



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0013190
(43) 공개일자 2024년01월30일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C21D 8/12 (2006.01) C22C 38/02 (2006.01)
C23C 22/00 (2018.01) H01F 1/147 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C21D 8/1283 (2013.01)
C22C 38/02 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-7044512</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2022년05월27일
심사청구일자 2023년12월22일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2023년12월22일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/021839</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2022/250163
국제공개일자 2022년12월01일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2021-090212 2021년05월28일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
닛폰세이테츠 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 마루노우찌 2쪼메 6방 1고</p> <p>(72) 발명자
다카타니 신스케
일본 1008071 도쿄도 치요다꾸 마루노우치 2쪼메 6방 1고 닛폰세이테츠 가부시키가이샤 내
다케다 가즈토시
일본 1008071 도쿄도 치요다꾸 마루노우치 2쪼메 6방 1고 닛폰세이테츠 가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
양영준, 최인호, 성재동</p> |
|---|---|

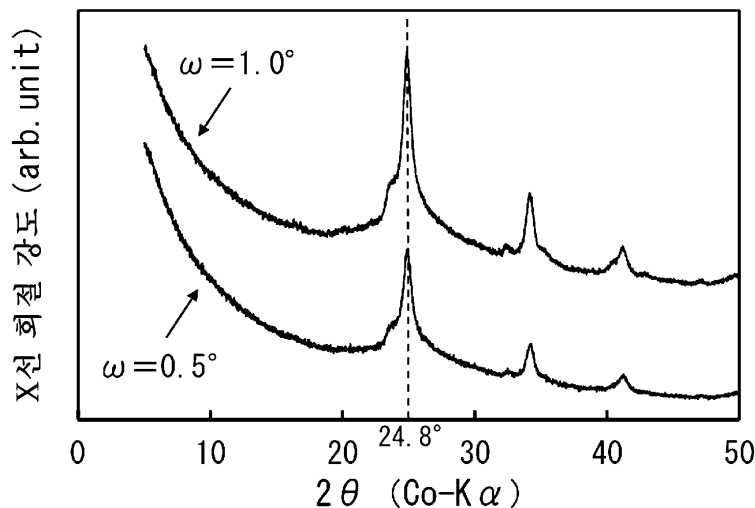
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 방향성 전자 강판

(57) 요약

모재 강판과 중간층과 절연 피막을 갖고, 중간층이 산화막이며, 산화막의 평균 막 두께가, 2nm 이상 500nm 이하이며, 절연 피막이 인산계 피막이며, 인산계 피막의 평균 막 두께가, 0.1 μ m 이상 10 μ m 이하이며, 인산계 피막에 대하여 Co-K α 여기원을 사용하여 미소각 입사 X선 회절을 행했을 때, X선 회절 패턴이, 회절각 2 θ =24.8° 에 크리스탈라이트형 인산 알루미늄에서 유래하는 회절 피크를 갖고, X선 입사 각도 ω =0.5° 로 하는 회절 조건에서의 회절 피크의 반값폭 FWHM_{0.5}와, X선 입사 각도 ω =1.0° 로 하는 회절 조건에서의 회절 피크의 반값폭 FWHM_{1.0}이, 0.20° ≤FWHM_{0.5}≤2.00° , 0.20° ≤FWHM_{1.0}≤2.00° , 및 0° ≤|FWHM_{0.5}-FWHM_{1.0}|≤1.00° 를 만족시키는, 방향성 전자 강판.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C23C 22/00 (2018.01)

H01F 1/147 (2013.01)

(72) 발명자

다카하시 마사루

일본 1008071 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2초메
6방 1고 닛폰세이테츠 가부시기가이샤 내

우시카미 요시유키

일본 1008071 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2초메
6방 1고 닛폰세이테츠 가부시기가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

모재 강판과,

상기 모재 강판 상에 접하여 배치된 중간층과,

상기 중간층 상에 접하여 배치된 절연 피막을 갖고,

상기 중간층이,

Si 함유량: 20원자% 이상 70원자% 이하,

O 함유량: 30원자% 이상 80원자% 이하,

Mg 함유량: 20원자% 이하,

P 함유량: 5원자% 이하,

Fe 함유량: 20원자% 미만

을 만족시키는 산화막이며, 또한

상기 산화막의 평균 막 두께가, 2nm 이상 500nm 이하이며,

상기 절연 피막이,

P 함유량: 5원자% 이상 30원자% 이하,

Si 함유량: 5원자% 이상 30원자% 이하,

O 함유량: 30원자% 이상 80원자% 이하,

Al 함유량: 0.1원자% 이상 10원자% 이하,

Cr 함유량: 1원자% 미만,

Fe 함유량: 25원자% 미만,

Mg 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,

Mn 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,

Ni 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,

Zn 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,

V 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,

W 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,

Zr 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,

Co 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,

Mo 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하

를 만족시키는 인산계 피막이며, 또한

상기 인산계 피막의 평균 막 두께가, 0.1 μ m 이상 10 μ m 이하이며,

상기 인산계 피막에 대하여 Co-K α 여기원을 사용하여 미소각 입사 X선 회절을 행했을 때, X선 회절 패턴이, 회절각 $2\theta=24.8^\circ$ 에 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄에서 유래하는 회절 피크를 갖고, 또한

X선 입사 각도 $\omega=0.5^\circ$ 로 하는 회절 조건에서의 상기 회절 피크의 반값폭을 $\text{FWHM}_{0.5}$ 로 나타내고, X선 입사 각도 $\omega=1.0^\circ$ 로 하는 회절 조건에서의 상기 회절 피크의 반값폭을 $\text{FWHM}_{1.0}$ 으로 나타냈을 때, 상기 $\text{FWHM}_{0.5}$ 와 상기 $\text{FWHM}_{1.0}$ 이,

$$0.20^\circ \leq \text{FWHM}_{0.5} \leq 2.00^\circ$$

$$0.20^\circ \leq \text{FWHM}_{1.0} \leq 2.00^\circ$$

$$0^\circ \leq |\text{FWHM}_{0.5} - \text{FWHM}_{1.0}| \leq 1.00^\circ$$

를 만족시키는,
방향성 전자 강판.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 방향성 전자 강판에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 방향성 전자 강판은, 주로 변압기에 사용된다. 변압기는 설치되고 나서 폐기될 때까지의 장기간에 걸쳐, 연속적으로 여자되고, 계속해서 에너지 손실을 발생시키기 때문에, 교류로 자화되었을 때의 에너지 손실, 즉, 철손이, 변압기의 성능을 결정하는 주요한 지표가 된다.

[0003] 방향성 전자 강판의 철손을 저감시키기 위해, 지금까지, 많은 방법이 제안되어 왔다. 예를 들어, 강판 조직에 관하여, 고스 방위라고 불리는 $\{110\}\langle 001 \rangle$ 방위의 집적을 높이는 방법, 강판에 관하여, 전기 저항을 높이는 Si 등의 고용 원소의 함유량을 높이는 방법, 강판의 판 두께를 얇게 하는 방법 등이다.

[0004] 또한, 강판에 장력을 부여하는 것이, 철손의 저감에 유효한 방법인 것이 알려져 있다. 그 때문에, 통상 철손을 저하시키는 것을 목적으로 하여, 방향성 전자 강판의 표면에는, 피막이 형성되어 있다. 이 피막은, 방향성 전자 강판에 장력을 부여함으로써, 강판 단판으로서의 철손을 저하시킨다. 이 피막은 또한, 방향성 전자 강판을 적층하여 사용할 때, 강판 간의 전기적 절연성을 확보함으로써, 철심으로서의 철손을 저하시킨다.

[0005] 피막이 형성된 방향성 전자 강판으로서, 모재 강판의 표면에, Mg를 함유하는 산화 피막인 포오스테라이트 피막이 형성되고, 또한 그 포오스테라이트 피막의 표면 상에 절연 피막이 형성된 것이 있다. 즉, 이 경우, 모재 강판 상의 피막은, 포오스테라이트 피막과, 절연 피막을 포함한다. 포오스테라이트 피막 및 절연 피막의 각각은, 절연성 기능 및 모재 강판에 대한 장력 부여 기능의 양쪽의 기능을 담당하고 있다.

[0006] 포오스테라이트 피막은, 강판의 2차 재결정을 발생시키는 마무리 어닐링에서, 마그네시아(MgO)를 주성분으로 하는 어닐링 분리제와 탈탄 어닐링 시에 모재 강판 상에 형성된 산화 규소(SiO_2)가 900 내지 1200°C에서 30시간 이상 실시되는 열처리 중에 반응함으로써, 형성된다.

[0007] 절연 피막은, 마무리 어닐링 후의 강판에, 예를 들어 인산 또는 인산염, 콜로이달 실리카, 및 무수 크롬산 또는 크롬산염을 포함하는 코팅 용액을 도포하고, 300 내지 950°C에서 10초 이상 베이킹 건조함으로써, 형성된다.

[0008] 이들 피막이 절연성 및 모재 강판에 대한 장력 부여라는 기능을 발휘하기 위해서는, 피막과 모재 강판 사이에 높은 밀착성이 필요하게 된다.

[0009] 종래, 상기 밀착성은, 주로, 모재 강판과 포오스테라이트 피막의 계면의 요철에 의한 앵커 효과에 의해 확보되어 왔다. 그러나, 근년, 이 계면의 요철이, 방향성 전자 강판이 자화될 때의 자벽 이동의 장애가 되어, 저철손화를 방해하는 요인이 되는 것으로 밝혀졌다.

[0010] 그래서, 철손을 더 저하시키기 위해, 모재 강판 상에 포오스테라이트 피막을 존재시키지 않고, 모재 강판의 표면을 평활하게 한 상태에서 절연 피막을 형성하는 기술이, 예를 들어 특허문헌 1 및 특허문헌 2에 제안되어 있다.

[0011] 특허문헌 1에 개시된 방향성 전자 강판의 제조 방법에서는, 포오스테라이트 피막을 산세 등에 의해 제거하고,

모재 강판 표면을 화학 연마 또는 전해 연마로 평활하게 한다. 특허문헌 2에 개시된 방향성 전자 강판의 제조 방법에서는, 마무리 어닐링 시에 알루미늄(Al_2O_3)을 포함하는 어닐링 분리제를 사용하여, 포오스테라이트 피막의 형성 자체를 억제하여, 모재 강판 표면을 평활화한다.

[0012] 그러나, 특허문헌 1 및 특허문헌 2의 제조 방법에서는, 모재 강판의 표면에 접촉하여(모재 강판 표면 상에 직접) 절연 피막을 형성하는 경우, 모재 강판의 표면에 대하여 절연 피막이 밀착되기 어렵다(충분한 밀착성이 얻어지지 않는다)고 하는 문제가 있었다.

[0013] 그래서, 피막 밀착성을 확보하기 위해, 절연 피막의 형태를 제어하거나, 또는 모재 강판과 절연 피막 사이에 형성되는 중간층의 형태를 제어함으로써, 절연 피막의 밀착성을 높이는 기술이, 예를 들어 특허문헌 3 및 특허문헌 4에 제안되어 있다.

[0014] 특허문헌 3에 개시된 방향성 전자 강판에서는, 절연 피막이, 결정질 인화물을 함유하는 결정질 인화물 함유층을 갖는다. 특허문헌 4에 개시된 방향성 전자 강판에서는, 절연 피막에 대하여 Co-K α 여기원을 사용하여 X선 회절을 했을 때, $2\theta=24.8^\circ$ 에 나타나는 피크의 반값폭인 FWHM-Co가 2.5° 이하이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0015] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 소49-096920호 공보
- (특허문헌 0002) 국제 공개 제2002/088403호
- (특허문헌 0003) 국제 공개 제2019/013353호
- (특허문헌 0004) 국제 공개 제2019/013348호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 상술한 바와 같이, 방향성 전자 강판의 철손을 저감시키기 위해서는, 방향성 전자 강판의 모재 강판의 표면을 평활하게 하는 것이 유효하다. 그러나, 모재 강판의 표면을 평활하게 하면, 절연 피막의 밀착성이 저하된다.

[0017] 특허문헌 1 및 특허문헌 2에 개시된 기술에서는, 피막 밀착성이 충분하다고는 할 수 없다. 또한, 특허문헌 3 및 특허문헌 4에 개시된 기술에서는, 확실히 피막 밀착성이 높아지지만, 본 발명자들이 검토한 결과, 피막 밀착성의 점에 있어서, 추가의 개선의 여지가 남아 있다는 것을 알았다.

[0018] 또한, 방향성 전자 강판의 절연 피막에는 크롬산염이 포함되는 것이 일반적이며, 특허문헌 4에 개시된 기술에 있어서도, 크롬산의 사용이 상정되고 있다. 그러나, 근년, 환경 문제에 대한 의식의 고조 중에, 크롬산 화합물을 함유하지 않는 절연 피막이 요구되고 있다.

[0019] 본 발명은 상기의 과제에 비추어 이루어졌다. 본 발명은 포오스테라이트 피막이 없어도 절연 피막의 밀착성이 우수한 방향성 전자 강판을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0020] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해 이루어진 것이며, 하기의 방향성 전자 강판을 요지로 한다.

[0021] (1) 본 발명의 일 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판은,

[0022] 모재 강판과,

[0023] 상기 모재 강판 상에 접하여 배치된 중간층과,

[0024] 상기 중간층 상에 접하여 배치된 절연 피막을 갖고,

[0025] 상기 중간층이,

- [0026] Si 함유량: 20원자% 이상 70원자% 이하,
 [0027] O 함유량: 30원자% 이상 80원자% 이하,
 [0028] Mg 함유량: 20원자% 이하,
 [0029] P 함유량: 5원자% 이하,
 [0030] Fe 함유량: 20원자% 미만
 [0031] 을 만족시키는 산화막이며, 또한
 [0032] 상기 산화막의 평균 막 두께가, 2nm 이상 500nm 이하이며,
 [0033] 상기 절연 피막이,
 [0034] P 함유량: 5원자% 이상 30원자% 이하,
 [0035] Si 함유량: 5원자% 이상 30원자% 이하,
 [0036] O 함유량: 30원자% 이상 80원자% 이하,
 [0037] Al 함유량: 0.1원자% 이상 10원자% 이하,
 [0038] Cr 함유량: 1원자% 미만,
 [0039] Fe 함유량: 25원자% 미만,
 [0040] Mg 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
 [0041] Mn 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
 [0042] Ni 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
 [0043] Zn 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
 [0044] V 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
 [0045] W 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
 [0046] Zr 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
 [0047] Co 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
 [0048] Mo 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하
 [0049] 를 만족시키는 인산계 피막이며, 또한
 [0050] 상기 인산계 피막의 평균 막 두께가, 0.1 μ m 이상 10 μ m 이하이며,
 [0051] 상기 인산계 피막에 대하여 Co-K α 여기원을 사용하여 미소각 입사 X선 회절을 행했을 때, X선 회절 패턴이, 회절각 $2\theta=24.8^\circ$ 에 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄에서 유래하는 회절 피크를 갖고, 또한
 [0052] X선 입사 각도 $\omega=0.5^\circ$ 로 하는 회절 조건에서의 상기 회절 피크의 반값폭을 $\text{FWHM}_{0.5}$ 로 나타내고, X선 입사 각도 $\omega=1.0^\circ$ 로 하는 회절 조건에서의 상기 회절 피크의 반값폭을 $\text{FWHM}_{1.0}$ 으로 나타냈을 때, 상기 $\text{FWHM}_{0.5}$ 와 상기 $\text{FWHM}_{1.0}$ 이,
 [0053] $0.20^\circ \leq \text{FWHM}_{0.5} \leq 2.00^\circ$
 [0054] $0.20^\circ \leq \text{FWHM}_{1.0} \leq 2.00^\circ$
 [0055] $0^\circ \leq |\text{FWHM}_{0.5} - \text{FWHM}_{1.0}| \leq 1.00^\circ$
 [0056] 를 만족시킨다.

발명의 효과

[0057] 본 발명의 상기 실시 형태에 따르면, 포오스테라이트 피막이 없어도 절연 피막의 밀착성이 우수한 방향성 전자 강판을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0058] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 층 구조를 나타내는 단면 모식도이다.

도 2는 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 인산계 피막에 대하여 Co-K α 여기원을 사용하여 미소각 입사 X선 회절을 행하여 얻어진 X선 회절 패턴이다.

도 3은 본 발명의 일 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 제조 방법을 나타내는 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0059] 이하에, 본 발명의 바람직한 실시 형태에 대하여 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은 본 실시 형태에 개시된 구성에만 제한되지 않고, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 다양한 변경이 가능하다. 또한, 본 실시 형태에서 나타내는 수치 한정 범위에는, 하한값 및 상한값이 그 범위에 포함된다. 「초과」 또는 「미만」으로 나타내는 수치는, 그 값이 수치 범위에 포함되지 않는다. 각 원소의 함유량에 관한 「%」는, 특별히 지정하지 않는 한, 모재 강판에서는 「질량%」를 의미하고, 중간층 및 절연 피막에서는 「원자%」를 의미한다.

[0060] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 층 구조를 나타내는 단면 모식도이다. 도 1에 나타내는 바와 같이, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판은, 절단 방향이 판 두께 방향과 평행한 절단면 상에서 보았을 때, 모재 강판(1)의 표면 상에 포오스테라이트 피막이 없고, 모재 강판(1)의 표면 상에 산화 규소 주체의 중간층(2)을 갖고, 이 중간층(2) 위에 인산 알루미늄 및 콜로이달 실리카에서 유래하는 절연 피막(3)을 갖는다.

