



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0000581
(43) 공개일자 2024년01월02일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C21D 8/12 (2006.01) C22C 38/02 (2006.01)
C23C 22/00 (2018.01) H01F 1/147 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C21D 8/1283 (2013.01)
C22C 38/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7040411
- (22) 출원일자(국제) 2022년05월30일
심사청구일자 2023년11월23일
- (85) 번역문제출일자 2023년11월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/021936
- (87) 국제공개번호 WO 2022/250168
국제공개일자 2022년12월01일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-090213 2021년05월28일 일본(JP)

- (71) 출원인
닛폰세이테츠 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다구 마루노우찌 2쯤메 6방 1고
- (72) 발명자
우시가미 요시유키
일본 1008071 도쿄도 치요다구 마루노우치 2쯤메 6방 1고 닛폰세이테츠 가부시키가이샤 내
다카타니 신스케
일본 1008071 도쿄도 치요다구 마루노우치 2쯤메 6방 1고 닛폰세이테츠 가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준, 최인호, 성재동

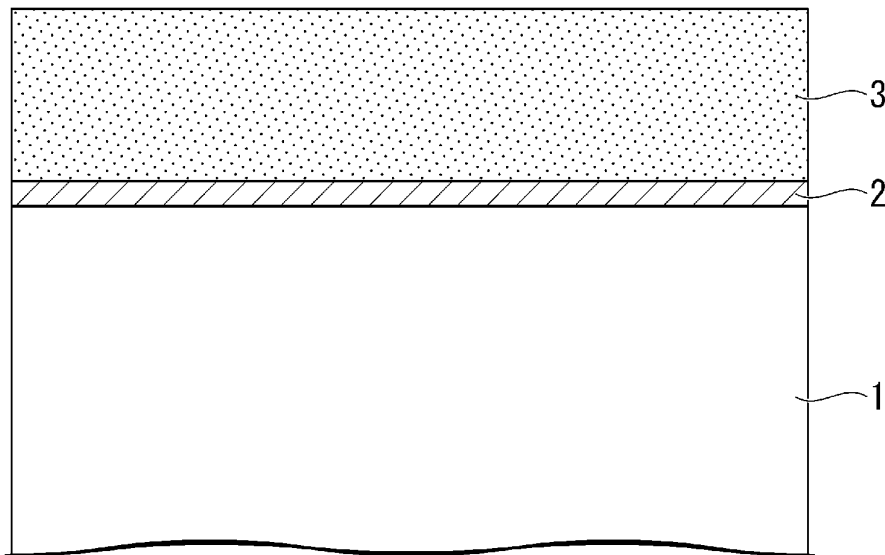
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **방향성 전자 강판**

(57) 요약

이 방향성 전자 강판은, 모재 강판과, 산화막과, 인산계 피막을 갖고, 인산계 피막 중에, 결정 구조가 $Fe_2P_2O_7$ 에 대응하는 제1 결정질 인산화물과, 결정 구조가 $Fe_7(P_2O_7)_4$ 에 대응하는 제2 결정질 인산화물이 포함되고, 이 제2 결정질 인산화물에, V, W, Zr, Co 및 Mo로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종이 포함된다.

대표도 - 도1



(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 가부시카이가이샤 내

다케다 가즈토시

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

명세서

청구범위

청구항 1

규소 강판인 모재 강판과,
 상기 규소 강판 상에 접해서 배치된 중간층과,
 상기 중간층 상에 접해서 배치된 절연 피막을
 갖는 방향성 전자 강판에 있어서,
 상기 중간층이,
 Si 함유량: 20원자% 이상 70원자% 이하,
 O 함유량: 30원자% 이상 80원자% 이하,
 Mg 함유량: 20원자% 미만,
 P 함유량: 5원자% 미만,
 Fe 함유량: 20원자% 미만을
 충족시키는 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,
 Fe 함유량: 1원자% 이상 25원자% 미만,
 Cr 함유량: 1.0원자% 미만,
 Al 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
 Mg 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
 Mn 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
 Ni 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
 Zn 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
 Al+Mg+Mn+Ni+Zn의 합계 함유량: 0.1원자% 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,
 V+W+Zr+Co+Mo의 합계 함유량: 0.1원자% 이상 10원자% 이하를
 충족시키는 인산계 피막이며, 또한

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

상기 인산계 피막 중에, 결정 구조가 Fe₂P₂O₇에 대응하는 제1 결정질 인산화물과, 결정 구조가 Fe₇(P₂O₇)₄에 대응하는 제2 결정질 인산화물이 포함되고,

상기 제2 결정질 인산화물에, V, W, Zr, Co 및 Mo로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종이 포함되는 것을 특징으로 하는 방향성 전자 강판.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 인산계 피막을, 절단 방향이 판 두께 방향과 평행한 절단면 상에서 상기 판 두께 방향을 따라, 상기 산화막에 접하고 있는 내부 영역과, 상기 산화막에 접하고 있지 않은 표면 영역으로 2등분할했을 때,

상기 표면 영역에 포함되는 상기 제1 결정질 인산화물 및 상기 제2 결정질 인산화물의 합계 면적률보다, 상기 내부 영역에 포함되는 상기 제1 결정질 인산화물 및 상기 제2 결정질 인산화물의 합계 면적률이 큰 것을 특징으로 하는 방향성 전자 강판.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 표면 영역에 포함되는 상기 제1 결정질 인산화물 및 상기 제2 결정질 인산화물의 상기 합계 면적률이 0% 이상 30% 이하이며, 상기 내부 영역에 포함되는 상기 제1 결정질 인산화물 및 상기 제2 결정질 인산화물의 상기 합계 면적률이 3% 이상 50% 이하인 것을 특징으로 하는 방향성 전자 강판.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, 상기 내부 영역을, 상기 절단면 상에서 상기 판 두께 방향을 따라, 상기 산화막에 접하고 있는 제1 내부 영역과, 상기 산화막에 접하고 있지 않은 제2 내부 영역으로 2등분할하고,

상기 제1 내부 영역에 포함되는 상기 제2 결정질 인산화물의 면적률을, 상기 제1 내부 영역에 포함되는 상기 제1 결정질 인산화물 및 상기 제2 결정질 인산화물의 합계 면적률로 나눈 값의 백분율을 제1 면적 비율로 하고,

상기 제2 내부 영역에 포함되는 상기 제2 결정질 인산화물의 면적률을, 상기 제2 내부 영역에 포함되는 상기 제1 결정질 인산화물 및 상기 제2 결정질 인산화물의 합계 면적률로 나눈 값의 백분율을 제2 면적 비율로 했을 때,

상기 제1 면적 비율보다, 상기 제2 면적 비율이 큰 것을 특징으로 하는 방향성 전자 강판.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 제1 면적 비율이 0% 이상 70% 이하이며, 상기 제2 면적 비율이 50% 이상 100% 이하인 것을 특징으로 하는 방향성 전자 강판.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 결정질 인산화물의 원 상당 직경이, 평균으로 5nm 이상 300nm 이하인 것을 특징으로 하는 방향성 전자 강판.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 방향성 전자 강판에 관한 것이다. 특히, 본 발명은, 포르스테라이트 피막을 갖지 않고도 절연 피막의 피막 밀착성이 우수한 방향성 전자 강판에 관한 것이다.

[0002] 본원은, 2021년 5월 28일에, 일본에 출원된 특허 출원 제2021-090213호에 기초해서 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배경 기술

- [0003] 방향성 전자 강판은, 주로 변압기에 사용된다. 변압기는 거치되고 나서 폐기될 때까지의 장기간에 걸쳐서 연속적으로 여자되어, 에너지 손실을 계속해서 발생시키므로, 교류로 자화되었을 때의 에너지 손실, 즉, 철손이, 변압기의 성능을 결정하는 주요한 지표가 된다.
- [0004] 방향성 전자 강판의 철손을 저감하기 위해서, 지금까지 많은 방법이 제안되어 왔다. 예를 들어, 강판 조직에 관해서, 고스 방위라고 불리는 {110}<001> 방위에의 집적을 높이는 방법, 강판에 관해서, 전기 저항을 높이는 Si 등의 고용 원소의 함유량을 높이는 방법, 강판의 판 두께를 얇게 하는 방법 등이다.
- [0005] 또한, 강판에 장력을 부여하는 것이, 철손 저감에 유효한 방법인 것으로 알려져 있다. 그 때문에, 통상, 철손을 저하시키는 것을 목적으로, 방향성 전자 강판의 표면에는 피막이 형성되어 있다. 이 피막은, 방향성 전자 강판에 장력을 부여함으로써, 강판 단판으로서의 철손을 저하시킨다. 이 피막은 또한, 방향성 전자 강판을 적층해서 사용할 때, 강판간의 전기적 절연성을 확보함으로써, 철심으로서의 철손을 저하시킨다.
- [0006] 피막이 형성된 방향성 전자 강판으로서, 모재 강판의 표면에, Mg를 함유하는 산화 피막인 포르스테라이트 피막이 형성되고, 또한, 그 포르스테라이트 피막의 표면 상에 절연 피막이 형성된 것이 있다. 즉, 이 경우, 모재 강판 상의 피막은, 포르스테라이트 피막과, 절연 피막을 포함한다. 포르스테라이트 피막 및 절연 피막 각각은, 절연성 기능 및 모재 강판에의 장력 부여 기능의 양쪽 기능을 담당하고 있다.
- [0007] 포르스테라이트 피막은, 강판에 2차 재결정을 생기게 하는 마무리 어닐링으로, 마그네시아(MgO)를 주성분으로 하는 어닐링 분리제와 탈탄 어닐링 시에 모재 강판 상에 형성된 산화규소(SiO₂)가, 900 내지 1200℃에서 30시간 이상 실시되는 열처리 중에 반응함으로써 형성된다.
- [0008] 절연 피막은, 마무리 어닐링 후의 강판에, 예를 들어 인산 또는 인산염, 콜로이달 실리카 및 무수 크롬산 또는 크롬산염을 포함하는 코팅 용액을 도포하여, 300 내지 950℃에서 10초 이상 베이킹하여 건조함으로써 형성된다.
- [0009] 이들 피막이 절연성 및 모재 강판에의 장력 부여라는 기능을 발휘하기 위해서는, 피막과 모재 강판의 사이에 높은 밀착성이 필요해진다.
- [0010] 종래, 상기 밀착성은 주로, 모재 강판과 포르스테라이트 피막의 계면의 요철에 의한 앵커 효과에 의해 확보되어 왔다. 그러나, 근년, 이 계면의 요철이, 방향성 전자 강판이 자화될 때의 자력 이동의 장애가 되어, 저철손화를 방해하는 요인이 되는 것으로 밝혀졌다.
- [0011] 이에 따라서, 철손을 더욱 저하시키기 위해서, 모재 강판 상에 포르스테라이트 피막을 존재시키지 않고, 모재 강판의 표면을 평활하게 한 상태에서 절연 피막을 형성하는 기술이, 예를 들어 특허문헌 1이나 특허문헌 2에 제안되어 있다.
- [0012] 특허문헌 1에 개시된 방향성 전자 강판의 제조 방법에서는, 포르스테라이트 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 알루미나(Al₂O₃)를 포함하는 어닐링 분리제를 사용하여, 포르스테라이트 피막의 형성 자체를 억제하여, 모재 강판 표면을 평활화한다.
- [0013] 그러나, 특허문헌 1 및 특허문헌 2의 제조 방법에서는, 모재 강판의 표면에 접촉해서(모재 강판 표면 상에 직접) 절연 피막을 형성하는 경우, 모재 강판의 표면에 대해서 절연 피막이 밀착되기 어렵다(충분한 밀착성이 얻어지지 않는다)는 문제가 있었다.
- [0014] 이에 따라서, 피막 밀착성을 확보하기 위해, 절연 피막의 형태를 제어하는 것이나, 모재 강판과 절연 피막의 사이에 배치되는 중간층의 형태를 제어함으로써 절연 피막의 밀착성을 높이는 기술이, 예를 들어 특허문헌 3이나 특허문헌 4에 제안되어 있다.
- [0015] 특허문헌 3에 개시된 방향성 전자 강판에서는, 절연 피막이, 결정질 인화물을 함유하는 결정질 인화물 함유층을 갖는다. 특허문헌 4에 개시된 방향성 전자 강판에서는, 중간층이 선택 산화 영역을 갖고, 선택 산화 영역이 존재하는 영역의 중간층의 두께가 50nm 이상이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0016] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 소49-096920호 공보

