



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2020-0076715  
(43) 공개일자 2020년06월29일

- |   |  |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C23C 22/08 (2006.01) C21D 8/12 (2006.01)<br/>C23C 22/74 (2006.01) H01F 1/147 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>C23C 22/08 (2013.01)<br/>C21D 8/1294 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7014844</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2018년11월13일<br/>심사청구일자 2020년05월25일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2020년05월25일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/041965</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2019/093521<br/>국제공개일자 2019년05월16일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>JP-P-2017-218506 2017년11월13일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>닛폰세이테츠 가부시카이가이사<br/>일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우찌 2쵸메 6방 1고</p> <p>(72) 발명자<br/>야마자키 슈이치<br/>일본 1008071 도쿄도 치요다쿠 마루노우찌 2쵸메 6방 1고 신닛테츠스미킨카부시카이가이사 내<br/>후지이 히로야스<br/>일본 1008071 도쿄도 치요다쿠 마루노우찌 2쵸메 6방 1고 신닛테츠스미킨카부시카이가이사 내<br/>다케다 가즈토시<br/>일본 1008071 도쿄도 치요다쿠 마루노우찌 2쵸메 6방 1고 신닛테츠스미킨카부시카이가이사 내</p> <p>(74) 대리인<br/>양영준, 최인호, 성재동</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **방향성 전자 강판용 절연 피막을 형성하기 위한 도포액, 및 방향성 전자 강판의 제조 방법**

**(57) 요약**

평균 입경 2 $\mu$ m 이하의 함수규산염 분말의 1종 또는 2종 이상과,  $\sum n_i M_i / \sum P_i \leq 0.5$ 의 관계를 만족하는 인산 및 인산염의 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 하기 (식 1)을 충족하는 것을 특징으로 하는 방향성 전자 강판용 절연 피막을 형성하기 위한 도포액.

$$1. \quad 5 \leq (\sum n_i M_i + \sum n'_j M'_j) / \sum P_i \leq 15 \quad (\text{식 1})$$

(단, P는 인의 몰수를, M은 인산염에서 유래하는 금속 이온의 몰수를, n은 인산염에서 유래하는 금속 이온의 가수를, i는 인산염의 종류수를, M'는 함수규산염 중의 금속 원소의 몰수를, n'는 함수규산염 중의 금속 원소의 가수를, j는 함수규산염의 종류수를, 각각 나타낸다.)

(52) CPC특허분류

*C23C 22/74* (2013.01)

*H01F 1/147* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

평균 입경 2 $\mu$ m 이하의 함수규산염 분말의 1종 또는 2종 이상과,  
 $\sum n_i M_i / \sum P_i \leq 0.5$ 의 관계를 만족하는 인산 및 인산염의 1종 또는 2종 이상을 함유하고,  
 하기 (식 1)을 만족하는 것을 특징으로 하는 방향성 전자 강판용 절연 피막을 형성하기 위한 도포액.

$$1. \quad 5 \leq (\sum n_i M_i + \sum n'_j M'_j) / \sum P_i \leq 15 \quad \text{식(1)}$$

(단, P는 인의 몰수를, M은 인산염에서 유래하는 금속 이온의 몰수를, n은 인산염에서 유래하는 금속 이온의 가수를, i는 인산염의 종류수를, M'는 함수규산염 중의 금속 원소의 몰수를, n'는 함수규산염 중의 금속 원소의 가수를, j는 함수규산염의 종류수를, 각각 나타낸다.)

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 인산염이, Al의 인산염, Mg의 인산염, Ca의 인산염, Zn의 인산염 및 Ni의 인산염 중 어느 1종인 것을 특징으로 하는 방향성 전자 강판용 절연 피막을 형성하기 위한 도포액.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 함수규산염 분말이, 카올린의 분말, 탈크의 분말 및 파이로필라이트의 분말의 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 방향성 전자 강판용 절연 피막을 형성하기 위한 도포액.

**청구항 4**

최종 마무리 어닐링 후의 방향성 전자 강판에 대해, 방향성 전자 강판용 절연 피막을 형성하기 위한 도포액을 도포하고, 베이킹 처리를 실시하는 공정이며, 상기 도포액이, 평균 입경 2 $\mu$ m 이하의 함수규산염 분말의 1종 또는 2종 이상과,  $\sum n_i M_i / \sum P_i \leq 0.5$ 의 관계를 만족하는 인산 및 인산염의 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 하기 (식 1)을 만족하는 도포액이며, 상기 베이킹 처리의 온도가 600 $^{\circ}$ C 내지 1000 $^{\circ}$ C인 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 방향성 전자 강판의 제조 방법.

$$1. \quad 5 \leq (\sum n_i M_i + \sum n'_j M'_j) / \sum P_i \leq 15 \quad \text{식(1)}$$

(단, P는 인의 몰수를, M은 인산염에서 유래하는 금속 이온의 몰수를, n은 인산염에서 유래하는 금속 이온의 가수를, i는 인산염의 종류수를, M'는 함수규산염 중의 금속 원소의 몰수를, n'는 함수규산염 중의 금속 원소의 가수를, j는 함수규산염의 종류수를, 각각 나타낸다.)

**청구항 5**

제4항에 있어서, 상기 인산염이 Al의 인산염, Mg의 인산염, Ca의 인산염, Zn의 인산염 및 Ni의 인산염 중 어느 1종인 것을 특징으로 하는 방향성 전자 강판의 제조 방법.

**청구항 6**

제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 함수규산염 분말이 카올린의 분말, 탈크의 분말 및 파이로필라이트의 분말의 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 방향성 전자 강판의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 발명은 방향성 전자 강판용 절연 피막을 형성하기 위한 도포액, 및 방향성 전자 강판의 제조 방법에 관한 것이다.

[0001]

[0002] 본 출원은, 2017년 11월 13일에 일본에 출원된 특허 출원 제2017-218506호에 기초하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

**배경 기술**

[0003] 방향성 전자 강관은 (110)[001] 방위를 주 방위로 하는 결정 조직을 갖고, 통상 2질량% 이상의 Si를 함유하는 강관이다. 그 주요한 용도는 변압기 등의 철심 재료이며, 특히 변압 시의 에너지 손실이 적은 재료, 즉 철손이 낮은 재료가 요구되고 있다.

[0004] 특별히 한정되지 않지만, 방향성 전자 강관의 전형적인 제조 공정은 이하와 같다. 먼저, Si를 2질량% 내지 4질량% 함유하는 슬래브를 열간 압연하고, 열연판을 어닐링한다. 다음으로, 1회 또는 중간 어닐링을 사이에 두고 2회 이상의 냉간 압연을 실시하여 최종 판 두께로 하여 탈탄 어닐링을 행한다. 이후, 어닐링 분리제를 도포하여 최종 마무리 어닐링을 행한다. 이에 의해, (110)[001] 방위를 주 방위로 하는 결정 조직을 발달시킴과 함께, 강관 표면에 마무리 어닐링 피막이 형성된다. 예를 들어, MgO를 주체로 하는 어닐링 분리제를 사용한 경우, 강관 표면에 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>를 주체로 하는 마무리 어닐링 피막이 형성된다. 마지막으로, 절연 피막 형성용 도포액을 도포 및 베이킹한 후, 출하된다.

[0005] 방향성 전자 강관은, 강관에 대해 장력을 부여함으로써 철손이 개선된다고 하는 성질을 갖는다. 따라서, 강관보다 열 팽창률이 작은 재료의 절연 피막을 고온으로 형성함으로써, 강관에 장력이 부여되어, 철손을 개선할 수 있다.

[0006] 종래부터, 전자 강관에 절연 피막을 형성하기 위한 도포액이 다양하게 알려져 있다(예를 들어, 특허문헌 1 내지 11을 참조).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 소48-039338호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공고 소54-143737호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 2000-169972호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 2000-178760호 공보
- (특허문헌 0005) 국제 공개 2015/115036호
- (특허문헌 0006) 일본 특허 공개 평06-065754호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허 공개 평06-065755호 공보
- (특허문헌 0008) 일본 특허 공개 2010-043293호 공보
- (특허문헌 0009) 일본 특허 공개 2010-037602호 공보
- (특허문헌 0010) 일본 특허 공개 2017-075358호 공보
- (특허문헌 0011) 국제 공개 2010/146821호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 특허문헌 1에 의해 개시된, 콜로이드 실리카와 제1 인산염 및 크롬산으로 구성되는 도포액을 베이킹하여 얻어지는 절연 피막은, 장력 등의 각종 피막 특성이 우수하다.

