 (N) は Al と反応して Al 系窒化物を形成する重要な元素で、スラブ内には 0.010 重量% 以下で添加することができる。スラブ内に N が多すぎると熱延以後の工程で窒素拡散による Blister という表面欠陥をもたらし、スラブ状態で窒化物が多すぎると形成されるため、圧延が難しくなり、その後の工程が複雑になり、製造単価が上昇する原因となる。さらに具体的に、N を 0.005 重量% 以下で含むことができる。一方 (Al、Si、Mn)N、AlN、(Si、Mn)N などの窒化物を形成するために追加的に必要な N は、冷間圧延以後の焼鈍工程でアンモニアガスを利用して鋼中に浸窒処理を行うことで補強することができる。但し、2 次再結晶焼鈍過程で N が再び除去されるため、最終電磁鋼板内に残存する N は 0.010 重量% 以下となる。

【0017】

C : 0.005 重量% 以下

炭素 (C) は、フェライトおよびオーステナイト間の相変態を引き起こし、結晶粒を微細化し、延伸率を向上させるのに寄与する元素で、脆性が強くて圧延性が悪い電磁鋼板の圧延性向上のために不可欠な元素である。このような C は、最終製品に残存する場合、磁気的時効効果により形成される炭化物を製品板内に析出させて、磁気的特性を悪化させる元素であるため、適正な含有量で制御されることが好ましい。スラブ内に C が少なすぎる場合、フェライトおよびオーステナイト間の相変態が十分に起こらず、スラブおよび熱間圧延微細組織の不均一化を引き起こすことがある。これにより、介在物が粗大で不均一に析出し、2 次再結晶が不安定になるだけでなく、熱間圧延後に行う冷間圧延性まで損なうことがある。また、スラブ加熱時に加熱炉内スキッド (skid) での熱的偏差により、介在物および微細組織不均一が発生することがある。スラブ内に C を多すぎると含むと、炭化物が非常に粗大化し、析出量が過度に増加するため、脱炭が十分に行われず、Goss 集合組織の集積度が低下して 2 次再結晶集合組織がひどく損なわれるようになり、さらに最終製品に磁気時効による磁気的特性の劣化現象をもたらすことがある。従って、スラブ内 C 含有量は 0.0010 ~ 0.0400 重量% で含む。より具体的に、スラブ内 C 含有量は 0.0200 ~ 0.0380 重量% とすることができる。一方、最終製品、即ち、方向性電磁鋼板の使用中に磁気時効発生を最小化するために、2 次再結晶焼鈍後最終方向性電磁鋼板製品の C 含有量は 0.005 重量% 以下となる。

【0018】

10

20

30

40

50

S n : 0 . 0 3 ~ 0 . 0 8 重量%

錫 (S n) は、結晶粒系偏析元素として結晶粒系の移動を妨害する元素であるため、結晶粒成長抑制剤として知られている。本発明の一実施例における S i 含有量範囲では円滑な 2 次再結晶挙動のための結晶粒成長抑制力が不足しているため、結晶粒系に偏析することで結晶粒系の移動を妨害する S n が必ず必要である。S n が少なすぎると、前述した効果を適切に発揮しにくい。逆に、S n を過量添加する場合、1 次再結晶焼鈍区間で昇温速度を調節したり、一定時間維持しなければ、結晶粒成長抑制力が強すぎて、安定した 2 次再結晶を得ることができない。従って、S n の含有量は 0 . 0 3 ~ 0 . 0 8 重量% 含むことができる。さらに具体的に、0 . 0 3 ~ 0 . 0 7 重量% 含むことができる。

【 0 0 1 9 】

C r : 0 . 0 1 ~ 0 . 2 重量%

クロム (C r) は、熱延板耐硬相の形成を促進して冷間圧延時 G o s s 集合組織の { 1 1 0 } < 0 0 1 > の形成を促進し、1 次再結晶焼鈍過程中脱炭を促進することにより、オーステナイト相変態維持時間が長くなり、集合組織が損なわれる現象を防止できるようにオーステナイト相変態維持時間を減少させる効果を発現する。また、1 次再結晶焼鈍過程中に形成される表面の酸化層形成を促進させることによって、結晶粒成長補助抑制剤で使用される合金元素のうち S n によって酸化層形成が阻害される欠点を解決できる効果がある。C r が少ない含まれる場合、前述した効果を適切に発揮しにくい。逆に、C r が過量添加される場合、1 次再結晶焼鈍過程中に酸化層形成時よりも緻密な酸化層が形成されるように助長し、かえって酸化層形成が劣位になり、脱炭および浸窒まで妨害することがある。従って、C r は 0 . 0 1 ~ 0 . 2 重量% 含むことができる。さらに具体的に、0 . 0 3 ~ 0 . 1 重量% 含むことができる。

