

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일  
2018년 6월 28일 (28.06.2018) WIPO | PCT

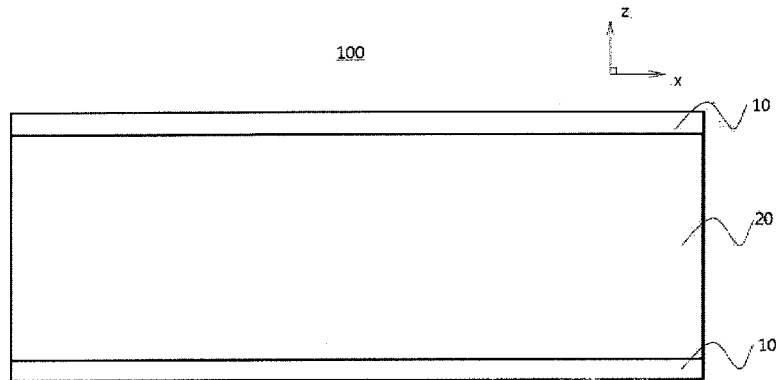
WO 2018/117602 A1

- (51) 국제특허분류: C22C 38/02 (2006.01) C22C 38/00 (2006.01)  
C22C 38/60 (2006.01) C22C 38/16 (2006.01)  
C22C 38/04 (2006.01) C21D 8/12 (2006.01)  
C22C 38/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/015027
- (22) 국제출원일: 2017년 12월 19일 (19.12.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2016-0173568 2016년 12월 19일 (19.12.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 포스코 (POSCO) [KR/KR]; 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동), Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 이세일 (LEE, Se Il); 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동) 포스코, Gyeongsangbuk-do (KR). 박준수 (PARK, June Soo); 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동) 포스코, Gyeongsangbuk-do (KR). 김재훈 (KIM, Jae Hoon); 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동) 포스코, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (74) 대리인: 유미 특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유

(54) Title: NON-ORIENTED ELECTRICAL STEEL SHEET AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 무방향성 전기강판 및 그 제조방법

【도 1】



(57) Abstract: A non-oriented electrical steel sheet according to an embodiment of the present invention comprises, in terms of wt%, 2.0-4.0% of Si, 0.001%-2.0% of Al, 0.0005-0.009% of S, 0.02-1.0% of Mn, 0.0005-0.004% of N, 0.004% or less (excluding 0%) of C, 0.005-0.07% of Cu, 0.0001%-0.007% of O, 0.05-0.2% of Sn or P alone or as a sum thereof, and the balance Fe and impurities, wherein the non-oriented electrical steel sheet is composed of a surface part from a surface of the steel sheet to 2 μm and a base part exceeding 2 μm from the surface in a thick direction, and wherein the number of sulfides having a diameter of 10 nm to 100 nm is greater than the number of nitrides having a diameter of 10 nm to 100 nm in the same area in the base part.

(57) 요약서: 본 발명의 일 실시예에 의한 무방향성 전기강판은 중량 %로 Si: 2.0% 내지 4.0%, Al: 0.001% 내지 2.0%, S: 0.0005% 내지 0.009%, Mn: 0.02% 내지 1.0%, N: 0.0005% 내지 0.004%, C: 0.004% 이하 (0%를 포함하지 않는다), Cu: 0.005% 내지 0.07%, O: 0.0001% 내지 0.007%, Sn 또는 P를 각각 단독 또는 이들의 합량으로 0.05% 내지 0.2% 및 잔부는 Fe 및 불순물을 포함하는 무방향성 전기강판에 있어서, 무방향성 전기강판은 두께 방향으로 강판의 표면으로부터 2μm까지의 표면부 및 표면으로부터 2μm를 초과하는 기지부로 구성되고, 기지부 내의 동일 면적에서 10nm 내지 100nm 직경의 황화물의 개수가 10nm 내지 100nm 직경의 질화물의 개수보다 많다.

WO 2018/117602 A1

럼 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

【명세서】

【발명의 명칭】

무방향성 전기강판 및 그 제조방법

【기술분야】

5 무방향성 전기강판 및 그 제조방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

무방향성 전기강판은 전기기기의 에너지 효율을 결정하는데 중요한 영향을 미치는데, 그 이유는 통상적으로 무방향성 전기강판이 모터, 발전기 등의 회전 기기와 소형 변압기 등의 정지기기에서 철심용 재료로 사용되어 전기적 에너지를 기계적 에너지로 바꾸어주는 역할을 하기 때문이다. 이때 철심에 의하여 전기적 에너지에 의해 발생된 자화력은 크게 증폭되고 이에 의하여 회전력을 생성하여 기계적 에너지로 변환하게 된다.

10 근래에 들어서 이러한 무방향성 전기강판의 특성 중 자화력의 증폭 특성을 이용하여, 자기 신호의 안테나 등에 사용되는 경우가 있다. 이때의 자기적 신호는 수백 Hz 내지 수천 Hz 구간의 주파수로서 이를 증폭시키기 위해서는 이러한 영역에서의 주파수에서의 투자율 특성이 중요시 된다. 통상 주파수에서의 무방향성 전기강판의 상대투자율은 1T 부근에서 5000이상이며, 최대 투자율을 갖게 되고 방향성 전기강판은 그 수배에서 수십배에 달하는 높은 투자율 특성을 갖는다.

20 한편, 투자율은 낮은 전류에 의해 형성된 작은 자장하에서 자화가 쉽게 되는 성질을 나타내는데 고투자율 재료에서는 더 적은 전류를 인가해도 동일한 자속밀도를 얻을 수 있거나, 동일한 전류에서 큰 자속밀도를 얻을 수 있기 때문에, 신호의 발신에 유리하다.

또한, 투자율이 높은 재료를 사용하여, 해당 주파수 구간의 신호를 25 강판으로 유도하여 내부에는 신호를 차폐하는 효과로 사용할 수도 있다. 이때의 투자율이 높을수록 더 얇은 강판으로 더 큰 차폐 효과를 얻을 수 있다.

보다 높은 주파수 구간인 수십 kHz 이상에서는 강판소재의 투자율보다 비정질 리본이나 소프트 페라이트 등의 자성 소재 등의 30 투자율이 우수하며, 낮은 손실 특성을 갖고 있어 전기강판 소재를 대신하여

사용될 수 있다.

전기강판의 투자율 특성을 향상시키기 위해서는, 철 원자의 자기이방성을 활용하기 위해 [001] 축을 평면에 배열시키는 집합조직 개선 방법이 일반적으로 사용된다. 그러나 이러한 집합조직이 잘 배열된 방향성 전기강판의 경우, 제조 원가가 비싸고 가공성이 열위한 등 사용상의 제약이 많다. 또한 비정질 소재의 경우 자구가 극히 미세하거나 존재하지 않기 때문에, 투자율이 매우 높은 반면, 제조 원가가 비싸고, 취성에 의하여 정밀한 가공을 할 수 없는 단점이 있어 무방향성 전기강판 소재가 활용되고 있다.

10 투자율은 외부 자기장의 변화에 의한 재료 내의 자속의 변화값을 의미하는데, 자속의 변화는 자화의 과정에 의해서 일어나게 된다. 자화는 재료내의 자구벽이 이동하여 외부 자기장의 방향으로 정렬되는 메커니즘으로 일어나게 된다. 자구벽 간의 거리인 자구폭은 수십 Hz 내지 수천 Hz 구간에서는 주파수에 독립적인 것으로 알려져 있다. 이에 따라서  
15 높은 투자율 특성을 얻기 위하여서는 자벽이 이동시, 이동속도가 빨라야 하고, 자구의 폭은 좁아야 한다. 특히 수천 Hz의 높은 주파수에서는 자화의 속도가 극히 빠르게 반전되기 때문에, 일정한 자벽 이동속도의 재료에서는 자구간 폭이 작을수록 유리할 수 있다.

**【발명의 내용】**

20 **【해결하고자 하는 과제】**

본 발명의 일 실시예는 고주파에서의 투자율 특성을 크게 하기 위하여 전기강판에 함유된 비자성 석출물인 탄화물, 질화물, 황화물, 산화물 등을 활용하여 자구의 폭을 줄이는 한편, 자벽의 이동속도를 빠르게 하여 고주파에서 투자율이 크게 향상된 무방향성 전기강판 및 그  
25 제조방법을 제공하는 것이다.