[0009] 그러나, 상기 절연 피막을 형성하기 위한 도포액에는, 6가 크롬이 포함되어 있고, 방향성 전자 강관의 절연 피막 형성 공정에 있어서의 노동 환경을 개선시키기 위해, 설비상의 배려를 갖는다. 그 때문에, 6가 크롬을 포함하지 않고, 장력 등의 각종 피막 특성이 우수한 절연 피막이 얻어지는, 방향성 전자 강관의 절연 피막 형성용

도포액의 개발이 기다려지고 있다.

- [0010] 예를 들어, 특허문헌 2 내지 특허문헌 5에는, 콜로이드 실리카와 제1 인산염을 주체로 하고, 크롬산으로 바꾸어, 다른 첨가물을 사용하는 방향성 전자 강판의 절연 피막 형성용 도포액이 기재되어 있다. 그러나, 크롬산을 포함하지 않고, 크롬산 이외의 첨가물을 사용하는 절연 피막 형성용 도포액에 의해 얻어지는 절연 피막의 피막 장력은, 크롬산을 포함하는 절연 피막 형성용 도포액에 의해 얻어진 절연 피막의 피막 장력보다 작다. 또한, 이들 기술에서 사용되고 있는 첨가물은, 모두 크롬산보다 고가이다.
- [0011] 한편, 특허문헌 6 및 특허문헌 7에 기재되어 있는 절연 피막 형성용 도포액은, 알루미늄아졸과 붕산의 혼합물로 형성된다. 이 도포액을 베이킹하여 형성되는 절연 피막의 피막 장력은, 상술한 콜로이드 실리카와 제1 인산염 및 크롬산으로 구성되는 도포액을 베이킹하여 얻어지는 절연 피막에 비교하여 현저하게 큰 피막 장력이 얻어진다. 그러나, 이 절연 피막은 내식성이 떨어진다. 또한, 원료가 되는 알루미늄아졸의 가격이 고가이다.
- [0012] 그래서, 원료가 비교적 저렴하게 입수할 수 있으며, 또한 베이킹 후에 큰 피막 장력이 얻어질 가능성이 있는 물질로서, 함수규산염(점토 광물)의 분말이 주목되고 있다.
- [0013] 예를 들어, 특허문헌 8에서는, 함수규산염 분말과 제1 인산염을 포함하는 도포액이 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 9에서는, 함수규산염 분말과 제1 인산염과 콜로이드 실리카를 포함하는 도포액이 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 10에서는, 함수규산염의 1종인 카올린과 규산리튬을 포함하는 도포액이 개시되어 있다. 이들 문헌에 기재된 도포액을 베이킹하여 얻어지는 절연 피막은, 어느 피막도, 콜로이드 실리카와 제1 인산염 및 크롬산으로 구성되는 도포액을 베이킹하여 얻어지는 절연 피막과, 동등 이상의 피막 장력이 얻어진다. 또한, 얻어진 방향성 전자 강판은, 우수한 철손을 갖는다.
- [0014] 그러나, 본 발명자들에 의하면, 이들 도포액에 의한 절연 피막은, 모두 치밀함이 부족하다. 그 결과로서, 이들 도포액의 사용은, 절연 피막 형성 후의 방향성 전자 강판을 적층하여 철심으로 한 경우의 점적물이 열위가 되는 경우가 있는 점, 그리고 절연 피막의 내식성 및 내수성이 불충분해지는 경우가 있음이 판명되었다.
- [0015] 한편, 무방향성 전자 강판의 절연 피막에 관한 특허문헌 11에서는, 인산 금속염과, 평균 입경이 2 $\mu$ m 이상인 규산염 필러를 포함하는 혼합액이 개시되어 있다. 그리고, 전자 강판의 절연 피막을 형성하는 방법으로서, 인산염과 평균 입경 2 $\mu$ m 이상인 규산염 필러를 혼합하여, 250 $^{\circ}$ C 내지 450 $^{\circ}$ C에서 베이킹하는 방법이 기재되어 있다. 이 기술에 있어서는, 규산염은 절연 피막 중의 필러로서 첨가하는 것이며, 베이킹 후의 절연 피막 중에서 원래의 형태를 남기고 있을 필요가 있다. 그 때문에, 평균 입경이 큰 규산염을 사용하고 있다. 또한, 베이킹 온도가 낮기 때문에, 높은 피막 장력이 얻어지기 어렵고, 방향성 전자 강판에 대한 적용에 적합한 것은 아니다. 또한, 평균 입경이 2 $\mu$ m 이상인 규산염 필러를 사용하기 때문에, 충분한 피막 특성을 얻기 어렵다.
- [0016] 본 발명의 목적은, 크롬 화합물을 사용하는 일이 없어도, 피막 장력이 크고, 점적물, 내식성 및 내수성이 우수한 피막 특성이 얻어지고, 우수한 철손을 갖는 방향성 전자 강판의 절연 피막 형성용 도포액, 및 방향성 전자 강판의 제조 방법을 제공하는 데에 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0017] <1> 본 발명의 일 형태에 관한, 방향성 전자 강판용 절연 피막을 형성하기 위한 도포액은,
- [0018] 평균 입경 2 $\mu$ m 이하의 함수규산염 분말의 1종 또는 2종 이상과,
- [0019]  $\sum n_i M_i / \sum P_i \leq 0.5$ 의 관계를 만족하는 인산 및 인산염의 1종 또는 2종 이상
- [0020] 을 함유하고,
- [0021] 하기 (식 1)을 만족한다.
- [0022] 
$$1. 5 \leq (\sum n_i M_i + \sum n'_j M'_j) / \sum P_i \leq 15 \quad (\text{식 1})$$
- [0023] (단, P는 인의 몰수를, M은 인산염에서 유래하는 금속 이온의 몰수를, n은 인산염에서 유래하는 금속 이온의 가수를, i는 인산염의 종류수를, M'는 함수규산염 중의 금속 원소의 몰수를, n'는 함수규산염 중의 금속 원소의 가수를, j는 함수규산염의 종류수를, 각각 나타낸다.)
- [0024] <2> 본 발명의 다른 양태에 의하면, 상기 <1>에 기재된 방향성 전자 강판용 절연 피막을 형성하기 위한 도포액에 있어서, 상기 인산염이, Al의 인산염, Mg의 인산염, Ca의 인산염, Zn의 인산염 및 Ni의 인산염 중 어느 1종

이어도 된다.

[0025] <3> 본 발명의 다른 양태에 의하면, 상기 <1> 또는 <2>에 기재된 방향성 전자 강판용 절연 피막을 형성하기 위한 도포액에 있어서, 상기 함수규산염 분말이, 카올린의 분말, 탈크의 분말, 및 파이로필라이트의 분말의 1종 또는 2종 이상이어도 된다.

[0026] <4> 본 발명의 일 형태에 관한, 방향성 전자 강판의 제조 방법은,

[0027] 최종 마무리 어닐링 후의 방향성 전자 강판에 대해, 방향성 전자 강판용 절연 피막을 형성하기 위한 도포액을 도포하고, 베이킹 처리를 실시하는 공정이며, 상기 도포액이, 평균 입경  $2\mu\text{m}$  이하의 함수규산염 분말의 1종 또는 2종 이상과,  $\sum n_i M_i / \sum P_i \leq 0.5$ 의 관계를 만족하는 인산 및 인산염의 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 하기 (식 1)을 만족하는 도포액이며, 상기 베이킹 처리의 온도가  $600^\circ\text{C}$  내지  $1000^\circ\text{C}$ 인 공정을 갖는다.

[0028] 
$$1. \quad 5 \leq (\sum n_i M_i + \sum n'_j M'_j) / \sum P_i \leq 15 \quad (\text{식 } 1)$$

[0029] (단, P는 인의 몰수를, M은 인산염에서 유래하는 금속 이온의 몰수를, n은 인산염에서 유래하는 금속 이온의 가수를, i는 인산염의 종류수를, M'는 함수규산염 중의 금속 원소의 몰수를, n'는 함수규산염 중의 금속 원소의 가수를, j는 함수규산염의 종류수를, 각각 나타낸다.)

[0030] <5> 본 발명의 다른 양태에 의하면, 상기 <4>에 기재된 방향성 전자 강판의 제조 방법에 있어서, 상기 인산염이 Al의 인산염, Mg의 인산염, Ca의 인산염, Zn의 인산염 및 Ni의 인산염 중 어느 1종이어도 된다.