[0061] 구체적으로는, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판은,

[0062] 모재 강판과,

[0063] 상기 모재 강판 상에 접하여 배치된 중간층과,

[0064] 상기 중간층 상에 접하여 배치된 절연 피막을 갖고,

[0065] 상기 중간층이,

[0066] Si 함유량: 20원자% 이상 70원자% 이하,

[0067] O 함유량: 30원자% 이상 80원자% 이하,

[0068] Mg 함유량: 20원자% 이하,

[0069] P 함유량: 5원자% 이하,

[0070] Fe 함유량: 20원자% 미만

[0071] 을 만족시키는 산화막이며, 또한

[0072] 상기 산화막의 평균 막 두께가, 2nm 이상 500nm 이하이며,

[0073] 상기 절연 피막이,

[0074] P 함유량: 5원자% 이상 30원자% 이하,

[0075] Si 함유량: 5원자% 이상 30원자% 이하,

[0076] O 함유량: 30원자% 이상 80원자% 이하,

[0077] Al 함유량: 0.1원자% 이상 10원자% 이하,

[0078] Cr 함유량: 1원자% 미만,

[0079] Fe 함유량: 25원자% 미만,

[0080] Mg 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,

- [0081] Mn 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0082] Ni 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0083] Zn 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0084] V 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0085] W 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0086] Zr 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0087] Co 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0088] Mo 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하
- [0089] 를 만족시키는 인산계 피막이며, 또한
- [0090] 상기 인산계 피막의 평균 막 두께가, 0.1 μ m 이상 10 μ m 이하이며,
- [0091] 상기 인산계 피막에 대하여 Co-K α 여기원을 사용하여 미소각 입사 X선 회절을 행했을 때, X선 회절 패턴이, 회절각 $2\theta=24.8^\circ$ 에 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄에서 유래하는 회절 피크를 갖고, 또한
- [0092] X선 입사 각도 $\omega=0.5^\circ$ 로 하는 회절 조건에서의 상기 회절 피크의 반값폭을 FWHM_{0.5}로 나타내고, X선 입사 각도 $\omega=1.0^\circ$ 로 하는 회절 조건에서의 상기 회절 피크의 반값폭을 FWHM_{1.0}으로 나타냈을 때, 상기 FWHM_{0.5}와 상기 FWHM_{1.0}이,
- [0093] $0.20^\circ \leq \text{FWHM}_{0.5} \leq 2.00^\circ$
- [0094] $0.20^\circ \leq \text{FWHM}_{1.0} \leq 2.00^\circ$
- [0095] $0^\circ \leq |\text{FWHM}_{0.5} - \text{FWHM}_{1.0}| \leq 1.00^\circ$
- [0096] 를 만족시킨다.
- [0097] 종래의 방향성 전자 강판에서는, 절연 피막이 비정질이기 때문에, 절연 피막에 대하여 X선 회절을 행해도, X선 회절 패턴이 할로 패턴이 되어, 명확한 회절 피크가 관찰되지 않는다. 한편, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에 있어서는, 인산계 피막(절연 피막)에 대하여 X선 회절을 행했을 때, X선 회절 패턴이, 할로 패턴에 더하여, 명확한 회절 피크를 갖는다. 이 회절 피크는, 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄에서 유래한다. 즉, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 인산계 피막 내의 일부가 결정화됨으로써 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄으로 되어 있다.
- [0098] 또한, 일반적으로, 회절 피크의 반값폭은, 결정화도의 지표가 되고, 반값폭의 값이 작을수록 결정화도가 높은 것을 나타낸다. 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄에서 유래하는 회절 피크의 반값폭이 소정의 값 이하가 된다. 즉, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 인산계 피막 중에서 결정성의 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄이 형성되고, 그 결정화도가 높다.
- [0099] 또한, X선 입사 각도 $\omega=0.5^\circ$ 로 하는 회절 조건에서는, 인산계 피막의 최표면 영역에만 X선이 침입하므로, 인산계 피막의 최표면 영역에서 유래하는 X선 회절 패턴이 얻어진다. 한편, X선 입사 각도 $\omega=1.0^\circ$ 로 하는 회절 조건에서는, 인산계 피막의 내부 영역까지 X선이 침입하므로, 상대적으로, 인산계 피막의 내부 영역에서 유래하는 X선 회절 패턴이 얻어진다.
- [0100] 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 인산계 피막의 최표면 영역 및 내부 영역의 양쪽에서, 상기의 반값폭이 소정의 값 이하가 되고, 또한 최표면 영역과 내부 영역에서, 상기의 반값폭의 차가 작다. 즉, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 인산계 피막의 최표면 영역 및 내부 영역의 양쪽에서, 비정질인 인산계 피막 중에 결정질인 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄이 일부 형성되고, 그 결정화도가 높고, 또한 최표면 영역과 내부 영역에서, 결정화도의 정도에 큰 차가 없다.
- [0101] 이하, 각 특징에 대하여 상세하게 설명한다. 우선, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 인산계 피막에 대하여 설명한다.

- [0102] (인산계 피막에 대하여)
- [0103] 인산계 피막은, 방향성 전자 강관의 층 구조상에서 최표면에 위치한다. 이 인산계 피막은, 모재 강관보다 열팽창 계수가 작은 물질을 사용하여 고온 환경하에서 모재 강관 상에 형성되기 때문에, 냉각 시에 인산계 피막과 모재 강관에서 수축차가 발생하고, 그 결과, 인산계 피막이 모재 강관에 대하여 장력을 부여하게 된다. 모재 강관에 장력이 부여된 방향성 전자 강관에서는, 철손 특성이 바람직하게 개선된다.
- [0104] 인산계 피막이 모재 강관에 대하여 장력을 부여하기 위해서는, 인산계 피막과 모재 강관이, 후술하는 산화막을 통해 밀착되어 있는 것이 중요하다. 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강관에서는, 피막 밀착성을 향상시키기 위해, 인산계 피막의 피막 조성과 막 두께를 제어하고, 또한 비정질인 인산계 피막 중에 결정질인 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄을 일부 형성하여, 그 결정화 상태를 제어한다.
- [0105] 우선, 인산계 피막의 피막 조성에 대하여 설명한다.
- [0106] 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강관에서는, 인산계 피막이, 피막 조성으로서, 기본 원소를 포함하고, 필요에 따라 선택 원소를 포함한다. 또한, 기본 원소 및 선택 원소의 잔부가 불순물인 것이 바람직하다.
- [0107] 구체적으로는, 인산계 피막이, 기본 원소로서,
- [0108] P 함유량: 5원자% 이상 30원자% 이하,
- [0109] Si 함유량: 5원자% 이상 30원자% 이하,
- [0110] O 함유량: 30원자% 이상 80원자% 이하, 및
- [0111] Al 함유량: 0.1원자% 이상 10원자% 이하
- [0112] 를 만족시키면 된다.
- [0113] 또한, 인산계 피막이, 선택 원소로서,
- [0114] Mg 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0115] Mn 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0116] Ni 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0117] Zn 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0118] V 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0119] W 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0120] Zr 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0121] Co 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하, 및
- [0122] Mo 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하
- [0123] 를 만족시키면 된다.
- [0124] 또한, 인산계 피막이, 불순물로서,
- [0125] Cr 함유량: 1원자% 미만 및
- [0126] Fe 함유량: 25원자% 미만
- [0127] 을 만족시키면 된다.
- [0128] 상기한 인산계 피막의 기본 원소인 P, Si, O 및 Al은, 코팅 용액에 포함되는 인산 알루미늄 및 콜로이드 실리카와, 베이킹 시의 산화 반응에서 유래한다. P 함유량은 8원자% 이상인 것이 바람직하고, 23원자% 이하 또는 17원자% 이하인 것이 바람직하다. 또한, Si 함유량은 10원자% 이상인 것이 바람직하고, 25원자% 이하 또는 20원자% 이하인 것이 보다 바람직하다. O 함유량은 40원자% 이상 또는 50원자% 이상인 것이 바람직하고, 75원자% 이하인 것이 바람직하다. Al 함유량은 1원자% 이상인 것이 바람직하고, 7원자% 이하 또는 4원자% 이하인 것이 바람직하다.

- [0129] 또한, 상기한 인산계 피막은, 선택 원소로서, Mg, Mn, Ni, Zn, V, W, Zr, Co 및 Mo를 포함해도 된다. 이들 선택 원소는, 코팅 용액에 포함되는 인산염에서 유래하거나, 또는 그 외의 방법에 의해 인산계 피막에 함유시키거나 하면 된다.
- [0130] Mg, Mn, Ni, Zn, V, W, Zr, Co 및 Mo에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 함유시킴으로써, 인산계 피막의 내수성을 향상시키는 효과가 얻어진다. 이 효과를 얻기를 원하는 경우에는, 상기의 원소에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을, 합계로 0.1원자% 이상 함유시키는 것이 바람직하다. 또한, 어느 원소라도 10원자% 이하이면, 본 발명의 효과를 저해하지 않지만, 5원자% 이하인 것이 바람직하고, 3원자% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0131] 또한, Mg, Mn, Ni, Zn, V, W, Zr, Co 및 Mo에서 선택되는 2종 이상을 복합적으로 함유시키는 경우에는, Mg+Mn+Ni+Zn의 합계 함유량: 10원자% 이하를 만족시키는 것이 바람직하고, V+W+Zr+Co+Mo의 합계 함유량: 10원자% 이하를 만족시키는 것이 바람직하다.
- [0132] 또한, 상기한 Cr 및 Fe는, 인산계 피막의 불순물이며, 이들 불순물은, 인산계 피막을 형성할 때의 원료 혹은 제조 환경으로부터 혼입되는 원소, 또는 모재 강판으로부터 확산되는 원소에서 유래한다. 또한, 불순물의 함유량의 하한은, 특별히 제한되지 않고, 적을수록 바람직하기 때문에, 0%로 해도 된다.
- [0133] 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 피막 밀착성을 향상시키기 위해, 인산계 피막의 피막 조성이, 상기 조건을 만족시키면 된다. 특히, 불순물로서 포함되는 인산계 피막의 Cr의 함유량이, 1원자% 미만으로 제한된다.
- [0134] 일반적으로, 방향성 전자 강판의 인산계 피막은, 인산염, 콜로이드 실리카 및 크롬산염을 포함하는 코팅 용액을 베이킹함으로써 형성된다. 이 크롬산염은, 내식성의 개선, 내화학성의 향상 및 보이드의 억제를 위해 첨가된다.
- [0135] 한편, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 인산계 피막은, 인산 알루미늄 및 콜로이드 실리카를 포함하지만, 크롬산염을 포함하지 않는 코팅 용액을 베이킹함으로써 형성된다. 그 때문에, 상기한 바와 같이, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 인산계 피막에서는, Cr 함유량이 1원자% 미만으로 제한된다. Cr 함유량은, 0.8원자% 이하인 것이 바람직하고, 0.5원자% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0136] 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 인산계 피막의 Cr 함유량을 1원자% 미만으로 제한하는 것이, 인산계 피막 중에서 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄의 결정화 상태를 제어하기 위한 조건 중 하나가 된다. 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄의 제어 조건의 상세는 후술한다.
- [0137] 인산계 피막의 피막 조성은, SEM-EDS(Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 또는 TEM-EDS(Transmission Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)를 사용하여 절단면을 조성 분석하면 된다. 피막 조성의 측정 방법의 상세는 후술한다.
- [0138] 다음으로, 인산계 피막의 막 두께에 대하여 설명한다.
- [0139] 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 절단 방향이 판 두께 방향과 평행한 절단면 상에서 보았을 때, 인산계 피막의 평균 막 두께가, 0.1 μ m 이상 10 μ m 이하이다.
- [0140] 인산계 피막의 평균 막 두께가 0.1 μ m 미만이면, 모재 강판에 필요한 장력을 부여하는 것이 곤란해지므로, 평균 막 두께는, 0.1 μ m 이상으로 하고, 0.3 μ m 이상 또는 0.5 μ m 이상으로 하는 것이 바람직하고, 1 μ m 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0141] 한편, 인산계 피막의 평균 막 두께를 10 μ m 초과로 하는 데에는 제조 비용이 상승하고, 또한 인산계 피막의 평균 막 두께가 10 μ m 초과이면 방향성 전자 강판을 적층하여 철심으로 할 때 점적률이 낮아진다. 그 때문에, 평균 막 두께는, 10 μ m 이하로 하고, 5 μ m 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0142] 인산계 피막의 평균 막 두께는, SEM-EDS 또는 TEM-EDS를 사용하여 절단면을 선 분석하면 된다. 평균 막 두께의 측정 방법의 상세는 후술한다.
- [0143] 다음으로, 인산계 피막 내의 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄의 결정화 상태에 대하여 설명한다.
- [0144] 도 2에, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 인산계 피막에 대하여 Co-K α 여기원을 사용하여 미소각 입사 X선 회절을 행하여 얻어진 X선 회절 패턴을 나타낸다.
- [0145] 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 인산계 피막에 대하여 Co-K α 여기원을 사용하여 미소각 입사 X선

회절을 행했을 때, X선 회절 패턴이, 회절각 $2\theta=24.8^\circ$ 에 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄에서 유래하는 회절 피크를 갖고, 또한

- [0146] X선 입사 각도 $\omega=0.5^\circ$ 로 하는 회절 조건에서의 상기 회절 피크의 반값폭을 $\text{FWHM}_{0.5}$ 로 나타내고, X선 입사 각도 $\omega=1.0^\circ$ 로 하는 회절 조건에서의 상기 회절 피크의 반값폭을 $\text{FWHM}_{1.0}$ 으로 나타냈을 때, 상기 $\text{FWHM}_{0.5}$ 와 상기 $\text{FWHM}_{1.0}$ 이,
- [0147] $0.20^\circ \leq \text{FWHM}_{0.5} \leq 2.00^\circ$
- [0148] $0.20^\circ \leq \text{FWHM}_{1.0} \leq 2.00^\circ$
- [0149] $0^\circ \leq |\text{FWHM}_{0.5} - \text{FWHM}_{1.0}| \leq 1.00^\circ$
- [0150] 를 만족시킨다.
- [0151] 비정질인 인산계 피막 중에 결정질인 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄이 일부 함유되어, 그 결정화도가 높고, 또한 인산계 피막의 최표면 영역과 내부 영역에서, 결정화도의 정도에 큰 차가 없을 때, 피막 밀착성이 바람직하게 향상된다. 이 이유는, 현시점에서 상세가 불분명하지만, 다음의 작용을 생각할 수 있다.
- [0152] 인산계 피막 중에서 인산 알루미늄이 결정화될 때, 수분이 발생하고, 이 수분에 의해 중간층의 형성이 촉진되어, 피막 밀착성이 향상된다. 단, 인산계 피막 중에서 인산 알루미늄이 국소적으로 결정화되고, 예를 들어 인산계 피막의 최표면 영역에서 인산 알루미늄이 우선적으로 결정화되면, 변압기를 제조하기 위해 방향성 전자 강판에 굽힘 가공을 실시했을 때, 인산계 피막 중에서 결정화된 인산 알루미늄에 국소적으로 응력이 집중되어, 그곳을 기점으로 피막이 박리되어 버린다.
- [0153] 한편, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 인산계 피막의 최표면 영역과 내부 영역에서, 인산 알루미늄의 결정화 상태가 균일화되므로, 굽힘 가공을 실시해도, 국소적으로 응력이 집중되는 것이 억제되고, 그 결과, 인산계 피막이 박리되기 어려워질 것으로 생각된다. 이 경향은, 엄격한 조건에서의 굽힘 가공에 의해 현저하게 나타난다.
- [0154] 인산계 피막 중에서 일부 결정화되는 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄의 결정화 상태를 상기와 같이 제어하기 위해서는, 다음 2개의 조건을 만족시킬 필요가 있다.
- [0155] (I) 인산계 피막이, 피막 조성으로서, Cr 함유량: 1원자% 미만을 만족시키는 것.
- [0156] (II) 인산계 피막 형성 시에, 형성 조건을 제어하는 것.
- [0157] 이들 2개의 조건을 모두 만족시키는 경우에만, 비정질인 인산계 피막 중에 포함되는 결정질의 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄의 결정화 상태를, 상기와 같이 제어할 수 있다.
- [0158] 우선 조건 (I)로서, 인산계 피막의 피막 조성으로서, Cr 함유량이 1원자% 미만인 것이 중요하다. 인산계 피막의 Cr 함유량이 1원자% 이상이 되면, 인산계 피막 중에서 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄의 결정화가 현저하게 저해된다. 특히, 인산계 피막의 내부 영역에서 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄이 결정화되기 어렵다.
- [0159] 인산계 피막의 Cr 함유량이 1원자% 이상일 때 인산계 피막 중에서 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄의 결정화가 억제되는 이유는, 현시점에서 상세가 불분명하지만, 다음의 원인을 생각할 수 있다. 인산계 피막의 Cr 함유량이 1원자% 이상이면 인산염 분자쇄의 말단 구조와 Cr의 반응에 의해 화학적 안정성이 증강되어, 인산 알루미늄의 결정화가 저해된다고 생각된다.
- [0160] 한편, 인산계 피막의 Cr 함유량이 1원자% 미만이면, 인산염이 Cr과 반응하지 않고, 그 결과, 인산계 피막 중에서 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄이 결정화되기 쉬워질 것으로 생각된다.
- [0161] 다음으로 조건 (II)로서, 인산계 피막 형성 시에 형성 조건을 제어하는 것이 중요하다. 가령 조건 (I)을 만족시켜도, 인산계 피막 형성 시에 형성 조건을 적합하게 제어하지 않으면, 비정질인 인산계 피막 중에서 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄을 상기 상태에서 결정화시키는 것이 어렵다. 예를 들어, 조건 (I)을 만족시키지만, 조건 (II)를 만족시키지 않으면, 인산계 피막의 최표면 영역에서 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄의 결정화 상태가 제어되는 경우는 있어도, 인산계 피막의 내부 영역에서 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄의 결정화 상태가 제어되지 않는다.