【 0 0 2 0 】

本発明のスラブは下記式 1 を満たす。

[式 1]

$$0 . 0 3 8 \times [S i] - 0 . 0 6 9 - [N] \quad [C] \quad 0 . 0 3 8 \times [S i] - 0 . 0 6 9 + [N]$$

(式 1 中、[S i]、[N] および [C] は、それぞれスラブ内 S i、N および C の含有量 (重量%) を示す。)

式 1 のようにスラブ内の S i および N 含有量に従って C 含有量を制御すると、スラブ加熱および熱間圧延段階で介在物が殆どまたは完全に溶体化された後、非常に均一に形成されて熱延板焼鈍を省略しても、スラブ加熱時に加熱炉内のスキッド (s k i d) での熱的偏差による悪影響を低減または防止することができ、2 次再結晶焼鈍後に磁性を劣位させる残留介在物の平均粒径が 0 . 5 ~ 6 . 0 μ m となり、安定した磁気的特性を確保するのに非常に効果的である。一方、残留介在物の平均粒径測定は、2 次再結晶焼鈍後、表面の酸化層を全て除去した後、表面を 5 0 ~ 1 0 0 μ m ほど研磨して r e p l i c a 試片を製作し、T E M で撮影された写真からイメージ分析を行うことで測定することができる。測定基準面は圧延面と平行な面である。

【 0 0 2 1 】

本発明において、介在物は、A l 系、M g 系、C a 系などの酸化物、および各種析出物を意味する。介在物は、析出物を含み、析出物とは異なり、酸化物ではなく、(A l、S i) N、(A l、S i、M n) N、M n S、C u S などの窒化物と硫化物を意味する。介在物は、A l N、(A l、S i) N、(A l、S i、M n) N、M n S、C u S、A l₂O₃ のうち 1 種以上を含む。(A l、S i) N とは、A l および S i の複合窒化物、(A l、S i、M n) N は、A l、S i および M n の複合窒化物を意味する。

前述したように、スラブ内の C 含有量および式 1 により、スラブ加熱時に加熱炉内のスキッド (s k i d) での熱的偏差を低減することができる。その後の工程において熱延板焼鈍工程を省略してスキッドでの熱的偏差による介在物の成長を抑制することができる。より具体的に、介在物の平均粒径が 1 . 0 ~ 5 . 0 μ m になり得る。

【 0 0 2 2 】

10

20

30

40

50

介在物が少なすぎるのは、熱延板焼鈍を行った場合であって、本発明の目的に合致しない場合である。介在物が多すぎる場合、磁性が劣位することがある。

介在物の密度は、 $40 \sim 130$ 個/ mm^2 とすることができる。この時、介在物の基準粒径は、 $6.0 \mu\text{m}$ 以下であってもよい。 $6.0 \mu\text{m}$ を超える介在物は、本発明では実質的に生成されないため、上限を前記のように限定することができる。介在物基準粒径の下限は、特に制限されないが、測定の観点から 1nm とすることができる。介在物が少なすぎるように生成された場合は、 $6.0 \mu\text{m}$ 超の介在物が多量生成された場合であって、これは磁性に致命的な影響を与える。介在物があまりにも多数存在する場合、磁性が劣位になることがある。より具体的には、介在物の密度は $45 \sim 125$ 個/ mm^2 とすることができる。

10

このように介在物を適切に形成することによって、熱延板焼鈍を省略しても2次再結晶焼鈍過程で2次再結晶を完全に発生させることができる。具体的に、結晶粒粒径が 1mm 以下の結晶粒の面積分率が 10% 以下になり得る。結晶粒粒径および分率は、圧延面(ND面)と平行な面を基準とする。粒径は、結晶粒と同じ面積の仮想の円を想定し、その円の粒径で計算する。