[0031] <6> 본 발명의 다른 양태에 의하면, 상기 <4> 또는 <5>에 기재된 방향성 전자 강판의 제조 방법에 있어서, 상기 함수규산염 분말이 카올린의 분말, 탈크의 분말 및 파이로필라이트의 분말의 1종 또는 2종 이상이어도 된다.

**발명의 효과**

[0032] 본 발명에 의하면, 크롬 화합물을 사용하는 일이 없어도, 피막 장력이 크고, 점적률, 내식성 및 내수성이 우수한 피막 특성이 얻어지고, 우수한 철손을 갖는 방향성 전자 강판의 절연 피막 형성용 도포액 및 방향성 전자 강판의 제조 방법이 제공된다.

**도면의 간단한 설명**

[0033] 도 1은 종래의 절연 피막을 갖는 방향성 전자 강판의 일례를 나타내는 단면 사진이다.

도 2는 실시예 1의 절연 피막을 갖는 방향성 전자 강판의 단면 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0034] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 형태의 일례에 대해 설명한다.

[0035] 또한, 본 명세서 중에서, 「내지」를 사용하여 표시되는 수치 범위는, 「내지」의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.

[0036] 본 명세서 중에서, 「공정」이라는 용어는, 독립된 공정뿐만 아니라, 다른 공정과 명확하게 구별할 수 없는 경우라도 그 공정의 소기의 목적이 달성되면, 본 용어에 포함된다.

[0037] <방향성 전자 강판용 절연 피막을 형성하기 위한 도포액>

[0038] 본 실시 형태에 따른 방향성 전자 강판용 절연 피막을 형성하기 위한 도포액(절연 피막 형성용 도포액)은, 평균 입경  $2\mu\text{m}$  이하의 함수규산염 분말의 1종 또는 2종 이상과,  $\sum n_i M_i / \sum P_i \leq 0.5$ 의 관계를 만족하는 인산 및 인산염의 1종 또는 2종 이상을 함유한다.

[0039] 그리고, P를 인의 몰수, M을 인산염에서 유래하는 금속 이온의 몰수, n을 인산염에서 유래하는 금속 이온의 가수, i를 인산염의 종류수, M'를 함수규산염 중의 금속 원소의 몰수, n'를 함수규산염 중의 금속 원소의 가수, j를 함수규산염의 종류수로 하였을 때, 도포액은 하기 (식 1)을 만족한다.

[0040] 
$$1. \quad 5 \leq (\sum n_i M_i + \sum n'_j M'_j) / \sum P_i \leq 15 \quad (\text{식 } 1)$$

- [0041] 또한, 인산만이 선택된 경우,  $\sum n_i M_i$ 는 0을 나타낸다.
- [0042] 종래, 예를 들어 함수규산염 분말을 주체로 하고, 제1 인산염(예를 들어, 제1 인산알루미늄( $Al_2O_3 \cdot 3P_2O_5 \cdot 6H_2O$ ))을 가하여, 600℃ 이상으로 가열하여 얻은 절연 피막은, 콜로이달 실리카, 제1 인산염 및 크롬산을 포함하는 도포액을 베이킹하여 얻어지는 절연 피막과, 동등 이상의 피막 장력을 얻을 수 있다. 그러나, 본 발명자들에 의하면, 이와 같이 하여 제조한 방향성 전자 강판은, 점적률이 열위가 되고, 내식성 및 내수성도 열위가 되는 경우가 있음이 판명되었다.
- [0043] 그래서, 본 발명자들은, 상기 방향성 전자 강판의 절연 피막이, 점적률, 내식성 및 내수성에 끼치는 영향에 대해, 다음과 같은 방향성 전자 강판을 제작하여 검토하였다.
- [0044] 마무리 어닐링을 완료한 판 두께 0.23mm의 방향성 전자 강판에 대해, 인산알루미늄의 제1 인산염 수용액과 콜로이달 실리카를 포함하는 조성의 도포액을, 베이킹 후의 피막량이  $5g/m^2$ 가 되도록 도포 건조하고, 850℃, 30초간의 베이킹 처리를 행하였다.
- [0045] 도 1은, 이와 같이 하여 얻어진 방향성 전자 강판의 피막 구조의 단면 SEM(주사형 전자 현미경) 사진이다. 도 1에 있어서, 부호 11은 절연 피막, 부호 13은 마무리 어닐링 피막을 나타낸다(이하, 부호는 생략하여 설명한다). 이 SEM 사진으로부터, 절연 피막 내에 다수의 공극이 존재하는 것을 알 수 있다. 이 공극의 존재는, 절연 피막의 밀도를 저하시키고, 동일한 피막량( $g/m^2$ )에 대해 피막 두께가 증대된다. 그 결과로서 점적률이 열위가 된다고 생각된다. 또한, 다수의 공극이 존재하면, 공극이 연결되어 절연 피막의 관통 구멍이 되는 경우가 있다. 관통 구멍은, 수분 및 습기를 투과하고, 전자 강판의 내식성을 열화시켜, 내수성도 열화시킨다고 생각된다.
- [0046] 도 1의 단면 SEM 사진의 관찰로부터, 이하와 같은 것을 추정할 수 있다. 함수규산염과 제1 인산염의 혼합물을 600℃ 이상으로 가열하면, 각각 탈수하여 무수규산염과 무수인산염이 된다. 무수규산염은, 원래의 형상을 대략 유지한 채이며, 무수규산염의 입자 사이를 무수인산염이 불완전하게 결합된 상태로 된다. 즉, 규산염과 인산염의 불완전한 용합이 공극 형성의 원인이 되어, 이것이 점적률, 내식성 및 내수성의 열화를 초래하고 있다.
- [0047] 도 1에 관찰되는 절연 피막에 있어서의 공극을 소실시키기 위해서는, 함수규산염에 대해 과잉량의 제1 인산염을 첨가하는 것을 생각할 수 있다. 그러나, 과잉량의 제1 인산염의 첨가는, 피막 장력에 공헌하지 않는  $P_2O_5$  성분을 증대시키기 위해, 얻어지는 피막 장력을 저하시킨다. 따라서, 피막 장력을 저하시키지 않고, 공극을 소실 또는 저감시키기 위해서는, 인산염 성분의 첨가량을 억제하면서 공극을 저감시키는 방법이 바람직하다.
- [0048] 그래서, 본 발명자들은, 규산염과 인산염의 반응을 촉진해 양자의 용합을 보다 증대시키는 것을 검토하였다.
- [0049] 인산염은, 금속 산화물, 금속 수산화물 등을 인산과 반응시킴으로써 제조된다. 인산염은 인산과 금속 산화물 등의 혼합 비율에 의해 분류된다. 인산 또는 인산염 중의 인의 몰수를 P, 인산염 중의 금속 이온의 몰수를 M, 인산염 중의 금속 이온의 가수를 n으로 하였을 때, 인산 및 인산염은,  $nM/P=0, 1, 2, 3$  등으로 표시된다. 또한,  $nM/P$ 의 값은 정수값에 한정되지 않고, 0 내지 3의 사이에서 연속적으로 취할 수 있다. 인산은 n 및 M의 값이 0이 된다. 따라서,  $nM/P=0$ 은, 인산( $H_3PO_4$ )이다. 또한,  $nM/P=1$ ,  $nM/P=2$ , 및  $nM/P=3$ 의 각각은, 제1 인산염, 제2 인산염 및 제3 인산염이라고 불린다.
- [0050] 여기서, 인산의 알루미늄염을 예로 들어, 구체적인 화학 조성식을 설명한다. 제1 인산염, 제2 인산염 및 제3 인산염의 각각은,  $Al(H_2PO_4)_3$ ,  $Al_2(HPO_4)_3$  및  $AlPO_4$ 가 된다.  $nM/P>1$ 이 되면, 인산염은 물에 용해되기 어려워지고, 수용성의 절연 피막 도포액으로 하는 것이 곤란해진다.  $nM/P<1$ 의 인산염을 전자 강판의 절연 피막에 사용하면, 베이킹 후의 절연 피막에 수용성의 P(인)가 잔존하는 것으로 된다. 따라서, 일반적으로 전자 강판의 절연 피막에 사용되는 인산염은 제1 인산염으로 대표되는  $nM/P=1$ 의 조성이다.
- [0051] 본 발명자들은, 전자 강판의 절연 피막에 통상 사용되는 경우가 없는,  $nM/P<1$ 을 만족하는 인산염 및 인산이라면, 함수규산염과의 반응성이 향상될 가능성이 있다고 생각하였다. 또한, 본 발명자들은,  $nM/P<1$ 을 만족하는 인산염 및 인산과, 함수규산염을 적절한 비율로 혼합하면, 피막 특성이 향상된다고 생각하였다.
- [0052] 그리고,  $nM/P=0$ 의 인산, 및  $0<nM/P\leq 0.5$ 의 인산염을 채용하고, 인산염 및 인산과, 함수규산염의 혼합비를 검토한 바, 절연 피막은, 공극이 매우 적은 치밀한 피막이 되는 것이 판명되었다. 그 결과, 피막 강도, 점적률, 내식성 및 내수성 모두 우수한 절연 피막이 얻어지는 것을 알아내었다. 또한, 우수한 피막 강도가 얻어지기 때문

에, 철손이 저감되는 것을 알아내었다.