- [0162] 구체적으로는, 인산계 피막 형성 시에, 형성 조건으로서, 실온으로부터 350℃까지의 승온 속도를 제어하는 것이 중요하다. 즉, 인산 알루미늄의 결정화가 시작되기 전의 승온 속도를 30℃/초 미만으로 하는 것이 중요하다. 실온으로부터 350℃까지의 승온 속도가 30℃/초 미만이면, 코팅 용액의 최표면 영역과 내부 영역에서 온도차가 작아진다. 그 결과, 코팅 용액이 베이킹되어 인산계 피막으로 될 때에도, 인산계 피막의 최표면 영역과 내부 영역에서 온도차가 작아져, 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄의 결정화 상태가 균일하게 제어된다.
- [0163] 인산계 피막에 대하여 Co-K α 여기원을 사용하여 미소각 입사 X선 회절을 행했을 때, X선 회절 패턴이, 회절각 2 θ =24.8° 에 회절 피크를 가질 때, 비정질인 인산계 피막 중에 결정질인 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄이 존재하고 있다고 판단할 수 있다.
- [0164] 또한, X선 입사 각도 ω =0.5° 로 하는 회절 조건에서 회절각 2 θ =24.8° 에 나타나는 회절 피크의 반값폭인 FWHM_{0.5}가 2.00° 이하일 때, 인산계 피막의 최표면 영역에서의 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄의 결정화도가 높다고 판단할 수 있다. FWHM_{0.5}의 상한은, 1.80° 인 것이 바람직하고, 1.60° 인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 결정화가 과도하게 진행된 경우, 콜로이드 실리카와의 반응이 억제되어, 피막 장력이 얻어지지 않게 되므로, FWHM_{0.5}의 하한은 0.20° 로 한다.
- [0165] 마찬가지로, X선 입사 각도 ω =1.0° 로 하는 회절 조건에서 회절각 2 θ =24.8° 에 나타나는 회절 피크의 반값폭인 FWHM_{1.0}이 2.00° 이하일 때, 인산계 피막의 내부 영역에서의 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄의 결정화도가 높다고 판단할 수 있다. FWHM_{1.0}의 상한은, 1.80° 인 것이 바람직하고, 1.60° 인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 결정화가 과도하게 진행된 경우, 콜로이드 실리카와의 반응이 억제되어, 피막 장력이 얻어지지 않게 되므로, FWHM_{1.0}의 하한은 0.20° 로 한다.
- [0166] 또한, FWHM_{0.5}와 FWHM_{1.0}의 차의 절댓값인 |FWHM_{0.5}-FWHM_{1.0}|이 1.00° 이하일 때, 인산계 피막의 최표면 영역과 내부 영역에서, 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄의 결정화도에 큰 차이가 없다고 판단할 수 있다. |FWHM_{0.5}-FWHM_{1.0}|의 상한은, 0.80° 인 것이 바람직하다. 한편, |FWHM_{0.5}-FWHM_{1.0}|의 하한은 특별히 제한되지 않고, 작을수록 바람직하다. 그 때문에, |FWHM_{0.5}-FWHM_{1.0}|의 하한은 0° 이면 된다. 단, |FWHM_{0.5}-FWHM_{1.0}|의 하한을 0° 로 하는 것이 공업적으로 용이하지 않을 때에는, 예를 들어 |FWHM_{0.5}-FWHM_{1.0}|의 하한을 0.05° 로 하면 된다.
- [0167] 비정질인 인산계 피막 중에 포함되는 결정질의 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄의 결정화 상태가 상기와 같이 제어되면, 중간층이 포스테라이트 피막이 아니라 Si계 산화막이어도, 즉, 모재 강판의 표면이 평활해도, 피막 밀착성이 우수하다.
- [0168] 또한, 회절각 2 θ =34.3° 에 나타나는 회절 피크는, 비정질인 인산계 피막 중에 포함되는 결정질의 트리데마이트형 인산 알루미늄에서 유래한다. 트리데마이트형 인산 알루미늄은, 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄으로 결정화될 때의 중간 단계에 상당하는 결정물인 것으로 생각된다. 즉, 트리데마이트형 인산 알루미늄이 많이 포함되는 것은, 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄의 결정화가 불충분하다는 것을 의미하고 있다.
- [0169] 특히, 인산계 피막의 최표면 영역에서 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄의 결정화가 충분히 진행되었다고 해도, 내부 영역에서 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄의 결정화가 충분히 진행되지 않은 경우에는, 최표면 영역에 있어서, 트리데마이트형 인산 알루미늄의 피크 강도가 상대적으로 높아지는 경향이 있다. 그 때문에, X선 입사 각도 ω =0.5° 로 하는 회절 조건에 있어서, 회절각 2 θ =34.3° 에 나타나는 회절 피크의 피크 강도가, 회절각 2 θ =24.8° 에 나타나는 회절 피크의 피크 강도의 0.50배 이하로 되는 것이 바람직하다.
- [0170] 인산계 피막 중에서의 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄의 결정화 상태는, Co-K α 여기원을 사용한 미소각 입사 X선 회절을 행하여 확인하면 된다. 구체적으로는, 인산계 피막에 대하여 Co-K α 여기원을 사용하여 미소각 입사 X선 회절을 행하여, X선 입사 각도 ω 가 0.5° 및 1.0° 인 조건에서, 회절각 2 θ =24.8° 에 나타나는 회절 피크의 반값폭을 확인하면 된다.
- [0171] 마찬가지로, 인산계 피막 중에서의 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄 및 트리데마이트형 인산 알루미늄의 피크 강도도, Co-K α 여기원을 사용한 미소각 입사 X선 회절을 행하여 확인하면 된다. 구체적으로는, 인산계 피막에 대하여 Co-K α 여기원을 사용하여 미소각 입사 X선 회절을 행하여, X선 입사 각도 ω 가 0.5° 인 조건에서, 회절각 2 θ =24.8° 에 나타나는 회절 피크 및 회절각 2 θ =34.3° 에 나타나는 회절 피크의 피크 강도를 확인하면 된다. 미소각 입사 X선 회절의 측정 방법의 상세는 후술한다.

- [0172] 다음으로, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 중간층인 산화막에 대하여 설명한다.
- [0173] (산화막에 대하여)
- [0174] 산화막은, 방향성 전자 강판의 층 구조상에서, 인산계 피막과 모재 강판의 중간에 위치한다. 이 산화막은 포오스테라이트 피막이 아니라 Si계 산화막이며, 인산계 피막과 모재 강판을 밀착시키는 기능을 갖는다.
- [0175] 우선, 산화막의 피막 조성에 대하여 설명한다.
- [0176] 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 산화막이, 피막 조성으로서, 기본 원소를 포함한다. 또한, 기본 원소에 더하여, 필요에 따라 선택 원소를 포함해도 된다. 또한, 기본 원소 및 선택 원소의 잔부가 불순물인 것이 바람직하다.
- [0177] 구체적으로는, 산화막이, 기본 원소로서,
- [0178] Si 함유량: 20원자% 이상 70원자% 이하, 및
- [0179] O 함유량: 30원자% 이상 80원자% 이하
- [0180] 를 만족시키면 된다.
- [0181] 또한, 산화막이, 선택 원소로서, 모재 강판의 구성 원소를 함유해도 되고, 그 합계 함유량이 0.1원자% 이상 20원자% 이하를 만족시켜도 된다.
- [0182] 또한, 산화막이, 불순물로서,
- [0183] Mg 함유량: 20원자% 이하,
- [0184] P 함유량: 5원자% 이하, 및
- [0185] Fe 함유량: 20원자% 미만
- [0186] 을 만족시키면 된다.
- [0187] 일반적으로, 방향성 전자 강판에서는, 탈탄 어닐링관에 MgO를 주성분으로 하는 어닐링 분리제를 도포한 후에 마무리 어닐링에 제공됨으로써, 중간층으로서, 포오스테라이트 피막(Mg₂SiO₄를 주체로 하는 피막)이 형성된다.
- [0188] 이 포오스테라이트 피막이 형성되면, 포오스테라이트 피막과 모재 강판의 계면의 요철에 의한 앵커 효과에 의해, 피막 밀착성이 확보된다. 그러나, 이 계면의 요철이, 방향성 전자 강판이 자화될 때의 자벽 이동의 장애가 되어, 철손 특성에 악영향을 미친다.
- [0189] 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 포오스테라이트 피막을 존재시키지 않고, 중간층과 모재 강판의 계면을 평활하게 하는 것을 지향한다. 그리고, 이 계면을 평활하게 한 경우에도 피막 밀착성을 향상시키기 위해, 상기 조건 (I) 및 (II)를 만족시켜, 인산계 피막의 최표면 영역과 내부 영역의 양쪽에서, 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄의 결정화 상태를 제어한다. 또한, 중간층이 포오스테라이트 피막일 경우에는, 애당초 절연 피막과 포오스테라이트 피막 간의 피막 밀착성이라는 과제가 발생하지 않는다. 그 때문에, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 중간층을 Si계 산화막으로 한다.
- [0190] 그 때문에, 상기한 바와 같이, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 산화막(중간층)에서는, Mg 함유량이 20원자% 이하로 제한된다. Mg 함유량은, 20원자% 미만인 것이 바람직하고, 15원자% 이하인 것이 보다 바람직하고, 10원자% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 포오스테라이트 피막을 형성시키지 않고 산화막(중간층)을 형성하기 위한 제어 조건의 상세는 후술한다.
- [0191] 상기한 산화막의 기본 원소인 Si 및 O는, 모재 강판의 구성 원소, 및 산화막이 형성될 때의 산화 반응에서 유래한다. Si 함유량은 55원자% 이하인 것이 바람직하고, 45원자% 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, O 함유량은 45원자% 이상인 것이 바람직하고, 75원자% 이하인 것이 바람직하고, 65원자% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0192] 또한, 상기한 Mg, P 및 Fe는, 산화막의 불순물이며, 이들 불순물은, 원료 혹은 제조 환경으로부터 혼입되는 원소, 또는 모재 강판 혹은 인산계 피막으로부터 확산되는 원소에서 유래한다. P 함유량은 5원자% 미만인 것이 바람직하다. 또한, Fe 함유량은 15원자% 이하인 것이 바람직하고, 10원자% 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 불순물의 함유량의 하한은, 특별히 제한되지 않고, 적을수록 바람직하기 때문에, 0%로 해도 된다.

- [0193] 산화막의 피막 조성은, 인산계 피막의 피막 조성과 마찬가지로, SEM-EDS 또는 TEM-EDS를 사용하여 절단면을 조성 분석하면 된다. 피막 조성의 측정 방법의 상세는 후술한다.
- [0194] 다음으로, 산화막의 막 두께에 대하여 설명한다.
- [0195] 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 절단 방향이 판 두께 방향과 평행한 절단면 상에서 보았을 때, 산화막의 평균 막 두께가, 2nm 이상 500nm 이하이다.
- [0196] 산화막의 평균 막 두께가 2nm 미만이면, 열응력 완화 효과가 충분히 발현되지 않으므로, 평균 막 두께는, 2nm 이상으로 하고, 5nm 이상으로 하는 것이 바람직하고, 10nm 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0197] 한편, 산화막의 평균 막 두께가 500nm를 초과하면, 두께가 불균일해지고, 또한 층 내에 보이드 또는 크랙 등의 결함이 발생하므로, 평균 막 두께는, 500nm 이하로 하고, 400nm 이하로 하는 것이 바람직하고, 200nm 이하, 150nm 이하 또는 100nm 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0198] 산화막의 평균 막 두께는, 인산계 피막의 피막 조성과 마찬가지로, SEM-EDS 또는 TEM-EDS를 사용하여 절단면을 선 분석하면 된다. 평균 막 두께의 측정 방법의 상세는 후술한다.
- [0199] 다음으로, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 모재 강판에 대하여 설명한다.
- [0200] (모재 강판에 대하여)
- [0201] 모재 강판은, 방향성 전자 강판의 기재이다. 모재 강판의 종류에 대해서는 특별히 제한되지 않고, 공지된 규소 강판을 사용할 수 있다. 이 규소 강판은, 예를 들어 Si 함유량이 0.80질량% 이상 7.0질량% 이하인 것이 바람직하고, 결정 방위가 {110}<001> 방위(고스 방위)로 제어되어 있는 것이 바람직하다.
- [0202] 여기서, {110}<001> 방위란, 결정의 {110}면이 압연면과 평행하게 배치되고, 또한 결정의 <001>축이 압연 방향과 평행하게 배치되는 것을 의미한다.
- [0203] 우선, 규소 강판의 적합한 화학 조성에 대하여 설명한다.
- [0204] 규소 강판의 화학 조성은, 인산계 피막 중에서의 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄의 결정화 상태에 직접 관련되지 않으므로, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 모재 강판으로서 사용되는 규소 강판의 화학 조성은 특별히 제한되지 않는다. 단, 방향성 전자 강판으로서 바람직한 규소 강판의 화학 조성을, 이하에서 설명한다. 이하, 규소 강판의 화학 조성에 관한 %는, 질량%를 의미한다.
- [0205] 규소 강판은, 화학 조성으로서, 기본 원소를 포함하고, 필요에 따라 선택 원소를 포함하고, 잔부가 Fe 및 불순물인 것이 바람직하다.
- [0206] 구체적으로는, 규소 강판의 화학 조성이, 질량%로,
- [0207] Si: 0.80% 이상 7.0% 이하,
- [0208] Mn: 0% 이상 1.0% 이하,
- [0209] Cr: 0% 이상 0.30% 이하,
- [0210] Cu: 0% 이상 0.40% 이하,
- [0211] P: 0% 이상 0.50% 이하,
- [0212] Sn: 0% 이상 0.30% 이하,
- [0213] Sb: 0% 이상 0.30% 이하,
- [0214] Ni: 0% 이상 1.0% 이하,
- [0215] B: 0% 이상 0.008% 이하,
- [0216] V: 0% 이상 0.15% 이하,
- [0217] Nb: 0% 이상 0.20% 이하,
- [0218] Mo: 0% 이상 0.10% 이하,

- [0219] Ti: 0% 이상 0.015% 이하,
- [0220] Bi: 0% 이상 0.010% 이하,
- [0221] Al: 0% 이상 0.005% 이하,
- [0222] C: 0% 이상 0.005% 이하,
- [0223] N: 0% 이상 0.005% 이하,
- [0224] S: 0% 이상 0.005% 이하,
- [0225] Se: 0% 이상 0.005% 이하
- [0226] 잔부: Fe 및 불순물인 것이 바람직하다.
- [0227] 본 실시 형태에서는, 규소 강판이, 기본 원소(주요한 합금 원소)로서 Si를 함유하면 된다.
- [0228] Si: 0.80% 이상 7.0% 이하
- [0229] Si(실리콘)는 규소 강판의 화학 조성으로서, 전기 저항을 높이고, 철손을 낮추는 데 유효한 원소이다. Si 함유량이 7.0%를 초과하면, 냉간 압연 시에 재료가 균열되기 쉬워져, 압연하기 어려워지는 경우가 있다. 한편, Si 함유량이 0.80% 미만이면, 전기 저항이 작아져, 제품에 있어서의 철손이 증가해 버리는 경우가 있다. 따라서, Si를 0.80% 이상 7.0% 이하의 범위에서 함유시켜도 된다. Si 함유량의 하한은, 2.0%인 것이 바람직하고, 2.5%인 것이 보다 바람직하고, 2.8%인 것이 더욱 바람직하다. Si 함유량의 상한은, 5.0%인 것이 바람직하고, 3.5%인 것이 보다 바람직하다.
- [0230] 본 실시 형태에서는, 규소 강판이, 불순물을 함유해도 된다. 또한, 「불순물」이란, 강을 공업적으로 제조할 때, 원료로서의 광석 혹은 스크랩으로부터, 또는 제조 환경 등으로부터 혼입되는 것을 가리킨다.
- [0231] 또한, 본 실시 형태에서는, 규소 강판이, 상기한 기본 원소 및 불순물에 더하여, 선택 원소를 함유해도 된다. 예를 들어, 상기한 잔부인 Fe의 일부 대신에, 선택 원소로서, Mn, Cr, Cu, P, Sn, Sb, Ni, B, V, Nb, Mo, Ti, Bi, Al, C, N, S, Se에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 함유해도 된다. 이들 선택 원소는, 그 목적에 따라 함유시키면 된다. 따라서, 이들 선택 원소의 하한값을 한정할 필요가 없고, 하한값이 0%여도 된다. 또한, 이들 선택 원소가 불순물로서 함유되어도, 상기 효과는 손상되지 않는다.
- [0232] Mn: 0% 이상 1.0% 이하
- [0233] Mn(망간)은 Si와 마찬가지로, 전기 저항을 높여서 철손을 저감시키는 데 유효한 원소이다. 또한, S 또는 Se와 결합하여 인히비터로서 기능한다. 따라서, Mn을 1.0% 이하의 범위에서 함유시켜도 된다. Mn 함유량의 하한은, 0.05%인 것이 바람직하고, 0.08%인 것이 보다 바람직하고, 0.09%인 것이 더욱 바람직하다. Mn 함유량의 상한은, 0.50%인 것이 바람직하고, 0.20%인 것이 보다 바람직하다.
- [0234] Cr: 0% 이상 0.30% 이하
- [0235] Cr(크롬)은 Si와 마찬가지로, 전기 저항을 높여서 철손을 저감시키는 데 유효한 원소이다. 따라서, Cr을 0.30% 이하의 범위에서 함유시켜도 된다. Cr 함유량의 하한은, 0.02%인 것이 바람직하고, 0.05%인 것이 보다 바람직하다. Cr 함유량의 상한은, 0.20%인 것이 바람직하고, 0.12%인 것이 보다 바람직하다.
- [0236] Cu: 0% 이상 0.40% 이하
- [0237] Cu(구리)도, 전기 저항을 높여서 철손을 저감시키는 데 유효한 원소이다. 따라서, Cu를 0.40% 이하의 범위에서 함유시켜도 된다. Cu 함유량이 0.40%를 초과하면, 철손 저감 효과가 포화되어 버림과 함께, 열간 압연 시에 "카피 스킵"되는 표면 흠의 원인이 되는 경우가 있다. Cu 함유량의 하한은, 0.05%인 것이 바람직하고, 0.10%인 것이 보다 바람직하다. Cu 함유량의 상한은, 0.30%인 것이 바람직하고, 0.20%인 것이 보다 바람직하다.
- [0238] P: 0% 이상 0.50% 이하
- [0239] P(인)도, 전기 저항을 높여서 철손을 저감시키는 데 유효한 원소이다. 따라서, P를 0.50% 이하의 범위에서 함유시켜도 된다. P 함유량이 0.50%를 초과하면, 규소 강판의 압연성에 문제가 발생하는 경우가 있다. P 함유량의 하한은, 0.005%인 것이 바람직하고, 0.01%인 것이 보다 바람직하다. P 함유량의 상한은, 0.30% 또는

0.20%인 것이 바람직하고, 0.15%인 것이 보다 바람직하다.