結晶粒平均粒径は $0.1 \sim 5 \text{cm}$ であってもよい。

【0023】

本発明の方向性電磁鋼板は、Al： $0.005 \sim 0.030$ 重量%をさらに含むことができる。前述したように、追加元素をさらに含む場合、残部であるFeの代わりに添加する。

20

Al： $0.005 \sim 0.030$ 重量%

アルミニウム(Al)は、熱間圧延で析出したAl系窒化物の他にも冷間圧延後の焼鈍工程でアンモニアガスによって導入された窒素イオンが鋼中に固溶状態で存在するAl、Si、Mnと結合して(Al、Si、Mn)NおよびAlN形態の窒化物を形成することによって、強力な結晶粒成長抑制剤の役割をする。その含有量が少なすぎる場合には、形成される個数と体積が非常に低いレベルであるため、抑制剤としての十分な効果が期待できない。逆に、含有量が高すぎると、Al系統硝酸塩が粗大化しすぎて、結晶粒成長抑制力が低下する。また、スラブ再加熱時にAl系窒化物が完全に溶体化されず、スラブ再加熱後、大きさと分布が非常に不均一に析出されて2次再結晶の挙動が不安定になり、最終製品の磁気的特性が悪くなるか偏差が増加することがある。従って、Alをさらに含む場合、その含有量を $0.005 \sim 0.030$ 重量%で含むことができる。より具体的に、Alを $0.015 \sim 0.030$ 重量%含むことができる。

30

【0024】

本発明の方向性電磁鋼板は、S： 0.010 重量%以下をさらに含むことができる。

S： 0.010 重量%以下

硫黄(S)は、添加しすぎると、スラブの中心部に偏析してMnS、CuSなどの硫化物の介在物が不均一に析出されて、1次再結晶微細組織を不均一に誘導して2次再結晶を不安定にする。従って、Sをさらに含む場合、その含有量は 0.010 重量%以下とすることができる。また、製鋼作業時に脱硫を極低に制御するのに膨大な時間とコストがかかるため、下限は 0% を超えることができる。本発明の一実施例では特に下限を設定しない。

40

【0025】

P： $0.005 \sim 0.045$ 重量%

リン(P)は、結晶粒系に偏析して結晶粒系の移動を妨害し、同時に結晶粒成長を抑制する補助的な役割が可能であり、微細組織側面から $\{110\} <001>$ 集合組織を改善する効果がある。Pが添加される場合、添加量が少なすぎると、添加効果がない。逆に、添加量が多すぎると、脆性が増加して圧延性が大幅に悪くなる。従って、Pをさらに含む場合、Pは $0.005 \sim 0.045$ 重量%をさらに含むことができる。より具体的に、 $0.01 \sim 0.035$ 重量%含むことができる。

【0026】

本発明の方向性電磁鋼板は、Sb： 0.1 重量%以下をさらに含むことができる。

50

S b : 0 . 1 重量%以下

アンチモン (S b) は、結晶粒系に偏析して結晶粒の成長を抑制する効果があり、2次再結晶を安定化させる効果がある。しかし、融点が低いため1次再結晶焼鈍中の表面への拡散が容易で、脱炭や酸化層形成および窒化による浸室を妨害する効果がある。従って、必要に応じてS bをさらに添加することができる。S bを過量添加すると脱炭を妨害し、ベースコーティングの基となる酸化層形成を抑制することができる。従って、S bを0 . 1重量%以下でさらに含むことができる。より具体的に、0 . 0 1 ~ 0 . 0 5重量%をさらに含むことができる。

【 0 0 2 7 】

本発明の方向性電磁鋼板は、C o : 0 . 1重量%以下、N i : 0 . 1重量%以下、およびM o : 0 . 1重量%以下のうち1種以上をさらに含むことができる。