**【과제의 해결 수단】**

본 발명의 일 실시예에 의한 무방향성 전기강판은 중량 %로 Si: 2.0% 내지 4.0%, Al: 0.001% 내지 2.0%, S: 0.0005% 내지 0.009%, Mn: 0.02% 내지 1.0%, N: 0.0005% 내지 0.004%, C: 0.004% 이하(0%를 포함하지  
30 않는다), Cu: 0.005% 내지 0.07%, O: 0.0001% 내지 0.007%, Sn 또는 P를

각각 단독 또는 이들의 합량으로 0.05% 내지 0.2% 및 잔부는 Fe 및 불순물을 포함하는 무방향성 전기강판에 있어서, 무방향성 전기강판은 두께 방향으로 강판의 표면으로부터  $2\mu\text{m}$ 까지의 표면부 및 표면으로부터  $2\mu\text{m}$ 를 초과하는 기지부로 구성되고, 기지부 내의 동일 면적에서 10nm 내지 100nm 직경의 황화물의 개수가 10nm 내지 100nm 직경의 질화물의 개수보다 많다.

기지부 내에서, 10nm 내지 100nm 직경의 황화물 및 10nm 내지 100nm 직경의 질화물의 합계 개수가  $250\mu\text{m}^2$  면적당 1 내지 200일 수 있다.

표면부의 동일 면적에서 10nm 내지 100nm 직경의 산화물의 개수가 10nm 내지 100nm 직경의 탄화물, 질화물 및 황화물의 개수의 합보다 많을 수 있다.

표면부에서 10nm 내지 100nm 직경의 산화물의 개수는  $250\mu\text{m}^2$  면적당 1 내지 200일 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 의한 무방향성 전기강판은 하기 식 1을 만족할 수 있다.

[식 1]

$$[\text{Sn}] + [\text{P}] > [\text{Al}]$$

(단, [Sn], [P] 및 [Al]는 각각 Sn, P 및 Al의 함량(중량%)를 나타낸다.)

Ti: 0.0005 내지 0.003 중량%, Ca 0.0001% 내지 0.003%, 및 Ni 또는 Cr을 각각 단독 또는 이들의 합량으로 0.005 중량% 내지 0.2 중량% 더 포함할 수 있다.

Sb를 0.005 중량% 내지 0.15 중량% 더 포함할 수 있다.

Mo를 0.001 중량% 내지 0.015 중량% 더 포함할 수 있다.

Bi, Pb, Mg, As, Nb, Se 및 V 중 1종 이상을 각각 단독 또는 합량으로 0.0005 중량% 내지 0.003 중량% 더 포함할 수 있다.

평균 결정립경이 50 내지  $200\mu\text{m}$ 일 수 있다.

50 Hz의  $B_m = 1.0\text{T}$  조건에서의 상대투자율은 8000을 초과하고, 400 Hz의  $B_m = 1.0\text{T}$  조건에서의 상대투자율은 4000을 초과하고, 1000 Hz의  $B_m = 0.3\text{T}$  조건에서의 상대투자율은 2000을 초과할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 의한 무방향성 전기강판의 제조방법은

중량 %로 Si: 2.0% 내지 4.0%, Al: 0.001% 내지 2.0%, S: 0.0005% 내지 0.009%, Mn: 0.02% 내지 1.0%, N: 0.0005% 내지 0.004%, C: 0.004% 이하(0%를 포함하지 않는다), Cu: 0.005% 내지 0.07%, O: 0.0001% 내지 0.007%, Sn 또는 P를 각각 단독 또는 이들의 합량으로 0.05% 내지 0.2% 및

5 잔부는 Fe 및 불순물을 포함하는 슬라브를 가열하는 단계; 슬라브를 열간 압연하여 열연판을 제조하는 단계; 열연판을 열연판 소둔하는 단계; 소둔된 열연판을 냉간 압연하여 냉연판을 제조하는 단계; 및 냉연판을 최종 소둔하는 단계;를 포함하고, 열연판 소둔하는 단계 및 최종 소둔하는 단계는 하기 식 2를 만족한다.

10 [식 2]

[열연판 소둔 온도]×[열연판 소둔 시간] > [최종 소둔 온도]×[최종 소둔 시간]

(단, [열연판 소둔 온도] 및 [최종 소둔 온도]는 각각 열연판 소둔하는 단계 및 최종 소둔하는 단계에서의 온도(°C)를 나타내고, [열연판 소둔 시간] 및 [최종 소둔 시간]은 각각 열연판 소둔하는 단계 및 최종 소둔하는 단계에서의 시간(분)을 나타낸다.)

15

최종 소둔된 무방향성 전기강판은 두께 방향으로 강판의 표면으로부터 2 $\mu$ m까지의 표면부 및 표면으로부터 2 $\mu$ m를 초과하는 기지부로 구성되고, 기지부 내의 동일 면적에서 10nm 내지 100nm 직경의 황화물의 개수가 10nm 내지 100nm 직경의 질화물의 개수보다 많을 수 있다.

20

슬라브를 가열하는 단계에서 슬라브를 1100°C 내지 1200°C로 가열할 수 있다.

열연판 소둔하는 단계에서, 950°C 내지 1150°C의 온도에서 1분 내지 30분 동안 소둔할 수 있다.

25 냉연판 소둔하는 단계에서, 900°C 내지 1150°C의 온도에서 1분 내지 5분 동안 소둔할 수 있다.

냉연판을 제조하는 단계는 1회의 냉간 압연하는 단계를 포함하거나 또는 중간소둔을 사이에 둔 2회 이상의 냉간 압연하는 단계를 포함할 수 있다.

30 【발명의 효과】

본 발명의 일 실시예에 의한 무방향성 전기장관은 강종에서의 합금 조성 및 석출되는 석출물을 제어함으로써 수십 내지 수천 Hz에서의 투자율이 향상된 무방향성 전기장관을 제조할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

5           도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 무방향성 전기장관의 단면의 모식도이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

10           제1, 제2 및 제3 등의 용어들은 다양한 부분, 성분, 영역, 층 및/또는 섹션들을 설명하기 위해 사용되나 이들에 한정되지 않는다. 이들 용어들은 어느 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션을 다른 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션과 구별하기 위해서만 사용된다. 따라서, 이하에서 서술하는 제1 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션은 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 제2 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션으로 언급될 수 있다.

15           여기서 사용되는 전문 용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다. 명세서에서 사용되는 “포함하는”의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분의 존재나 부가를 제외시키는  
20           것은 아니다.

          어느 부분이 다른 부분의 "위에" 또는 "상에" 있다고 언급하는 경우, 이는 바로 다른 부분의 위에 또는 상에 있을 수 있거나 그 사이에 다른 부분이 수반될 수 있다. 대조적으로 어느 부분이 다른 부분의 "바로 위에" 있다고 언급하는 경우, 그 사이에 다른 부분이 개재되지 않는다.

25           다르게 정의하지는 않았지만, 여기에 사용되는 기술용어 및 과학용어를 포함하는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 일반적으로 이해하는 의미와 동일한 의미를 가진다. 보통 사용되는 사전에 정의된 용어들은 관련기술문헌과 현재 개시된 내용에 부합하는 의미를 가지는 것으로 추가 해석되고, 정의되지 않는 한  
30           이상적이거나 매우 공식적인 의미로 해석되지 않는다.

또한, 특별히 언급하지 않는 한 %는 중량%를 의미하며, 1ppm 은 0.0001중량%이다.

본 발명의 일 실시예에서 추가 원소를 더 포함하는 것의 의미는 추가 원소의 추가량 만큼 잔부인 철(Fe)을 대체하여 포함하는 것을 의미한다.

5 이하, 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

본 발명의 일 실시예에 의한 무방향성 전기강관은 중량 %로 Si: 2.0%  
 10 내지 4.0%, Al: 0.001% 내지 2.0%, S: 0.0005% 내지 0.009%, Mn: 0.02% 내지 1.0%, N: 0.0005% 내지 0.004%, C: 0.004% 이하(0%를 포함하지 않는다), Cu: 0.005% 내지 0.07%, O: 0.0001% 내지 0.007%, Sn 또는 P를 각각 단독 또는 이들의 합량으로 0.05% 내지 0.2% 및 잔부는 Fe 및 불순물을 포함한다.

15 먼저 무방향성 전기강관의 성분 한정 이유부터 설명한다.

Si: 2.0 내지 4.0 중량%

규소(Si)는 강의 비저항을 증가시켜서 철손 중 와류손실을 낮추는 성분이기 때문에 첨가되는 주요 원소로서, 2.0% 미만에서는 고주파에서 저철손 특성을 얻기 어렵고, 4.0%를 초과하여 첨가되면 냉간 압연이 극히  
 20 어려워 압연 중 관의 파단이 일어나기 때문에 본 발명의 일 실시예에서는 Si를 2.0 내지 4.0 중량%로 한정한다.