- [0240] Sn: 0% 이상 0.30% 이하
- [0241] Sb: 0% 이상 0.30% 이하
- [0242] Sn(주석) 및 Sb(안티몬)는 2차 재결정을 안정화시켜, {110}<001> 방위를 발달시키는 데 유효한 원소이다. 따라서, Sn을 0.30% 이하, 또한 Sb를 0.30% 이하의 범위에서 함유시켜도 된다. Sn 또는 Sb의 함유량이, 각각 0.30%를 초과하면, 자기 특성에 악영향을 미칠 우려가 있다.
- [0243] Sn 함유량의 하한은, 0.02%인 것이 바람직하고, 0.05%인 것이 보다 바람직하다. Sn 함유량의 상한은, 0.15%인 것이 바람직하고, 0.10%인 것이 보다 바람직하다. Sb 함유량의 하한은, 0.01%인 것이 바람직하고, 0.03%인 것이 보다 바람직하다. Sb 함유량의 상한은, 0.15%인 것이 바람직하고, 0.10%인 것이 보다 바람직하다.
- [0244] Ni: 0% 이상 1.0% 이하
- [0245] Ni(니켈)도, 전기 저항을 높여서 철손을 저감시키는 데 유효한 원소이다. 또한, Ni는, 열연관의 금속 조직을 제어하여, 자기 특성을 높이는 데 유효한 원소이다. 따라서, Ni를 1.0% 이하의 범위에서 함유시켜도 된다. Ni 함유량이 1.0%를 초과하면, 2차 재결정이 불안정해지는 경우가 있다. Ni 함유량의 하한은, 0.01%인 것이 바람직하고, 0.02%인 것이 보다 바람직하다. Ni 함유량의 상한은, 0.50% 또는 0.20%인 것이 바람직하고, 0.10%인 것이 보다 바람직하다.
- [0246] B: 0% 이상 0.008% 이하
- [0247] B(붕소)는 BN으로서 인히비터 효과를 발휘하는 데 유효한 원소이다. 따라서, B를 0.008% 이하의 범위에서 함유시켜도 된다. B 함유량이 0.008%를 초과하면, 자기 특성에 악영향을 미칠 우려가 있다. B 함유량의 하한은, 0.0005%인 것이 바람직하고, 0.001%인 것이 보다 바람직하다. B 함유량의 상한은, 0.005%인 것이 바람직하고, 0.003%인 것이 보다 바람직하다.
- [0248] V: 0% 이상 0.15% 이하
- [0249] Nb: 0% 이상 0.20% 이하
- [0250] Ti: 0% 이상 0.015% 이하
- [0251] V(바나듐), Nb(니오븀) 및 Ti(티탄)는 N 또는 C와 결합하여 인히비터로서 기능하는 데 유효한 원소이다. 따라서, V를 0.15% 이하, Nb를 0.20% 이하, Ti를 0.015% 이하의 범위에서 함유시켜도 된다. 이들 원소가 최종 제품(전자 강판)에 잔류하여, V 함유량이 0.15%를 초과하고, Nb 함유량이 0.20%를 초과하고, 또는 Ti 함유량이 0.015%를 초과하면, 자기 특성을 저하시킬 우려가 있다.
- [0252] V 함유량의 하한은, 0.002%인 것이 바람직하고, 0.01%인 것이 보다 바람직하다. V 함유량의 상한은, 0.10% 이하인 것이 바람직하고, 0.05%인 것이 보다 바람직하다. Nb 함유량의 하한은, 0.005%인 것이 바람직하고, 0.02%인 것이 보다 바람직하다. Nb 함유량의 상한은, 0.10%인 것이 바람직하고, 0.08%인 것이 보다 바람직하다. Ti 함유량의 하한은, 0.002%인 것이 바람직하고, 0.004%인 것이 보다 바람직하다. Ti 함유량의 상한은, 0.010%인 것이 바람직하고, 0.008%인 것이 보다 바람직하다.
- [0253] Mo: 0% 이상 0.10% 이하
- [0254] Mo(몰리브덴)도, 전기 저항을 높여서 철손을 저감시키는 데 유효한 원소이다. 따라서, Mo를 0.10% 이하의 범위에서 함유시켜도 된다. Mo 함유량이 0.10%를 초과하면, 강판의 압연성에 문제가 발생하는 경우가 있다. Mo 함유량의 하한은, 0.005%인 것이 바람직하고, 0.01%인 것이 보다 바람직하다. Mo 함유량의 상한은, 0.08%인 것이 바람직하고, 0.05%인 것이 보다 바람직하다.
- [0255] Bi: 0% 이상 0.010% 이하
- [0256] Bi(비스무트)는 황화물 등의 석출물을 안정화하여 인히비터로서의 기능을 강화하는 데 유효한 원소이다. 따라서, Bi를 0.010% 이하의 범위에서 함유시켜도 된다. Bi 함유량이 0.010%를 초과하면, 자기 특성에 악영향이 미치는 경우가 있다. Bi 함유량의 하한은, 0.001%인 것이 바람직하고, 0.002%인 것이 보다 바람직하다. Bi 함유량의 상한은, 0.008%인 것이 바람직하고, 0.006%인 것이 보다 바람직하다.
- [0257] Al: 0% 이상 0.005% 이하

- [0258] Al(알루미늄)은 N과 결합하여 인히비터 효과를 발휘하는 데 유효한 원소이다. 따라서, 마무리 어닐링 전, 예를 들어 슬래브의 단계에서 Al을 0.01 내지 0.065%의 범위에서 함유시켜도 된다. 그러나 Al이 최종 제품(전자 강판)에 불순물로서 잔류하여, Al 함유량이 0.005%를 초과하면, 자기 특성에 악영향을 미치는 경우가 있다. 따라서, 최종 제품의 Al 함유량은 0.005% 이하인 것이 바람직하다. 최종 제품의 Al 함유량의 상한은, 0.004%인 것이 바람직하고, 0.003%인 것이 보다 바람직하다. 또한, 최종 제품의 Al 함유량은, 불순물이며, 하한은 특별히 제한되지 않고, 적을수록 바람직하다. 단, 최종 제품의 Al 함유량을 0%로 하는 것은 공업적으로 용이하지 않으므로, 최종 제품의 Al 함유량의 하한을 0.0005%로 해도 된다. 또한, Al 함유량은, 산 가용성 Al의 함유량을 나타낸다.
- [0259] C: 0% 이상 0.005% 이하
- [0260] N: 0% 이상 0.005% 이하
- [0261] C(탄소)는 1차 재결정 집합 조직을 조정하여 자기 특성을 높이는 데 유효한 원소이다. 또한, N(질소)은 Al 또는 B 등과 결합하여 인히비터 효과를 발휘하는 데 유효한 원소이다. 따라서, C는 탈탄 어닐링 전, 예를 들어 슬래브의 단계에서 0.020 내지 0.10%의 범위에서 함유시켜도 된다. 또한, N은 마무리 어닐링 전, 예를 들어 질화 어닐링 후의 단계에서 0.01 내지 0.05%의 범위에서 함유시켜도 된다. 그러나, 이들 원소가 최종 제품에 불순물로서 잔류하여, C 및 N의 각각이 0.005%를 초과하면, 자기 특성에 악영향을 미치는 경우가 있다.
- [0262] 따라서, 최종 제품의 C 및 N은, 각각 0.005% 이하인 것이 바람직하다. 최종 제품의 C 및 N은, 각각, 0.004% 이하인 것이 바람직하고, 0.003% 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 최종 제품의 C 및 N의 합계 함유량은 0.005% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 최종 제품의 C 및 N은, 불순물이며, 그것들의 함유량은 특별히 제한되지 않고, 적을수록 바람직하다. 단, 최종 제품의 C 및 N의 함유량을, 각각 0%로 하는 것은 공업적으로 용이하지 않으므로, 최종 제품의 C 및 N의 함유량은, 각각 0.0005% 이상으로 해도 된다.
- [0263] S: 0% 이상 0.005% 이하
- [0264] Se: 0% 이상 0.005% 이하
- [0265] S(황) 및 Se(셀레늄)는 Mn 등과 결합하여 인히비터 효과를 발휘하는 데 유효한 원소이다. 따라서, S 및 Se를 마무리 어닐링 전, 예를 들어 슬래브의 단계에서 각각 0.005 내지 0.050%의 범위에서 함유시켜도 된다. 그러나, 이들 원소가 최종 제품에 불순물로서 잔류하여, S 및 Se의 각각이 0.005%를 초과하면, 자기 특성에 악영향을 미치는 경우가 있다. 따라서, 최종 제품의 S 및 Se는, 각각 0.005% 이하인 것이 바람직하다. 최종 제품의 S 및 Se는, 각각, 0.004% 이하인 것이 바람직하고, 0.003% 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 최종 제품의 S 및 Se의 합계 함유량은 0.005% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 최종 제품의 S 및 Se는, 불순물이며, 그것들의 함유량은 특별히 제한되지 않고, 적을수록 바람직하다. 단, 최종 제품의 S 및 Se의 함유량을, 각각 0%로 하는 것은 공업적으로 용이하지 않으므로, 최종 제품의 S 및 Se의 함유량은, 각각 0.0005% 이상으로 해도 된다.
- [0266] 본 실시 형태에서는, 규소 강판이, 선택 원소로서, 질량%로, Mn: 0.05% 이상 1.0% 이하, Cr: 0.02% 이상 0.30% 이하, Cu: 0.05% 이상 0.40% 이하, P: 0.005% 이상 0.50% 이하, Sn: 0.02% 이상 0.30% 이하, Sb: 0.01% 이상 0.30% 이하, Ni: 0.01% 이상 1.0% 이하, B: 0.0005% 이상 0.008% 이하, V: 0.002% 이상 0.15% 이하, Nb: 0.005% 이상 0.20% 이하, Mo: 0.005% 이상 0.10% 이하, Ti: 0.002% 이상 0.015% 이하 및 Bi: 0.001% 이상 0.010% 이하로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유해도 된다.
- [0267] 규소 강판의 화학 조성은, 일반적인 분석 방법에 의해 측정하면 된다. 화학 조성의 측정 방법의 상세는 후술한다.
- [0268] 다음으로, 규소 강판의 그 외의 특징에 대하여 설명한다.
- [0269] 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 규소 강판이, {110}<001> 방위로 발달한 집합 조직을 갖는 것이 바람직하다. 규소 강판이 고스 방위로 제어됨으로써, 자기 특성이 바람직하게 향상된다.
- [0270] 또한, 규소 강판의 판 두께는, 특별히 제한되지 않지만, 철손을 더욱 저감시키기 위해, 판 두께는 평균으로 0.35mm 이하가 바람직하고, 0.30mm 이하가 보다 바람직하다. 또한, 규소 강판의 판 두께의 하한은, 특별히 제한되지 않지만, 제조 설비 및 비용의 제약의 관점에서, 0.10mm로 해도 된다.
- [0271] 또한, 규소 강판의 표면 조도(중간층과 모재 강판의 계면의 조도)는 평활한 것이 바람직하다. 예를 들어, 규소

강판의 표면 조도는, 산술 평균 조도(Ra)로 0.5 μ m 이하가 바람직하고, 0.3 μ m 이하가 보다 바람직하다. 또한, 모재 강판의 산술 평균 조도(Ra)의 하한은, 특별히 제한되지 않지만, 0.1 μ m 이하에서는 철손 개선 효과가 포화되어 가므로 하한을 0.1 μ m로 해도 된다.

- [0272] 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 상기의 특징에 기인하여, 포오스테라이트 피막이 없어도, 피막 밀착성이 우수하다. 그 때문에, 철손 특성이 바람직하게 개선된다.
- [0273] 이하, 상기한 방향성 전자 강판의 각 특징의 측정 방법에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0274] (측정 방법에 대하여)
- [0275] 우선, 상기한 방향성 전자 강판의 층 구조는, 예를 들어 하기의 방법에 의해 특정하면 된다.
- [0276] 방향성 전자 강판으로부터 시험편을 잘라내고, 시험편의 층 구조를, 주사 전자 현미경(SEM) 또는 투과 전자 현미경(TEM)으로 관찰한다. 예를 들어, 두께가 300nm 이상인 층은 SEM으로 관찰하고, 두께가 300nm 미만인 층은 TEM으로 관찰하면 된다.
- [0277] 구체적으로는, 우선 처음에, 절단 방향이 판 두께 방향과 평행이 되도록 시험편을 잘라내고(상세하게는, 절단면이 판 두께 방향과 평행하고 또한 압연 방향과 수직이 되도록 시험편을 잘라내고), 이 절단면의 단면 구조를, 관찰 시야 중에 각 층이 들어가는 배율로 SEM으로 관찰한다. 예를 들어, 반사 전자 조성상(COMPO상)에서 관찰하면, 단면 구조가 몇 층으로 구성되어 있는지를 유추할 수 있다. 예를 들어, COMPO상에 있어서, 모재 강판은 담색, 중간층은 농색, 절연 피막은 중간색으로서 판별할 수 있다.
- [0278] 단면 구조 중의 각 층을 특정하기 위해, SEM-EDS를 사용하여, 판 두께 방향을 따라 선 분석을 행하여, 각 층의 화학 조성의 정량 분석을 행한다. 예를 들어, 정량 분석하는 원소는, Fe, P, Si, O, Mg의 5원소로 한다. 사용하는 장치는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 SEM(히타치 하이테크놀러지스사제의 NB5000), EDS(브루커 AXS 사제의 XFlash(r)6 | 30), EDS 해석 소프트웨어(브루커 AXS사제의 ESPRIT 1.9)를 사용하면 된다.
- [0279] 상기한 COMPO상에서의 관찰 결과 및 SEM-EDS의 정량 분석 결과로부터, 판 두께 방향으로 가장 깊은 위치에 존재하고 있는 층상의 영역이며, 또한 측정 노이즈를 제외하고 Fe 함유량이 80원자% 이상 및 O 함유량이 30원자% 미만이 되는 영역이며, 또한 이 영역에 대응하는 선 분석의 주사선 상의 선분(두께)이 300nm 이상이면, 이 영역을 모재 강판이라고 판단하고, 이 모재 강판을 제외한 영역을, 중간층 및 절연 피막이라고 판단한다.
- [0280] 상기에서 특정한 모재 강판을 제외한 영역에 관하여, COMPO상에서의 관찰 결과 및 SEM-EDS의 정량 분석 결과로부터, 측정 노이즈를 제외하고, Fe 함유량이 80원자% 미만, P 함유량이 5원자% 이상, Si 함유량이 5원자% 이상, O 함유량이 30원자% 이상이 되는 영역이며, 또한 이 영역에 대응하는 선 분석의 주사선 상의 선분(두께)이 300nm 이상이면, 이 영역을 인산계 피막이라고 판단한다. 또한, 인산계 피막을 특정하기 위한 판단 원소인 상기 4개의 원소 이외에, 인산계 피막에는, 인산염에서 유래하는 알루미늄, 마그네슘, 니켈, 망간 등의 상기한 선택 원소가 포함되어도 된다.
- [0281] 상기의 인산계 피막인 영역을 판단할 때에는, 피막 중에 포함되는 석출물, 개재물 및 공공 등을 판단의 대상에 넣지 않고, 모상으로서 상기의 정량 분석 결과를 만족시키는 영역을 인산계 피막이라고 판단한다. 예를 들어, 선 분석의 주사선 상에 석출물, 개재물 및 공공 등이 존재하는 것이 COMPO상 또는 선 분석 결과로부터 확인되면, 이 영역을 대상에 넣지 않고 모상으로서의 정량 분석 결과에 의해 판단한다. 또한, 석출물, 개재물 및 공공은, COMPO상에서는 콘트라스트에 의해 모상과 구별할 수 있고, 정량 분석 결과에서는 구성 원소의 존재량에 의해 모상과 구별할 수 있다. 또한, 인산계 피막을 특정할 때에는, 선 분석의 주사선 상에 석출물, 개재물 및 공공이 포함되지 않는 위치에서 특정하는 것이 바람직하다.
- [0282] 상기에서 특정한 모재 강판 및 인산계 피막을 제외한 영역이며, 또한 이 영역에 대응하는 선 분석의 주사선 상의 선분(두께)이 300nm 이상이면, 이 영역을 중간층이라고 판단한다.
- [0283] 중간층은, Fe 함유량이 80원자% 미만, P 함유량이 5원자% 이하, Si 함유량이 20원자% 이상, O 함유량이 30원자% 이상을 만족시키면 된다. 또한, 중간층이 포오스테라이트 피막이 아니라 산화 규소를 주체로 하는 산화막이면, 중간층의 Mg 함유량이 20원자% 이하를 만족시키면 된다. 또한, 중간층의 정량 분석 결과는, 중간층에 포함되는 석출물, 개재물 및 공공 등의 분석 결과를 포함하지 않는, 모상으로서의 정량 분석 결과이다. 또한, 중간층을 특정할 때에는, 선 분석의 주사선 상에 석출물, 개재물 및 공공이 포함되지 않는 위치에서 특정하는 것이 바람직하다.