10

C o : 0 . 1重量%以下

コバルト (C o) は鉄の磁石化を増加させて磁束密度を向上させるのに効果的な合金元素であると同時に、比抵抗を増加させて鉄損を減少させる合金元素である。C oを適切に追加すると、前記の効果を追加的に得ることができる。C oを添加しすぎると、オーステナイト相変態量が増加し、微細組織、介在物および集合組織に否定的な影響を与えることがある。従って、C oを添加する場合、0 . 1重量%以下でさらに含むことができる。より具体的に、0 . 0 0 5 ~ 0 . 0 5重量%をさらに含むことができる。

N i、M oも、その上限を0 . 1重量%で追加が可能である。

残部は鉄 (F e) また、不可避免的不純物からなる。不可避免的不純物とは、製鋼および方向性電磁鋼板の製造過程で不可避免的に混入する不純物を意味する。不可避免的不純物については広く知られているため、具体的な説明は省略する。本発明は前述した合金成分以外に元素の追加を排除するのではなく、本発明の技術思想を害しない範囲内で多様に含まれてもよい。追加元素をさらに含む場合、残部のF eの代わりに含む。

20

【 0 0 2 8 】

本発明の方向性電磁鋼板の製造方法は、スラブを熱間圧延して熱延鋼板を製造する段階、熱延鋼板を巻き取る段階、巻き取られた熱延鋼板をそのまま冷却し、冷間圧延して冷間圧延鋼板を製造する段階、冷間圧延鋼板を1次再結晶焼鈍する段階、および1次再結晶焼鈍した冷間圧延鋼板を2次再結晶焼鈍する段階を含む。

以下各段階別に具体的に説明する。

30

まず、スラブを熱間圧延して熱延鋼板を製造する。スラブの合金組成については方向性電磁鋼板の合金組成と関連して説明したので、重複する説明は省略する。具体的に、スラブは重量%で、S i : 2 . 0 ~ 4 . 0 %、M n : 0 . 0 4 ~ 0 . 2 %、N : 0 . 0 1 0 %以下 (0 %を除く)、C : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 4 %、S n : 0 . 0 3 ~ 0 . 0 8 %、およびC r : 0 . 0 1 ~ 0 . 2 %を含み、残部はF eおよび不可避免的不純物からなり、下記式1を満たすことができる。

[式 1]

$$0 . 0 3 8 \times [S i] - 0 . 0 6 9 - [N] \quad [C] \quad 0 . 0 3 8 \times [S i] - 0 . 0 6 9 + [N]$$

(式 1 中、[S i]、[N]および[C]は、それぞれスラブ内S i、NおよびCの含有量 (重量%) を示す。)

40

【 0 0 2 9 】

再び製造方法の説明に戻ると、熱延鋼板を製造する段階の前にスラブを1 3 0 0 以下に加熱する段階をさらに含むことができる。

次に、スラブを熱間圧延して熱延鋼板を製造する。熱延鋼板の厚さは5 m m以下とすることができる。

その後、熱延鋼板を巻き取る。この時、巻き取り温度を7 0 0 ~ 8 5 0 とすることができる。本発明では、巻き取り後、熱延板焼鈍を省略するため、巻き取り温度が低すぎる場合、熱延板介在物の大きさが小さすぎて多くなり、1次再結晶微細組織制御が難しくなり、2次再結晶が不安定に発生し、磁性が劣位することがある。巻き取り温度が高すぎる

50

場合、介在物が粗大化しすぎて量が少なくなり、1次再結晶微細組織制御が再び難しくな
って2次再結晶が不安定に発生し、磁性が劣位することがある。より具体的に、巻き取り
温度を740～830 とすることができる。巻き取り温度とは、熱間圧延が終了した熱
延板をコイル状に巻き取りを開始した後完了されるまでの平均鋼板温度を意味する。

この時、下記式2を満たすことができる。

[式2]

$$90 \quad (0.038 \times [Si] + [N] + [C]) \times [CT] \quad 130$$

(式2中、[Si]、[N]および[C]は、それぞれスラブ内Si、NおよびCの含
有量(重量%)を示し、[CT]は巻き取り温度()を示す。)