Al:0.001 내지 2.0중량%

알루미늄(Al)은 비저항 원소로 첨가시에 강중에 유도되는 와류손을 저감시키는데 효과적인 원소이며, 또한 제강공정에서 강의 탈산을 위하여  
 25불가피하게 첨가되는 원소이다. 따라서 강중 알루미늄과 결합된 질화물의 형성은 불가피 하게 야기된다. 제강 공정에서는 0.001% 이상의 Al이 강중에 존재하게 되며 이보다 적을 시에는 강중에 AlN을 형성하지 않아 이를 한정한다. 다량 첨가시 포화 자속밀도를 감소시키고 100nm 크기 이상의 AlN을 형성시켜 결정립 성장을 억제하며 자구 이동을 어렵게 하여 투자율을  
 30저하시키기 때문에 0.001 중량% 내지 2.0 중량%로 한정한다.

S:0.0005 내지 0.009 중량%

종래에는 황(S)은 자기적 특성에 유해한 MnS, CuS 및 (Cu,Mn)S 등의 황화물을 형성하는 원소이므로 가능한 낮게 첨가하는 것이 바람직한 것으로 알려져 있었다.

- 5           본 발명의 일 실시예에서 적정량의 황화물은 강 중의 자구의 폭을 감소되는 효과가 있다. 또한 S가 강의 표면에 편석되었을 때 {100}면의 표면에너지를 낮추는 효과가 있으므로 S의 첨가에 의하여 자성에 유리한 {100}면이 강한 집합조직을 얻을 수 있다. 이때 첨가량이 0.0005 중량% 미만일 경우에는 10nm 내지 100nm 크기의 황화물의 형성이 극히 어렵기
- 10           때문에 반드시 0.0005 중량% 이상 함유토록 하며, 0.009 중량%를 초과하여 첨가될 경우는 황화물의 수가 크게 증가하여 자구의 이동이 어려워 지면서 철손의 악화가 있으므로 첨가량을 0.009 중량% 이하로 제한한다.

Mn:0.02 내지 1.0중량%

- 망간(Mn)은 Si, Al등과 더불어 비저항을 증가시켜 철손을 낮추는
- 15           효과가 있는 반면, 재강 중의 불순물로 첨가되는 수준인 0.02% 미만에서는 미세한 황화물을 형성하여 자구 벽의 이동에 방해가 되기 때문에 그 첨가량을 0.02% 이상으로 한정한다. 또한 Mn 첨가량이 증가할수록 강중 황화물의 수가 증가하고, 이에 따라 포화자속밀도가 감소하기 때문에
- 20           일정한 전류가 인가되었을 시의 자속밀도가 감소하고 투자율도 따라 감소한다. 따라서 자속밀도 향상 및 개재물에 의한 철손 증가 방지를 위하여 본 발명의 일 실시예에서는 Mn 첨가량을 0.02 내지 1.0 중량%로 한정한다.

N:0.0005 내지 0.004 중량%

- 질소(N)는 Al, Ti등과 강하게 결합함으로써 질화물을 형성하여
- 25           결정립 성장을 억제하는 등 자성에 해로운 원소이므로 적게 함유시키는 것이 바람직하나, 0.0005 중량% 미만에서는 질화물의 형성이 어렵고 또 0.004 중량% 초과에서는 질화물의 수가 크게 증가하여 본 발명의 일 실시예에서는 0.0005 중량% 내지 0.004중량%로 한정한다. 구체적으로 0.001 내지 0.004 중량% 포함할 수 있다.

- 30           C: 0.004 중량% 이하

탄소(C)는 많이 첨가될 경우 오스테나이트 영역을 확대하며 상변태 구간을 증가시키고 소둔시 페라이트의 결정립 성장을 억제하여 철손을 높이는 효과를 나타내며, Ti등과 결합하여 탄화물을 형성하여 자성을 열위시키며 최종제품에서 전기 제품으로 가공 후 사용시 자기시효에 의하여

5 철손을 높이기 때문에 본 발명의 일 실시예에서는 C의 함량을 0.004% 이하로 한정한다.

Cu: 0.005 내지 0.07 중량%

구리(Cu)는 고온에서 황화물을 형성할 수 있는 원소이며 다량으로 첨가시에는 슬라브의 제조시 표면부의 결함을 야기하는 원소이다. 적정량의

10 첨가시 Cu 단독 혹은 개재물 형태로 미세하게 분포하여 자구의 폭을 줄이는 효과가 있기 때문에, 그 첨가량을 0.005 내지 0.07% 중량%로 한정한다.

O: 0.0001 내지 0.007중량%

산소(O)는 강종 산화물로 존재하며, 다량으로 강중에 존재할 때 Si과 Al의 첨가량이 많은 강종에서 각각 Si 및 Al 등과 결합하여 산화물을

15 형성하는 원소로 자구의 이동에 방해가 되어 투자율을 낮게 하는 원소이다. 따라서 그 첨가량을 0.0001 내지 0.007 중량%로 한정한다. 구체적으로 그 첨가량을 0.0001 내지 0.005 중량%로 한정한다.

Sn, P: 각각 단독 또는 합량으로 0.05 내지 0.2 중량%

주석(Sn)과 인(P)은 결정립계에 편석원소로써 결정립계를 통한

20 질소의 확산을 억제하며 자성에 해로운 {111} texture를 억제하고 유리한 {100} texture를 증가시켜 자기적 특성을 향상시키기 위하여 첨가하며, 강의 표면에서의 산화물 및 질화물의 형성을 방해하는 효과가 있다. 다량으로 첨가시에는 결정립계부터로의 파단을 야기하여 압연을 어렵게 함으로 Sn과 P 각각 단독 또는 합량으로 0.05 내지 0.2 중량%로 첨가할 수

25 있다. 각각 단독 또는 합량이란 Sn 및 P 중 Sn만을 함유할 시, Sn의 함량이 0.05 내지 0.2 중량% 이거나, Sn 및 P 중 P만을 함유할 시, P의 함량이 0.05 내지 0.2 중량% 이거나, Sn 및 P를 모두 함유할 시, Sn 및 P의 함량의 합이 0.05 내지 0.2 중량%임을 의미한다.

전술한 Sn, P 및 Al은 하기 식 1을 만족할 수 있다.

30 [식 1]

$$[\text{Sn}] + [\text{P}] > [\text{Al}]$$

(단, [Sn], [P] 및 [Al]는 각각 Sn, P 및 Al의 함량(중량%)를 나타낸다.)

- 5 Sn이나 P가 포함되지 않을 시, [Sn] 또는 [P]는 0을 나타낸다. 식 1을 만족하는 경우, 소둔중 일어나는 전위 풀림의 속도를 둔화시키는 원소인 Sn과 P가 전위 풀림의 속도를 빠르게 하는 원소인 Al보다 많기 때문에 소둔중 자성에 유리한 결정의 성장을 가속화 하여 자성이 우수한 무방향성 전기강판을 얻을 수 있다.

Ti: 0.0005 내지 0.003중량%

- 10 티타늄(Ti)은 미세한 탄화물과 질화물을 형성하여 결정립성장을 억제하며 많이 첨가될수록 증가된 탄화물과 질화물로 인해 집합 조직도 열위하게 되어 자성이 나빠지게 된다. 본 발명의 일 실시예에서 Ti는 임의 성분이며, Ti가 포함되는 경우, Ti의 함량을 0.0005 내지 0.003 중량%로 한정한다.

- 15 Ca: 0.0001 내지 0.003중량%

- 칼슘(Ca)은 연주성을 향상시키며 강 중의 S를 석출시키는 원소이다. 다량으로 강중에 존재할 때 S를 포함한 복합 석출물을 형성하여 철손에 악영향을 미치지만, 너무 많이 포함할 시, 결정성장속도를 증가시킨다. 본 발명의 일 실시예에서 Ca는 임의 성분이며, Ca가 포함되는 경우, Ca의 함량을 그 첨가량을 0.0001 내지 0.003중량%로 한정한다.

Ni 또는 Cr: 각각 단독 또는 함량으로 0.005 내지 0.2 중량%

- 25 니켈(Ni) 또는 크롬(Cr)은 제강 공정에서 불가피하게 첨가될 수 있다. 이들은 불순물 원소들과 반응하여 미세한 황화물, 탄화물 및 질화물을 형성하여 자성에 유해한 영향을 미치므로 이들 함유량을 각각 단독 또는 함량으로 0.005 내지 0.2 중량%로 제한한다.

Sb: 0.005 내지 0.15 중량%

- 30 안티몬(Sb)은 결정립계에 편석원소로써 결정립계를 통한 질소의 확산을 억제하며 자성에 해로운 {111} texture의 성장 및 재결정을 속도를 둔화시켜 자기적 특성을 향상시킬 수 있어, 이를 임의로 첨가할 수 있으며, 강의 표면에서의 산화물의 형성을 방해하는 효과가 있다. Sb를 다량으로

첨가 시에는 결정립계부터로의 파단을 야기하여 압연을 어렵게 하므로 Sb 단독으로 0.005 내지 0.15 중량%로 첨가할 수 있다.