- [0284] 상기의 COMPO상 관찰 및 SEM-EDS 정량 분석에 의한 각 층의 특정 및 두께의 측정을, 관찰 시야를 바꾸어 5개소 이상에서 실시한다. 합계 5개소 이상에서 구한 각 층의 두께에 대하여, 최댓값 및 최솟값을 제외한 값으로부터 평균값을 구하고, 이 평균값을 각 층의 평균 막 두께로 한다.
- [0285] 또한, 상기한 5개소 이상의 관찰 시야 중 적어도 하나에, 선 분석의 주사선 상의 선분(두께)이 300nm 미만이 되는 층이 존재하면, 해당하는 층을 TEM으로 상세하게 관찰하고, TEM에 의해 해당하는 층의 특정 및 두께의 측정을 행한다.
- [0286] TEM을 사용하여 상세하게 관찰해야 할 층을 포함하는 시험편을, FIB(Focused Ion Beam) 가공에 의해, 절단 방향이 판 두께 방향과 평행이 되도록 잘라내고(상세하게는, 절단면이 판 두께 방향과 평행하고 또한 압연 방향과 수직이 되도록 시험편을 잘라내고), 이 절단면의 단면 구조를, 관찰 시야 중에 해당하는 층이 들어가는 배율로 STEM(Scanning-TEM)으로 관찰(명시야상)한다. 관찰 시야 중에 각 층이 들어가지 않는 경우에는, 연속된 복수 시야에서 단면 구조를 관찰한다.
- [0287] 단면 구조 중의 각 층을 특정하기 위해, TEM-EDS를 사용하여, 판 두께 방향을 따라 선 분석을 행하여, 각 층의 화학 조성의 정량 분석을 행한다. 정량 분석하는 원소는, Fe, P, Si, O, Mg의 5원소로 한다. 사용하는 장치는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 TEM(니혼덴시사제의 JEM-2100F), EDS(니혼덴시사제의 JED-2300T), EDS 해석 소프트웨어(니혼덴시사제의 Analysis Station)를 사용하면 된다.
- [0288] 상기한 TEM에 의한 명시야상 관찰 결과 및 TEM-EDS의 정량 분석 결과로부터, 각 층을 특정하고, 각 층의 평균 막 두께의 측정을 행한다. TEM을 사용한 각 층의 특정 방법 및 각 층의 평균 막 두께의 측정 방법은, 상기한 SEM을 사용한 방법에 준하여 행하면 된다.
- [0289] 또한, TEM으로 특정한 각 층의 두께가 5nm 이하일 때는, 공간 분해능의 관점에서 구면 수차 보정 기능을 갖는 TEM을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 각 층의 두께가 5nm 이하일 때는, 판 두께 방향을 따라 예를 들어 2nm 이하의 간격으로 점 분석을 행하여, 각 층의 선분(막 두께)을 측정하고, 이 선분을 각 층의 막 두께로서 채용해도 된다. 예를 들어, 구면 수차 보정 기능을 갖는 TEM을 사용하면, 0.2nm 정도의 공간 분해능으로 EDS 분석이 가능하다.
- [0290] 또한, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 모재 강판에 접하여 산화막이 존재하고, 산화막에 접하여 인산계 피막이 존재하므로, 상기의 판단 기준으로 각 층을 특정한 경우에, 모재 강판, 산화막 및 인산계 피막 이외의 층은 존재하지 않는다.
- [0291] 인산계 피막 및 산화막의 피막 조성은, 상기에서 특정한 인산계 피막 및 산화막의 영역 내에서, SEM-EDS 또는 TEM-EDS를 사용하여 정량 분석을 상세하게 행하면 된다. 이 정량 분석은, 대상 영역 내의 복수 개소에서, 선 분석 또는 점 분석을 행하면 된다. 또한, 피막 조성의 정량 분석 시에는, 정량 분석하는 원소를 Fe, P, Si, O, Mg의 5원소가 아니라, 정량 분석하기를 원하는 전체 원소로 하면 된다.
- [0292] 다음으로, 인산계 피막 중에서의 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄의 결정화 상태, 및 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄 및 트리데마이트형 인산 알루미늄의 피크 강도는, Co-K α 여기원을 사용한 미소각 입사 X선 회절을 행하여 확인하면 된다.
- [0293] 예를 들어, X선 입사 각도 ω 가 0.5° 및 1.0° 인 조건, 또한 슬릿 폭 1.0mm의 조건에서, Co-K α 선원을 사용하여 경사 입사 X선 회절을 행하면 된다. 얻어진 X선 회절 패턴이, 회절각 $2\theta=24.8^\circ$ 에 회절 피크를 갖는지 여부를 확인하고, 또한 이 회절 피크의 반값폭을 구하면 된다.
- [0294] 또한, 얻어진 X선 회절 패턴으로부터, 회절각 $2\theta=24.8^\circ$ 에 나타나는 회절 피크 및 회절각 $2\theta=34.3^\circ$ 에 나타나는 회절 피크의 피크 강도를 각각 구하면 된다. 또한, 피크 강도란, 측정된 강도로부터 백그라운드 강도를 뺀 강도를 의미하는 것으로 한다. 사용하는 장치는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 가부시키가이샤 리카쿠제의 X선 회절 장치 SmartLab를 사용하면 된다.
- [0295] 다음으로, 상기한 규소 강판의 화학 조성은, 예를 들어 하기의 방법에 의해 관찰하면 된다.
- [0296] 예를 들어, 화학 조성은, ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)를 사용하여 측정하면 된다. 또한, C 및 S는 연소-적외선 흡수법을 사용하고, N은 불활성 가스 용해-열전도도법을 사용하고, O는 불활성 가스 용해-비분산형 적외선 흡수법을 사용하여 측정하면 된다.
- [0297] 또한, 측정 시료가 되는 방향성 전자 강판이, 표면에 산화막 및 인산계 피막을 갖고 있는 경우에는, 이들 피막

을 하기의 방법으로 제거하고 나서 화학 조성을 측정한다.

- [0298] 예를 들어, 피막을 갖는 방향성 전자 강판을, 고온의 알칼리 용액에 침지시키면 된다. 구체적으로는, NaOH: 20 질량% + H₂O: 80질량%의 수산화나트륨 수용액에, 80℃에서 20분간, 침지시킨 후에, 수세하여 건조시킴으로써, 규소 강판 상의 피막(산화막 및 인산계 피막)을 제거할 수 있다. 또한, 규소 강판 상의 피막의 두께에 따라, 상기의 수산화나트륨 수용액에 침지시키는 시간을 변경하면 된다.
- [0299] 규소 강판의 집합 조직은, 일반적인 분석 방법에 의해 측정하면 된다. 예를 들어, X선 회절법(라우에법)에 의해 측정하면 된다. 라우에법이란, 강판에 X선 빔을 수직으로 조사하여, 투과 또는 반사된 회절 반점을 해석하는 방법이다. 회절 반점을 해석함으로써, X선 빔을 조사한 장소의 결정 방위를 동정할 수 있다. 조사 위치를 바꾸어 복수 개소에서 회절 반점의 해석을 행하면, 각 조사 위치의 결정 방위 분포를 측정할 수 있다. 라우에법은, 조대한 결정립을 갖는 금속 조직의 결정 방위를 측정하기에 적합한 방법이다.
- [0300] 규소 강판의 표면 조도(중간층과 모재 강판의 계면의 조도)는 접촉식의 표면 조도 측정기 또는 비접촉식의 레이저 표면 조도 측정기를 사용하여 측정하면 된다. 규소 강판의 표면에 산화막 및 인산계 피막을 갖는 경우에는, 이들 피막을 상기의 방법으로 제거하고 나서 표면 조도를 측정한다.
- [0301] 다음으로, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판을 제조하는 방법을 설명한다.
- [0302] (제조 방법에 대하여)
- [0303] 도 3은 본 발명의 일 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 제조 방법을 나타내는 흐름도이다. 도 3 중에서, 실선으로 둘러싸인 공정은 필수 공정, 파선으로 둘러싸인 공정은 임의의 공정인 것을 나타낸다.
- [0304] 또한, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판을 제조하는 방법은, 하기의 방법에 한정되지 않는다. 하기의 제조 방법은, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판을 제조하기 위한 하나의 예이다.
- [0305] 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 제조 방법은, 포오스테라이트 피막을 갖지 않는 방향성 전자 강판의 제조 방법이며, 이하의 공정을 구비한다.
- [0306] (i) 소정의 화학 조성을 갖는 강편을, 열간 압연하여 열연 강판을 얻는 열연 공정
- [0307] (ii) 상기 열연 강판을, 1회 또는 중간 어닐링을 사이에 두는 2회 이상의 냉간 압연을 실시하여 냉연 강판을 얻는 냉연 공정
- [0308] (iii) 상기 냉연 강판에 탈탄 어닐링을 행하여 탈탄 어닐링판을 얻는 탈탄 어닐링 공정
- [0309] (iv) 상기 탈탄 어닐링판에, Al₂O₃과 MgO를 함유하는 어닐링 분리제를 도포하여 건조시키는 어닐링 분리제 도포 공정
- [0310] (v) 어닐링 분리제가 도포된 상기 탈탄 어닐링판에 마무리 어닐링을 행하여, 마무리 어닐링판을 얻는 마무리 어닐링 공정
- [0311] (vi) 상기 마무리 어닐링판의 표면으로부터 잉여의 어닐링 분리제를, 수세 또는 산세 중 한쪽 또는 양쪽을 포함하는 방법에 의해 제거하는 어닐링 분리제 제거 공정
- [0312] (vii) 상기 마무리 어닐링판의 표면에 절연 피막을 형성하는 절연 피막 형성 공정
- [0313] 또한, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 제조 방법은, 이하의 공정을 더 구비해도 된다.
- [0314] (I) 열연 강판을 어닐링하는 열연판 어닐링 공정
- [0315] (II) 열연 강판을 산세하는 열연판 산세 공정
- [0316] (III) 자구 제어 처리를 행하는 자구 제어 공정
- [0317] 이하, 각 공정에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0318] <열연 공정>
- [0319] 열연 공정에서는, 화학 조성이, 질량%로,
- [0320] C: 0.020% 이상 0.10% 이하,

- [0321] Si: 0.80% 이상 7.0% 이하,
- [0322] Mn: 0.05% 이상 1.0% 이하,
- [0323] S+Se의 합계: 0 이상 0.050% 이하,
- [0324] 산 가용성 Al: 0.010% 이상 0.065% 이하,
- [0325] N: 0.004% 이상 0.012% 이하,
- [0326] Cr: 0 이상 0.30% 이하,
- [0327] Cu: 0 이상 0.40% 이하,
- [0328] P: 0 이상 0.50% 이하,
- [0329] Sn: 0 이상 0.30% 이하,
- [0330] Sb: 0 이상 0.30% 이하,
- [0331] Ni: 0 이상 1.0% 이하,
- [0332] B: 0 이상 0.008% 이하,
- [0333] V: 0 이상 0.15% 이하,
- [0334] Nb: 0 이상 0.20% 이하,
- [0335] Mo: 0 이상 0.10% 이하,
- [0336] Ti: 0 이상 0.015% 이하,
- [0337] Bi: 0 이상 0.010% 이하,
- [0338] 잔부: Fe 및 불순물인 강편을, 열간 압연하여 열연 강판을 얻는다. 본 실시 형태에서는, 열연 공정 후의 강판을, 열연 강판이라고 칭한다.
- [0339] 열연 공정에 제공하는 강편(슬래브)의 제조 방법에 대해서는 한정되지 않는다. 예를 들어 소정의 화학 조성을 갖는 용강을 용제하고, 그 용강을 사용하여 슬래브를 제조하면 된다. 연속 주조법에 의해 슬래브를 제조해도 되고, 용강을 사용하여 잉곳을 제조하고, 잉곳을 분괴 압연하여 슬래브를 제조해도 된다. 또한, 다른 방법에 의해 슬래브를 제조해도 된다.
- [0340] 슬래브의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 150 내지 350mm이다. 슬래브의 두께는 바람직하게는, 220 내지 280mm이다. 슬래브로서, 두께가 10 내지 70mm인, 소위 박 슬래브를 사용해도 된다.
- [0341] 우선, 강편의 화학 조성의 한정 이유에 대하여 설명한다. 이하, 화학 조성에 관한 %는 질량%를 의미한다.
- [0342] C: 0.020% 이상 0.10% 이하
- [0343] C(탄소)는 1차 재결정 조직의 제어에 유효한 원소이지만, 자기 특성에 악영향을 미치므로, 마무리 어닐링 전에 탈탄 어닐링으로 제거하는 원소이다. 강편의 C 함유량이 0.10%를 초과하면, 탈탄 어닐링 시간이 길어져, 생산성이 저하된다. 그 때문에, C 함유량은 0.10% 이하로 한다. 바람직하게는 0.085% 이하, 보다 바람직하게는 0.070% 이하이다.
- [0344] C 함유량은 낮은 편이 바람직하지만, 공업 생산에 있어서의 생산성 및 제품의 자기 특성을 고려한 경우, C 함유량의 실질적인 하한은 0.020%이다.
- [0345] Si: 0.80% 이상 7.0% 이하
- [0346] 실리콘(Si)은 방향성 전자 강편의 전기 저항을 높여서 철손을 저하시킨다. Si 함유량이 0.80% 미만이면 마무리 어닐링 시에 γ 변태가 발생하여, 방향성 전자 강편의 결정 방위가 손상되어 버린다. 따라서, Si 함유량은 0.80% 이상이다. Si 함유량은 바람직하게는 2.0% 이상이고, 보다 바람직하게는 2.50% 이상이다.
- [0347] 한편, Si 함유량이 7.0%를 초과하면, 냉간 가공성이 저하되어, 냉간 압연 시에 균열이 발생하기 쉬워진다. 따라서, Si 함유량은 7.0% 이하이다. Si 함유량은 바람직하게는 5.0% 이하이며, 더욱 바람직하게는 3.5% 이하

이다.

- [0348] Mn: 0.05% 이상 1.0% 이하
- [0349] 망간(Mn)은 방향성 전자 강판의 전기 저항을 높여서 철손을 저하시킨다. 또한, Mn은, S 또는 Se와 결합하여, MnS, 또는 MnSe를 생성하여, 인히비터로서 기능한다. Mn 함유량이 0.05% 이상 1.0% 이하의 범위 내에 있는 경우에, 2차 재결정이 안정된다. 따라서, Mn 함유량은, 0.05% 이상 1.0% 이하이다. Mn 함유량의 바람직한 하한은 0.08%이며, 더욱 바람직하게는 0.09%이다. Mn 함유량의 바람직한 상한은 0.50%이며, 더욱 바람직하게는 0.20%이다.
- [0350] S 및 Se 중 어느 것 또는 양쪽의 합계: 0% 이상 0.050% 이하
- [0351] S(황) 및 Se(셀레늄)는 Mn과 결합하여, 인히비터로서 기능하는 MnS 또는 MnSe를 형성하는 원소이다. S 및 Se 중 어느 것 또는 양쪽의 합계(S+Se)가 0.050% 초과이면, 열간 압연 후에 MnS 및/또는 MnSe의 석출 분산이 불균일해진다. 이 경우, 원하는 2차 재결정 조직이 얻어지지 않아, 자속 밀도가 저하되거나, 순화 후에 MnS가 강중에 잔존하여, 히스테리시스 손실이 열화되거나 한다. 그 때문에, S와 Se의 합계 함유량은, 0.050% 이하로 한다.
- [0352] S와 Se의 합계 함유량의 하한은, 특별히 제한되지 않고, 0%이면 된다. 이 하한은, 0.003%로 해도 되고, 0.005%로 해도 된다. 인히비터로서 사용하는 경우, 바람직하게는 0.015% 이상이다.
- [0353] 산 가용성 Al(Sol.Al): 0.010% 이상 0.065% 이하
- [0354] 산 가용성 Al(알루미늄)(Sol.Al)은 N과 결합하여, 인히비터로서 기능하는 AlN 또는 (Al, Si)N을 생성하는 원소이다. 산 가용성 Al이 0.010% 미만이면, 효과가 충분히 발휘되지 않아, 2차 재결정이 충분히 진행되지 않는다. 그 때문에, 산 가용성 Al 함유량은 0.010% 이상으로 한다. 산 가용성 Al 함유량은 바람직하게는 0.015% 이상, 보다 바람직하게는 0.020% 이상이다.
- [0355] 한편, 산 가용성 Al 함유량이 0.065%를 초과하면, AlN 또는 (Al, Si)N의 석출 분산이 불균일해져, 필요한 2차 재결정 조직이 얻어지지 않아, 자속 밀도가 저하된다. 그 때문에, 산 가용성 Al(Sol.Al)은 0.065% 이하로 한다. 산 가용성 Al은 바람직하게는 0.055% 이하, 보다 바람직하게는 0.050% 이하이다.
- [0356] N: 0.004% 이상 0.012% 이하
- [0357] N(질소)은 Al과 결합하여, 인히비터로서 기능하는 AlN 또는 (Al, Si)N을 형성하는 원소이다. N 함유량이 0.004% 미만이면, AlN 또는 (Al, Si)N의 형성이 불충분해지므로, N은 0.004% 이상으로 한다. 바람직하게는 0.006% 이상, 보다 바람직하게는 0.007% 이상이다.
- [0358] 한편, N 함유량이 0.012% 초과이면, 강판 중에 블리스터(공공)가 형성되는 것이 우려된다. 그 때문에, N 함유량을 0.012% 이하로 한다.
- [0359] 상기 강편의 화학 조성은, 상기 원소를 포함하고, 잔부가 Fe 및 불순물이다. 그러나, 화합물 형성에 의한 인히비터 기능의 강화 및 자기 특성에 대한 영향을 고려하여, Fe의 일부 대신에, 선택 원소 중 1종 또는 2종 이상을 이하의 범위에서 함유해도 된다. Fe의 일부 대신에 함유되는 선택 원소로서, 예를 들어 Cr, Cu, P, Sn, Sb, Ni, B, V, Nb, Mo, Ti, Bi를 들 수 있다. 단, 선택 원소는 포함되지 않아도 되므로, 그 하한은, 각각 0%이다. 또한, 이들 선택 원소가 불순물로서 함유되어도, 상기 효과는 손상되지 않는다. 또한, 「불순물」이란, 강을 공업적으로 제조할 때, 원료로서의 광석 혹은 스크랩으로부터, 또는 제조 환경 등으로부터 혼입되는 것을 가리킨다.
- [0360] Cr: 0% 이상 0.30% 이하,
- [0361] Cu: 0% 이상 0.40% 이하,
- [0362] P: 0% 이상 0.50% 이하,
- [0363] Sn: 0% 이상 0.30% 이하,
- [0364] Sb: 0% 이상 0.30% 이하,
- [0365] Ni: 0% 이상 1.0% 이하,
- [0366] B: 0% 이상 0.008% 이하,