式2の値が低すぎると、介在物が不均一に発生することがある。式2の値が高すぎると
、Si、N、Cの含有量が高く、また介在物が不均一に発生することがある。

10

【0030】

次に、巻き取られた熱延鋼板をそのまま冷却し、冷間圧延して冷間圧延鋼板を製造する。
本発明でそのまま冷却するという意味は、熱延鋼板巻き取り後、外部から熱を加える熱
処理がないことを意味する。即ち、熱延板焼鈍工程が省略されたことを意味する。熱間圧
延後、熱延スケール除去のために酸洗処理を行う。酸洗処理を行う時、酸洗処理前または
後に、ショットブラスティング(shot blasting)を実施してもよいし、実
施しなくてもよい。

冷間圧延鋼板を製造する段階は、1回の冷間圧延または中間焼鈍を含む2回以上の冷間
圧延を行うことができる。具体的に、熱延鋼板を1回冷間圧延する段階からなってもよい。

20

冷間圧延鋼板の厚さは0.65mm以下とする。一方、冷間圧延を実施する時、冷間圧
下率87%以上で圧延することができる。冷間圧下率が増加するほどゴス集合組織の集積
度が増加するためである。但し、これよりも低い冷間圧下率を適用することも可能である。

【0031】

次に、冷延板を1次再結晶焼鈍する。この時、1次再結晶焼鈍する段階は、脱炭段階お
よび浸室段階を含むことができる。脱炭段階および浸室段階は、順序と関係なく行うこと
ができる。即ち、脱炭段階の後に浸室段階を行うか、浸室段階の後に脱炭段階を行うか、
または脱炭段階および浸室段階を同時に行うことができる。脱炭段階でCを0.005重
量%以下に脱炭することができる。より具体的に、Cを0.003重量%以下で脱炭する
ことができる。浸室過程でNを0.015重量%以上に浸室することができる。

30

1次再結晶焼鈍する段階の亀裂温度は840～900 であってもよい。840 以
り低い温度または900 より高い温度で1次再結晶焼鈍を実施しても本発明で提示する
機能を発揮するのに問題はない。

1次再結晶焼鈍する段階後、鋼板に焼鈍分離剤を塗布することができる。焼鈍分離剤に
ついては広く知られているので、詳しい説明は省略する。例えば、MgOを主成分とする
焼鈍分離剤を使用することができる。

【0032】

次に、1次再結晶焼鈍した冷延板を2次再結晶焼鈍する。

2次再結晶焼鈍の目的は、大きく分けて、2次再結晶による{110}<001>集合
組織形成、1次再結晶焼鈍時に形成された酸化層とMgOの反応によるガラス質被膜形成
による絶縁性付与、磁気特性を損なう不純物の除去である。2次再結晶焼鈍の方法として
は、2次再結晶が起こる前の昇温区間では窒素と水素の混合ガスで維持して粒子成長抑制
剤の窒化物を保護することによって、2次再結晶が良好に発達できるようにし、2次再結
晶が完了した後、亀裂段階では100%水素雰囲気中で長時間維持して不純物を除去する。

40

2次再結晶焼鈍する段階は、900～1210 の温度で2次再結晶が完了することが
できる。

【0033】

本発明の方向性電磁鋼板は、鉄損および磁束密度特性に特に優れている。本発明の方向
性電磁鋼板は、磁束密度(B_8)が1.87T以上であり、鉄損($W_{17/50}$)が1.1
0W/kg以下であってもよい。この時、磁束密度(B_8)は800A/mの磁場下で誘

50

導される磁束密度の大きさ (Tesla) であり、鉄損 $W_{17/50}$ は 1.7 Tesla および 50 Hz 条件で誘導される鉄損の大きさ (W/kg) である。より具体的に、本発明の方向性電磁鋼板は磁束密度 (B_8) が 1.89 T 以上であり、鉄損 ($W_{17/50}$) が 1.00 W/kg 以下であってもよい。測定基準となる厚さは 0.30 mm であってもよい。【0034】