Mo: 0.001 중량% 내지 0.015 중량%

5 몰리브덴(Mo)는 강중 편석원소인 P, Sn, Sb 등이 첨가되어 있는 경우, 고온에서 결정립계에 편석하여 강의 인성을 확보하는데 유리하며, Si의 취성을 극복하여 제조성을 크게 향상시킨다. 또한, C와 결합하는 탄화물을 형성하여 이를 통한 자구의 형상제어에 활용할 수도 있다. 그 첨가량이 너무 많으면, 석출물의 수가 크게 증가하여 철손이 열위하게 되어 그 첨가량을 제한한다.

10 기타 원소

Bi, Pb, Mg, As, Nb, Se 및 V 등도 강력한 개재물을 형성하는 원소들로 탄화물, 질화물, 황화물을 포함한 복합석출물을 형성하는 원소이며, 입계에 자리하여 압연성을 열화시키기도 하기 때문에, 가능한 첨가되지 않는 것이 바람직하며 각각 단독 또는 합량으로 0.0005 중량%  
15 내지 0.003 중량% 함유되도록 한다.

상기한 조성 이외에 나머지는 Fe 및 기타 불가피한 불순물로 조성된다.

도 1에서는 본 발명의 일 실시예에 의한 무방향성 전기강판의 단면을 개략적으로 나타낸다. 도 1에 나타나듯이, 본 발명의 일 실시예에 의한  
20 무방향성 전기강판(100)은 두께 방향(z 방향)으로 강판의 표면으로부터 2 $\mu$ m까지의 표면부(10) 및 표면으로부터 2 $\mu$ m를 초과하는 기지부(20)로 구성된다. 전술한 합금 조성은 표면부(10) 및 기지부(20) 전체의 합금 조성이다.

기지부(20) 내의 동일 면적에서 10nm 내지 100nm 직경의 황화물의  
25 개수가 10nm 내지 100nm 직경의 질화물의 개수보다 많다. 이 때 동일 면적이란, 강판의 표면과 평행한 면으로 기지부(20)를 관찰할 때, 임의의 동일 면적을 의미한다. 황화물, 질화물의 직경이란, 황화물, 질화물 등의 개재물을 외접하는 가상의 원의 직경을 의미한다. 본 발명의 일 실시예에서 기지부(20)에서 특정 크기의 황화물과 질화물의 관계를 제한함으로써, 자구  
30 벽 형성에 소요되는 에너지를 줄여 자구벽의 생성을 늘리는 한편 이를 통해

각 자구간의 폭을 줄이고, 자구벽의 이동을 통해 자화가 진행되는 것을 빠르게 함으로써, 고주파에서 투자율이 크게 향상된 무방향성 전기강판을 제조할 수 있게 된다. 자화란 자구벽이 이동을 마쳐, 결정립내 혹은 전체 강판이 자속의 방향으로 자구의 정렬을 이룬 상태를 의미하므로,

- 5 고주파하에서는 자속의 방향이 극히 빠른 속도로 바뀌게 되는데, 철계 화합물에서의 자구벽의 이동속도는 그 한계가 명확하여, 자구벽의 이동을 통한 자화의 과정이 원활하지 않게 된다. 따라서 고주파 하에서도 투자율을 향상시키기 위해서는 자구벽 간의 거리를 줄여 자화가 빠르게 일어나게 하는 것이 유리하다. 자구벽 이동속도를 동일하게 유지하고, 자구벽 간의
- 10 거리를 줄임으로써, 고주파하에서의 투자율은 대폭적으로 향상될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서 황화물, 질화물 등의 개재물의 직경 기준을 10nm 내지 100nm으로 설정한 이유는 전술한 범위의 직경에서 자구벽의 형성과 자구 이동에 가장 큰 영향을 주기 때문이다. 직경이 너무 작으면, 자구벽의 형성을 위한 에너지를 유도하는데 도움이 되지 않고, 반대로 직경이 너무
- 15 크면, 자화시 자구벽의 이동시에 방해가 되어 자구벽 이동속도를 늦추게 된다.

- 보다 구체적으로, 기지부(20) 내에서, 10nm 내지 100nm 직경의 황화물 및 10nm 내지 100nm 직경의 질화물의 합이 개수가  $250\mu\text{m}^2$  면적당 1 내지 200일 수 있다. 일반적인 자구 벽 및 자구 두께를 가정할 때, 자구의
- 20 폭을 감소시키기 위하여 필요한 황화물과 질화물은 적어도  $250\mu\text{m}^2$  면적당 1이다. 또한, 200개 초과인 질화물과 황화물에 의하여서는 자구의 구조가 복잡해지고, 자구벽의 이동에 방해가 되어 자구벽 이동속도를 늦추므로 이를 제한한다. 보다 구체적으로 황화물 및 질화물의 합이 개수는 10 내지

- 25 표면부(10)의 동일 면적에서 10nm 내지 100nm 직경의 산화물의 개수가 10nm 내지 100nm 직경의 탄화물, 질화물 및 황화물의 개수의 합보다 많을 수 있다. 발명의 일 실시예에서 표면부(10)에서 특정 크기의 산화물과 기타 개재물의 관계를 제한함으로써, 자구 벽 형성에 소요되는 에너지를 줄여 자구벽의 생성을 늘리는 한편 이를 통해 각 자구간의 폭을 줄임으로,
- 30 자구벽의 이동을 통해 자화가 진행되는 것을 빠르게 함으로써 고주파에서

투자율이 크게 향상된 무방향성 전기강판을 제조할 수 있게 된다.

표면부(10)에서 10nm 내지 100nm 직경의 산화물의 개수는  $250\mu\text{m}^2$  면적당 1 내지 200일 수 있다. 표면부의 산화물은 소둔 중 불가피하게 형성되는 산화물이며, 질화물과 황화물과 유사하게 자구의 폭을 줄이는데  
 5 효과적이지만, 과량으로 강중에 존재시에는 자구벽의 이동시에 방해가 되어 자구벽 이동속도를 늦춘다. 자구의 폭을 감소시키기 위하여 필요한 산화물은 적어도  $250\mu\text{m}^2$  면적당 1개 이상이다. 또한, 200개 초과 산화물에 의하여서는 자구의 구조가 복잡해지고, 자구벽의 이동에 방해가 되어 자구벽 이동속도를 늦추므로 이를 제한한다. 보다 구체적으로 면적당 1개  
 10 내지 200개가 될 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 의한 무방향성 전기강판은 평균 결정립경이 50 내지  $200\mu\text{m}$ 일 수 있다. 전술한 범위에서 무방향성 전기강판의 자성이 더욱 우수하다.

본 발명의 일 실시예에 의한 무방향성 전기강판은 전술하였듯이,  
 15 고주파에서 투자율이 크게 향상된다. 구체적으로 50 Hz의  $B_m = 1.0T$  조건에서의 상대투자율은 8000을 초과하고, 400 Hz의  $B_m = 1.0T$  조건에서의 상대투자율은 4000을 초과하고, 1000 Hz의  $B_m = 0.3T$  조건에서의 상대투자율은 2000을 초과할 수 있다. 더욱 구체적으로 50 Hz의  $B_m = 1.0T$  조건에서의 상대투자율은 10000을 초과하고, 400 Hz  $B_m = 1.0T$  조건에서의  
 20 상대투자율은 5000을 초과할 수 있고, 1000 Hz의  $B_m = 0.3T$  조건에서의 상대투자율은 2200을 초과할 수 있다. 이 때, 투자율은 표준의 엡스타인 방법으로 자성을 측정하되 그 시편을 압연방향에 평행하게 절단하여 시험하는 경우를 의미한다.

본 발명의 일 실시예에 의한 무방향성 전기강판의 제조방법은  
 25 중량 %로 Si: 2.0% 내지 4.0%, Al: 0.001% 내지 2.0%, S: 0.0005% 내지 0.009%, Mn: 0.02% 내지 1.0%, N: 0.0005% 내지 0.004%, C: 0.004% 이하(0%를 포함하지 않는다), Cu: 0.005% 내지 0.07%, O: 0.0001% 내지 0.007%, Sn 또는 P를 각각 단독 또는 이들의 합량으로 0.05% 내지 0.2% 및 잔부는 Fe 및 불순물을 포함하는 슬라브를 가열하는 단계; 슬라브를 열간  
 30 압연하여 열연판을 제조하는 단계; 열연판을 열연판 소둔하는 단계; 소둔된

열연판을 냉간 압연하여 냉연판을 제조하는 단계; 및 냉연판을 최종 소둔하는 단계;를 포함한다.