- [0367] V: 0% 이상 0.15% 이하,
- [0368] Nb: 0% 이상 0.20% 이하,
- [0369] Mo: 0% 이상 0.10% 이하,
- [0370] Ti: 0% 이상 0.015% 이하,
- [0371] Bi: 0% 이상 0.010% 이하,
- [0372] 이들 선택 원소는, 공지된 목적에 따라 함유시키면 된다. 이들 선택 원소의 함유량의 하한값을 마련할 필요는 없고, 하한값이 0%여도 된다.
- [0373] 이어서, 상기 강편을 열간 압연할 때의 조건에 대하여 설명한다. 열간 압연 조건에 대해서는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 이하의 조건이다. 열간 압연에 앞서 슬래브를 가열한다. 슬래브를 주지의 가열로 또는 주지의 균열로에 장입하여, 가열한다. 하나의 방법으로서, 슬래브를 1280℃ 이하로 가열한다. 슬래브의 가열 온도를 1280℃ 이하로 함으로써, 예를 들어 1280℃보다 높은 온도에서 가열한 경우의 여러 문제(전용의 가열로가 필요한 것, 및 용융 스케일양이 많음 등)를 회피할 수 있다. 슬래브의 가열 온도의 하한값은 특별히 한정되지 않는다. 가열 온도가 너무 낮은 경우, 열간 압연이 곤란해져, 생산성이 저하되는 경우가 있다. 따라서, 가열 온도는, 1280℃ 이하의 범위에서 생산성을 고려하여 설정하면 된다. 슬래브의 가열 온도의 바람직한 하한은 1100℃이다. 슬래브의 가열 온도의 바람직한 상한은 1250℃이다.
- [0374] 또한, 다른 방법으로서, 슬래브를 1320℃ 이상의 높은 온도로 가열한다. 1320℃ 이상의 고온까지 가열함으로써, AlN, Mn(S, Se)를 용해시키고, 그 후의 공정에서 미세 석출시킴으로써, 2차 재결정을 안정적으로 발생시킬 수 있다. 슬래브 가열 공정 그 자체를 생략하여, 주조 후, 슬래브의 온도가 떨어질 때까지 열간 압연을 개시하는 것도 가능하다.
- [0375] 다음으로, 가열된 슬래브에 대하여, 열간 압연기를 사용한 열간 압연을 실시하여, 열연 강판을 제조한다. 열간 압연기는 예를 들어, 조압연기와, 조압연기의 하류에 배치된 마무리 압연기를 구비한다. 조압연기는, 일렬로 늘어선 조압연 스탠드를 구비한다. 각 조압연 스탠드는, 상하에 배치된 복수의 롤을 포함한다. 마무리 압연기도 마찬가지로, 일렬로 늘어선 마무리 압연 스탠드를 구비한다. 각 마무리 압연 스탠드는, 상하에 배치되는 복수의 롤을 포함한다. 가열된 강재를 조압연기에 의해 압연한 후, 추가로 마무리 압연기에 의해 압연하여, 열연 강판을 제조한다. 열연 공정에 있어서의 처리 온도(마무리 압연기에서 마지막으로 강판을 압하하는 마무리 압연 스탠드의 출측에서의 강판 온도)는 예를 들어 700 내지 1150℃이다. 이상의 열연 공정에 의해, 열연 강판을 제조한다.
- [0376] <열연판 어닐링 공정>
- [0377] 열연판 어닐링 공정에서는, 필요에 따라, 열연 공정에 의해 얻어진 열연 강판에 대하여, 어닐링(열연판 어닐링)을 행하여 열연 어닐링판을 얻는다. 본 실시 형태에서는, 열연판 어닐링 공정 후의 강판을, 열연 어닐링판이라고 칭한다.
- [0378] 열연판 어닐링은, 열간 압연 시에 발생된 불균일 조직을 가능한 한 균일화하여, 인히비터인 AlN의 석출을 제어하고(미세 석출), 제2상/고용 탄소를 제어하는 것 등을 목적으로 하여 행한다. 어닐링 조건은, 목적에 따라 공지된 조건을 선택하면 된다. 예를 들어 열간 압연 시에 발생된 불균일 조직을 균일화하는 경우, 열연 강판을, 어닐링 온도(열연판 어닐링 로에서의 노온)가 750 내지 1200℃에서, 30 내지 600초 유지한다. 열연판 어닐링은 반드시 행할 필요는 없고, 열연판 어닐링 공정의 실시의 유무는, 최종적으로 제조되는 방향성 전자 강판에 요구되는 특성 및 제조 비용에 따라 결정하면 된다.
- [0379] <열연판 산세 공정>
- [0380] 열연판 산세 공정에서는, 열연 공정 후의 열연 강판, 또는 열연판 어닐링을 행한 경우에는, 열연판 어닐링 공정 후의 열연 어닐링판에 대하여, 필요에 따라, 표면에 생성된 스케일을 제거하기 위해, 산세를 행한다. 산세 조건에 대해서는 특별히 한정되지 않고 공지된 조건에서 행하면 된다.
- [0381] <냉연 공정>
- [0382] 냉연 공정에서는, 열연 공정 후, 열연판 어닐링 공정 후, 또는 열연판 산세 공정 후의 열연 강판 또는 열연 어닐링판에 대하여, 1회 또는 중간 어닐링을 사이에 두는 2회 이상의 냉간 압연을 실시하여 냉연 강판으로 한다.

본 실시 형태에서는, 냉연 공정 후의 강관을, 냉연 강관이라고 칭한다.

- [0383] 최종의 냉간 압연에 있어서의 바람직한 냉간 압연율(중간 어닐링을 행하지 않는 누적 냉간 압연율, 또는 중간 어닐링을 행한 후의 누적 냉간 압연율)은 바람직하게는 80% 이상이고, 보다 바람직하게는 90% 이상이다. 최종의 냉간 압연율의 바람직한 상한은 95%이다.
- [0384] 여기서, 최종의 냉간 압연율(%)은 다음과 같이 정의된다.
- [0385] 최종의 냉간 압연율(%)=(1-최종의 냉간 압연 후의 강관의 관 두께/최종의 냉간 압연 전의 강관의 관 두께)×100
- [0386] <탈탄 어닐링 공정>
- [0387] 탈탄 어닐링 공정에서는, 냉연 공정에 의해 제조된 냉연 강관에 대하여, 필요에 따라 자구 제어 처리를 행한 후, 탈탄 어닐링을 실시하여 1차 재결정시킨다. 또한, 탈탄 어닐링에서는, 자기 특성에 악영향을 미치는 C를 강관으로부터 제거한다. 본 실시 형태에서는, 탈탄 어닐링 공정 후의 강관을, 탈탄 어닐링관이라고 칭한다.
- [0388] 상기의 목적을 위해, 탈탄 어닐링에서는, 어닐링 분위기(노 내 분위기)에 있어서의 산화도(PH₂O/PH₂)를 0.01 내지 0.15로 하여, 어닐링 온도 750 내지 900℃에서, 10 내지 600초 유지를 행한다. 또한, 산화도인 PH₂O/PH₂는, 분위기 중의 수증기 분압 PH₂O(atm)와 수소 분압 PH₂(atm)의 비에 의해 정의할 수 있다.
- [0389] 산화도(PH₂O/PH₂)가 0.01 미만이면, 탈탄 속도가 느려져 생산성이 저하될 뿐만 아니라, 탈탄 불량이 발생하여, 마무리 어닐링 후의 자성이 열화된다. 한편, 0.15 초과이면, Fe계 산화물이 형성되어, 마무리 어닐링 후의 계면 평활화가 곤란해진다.
- [0390] 또한, 어닐링 온도가 750℃ 미만이면, 탈탄 속도가 느려져 생산성이 저하될 뿐만 아니라, 탈탄 불량이 발생하여, 마무리 어닐링 후의 자성이 열화된다. 한편, 900℃ 초과이면 1차 재결정 입경이 원하는 사이즈를 초과해 버리기 때문에, 마무리 어닐링 후의 자성이 열화된다. 또한, 유지 시간이 10초 미만이면, 탈탄을 충분히 행할 수 없다. 한편, 600초 초과이면 생산성이 저하되는 데다가, 1차 재결정 입경이 원하는 사이즈를 초과해 버리기 때문에, 마무리 어닐링 후의 자성이 열화된다.
- [0391] 또한, 상기의 산화도(PH₂O/PH₂)에 따라, 어닐링 온도까지의 승온 과정에 있어서의 가열 속도를 제어해도 된다. 예를 들어, 유도 가열을 포함하는 가열을 행하는 경우에는, 평균 가열 속도를, 5 내지 1000℃/초로 하면 된다. 또한, 통전 가열을 포함하는 가열을 행하는 경우에는, 평균 가열 속도를, 5 내지 3000℃/초로 하면 된다.
- [0392] 또한, 탈탄 어닐링 공정에서는, 또한 상기의 유지의 전, 도중, 후 중 어느 하나 또는 2개 이상의 단계에서 암모니아를 함유하는 분위기 중에서 어닐링하여 냉연 강관을 질화하는, 질화 처리를 행해도 된다. 슬래브 가열 온도가 낮은 경우에는 탈탄 어닐링 공정이 질화 처리를 포함하는 것이 바람직하다. 탈탄 어닐링 공정에서, 또한 질화 처리를 행함으로써, 마무리 어닐링 공정의 2차 재결정 전까지 AlN 또는 (Al, Si)N 등의 인히비터가 생성되므로, 2차 재결정을 안정적으로 발현시킬 수 있다.
- [0393] 질화 처리의 조건에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 질소 함유량이 0.003% 이상, 바람직하게는 0.005% 이상, 더욱 바람직하게는 0.007% 이상 증가하도록 질화 처리를 행하는 것이 바람직하다. 질소(N) 함유량이, 0.030% 이상이 되면 효과가 포화되므로, 0.030% 이하가 되도록 질화 처리를 행해도 된다.
- [0394] 질화 처리의 조건에 대해서는 특별히 한정되지 않고 공지된 조건에서 행하면 된다. 예를 들어, 질화 처리를, 산화도(PH₂O/PH₂)를 0.01 내지 0.15, 750 내지 900℃에서 10 내지 600초 유지한 탈탄 어닐링 후에 행하는 경우에는, 냉연 강관을 실온까지 냉각하지 않고, 강온의 과정에서 암모니아를 함유하는 분위기 중에서 유지하여 질화 처리를 행한다. 강온의 과정에서 산화도(PH₂O/PH₂)를 0.0001 내지 0.01의 범위로 하는 것이 바람직하다. 질화 처리를, 산화도(PH₂O/PH₂)를 0.01 내지 0.15, 750 내지 900℃에서 10 내지 600초의 탈탄 어닐링 유지 중에 행하는 경우에는, 이 산화도의 분위기 가스에 암모니아를 도입하면 된다.
- [0395] <어닐링 분리제 도포 공정>
- [0396] 어닐링 분리제 도포 공정에서는, 탈탄 어닐링 공정 후의 탈탄 어닐링관(질화 처리를 행한 탈탄 어닐링관도 포함함)에 대하여, 필요에 따라 자구 제어 처리를 행한 후, Al₂O₃과 MgO를 함유하는 어닐링 분리제를 도포하고, 도포

한 어닐링 분리제를 건조시킨다.

- [0397] 어닐링 분리제가, MgO를 포함하고, Al₂O₃을 포함하지 않는 경우, 마무리 어닐링 공정에서, 강판 상에 포오스테라이트 피막이 형성된다. 한편, 어닐링 분리제가 Al₂O₃을 포함하고, MgO를 포함하지 않는 경우에는, 강판에 멀라이트(3Al₂O₃ · 2SiO₂)가 형성된다. 이 멀라이트는, 자벽 이동의 장애가 되므로, 방향성 전자 강판의 자기 특성의 열화의 원인이 된다.
- [0398] 그 때문에, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 제조 방법에서는, 어닐링 분리제로서, Al₂O₃과 MgO를 함유하는 어닐링 분리제를 사용한다. Al₂O₃과 MgO를 함유하는 어닐링 분리제를 사용함으로써 마무리 어닐링 후에, 표면에 포오스테라이트 피막이 형성되지 않고, 또한 평활한 표면의 강판을 얻을 수 있다.
- [0399] 어닐링 분리제는, MgO와 Al₂O₃의 질량 비율인 MgO/(MgO+Al₂O₃)을 5 내지 50%로 하고, 수화 수분을 1.5질량% 이하로 한다. MgO/(MgO+Al₂O₃)이 5% 미만이면, 다량의 멀라이트가 형성되기 때문에, 철손이 열화된다. 한편, 50% 초과이면, 포오스테라이트가 형성되기 때문에, 철손이 열화된다.
- [0400] 또한, 어닐링 분리제에 있어서의 수화 수분이 1.5질량% 초과이면, 2차 재결정이 불안정해지거나, 마무리 어닐링 중에 강판 표면이 산화되어(SiO₂가 형성되어), 강판 표면의 평활화가 곤란해지거나 하는 경우가 있다. 수화 수분의 하한은, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 0.1질량%로 하면 된다.
- [0401] 어닐링 분리제는, 물 슬러리 도포 또는 정전 도포 등으로 강판 표면에 도포한다. 어닐링 분리제 도포 공정에서는, 또한 질화 망간, 질화 철, 질화크롬 등, 마무리 어닐링 공정에서 2차 재결정 전에 분해하여 탈탄 강판 또는 탈탄질화관을 질화하는 질화물을 어닐링 분리제에 첨가해도 된다.
- [0402] <마무리 어닐링 공정>
- [0403] 상기 어닐링 분리제가 도포된 탈탄 어닐링관에 마무리 어닐링을 행하여, 마무리 어닐링판으로 한다. 어닐링 분리제를 도포한 탈탄 어닐링관에 마무리 어닐링을 실시함으로써, 2차 재결정이 진행되고, 결정 방위가 {110}<001> 방위로 집적된다. 본 실시 형태에서는, 마무리 어닐링 공정 후의 강판을, 마무리 어닐링판이라고 칭한다.
- [0404] 마무리 어닐링 시에는, 분위기(노 내 분위기)가 수소를 함유하는 경우에는, 산화도(PH₂O/PH₂)를 0.00010 내지 0.2로 하고, 수소를 함유하지 않는 불활성 가스(질소 또는 아르곤 등)로 이루어지는 경우에는, 노점을 0℃ 이하로 한다. 분위기에 따라 노점 또는 산화도를 상기의 범위로 함으로써, 2차 재결정을 안정적으로 발현시켜 방위 집적도를 높일 수 있다.
- [0405] 분위기가 수소를 함유하는 경우에, 산화도가 0.00010 미만이면, 탈탄 어닐링으로 형성된 조밀한 표면 실리카막이 마무리 어닐링의 2차 재결정 전에 환원되어 2차 재결정이 불안정해진다. 한편, 산화도가 0.2 초과이면, AlN 또는 (Al, Si)N 등의 인히비터의 분해가 촉진되어 2차 재결정이 불안정해진다. 또한, 분위기가 수소를 함유하지 않는 불활성 가스의 경우에는, 노점이 0℃ 초과이면, AlN 또는 (Al, Si)N 등의 인히비터의 분해가 촉진되어 2차 재결정이 불안정해진다. 노점의 하한은, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 -30℃로 하면 된다.
- [0406] <어닐링 분리제 제거 공정>
- [0407] 어닐링 분리제 제거 공정에서는, 마무리 어닐링 후의 강판(마무리 어닐링판)의 표면으로부터, 마무리 어닐링에서 강판과 반응하지 않은 미반응된 어닐링 분리제 등의 잉여의 어닐링 분리제를, 수세 또는 산세 중 한쪽 또는 양쪽을 포함하는 방법에 의해 제거한다.
- [0408] 강판 표면의 잉여의 어닐링 분리제의 제거가 불충분한 경우, 점적물이 악화되어, 철심으로서의 성능이 저하되어 버린다.
- [0409] 잉여의 어닐링 분리제를 제거하기 위해, 수세, 산세에 더하여, 추가로 스크리버를 사용하여 제거를 행해도 된다. 스크리버를 사용함으로써 절연 피막 형성 공정에서의 습윤성을 악화시키는 잉여의 어닐링 분리제의 제거를 확실하게 행할 수 있다.
- [0410] 또한, 잉여의 어닐링 분리제를 제거하기 위해 산세를 행하는 경우에는, 체적비 농도가 20% 미만인 산성 용액을 사용하여 산세를 행하면 된다. 예를 들어, 황산, 질산, 염산, 인산, 염소산, 산화크롬 수용액, 크롬 황산, 파

망간산, 퍼옥소황산 및 퍼옥소인산 중 1종 또는 2종 이상을 합계로 20체적% 미만 함유하는 용액을 사용하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10체적% 미만이다. 체적비 농도의 하한은, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 0.1체적%로 하면 된다. 이러한 용액을 사용함으로써 강판 표면의 잉여의 어닐링 분리제를 효율적으로 제거할 수 있다. 또한, 체적%는, 실온에서의 체적을 기준으로 한 비율로 하면 된다.