以下、本発明の具体的な実施例を記載する。しかし、下記の実施例は本発明の具体的な一実施例であり、本発明が下記の実施例に限定されるものではない。

実施例 1

重量%で、Si : 2.85%、Mn : 0.092%、Al : 0.025%、N : 0.0032%、S : 0.004%、Sn : 0.045%、P : 0.028%、Cr : 0.032%、および C 含有量を表 1 のように変化させ、残りの成分は、残部 Fe とその他不可避免に含まれている不純物からなる鋼組成を真空溶解した後、インゴットを作り、続いて 1240 の温度で加熱した後、2.8 mm の厚さに熱間圧延した後、下記表 1 にまとめた温度で巻き取った。その後、酸洗処理を行い、熱処理なしで、0.28 mm t の厚さに 1 回冷間圧延し、冷間圧延した板は 870 の温度で湿った水素と窒素およびアンモニアの混合ガス雰囲気中、炭素含有量が 30 ppm、窒素含有量が 200 ppm となるように同時脱炭窒化焼鈍熱処理を行った。その後、鋼板に焼鈍分離剤の MgO を塗布した後、最終焼鈍熱処理を行い、最終焼鈍熱処理は、25 vol% の窒素と 75 vol% の水素の混合ガス雰囲気中で 1200 まで加熱した後、1200 到達後には、100% の水素雰囲気中で 10 時間以上維持した後、炉冷した。C の含有量による磁気的特性を測定した値は、表 1 の通りである。

介在物の平均粒径および密度測定は、2 次再結晶焼鈍後、表面の酸化層を全て除去した後、表面を 100 μm ほど研磨して replica 試片を製作し、TEM で撮影された写真からイメージ分析を行い、測定した。

2 次再結晶発生の有無は、結晶粒粒径が 1 mm 以下の結晶粒の面積分率が 10% を超える場合、2 次再結晶が不安定に発生または未発生したと判断し、X で表示した。

【0035】

【表 1】

C (wt%)	巻き取り温度 (°C)	介在物の平均粒径 (μm)	介在物の密度 (個/ mm^2)	2 次再結晶発生の有無	$W_{17/50}$ (W/kg)	B_8 (Tesla)	備考
0.0363	741	2.6	125	0	1.00	1.91	発明材 1
0.0369	578	9.9	20	X	1.38	1.83	比較材 1
0.0355	874	3.7	163	X	1.42	1.84	比較材 2
0.0365	797	4.9	123	0	0.97	1.91	発明材 2
0.0396	566	11.0	12	X	1.35	1.84	比較材 3
0.0346	856	1.7	187	X	1.31	1.86	比較材 4
0.0377	795	3.5	125	0	0.95	1.91	発明材 3
0.0366	640	10.0	16	X	1.39	1.84	比較材 5
0.0345	883	4.7	178	X	1.35	1.85	比較材 6
0.0369	816	1.0	47	0	0.98	1.92	発明材 4
0.0346	525	10.9	37	X	1.42	1.84	比較材 7
0.0353	886	3.1	139	X	1.35	1.83	比較材 8
0.0568	816	4.9	131	X	1.47	1.85	比較材 9
0.0199	828	4.8	30	X	1.42	1.82	比較材 10
0.0517	675	8.4	20	X	1.38	1.85	比較材 11
0.0186	546	10.3	39	X	1.31	1.85	比較材 12
0.0429	885	4.7	141	X	1.43	1.84	比較材 13
0.0206	860	1.8	174	X	1.47	1.82	比較材 14

【 0 0 3 6 】

表 1 に示したように、発明材は、合金成分および巻き取り温度が適切な範囲に該当し、さらに式 1 および式 2 を共に満たして介在物が小さく形成され、さらに密度が少なく形成されることが確認できる。最終的に 2 次再結晶が適切に形成され、鉄損および磁束密度に共に優れていることが確認できる。

【 0 0 3 7 】

一方、比較材は、合金成分および巻き取り温度が適切に調節されず、介在物が不均一に形成され、2 次再結晶が適切に形成できず、鉄損および磁束密度が劣位することが確認できる。

図 1 および図 2 では、発明材 1 および比較材 1 で介在物を分析した写真である。発明材 1 は、介在物が微細で、少量析出されることが確認でき、逆に比較材 1 は介在物が大量析出されることが確認できる。