- [0053] 이하, 본 실시 형태에 관한 도포액을 구성하는 각 재료에 대해 설명한다.
- [0054] (합수규산염 분말)
- [0055] 본 실시 형태에 관한 절연 피막 형성용 도포액에는, 합수규산염 분말의 1종 또는 2종 이상이 배합되어 있다.
- [0056] 합수규산염은, 점토 광물이라고도 칭해지고, 대부분의 경우, 층상 구조를 갖고 있다. 층상 구조는 조성식  $X_2-3Si_2O_5(OH)_4$ 로 표현되는 1:1 규산염층과, 조성식  $X_{2-3}(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$ 로 표현되는 2:1 규산염층이, 단독 또는 혼합하여 적층 구조로 되어 있다. X는 Al, Mg, Fe 등이다. 층상 구조의 층 사이에는, 물 분자 및 이온 중 적어도 한쪽을 포함하는 경우도 있다.
- [0057] 합수규산염은, 대표적인 것으로서, 카올린(혹은 카올리나이트)( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ), 탈크( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ), 파이로필라이트( $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ )를 들 수 있다. 이들 합수규산염을 주로 포함하는 합수규산염 분말의 대부분은, 천연으로 생산되는 합수규산염을 정제 및 미분화한 것이다. 합수규산염 분말은, 공업적으로 입수하기 쉽다는 점에서, 카올린의 분말, 탈크의 분말 및 파이로필라이트의 분말의 1종 또는 2종 이상을 사용하는 것이 좋다. 합수규산염은 복합하여 사용해도 된다. 합수규산염 분말의 주된 용도는 도료의 필러 및 광택지의 코팅이다. 전자의 경우, 평균 입경  $2\mu m$  이상의 거친 것이 사용되고, 후자의 경우는 평균 입경  $2\mu m$  이하의 미세한 것이 사용된다.
- [0058] 합수규산염 분말의 평균 입경은, 인산 및 인산염과, 합수규산염의 반응에 의한 상호의 용합이 생기기 쉬워지는 점에서, 평균 입경이 작은 것을 선택하는 것이 좋다. 구체적으로는, 합수규산염 분말의 평균 입경은  $2\mu m$  이하이다. 즉, 필러 용도의 합수규산염 분말은 적합하지 않다. 평균 입경이  $2\mu m$  이하이면, 인산 및 인산염과, 합수규산염의 반응성이 향상되고, 베이킹 후의 절연 피막 중의 공극이 저감되기 쉬워진다. 그 결과, 점적률, 내식성 및 내수성이 우수한 것이 된다.
- [0059] 또한, 평균 입경이 너무 클 경우( $2\mu m$  초과)는, 절연 피막 표면의 요철이 커지고, 점적률, 내식성 및 내수성이 열위가 되는 경향이 있다. 합수규산염 분말의 평균 입경은  $2.0\mu m$  미만이어도 되고,  $1.5\mu m$  이하여도 되고,  $1.0\mu m$  이하여도 되고,  $0.5\mu m$  이하여도 된다. 한편, 합수규산염 분말의 평균 입경의 하한값은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어  $0.05\mu m$  이상이어도 된다. 또한, 합수규산염의 입자경이 현저하게 작아진 경우의 영향은 분명치 않지만, 적어도 공업적으로 입수 가능한  $0.1\mu m$ 까지에 있어서, 예를 들어 후술하는 실시예 3 및 실시예 9에 나타내는 바와 같이, 특단의 악영향은 확인되어 있지 않다.
- [0060] 합수규산염 분말의 평균 입경은, ISO13320 및 JIS Z 8825(2013)에 준거한 레이저 회절·산란법에 의해 얻어지는 구상당 직경의 분포 곡선에 있어서, 체적 기준으로, 누적 빈도 50%에 상당하는 입경으로 정의한 수치이다.
- [0061] 본 실시 형태에서의 합수규산염의 평균 입경은, ISO13320 및 JIS Z 8825(2013)로 정해진 레이저 회절·산란법에 의해 입자경 분포를 측정하고, 또한 JIS Z 8819-2(2001)에 기재된 평균 입자경의 산출 방법에 의해 얻을 수 있다.
- [0062] (인산 및 인산염)
- [0063] 본 실시 형태에 관한 절연 피막 형성용 도포액에는, 인산 및 인산염의 1종 또는 2종 이상이 배합되어 있다. 즉, 절연 피막 형성용 도포액에는, 인산 및 인산염을 포함하는 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상이 배합되어 있다.
- [0064] 본 실시 형태에 관한 절연 피막 형성용 도포액 중에 있어서, 인산 및 인산염은,  $\sum n_i M_i / \sum P_i \leq 0.5$ 의 조건을 만족한다. 인산 및 인산염이  $\sum n_i M_i / \sum P_i \leq 0.5$ 의 조건을 만족함으로써, 도포액의 도막에 대해 베이킹 처리를 행하는 동안에, 인산 및 인산염과, 합수규산염 분말의 반응성이 우수한 것이 된다. 또한, 인산의 경우에는, 상술한 바와 같이,  $nM=0$ 이 되고,  $nM/P=0$ 이 된다. 또한, 예를 들어 인산과 혼합된 인산염은,  $0 < \sum n_i M_i / \sum P_i \leq 0.5$ 의 조건을 만족하게 된다.  $\sum n_i M_i / \sum P_i$ 의 값이 0.5를 초과하는 인산염을 사용하여 절연 피막 형성용 도포액을 조제하면, 절연 피막 중의 공극률이 증대해 점적률, 내식성이 열위가 되기 때문에,  $\sum n_i M_i / \sum P_i \leq 0.5$ 의 조건을 만족하는 것이 바람직하다.
- [0065] 또한, 인산 및 인산염의 1종 또는 2종 이상이란, 이하 (1) 내지 (3)에 나타내는 어느 양태를 나타낸다. (1) 인산 또는 1종의 인산염의 어느 것, (2) 2종 이상의 인산염, (3) 인산 및 인산염의 합계가 2종 이상.