(특허문헌 0002) 국제 공개 제2002/088403호

(특허문헌 0003) 국제 공개 제2019/013353호

(특허문헌 0004) 국제 공개 제2019/013350호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0017] 상술한 바와 같이, 방향성 전자 강판의 철손을 저감하기 위해서는, 방향성 전자 강판의 모재 강판의 표면을 평활하게 하는 것이 유효하다. 그러나, 모재 강판의 표면을 평활하게 하면, 절연 피막의 밀착성이 저하된다.
- [0018] 특허문헌 1이나 특허문헌 2에 개시된 기술에서는, 피막 밀착성이 충분하다고는 할 수 없다. 또한, 특허문헌 3이나 특허문헌 4에 개시된 기술에서는, 확실히 피막 밀착성은 향상되지만, 피막 밀착성을 더욱 높일 수 있으면 방향성 전자 강판에 있어서 바람직하다.
- [0019] 본 발명은, 상기 과제를 감안하여 이루어졌다. 본 발명은, 포르스테라이트 피막이 없어도 절연 피막의 밀착성이 우수한 방향성 전자 강판을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0020] 본 발명의 요지는 다음과 같다.
- [0021] (1) 본 발명의 일 양태에 관한 방향성 전자 강판은,
- [0022] 규소 강판인 모재 강판과,
- [0023] 상기 규소 강판 상에 접해서 배치된 중간층과,
- [0024] 상기 중간층 상에 접해서 배치된 절연 피막을
- [0025] 갖고,
- [0026] 상기 중간층이,
- [0027] Si 함유량: 20원자% 이상 70원자% 이하,
- [0028] O 함유량: 30원자% 이상 80원자% 이하,
- [0029] Mg 함유량: 20원자% 미만,
- [0030] P 함유량: 5원자% 미만,
- [0031] Fe 함유량: 20원자% 미만을
- [0032] 충족시키는 산화막이며, 또한
- [0033] 상기 산화막의 평균 막 두께가, 2nm 이상 500nm 이하이며,
- [0034] 상기 절연 피막이,
- [0035] P 함유량: 5원자% 이상 30원자% 이하,
- [0036] Si 함유량: 5원자% 이상 30원자% 이하,
- [0037] O 함유량: 30원자% 이상 80원자% 이하,
- [0038] Fe 함유량: 1원자% 이상 25원자% 미만,
- [0039] Cr 함유량: 1.0원자% 미만,
- [0040] Al 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0041] Mg 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,

- [0042] Mn 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0043] Ni 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0044] Zn 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0045] Al+Mg+Mn+Ni+Zn의 합계 함유량: 0.1원자% 이상 10원자% 이하,
- [0046] V 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0047] W 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0048] Zr 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0049] Co 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0050] Mo 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0051] V+W+Zr+Co+Mo의 합계 함유량: 0.1원자% 이상 10원자% 이하를
- [0052] 충족시키는 인산계 피막이며, 또한
- [0053] 상기 인산계 피막의 평균 막 두께가, 0.1 μ m 이상 10 μ m 이하이고,
- [0054] 상기 인산계 피막 중에, 결정 구조가 $Fe_2P_2O_7$ 에 대응하는 제1 결정질 인산화물과, 결정 구조가 $Fe_7(P_2O_7)_4$ 에 대응하는 제2 결정질 인산화물이 포함되고,
- [0055] 상기 제2 결정질 인산화물에, V, W, Zr, Co 및 Mo로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종이 포함된다.
- [0056] (2) 상기 (1)에 기재된 방향성 전자 강판에서는,
- [0057] 상기 인산계 피막을, 절단 방향이 판 두께 방향과 평행한 절단면 상에서 상기 판 두께 방향을 따라, 상기 산화막에 접하고 있는 내부 영역과, 상기 산화막에 접하고 있지 않은 표면 영역으로 2등분할했을 때,
- [0058] 상기 표면 영역에 포함되는 상기 제1 결정질 인산화물 및 상기 제2 결정질 인산화물의 합계 면적률보다, 상기 내부 영역에 포함되는 상기 제1 결정질 인산화물 및 상기 제2 결정질 인산화물의 합계 면적률이 커도 된다.
- [0059] (3) 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 방향성 전자 강판에서는,
- [0060] 상기 표면 영역에 포함되는 상기 제1 결정질 인산화물 및 상기 제2 결정질 인산화물의 상기 합계 면적률이 0% 이상 30% 이하이며, 상기 내부 영역에 포함되는 상기 제1 결정질 인산화물 및 상기 제2 결정질 인산화물의 상기 합계 면적률이 3% 이상 50% 이하이어도 된다.
- [0061] (4) 상기 (1) 내지 (3)의 어느 하나에 기재된 방향성 전자 강판에서는,
- [0062] 상기 내부 영역을, 상기 절단면 상에서 상기 판 두께 방향을 따라, 상기 산화막에 접하고 있는 제1 내부 영역과, 상기 산화막에 접하고 있지 않은 제2 내부 영역으로 2등분할하고,
- [0063] 상기 제1 내부 영역에 포함되는 상기 제2 결정질 인산화물의 면적률을, 상기 제1 내부 영역에 포함되는 상기 제1 결정질 인산화물 및 상기 제2 결정질 인산화물의 합계 면적률로 나눈 값의 백분율을, 제1 면적 비율로 하고,
- [0064] 상기 제2 내부 영역에 포함되는 상기 제2 결정질 인산화물의 면적률을, 상기 제2 내부 영역에 포함되는 상기 제1 결정질 인산화물 및 상기 제2 결정질 인산화물의 합계 면적률로 나눈 값의 백분율을, 제2 면적 비율로 했을 때,
- [0065] 상기 제1 면적 비율보다 상기 제2 면적 비율이 커도 된다.
- [0066] (5) 상기 (1) 내지 (4)의 어느 하나에 기재된 방향성 전자 강판에서는,
- [0067] 상기 제1 면적 비율이 0% 이상 70% 이하이며, 상기 제2 면적 비율이 50% 이상 100% 이하이어도 된다.
- [0068] (6) 상기 (1) 내지 (5)의 어느 하나에 기재된 방향성 전자 강판에서는,
- [0069] 상기 제2 결정질 인산화물의 원 상당 직경이, 평균으로 5nm 이상 300nm 이하이어도 된다.

발명의 효과

[0070] 본 발명의 상기 양태에 의하면, 포르스테라이트 피막이 없어도 절연 피막의 밀착성이 우수한 방향성 전자 강판을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0071] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 층 구조를 도시하는 단면 모식도이다.

도 2는 본 발명의 바람직한 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 층 구조를 도시하는 단면 모식도이다.

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

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0072] 이하에, 본 발명의 적합한 실시 형태에 대해서 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은 본 실시 형태에 개시된 구성으로만 제한되는 것이 아니고, 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.

[0073] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 층 구조를 도시하는 단면 모식도이다. 도 1에 도시하는 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 포르스테라이트 피막이 없고, 모재 강판(1)의 표면 상에 산화규소 주체의 중간층(2)을 갖고, 이 중간층(2) 상에 인산염 및 콜로이드 실리카에서 유래되는 절연 피막(3)을 갖는다.

[0074] 구체적으로는, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판은,

[0075] 규소 강판인 모재 강판과,

[0076] 상기 규소 강판 상에 접해서 배치된 중간층과,

[0077] 상기 중간층 상에 접해서 배치된 절연 피막을 갖고,

[0078] 상기 중간층이,

[0079] Si 함유량: 20원자% 이상 70원자% 이하,

[0080] O 함유량: 30원자% 이상 80원자% 이하,

[0081] Mg 함유량: 20원자% 미만,

[0082] P 함유량: 5원자% 미만,

[0083] Fe 함유량: 20원자% 미만

[0084] 을 충족시키는 산화막이며, 또한

[0085] 상기 산화막의 평균 막 두께가, 2nm 이상 500nm 이하이고,

[0086] 상기 절연 피막이,

[0087] P 함유량: 5원자% 이상 30원자% 이하,

[0088] Si 함유량: 5원자% 이상 30원자% 이하,

[0089] O 함유량: 30원자% 이상 80원자% 이하,

[0090] Fe 함유량: 1원자% 이상 25원자% 미만,

[0091] Cr 함유량: 1.0원자% 미만,

[0092] Al 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,

[0093] Mg 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,

[0094] Mn 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,

- [0095] Ni 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0096] Zn 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0097] Al+Mg+Mn+Ni+Zn의 합계 함유량: 0.1원자% 이상 10원자% 이하,
- [0098] V 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0099] W 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0100] Zr 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0101] Co 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0102] Mo 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0103] V+W+Zr+Co+Mo의 합계 함유량: 0.1원자% 이상 10원자% 이하
- [0104] 를 충족시키는 인산계 피막이며, 또한
- [0105] 상기 인산계 피막의 평균 막 두께가, 0.1 μ m 이상 10 μ m 이하이고,
- [0106] 상기 인산계 피막 중에, 결정 구조가 Fe₂P₂O₇에 대응하는 제1 결정질 인산화물과, 결정 구조가 Fe₇(P₂O₇)₄에 대응하는 제2 결정질 인산화물이 포함되고,
- [0107] 상기 제2 결정질 인산화물에, V, W, Zr, Co 및 Mo로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종이 포함된다.
- [0108] 상기한 바와 같이 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강관은, 중간층이 포르스테라이트 피막이 아니라 Si계 산화막이며, 절연 피막이 인산계 피막이며, 이 인산계 피막에, 제1 결정질 인산화물과 제2 결정질 인산화물이 포함되는 것을 주된 기술 특징으로 한다.
- [0109] 이하, 각 특징에 대해서 상세하게 설명한다. 먼저, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강관의 인산계 피막에 대해서 설명한다.
- [0110] (인산계 피막에 대해서)
- [0111] 인산계 피막은, 방향성 전자 강관의 층 구조 상에서 최표면에 위치한다. 이 인산계 피막은, 모재 강관보다 열팽창 계수가 작은 물질을 사용하여 고온 환경 하에서 모재 강관 상에 형성되기 때문에, 냉각 시에 인산계 피막과 모재 강관에서 수축차가 생기고, 그 결과, 인산계 피막이 모재 강관에 대해 장력을 부여하게 된다. 모재 강관에 장력이 부여된 방향성 전자 강관에서는, 철손 특성이 바람직하게 개선된다.
- [0112] 인산계 피막이 모재 강관에 대해 장력을 부여하기 위해서는, 인산계 피막과 모재 강관이 밀착되어 있는 것이 중요하다. 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강관에서는, 피막 밀착성을 향상시키기 위해서, 인산계 피막의 피막 조성과 막 두께를 제어하고, 또한 인산계 피막에 복수종의 결정질 인산화물을 포함시킨다.
- [0113] 먼저, 인산계 피막의 피막 조성에 대해서 설명한다.
- [0114] 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 불순물로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0115] 구체적으로는, 인산계 피막이, 기본 원소로서,
- [0116] P 함유량: 5원자% 이상 30원자% 이하,
- [0117] Si 함유량: 5원자% 이상 30원자% 이하,
- [0118] O 함유량: 30원자% 이상 80원자% 이하, 및
- [0119] Fe 함유량: 1원자% 이상 25원자% 미만을
- [0120] 만족시키면 된다.
- [0121] 또한, 인산계 피막이, 선택 원소로서,
- [0122] Al 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,

- [0123] Mg 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0124] Mn 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0125] Ni 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0126] Zn 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0127] Al+Mg+Mn+Ni+Zn의 합계 함유량: 0.1원자% 이상 10원자% 이하,
- [0128] V 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0129] W 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0130] Zr 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0131] Co 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0132] Mo 함유량: 0원자% 이상 10원자% 이하,
- [0133] V+W+Zr+Co+Mo의 합계 함유량: 0.1원자% 이상 10원자% 이하를
- [0134] 만족시키면 된다.
- [0135] 또한, 인산계 피막이, 불순물로서,
- [0136] Cr 함유량: 1.0원자% 미만을
- [0137] 만족시키면 된다.
- [0138] 일반적으로, 방향성 전자 강판의 인산계 피막은, 인산염, 콜로이드 실리카 및 크롬산염을 포함하는 코팅 용액을 베이킹함으로써 형성된다. 이 크롬산염은, 내식성의 개선이나, 내화학성의 향상이나, 보이드의 억제를 위해서 첨가된다.
- [0139] 한편, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 인산계 피막은, 인산염 및 콜로이드 실리카를 포함하는데, 크롬산염을 포함하지 않는 코팅 용액을 베이킹함으로써 형성된다. 그 때문에, 상기한 바와 같이, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 인산계 피막에서는, Cr 함유량이 1.0원자% 미만으로 제한된다. Cr 함유량은, 0.8원자% 이하인 것이 바람직하고, 0.5원자% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0140] 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 인산계 피막의 Cr 함유량을 1.0원자% 미만으로 제한하는 것이, 인산계 피막 중에 상기한 제1 결정질 인산화물 및 제2 결정질 인산화물을 형성하기 위한 제어 조건의 하나가 된다. 이들 결정질 인산화물의 형성 조건의 상세는 후술한다.
- [0141] 상기한 인산계 피막의 기본 원소인 P, Si, O 및 Fe는, 코팅 용액에 포함되는 인산염 및 콜로이드 실리카나, 베이킹 열 처리 시의 산화 반응이나, 모재 강판으로부터 확산하는 원소에서 유래된다. 또한, 상기한 인산계 피막의 선택 원소인 Al, Mg, Mn, Ni, Zn, V, W, Zr, Co 및 Mo는, 코팅 용액에 포함되는 인산염에서 유래된다. 예를 들어, 코팅 용액에 포함되는 인산염으로서, Al, Mg, Mn, Ni, Zn, V, W, Zr, Co 및 Mo에서 선택되는 적어도 1종의 인산염을 사용하면 된다. 바람직하게는, 코팅 용액에 포함되는 인산염으로서, Al, Mg, Mn, Ni 및 Zn에서 선택되는 적어도 1종의 인산염을 사용하고, 인산계 피막이, 피막 조성으로서, Al+Mg+Mn+Ni+Zn의 합계 함유량: 0.1원자% 이상 10원자% 이하를 충족하면 된다. 예를 들어, 코팅 용액에 포함되는 인산염으로서 인산알루미늄을 사용하고, 인산계 피막이, 피막 조성으로서, Al 함유량: 0.1원자% 이상 10원자% 이하를 충족시켜도 된다. 또한, 코팅 용액에 포함되는 인산염으로서, Co, Mo, V, W 및 Zr에서 선택되는 적어도 1종의 인산염을 사용하고, 인산계 피막이, 피막 조성으로서, V+W+Zr+Co+Mo의 합계 함유량: 0.1원자% 이상 10원자% 이하를 충족하면 된다. 또한, 상기한 Cr은, 인산계 피막의 불순물이며, 이들 불순물은, 인산계 피막을 형성할 때의 원료나 제조 환경으로부터 혼입되는 원소 또는 모재 강판으로부터 확산하는 원소에서 유래된다. 또한, 불순물의 함유량의 하한은, 특별히 제한되지는 않고, 적을수록 바람직하기 때문에, 0%로 해도 된다.
- [0142] 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 피막 밀착성을 향상시키기 위해, 인산계 피막의 피막 조성이 상기 조건을 충족하면 된다. 특히, 인산계 피막의 Cr 함유량이, 1.0원자% 미만으로 제한된다.
- [0143] 또한, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판은, 인산계 피막의 피막 조성(평균 피막 조성)으로서, P 함유량이, 8원자% 초과인 것이 바람직하고, 17원자% 미만인 것이 바람직하고, Si 함유량이, 7원자% 초과인 것이 바람직