10

分析結果、介在物は、AlN、(Al、Si、Mn)N と MnS、CuS を含んでいた。

【 0 0 3 8 】

実施例 2

重量%で、Al : 0.022%、S : 0.003%、Sb : 0.02%、Sn : 0.06%、P : 0.02%、Cr : 0.05%、および Si、C、N の含有量を下記表 2 のように変化させ、残りの成分は、残部 Fe とその他不可避的な不純物からなる鋼成分を真空溶解した後、インゴットを作り、続いて 1200 の温度で加熱した後、2.3 mm の厚さに熱間圧延し、巻き取り温度は、下記表 2 のように実施した。その後、酸洗処理および 0.30 mm t の厚さに 1 回冷間圧延し、冷間圧延した板は、870 の温度で湿った水素と窒素およびアンモニアの混合ガス雰囲気中、炭素含有量が 30 ppm、窒素含有量が 180 ppm になるように同時脱炭窒化焼鈍熱処理を行った。その後、鋼板に焼鈍分離剤の MgO を塗布した後、最終焼鈍熱処理を行い、最終焼鈍熱処理は、25 v % の窒素と 75 v % の水素の混合ガス雰囲気中 1200 まで加熱した後、1200 到達後には、100% 水素雰囲気中 10 時間以上維持後、炉冷した。Si、C、N の含有量による高温焼鈍後、磁気的特性および 1 mm² 当たりの残留介在物の粒径を測定した値は、表 2 の通りである。

20

【 0 0 3 9 】

30

40

50

【表 2】

Si (wt%)	C (wt%)	N (wt%)	巻き取り温度 (°C)	$W_{17/50}$ (W/kg)	B_8 (Tesla)	介在物の平均 粒径 (μm)	介在物の密度 (個/ mm^2)	2次再結晶発生の有無	備考
2.8	0.0366	0.0095	759	0.99	1.89	2.9	120	0	発明材 5
2.9	0.0342	0.0022	763	1.35	1.85	10.7	18	X	比較材 15
2.8	0.0508	0.0059	760	1.33	1.82	2.0	32	X	比較材 16
2.7	0.0353	0.0037	765	0.95	1.91	3.6	52	0	発明材 6
3.1	0.0328	0.0074	760	1.38	1.84	9.5	12	X	比較材 17
2.9	0.0547	0.0071	764	1.33	1.85	5.6	35	X	比較材 18
2.7	0.0324	0.0048	758	0.99	1.89	3.3	65	0	発明材 7
3.1	0.0379	0.0066	760	1.39	1.83	8.5	25	X	比較材 19
3.1	0.0529	0.0020	762	1.38	1.82	5.8	34	X	比較材 20
2.9	0.0412	0.0034	549	1.43	1.86	5.6	34	X	比較材 21
2.6	0.0176	0.0065	547	1.31	1.86	9.9	14	X	比較材 22
2.9	0.0558	0.0085	554	1.45	1.83	5.7	29	X	比較材 23
2.9	0.0398	0.0029	545	1.38	1.85	8.9	16	X	比較材 24
2.7	0.0206	0.0089	544	1.32	1.82	10.3	13	X	比較材 25
2.9	0.0485	0.0060	552	1.43	1.84	2.5	38	X	比較材 26
3	0.0463	0.0021	556	1.39	1.82	3.6	38	X	比較材 27
2.7	0.0208	0.0096	557	1.35	1.83	7.9	35	X	比較材 28
3.1	0.0591	0.0086	544	1.42	1.82	4.9	33	X	比較材 29
3.1	0.0391	0.0098	762	0.99	1.91	2.3	66	0	発明材 8
3.1	0.0389	0.007	761	1.45	1.85	2.6	16	X	比較材 30

10

20

30

【0040】

表 2 に示したように、発明材は、合金成分および巻き取り温度が適切な範囲に該当し、さらに式 1 および式 2 を共に満たして介在物が小さく形成され、さらに密度が少なく形成されることが確認できる。最終的に 2 次再結晶が適切に形成され、鉄損および磁束密度に共に優れていることが確認できる。

一方、比較材は、合金成分および巻き取り温度が適切に調節されず、介在物が不均一に形成され、2 次再結晶が適切に形成できず、鉄損および磁束密度が劣位することが確認できる。

【0041】

実施例 3

発明材 7 と同様に実施し、熱間圧延後、熱延板焼鈍を省略または実施する場合を比較した。

40

50

【表 3】

熱延板焼鈍	$W_{17/50}$ (W/kg)	B_8 (Tesla)	2次再結晶発生の有無	備考
省略	0.99	1.89	0	発明材 7
行う	0.99	1.89	0	比較材 31