이하에서는 각 단계별로 상세하게 설명한다.

먼저 슬라브를 가열한다. 슬라브 내의 각 조성의 첨가 비율을 한정하는 이유는 전술한 무방향성 전기강판의 조성 한정 이유와 동일하므로, 반복되는 설명을 생략한다. 후술할 열간압연, 열연판 소둔, 냉간압연, 최종 소둔 등의 제조 과정에서 슬라브의 조성은 실질적으로 변동되지 아니하므로, 슬라브의 조성과 무방향성 전기강판의 조성이 실질적으로 동일하다.

슬라브를 가열로에 장입하여 1100 내지 1200℃로 가열 한다. 열간 압연 전의 가공성을 위해 충분히 높은 온도에서 가열할 필요가 있다. 가열 온도가 너무 높으면, 강종의 질화물 및 황화물이 조대화 되어 자구에 영향을 줄 수 있는 10 내지 100nm 크기의 석출물을 충분히 얻지 못할 수 있다.

다음으로, 가열된 슬라브는 2 내지 2.3mm로 열간 압연하여 열연판으로 제조한다. 이 단계에서 슬라브 가열 중 석출된 석출물이 성장하고, 분산된다. 열간압연 종료 후에는 탄화물과 질화물이 형성되어 자구 벽간의 거리가 작아진다.

다음으로, 열연판을 열연판 소둔한다. 열간압연된 열연판을 950℃ 내지 1150℃의 온도에서 1분 내지 30분 동안 열연판 소둔할 수 있다. 열연 후에 생성된 탄화물과 질화물이 재고용되기에 충분히 높은 온도인 950℃ 이상에서 1분 이상 소둔을 하는 것이 필요하며, 30분 이하로 한정하는 것은 고용 온도보다 낮은 온도에서 소둔할 시에 미세한 질화물과 황화물이 조대화되어, 자구 벽간의 거리를 크게 할 수 있기 때문이다.

다음으로, 열연판을 산세하고 소정의 판두께가 되도록 냉간 압연하여 냉연판을 제조한다. 열연판 두께에 따라 다르게 적용될 수 있으나, 70 내지 95%의 압하율을 적용하여 최종두께가 0.15 내지 0.65mm가 되도록 냉간 압연할 수 있다. 냉연판을 제조하는 단계는 1회의 냉간 압연하는 단계를 포함하거나 또는 중간소둔을 사이에 둔 2회 이상의 냉간 압연하는 단계를 포함할 수 있다.

최종 냉간압연된 냉연판은 최종 소둔을 실시한다. 최종 소둔 온도는

900 내지 1150℃가 될 수 있다.

본 발명의 일 실시예에서는 열연판 소둔하는 단계 및 최종 소둔하는 단계에서의 소둔 온도 및 소둔 시간을 적절히 제어함으로써 미세한 황화물과 질화물을 충분히 남겨 자구의 폭을 좁게한다. 구체적으로 열연판 소둔하는 단계 및 최종 소둔하는 단계는 하기 식 2를 만족한다.

[식 2]

$[열연판\ 소둔\ 온도] \times [열연판\ 소둔\ 시간] > [최종\ 소둔\ 온도] \times [최종\ 소둔\ 시간]$

(단, [열연판 소둔 온도] 및 [최종 소둔 온도]는 각각 열연판 소둔하는 단계 및 최종 소둔하는 단계에서의 온도(℃)를 나타내고, [열연판 소둔 시간] 및 [최종 소둔 시간]은 각각 열연판 소둔하는 단계 및 최종 소둔하는 단계에서의 시간(분)을 나타낸다.)

식 2를 만족함으로써, 최종 소둔시에 형성되는 황화물과 질화물을 충분히 작게 하며, 미세한 황화물과 질화물을 충분히 남겨 자구의 폭을 좁게 하기 위해 이를 한정한다.

최종 소둔된 무방향성 전기강판은 전술한 결정 조직을 가지게 되며, 반복되는 설명을 생략한다. 최종 소둔 과정에서 전 단계인 냉간압연 단계에서 형성된 가공 조직이 모두(즉, 99% 이상) 재결정될 수 있다.

이렇게 제조된 무방향성 전기강판은 절연피막 처리 될 수 있다. 절연피막은 유기질, 무기질 및 유기-무기 복합피막으로 처리될 수 있으며, 기타 절연이 가능한 피막제로 처리하는 것도 가능하다.

이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 좀더 상세하게 설명한다. 그러나 이러한 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다.

25 **실시예 1**

하기 표 1의 합금 성분 및 잔부 철 및 기타 불가피한 불순물로 조성되는 슬라브를 제조하였다. 강종 A 슬라브를 1150℃에서 가열하고, 2.5mm의 두께로 열간압연하고 650℃에서 권취하였다. 공기 중에서 냉각한 열연강판은 1080℃에서 3분간 소둔하고, 산세한 다음 0.15mm 두께로

30 냉간압연하였다. 냉간 압연된 시편은 1000℃에서 소둔하였다.

이때 각 시편을 FE-TEM을 사용하여 개재물과 석출물을 분석하여, 각 석출물 개재물의 성분을 조사하여 그 결과를 표 2에 나타내었다. 이때 석출물의 개수는 250 $\mu\text{m}^2$  단위 면적당 10nm 내지 100nm의 직경을 갖는 것만을 선택하여 개수를 조사하였다. 이때 시편은 표면에서 내부로 두께방향으로

5 시편을 채취하여 표면에서부터 2 $\mu\text{m}$  까지를 표면부, 표면에서부터 2 $\mu\text{m}$  초과 부분을 기지부로 나누어 분석하였다.

시편 각각에 대해서 자성측정기를 이용하여 투자율, 철손을 측정하여 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

【표 1】

강종(wt% )	Si	Al	Mn	S	N	C	Cu	O	Sn	P
A1	3.02	1.02	0.031	0.002	0.0045	0.0035	0.007	0.0002	0.05	0.05
A2	3.54	0.3	0.05	0.0012	0.003	0.0012	0.01	0.009	0.02	0.003
A3	2.52	0.0035	0.048	0.0029	0.0023	0.002	0.0094	0.007	0.05	0.05
A4	2.51	0.0085	0.143	0.0053	0.0021	0.0034	0.012	0.003	0.05	0.05
A5	3.08	0.0093	0.141	0.0061	0.0006	0.0028	0.0112	0.001	0.05	0.05
A6	2.77	0.5	0.84	0.0012	0.002	0.0015	0.021	0.0006	0.07	0.05
A7	2.65	0.4	0.3	0.0012	0.0023	0.0053	0.0093	0.004	0.002	0.003

10

【표 2】

강종	결정립경 ( $\mu\text{m}$ )	황화물수, 기지부	질화물수, 기지부	산화물수, 표면부	황화물+탄화물+질화물, 표면부	비고
A1	123	43	263	18	154	비교예 1
A2	93	23	131	215	121	비교예 2
A3	88	49	31	123	84	발명예 1
A4	98	84	47	193	165	발명예 2

A5	104	148	16	148	132	발명예 3
A6	102	23	26	64	98	비교예 3
A7	147	31	126	98	123	비교예 4

【표 3】

강종	철손 W10/400 (W/kg)	50Hz, Bm=1.0T, 상대투자율	400Hz, Bm=1.0T, 상대투자율	1000Hz, Bm=0.3T, 상대투자율	50Hz, Bm=1.0T, 압연방향 상대투자율	400Hz, Bm=1.0T, 압연방향 상대투자율	1000Hz, Bm=0.3T, 압연방향 상대투자율	비고
A1	13.52	7003	4325	2750	9865	5312	3212	비교 예 1
A2	11.94	7154	5243	2830	10345	5632	3214	비교 예 2
A3	10.26	10432	6931	3541	11234	7545	4023	발명 예 1
A4	9.43	10542	6641	3264	11542	7321	4164	발명 예 2
A5	9.71	11219	7636	3607	12131	8345	4323	발명 예 3
A6	11.75	7850	6943	2950	10453	7325	3843	비교 예 3
A7	12.59	7520	5431	2834	9540	6843	3125	비교 예 4

실시예 2

하기 표 4의 합금 성분 및 잔부 철 및 기타 불가피한 불순물로 조성되는 슬라브를 제조하였다. 강종 B 내지 D 슬라브를 1100℃에서 가열하고, 2.0mm의 두께로 열간압연하고 600℃에서 권취하였다. 공기

중에서 냉각한 열연강관은 1100℃에서 4분간 소둔하고, 산세한 다음 0.2mm 두께로 냉간압연하였다. 냉간 압연된 시편은 하기 표 6에 정리된 시간 동안 1000℃에서 소둔하였다.