하고, 19원자% 미만인 것이 바람직하고, 0 함유량이, 58원자% 초과인 것이 바람직하고, 66원자% 미만인 것이 바람직하고, Fe 함유량이, 1원자% 초과인 것이 바람직하고, 20원자% 미만인 것이 바람직하고, Cr 함유량이, 0.2원자% 미만인 것이 바람직하고, Al 함유량이, 10원자% 미만인 것이 바람직하고, 3원자% 미만인 것이 바람직하고, Mg 함유량이, 10원자% 미만인 것이 바람직하고, 3원자% 미만인 것이 바람직하고, Mn 함유량이, 10원자% 미만인 것이 바람직하고, 3원자% 미만인 것이 바람직하고, Ni 함유량이, 10원자% 미만인 것이 바람직하고, 3원자% 미만인 것이 바람직하고, Zn 함유량이, 10원자% 미만인 것이 바람직하고, 3원자% 미만인 것이 바람직하고, Al+Mg+Mn+Ni+Zn의 합계 함유량이, 0.1원자% 이상인 것이 바람직하고, 1원자% 초과인 것이 바람직하고, 10원자% 미만인 것이 바람직하고, 3원자% 미만인 것이 바람직하고, V 함유량이, 3.0원자% 미만인 것이 바람직하고, 2원자% 미만인 것이 바람직하고, W 함유량이, 3.0원자% 미만인 것이 바람직하고, 2원자% 미만인 것이 바람직하고, Zr 함유량이, 3.0원자% 미만인 것이 바람직하고, 2원자% 미만인 것이 바람직하고, Co 함유량이, 3.0원자% 미만인 것이 바람직하고, 2원자% 미만인 것이 바람직하고, Mo 함유량이, 3.0원자% 미만인 것이 바람직하고, 2원자% 미만인 것이 바람직하고, 또는 V+W+Zr+Co+Mo의 합계 함유량이, 0.1원자% 이상인 것이 바람직하고, 0.2원자% 이상인 것이 바람직하고, 3.0원자% 미만인 것이 바람직하고, 2원자% 미만인 것이 바람직하다.

- [0144] 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.
- [0145] 다음으로, 인산계 피막의 막 두께에 대해서 설명한다.
- [0146] 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.
- [0147] 인산계 피막의 평균 막 두께가 0.1 μ m 미만이면, 모재 강판에 필요한 장력을 부여하는 것이 곤란해지므로, 막 두께는 평균으로, 0.1 μ m 이상이 바람직하고, 0.5 μ m 이상이 보다 바람직하다.
- [0148] 한편, 인산계 피막의 평균 막 두께가 10 μ m를 초과하면, 인산계 피막의 형성 단계에서, 인산계 피막에 크랙이 발생할 우려가 있으므로, 막 두께는 평균으로, 10 μ m 이하가 바람직하고, 5 μ m 이하가 보다 바람직하다.
- [0149] 인산계 피막의 평균 막 두께는, SEM-EDS 또는 TEM-EDS를 사용하여 절단면을 선 분석하면 된다. 평균 막 두께의 측정 방법의 상세는 후술한다.
- [0150] 다음으로, 인산계 피막에 포함되는 결정질 인산화물에 대해서 설명한다.
- [0151] 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 인산계 피막 중에, 결정 구조가 Fe₂P₂O₇에 대응하는 제1 결정질 인산화물과, 결정 구조가 Fe₇(P₂O₇)₄에 대응하는 제2 결정질 인산화물이 포함된다.
- [0152] 인산계 피막 중에, 제1 결정질 인산화물과 제2 결정질 인산화물이 포함됨으로써, 피막 밀착성이 향상된다. 그 이유는, 현시점에서 상세가 불분명하지만, 다음의 작용을 생각할 수 있다. 비정질인 인산계 피막 중에 결정질 인산화물이 존재하면, 인산계 피막의 전체적인 탄성이 증가하여, 굽힘 응력 하에서도, 인산계 피막과 중간층인 산화막에 축적된 응력이 국소적으로 집중되지 않고 완화되어, 그 결과, 인산계 피막이 박리하기 어려워진다고 생각된다. 특히, 제2 결정질 인산화물이, 상기 효과를 현저하게 발휘한다고 생각된다.
- [0153] 인산계 피막 중에 제1 결정질 인산화물 및 제2 결정질 인산화물을 형성하기 위해서는, 다음의 3개의 조건을 충족시킬 필요가 있다.
- [0154] (I) 중간층이, 포르스테라이트 피막이 아니라 Si계 산화막일 것.
- [0155] (II) 인산계 피막이, 피막 조성으로서, Cr 함유량: 1.0원자% 미만을 충족시킬 것.
- [0156] (III) 인산계 피막 형성 시에, 형성 조건을 제어할 것.
- [0157] 이들 3개의 조건을 모두 만족시키는 경우에만, 인산계 피막 중에, 제1 결정질 인산화물 및 제2 결정질 인산화물 양쪽이 형성된다.
- [0158] 먼저 조건 (I)로서, 중간층이, 포르스테라이트 피막이 아니라, Si계 산화막일 것이 중요하다. 중간층이 포르스테라이트 피막이라면, 애당초 피막 밀착성이라는 과제가 존재하지 않는 것에 더하여, 인산계 피막 중에 결정질 인산화물이 형성되지 않는다.

- [0159] 중간층이 포르스테라이트 피막일 때 인산계 피막 중에 결정질 인산화물이 형성되지 않는 이유는, 현시점에서 상세가 불분명하지만, 다음의 원인을 생각할 수 있다. 예를 들어, 중간층이 포르스테라이트 피막이면, 인산계 피막 중의 Fe 함유량이 저하됨과 함께, 베이킹 열처리 분위기 중의 수소 함유량이 적기 때문에, Fe가 인산계 피막 중에 고용된 상태 그대로가 되고, 그 결과, 인산계 피막 중에 결정질 인산화물이 형성되지 않는다고 생각된다.
- [0160] 다음으로 조건 (II)로서, 인산계 피막의 피막 조성으로서, Cr 함유량이 1.0원자% 미만일 것이 중요하다. 인산계 피막의 Cr 함유량이 1.0원자% 이상으로 되면, 인산계 피막 중에, 제1 결정질 인산화물이 형성될 수는 있어도, 제2 결정질 인산화물이 형성되지 않는다.
- [0161] 인산계 피막의 Cr 함유량이 1.0원자% 이상일 때 인산계 피막 중에 제2 결정질 인산화물이 형성되지 않는 이유는, 현시점에서 상세가 불분명하지만, 다음의 원인을 생각할 수 있다. 인산계 피막의 Cr 함유량이 1.0원자% 이상이면, 인산계 피막중에 (Fe, Cr)₂P₂O₇이 형성된다. 이 (Fe, Cr)₂P₂O₇은 우선적으로 형성되기 쉽다. 그 때문에, 인산계 피막 중에 (Fe, Cr)₂P₂O₇이 형성되는 조건 하에서는, (Fe, Cr)₂P₂O₇의 형성이 우선적으로 되어, Fe₇(P₂O₇)₄ 구조의 결정질 인산화물이 형성되기 어려워진다.
- [0162] 한편, 인산계 피막의 Cr 함유량이 1.0원자% 미만이면, 인산계 피막 중에 (Fe, Cr)₂P₂O₇은 형성되지 않고, 그 대신에 Fe₂P₂O₇이 형성된다. 그러나, 이 Fe₂P₂O₇은 우선적으로 형성되는 것은 아니다. 그 때문에, 인산계 피막 중에 Fe₂P₂O₇이 형성되는 조건 하에서는, Fe₂P₂O₇ 구조의 결정질 인산화물이 형성되는 한편, Fe₇(P₂O₇)₄ 구조의 결정질 인산화물도 함께 형성되게 된다.
- [0163] 마지막으로 조건 (III)으로서, 인산계 피막 형성 시에 형성 조건을 제어하는 것이 중요하다. 가령 조건(I) 및 조건 (II)를 충족시켜도, 인산계 피막 형성 시에 형성 조건을 적합하게 제어하지 않으면, 인산계 피막 중에 결정질 인산화물, 특히 제2 결정질 인산화물이 형성되지 않는다.
- [0164] 구체적으로는, 인산계 피막 형성 시에, 형성 조건으로서, 베이킹 열 처리 시의 분위기 및 산소 포텐셜을 제어하고, 또한 베이킹 열처리 후의 냉각 시에 분위기와 산소 포텐셜과 냉각 속도를 제어하는 것이 중요하다. 이들 제조 방법의 상세는 후술한다.
- [0165] 제1 결정질 인산화물 및 제2 결정질 인산화물의 존재는, TEM을 사용하여 확인하면 된다. 예를 들어, 인산계 피막에 대해서 전자선 회절을 행하고, 전자선 회절 패턴으로부터 전자선 조사 영역에 포함되는 결정질 상의 결정 구조를 동정하여, 결정 구조가 Fe₂P₂O₇에 대응하는 제1 결정질 인산화물, 및 결정 구조가 Fe₇(P₂O₇)₄에 대응하는 제2 결정질 인산화물이 존재하는지 여부를 확인하면 된다. 결정질 인산화물의 동정 방법의 상세는 후술한다.
- [0166] 또한, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 인산계 피막에 제1 결정질 인산화물 및 제2 결정질 인산화물 양쪽이 포함되면, 피막 밀착성이 향상된다. 그 때문에, 결정질 인산화물의 조성이나 형태나 사이즈는, 특별히 제한되지는 않는다. 단, 피막 밀착성을 바람직하게 향상시키기 위해서는, 결정질 인산화물의 조성이나 형태나 사이즈가, 다음의 특징을 갖는 것이 바람직하다.
- [0167] 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 인산계 피막이, 피막 조성으로서, V+W+Zr+Co+Mo의 합계 함유량: 0.1원자% 이상 10원자% 이하를 충족시키고, 제2 결정질 인산화물에, V, W, Zr, Co 및 Mo로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종이 포함되는 것이 바람직하다.
- [0168] 인산계 피막이, 피막 조성으로서, V+W+Zr+Co+Mo의 합계 함유량: 0.1원자% 이상 10원자% 이하를 충족시키고, 또한 상기한 조건 (I) 내지 (III)을 만족시킬 때, Fe₇(P₂O₇)₄ 구조의 제2 결정질 인산화물로서, (Fe, M)₇(P₂O₇)₄가 형성되기 쉬워진다. 여기서, M은, V, W, Zr, Co 및 Mo로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종이다.
- [0169] (Fe, M)₇(P₂O₇)₄가 형성되면, 인산계 피막에 피막 조성으로서 포함되는 V, W, Zr, Co 또는 Mo는, 예를 들어 이 석출물에 전자선을 조사해서 원소 분석을 행한 경우, EDS 스펙트럼에 있어서 당해 원소에 대응하는 피크로서 검출되므로, (Fe, M)₇(P₂O₇)₄의 M으로서 석출물에 포함되는 것으로 추정된다. 이때, 형성되는 제2 결정질 인산화물의 개수가 증가하고, 또한 형성된 개개의 제2 결정질 인산화물이 피막 밀착성에 미치는 영향도 바람직하게 높아진다. 그 결과, 피막 밀착성이 바람직하게 향상된다.
- [0170] 또한, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 절단 방향이 판 두께 방향과 평행한 절단면 상에서 보아, 인산계 피막을, 산화막에 접하고 있는 내부 영역과, 산화막에 접하고 있지 않은 표면 영역으로 2등분할했을 때,

표면 영역에 포함되는 제1 결정질 인산화물 및 제2 결정질 인산화물의 합계 면적률보다, 내부 영역에 포함되는 제1 결정질 인산화물 및 제2 결정질 인산화물의 합계 면적률이 큰 것이 바람직하다.