10

【0042】

表 3 に示したように、熱延板焼鈍を省略しても、熱延板焼鈍を行った場合と対応するように磁性が示されることが確認できる。

図 3 および図 4 に示したように、発明材 7 および比較材 31 は、2次再結晶が完璧に発生することが確認できる。特に発明材 7 の場合、熱延板焼鈍を省略したにも関わらず、2次再結晶が完璧に発生することが確認できる。

一方、図 5 および図 6 に示したように、合金成分が適切に制御されない、または、巻き取り温度が低い比較材 21 および比較材 22 では、2次再結晶が完璧には発生しないことが確認できる。即ち、粒径が 1 mm 以下の結晶粒が複数存在することが確認できる。

本発明は、前記具現例および / または実施例に限定されるものではなく、互いに異なる様々な形態で製造することができ、本発明が属する技術分野において通常の知識を有する者は、本発明の技術的な思想や必須の特徴を変更することなく、他の具体的な形態で実施することができることを理解できるであろう。従って、以上で記述した具現例および / または実施例はすべての面において例示的なものであり、限定的ではないと理解されるべきである。

20

30

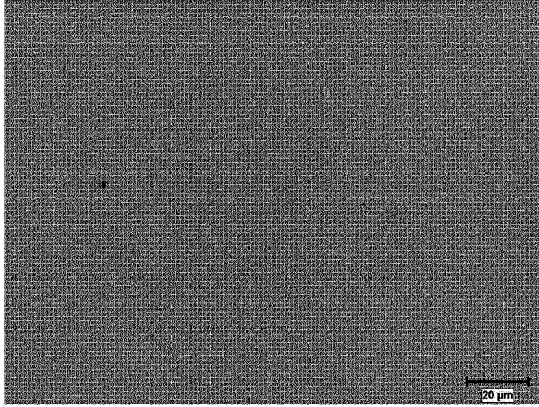
40

50

【図面】

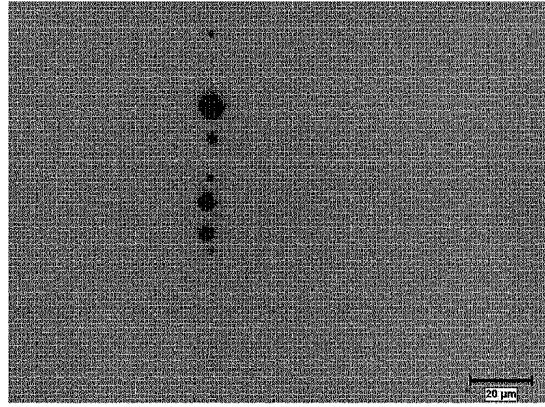
【図 1】

[図1]



【図 2】

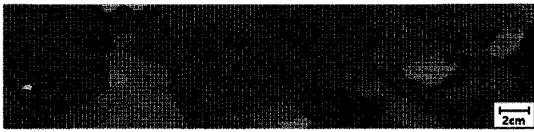
[図2]



10

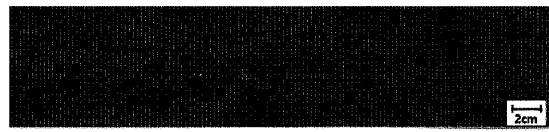
【図 3】

[図3]



【図 4】

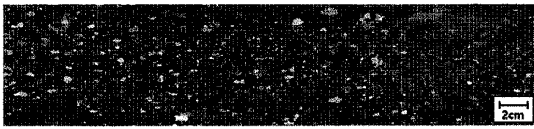
[図4]



20

【図 5】

[図5]



【図 6】

[図6]



30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平09 - 316537 (JP, A)
韓国公開特許第10 - 2020 - 0066062 (KR, A)
特開平02 - 101120 (JP, A)
特開2012 - 162773 (JP, A)
米国特許出願公開第2016 / 0108488 (US, A1)
特開平08 - 225840 (JP, A)
特開2003 - 193142 (JP, A)
特表2020 - 507673 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C22C 38 / 00 - 38 / 60
C21D 8 / 12, 9 / 46
H01F 1 / 12 - 1 / 38, 1 / 44