- [0066] 또한, 인산 및 인산염의 2종 이상을 사용하는 경우,  $\sum n_i M_i / \sum P_i$ 는, 인산 및 인산염의 nM의 합계값( $\sum n_i M_i = n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots + n_i M_i$ )을 P의 합계값( $\sum P_i = P_1 + P_2 + \dots + P_i$ )으로 나눈 값으로서 표시된다.
- [0067]  $0 < \sum n_i M_i / \sum P_i \leq 0.5$ 의 조건을 만족하는 인산염은, 금속 산화물, 금속 수산화물 등과, 인산을 반응시킴으로써 얻어진다.
- [0068] 예를 들어, 인산염이 마그네슘(Mg)의 인산염인 경우, 마그네슘의 가수가 2이기 때문에, 1몰의 산화마그네슘(MgO) 혹은 수산화마그네슘(Mg(OH)<sub>2</sub>)과, 5몰의 인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)을 혼합함으로써,  $\sum n_i M_i / \sum P_i = 0.4$ 의 인산마그네슘을 얻을 수 있다.
- [0069] 또한, 인산(nM/P=0)과 제1 인산염(nM/P=1)을 적절하게 혼합하여 제작해도 된다. 예를 들어, 인산염이 알루미늄(Al)의 인산염인 경우, 인산 1몰과 제1 인산알루미늄 1몰을 혼합함으로써,  $\sum n_i M_i / \sum P_i = 0.5$ 의 인산알루미늄으로 할 수 있다.
- [0070] 인산은, 인산 수용액으로서 입수하기 쉽다. 또한, 인산염은, Al의 인산염, Mg의 인산염, Ca의 인산염, Zn의 인산염, 및 Ni의 인산염 중 어느 1종인 것이 좋다. 혹은, 인산염은, Al의 인산염, Mg의 인산염, Ca의 인산염, Zn의 인산염 및 Ni의 인산염의 임의의 2종 이상이어도 된다. 이들 인산염은, 공업적으로는, 이들 인산염 수용액으로서 입수하기 쉽다.
- [0071] (함수규산염 분말과 인산 및 인산염의 1종 또는 2종 이상의 배합)
- [0072] 본 실시 형태에 관한 절연 피막 형성용 도포액은, 평균 입경 2 $\mu$ m 이하의 함수규산염 분말의 1종 또는 2종 이상과, 상기 인산 및 인산염의 1종 또는 2종 이상과의 배합이,
- [0073] 
$$1.5 \leq (\sum n_i M_i + \sum n'_j M'_j) / \sum P_i \leq 15$$
 (식 1)
- [0074] 을 만족한다. 인산 및 인산염이  $\sum n_i M_i / \sum P_i \leq 0.5$ 의 조건을 만족하고 있어도, 함수규산염에 대한 인산 및 인산염의 배합량이 적고,  $15 < (\sum n_i M_i + \sum n'_j M'_j) / \sum P_i$ 가 되는 경우에는, 절연 피막 중의 공극률이 증대하고, 점적률과 내식성이 열화된다. 또한, 한편, 함수규산염에 대한 인산 및 인산염의 배합량이 과잉이 되고,  $(\sum n_i M_i + \sum n'_j M'_j) / \sum P_i < 1.5$ 가 되는 경우에는, 베이킹 후의 절연 피막 중의 수용성 P(수용성의 인)의 양이 증대하여, 내수성을 만족하지 않게 된다. 또한, 피막 장력도 열위가 되는 경향이 있다.
- [0075] 여기서, i는 인산염의 종류수를, j는 함수규산염의 종류수를 나타낸다. 예를 들어, 인산염을 1종류 사용한 경우,  $\sum n_i M_i$ 는, 단독으로 사용한 인산염의 nM의 값이 된다. 마찬가지로, 인산염을 2종류 사용한 경우,  $\sum n_i M_i$ 는, 제1 인산염의 n<sub>1</sub>M<sub>1</sub>과 제2 인산염의 n<sub>2</sub>M<sub>2</sub>의 합계(n<sub>1</sub>M<sub>1</sub>+n<sub>2</sub>M<sub>2</sub>)가 된다. 한편, 예를 들어 함수규산염 분말을 1종류 사용한 경우,  $\sum n'_j M'_j$ 는, 단독으로 사용한 함수규산염의 n' M'의 값이 된다. 마찬가지로, 함수규산염 분말을 2종류 사용한 경우,  $\sum n'_j M'_j$ 는, 제1 함수규산염의 n'<sub>1</sub>M'<sub>1</sub>과 제2 함수규산염 n'<sub>2</sub>M'<sub>2</sub>의 합계(n'<sub>1</sub>M'<sub>1</sub>+n'<sub>2</sub>M'<sub>2</sub>)가 된다.
- [0076] 함수규산염과, 인산 및 인산염과의 배합의 비율은,  $2.0 \leq (\sum n_i M_i + \sum n'_j M'_j) / \sum P_i \leq 15$ 의 범위여도 되고,  $5.0 \leq (\sum n_i M_i + \sum n'_j M'_j) / \sum P_i \leq 15$ 의 범위여도 된다.
- [0077] 절연 피막 형성용 도포액의 고형분 농도로서는, 방향성 전자 강관에 도포 가능한 범위이면, 특별히 한정되는 것은 아니다. 절연 피막 형성용 도포액의 고형분 농도는, 예를 들어 5질량% 내지 50질량%, 보다 바람직하게는 10질량% 내지 30질량%의 범위를 들 수 있다.
- [0078] 또한, 절연 피막 형성용 도포액의 점도는, 1mPa·s 내지 100mPa·s인 것이 좋다. 점도의 측정은 B형 점도계(브룩필드형 점도계)에 의해 행한다. 또한, 측정 온도는 25℃이다.
- [0079] 점도의 측정은 JIS Z 8803(2011)에 기재된 단일 원통형 회전 점도계에 의해 행한다.
- [0080] 또한, 본 실시 형태에 관한 절연 피막 형성용 도포액은, 치밀한 피막을 형성하고, 피막 강도, 점적률, 내식성 및 내수성의 어느 특성도 우수한 절연 피막을 얻는 점에서, 예를 들어 다음의 조성인 것이 좋다. 절연 피막 형성용 도포액은, 주성분으로서, 평균 입경 2 $\mu$ m 이하의 함수규산염 분말의 1종 또는 2종 이상과,  $\sum n_i M_i / \sum P_i \leq 0.5$ 의 조건을 만족하는 인산 및 인산염의 1종 또는 2종 이상을 포함한다. 구체적으로는, 평균 입경 2 $\mu$ m 이하의 함

수규산염 분말과,  $\sum n_i M_i / \sum P_i \leq 0.5$ 의 조건을 만족하는 인산 및 인산염을 혼합한 후, 이들 성분의 합계 고휘분 함유량은, 도포액을 구성하는 전체 고휘분 중, 97질량% 이상인 것이 좋다. 또한, 이들 성분의 합계 고휘분 함유량은 99질량% 이상이어도 되고, 100질량%여도 된다. 또한, 절연 피막이 상기 각 특성을 손상시키지 않는 범위에서, 필요에 따라, 기타의 첨가제를 소량 포함하고 있어도 되지만, 포함하고 있지 않아도 된다(0질량%). 또한, 작업 환경의 관점에서, 절연 피막 형성용 도포액에는, 6가 크롬은 포함하지 않는 것이 좋다. 또한, 본 실시 형태에 관한 절연 피막 형성용 도포액에 의해 얻어지는 절연 피막은, 높은 장력으로 하기 위해, 고온(예를 들어, 600℃ 이상)으로 베이킹한다. 그 때문에, 절연 피막 형성용 도포액에 수지를 함유시키면, 베이킹에 의해 수지가 분해 침탄한다. 그 결과로서, 방향성 전자 강판의 자기 특성을 열화시켜 버린다. 이 점에서, 절연 피막 형성용 도포액에, 수지 등의 유기 성분은 포함하지 않는 것이 좋다.

[0081] 기타의 첨가제를 소량 포함하는 경우, 예를 들어 본 실시 형태에 관한 절연 피막 형성용 도포액의 전체 고휘분에 대해, 3질량% 이하로 하는 것이 좋고, 1질량% 이하로 하는 것이 좋다. 또한, 기타의 첨가제의 예로서는, 예를 들어 강판 상에서의 도포액의 크레이터링을 방지하는 계면 활성제를 들 수 있다. 또한, 본 실시 형태에 관한 절연 피막 형성용 도포액에 있어서, 절연 피막으로 하였을 때에 보다 높은 장력을 얻기 위해, 콜로이드 실리카를 포함하지 않는 것이 보다 바람직하다. 본 실시 형태에 관한 절연 피막 형성용 도포액에 있어서, 콜로이드 실리카를 포함하는 경우에는, 45질량% 이하인 것이 바람직하고, 20질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0082] 여기서, 본 실시 형태에 관한 절연 피막 형성용 도포액은, 베이킹에 의해 강판에 장력을 부여할 수 있고, 방향성 전자 강판의 절연 피막을 형성하기 위한 도포액으로서 적합하다. 또한, 본 실시 형태에 관한 절연 피막 형성용 도포액은, 무방향성 전자 강판에 대해 적용하는 것도 가능하기는 하다. 그러나, 본 실시 형태에 관한 절연 피막 형성용 도포액을 무방향성 전자 강판에 적용해도, 절연 피막 중에 유기 성분을 함유하지 않고, 강판의 편칭성 개선 효과가 없다. 그 때문에, 무방향성 전자 강판에 대한 적용의 편의는 적다.

[0083] (도포액의 조제 방법)

[0084] 본 실시 형태에 관한 절연 피막 형성용 도포액의 조제는, 예를 들어 평균 입경  $2\mu\text{m}$  이하의 함수규산염 분말의 1종 또는 2종 이상과,  $0 < \sum n_i M_i / \sum P_i \leq 0.5$ 의 조건을 만족하는 인산의 수용액 및 인산염의 수용액 1종 또는 2종 이상을 혼합 교반하면 된다. 또한, 필요에 따라, 기타의 첨가제를 첨가하여 혼합 교반하면 된다. 그리고, 절연 피막 형성용 도포액을 목적으로 하는 고휘분 농도로 조정하면 된다.