- [0171] 제1 결정질 인산화물 및 제2 결정질 인산화물이, 인산계 피막 중에서 표면 영역보다 내부 영역에 많이 포함되면, 인산계 피막의 전체적인 탄성이 바람직하게 증가하여, 굽힘 응력 하에서 응력이 바람직하게 완화되고, 그 결과, 인산계 피막이 박리하기 어려워진다고 생각된다.
- [0172] 예를 들어, 표면 영역에 포함되는 제1 결정질 인산화물 및 제2 결정질 인산화물의 합계 면적률이 0% 이상 30% 이하이며, 내부 영역에 포함되는 제1 결정질 인산화물 및 제2 결정질 인산화물의 합계 면적률이 3% 이상 50% 이하인 것이 바람직하다.
- [0173] 제1 결정질 인산화물 및 제2 결정질 인산화물이 인산계 피막 중에서 표면 영역보다 내부 영역에 많이 포함되고, 또한 제1 결정질 인산화물 및 제2 결정질 인산화물의 합계 면적률이 상기 범위 내일 때, 인산계 피막의 전체적인 탄성이 더욱 바람직하고 증가하여, 피막 밀착성이 더욱 바람직하게 향상된다.
- [0174] 또한, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 절단 방향이 판 두께 방향과 평행한 절단면 상에서 보아, 상기 내부 영역을, 산화막에 접하고 있는 제1 내부 영역과, 산화막에 접하고 있지 않은 제2 내부 영역으로 2등 분할하고,
- [0175] 제1 내부 영역에 포함되는 제2 결정질 인산화물의 면적률을, 제1 내부 영역에 포함되는 제1 결정질 인산화물 및 제2 결정질 인산화물의 합계 면적률로 나눈 값의 백분율을, 제1 면적 비율로 하고,
- [0176] 제2 내부 영역에 포함되는 제2 결정질 인산화물의 면적률을, 제2 내부 영역에 포함되는 제1 결정질 인산화물 및 제2 결정질 인산화물의 합계 면적률로 나눈 값의 백분율을, 제2 면적 비율로 했을 때,
- [0177] 제1 면적 비율보다 제2 면적 비율이 큰 것이 바람직하다.
- [0178] 제2 결정질 인산화물이, 내부 영역 중에서 제1 내부 영역보다 제2 내부 영역에 많이 포함되면, 인산계 피막의 전체적인 탄성이 바람직하게 증가하여, 굽힘 응력 하에서 응력이 바람직하게 완화되고, 그 결과, 인산계 피막이 박리하기 어려워진다고 생각된다.
- [0179] 예를 들어, 제1 면적 비율이 0% 이상 70% 이하이며, 제2 면적 비율이 50% 이상 100% 이하인 것이 바람직하다.
- [0180] 제2 결정질 인산화물이 내부 영역 중에서 제1 내부 영역보다 제2 내부 영역에 많이 포함되고, 또한 제2 면적 비율이 상기 범위 내일 때, 인산계 피막의 전체적인 탄성이 더욱 바람직하고 증가하여, 피막 밀착성이 더욱 바람직하게 향상된다.
- [0181] 도 2는 본 발명의 바람직한 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 층 구조를 도시하는 단면 모식도이다. 이 도 2에, 인산계 피막(3)(절연 피막(3))의 표면 영역(32), 내부 영역(31), 제1 내부 영역(31a) 및 제2 내부 영역(31b)을 예시한다.
- [0182] 또한, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 제2 결정질 인산화물의 원 상당 직경이, 평균으로 5nm 이상 300nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0183] 제2 결정질 인산화물의 원 상당 직경이 상기 범위 내일 때, 제2 결정질 인산화물이 피막 밀착성에 미치는 영향이 바람직하게 높아진다. 그 결과, 피막 밀착성이 바람직하게 향상된다. 제2 결정질 인산화물의 원 상당 직경은, 20nm 이상인 것이 바람직하고, 220nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0184] 상기한, 결정질 인산화물의 V, W, Zr, Co 또는 Mo의 함유 유무나, 결정질 인산화물의 존재 장소 및 면적률이나, 결정질 인산화물의 원 상당 직경은, SEM-EDS 또는 TEM-EDS를 사용하여 측정하면 된다. 이들 측정 방법의 상세는 후술한다.
- [0185] 다음으로, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 중간층인 산화막에 대해서 설명한다.
- [0186] (산화막에 대해서)
- [0187] 산화막은, 방향성 전자 강판의 층 구조 상에서, 인산계 피막과 모재 강판의 중간에 위치한다. 이 산화막은 포르스테라이트 피막이 아니라 Si계 산화막이며, 인산계 피막과 모재 강판을 밀착시키는 기능을 갖는다.
- [0188] 먼저, 산화막의 피막 구성에 대해서 설명한다.

- [0189] 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 불순물로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0190] 구체적으로는, 산화막이, 기본 원소로서,
- [0191] Si 함유량: 20원자% 이상 70원자% 이하, 및
- [0192] O 함유량: 30원자% 이상 80원자% 이하를
- [0193] 만족시키면 된다.
- [0194] 또한, 산화막이, 선택 원소로서, 모재 강판의 구성 원소를 함유해도 되고, 그 합계 함유량이 0.1원자% 이상 20%원자% 이하를 만족시켜도 된다.
- [0195] 또한, 산화막이, 불순물로서,
- [0196] Mg 함유량: 20원자% 미만,
- [0197] P 함유량: 5원자% 미만 및
- [0198] Fe 함유량: 20원자% 미만을
- [0199] 만족시키면 된다.
- [0200] 일반적으로, 방향성 전자 강판에서는, 탈탄 어닐링관에 MgO를 주성분으로 하는 어닐링 분리제를 도포한 후에 마무리 어닐링에 제공됨으로써, 중간층으로서, 포르스테라이트 피막(Mg₂SiO₄)을 주체로 하는 피막이 형성된다.
- [0201] 이 포르스테라이트 피막이 형성되면, 포르스테라이트 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 준다.
- [0202] 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 포르스테라이트 피막을 존재시키지 않고, 중간층과 모재 강판의 계면을 평활하게 하는 것을 지향한다. 그리고 이 계면을 평활하게 했을 경우라도 피막 밀착성을 향상시키기 위해서, 상기 조건 (I) 내지 (III)을 만족시켜, 인산계 피막 중에 제1 결정질 인산화물 및 제2 결정질 인산화물을 형성한다. 상기 조건 (I)로서 나타낸 바와 같이, 중간층은, 포르스테라이트 피막이 아니라, Si계 산화막으로 제어할 필요가 있다.
- [0203] 그 때문에, 상기한 바와 같이, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 산화막(중간층)에서는, Mg 함유량이 20원자% 미만으로 제한된다. Mg 함유량은, 15원자% 이하인 것이 바람직하고, 10원자% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 포르스테라이트 피막을 형성시키지 않고 산화막(중간층)을 형성하기 위한 제어 조건의 상세는 후술한다.
- [0204] 상기한 산화막의 기본 원소인 Si 및 O는, 모재 강판의 구성 원소 및 산화막이 형성될 때의 산화 반응에서 유래된다. 또한, 상기한 Mg, P 및 Fe는, 산화막의 불순물이며, 이들 불순물은, 원료나 제조 환경으로부터 혼입되는 원소, 또는 모재 강판이나 인산계 피막으로부터 확산하는 원소에서 유래된다. 또한, 불순물의 함유량의 하한은 특별히 제한되지는 않고, 적을수록 바람직하기 때문에, 0%로 해도 된다.
- [0205] 또한, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판은, 산화막의 피막 조성(평균 피막 조성)으로서, Si 함유량이, 26원자% 초과인 것이 바람직하고, 44원자% 미만인 것이 바람직하고, O 함유량이, 38원자% 초과인 것이 바람직하고, 68원자% 미만인 것이 바람직하고, Mg 함유량이, 20원자% 미만인 것이 바람직하고, P 함유량이, 5원자% 미만인 것이 바람직하고, 또는 Fe 함유량이, 20원자% 미만인 것이 바람직하다.
- [0206] 산화막의 피막 조성은, 인산계 피막의 피막 조성과 마찬가지로, SEM-EDS 또는 TEM-EDS를 사용하여 절단면을 조성 분석하면 된다. 피막 조성의 측정 방법의 상세는 후술한다.
- [0207] 다음으로, 산화막의 막 두께에 대해서 설명한다.
- [0208] 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.
- [0209] 산화막의 평균 막 두께가 2nm 미만이면, 열응력 완화 효과가 충분히 발현되지 않으므로, 막 두께는 평균으로,

2nm 이상이 바람직하고, 5nm 이상이 보다 바람직하다.

- [0210] 한편, 산화막의 평균 막 두께가 500nm를 초과하면, 두께가 불균일해지고, 또한, 층 내에 보이어나 크랙 등의 결함이 생기므로, 막 두께는 평균으로, 500nm 이하가 바람직하고, 400nm 이하가 보다 바람직하다.
- [0211] 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.
- [0212] 다음으로, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 모재 강판에 대해서 설명한다.
- [0213] (모재 강판에 대해서)
- [0214] 모재 강판은, 방향성 전자 강판의 기재이며, 규소 강판이다. 이 규소 강판은, Si 함유량이 0.8질량% 이상 7.0질량% 이하이며, 결정 방위가 {110}<001> 방위(고스 방위)로 제어되어 있으면 된다.
- [0215] 여기서, {110}<001> 방위란, 결정의 {110}면이 압연면과 평행하게 배치되고, 또한 결정의 <001>축이 압연 방향과 평행하게 배치되는 것을 의미한다.
- [0216] 먼저, 규소 강판의 강 조성에 대해서 설명한다.
- [0217] 규소 강판의 강 조성은, 인산계 피막 중의 제1 결정질 인산화물 및 제2 결정질 인산화물의 존재에 직접 관련하지 않으므로, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 규소 강판의 강 조성이 특별히 제한되지는 않는다. 단, 방향성 전자 강판으로서 바람직한 규소 강판의 강 조성을, 이하에서 설명한다. 이하, 규소 강판의 강 조성에 관한 %는, 질량%를 의미한다.
- [0218] 규소 강판은, 화학 성분으로서, 기본 원소를 포함하고, 필요에 따라 선택 원소를 포함하고, 잔부가 Fe 및 불순물로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0219] 구체적으로는, 규소 강판이, 화학 성분으로서, 질량%로,
- [0220] Si: 0.8% 이상 7.0% 이하,
- [0221] Mn: 0 이상 1.00% 이하,
- [0222] Cr: 0 이상 0.30% 이하,
- [0223] Cu: 0 이상 0.40% 이하,
- [0224] P: 0 이상 0.50% 이하,
- [0225] Sn: 0 이상 0.30% 이하,
- [0226] Sb: 0 이상 0.30% 이하,
- [0227] Ni: 0 이상 1.00% 이하,
- [0228] B: 0 이상 0.008% 이하,
- [0229] V: 0 이상 0.15% 이하,
- [0230] Nb: 0 이상 0.2% 이하,
- [0231] Mo: 0 이상 0.10% 이하,
- [0232] Ti: 0 이상 0.015% 이하,
- [0233] Bi: 0 이상 0.010% 이하,
- [0234] Al: 0 이상 0.005% 이하,
- [0235] C: 0 이상 0.005% 이하,
- [0236] N: 0 이상 0.005% 이하,
- [0237] S: 0 이상 0.005% 이하,
- [0238] Se: 0 이상 0.005% 이하