이때 각 시편을 FE-TEM을 사용하여 개재물과 석출물을 분석하여, 각 석출물 개재물의 성분을 조사하여 그 결과를 표 5에 나타내었다. 이때 석출물의 개수는 250 $\mu\text{m}^2$  단위 면적당 10nm 내지 100nm의 직경을 갖는 것만을 선택하여 개수를 조사하였다. 이때 시편은 표면에서 내부로 두께방향으로 시편을 채취하여 표면에서부터 2 $\mu\text{m}$  까지를 표면부, 표면에서부터 2 $\mu\text{m}$  초과 부분을 기지부로 나누어 분석하였다.

10 결정립경은 광학현미경을 사용하여 미세조직을 관찰한 후 단위 면적에서 결정립경의 수를 측정하여 결정립경의 직경을 평균 결정립경으로 하였다. 개재물과 석출물의 종류와 개수는 FE-TEM의 EDS를 사용하여 조사하였고 관찰되는 면적은 3만배의 배율에서 20컷 이상을 조사하였다.

15 각각 시편에 대해서 자성측정기를 이용하여 투자율, 철손을 측정하여 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

【표 4】

강종 (wt%)	Si	Al	Mn	S	N	C	Cu	O	Sn	P
B	3	0.005	0.1	0.005	0.0027	0.0022	0.007	0.0005	0.04	0.07
C	3.3	0.007	0.3	0.003	0.0017	0.0014	0.004	0.0009	0.07	0.03
D	2.9	0.87	0.23	0.0043	0.0027	0.0024	0.011	0.0017	0.09	0.04

【표 5】

강종	결정립경 ( $\mu\text{m}$ )	황화물수, 기지부	질화물수, 기지부	산화물 수, 표면부	황화물+탄화물+ 질화물 수, 표면부	비고
B	31	11	21	27	14	비교예 5
B	47	13	18	21	25	비교예 6
B	64	116	12	35	21	발명예 4
B	94	21	15	41	31	발명예 5
B	146	20	16	26	17	발명예 6

B	206	16	21	34	18	비교예 7
B	247	13	24	46	29	비교예 8
C	32	5	20	41	21	비교예 9
C	49	16	17	35	25	비교예 10
C	61	107	8	113	46	발명예 7
C	95	38	22	64	31	발명예 8
C	143	18	14	36	8	발명예 9
C	202	13	29	19	21	비교예 11
C	225	11	19	56	19	비교예 12
D	23	5	53	119	76	비교예 13
D	3	33	94	196	96	비교예 14
D	51	139	5	554	3	발명예 10
D	75	97	40	115	11	발명예 11
D	83	31	2	153	4	발명예 12
D	213	37	39	79	6	비교예 15
D	203	42	88	97	60	비교예 16

【표 6】

강종	최종 소둔시간 (min)	철손 (W/Kg)	50Hz, Bm=1.0T 상대투 자율	400Hz, Bm=1.0T 상대투 자율	1000Hz, Bm=0.3T 상대투 자율	50Hz, Bm=1.0T 압연방향 상대투 자율	400Hz, Bm=1.0T 압연방향 상대투 자율	1000Hz, Bm=0.3T 압연방향 상대투 자율	비고
B	0.1	14.2	8231	4356	2736	9876	4866	2955	비교예 5
B	0.5	12.01	9123	5412	2934	10901	6159	3217	비교예 6
B	1.3	10.11	11245	7081	3569	13476	7982	3897	발명예 4
B	2	10.09	13210	8023	3705	15842	9120	4017	발명예 5
B	3.5	10.32	12312	7452	3591	14691	8407	3886	발명예 6

B	5	12.21	8741	4566	2813	10404	5127	3080	비교예 7
B	10	12.35	8454	4521	2801	10099	5125	3038	비교예 8
C	0.1	14.83	7231	4123	2700	8589	4646	2879	비교예 9
C	0.5	12.35	8341	5207	2834	9909	5904	3055	비교예 10
C	1.3	10.37	11197	6991	3560	13425	7915	3853	발명예 7
C	2	10.33	12843	7890	3704	15322	8985	4000	발명예 8
C	3.5	10.63	12105	7212	3590	14500	8193	3915	발명예 9
C	5	12.54	8322	4312	2811	9898	4857	3030	비교예 11
C	10	12.83	8043	4299	2785	9574	4837	2999	비교예 12
D	0.1	13.92	6973	4323	2723	9766	5289	3148	비교예 13
D	0.5	13.39	7119	5215	2735	10306	5628	3147	비교예 14
D	1.3	10.91	10379	6858	3520	11157	7510	3964	발명예 10
D	2	10.68	10540	6569	3205	11463	7302	4115	발명예 11
D	3.5	9.93	11139	7564	3549	12119	8281	4235	발명예 12
D	5	12.90	7840	6893	2870	10422	7258	3831	비교예 15
D	10	14.34	7512	5356	2741	9523	6784	3041	비교예 16

표 6에서 나타나듯이, 최종 소둔 시간을 적절히 조절한 발명예는 최종 소둔 시간이 너무 짧거나, 너무 긴 비교예에 비해 자성이 우수함을 확인할 수 있다.

실시예 3

하기 표 7의 합금 성분 및 잔부 철 및 기타 불가피한 불순물로 조성되는 슬라브를 제조하였다. 강종 E 슬라브를 1150℃에서 가열하고, 2.0mm의 두께로 열간압연하고 600℃에서 권취하였다. 공기 중에서 냉각한  
 5 열연강판은 하기 표 8에서 나타낸 온도와 시간으로 소둔하여, 산세한 다음 0.35mm 두께로 냉간압연하였다. 냉간 압연된 시편은 하기 표 8에 나타낸 온도와 시간으로 소둔하여, 자성측정기를 이용하여 투자율, 철손을 측정하여 그 결과를 하기 표 10에 나타내었다.

이때 각 시편을 FE-TEM을 사용하여 개재물과 석출물을 분석하여, 각  
 10 석출물 개재물의 성분을 조사하여 그 결과를 표 9에 나타내었다. 이때 석출물의 개수는 250 $\mu\text{m}^2$  단위 면적당 10nm 내지 100nm의 직경을 갖는 것만을 선택하여 개수를 조사하였다. 이때 시편은 표면에서 내부로 두께방향으로 시편을 채취하여 표면에서부터 2 $\mu\text{m}$  까지를 표면부, 표면에서부터 2 $\mu\text{m}$  초과 부분을 기지부로 나누어 분석하였다.

15 결정립경은 광학현미경을 사용하여 미세조직을 관찰한 후 단위 면적에서 결정립경의 수를 측정하여 결정립경의 직경을 평균 결정립경으로 하였다. 개재물과 석출물의 종류와 개수는 FE-TEM의 EDS를 사용하여 조사하였고 관찰되는 면적은 3만배의 배율에서 20컷 이상을 조사하였다.

20 각각 시편에 대해서 자성측정기를 이용하여 투자율, 철손을 측정하여 그 결과를 하기 표 10에 나타내었다.

【표 7】

강종 (wt%)	Si	Al	Mn	S	N	C	Cu	O	Sn	P	기타
E	2.5	0.0031	0.052	0.0051	0.0021	0.0013	0.0052	0.0002	0.043	0.053	Ca:0.0005 Ni:0.021 Cr:0.015 Ti:0.0007

【표 8】

열연판 소둔온도 (°C)	열연판소둔시간 (분)	최종 소둔온도 (°C)	최종 소둔시간 (분)	식 2 만족 여부	비고
920	0.5	1000	2	x	비교예 17
920	2	1000	2	x	비교예 18
920	25	1000	2	o	비교예 19
960	0.1	1000	2	x	비교예 20
960	0.5	1000	2	x	비교예 21
960	3.5	1000	2	o	발명예 13
960	5.5	1000	2	o	발명예 14
960	25	1000	2	o	발명예 15
1000	1.1	1000	2	x	비교예 22
1000	2.5	1000	2	o	발명예 16
1000	3.5	1000	2	o	발명예 17
1000	5.5	1000	2	o	발명예 18
1050	0.5	1000	2	x	비교예 23
1050	1.1	1000	2	x	비교예 24
1050	2	1000	2	o	발명예 19
1100	1.1	1000	2	x	비교예 25
1140	1.1	1000	2	x	비교예 26
1170	1.1	1000	2	x	비교예 27
1000	2.5	920	2.5	o	발명예 20
1000	2.5	960	2.5	o	발명예 21
1020	2.5	1000	2.5	o	발명예 22
1020	2.5	1050	2.5	x	비교예 28
1020	2.5	1140	2.5	x	비교예 29
1020	2.5	1170	2.5	x	비교예 30