- [0411] 또한, 산세를 행하는 경우, 용액의 액온을 20 내지 80℃로 하는 것이 바람직하다. 액온을 상기 범위로 함으로써, 강판 표면의 잉여 어닐링 분리제를 효율적으로 제거할 수 있다.
- [0412] <절연 피막 형성 공정>
- [0413] 절연 피막 형성 공정에서는, 어닐링 분리제 제거 공정 후의 마무리 어닐링판의 표면에, 필요에 따라 자구 제어 처리를 행한 후, 절연 피막을 형성한다. 본 실시 형태에서는, 절연 피막 형성 공정 후의 강판을, 방향성 전자 강판이라고 칭한다.
- [0414] 이 절연 피막은, 방향성 전자 강판에 장력을 부여함으로써, 강판 단판으로서의 철손을 저하시킴과 함께, 방향성 전자 강판을 적층하여 사용할 때, 강판 간의 전기적 절연성을 확보함으로써, 철심으로서의 철손을 저하시킨다.
- [0415] 절연 피막은, 마무리 어닐링판의 표면에, 인산 알루미늄 및 콜로이드 실리카를 주성분으로 하고, 크롬산염을 함유하지 않는 코팅 용액을 도포하고, 350 내지 600℃에서 베이킹하고, 그 후, 800 내지 1000℃의 온도에서 열처리함으로써 형성된다.
- [0416] 또한, 상술한 바와 같이, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 절연 피막 형성 공정에 있어서, 절연 피막의 형성 시에, 인산계 피막의 축합 탈수가 진행됨으로써, 인산 알루미늄의 결정화가 발생한다. 그리고, 이때 발생하는 수분에 의해, 중간층이 형성된다.
- [0417] 또한, 상기의 코팅 용액은,
- [0418] 고형분 환산으로 100질량부의, Al, Fe, Mg, Mn, Ni 및 Zn 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속의 인산 금속염인 제1 인산 금속염과;
- [0419] 필요에 따라, 고형분 환산으로 0 내지 20질량부의, Co, Mo, V, W 및 Zr 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속의 인산 금속염인 제2 인산 금속염과;
- [0420] 고형분 환산으로 35 내지 125질량부의 콜로이드 실리카와;
- [0421] 0.3 내지 6.0질량부의 중합 보조제를
- [0422] 함유하고, 크롬산염을 함유하지 않는 것이 바람직하다.
- [0423] 또한, 상기의 콜로이드 실리카 평균 1차 입경이 7 내지 30nm인 것이 바람직하다.
- [0424] 또한, 상기의 중합 보조제가, 아질산, 아질산나트륨, 아질산 칼륨, 질산, 질산나트륨, 질산칼륨, 아염소산, 아염소산나트륨, 포스폰산, 포스폰산나트륨, 트리인산, 트리인산나트륨, 폴리인산 및 폴리인산나트륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.
- [0425] 또한, 상기의 코팅 용액은 또한 붕산, 붕산나트륨, 산화티탄, 산화몰리브덴, 안료 및 티탄산바륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0426] 상기의 코팅 용액을 도포한 마무리 어닐링판을 가열한다. 이때, 실온으로부터 350℃까지의 승온 속도(평균 승온 속도)를 제어하는 것이 중요하다. 실온으로부터 350℃까지의 승온 속도는, 10℃/초 이상 30℃/초 미만으로 한다. 실온으로부터 350℃까지의 승온 속도를 제어하는 것은, 상기한 조건 (II)에 해당한다.
- [0427] 실온으로부터 350℃까지의 승온 속도가 30℃/초 미만일 때, 인산계 피막의 최표면 영역 및 내부 영역의 양쪽에서, 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄의 결정화 상태가 제어된다. 상기의 승온 속도가 결정화 상태에 영향을 미치는 이유는, 현시점에서 상세가 불분명하지만, 다음 원인을 생각할 수 있다. 예를 들어, 실온으로부터 350℃까지의 승온 속도가 30℃/초 미만이면, 인산 알루미늄의 결정화가 시작되기 전의 코팅 용액에 관하여, 최표면 영역 및 내부 영역에 있어서의 온도차가 작아진다. 그 결과, 코팅 용액이 베이킹되어 인산계 피막으로 될 때에도, 인산계 피막의 최표면 영역과 내부 영역에서 온도차가 작아져, 크리스토팔라이트형 인산 알루미늄의 결정화 상태가 균일하게 제어될 것으로 생각된다.
- [0428] 실온으로부터 350℃까지의 승온 속도의 상한은, 25℃/초인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 상기 승온 속도의 하

한은 특별히 제한되지 않고, 낮을수록 바람직하다. 단, 상기 승온 속도의 하한을 0에 근접시키는 것은 공업적으로 용이하지 않으므로, 상기 승온 속도의 하한은, 10℃/초이면 된다.

[0429] 또한, 종래의 방향성 전자 강판의 제조에서는, 코팅 용액을 도포한 마무리 어닐링판을 가열할 때, 실온으로부터 350℃까지의 승온 속도는, 40℃/초 이상으로 제어하는 것이 일반적이었다. 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 제조 방법에서는, 인산계 피막의 최표면 영역 및 내부 영역의 양쪽에서, 인산계 피막 중에서의 크리스토프 발라이트형 인산 알루미늄의 결정화 상태를 제어하기 위해, 실온으로부터 350℃까지의 승온 속도를, 의도적으로 낮게 억제하여, 30℃/초 미만으로 제어한다.

[0430] 상기의 승온 속도로 마무리 어닐링판을 가열한 후, 코팅 용액을, 350 내지 600℃에서 베이킹한다. 절연 피막의 베이킹 온도가 350℃ 미만이면, 절연 피막이 통관 중에 액 처짐을 일으켜, 외관 불량 원인이 됨과 함께, 충분한 밀착성을 갖는 절연 피막이 얻어지지 않는다. 또한, 600℃ 초과이면, 가열 속도가 너무 빠르기 때문에 절연 피막의 최표면만 경화가 진행되고, 내부의 경화가 지연되기 때문에, 피막 형성 불량의 원인이 되어, 피막 밀착성이 불충분해진다.

[0431] 상기의 베이킹 후, 800 내지 1000℃의 온도에서 강판을 열처리한다. 베이킹 후의 열처리 온도가 800℃ 미만이면, 피막 형성 불량(경화 부족)이 되어, 충분한 피막 장력이 얻어지지 않는다. 또한, 1000℃ 초과이면 인산염의 분해가 발생하여, 피막 형성 불량이 되어 피막 밀착성이 불충분해진다.

[0432] 피막의 형성 시에는, 분위기의 산화도(PH₂O/PH₂)를 0.01 내지 1.5로 함으로써, 필요 이상으로 인산염을 분해시키지 않고, 절연 피막 형성을 행하는 것이 가능하게 되므로 바람직하다.

[0433] 절연 피막 형성용 도포액은, 예를 들어 롤 코터 등의 습식 도포 방법으로 강판 표면에 도포할 수 있다.

[0434] <자구 제어 공정>

[0435] 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 제조 방법에서는, 냉연 공정과 탈탄 어닐링 공정 사이(제1), 탈탄 어닐링 공정과 어닐링 분리제 도포 공정 사이(제2), 어닐링 분리제 제거 공정과 절연 피막 형성 공정 사이(제3) 또는 절연 피막 형성 공정 후(제4) 중 어느 것에, 자구 제어 처리를 행하는 자구 제어 공정을 구비해도 된다.

[0436] 자구 제어 처리를 행함으로써, 방향성 전자 강판의 철손을 더욱 저감시킬 수 있다. 자구 제어 처리를, 냉연 공정과 탈탄 어닐링 공정 사이, 탈탄 어닐링 공정과 어닐링 분리제 도포 공정 사이, 어닐링 분리제 제거 공정과 절연 피막 형성 공정 사이에 행하는 경우에는, 압연 방향에 교차하는 방향으로 연장되는 선상, 또는 점상의 흠부를, 압연 방향을 따라 소정 간격으로 형성함으로써, 180° 자구의 폭을 좁게(180° 자구를 세분화)하면 된다.

[0437] 또한, 자구 제어 처리를 절연 피막 형성 공정 후에 행하는 경우에는, 압연 방향에 교차하는 방향으로 연장되는 선상, 또는 점상의 응력 변형부 또는 흠부를, 압연 방향을 따라 소정 간격으로 형성함으로써, 180° 자구의 폭을 좁게(180° 자구를 세분화)하면 된다.

[0438] 응력 변형부를 형성하는 경우에는, 레이저 빔 조사, 전자선 조사 등을 적용할 수 있다. 또한, 흠부를 형성하는 경우에는, 기어 등에 의한 기계적 흠 형성법, 전해 에칭에 의해 흠을 형성하는 화학적 흠 형성법, 및 레이저 조사에 의한 열적 흠 형성법 등을 적용할 수 있다. 응력 변형부 또는 흠부의 형성에 의해 절연 피막에 손상이 발생하여 절연성 등의 특성이 열화되는 경우에는, 다시 절연 피막을 형성하여 손상을 보수해도 된다.

[0439] **실시예**

[0440] 다음으로, 실시예에 의해 본 발명의 일 실시 형태의 효과를 더욱 구체적으로 상세하게 설명하지만, 실시예에서의 조건은, 본 발명의 실시 가능성 및 효과를 확인하기 위해 채용한 하나의 조건 예이며, 본 발명은 이 하나의 조건 예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명은 본 발명의 요지를 일탈하지 않고, 본 발명의 목적을 달성하는 한, 다양한 조건을 채용할 수 있는 것이다.

[0441] 규소 강판의 화학 조성이 표 1에 나타내는 조성이 되도록 화학 조성을 조정한 강 슬래브를, 1150℃로 가열하여 열간 압연에 제공하여, 판 두께 2.6mm의 열연 강판으로 하였다. 이 열연 강판에, 필요에 따라 열연판 어닐링을 실시한 후, 1회의 냉간 압연 또는 중간 어닐링을 사이에 두는 복수회의 냉간 압연을 실시하여, 최종 판 두께 0.22mm의 냉연 강판으로 하였다. 이 냉연 강판에 탈탄 어닐링을 실시하고, 강은 도중에 암모니아를 함유하는 분위기 중에서 유지하는 질화 처리를 실시하였다. 또한, 슬래브 가열 내지 질화 처리에서는, 공지 조건을 적용하였다.

[0442] [표 1]

※ 표 중에서 「-」은, 함금 원소로서 의도적으로 첨가하지 않은 것을 나타냄.

장	모재 강편의 화학 조성(질량%, 잔부: Fe 및 불순물)																		
	Si	Mn	Cr	Cu	P	Sn	Sb	Ni	B	V	Nb	Mo	Ti	Bi	Al	C	N	S	Se
A	3.3	0.1	0.1	-	0.03	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	0.001	0.001	0.001	0.001	-
B	2.7	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.001	0.001	0.001	0.001	-
C	3.8	0.1	0.1	0.2	0.02	0.08	-	-	-	-	-	-	-	-	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
D	3.3	0.5	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.001	0.001	0.001	0.001	-
E	3.3	0.1	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.001	0.001	0.001	0.001	-
F	3.3	0.1	0.1	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.001	0.001	0.001	0.001	-
G	3.3	0.1	0.1	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.001	0.001	0.001	0.001	-
H	3.3	0.1	0.1	-	-	0.1	0.1	-	-	-	-	-	-	-	0.001	0.001	0.001	0.001	-
I	3.4	0.1	0.1	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	0.001	0.001	0.001	0.001	-
J	3.3	0.1	0.1	-	-	-	-	-	0.001	-	-	-	-	-	0.001	0.001	0.001	0.001	-
K	3.3	0.1	0.1	-	-	-	-	-	-	0.002	-	-	-	-	0.001	0.001	0.001	0.001	-
L	3.3	0.1	0.1	-	-	-	-	-	-	-	0.002	-	-	-	0.001	0.001	0.001	0.001	-
M	3.3	0.1	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	-	-	0.001	0.001	0.001	0.001	-
N	3.3	0.1	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.003	-	0.001	0.001	0.001	0.001	-
O	3.3	0.1	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	-

- [0443]
- [0444] 상기한 탈탄 어닐링 후의 탈탄 어닐링관에 대하여, Al₂O₃과 MgO의 비율(MgO/(Al₂O₃+MgO)) 및 수화 수분이 표 2 및 3에 나타내는 조건인 어닐링 분리체를 도포하여 건조시켰다. 어닐링 분리체를 도포한 탈탄 어닐링관에 대하여, 1200℃에서 20시간의 마무리 어닐링을 행하였다.
- [0445] 그 후, 스크러버를 사용하여 잉여의 어닐링 분리체를 제거하고 나서, 성분을 조정한 절연 피막 형성용의 코팅 용액을 도포하고, 표 2 및 3에 나타내는 조건에서 승온하고, 베이킹하고, 추가로 열처리하여, 절연 피막을 형성시켰다.
- [0446] 또한, 절연 피막 형성 공정 후에 자구 제어를 행하였다. 자구 제어에서는, 레이저를 사용하여, 응력 변형부 또는 홈부를 형성하였다.

[0447]

[표 2]

시험 No.	강	어닐링 분리제 도포		절연 피막 형성				
		MgO/ (MgO+Al ₂ O ₃) (mass%)	수화 수분 (mass%)	코팅 용액의 종류	실온 으로부터 350℃의 승온 속도 (°C/s)	베이킹 온도 (°C)	열처리 온도 (°C)	분위기 산화도 PH ₂ O/PH ₂
1	A	5	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.06
2	A	30	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.06
3	A	50	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.06
4	A	48	1.5	Cr 프리	20	450	870	0.06
5	A	43	1.5	Cr 프리	20	450	870	0.06
6	A	40	0.1	Cr 프리	20	450	870	0.06
7	A	40	1.0	Cr 프리	20	450	870	0.06
8	A	40	1.5	Cr 프리	20	450	870	0.06
9	A	40	0.3	Cr 프리	10	450	870	0.06
10	A	40	0.3	Cr 프리	30	450	870	0.06
11	A	40	0.3	Cr 프리	20	350	870	0.06
12	A	40	0.3	Cr 프리	20	600	870	0.06
13	A	40	0.3	Cr 프리	20	450	800	0.06
14	A	40	0.3	Cr 프리	20	450	950	0.06
15	A	40	0.3	Cr 프리	20	450	1000	0.06
16	A	40	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.01
17	A	40	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.3
18	A	40	0.3	Cr 프리	20	450	870	1.5
19	A	40	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.06
20	A	40	1.5	Cr 프리	20	450	870	0.06
21	A	40	1.5	Cr 프리	20	450	870	0.06
22	A	40	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.06
23	A	40	1.5	Cr 프리	10	450	1000	0.02
24	A	60	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.06
25	A	60	0.3	Cr 프리	40	700	870	2.5
26	A	60	0.3	Cr 함유	20	450	870	0.06
27	A	100	1.2	Cr 프리	40	700	870	2.5
28	A	100	1.2	Cr 함유	20	450	870	0.06
29	A	40	2.0	강판 표면이 과잉으로 산화되었기 때문에 미 실시				
30	A	40	0.3	Cr 함유	20	450	870	0.06
31	A	40	0.3	Cr 프리	40	450	870	0.06
32	A	40	0.3	Cr 함유	20	450	870	0.06
33	A	40	0.3	Cr 프리	32	450	870	0.06
34	A	40	0.3	Cr 프리	25	700	870	0.06

[0448]

[0449] [표 3]

시험 No.	강	어닐링 분리계 도포		절연 피막 형성				
		MgO/ (MgO+Al ₂ O ₃) (mass%)	수화 수분 (mass%)	코팅 용액의 종류	실온 으로부터 350℃의 승온 속도 (°C/s)	베이킹 온도 (°C)	열처리 온도 (°C)	분위기 산화도 PH ₂ O/PH ₂
35	A	40	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.06
36	A	40	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.06
37	A	40	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.06
38	A	40	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.06
39	A	40	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.06
40	A	40	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.06
41	A	40	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.06
42	A	40	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.06
43	A	40	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.06
44	A	40	1.5	Cr 프리	20	450	870	0.06
45	A	40	1.5	Cr 프리	20	450	870	0.06
46	A	40	1.5	Cr 프리	20	450	870	0.06
47	A	40	1.5	Cr 프리	20	450	870	0.06
48	B	40	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.06
49	C	40	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.06
50	D	40	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.06
51	E	40	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.06
52	F	40	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.06
53	G	40	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.06
54	H	40	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.06
55	I	40	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.06
56	J	40	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.06
57	K	40	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.06
58	L	40	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.06
59	M	40	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.06
60	N	40	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.06
61	O	40	0.3	Cr 프리	20	450	870	0.06

[0450]

[0451] 얻어진 시험 No. 1 내지 61에 대하여, 규소 강판의 화학 조성, 중간층의 피막 조성 및 평균 막 두께, 절연 피막의 피막 조성 및 평균 막 두께, 그리고, 절연 피막 내의 결정화 상태를, 상기의 방법에 기초하여 측정하였다. 이들 결과를, 표 4 내지 7에 나타낸다.