- [0239] 를 함유하고, 잔부가 Fe 및 불순물로 이루어지면 된다.
- [0240] 본 실시 형태에서는, 규소 강관이, 기본 원소(주요한 합금 원소)로서 Si를 함유하면 된다.
- [0241] Si: 0.8% 이상 7.0% 이하
- [0242] Si(실리콘)는, 규소 강관의 화학 성분으로서, 전기 저항을 높여서, 철손을 낮추는데 유효한 원소이다. Si 함유량이 7.0%를 초과하면, 냉간 압연 시에 재료가 깨지기 쉬워져, 압연하기 어려워지는 경우가 있다. 한편, Si 함유량이 0.8% 미만이면, 전기 저항이 작아져, 제품에서의 철손이 증가해 버리는 경우가 있다. 따라서, Si를 0.8% 이상 7.0% 이하의 범위로 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.
- [0243] 본 실시 형태에서는, 규소 강관이 불순물을 함유해도 된다. 또한, 「불순물」이란, 강을 공업적으로 제조할 때, 원료로서의 광석이나 스크랩으로부터, 또는 제조 환경 등으로부터 혼입되는 것을 가리킨다.
- [0244] 또한, 본 실시 형태에서는, 규소 강관이, 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, Se를 함유해도 된다. 이들 선택 원소는, 그 목적에 따라 함유시키면 된다. 따라서, 이들 선택 원소의 하한값을 한정할 필요가 없으며, 하한값이 0%이어도 된다. 또한, 이들 선택 원소가 불순물로서 함유되어도, 상기 효과는 손상되지 않는다.
- [0245] Mn: 0 이상 1.00% 이하
- [0246] Mn(망간)은, Si와 마찬가지로, 전기 저항을 높여서 철손을 저감시키는데 유효한 원소이다. 또한, S 또는 Se와 결합해서 인히비터로서 기능한다. 따라서, Mn을 1.00% 이하의 범위로 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.
- [0247] Cr: 0 이상 0.30% 이하
- [0248] Cr(크롬)은, Si와 마찬가지로, 전기 저항을 높여서 철손을 저감시키는데 유효한 원소이다. 따라서, Cr을 0.30% 이하의 범위로 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.
- [0249] Cu: 0 이상 0.40% 이하
- [0250] Cu(구리)도, 전기 저항을 높여서 철손을 저감시키는데 유효한 원소이다. 따라서, Cu를 0.40% 이하의 범위로 함유시켜도 된다. Cu 함유량이 0.40%를 초과하면, 철손 저감 효과가 포화해 버림과 함께, 열간 압연 시에 "코 퍼 박리"와 같은 표면 상처의 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.
- [0251] P: 0 이상 0.50% 이하
- [0252] P(인)도, 전기 저항을 높여서 철손을 저감시키는데 유효한 원소이다. 따라서, P를 0.50% 이하의 범위로 함유시켜도 된다. P 함유량이 0.50%를 초과하면, 규소 강관의 압연성에 문제가 생기는 경우가 있다. P 함유량의 하한은, 0.005%인 것이 바람직하고, 0.01%인 것이 보다 바람직하다. P 함유량의 상한은, 0.20%인 것이 바람직하고, 0.15%인 것이 보다 바람직하다.
- [0253] Sn: 0 이상 0.30% 이하
- [0254] Sb: 0 이상 0.30% 이하
- [0255] Sn(주석) 및 Sb(안티몬)는, 2차 재결정을 안정화시켜, {110}<001> 방위를 발달시키는데 유효한 원소이다. 따라서, Sn을 0.30% 이하, 또한 Sb를 0.30% 이하의 범위로 함유시켜도 된다. Sn 또는 Sb의 함유량이 각각 0.30%를 초과하면, 자기 특성에 악영향을 미칠 우려가 있다.
- [0256] 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.
- [0257] 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.

- [0258] Ni: 0 이상 1.00% 이하
- [0259] Ni(니켈)도, 전기 저항을 높여서 철손을 저감시키는데 유효한 원소이다. 또한, Ni는, 열연판의 금속 조직을 제어하고, 자기 특성을 높이는 데 있어서 유효한 원소이다. 따라서, Ni를 1.00% 이하의 범위로 함유시켜도 된다. Ni 함유량이 1.00%를 초과하면, 2차 재결정이 불안정해지는 경우가 있다. Ni 함유량의 하한은, 0.01%인 것이 바람직하고, 0.02%인 것이 보다 바람직하다. Ni 함유량의 상한은, 0.20%인 것이 바람직하고, 0.10%인 것이 보다 바람직하다.
- [0260] B: 0 이상 0.008% 이하
- [0261] B(붕소)는, BN으로서 인히비터 효과를 발휘하는데 유효한 원소이다. 따라서, B를 0.008% 이하의 범위로 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.
- [0262] V: 0 이상 0.15% 이하
- [0263] Nb: 0 이상 0.2% 이하
- [0264] Ti: 0 이상 0.015% 이하
- [0265] V(바나듐), Nb(니오븀) 및 Ti(티타늄)는, N이나 C와 결합해서 인히비터로서 기능하는데 유효한 원소이다. 따라서, V를 0.15% 이하, Nb를 0.2% 이하, Ti를 0.015% 이하의 범위로 함유시켜도 된다. 이들 원소가 최종 제품(전자 강판)에 잔류하여, V 함유량이 0.15%를 초과하고, Nb 함유량이 0.2%를 초과하고, 또는 Ti 함유량이 0.015%를 초과하면, 자기 특성을 저하시킬 우려가 있다.
- [0266] 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.
- [0267] Nb 함유량의 하한은, 0.005%인 것이 바람직하고, 0.02%인 것이 보다 바람직하다. Nb 함유량의 상한은, 0.1%인 것이 바람직하고, 0.08%인 것이 보다 바람직하다.
- [0268] 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.
- [0269] Mo: 0 이상 0.10% 이하
- [0270] Mo(몰리브덴)도, 전기 저항을 높여서 철손을 저감시키는데 유효한 원소이다. 따라서, Mo를 0.10% 이하의 범위로 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.
- [0271] Bi: 0 이상 0.010% 이하
- [0272] Bi(비스무트)는, 황화물 등의 석출물을 안정화해서 인히비터로서의 기능을 강화하는데 유효한 원소이다. 따라서, Bi를 0.010% 이하의 범위로 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.
- [0273] Al: 0 이상 0.005% 이하
- [0274] Al(알루미늄)은, N과 결합해서 인히비터 효과를 발휘하는데 유효한 원소이다. 따라서, 마무리 어닐링 전, 예를 들어 슬래브의 단계에서 Al을 0.01 내지 0.065%의 범위로 함유시켜도 된다. 그러나 Al이 최종 제품(전자 강판)에 불순물로서 잔류하고, 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 제한되지는 않고 적을수록 바람직하다. 단, 최종 제품의 Al 함유량을 0%로 하는 것은 공업적으로 용이하지 않으므로, 최종 제품의 Al 함유량의 하한을, 0% 초과로 해도 되고, 0.0005%로 해도 된다. 또한, Al 함

유량은, 산 가용성 Al의 함유량을 나타낸다.

- [0275] C: 0 이상 0.005% 이하,
- [0276] N: 0 이상 0.005% 이하,
- [0277] C(탄소)는, 1차 재결정 집합 조직을 조정하여 자기 특성을 높이는 데 있어서 유효한 원소이다. 또한, N(질소)은 Al이나 B 등과 결합해서 인히비터 효과를 발휘하는 데 있어서 유효한 원소이다. 따라서, C는 탈탄 어닐링 전, 예를 들어 슬래브의 단계에서 0.02 내지 0.10%의 범위로 함유시켜도 된다. 또한, N은 마무리 어닐링 전, 예를 들어 질화 어닐링 후의 단계에서 0.01 내지 0.05%의 범위로 함유시켜도 된다. 그러나, 이들 원소가 최종 제품에 불순물로서 잔류하고, C 및 N 각각이 0.005%를 초과하면, 자기 특성에 악영향을 미치는 경우가 있다. 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, 그들의 함유량은 특별히 제한되지는 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% 초과로 해도 되고, 0.0005% 이상으로 해도 된다.
- [0278] S: 0 이상 0.005% 이하,
- [0279] Se: 0 이상 0.005% 이하
- [0280] S(황) 및 Se(셀레늄)는, Mn 등과 결합해서 인히비터 효과를 발휘하는 데 있어서 유효한 원소이다. 따라서, S 및 Se를 마무리 어닐링 전, 예를 들어 슬래브의 단계에서 각각 0.005 내지 0.050%의 범위로 함유시켜도 된다. 그러나, 이들 원소가 최종 제품에 불순물로서 잔류하고, S 및 Se 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, 그들의 함유량은 특별히 제한되지는 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% 초과로 해도 되고, 0.0005% 이상으로 해도 된다.
- [0281] 본 실시 형태에서는, 규소 강관이, 선택 원소로서, 질량%로, Mn: 0.05% 이상 1.00% 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 1.00% 이하, B: 0.0005% 이상 0.008% 이하, V: 0.002% 이상 0.15% 이하, Nb: 0.005% 이상 0.2% 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.
- [0282] 규소 강관의 화학 성분은, 일반적인 분석 방법에 의해 측정하면 된다. 강 조성의 측정 방법의 상세는 후술한다.
- [0283] 다음으로, 규소 강관의 기타 특징에 대해서 설명한다.
- [0284] 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강관에서는, 규소 강관이, {110}<001> 방위에 발달한 집합 조직을 갖는 것이 바람직하다. 규소 강관이 고스 방위로 제어됨으로써, 자기 특성이 바람직하게 향상된다.
- [0285] 또한, 규소 강관의 판 두께는, 특별히 제한되지는 않지만, 철손을 보다 저감하기 위해서, 판 두께는 평균으로 0.35mm 이하가 바람직하고, 0.30mm 이하가 보다 바람직하다. 또한, 규소 강관의 판 두께의 하한은, 특별히 제한되지는 않지만, 제조 설비나 비용의 관점에서 0.10mm로 해도 된다.
- [0286] 또한, 규소 강관의 표면 조도(중간층과 모재 강관의 계면의 조도)는, 평활한 것이 바람직하다. 예를 들어, 규소 강관의 표면 조도는, 산술 평균 조도(Ra)로 0.5 μ m 이하가 바람직하고, 0.3 μ m 이하가 보다 바람직하다. 또한, 모재 강관의 산술 평균 조도(Ra)의 하한은, 특별히 제한되지는 않지만, 0.1 μ m 이하에서는 철손 개선 효과가 포화되므로 하한을 0.1 μ m로 해도 된다.
- [0287] 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강관에서는, 상기 특징에 기인하여, 포르스테라이트 피막이 없어도 피막 밀착성이 우수하다. 그 때문에, 철손 특성이 바람직하게 개선된다.
- [0288] 이하, 상기한 방향성 전자 강관의 각 특징의 측정 방법에 대해서 상세하게 설명한다.

- [0289] (기술 특징의 측정 방법에 대해서)
- [0290] 먼저, 상기한 방향성 전자 강관의 층 구조는, 예를 들어 하기 방법에 의해 특정하면 된다.
- [0291] 방향성 전자 강관으로부터 시험편을 잘라내고, 시험편의 층 구조를, 주사 전자 현미경(SEM) 또는 투과 전자 현미경(TEM)으로 관찰한다. 예를 들어, 두께가 300nm 이상의 층은 SEM으로 관찰하고, 두께가 300nm 미만의 층은 TEM으로 관찰하면 된다.
- [0292] 구체적으로는, 먼저 처음에, 절단 방향이 판 두께 방향과 평행해지도록 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 비율로 SEM으로 관찰한다. 예를 들어, 반사 전자 조성상(COMPO상)으로 관찰하면, 단면 구조가 무슨 층으로 구성되어 있는지를 유추할 수 있다. 예를 들어, COMPO상에 있어서, 모재 강관은 담색, 중간층은 농색, 절연 피막은 중간색으로서 판별할 수 있다.
- [0293] 단면 구조 중의 각 층을 특정하기 위해서, SEM-EDS를 사용하여 판 두께 방향을 따라 선 분석을 행하고, 각 층의 화학 성분의 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 AXS사제의 XFlash(r)6 | 30), EDS 해석 소프트웨어(브루커 AXS사제의 ESPRIT1.9)를 사용하면 된다.
- [0294] 상기한 COMPO상에서의 관찰 결과 및 SEM-EDS의 정량 분석 결과로부터, 판 두께 방향에서 가장 깊은 위치에 존재하고 있는 층상의 영역이며, 또한 측정 노이즈를 제외하고 Fe 함유량이 80원자% 이상 및 O 함유량이 30원자% 미만으로 되는 영역이며, 또한 이 영역에 대응하는 선 분석의 주사선 상의 선분(두께)이 300nm 이상이면, 이 영역을 모재 강관이라고 판단하고, 이 모재 강관을 제외한 영역을, 중간층 및 절연 피막이라고 판단한다.
- [0295] 상기에서 특정한 모재 강관을 제외한 영역에 관해서, 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% 이상으로 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 유래되는 알루미늄, 마그네슘, 니켈, 망간 등의 상기한 선택 원소가 포함되어도 된다.
- [0296] 상기 인산계 피막인 영역을 판단할 때는, 피막 중에 포함되는 석출물, 개재물 및 공공 등을 판단의 대상에 넣지 않고, 모상으로서 상기 정량 분석 결과를 충족시키는 영역을 인산계 피막이라고 판단한다. 예를 들어, 선 분석의 주사선 상에 석출물, 개재물 및 공공 등이 존재하는 것이 COMPO상이나 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 때는, 선 분석의 주사선 상에 석출물, 개재물 및 공공이 포함되지 않는 위치에서 특정하는 것이 바람직하다.
- [0297] 상기에서 특정한 모재 강관 및 인산계 피막을 제외할 영역이며, 또한 이 영역에 대응하는 선 분석의 주사선 상의 선분(두께)이 300nm 이상이면, 이 영역을 중간층이라고 판단한다.
- [0298] 중간층은, Fe 함유량이 80원자% 미만, P 함유량이 5원자% 미만, Si 함유량이 20원자% 이상, O 함유량이 30원자% 이상을 충족하면 된다. 또한, 중간층이 포르스테라이트 피막이 아니고 산화규소를 주체로 하는 산화막이면, 중간층의 Mg 함유량이 20원자% 미만을 충족하면 된다. 또한, 중간층의 정량 분석 결과는, 중간층에 포함되는 석출물, 개재물 및 공공 등의 분석 결과를 포함하지 않는, 모상으로서의 정량 분석 결과이다. 또한, 중간층을 특정할 때는, 선 분석의 주사선 상에 석출물, 개재물 및 공공이 포함되지 않는 위치에서 특정하는 것이 바람직하다.
- [0299] 상기 COMPO상 관찰 및 SEM-EDS 정량 분석에 의한 각 층의 특정 및 두께의 측정을, 관찰 시야를 바꾸어서 5개소 이상에서 실시한다. 총 5개소 이상에서 구한 각 층의 두께에 대해서, 최댓값 및 최솟값을 제외한 값으로부터 평균값을 구하고, 이 평균값을 각 층의 평균 막 두께로 한다.
- [0300] 또한, 상기한 5개소 이상의 관찰 시야의 적어도 하나에, 선 분석의 주사선 상의 선분(두께)이 300nm 미만으로 되는 층이 존재하면, 해당되는 층을 TEM으로 상세하게 관찰하여, TEM에 의해 해당되는 층의 특정 및 두께의 측정을 행한다.
- [0301] TEM을 사용하여 상세하게 관찰해야 하는 층을 포함하는 시험편을, FIB(Focused Ion Beam) 가공에 의해, 절단 방

향이 판 두께 방향과 평행해지도록 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 않을 경우에는, 연속한 복수 시야에서 단면 구조를 관찰한다.