【표 9】

결정립 경 ( $\mu\text{m}$ )	황화물수, 기지부	질화물 수, 기지부	산화물 수, 표면부	황화물+탄화물+ 질화물 수, 표면부	비고
66.1	312	327	143	312	비교예 17
70.9	213	217	126	59	비교예 18
140.9	32	53	154	59	비교예 19
65.9	208	215	154	95	비교예 20
67.2	174	205	115	375	비교예 21
77.0	76	43	156	124	발명예 13
83.9	64	51	182	116	발명예 14
146.1	43	23	174	72	발명예 15
69.8	98	106	130	55	비교예 22
73.2	135	97	169	143	발명예 16
78.0	165	121	147	120	발명예 17
83.3	182	143	157	117	발명예 18
67.0	228	252	108	231	비교예 23
68.6	132	146	102	125	비교예 24
71.6	98	85	176	142	발명예 19
70.3	42	57	126	47	비교예 25
68.9	267	295	123	505	비교예 26
70.3	412	417	113	135	비교예 27
84.7	163	131	45	108	발명예 20
86.9	154	105	54	123	발명예 21
91.4	186	106	193	105	발명예 22
94.9	103	119	239	111	비교예 28
101.0	121	145	365	431	비교예 29
105.4	107	132	351	561	비교예 30

【표 10】

50Hz, Bm=1.0T, 상대투자 율	400Hz, Bm=1.0T, 상대투자 율	1000Hz, Bm=0.3T, 상대투자 율	50Hz, Bm=1.0T, 압연방향 상대투자 율	400Hz, Bm=1.0T, 압연방향 상대투자 율	1000Hz, Bm=0.3T, 압연방향 상대투자 율	비고
4143	2845	1359	4722	3300	1611	비교예 17
6531	4508	2176	7449	5136	2470	비교예 18
9327	6485	3230	10697	7405	3661	비교예 19
3986	2739	1292	4555	3176	1540	비교예 20
4474	3114	1482	5115	3550	1774	비교예 21
10132	7068	3483	11588	8080	3997	발명예 13
12639	8810	4327	14524	10163	5014	발명예 14
13151	9134	4509	15119	10517	5256	발명예 15
9140	6308	3111	10463	7228	3563	비교예 22
10727	7420	3637	12297	8524	4217	발명예 16
14286	9990	4913	16389	11421	5709	발명예 17
15167	10589	5263	17376	12155	6055	발명예 18
9118	6366	3146	10400	7240	3591	비교예 23
9723	6799	3345	11163	7773	3798	비교예 24
12765	8923	4460	14597	10147	5059	발명예 19
9182	6364	3171	10486	7276	3600	비교예 25
9542	6673	3304	10895	7607	3746	비교예 26
9334	6479	3193	10695	7416	3646	비교예 27
10231	7104	3533	11701	8136	4038	발명예 20
10872	7603	3730	12495	8662	4287	발명예 21
10312	7153	3546	11772	8160	4052	발명예 22
9431	6523	3195	10811	7529	3726	비교예 28
9213	6350	3102	10585	7396	3673	비교예 29
9120	6318	3069	10439	7288	3631	비교예 30

표 10에서 나타나듯이, 열연관 소둔 및 최종 소둔에서의 시간 및 온도를 적절히 조절한 발명예는 적절히 조절하지 못한 비교예에 비해 자성이 우수함을 확인할 수 있다.

- 본 발명은 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

#### 10 【부호의 설명】

100 : 무방향성 전기강판

10 : 표면부

20 : 기지부

【청구범위】

【청구항 1】

중량 %로 Si: 2.0% 내지 4.0%, Al: 0.001% 내지 2.0%, S: 0.0005% 내지 0.009%, Mn: 0.02% 내지 1.0%, N: 0.0005% 내지 0.004%, C: 0.004% 이하(0%를 포함하지 않는다), Cu: 0.005% 내지 0.07%, O: 0.0001% 내지 0.007%, Sn 또는 P를 각각 단독 또는 이들의 합량으로 0.05% 내지 0.2% 및 잔부는 Fe 및 불순물을 포함하는 무방향성 전기강판에 있어서,  
 5 상기 무방향성 전기강판은 두께 방향으로 강판의 표면으로부터 2 $\mu$ m까지의 표면부 및 표면으로부터 2 $\mu$ m를 초과하는 기지부로 구성되고,  
 10 상기 기지부 내의 동일 면적에서 10nm 내지 100nm 직경의 황화물의 개수가 10nm 내지 100nm 직경의 질화물의 개수보다 많은 무방향성 전기강판.

【청구항 2】

제1항에 있어서,  
 15 상기 기지부 내에서, 10nm 내지 100nm 직경의 황화물 및 10nm 내지 100nm 직경의 질화물의 합인 개수가 250 $\mu$ m<sup>2</sup> 면적당 1 내지 200인 무방향성 전기강판.

【청구항 3】

제1항에 있어서,  
 20 상기 표면부의 동일 면적에서 10nm 내지 100nm 직경의 산화물의 개수가 10nm 내지 100nm 직경의 탄화물, 질화물 및 황화물의 개수의 합보다 많은 무방향성 전기강판.

【청구항 4】

제1항에 있어서,  
 25 상기 표면부에서 10nm 내지 100nm 직경의 산화물의 개수는 250 $\mu$ m<sup>2</sup> 면적당 1 내지 200인 무방향성 전기강판.

【청구항 5】

제1항에 있어서,  
 하기 식 1을 만족하는 무방향성 전기강판.

[식 1]

30 [Sn]+[P] > [Al]

(단, [Sn], [P] 및 [Al]는 각각 Sn, P 및 Al의 함량(중량%)를 나타낸다.)

【청구항 6】

제1항에 있어서,

5 Ti:0.0005 내지 0.003 중량%, Ca 0.0001% 내지 0.003%, 및 Ni 또는 Cr을 각각 단독 또는 이들의 합량으로 0.005 중량% 내지 0.2 중량% 더 포함하는 무방향성 전기강판.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

Sb를 0.005 중량% 내지 0.15 중량% 더 포함하는 무방향성 전기강판.

10 【청구항 8】

제1항에 있어서,

Mo를 0.001 중량% 내지 0.015 중량% 더 포함하는 무방향성 전기강판.

【청구항 9】

제1항에 있어서,

15 Bi, Pb, Mg, As, Nb, Se 및 V 중 1종 이상을 각각 단독 또는 합량으로 0.0005 중량% 내지 0.003 중량% 더 포함하는 무방향성 전기강판.

【청구항 10】

제1항에 있어서,

평균 결정립경이 50 내지 200 $\mu$ m인 무방향성 전기강판.

20 【청구항 11】

제1항에 있어서,

50 Hz의  $B_m= 1.0T$  조건에서의 상대투자율은 8000을 초과하고,  
400 Hz의  $B_m= 1.0T$  조건에서의 상대투자율은 4000을 초과하고,  
1000 Hz의  $B_m=0.3T$  조건에서의 상대투자율은 2000을 초과하는 무방향성  
25 전기강판.

【청구항 12】

중량 %로 Si: 2.0% 내지 4.0%, Al: 0.001% 내지 2.0%, S: 0.0005%  
내지 0.009%, Mn: 0.02% 내지 1.0%, N: 0.0005% 내지 0.004%, C: 0.004%  
이하(0%를 포함하지 않는다), Cu: 0.005% 내지 0.07%, O: 0.0001% 내지  
30 0.007%, Sn 또는 P를 각각 단독 또는 이들의 합량으로 0.05% 내지 0.2% 및

잔부는 Fe 및 불순물을 포함하는 슬라브를 가열하는 단계;

슬라브를 열간 압연하여 열연판을 제조하는 단계;

상기 열연판을 열연판 소둔하는 단계;

소둔된 열연판을 냉간 압연하여 냉연판을 제조하는 단계; 및

5 상기 냉연판을 최종 소둔하는 단계;

를 포함하고,

상기 열연판 소둔하는 단계 및 상기 최종 소둔하는 단계는 하기 식 2를 만족하고,

10 최종 소둔된 무방향성 전기강판은 두께 방향으로 강판의 표면으로부터 2 $\mu$ m까지의 표면부 및 표면으로부터 2 $\mu$ m를 초과하는 기지부로 구성되고, 상기 기지부 내의 동일 면적에서 10nm 내지 100nm 직경의 황화물의 개수가 10nm 내지 100nm 직경의 질화물의 개수보다 많은 무방향성 전기강판의 제조방법.