[0085] (도포액 성분의 분석)

[0086] 본 실시 형태에 관한 절연 피막 형성용 도포액에 있어서, 도포액 중의 인산 및 인산염, 그리고, 함수규산염은 이하와 같이 하여 측정하는 것이 가능하다.

[0087] 함수규산염 분말과 인산염 수용액(또는 인산 수용액)을 혼합한 도포액은, 100℃ 이하이면 양자가 반응하는 일은 거의 없다. 그 때문에, 100℃ 이하의 도포액은, 인산염 수용액(또는 인산 수용액)에 함수규산염 분말이 분산된 슬러리 상태에 있다.

[0088] 구체적으로는, 먼저, 혼합 후의 도포액을 여과한다. 여과함으로써, 도포액은, 혼합 전의 인산염 수용액(또는 인산 수용액)에서 유래하는 인산염 수용액(또는 인산 수용액)을 포함하는 여액과, 함수규산염 분말에서 유래하는 함수규산염을 포함하는 잔사로 분리된다. 다음에, 여액을 ICP-AES 분석(고주파 유도 결합 플라즈마-원자 발광 분광 분석)함으로써,  $\sum n_i M_i$  및  $\sum P_i$ 의 값이 명확해진다. 또한, 여액이 인산 수용액에서만 유래하는 경우에는,  $\sum n_i M_i$ 는 0이 된다. 또한, 잔사를 형광 X선 분석함으로써,  $\sum n'_i M'_i$ 의 값이 명확해진다. ICP-AES 분석은 JIS K 0116(2014)에 기재된 방법에 의해 행하고, 형광 X선 분석은 JIS K 0119(2008)에 기재된 방법에 의해 행한다.

[0089] 또한, 함수규산염 분말의 평균 입경은, 다음과 같이 하여 구해진다. 상기에서 분리한 함수규산염 분말을, 함수규산염 분말이 용해되지 않는 용매에 분산한다. 그 후, 상술한 레이저 회절·산란법을 적용함으로써 평균 입경이 구해진다.

[0090] <방향성 전자 강판의 제조 방법>

[0091] 다음에, 본 실시 형태에 따른 방향성 전자 강판의 제조 방법에 대해 설명한다.

[0092] 본 실시 형태에 따른 방향성 전자 강판의 제조 방법은, 최종 마무리 어닐링 후의 방향성 전자 강판에 대해, 방향성 전자 강판용 절연 피막을 형성하기 위한 도포액을 도포하고, 베이킹 처리를 실시하는 공정을 갖는다. 그

리고, 도포액이, 평균 입경  $2\mu\text{m}$  이하의 함수규산염 분말의 1종 또는 2종 이상과,  $\sum n_i M_i / \sum P_i \leq 0.5$ 의 관계를 만족하는 인산 및 인산염의 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 하기 (식 1)을 만족하는 도포액이다. 또한, 베이킹 처리의 온도가  $600^\circ\text{C}$  내지  $1000^\circ\text{C}$ 이다.

$$1. \quad 5 \leq (\sum n_i M_i + \sum n'_j M'_j) / \sum P_i \leq 15 \quad (\text{식 } 1)$$

단, P는 인의 몰수를 나타낸다. M은 인산염에서 유래하는 금속 이온의 몰수를 나타낸다. n은 인산염에서 유래하는 금속 이온의 가수를 나타낸다. i는 인산염의 종류수를 나타낸다. M'는 함수규산염 중의 금속 원소의 몰수를 나타낸다. n'는 함수규산염 중의 금속 원소의 가수를 나타낸다. j는 함수규산염의 종류수를 나타낸다.

또한, 인산만이 선택된 경우,  $\sum n_i M_i$ 는 0을 나타낸다.

(최종 마무리 어닐링 후의 방향성 전자 강판)

최종 마무리 어닐링 후의 방향성 전자 강판은, 상기 도포액(즉, 본 실시 형태에 관한 절연 피막 형성용 도포액)을 도포하기 전의 모재가 되는 방향성 전자 강판이다. 최종 마무리 어닐링 후의 방향성 전자 강판은 특별히 한정되는 것은 아니다. 모재가 되는 방향성 전자 강판은, 적합한 일례로서, 다음과 같이 하여 얻어진다. 구체적으로는, 예를 들어 Si를 2질량% 내지 4질량% 함유하는 강판을 열간 압연, 열연판 어닐링 및 냉간 압연을 실시한 후, 탈탄 어닐링을 행한다. 이후, MgO의 함유량이 50질량% 이상인 어닐링 분리체를 도포하고, 최종 마무리 어닐링을 행하는 것에 의해 얻어진다. 최종 마무리 어닐링 후의 방향성 전자 강판은, 마무리 어닐링 피막을 갖고 있지 않아도 된다.

(절연 피막 형성용 도포액의 도포 및 베이킹 처리)

최종 마무리 어닐링 후의 방향성 전자 강판에, 본 실시 형태에 관한 절연 피막 형성용 도포액을 도포한 후, 베이킹 처리를 행한다. 도포량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 피막 강도, 점적률, 내식성 및 내수성이 우수하고, 또한, 철손 저감 효과를 얻는 점에서, 절연 피막 형성 후의 피막의 양으로서,  $1\text{g}/\text{m}^2$  내지  $10\text{g}/\text{m}^2$ 의 범위가 되도록 도포하는 것이 적합하다. 보다 적합하게는, 절연 피막 형성 후의 피막의 양은,  $2\text{g}/\text{m}^2$  내지  $8\text{g}/\text{m}^2$ 이다. 또한, 베이킹 처리 후의 도포량은,  $80^\circ\text{C}$ 의 20% 수산화나트륨 수용액 중 침지에 의한 절연 피막 박리 전후의 강판의 중량 차로부터 구할 수 있다.

최종 마무리 어닐링 후의 방향성 전자 강판에 절연 피막 형성용 도포액을 도포하는 방법은, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 롤 방식, 스프레이 방식, 딥 방식 등의 도포 방식에 의한 도포 방법을 들 수 있다.

절연 피막 형성용 도포액을 도포한 후, 베이킹을 행한다. 치밀한 피막을 형성하고, 양호한 피막 장력을 얻기 위해, 함수규산염 분말과 인산염(또는 함수규산염 분말과 인산)과의 반응을 촉진시킨다. 많은 함수규산염은 가열 온도  $550^\circ\text{C}$  근방에서 구조수를 방출하고, 그 과정에서 인산염과 반응한다. 따라서, 베이킹 온도는  $600^\circ\text{C}$  이상으로 한다. 한편,  $1000^\circ\text{C}$  초과인 베이킹 온도를 채용한 경우, 방향성 전자 강판이 연화되어 변형이 들어가기 쉬워지므로, 베이킹 온도는  $1000^\circ\text{C}$  이하로 한다. 또한,  $600^\circ\text{C}$  미만이면, 함수규산염 분말과 인산염의 반응이 충분하지 않다. 그 때문에, 함수규산염 분말과 인산염의 각각이, 혼재된 절연 피막으로 된다. 베이킹 온도의 바람직한 하한은  $700^\circ\text{C}$  이상, 바람직한 상한은  $950^\circ\text{C}$  이하이다. 또한, 베이킹 시간은, 5초 내지 300초, 보다 바람직하게는 10초 내지 120초인 것이 좋다.

또한, 베이킹 처리를 행하는 가열 방법은, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 복사로, 열풍로, 유도 가열 등을 들 수 있다.

베이킹 처리 후의 절연 피막은, 치밀한 피막이 된다. 절연 피막의 두께로서는,  $0.5\mu\text{m}$  내지  $5\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는  $1\mu\text{m}$  내지  $4\mu\text{m}$ 인 것이 좋다.

또한, 베이킹 처리 후의 절연 피막의 두께는, 단면 SEM 관찰에 의해 구할 수 있다.

이상의 공정에 의해, 본 실시 형태에 관한 절연 피막 형성용 도포액에 의해, 피막 장력이 크고, 점적률, 내식성 및 내수성이 우수한 피막 특성이 얻어지고, 우수한 철손을 갖는 방향성 전자 강판이 얻어진다.

이상, 본 발명의 바람직한 실시 형태의 일례에 대해 설명하였지만, 본 발명은 상기에 한정되지 않는 것은 자명하다. 상기 실시 형태의 각 구성은, 서로 조합 가능하고, 각 구성을 조합한 것도 본 발명의 기술 범위에 포함되는 것은 자명하다. 상기는 예시이며, 본 발명의 특허청구의 범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한

구성을 갖고, 마찬가지로 작용 효과를 발휘하는 것은, 어떠한 것이어도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

[0107] **실시예**

[0108] 이하, 실시예를 예시하여, 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다.