[0302] 단면 구조 중의 각 층을 특정하기 위해서, TEM-EDS를 사용하여, 판 두께 방향을 따라 선 분석을 행하고, 각 층의 화학 성분의 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.

[0303] 상기한 TEM에서의 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 준해서 행하면 된다.

[0304] 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 행하고, 각 층의 선분(막 두께)을 측정하여, 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.

[0305] 또한, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판에서는, 모재 강판에 접해서 산화막이 존재하고, 산화막에 접해서 인산계 피막이 존재하므로, 상기 판단 기준으로 각 층을 특정했을 경우에, 모재 강판, 산화막 및 인산계 피막 이외의 층은 존재하지 않는다.

[0306] 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 분석하고자 하는 전체 원소로 하면 된다. 또한, 인산계 피막 및 산화막의 피막 조성은, 상기에서 특정한 인산계 피막 및 산화막의 영역 내에서, 각각 평균 조성을 구하면 된다.

[0307] 다음으로, 상기에서 특정한 인산계 피막 중에, 결정 구조가 $Fe_2P_2O_7$ 에 대응하는 제1 결정질 인산화물과, 결정 구조가 $Fe_7(P_2O_7)_4$ 에 대응하는 제2 결정질 인산화물이 포함되는지 여부를, 이하의 방법에 의해 특정하면 된다.

[0308] 상기한 인산계 피막의 특정 결과에 기초하여, 인산계 피막을 포함하는 시험편을, FIB 가공에 의해, 절단 방향이 판 두께 방향과 평행해지도록 잘라내고(상세하게는, 절단면이 판 두께 방향과 평행하고 또한 압연 방향과 수직이 되도록 시험편을 잘라내고), 이 절단면의 단면 구조를, 관찰 시야 중에 인산계 피막이 들어가는 배율로 TEM으로 관찰한다.

[0309] 관찰 시야 중의 인산계 피막에 대해서, 전자선 직경을 인산계 피막의 1/10 또는 200nm 중 작은 쪽으로 하는 광역의 전자선 회절을 행하여, 전자선 조사 영역에 어떠한 결정질 상이 존재하는지 여부를 전자선 회절 패턴으로부터 확인한다.

[0310] 상기한 전자선 회절 패턴에 결정질 상이 존재한다고 확인할 수 있었던 경우에는, 명시야 상에서 대상의 결정질 상을 확인하고, 이 결정질 상에 대해서 TEM-EDS에 의한 점 분석을 행한다. 이 TEM-EDS에 의한 점 분석의 결과, 대상으로 하는 결정질 상의 화학 성분이, Fe, P 및 O의 합계 함유량이 70원자% 이상이면서 또한 100원자% 이하이며, Si가 10원자% 이하이면, 결정질이며 또한 인 함유 상이라고 판단할 수 있으므로, 이 결정질 상을 결정질 인산화물이라고 판단한다.

[0311] 또한, 필요에 따라, 상기 대상으로 하는 결정질 상에 대해서, 대상의 결정질 상만으로부터의 정보가 얻어지도록 전자선을 좁혀서 전자선 회절을 행하여, 전자선 회절 패턴으로부터 대상으로 하는 결정질 상의 결정 구조를 동정한다. 이 동정은, ICDD(International Centre for Diffraction Data)의 PDF(Powder Diffraction File)를 사용하여 행하면 된다.

[0312] 상기한 TEM-EDS 점 분석 결과 및 전자선 회절 결과로부터, 결정질 상이, $Fe_2P_2O_7$ 구조의 제1 결정질 인산화물 또는 $Fe_7(P_2O_7)_4$ 구조의 제2 결정질 인산화물인지 여부를 판단할 수 있다.

- [0313] 또한, 결정질 상이 $Fe_2P_2O_7$ 구조를 갖는지 여부의 동정은, PDF: No.01-072-1516에 기초해서 행하면 된다. 또한, 결정질 상이 $Fe_7(P_2O_7)_4$ 구조를 갖는지 여부의 동정은, PDF: No.01-079-2259에 기초해서 행하면 된다. 또한, 결정질 상을 상기 PDF에 기초하여 동정할 경우, 면 간격의 허용 오차 $\pm 5\%$ 및 면간 각도의 허용 오차 $\pm 3^\circ$ 로서 동정을 행하면 된다.
- [0314] 상기한 전자선 조사 영역에 어떠한 결정질 상이 존재하는지 여부의 확인(광역의 전자선 조사)을, 판 두께 방향을 따라, 인산계 피막과 산화막의 계면으로부터 최표면을 향해서 간극이 생기지 않도록 순차 행하여, 전자선 조사 영역에 결정질 상이 존재하지 않는 것이 확인될 때까지 전자선 회절 패턴의 확인을 반복한다.
- [0315] 상기한 판 두께 방향을 따른 전자선 조사의 반복에 의해, 인산계 피막 중에 결정질 인산화물이 존재하는지 여부, 또한 인산계 피막 중에서 결정질 인산화물이 존재하는 영역을 특정할 수 있다. 예를 들어, 결정질 인산화물이, 인산계 피막 중의 내부 영역 및 표면 영역의 어느 쪽에 존재하는지 여부를 특정할 수 있다.
- [0316] 결정질 인산화물의 면적률은, 다음과 같이 구하면 된다. 예를 들어, 상기 방법으로, 제1 결정질 인산화물 및 제2 결정질 인산화물을 특정하고, 특정한 결정질 인산화물과 모상을 2치화하여, 화상 해석에 의해 결정질 인산화물의 면적률을 구하면 된다. 예를 들어, 표면 영역에 포함되는 제1 결정질 인산화물의 면적률이란, 제1 결정질 인산화물의 합계 면적을, 표면 영역의 총 면적으로 나눈 백분율이다. 또한, 화상 해석을 행하기 위한 화상의 2치화는, 상기 결정질 인산화물의 동정 결과에 기초하여, 조직 사진에 대해서 수작업으로 결정질 인산화물의 착색을 행해서 화상을 2치화해도 된다.
- [0317] 또한, 결정질 인산화물은, 흑색 석출물로서 관찰된다. 그 때문에, 흑색 석출물과 모상을 2치화하여, 화상 해석에 의해 결정질 인산화물의 면적률을 구해도 된다. 이 면적률은, 관찰 시야 중에 포함되는 제1 결정질 인산화물 및 제2 결정질 인산화물의 합계 면적률이 된다. 그 때문에, 미리, 제1 결정질 인산화물과 제2 결정질 인산화물의 존재비(면적비)를 구해 두고, 이 존재비와 상기한 합계 면적률로부터, 제1 결정질 인산화물의 면적률, 및 제2 결정질 인산화물의 면적률을 구해도 된다.
- [0318] 또한, 인산계 피막 중에서, V, W, Zr, Co 또는 Mo가 제2 결정질 인산화물에 포함되는지 여부는, 다음과 같이 확인하면 된다. 예를 들어, 상기에서 특정한 $Fe_7(P_2O_7)_4$ 구조의 제2 결정질 인산화물에 포함되는 원소를 TEM-EDS를 사용하여 정성 분석하면 된다. 제2 결정질 인산화물은, 석출물로서 열적으로 불안정하기 때문에, 정량 분석을 행하는 것이 곤란하지만, 상기 정성 분석에 의해, 제2 결정질 인산화물에, V, W, Zr, Co 또는 Mo가 포함되는지 여부를 확인하면 된다.
- [0319] 또한, 제2 결정질 인산화물의 원 상당 직경은, 다음과 같이 구하면 된다. 예를 들어, 총 5개소 이상의 관찰 시야 각각에서 적어도 5개 이상의 결정질 인산화물의 원 상당 직경을 화상 해석에 의해 구하고, 구한 원 상당 직경으로부터 최댓값 및 최솟값을 제외하고 평균값을 구하여, 이 평균값을 결정질 인산화물의 평균 원 상당 직경으로서 채용한다. 또한, 화상 해석을 행하기 위한 화상의 2치화는, 상기 결정질 인산화물의 동정 결과에 기초하여, 조직 사진에 대해서 수작업으로 결정질 인산화물의 착색을 행해서 화상을 2치화해도 된다.
- [0320] 다음으로, 상기한 규소 강판의 강 조성은, 예를 들어 하기 방법에 의해 관찰하면 된다.
- [0321] 예를 들어, 강 성분은, 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.
- [0322] 또한, 측정 시료가 되는 방향성 전자 강판이, 표면에 산화막이나 인산계 피막을 갖고 있는 경우에는, 이들 피막을 하기 방법으로 제거하고 나서 강 조성을 측정한다.
- [0323] 예를 들어, 피막을 갖는 방향성 전자 강판을, 고온의 알칼리 용액에 침지하면 된다. 구체적으로는, NaOH: 20질량%+H₂O: 80질량%의 수산화나트륨 수용액에, 80℃에서 20분간 침지한 후에, 수세해서 건조시킴으로서, 규소 강판 상의 피막(산화막이나 인산계 피막)을 제거할 수 있다. 또한, 규소 강판 상의 피막의 두께에 따라, 상기 수산화나트륨 수용액에 침지하는 시간을 바꾸면 된다.
- [0324] 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 반사한 회절 반점을 해석하는 방법이다. 회절 반점을 해석함으로써, X선 빔을 조사한 장소의 결정 방위를 동정할 수 있다. 조사 위치를 바꾸어서 복수 개소에서 회절 반점의 해석을 행하면, 각 조사 위치의 결정 방위 분포를 측정할 수 있다. 라우

예법은, 조대한 결정립을 갖는 금속 조직의 결정 방위를 측정하기에 적합한 방법이다.