[식 2]

15 [열연판 소둔 온도]×[열연판 소둔 시간] > [최종 소둔 온도]×[최종 소둔 시간]

(단, [열연판 소둔 온도] 및 [최종 소둔 온도]는 각각 열연판 소둔하는 단계 및 최종 소둔하는 단계에서의 온도(°C)를 나타내고, [열연판 소둔 시간] 및 [최종 소둔 시간]은 각각 열연판 소둔하는 단계 및 최종 소둔하는 단계에서의 시간(분)을 나타낸다.)

20 【청구항 13】

제12항에 있어서,

상기 슬라브를 가열하는 단계에서 슬라브를 1100°C 내지 1200°C로 가열하는 무방향성 전기강판의 제조방법.

25 【청구항 14】

제12항에 있어서,

상기 열연판 소둔하는 단계에서, 950°C 내지 1150°C의 온도에서 1분 내지 30분 동안 소둔하는 무방향성 전기강판의 제조방법.

【청구항 15】

30 제12항에 있어서,

상기 최종 소둔하는 단계에서, 900℃ 내지 1150℃의 온도에서 1분 내지 5분 동안 소둔하는 무방향성 전기강판의 제조방법.

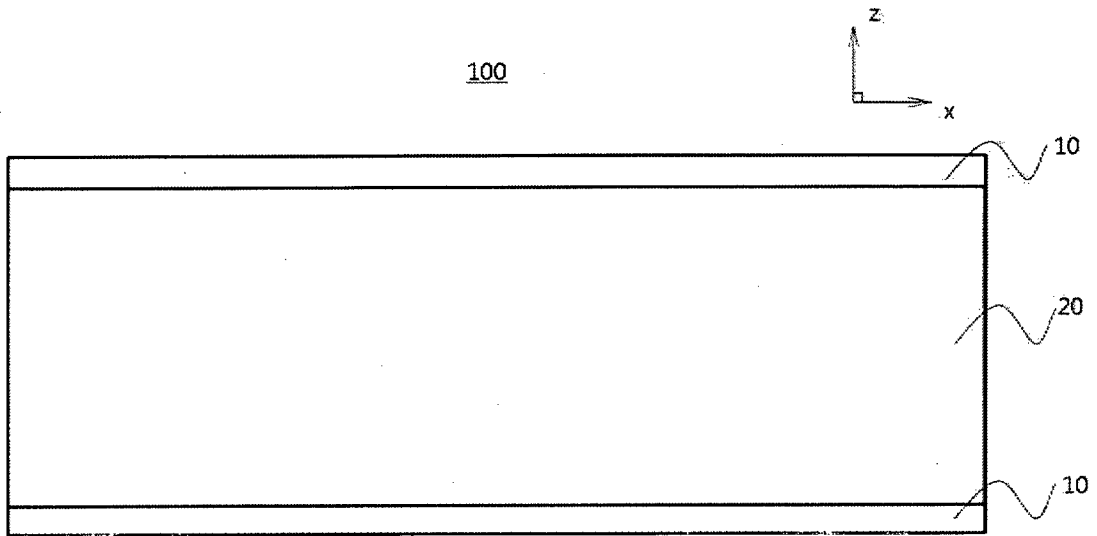
【청구항 16】

제12항에 있어서,

- 5 냉연판을 제조하는 단계는 1회의 냉간 압연하는 단계를 포함하거나 또는 중간소둔을 사이에 둔 2회 이상의 냉간 압연하는 단계를 포함하는 무방향성 전기강판의 제조방법.

【도면】

【도 1】



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/015027

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C22C 38/02(2006.01)i, C22C 38/60(2006.01)i, C22C 38/04(2006.01)i, C22C 38/06(2006.01)i, C22C 38/00(2006.01)i, C22C 38/16(2006.01)i, C21D 8/12(2006.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C 38/02; C22C 38/06; C22C 38/00; C21D 8/12; C22C 38/60; C21D 1/06; C22C 38/18; C22C 38/04; C22C 38/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above  
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: non-oriented electrical steel sheet, magnetizing force, high frequency, magnetic domain, nitride, sulfide, oxide, carbide, relative permeability

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2014-0058935 A (POSCO) 15 May 2014 See paragraphs [0014], [0035], [0047], [0065]-[0069].	1,2,6-10
A		3-5,11-16
A	KR 10-2008-0106330 A (NIPPON STEEL CORPORATION) 04 December 2008 See paragraphs [0015]-[0020], [0077], [0099], [0114].	1-16
A	KR 10-2015-0126699 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 12 November 2015 See paragraphs [0008]-[0024].	1-16
A	KR 10-2012-0013710 A (POSCO) 15 February 2012 See paragraphs [0002]-[0014].	1-16
A	JP 2009-263782 A (JFE STEEL CORP.) 12 November 2009 See paragraphs [0002]-[0016].	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

11 APRIL 2018 (11.04.2018)

Date of mailing of the international search report

11 APRIL 2018 (11.04.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

 Korean Intellectual Property Office  
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,  
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

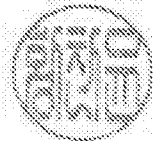
Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2017/015027**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0058935 A	15/05/2014	NONE	
KR 10-2008-0106330 A	04/12/2008	CN 101415851 A CN 101415851 B EP 2003221 A1 EP 2003221 B1 ES 2575997 T3 JP 05058978 B2 WO 2007-116913 A1	22/04/2009 08/06/2011 17/12/2008 25/05/2016 04/07/2016 24/10/2012 18/10/2007
KR 10-2015-0126699 A	12/11/2015	CN 105121687 A US 2016-0060744 A1 WO 2014-171472 A1	02/12/2015 03/03/2016 23/10/2014
KR 10-2012-0013710 A	15/02/2012	CN 103201399 A CN 103201399 B EP 2602349 A2 JP 06038026 B2 JP 2013-537586 A US 2013-0139991 A1 US 9062359 B2 WO 2012-018239 A2 WO 2012-018239 A3	10/07/2013 20/01/2016 12/06/2013 07/12/2016 03/10/2013 06/06/2013 23/06/2015 09/02/2012 03/05/2012
JP 2009-263782 A	12/11/2009	JP 05446377 B2	19/03/2014

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> C22C 38/02(2006.01)i, C22C 38/60(2006.01)i, C22C 38/04(2006.01)i, C22C 38/06(2006.01)i, C22C 38/00(2006.01)i, C22C 38/16(2006.01)i, C21D 8/12(2006.01)i		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C22C 38/02; C22C 38/06; C22C 38/00; C21D 8/12; C22C 38/60; C21D 1/06; C22C 38/18; C22C 38/04; C22C 38/16 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 무방향성 전기장판, 자화력, 고주파, 자구, 질화물, 황화물, 산화물, 탄화물, 상대투자율		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2014-0058935 A (주식회사 포스코) 2014.05.15 단락 [0014], [0035], [0047], [0065]-[0069] 참조.	1,2,6-10
A		3-5,11-16
A	KR 10-2008-0106330 A (신닛뽀세이테즈 카부시카이샤) 2008.12.04 단락 [0015]-[0020], [0077], [0099], [0114] 참조.	1-16
A	KR 10-2015-0126699 A (신닛테츠스미킨 카부시카이샤) 2015.11.12 단락 [0008]-[0024] 참조.	1-16
A	KR 10-2012-0013710 A (주식회사 포스코) 2012.02.15 단락 [0002]-[0014] 참조.	1-16
A	JP 2009-263782 A (JFE STEEL CORP.) 2009.11.12 단락 [0002]-[0016] 참조.	1-16
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2018년 04월 11일 (11.04.2018)	국제조사보고서 발송일 2018년 04월 11일 (11.04.2018)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 황찬윤 전화번호 +82-42-481-3347	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0058935 A	2014/05/15	없음	
KR 10-2008-0106330 A	2008/12/04	CN 101415851 A CN 101415851 B EP 2003221 A1 EP 2003221 B1 ES 2575997 T3 JP 05058978 B2 WO 2007-116913 A1	2009/04/22 2011/06/08 2008/12/17 2016/05/25 2016/07/04 2012/10/24 2007/10/18
KR 10-2015-0126699 A	2015/11/12	CN 105121687 A US 2016-0060744 A1 WO 2014-171472 A1	2015/12/02 2016/03/03 2014/10/23
KR 10-2012-0013710 A	2012/02/15	CN 103201399 A CN 103201399 B EP 2602349 A2 JP 06038026 B2 JP 2013-537586 A US 2013-0139991 A1 US 9062359 B2 WO 2012-018239 A2 WO 2012-018239 A3	2013/07/10 2016/01/20 2013/06/12 2016/12/07 2013/10/03 2013/06/06 2015/06/23 2012/02/09 2012/05/03
JP 2009-263782 A	2009/11/12	JP 05446377 B2	2014/03/19