[0452] [표 4]

시험 No.	강	중간층						절연 피막							
		피막 조성(원자%)					평균 막 두께 (nm)	피막 조성(원자%)							평균 막 두께 (μm)
		Si	O	Mg	P	Fe		P	Si	O	Al	Cr	Fe	기타	
1	A	37	55	2	3	3	20	13	15	63	2	0.1	7	-	2
2	A	36	56	2	3	3	19	13	15	63	2	0.1	7	-	2
3	A	37	37	20	3	3	20	13	15	63	2	0.1	7	-	2
4	A	25	55	18	1	1	18	13	15	63	2	0.1	7	-	2
5	A	27	62	9	1	1	17	13	15	63	2	0.1	7	-	2
6	A	38	54	2	3	3	20	13	15	63	2	0.1	7	-	2
7	A	36	56	2	3	3	21	13	15	63	2	0.1	7	-	2
8	A	37	55	2	3	3	20	13	15	63	2	0.1	7	-	2
9	A	37	55	2	3	3	19	13	15	63	2	0.1	7	-	2
10	A	36	56	2	3	3	21	13	15	63	2	0.1	7	-	2
11	A	37	55	2	3	3	20	13	15	63	2	0.1	7	-	2
12	A	38	54	2	3	3	20	13	15	63	2	0.1	7	-	2
13	A	37	55	2	3	3	17	14	15	64	2	0.1	5	-	2
14	A	37	55	2	3	3	31	11	12	62	2	0.1	13	-	2
15	A	36	56	2	3	3	37	9	10	61	2	0.1	18	-	2
16	A	37	57	2	3	1	5	13	15	63	2	0.1	7	-	2
17	A	34	52	2	4	8	30	13	15	63	2	0.1	7	-	2
18	A	24	51	2	5	18	41	13	15	63	2	0.1	7	-	2
19	A	37	55	2	3	3	20	13	15	63	2	0.1	7	-	2
20	A	35	57	2	3	3	25	13	15	62	2	0.9	7	-	2
21	A	35	57	2	3	3	20	13	15	63	2	0.1	7	-	0.3
22	A	34	58	2	3	3	23	13	15	63	2	0.1	7	-	1
23	A	25	71	2	1	1	140	13	15	63	2	0.1	7	-	2
24	A	21	53	21	4	1	700	14	15	66	2	0.1	3	-	2
25	A	22	52	21	4	1	710	14	15	66	2	0.1	3	-	2
26	A	21	53	21	4	1	705	14	15	65	2	1.5	3	-	2
27	A	20	47	28	4	1	1500	15	16	66	2	0.1	1	-	2
28	A	21	46	28	4	1	1510	15	16	65	2	1.5	1	-	2
29	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	A	37	55	2	3	3	20	13	15	62	2	1.5	7	-	2
31	A	37	55	2	3	3	20	13	15	63	2	0.1	7	-	2
32	A	36	56	2	3	3	22	13	15	62	2	1.2	7	-	2
33	A	39	53	2	3	3	24	13	15	63	2	0.1	7	-	2
34	A	38	54	2	3	3	29	13	15	63	2	0.1	7	-	2

[0453]

[0454]

[표 5]

시험 No.	강	중간층						질연 피막								평균 막 두께 (μm)
		피막 조성(원자%)					평균 막 두께 (mm)	피막 조성(원자%)								
		Si	O	Mg	P	Fe		P	Si	O	Al	Cr	Fe	기타		
35	A	38	54	2	3	3	21	13	15	62	2	0.1	7	Mg: 1%	2	
36	A	36	56	2	3	3	20	13	15	62	2	0.1	7	Mn: 1%	2	
37	A	37	55	2	3	3	19	13	15	62	2	0.1	7	Ni: 1%	2	
38	A	36	56	2	3	3	20	13	15	62	2	0.1	7	Zn: 1%	2	
39	A	37	55	2	3	3	21	13	15	62	2	0.1	7	V: 1%	2	
40	A	37	55	2	3	3	20	13	15	62	2	0.1	7	W: 1%	2	
41	A	37	55	2	3	3	20	13	15	62	2	0.1	7	Zr: 1%	2	
42	A	38	54	2	3	3	19	13	15	62	2	0.1	7	Co: 1%	2	
43	A	38	54	2	3	3	20	13	15	62	2	0.1	7	Mo: 1%	2	
44	A	36	56	2	3	3	18	13	15	54	2	0.1	7	Mg:3%,V:3%,Zr:3%	2	
45	A	37	55	2	3	3	20	13	15	54	2	0.1	7	Mn:3%,V:3%,W:3%	2	
46	A	36	56	2	3	3	19	13	15	54	2	0.1	7	Ni:3%,Zn:3%,Zr:3%	2	
47	A	37	55	2	3	3	21	13	15	54	2	0.1	7	Zn:3%,Co:3%,Mo:3%	2	
48	B	37	55	2	3	3	17	13	15	63	2	0.1	7	-	2	
49	C	36	56	2	3	3	22	13	15	63	2	0.1	7	-	2	
50	D	37	55	2	3	3	20	13	15	63	2	0.1	7	-	2	
51	E	37	55	2	3	3	21	13	15	63	2	0.1	7	-	2	
52	F	38	54	2	3	3	20	13	15	63	2	0.1	7	-	2	
53	G	37	55	2	3	3	20	13	15	63	2	0.1	7	-	2	
54	H	36	56	2	3	3	18	13	15	63	2	0.1	7	-	2	
55	I	38	54	2	3	3	20	13	15	63	2	0.1	7	-	2	
56	J	37	55	2	3	3	21	13	15	63	2	0.1	7	-	2	
57	K	37	55	2	3	3	19	13	15	63	2	0.1	7	-	2	
58	L	36	56	2	3	3	20	13	15	63	2	0.1	7	-	2	
59	M	36	56	2	3	3	21	13	15	63	2	0.1	7	-	2	
60	N	38	54	2	3	3	20	13	15	63	2	0.1	7	-	2	
61	O	37	55	2	3	3	18	13	15	63	2	0.1	7	-	2	

[0455]

[0456]

[표 6]

시험 No.	장	X선 회절 결과					철손 W17/50 (W/kg)	피막 밀착성		
		24.8°의 회절 피크의 유무	FWHM _{0.5} (a) (degree)	FWHM _{1.0} (b) (degree)	(a)-(b) 의 절댓값 (degree)	피크 강도비		직경 20mm	직경 15mm	
1	A	유	0.45	0.57	0.12	0.33	0.69	Very Good	Very Good	본 발명에
2	A	유	0.44	0.54	0.10	0.34	0.67	Very Good	Very Good	본 발명에
3	A	유	0.46	0.55	0.09	0.33	0.69	Very Good	Very Good	본 발명에
4	A	유	0.53	0.43	0.10	0.38	0.65	Very Good	Very Good	본 발명에
5	A	유	0.55	0.44	0.11	0.34	0.67	Very Good	Very Good	본 발명에
6	A	유	0.42	0.56	0.14	0.32	0.66	Very Good	Very Good	본 발명에
7	A	유	0.43	0.53	0.10	0.33	0.68	Very Good	Very Good	본 발명에
8	A	유	0.44	0.56	0.12	0.35	0.69	Very Good	Very Good	본 발명에
9	A	유	0.20	0.20	0.00	0.36	0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
10	A	유	1.00	2.00	1.00	0.40	0.64	Very Good	Good	본 발명에
11	A	유	0.45	0.64	0.19	0.38	0.67	Very Good	Good	본 발명에
12	A	유	0.42	0.55	0.13	0.31	0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
13	A	유	1.66	1.82	0.16	0.42	0.68	Very Good	Good	본 발명에
14	A	유	0.24	0.35	0.11	0.24	0.66	Very Good	Very Good	본 발명에
15	A	유	0.20	0.23	0.03	0.12	0.67	Very Good	Very Good	본 발명에
16	A	유	0.20	0.21	0.01	0.25	0.66	Very Good	Very Good	본 발명에
17	A	유	0.29	0.33	0.04	0.46	0.65	Very Good	Very Good	본 발명에
18	A	유	1.68	1.91	0.23	0.47	0.68	Very Good	Good	본 발명에
19	A	유	0.47	0.56	0.09	0.36	0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
20	A	유	0.51	0.48	0.03	0.40	0.65	Very Good	Very Good	본 발명에
21	A	유	0.55	0.42	0.13	0.48	0.68	Very Good	Very Good	본 발명에
22	A	유	0.45	0.54	0.09	0.36	0.64	Very Good	Very Good	본 발명에
23	A	유	0.54	0.41	0.13	0.38	0.69	Very Good	Very Good	본 발명에
24	A	유	0.43	0.56	0.13	0.36	0.71	Very Good	Very Good	비교예
25	A	유	0.55	2.35	1.80	0.72	0.73	Very Good	Very Good	비교예
26	A	유	0.42	0.61	0.19	0.81	0.77	Very Good	Very Good	비교예
27	A	무	-	-	-	-	0.73	Very Good	Very Good	비교예
28	A	유	0.42	0.61	0.19	0.83	0.77	Very Good	Very Good	비교예
29	A	-	-	-	-	-	-	-	-	비교예
30	A	유	0.56	2.16	1.60	0.82	0.64	Good	Poor	비교예
31	A	유	0.57	2.33	1.76	0.52	0.69	Good	NG	비교예
32	A	유	0.31	1.62	1.31	0.74	0.68	Very Good	Poor	비교예
33	A	유	0.12	1.32	1.20	0.76	0.67	Very Good	Poor	비교예
34	A	유	0.08	1.25	1.17	0.79	0.68	Poor	Poor	비교예

[0457]

[0458] [표 7]

시험 No.	장	X선 회절 결과					철손 W17/50 (W/kg)	피막 밀착성		
		24.8°의 회절 피크의 유무	FWHM _{0.5} (a) (degree)	FWHM _{1.0} (b) (degree)	(a)-(b)의 절댓값 (degree)	피크 강도비		직경 20mm	직경 15mm	
35	A	유	0.47	0.56	0.09	0.36	0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
36	A	유	0.47	0.56	0.09	0.35	0.64	Very Good	Very Good	본 발명에
37	A	유	0.47	0.55	0.08	0.37	0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
38	A	유	0.47	0.56	0.09	0.36	0.62	Very Good	Very Good	본 발명에
39	A	유	0.48	0.57	0.09	0.34	0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
40	A	유	0.47	0.56	0.09	0.35	0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
41	A	유	0.46	0.56	0.10	0.35	0.64	Very Good	Very Good	본 발명에
42	A	유	0.47	0.55	0.08	0.36	0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
43	A	유	0.47	0.56	0.09	0.33	0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
44	A	유	0.44	0.56	0.12	0.35	0.69	Very Good	Very Good	본 발명에
45	A	유	0.45	0.53	0.08	0.36	0.68	Very Good	Very Good	본 발명에
46	A	유	0.43	0.52	0.09	0.35	0.69	Very Good	Very Good	본 발명에
47	A	유	0.45	0.53	0.08	0.35	0.67	Very Good	Very Good	본 발명에
48	B	유	0.47	0.57	0.10	0.32	0.64	Very Good	Very Good	본 발명에
49	C	유	0.48	0.56	0.08	0.33	0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
50	D	유	0.47	0.56	0.09	0.36	0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
51	E	유	0.47	0.55	0.08	0.35	0.62	Very Good	Very Good	본 발명에
52	F	유	0.46	0.55	0.09	0.34	0.64	Very Good	Very Good	본 발명에
53	G	유	0.46	0.57	0.11	0.36	0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
54	H	유	0.46	0.55	0.09	0.33	0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
55	I	유	0.48	0.56	0.08	0.32	0.64	Very Good	Very Good	본 발명에
56	J	유	0.47	0.55	0.08	0.34	0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
57	K	유	0.46	0.55	0.09	0.36	0.62	Very Good	Very Good	본 발명에
58	L	유	0.47	0.56	0.09	0.37	0.62	Very Good	Very Good	본 발명에
59	M	유	0.46	0.56	0.10	0.33	0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
60	N	유	0.48	0.57	0.09	0.32	0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
61	O	유	0.48	0.56	0.08	0.34	0.62	Very Good	Very Good	본 발명에

[0459] 또한, 얻어진 시험 No. 1 내지 61에 대하여, 철손 및 피막 밀착성을 평가하였다.
 [0460]

[0461] <철손>

[0462] 제작한 방향성 전자 강관으로부터 채취한 시료에 대하여, JIS C 2550-1:2011에 기초하여, 엡스타인 시험에 의하여 자속 밀도 1.7T, 주파수 50Hz에 있어서의 철손 W17/50(W/kg)을 측정하였다. 철손 W17/50이 0.70W/kg 미만인 경우를 합격이라고 판단하였다.

[0463] <피막 밀착성>

[0464] 제조한 방향성 전자 강관으로부터 채취한 시험편을, 직경 20mm 및 직경 15mm의 원통에 각각 감고(180° 구부리고), 구부림 되돌렸을 때의 피막 잔존 면적률로, 절연 피막의 피막 밀착성을 평가하였다. 절연 피막의 피막 밀착성의 평가는, 눈으로 보아 절연 피막의 박리의 유무를 판단하였다. 강관으로부터 박리되지 않고, 피막 잔존 면적률이 90% 이상을 「Very Good」, 85% 이상 90% 미만을 「Good」, 80% 이상 85% 미만을 「Poor」, 80% 미만을 「NG」로 하였다. 시험 조건이 직경 20mm 및 직경 15mm 중 어느 경우든, 피막 잔존 면적률이 85% 이상인 경우(상기의 「Very Good」 또는 「Good」)를 합격이라고 판단하였다.

[0465] 결과를 표 6 및 7에 함께 나타낸다.

[0466] 표 1 내지 7로부터 알 수 있는 바와 같이, 발명예인 No. 1 내지 23 및 No. 35 내지 61는, 제품 특징이 본 발명 범위를 만족시키고 있고, 피막 밀착성이 우수하였다. 또한, 철손 특성도 우수하였다. 이에 반해, 비교예인 No. 24 내지 34는, 제품 특징 중 적어도 하나가 본 발명 범위를 벗어났고, 철손 및/또는 피막 밀착성이 뒤떨어졌다.

산업상 이용가능성

[0467] 본 발명의 상기 실시 형태에 따르면, 포오스테라이트 피막이 없어도 절연 피막의 밀착성이 우수한 방향성 전자

강판을 제공할 수 있다. 따라서, 산업상 이용가능성이 높다.

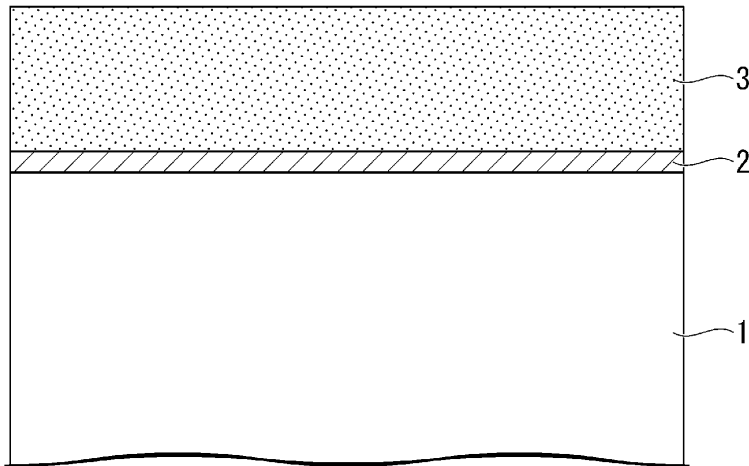
부호의 설명

[0468]

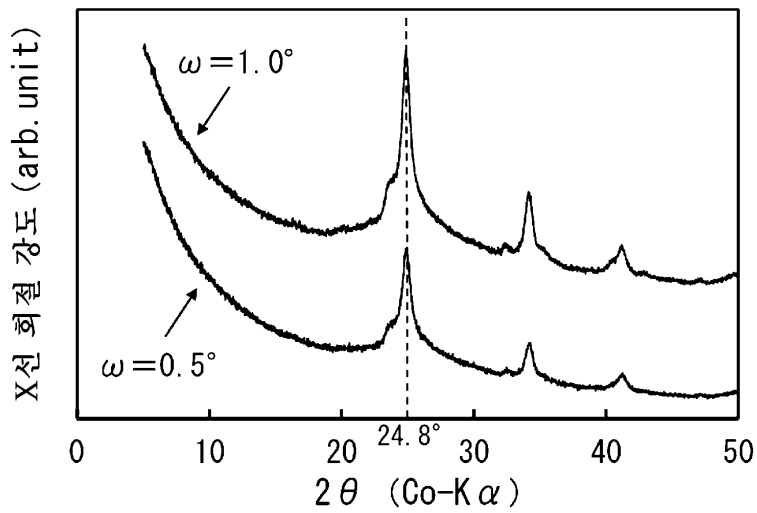
- 1: 모재 강판(규소 강판)
- 2: 중간층(산화막)
- 3: 절연 피막(인산계 피막)

도면

도면1



도면2



도면3