- [0325] 규소 강판의 표면 조도(중간층과 모재 강판의 계면의 조도)는, 접촉식 표면 조도 측정기 또는 비접촉식 레이저 표면 조도 측정기를 사용하여 측정하면 된다. 규소 강판의 표면에 산화막이나 인산계 피막을 갖는 경우에는, 이들 피막을 상기 방법으로 제거하고 나서 표면 조도를 측정한다.
- [0326] 다음으로, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판을 제조하는 방법을 설명한다.
- [0327] (제조 방법에 대해서)
- [0328] 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.
- [0329] 또한, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판을 제조하는 방법은, 하기 방법에 한정되지 않는다. 하기 제조 방법은, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판을 제조하기 위한 하나의 예이다.
- [0330] 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 제조 방법은, 포르스테라이트 피막을 갖지 않는 방향성 전자 강판의 제조 방법이며, 이하의 공정을 구비한다.
- [0331] (i) 소정의 화학 조성을 갖는 강편을, 열간 압연해서 열연 강판을 얻는 열연 공정
- [0332] (ii) 상기 열연 강판을, 1회 또는 중간 어닐링을 사이에 두고 2회 이상의 냉간 압연을 실시해서 냉연 강판을 얻는 냉연 공정
- [0333] (iii) 상기 냉연 강판에 탈탄 어닐링을 행해서 탈탄 어닐링판을 얻는 탈탄 어닐링 공정
- [0334] (iv) 상기 탈탄 어닐링판에, Al₂O₃와 MgO를 함유하는 어닐링 분리제를 도포해서 건조시키는 어닐링 분리제 도포 공정
- [0335] (v) 어닐링 분리제가 도포된 상기 탈탄 어닐링판에 마무리 어닐링을 행하여, 마무리 어닐링판을 얻는 마무리 어닐링 공정
- [0336] (vi) 상기 마무리 어닐링판의 표면으로부터 잉여의 어닐링 분리제를, 수세 또는 산세의 한쪽 또는 양쪽을 포함하는 방법에 의해 제거하는 어닐링 분리제 제거 공정
- [0337] (vii) 상기 마무리 어닐링판의 표면에 절연 피막을 형성하는 절연 피막 형성 공정
- [0338] 또한, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 제조 방법은, 또한 이하의 공정을 구비해도 된다.
- [0339] (a) 열연 강판을 어닐링하는 열연판 어닐링 공정
- [0340] (b) 열연 강판을 산세하는 열연판 산세 공정
- [0341] (c) 자구 제어 처리를 행하는 자구 제어 공정
- [0342] 이하, 각 공정에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0343] <열연 공정>
- [0344] 열연 공정에서는, 화학 조성으로서, 질량%로,
- [0345] C: 0.020% 이상 0.10% 이하,
- [0346] Si: 0.80% 이상 7.0% 이하,
- [0347] Mn: 0.05% 이상 1.0% 이하,
- [0348] S+Se의 합계: 0 이상 0.050% 이하,
- [0349] 산 가용성 Al: 0.010% 이상 0.065% 이하,
- [0350] N: 0.004% 이상 0.012% 이하,
- [0351] Cr: 0 이상 0.30% 이하,
- [0352] Cu: 0 이상 0.40% 이하,

- [0353] P: 0 이상 0.50% 이하,
- [0354] Sn: 0 이상 0.30% 이하,
- [0355] Sb: 0 이상 0.30% 이하,
- [0356] Ni: 0 이상 1.0% 이하,
- [0357] B: 0 이상 0.008% 이하,
- [0358] V: 0 이상 0.15% 이하,
- [0359] Nb: 0 이상 0.20% 이하,
- [0360] Mo: 0 이상 0.10% 이하,
- [0361] Ti: 0 이상 0.015% 이하,
- [0362] Bi: 0 이상 0.010% 이하
- [0363] 를 함유하고, 잔부가 Fe 및 불순물로 이루어지는 강편을, 열간 압연해서 열연 강판을 얻는다. 본 실시 형태에 서는, 열연 공정 후의 강편을, 열연 강판이라고 칭한다.
- [0364] 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 압연해서 슬래브를 제조해도 된다. 또한, 기타 방법에 의해 슬래브를 제조해도 된다.
- [0365] 슬래브의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 150 내지 350mm이다. 슬래브의 두께는 바람직하게는 220 내지 280mm이다. 슬래브로서, 두께가 10 내지 70mm의, 소위 박 슬래브를 사용해도 된다.
- [0366] 먼저, 강편의 화학 조성의 한정 이유에 대해서 설명한다. 이하, 화학 조성에 관한 %는 질량%를 의미한다.
- [0367] C: 0.020% 이상 0.10% 이하
- [0368] 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, 생산 성이 저하된다. 그 때문에, C 함유량은 0.10% 이하로 한다. 바람직하게는 0.085% 이하, 보다 바람직하게는 0.070% 이하이다.
- [0369] C 함유량은 낮은 편이 바람직하지만, 공업 생산에 있어서의 생산성이나 제품의 자기 특성을 고려했을 경우, C 함유량이 실질적인 하한은 0.020%이다.
- [0370] Si: 0.80% 이상 7.0% 이하
- [0371] 실리콘(Si)은, 방향성 전자 강판의 전기 저항을 높여서 철손을 저하시킨다. Si 함유량이 0.80% 미만이면 마무리 어닐링 시에 γ 변태가 생겨서, 방향성 전자 강판의 결정 방위가 손상되어 버린다. 따라서, Si 함유량은 0.80% 이상이다. Si 함유량은 바람직하게는 2.0% 이상이며, 보다 바람직하게는 2.50% 이상이다.
- [0372] 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.
- [0373] Mn: 0.05% 이상 1.0% 이하
- [0374] 망간(Mn)은, 방향성 전자 강판의 전기 저항을 높여서 철손을 저하시킨다. 또한, Mn은, S 또는 Se와 결합하여 MnS 또는 MnSe를 생성하고, 인히비터로서 기능한다. Mn 함유량이 0.05% 이상 1.0% 이하의 범위 내에 있는 경 우에, 2차 재결정이 안정된다. 따라서, Mn 함유량은, 0.05% 이상 1.0% 이하이다. Mn 함유량의 바람직한 하 한은 0.08%이며, 더욱 바람직하게는 0.09%이다. Mn 함유량의 바람직한 상한은 0.50%이며, 더욱 바람직하게 는 0.20%이다.
- [0375] S 및 Se의 어느 것 또는 양쪽의 합계: 0 이상 0.050% 이하
- [0376] S(황) 및 Se(셀레늄)는, Mn과 결합하여, 인히비터로서 기능하는 MnS 또는 MnSe를 형성하는 원소이다.

- [0377] S 및 Se의 어느 것 또는 양쪽의 합계(S+Se)가 0.050% 초과이면, 열간 압연 후에 MnS나 MnSe의 석출 분산이 불균일해진다. 이 경우, 원하는 2차 재결정 조직이 얻어지지 않아, 자속 밀도가 저하되거나, 순화 후에 MnS가 강 중에 잔존하여, 히스테리시스 손실이 열화되거나 한다. 그 때문에, S와 Se의 합계 함유량은, 0.050% 이하로 한다.
- [0378] S와 Se의 합계 함유량의 하한은 특별히 제한되지는 않고, 0%이면 좋다. 이 하한은, 0.003%로 해도 되고, 0.005%로 해도 된다. 인히비터로서 사용하는 경우, 바람직하게는 0.015% 이상이다.
- [0379] 산 가용성 Al(Sol.Al): 0.010% 이상 0.065% 이하
- [0380] 산 가용성 Al(알루미늄)(Sol.Al)은, N과 결합하여, 인히비터로서 기능하는 AlN이나 (Al, Si)N을 생성하는 원소이다. 산 가용성 Al이 0.010% 미만이면, 효과가 충분히 발현되지 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.
- [0381] 한편, 산 가용성 Al 함유량이 0.065%를 초과하면, AlN이나 (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.
- [0382] N: 0.004% 이상 0.012% 이하
- [0383] N(질소)은, Al과 결합하여, 인히비터로서 기능하는 AlN이나 (Al, Si)N을 형성하는 원소이다. N 함유량이 0.004% 미만이면, AlN이나 (Al, Si)N의 형성이 불충분해지므로, N은 0.004% 이상으로 한다. 바람직하게는 0.006% 이상, 보다 바람직하게는 0.007% 이상이다.
- [0384] 한편, N 함유량이 0.012% 초과이면, 강관 중에 블리스터(공공)가 형성되는 것이 우려된다. 그 때문에, N 함유량을 0.012% 이하로 한다.
- [0385] 상기 강편의 화학 조성은, 상기 원소를 포함하고, 잔부가 Fe 및 불순물로 이루어진다. 그러나, 화합물 형성에 의한 인히비터 기능의 강화나 자기 특성에의 영향을 고려하여, Fe의 일부 대신에, 선택 원소의 1종 또는 2종 이상을 이하의 범위로 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 광석이나 스크랩으로부터, 또는 제조 환경 등으로부터 혼입되는 것을 가리킨다.
- [0386] Cr: 0 이상 0.30% 이하,
- [0387] Cu: 0 이상 0.40% 이하,
- [0388] P: 0 이상 0.50% 이하,
- [0389] Sn: 0 이상 0.30% 이하,
- [0390] Sb: 0 이상 0.30% 이하,
- [0391] Ni: 0 이상 1.00% 이하,
- [0392] B: 0 이상 0.008% 이하,
- [0393] V: 0 이상 0.15% 이하,
- [0394] Nb: 0 이상 0.2% 이하,
- [0395] Mo: 0 이상 0.10% 이하,
- [0396] Ti: 0 이상 0.015% 이하,
- [0397] Bi: 0 이상 0.010% 이하,
- [0398] 이들 선택 원소는, 공지의 목적에 따라 함유시키면 된다. 이들 선택 원소의 함유량의 하한값을 마련할 필요는 없고, 하한값이 0%이어도 된다.

- [0399] 계속해서, 상기 강편을 열간 압연할 때의 조건에 대해서 설명한다.
- [0400] 열간 압연 조건에 대해서는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 이하의 조건이다.
- [0401] 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 가열했을 경우의 여러 문제(전용 가열로가 필요한 것 및 용융 스케일양이 많은 것 등)를 피할 수 있다. 슬래브의 가열 온도의 하한값은 특별히 한정되지 않는다. 가열 온도가 지나치게 낮은 경우, 열간 압연이 곤란해져서, 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.
- [0402] 또한, 다른 방법으로서, 슬래브를 1320℃ 이상의 높은 온도로 가열한다. 1320℃ 이상의 고온까지 가열함으로써, AlN, Mn(S, Se)을 용해시키고, 그 후의 공정에서 미세 석출시킴으로써, 2차 재결정을 안정적으로 발현할 수 있다.
- [0403] 슬래브 가열 공정 그 자체를 생략하고, 주조 후, 슬래브의 온도가 낮아질 때까지 열간 압연을 개시하는 것도 가능하다.
- [0404] 다음으로, 가열된 슬래브에 대해, 열간 압연기를 사용한 열간 압연을 실시하여, 열연 강판을 제조한다. 열간 압연기는 예를 들어, 조압연기와, 조압연기의 하류에 배치된 마무리 압연기를 구비한다. 조압연기는, 일렬로 나열된 조압연 스탠드를 구비한다. 각 조압연 스탠드는, 상하로 배치된 복수의 롤을 포함한다. 마무리 압연기도 마찬가지로, 일렬로 나열된 마무리 압연 스탠드를 구비한다. 각 마무리 압연 스탠드는, 상하로 배치되는 복수의 롤을 포함한다. 가열된 강재를 조압연기에 의해 압연한 후, 또한, 마무리 압연기에 의해 압연하여, 열연 강판을 제조한다.
- [0405] 열연 공정에서의 마무리 온도(마무리 압연기로 마지막으로 강판을 압하하는 마무리 압연 스탠드의 출측에서의 강판 온도)는, 예를 들어 700 내지 1150℃이다. 이상의 열연 공정에 의해 열연 강판을 제조한다.
- [0406] <열연판 어닐링 공정>
- [0407] 열연판 어닐링 공정에서는, 필요에 따라, 열연 공정에 의해 얻어진 열연 강판에 대해, 어닐링(열연판 어닐링)을 행해서 열연 어닐링판을 얻는다. 본 실시 형태에서는, 열연판 어닐링 공정 후의 강판을, 열연 어닐링판이라고 칭한다.
- [0408] 열연판 어닐링은, 열간 압연 시에 생긴 불균일 조직을 가능한 한 균일화하고, 인히비터인 AlN의 석출을 제어하여(미세 석출), 제2상/고용 탄소를 제어하는 것 등을 목적으로 행한다. 어닐링 조건은, 목적에 따라 공지의 조건을 선택하면 된다. 예를 들어 열간 압연 시에 생긴 불균일 조직을 균일화할 경우, 열연 강판을, 어닐링 온도(열연판 어닐링 로에서의 노온)가 750 내지 1200℃에서, 30 내지 600초 유지한다.
- [0409] 열연판 어닐링은 반드시 행할 필요는 없으며, 열연판 어닐링 공정의 실시 유무는, 최종적으로 제조되는 방향성 전자 강판에 요구되는 특성 및 제조 비용에 따라서 결정하면 된다.
- [0410] <열연판 산세 공정>
- [0411] 열연판 산세 공정에서는, 열연 공정 후의 열연 강판 또는 열연판 어닐링을 행한 경우에는, 열연판 어닐링 공정 후의 열연 어닐링판에 대해서, 필요에 따라, 표면에 생성된 스케일을 제거하기 위해 산세를 행한다. 산세 조건에 대해서는 특별히 한정되지 않고, 공지의 조건에서 행하면 된다.
- [0412] <냉연 공정>
- [0413] 냉연 공정에서는, 열연 공정 후, 열연판 어닐링 공정 후, 또는 열연판 산세 공정 후의 열연 강판 또는 열연 어닐링판에 대해, 1회 또는 중간 어닐링을 사이에 둔 2회 이상의 냉간 압연을 실시해서 냉연 강판으로 한다. 본 실시 형태에서는, 냉연 공정 후의 강판을 냉연 강판이라고 칭한다.
- [0414] 최종 냉간 압연에서의 바람직한 냉간 압연율(중간 어닐링을 행하지 않는 누적 냉간 압연율 또는 중간 어닐링을 행한 후의 누적 냉간 압연율)은, 바람직하게는 80% 이상이며, 보다 바람직하게는 90% 이상이다. 최종 냉간 압연율의 바람직한 상한은 95%이다.
- [0415] 여기서, 최종 냉간 압연율(%)은 다음과 같이 정의된다.