[0109] (실시예 A)

[0110] 먼저, 표 1에 나타내는 조성의 도포액을 조정한다. 다음에, 최종 마무리 어닐링을 완료한 마무리 어닐링 피막을 갖는 판 두께 0.23mm의 방향성 전자 강판( $B_8=1.93T$ )을 준비한다. 다음에, 준비된 방향성 전자 강판에 대해, 표 1에 나타내는 조성의 도포액을, 베이킹 처리 후의 절연 피막량이  $5g/m^2$ 가 되도록 도포 건조하고,  $850^\circ C$ , 30초간의 조건에서 베이킹 처리를 행한다.

[0111] 얻어진 절연 피막을 구비한 방향성 전자 강판에 대해, 피막 특성 및 자기 특성을 평가한다. 표 2에 결과를 나타낸다.

[0112] 또한, 표 1에 나타내는 함수규산염의 평균 입경은, 이미 설명한 방법으로 계산한 수치이다. 또한, 표 1에 나타내는  $\sum n_i M_i / \sum P_i$ 의 값이 되도록, 인산 및 인산염의 배합량을 조정하였다. 예를 들어, 실시예 1에서는, 인산 수용액과 인산알루미늄 수용액을 혼합하여,  $\sum n_i M_i / \sum P_i$ 가 0.5가 되도록 조정하였다. 실시예 1에서의 배합량은, 고체의 무수물 환산의 인산과 인산알루미늄의 배합량의 합계값이다.

[0113] 표 1에 나타내는  $(\sum n_i M_i + \sum n'_j M'_j) / \sum P_i$ 는, 표 1에 나타내는 값이 되도록, 함수규산염 분말과, 인산 또는 인산염을 혼합 조정한 계산값이다.

[0114] 또한, 표 2에 나타내는 각 평가의 평가 방법은, 이하와 같다.

[0115] (점적률)

[0116] JIS C 2550-5(2011)(대응: IEC 60404-13)에 기재된 방법에 준하여 측정한다.

[0117] (내식성)

[0118]  $35^\circ C$ 로 유지한 상태의 시험편에 대해, 5질량% NaCl 수용액을 연속적으로 분무하고, 48시간 경과 후의 녹의 발생 상황을 관찰하고, 면적률을 산출한다.

[0119] (내수성)

[0120] 비등수 중에 시험편(50mm×50mm)을 1시간 침지시켜, 용출된 단위 면적당 P(인)양이다. 이 P양은, ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy: 고주파 유도 결합 플라즈마-원자 발광 분광법)에 의해 분석한 정량값이다.

[0121] (피막 장력)

[0122] 피막 장력은, 절연 피막의 편면을 박리하였을 때 생기는 강판의 휨으로부터 계산한다. 구체적인 조건은, 이하와 같다.

[0123] 전자 강판의 편면만의 절연 피막을 알칼리 수용액에 의해 제거한다. 그 후, 전자 강판의 휨으로부터, 하기 (식 2)에 의해, 피막 장력을 구한다.

[0124] 
$$\text{피막 장력} = 190 \times \text{판 두께}(\text{mm}) \times \text{판의 휨}(\text{mm}) / \{\text{판 길이}(\text{mm})\}^2 [\text{MPa}] \dots (\text{식 } 2)$$

[0125] (철손)

[0126] JIS C 2550-1(2011)(대응: IEC 60404-2)에 기재된 방법에 준하여 측정한다. 구체적으로는, 측정 자속 밀도의 진폭 1.7T, 주파수 50Hz에 있어서의 조건 하에서 단위 질량당 철손( $W_{17/50}$ )으로서 측정한다.

표 1

	도포액 조성						
	합수규산염			인산 또는 인산염			$(\sum n_i M_i + \sum n'_j M'_j) / \sum P_i$
	명칭	평균 입경 ( $\mu\text{m}$ )	배합량 (g)	명칭	$\sum n_i M_i / \sum P_i$	배합량 (g)	
참고예	참고 도포액						
비교예 1	카울린	0.5	100.0	인산알루미늄	1.0	26.4	10.0
비교예 2	카울린	0.5	100.0	인산알루미늄	0.6	156.7	2.0
비교예 3	카울린	0.5	100.0	인산알루미늄	0.4	11.9	18.0
비교예 4	카울린	0.5	100.0	인산알루미늄	0.5	13.9	16.0
실시예 1	카울린	0.5	100.0	인산알루미늄	0.5	14.8	15.0
실시예 2	카울린	0.5	100.0	인산알루미늄	0.5	28.6	8.0
실시예 3	카울린	0.1	100.0	인산알루미늄	0.5	85.8	3.0
실시예 4	카울린	0.3	100.0	인산알루미늄	0.3	171.2	1.5
실시예 5	카울린	2.0	100.0	인산	0.0	13.8	13.9
실시예 6	카울린	1.5	100.0	인산	0.0	38.3	5.0
비교예 5	카울린	0.5	100.0	인산알루미늄	0.5	238.4	1.4
비교예 6	카울린	0.5	100.0	인산알루미늄	0.5	306.1	1.2
비교예 7	카울린	2.5	100.0	인산	0.0	19.2	10.0
비교예 8	탈크	0.5	100.0	인산알루미늄	0.6	25.0	6.0
실시예 7	탈크	0.5	100.0	인산알루미늄	0.5	11.5	12.0
실시예 8	탈크	0.5	100.0	인산마그네슘	0.5	17.9	8.0
실시예 9	탈크	0.1	100.0	인산알루미늄	0.2	19.1	5.0
				인산마그네슘	0.2	17.9	
실시예 10	탈크	1.0	100.0	인산칼슘	0.4	52.5	3.0
실시예 11	탈크	2.0	100.0	인산아연	0.3	81.3	2.0
실시예 12	탈크	2.0	100.0	인산니켈	0.3	113.7	1.5
비교예 9	탈크	2.5	100.0	인산니켈	0.3	29.0	5.0
비교예 10	파이로필라이트	1.0	100.0	인산알루미늄	0.4	136.5	1.4
실시예 13	파이로필라이트	1.0	100.0	인산알루미늄	0.4	85.2	2.0
실시예 14	파이로필라이트	2.0	100.0	인산알루미늄	0.4	14.2	10.0
실시예 15	탈크	1.0	50.0	인산알루미늄	0.3	63.4	2.0
	파이로필라이트	1.0	50.0				
비교예 11	파이로필라이트	0.5	100.0	인산알루미늄	0.4	8.7	16.0
비교예 12	파이로필라이트	2.5	100.0	인산알루미늄	0.4	14.2	10.0
비교예 13	파이로필라이트	0.5	100.0	인산알루미늄	0.6	178.0	1.4
비교예 14	파이로필라이트	0.5	100.0	인산알루미늄	0.6	9.2	16.0

[0127]

표 2

	피막 특성				자기 특성
	점적률	내식성	내수성	피막 장력	철손 W <sub>17/50</sub>
	(%)	(%)	(mg/m <sup>2</sup> )	(MPa)	(W/kg)
참고예	98.0	0	2	8	0.85
비교예 1	95.0	15	2	11	0.83
비교예 2	95.5	14	2	10	0.83
비교예 3	95.0	15	2	11	0.83
비교예 4	95.0	16	2	11	0.83
실시예 1	97.9	0	2	12	0.82
실시예 2	98.0	0	2	11	0.83
실시예 3	98.0	0	1	11	0.83
실시예 4	98.0	0	2	10	0.83
실시예 5	97.9	0	1	12	0.82
실시예 6	98.0	0	2	11	0.83
비교예 5	98.0	0	15	5	0.89
비교예 6	98.0	0	15	4	0.90
비교예 7	95.5	17	2	11	0.83
비교예 8	95.5	14	2	11	0.83
실시예 7	97.9	0	1	12	0.82
실시예 8	98.0	0	2	11	0.83
실시예 9	98.0	0	1	11	0.83
실시예 1 0	98.0	0	2	11	0.83
실시예 1 1	98.0	0	2	11	0.83
실시예 1 2	98.0	0	2	10	0.83
비교예 9	95.6	18	2	11	0.83
비교예 1 0	98.0	0	15	5	0.89
실시예 1 3	98.0	0	2	10	0.83
실시예 1 4	98.0	0	1	11	0.83
실시예 1 5	98.0	0	2	11	0.83
비교예 1 1	95.0	16	2	11	0.83
비교예 1 2	95.0	20	2	11	0.83
비교예 1 3	95.0	18	15	5	0.89
비교예 1 4	94.5	20	2	11	0.83

[0128]

[0129] 또한, 표 1 중의 참고 도포액의 조성은 이하와 같다.

[0130] · 콜로이달 실리카 20질량% 수분산액: 100질량부

[0131] · 인산알루미늄 50질량% 수용액: 60질량부

[0132] · 무수크롬산: 6질량부

[0133] 또한, 표 1에 있어서의 점토 광물, 인산 및 인산염의 첨가량은 무수물 환산, 예를 들어 카올린은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>, 제1 인산알루미늄은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로서 계산한 것이다.

[0134] 표 1에 나타내는 바와 같이, 각 실시예의 절연 피막은,  $\sum n_i M_i / \sum P_i \leq 0.5$ 를 만족하는 인산 및 인산염을 사용하고, 또한,  $1.5 \leq (\sum n_i M_i + \sum n'_j M'_j) / \sum P_i \leq 15$ 를 만족하는 절연 피막 형성용 도포액을 사용하여 형성한 절연 피막이다. 그리고, 표 2에 나타내는 바와 같이, 각 실시예의 절연 피막은, 단지 피막 장력이 크고 철손 저감 효과가 클뿐만 아니라, 점적률, 내식성 및 내수성, 모두 우수한 것이다. 또한, 각 실시예의 절연 피막은, 참고예에 나타내는 크롬 화합물을 포함하는 도포액을 사용한 경우의 피막과, 동등 이상의 성능이 얻어지는 것을 알 수 있다.

- [0135] 한편,  $\Sigma n_i M_i / \Sigma P_i$ 가 0.5를 초과하고 있는 비교예 1, 2, 8, 13 및 14는, 피막 중의 공극률이 증대해 점적률과 내식성이 열위이다.
- [0136] 또한,  $(\Sigma n_i M_i + \Sigma n'_j M'_j) / \Sigma P_i$ 가 15를 초과하고 있는 비교예 3, 4, 11 및 14는, 피막 중의 공극률이 증대해 점적률과 내식성이 열위이다.
- [0137] 그리고,  $(\Sigma n_i M_i + \Sigma n'_j M'_j) / \Sigma P_i$ 가 1.5 미만인 비교예 5, 6, 10 및 13은, 베이킹 후의 피막 중의 수용성 P가 증대해 내수성을 만족하지 않게 됨과 함께, 피막 장력도 열위이다. 피막 장력도 열위인 것에 의해, 철손도 열위이다.
- [0138] 또한, 함수규산염 분말의 평균 입경이  $2\mu\text{m}$ 를 초과하고 있는 비교예 7, 9, 12는, 인산 또는 인산염과의 반응이 불완전하다고 생각된다. 그 때문에, 베이킹 후의 피막 중의 공극이 증가하고, 피막 표면의 요철이 커져, 점적률과 내식성이 열위가 되어 있다.
- [0139] 여기서, 도 2에, SEM에 의해, 실시예 1의 절연 피막이 마련된 방향성 전자 강관의 단면을 관찰한 결과를 나타낸다. 도 2에 있어서, 부호 21은 절연 피막, 부호 23은 마무리 어닐링 피막을 나타낸다(이하, 부호는 생략하여 설명함). 도 2에 도시하는 바와 같이, 실시예 1의 절연 피막은, 공극이 매우 적은 치밀한 피막이 되는 것이 분명해졌다. 도 2에 도시하는 바와 같이, 실시예 1의 절연 피막은, 치밀하기 때문에, 피막 장력, 점적률, 내식성 및 내수성이 우수함과 함께, 철손이 개선되어 있다고 생각된다.
- [0140] 따라서, 본 실시 형태의 절연 피막 형성용 도포액을 사용하여 얻어지는 방향성 전자 강관은, 치밀화된 절연 피막을 갖고, 크롬 화합물을 사용할 일이 없어도, 피막 장력, 점적률, 내식성 및 내수성의 각 피막 특성이 우수함과 함께, 철손이 개선되는 것을 알 수 있다.
- [0141] 또한, 상술한 바와 같이, 도 1에 도시하는 종래의 절연 피막에서는, 공극이 다량으로 존재하고 있다. 그 때문에, 피막 형성 후의 도포량이 같은  $5\text{g}/\text{m}^2$ 임에도 불구하고, 도 2에 도시하는 실시예 1의 절연 피막보다 두껍다. 도 2에 도시하는 실시예 1의 절연 피막의 두께는, 피막의 치밀화에 의해, 도 1에 도시하는 종래의 절연 피막 두께의 절반 정도로 되어 있음을 알 수 있다.
- [0142] (실시예 B)
- [0143] 다음에, 베이킹 온도를 변경하여, 피막 특성 및 자기 특성을 평가한다. 실시예 1과 마찬가지로 조성의 도포액을, 실시예 1과 마찬가지로의 수순으로, 베이킹 처리 후의 절연 피막량이  $5\text{g}/\text{m}^2$ 가 되도록 도포 건조시킨다. 그리고, 베이킹 온도를 표 3에 나타내는 조건으로 변경하여 베이킹 처리를 행한다(베이킹 시간은 30초간임). 표 3에 결과를 나타낸다.

표 3

	베이킹 온도	피막 특성				자기 특성
		점적률	내식성	내수성	피막 장력	철손 $W_{17/50}$
	( $^{\circ}\text{C}$ )	(%)	(%)	( $\text{mg}/\text{m}^2$ )	(MPa)	(W/kg)
비교예 1 5	500	95.0	20	15	5	0.89
실시예 1 6	600	97.9	0	2	10	0.83
실시예 1 7	700	97.9	0	2	11	0.83
실시예 1 8	950	98.0	0	1	13	0.82
실시예 1 9	1000	98.0	0	1	13	0.82

- [0144]
- [0145] 표 3에 나타내는 바와 같이, 베이킹 온도가  $600^{\circ}\text{C}$  미만인 비교예 15는 함수규산염 분말과 인산염의 반응이 충분하지 않기 때문에, 점적률, 내식성 및 피막 장력이 열위가 되어 있다.
- [0146] 한편, 베이킹 온도가  $600^{\circ}\text{C}$  이상인 각 실시예는, 피막 특성 및 자기 특성이 우수하다.
- [0147] 이상, 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 설명하였지만, 본 발명은 관련되는 예에 한정되지 않는다. 당업자라면 특허청구의 범위에 기재된 사상의 범주 내에서, 각종 변경에 또는 수정예에 상도할 수 있음은 분명하며, 그

들에 대해서도 당연히 본 발명의 기술적 범위에 속하는 것이라고 이해된다.

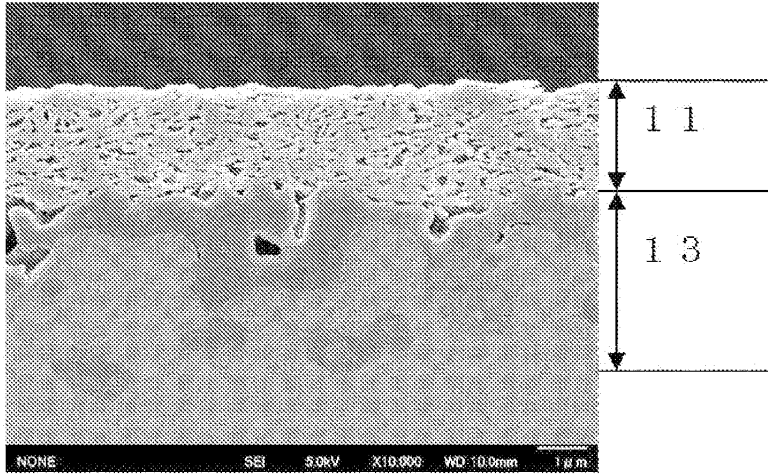
**산업상 이용가능성**

[0148]

본 발명에 관한, 방향성 전자 강판용 절연 피막을 형성하기 위한 도포액 및 방향성 전자 강판의 제조 방법을 이용함으로써, 크롬 화합물을 사용하는 일이 없어도, 피막 장력이 크고, 점적률, 내식성 및 내수성이 우수한 피막 특성이 얻어지고, 우수한 절손을 갖는 방향성 전자 강판이 얻어지므로, 산업상 유용하다.

**도면**

**도면1**



**도면2**