- [0416] 최종 냉간 압연율(%)=(1-최종 냉간 압연 후의 강관의 판 두께/최종 냉간 압연 전의 강관의 판 두께)×100
- [0417] <탈탄 어닐링 공정>
- [0418] 탈탄 어닐링 공정에서는, 냉연 공정에 의해 제조된 냉연 강관에 대해서, 필요에 따라 자구 제어 처리를 행한 후, 탈탄 어닐링을 실시해서 1차 재결정시킨다. 또한, 탈탄 어닐링에서는, 자기 특성에 악영향을 미치는 C를 강관으로부터 제거한다. 본 실시 형태에서는, 탈탄 어닐링 공정 후의 강관을, 탈탄 어닐링관이라고 칭한다.
- [0419] 상기 목적을 위해서, 탈탄 어닐링에서는, 어닐링 분위기(노내 분위기)에서의 산화도(PH₂O/PH₂)를 0.01 내지 0.15로 하고, 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.
- [0420] 산화도(PH₂O/PH₂)가 0.01 미만이면, 탈탄 속도가 느려져 생산성이 저하될 뿐만 아니라, 탈탄 불량이 생겨서, 마무리 어닐링 후의 자성이 열화된다. 한편, 0.15 초과이면, Fe계 산화물이 형성되어, 마무리 어닐링 후의 계면 평활화가 곤란해진다.
- [0421] 또한, 어닐링 온도가 750℃ 미만이면, 탈탄 속도가 느려져 생산성이 저하될 뿐만 아니라, 탈탄 불량이 생겨서, 마무리 어닐링 후의 자성이 열화된다. 한편, 900℃ 초과이면 1차 재결정 입경이 원하는 사이즈를 초과해 버리기 때문에, 마무리 어닐링 후의 자성이 열화된다.
- [0422] 또한, 유지 시간이 10초 미만이면, 탈탄을 충분히 행할 수 없다. 한편, 600초 초과이면 생산성이 저하될 뿐만 아니라, 1차 재결정 입경이 원하는 사이즈를 초과해 버리기 때문에, 마무리 어닐링 후의 자성이 열화된다.
- [0423] 또한, 상기 산화도(PH₂O/PH₂)에 따라, 어닐링 온도까지의 승온 과정에서의 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.
- [0424] 또한, 탈탄 어닐링 공정에서는, 또한, 상기 유지 전, 도중, 후의 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 AlN이나 (Al, Si)N 등의 인히비터가 생성되므로, 2차 재결정을 안정적으로 발현할 수 있다.
- [0425] 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% 이상으로 되면 효과가 포화하므로, 0.030% 이하로 되도록 질화 처리를 행해도 된다.
- [0426] 질화 처리의 조건에 대해서는 특별히 한정되지 않고, 공지의 조건에서 행하면 된다.
- [0427] 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, 강온 과정에서 암모니아를 함유하는 분위기 중에서 유지하여 질화 처리를 행한다. 강온 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.
- [0428] <어닐링 분리제 도포 공정>
- [0429] 어닐링 분리제 도포 공정에서는, 탈탄 어닐링 공정 후의 탈탄 어닐링관(질화 처리를 행한 탈탄 어닐링관도 포함함)에 대해서, 필요에 따라 자구 제어 처리를 행한 후, Al₂O₃와 MgO를 함유하는 어닐링 분리제를 도포하고, 도포한 어닐링 분리제를 건조시킨다.
- [0430] 어닐링 분리제가, MgO를 포함하고, Al₂O₃를 포함하지 않는 경우, 마무리 어닐링 공정에서, 강관 상에 포르스테라이트 피막이 형성된다. 한편, 어닐링 분리제가 Al₂O₃를 포함하고, MgO를 포함하지 않는 경우에는, 강관에 멀라이트(3Al₂O₃·2SiO₂)가 형성된다. 이 멀라이트는, 자벽 이동의 장애가 되므로, 방향성 전자 강관의 자기 특성의 열화 원인이 된다.

- [0431] 그 때문에, 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강관의 제조 방법에서는, 어닐링 분리체로서, Al_2O_3 와 MgO 를 주성분으로 하는 어닐링 분리체를 사용한다. Al_2O_3 와 MgO 를 주성분으로 하는 어닐링 분리체를 사용함으로써, 마무리 어닐링 후에, 표면에 포르스테라이트 피막이 형성되지 않고, 또한 평활한 표면의 강관을 얻을 수 있다. 또한, Al_2O_3 와 MgO 가 주성분이라는 것은, 어닐링 분리체 중의 Al_2O_3 와 MgO 의 합계 함유량이 50질량% 이상인 것을 의미한다.
- [0432] 어닐링 분리체는, MgO 와 Al_2O_3 의 질량 비율인 $MgO/(MgO+Al_2O_3)$ 를 5 내지 50%로 하고, 수화 수분을 1.5질량% 이하로 한다.
- [0433] $MgO/(MgO+Al_2O_3)$ 가 5% 미만이면, 다량의 펄라이트가 형성되기 때문에, 철손이 열화된다. 한편, 50% 초과이면, 포르스테라이트가 형성되기 때문에, 철손이 열화된다.
- [0434] 또한, 어닐링 분리체에서의 수화 수분이 1.5질량% 초과이면, 2차 재결정이 불안정해지거나, 마무리 어닐링 중에 강관 표면이 산화되어(SiO_2 가 형성되어), 강관 표면의 평활화가 곤란해지는 경우가 있다. 수화 수분의 하한은 특별히 제한되지는 않지만, 예를 들어 0.1질량%로 하면 된다.
- [0435] 어닐링 분리체는, 물 슬러리 도포 또는 정전 도포 등으로 강관 표면에 도포한다. 어닐링 분리체 도포 공정에서는, 또한, 질화망간, 질화철이나 질화크롬 등, 마무리 어닐링 공정에서 2차 재결정 전에 분해해서 탈탄 강관 또는 탈탄질화관을 질화하는 질화물을 어닐링 분리체에 첨가해도 된다.
- [0436] <마무리 어닐링 공정>
- [0437] 상기 어닐링 분리체가 도포된 탈탄 어닐링관에 마무리 어닐링을 행하여, 마무리 어닐링관으로 한다. 어닐링 분리체를 도포한 탈탄 어닐링관에 마무리 어닐링을 실시함으로써, 2차 재결정이 진행되어, 결정 방위가 {110}<001> 방위에 집적된다. 본 실시 형태에서는, 마무리 어닐링 공정 후의 강관을 마무리 어닐링관이라고 칭한다.
- [0438] 마무리 어닐링 시에는, 분위기(노내 분위기)가, 수소를 함유하는 경우에는, 산화도(PH_2O/PH_2)를 0.00010 내지 0.2로 하고, 수소를 함유하지 않는 불활성 가스(질소나 아르곤 등)를 포함하는 경우에는, 노점을 $0^{\circ}C$ 이하로 한다.
- [0439] 분위기에 따라서 노점, 또는 산화도를 상기 범위로 함으로써, 2차 재결정을 안정되게 발현하여 방위 집적도를 높일 수 있다.
- [0440] 분위기가 수소를 함유하는 경우에, 산화도가 0.00010 미만이면, 탈탄 어닐링으로 형성한 조밀한 표면 실리카막이 마무리 어닐링의 2차 재결정 전에 환원해서 2차 재결정이 불안정해진다. 한편, 산화도가 0.2 초과이면, AlN 이나 $(Al, Si)N$ 등의 인히비터의 분해가 촉진되어 2차 재결정이 불안정해진다. 또한, 분위기가 수소를 함유하지 않는 불활성 가스의 경우에는, 노점이 $0^{\circ}C$ 초과이면, AlN 이나 $(Al, Si)N$ 등의 인히비터의 분해가 촉진되어 2차 재결정이 불안정해진다. 노점의 하한은, 특별히 제한되지는 않지만, 예를 들어 $-30^{\circ}C$ 로 하면 된다.
- [0441] <어닐링 분리체 제거 공정>
- [0442] 어닐링 분리체 제거 공정에서는, 마무리 어닐링 후의 강관(마무리 어닐링관)의 표면으로부터, 마무리 어닐링에서 강관과 반응하지 않은 미반응의 어닐링 분리체 등의 잉여의 어닐링 분리체를, 수세 또는 산세의 한쪽 또는 양쪽을 포함하는 방법에 의해 제거한다.
- [0443] 강관 표면이 잉여의 어닐링 분리체의 제거가 불충분할 경우, 점적물이 악화되어, 철심으로서의 성능이 저하되어 버린다.
- [0444] 잉여의 어닐링 분리체를 제거하기 위해서, 수세, 산세에 더하여, 또한 스크리버를 사용해서 제거를 행해도 된다. 스크리버를 사용함으로써 절연 피막 형성 공정에서의 습윤성을 악화시키는 잉여의 어닐링 분리체의 제거를 확실하게 행할 수 있다.
- [0445] 또한, 잉여의 어닐링 분리체를 제거하기 위해서 산세를 행하는 경우에는, 체적비 농도가 20% 미만의 산성 용액을 사용하여 산세를 행하면 된다. 예를 들어, 황산, 질산, 염산, 인산, 염소산, 산화크롬 수용액, 크롬 황산, 과망간산, 퍼옥소황산 및 퍼옥소인산의 1종 또는 2종 이상을 합계 20체적% 미만 함유하는 용액을 사용하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10체적% 미만이다. 체적비 농도의 하한은 특별히 제한되지는 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.

- [0446] 또한, 산세를 행하는 경우, 용액의 액온을 20 내지 80℃로 하는 것이 바람직하다. 액온을 상기 범위로 함으로써, 강판 표면의 잉여의 어닐링 분리제를 효율적으로 제거할 수 있다.
- [0447] <절연 피막 형성 공정>
- [0448] 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.
- [0449] 이 절연 피막은, 방향성 전자 강판에 장력을 부여함으로써, 강판 단판으로서의 절손을 저하시킴과 함께, 방향성 전자 강판을 적층해서 사용할 때, 강판간의 전기적 절연성을 확보함으로써 철심으로서의 절손을 저하시킨다.
- [0450] 절연 피막은, 마무리 어닐링판의 표면에, 인산염 또는 콜로이달 실리카의 적어도 한쪽을 주성분으로 하고, 크롬산염을 함유하지 않는 코팅 용액을 도포하여, 350 내지 600℃에서 베이킹하고, 그 후, 800 내지 1000℃의 온도에서 열처리함으로써 형성된다.
- [0451] 또한, 상기 코팅 용액은, 크롬산염을 함유하지 않고,
- [0452] 고형분 환산으로 100질량부의, Al, Fe, Mg, Mn, Ni 및 Zn 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속의 인산 금속염인 제1 인산 금속염과;
- [0453] 고형분 환산으로 3 내지 20질량부의, Co, Mo, V, W 및 Zr 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속의 인산 금속염인 제2 인산 금속염과;
- [0454] 고형분 환산으로 35 내지 125질량부의 콜로이달 실리카와;
- [0455] 0.3 내지 6.0질량부의 중합 보조제;
- [0456] 를 함유하고, 크롬산염을 함유하지 않는 것이 바람직하다.
- [0457] 또한, 상기 콜로이달 실리카의 평균 1차 입경이 7 내지 30nm인 것이 바람직하다.
- [0458] 또한, 상기 중합 보조제가, 아질산, 아질산나트륨, 아질산칼륨, 질산, 질산나트륨, 질산칼륨, 아염소산, 아염소산나트륨, 포스폰산, 포스폰산나트륨, 트리인산, 트리인산나트륨, 폴리인산 및 폴리인산나트륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.
- [0459] 또한, 상기 코팅 용액은, 또한, 붕산, 붕산나트륨, 산화티타늄, 산화몰리브덴, 안료 및 티타늄산바륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0460] 절연 피막의 베이킹 온도가 350℃ 미만이면, 절연 피막이 통관 중에 액 늘어짐을 일으켜서, 외관 불량률의 원인이 됨과 함께, 충분한 밀착성을 갖는 절연 피막을 얻을 수 없다. 또한, 600℃ 초과이면, 가열 속도가 지나치게 빠르므로 절연 피막의 최표면만 경화가 진행되고, 내부의 경화가 지연되므로, 피막 형성 불량률의 원인이 되어, 피막 밀착성이 불충분해진다. 또한, 베이킹 후의 열처리 온도가 800℃ 미만이면, 피막 형성 불량률(경화 부족)이 되어, 충분한 피막 장력을 얻을 수 없다. 또한, 1000℃ 초과이면 인산염의 분해가 일어나서, 피막 형성 불량률이 되어 피막 밀착성이 불충분해진다.
- [0461] 절연 피막의 열처리 시, 분위기 가스는, 수소가 5 내지 100체적%이면서 또한 질소가 95 내지 0체적%인 혼합 가스로 하고, 분위기의 산화도(PH₂O/PH₂)는, 0.001 내지 0.15로 한다. 또한, 열처리 시의 800 내지 1000℃에서의 유지 시간은, 10 내지 120초로 한다.
- [0462] 상기 조건에서의 열처리 후에, 강판을 냉각한다. 열처리 후의 냉각 시, 분위기 가스는, 수소가 5 내지 100체적%이면서 또한 질소가 95 내지 0체적%인 혼합 가스로 하고, 분위기의 산화도(PH₂O/PH₂)는, 0.001 내지 0.1로 한다. 또한, 열처리 후의 냉각 시, 800 내지 500℃의 온도 범위에서의 평균 냉각 속도는, 5 내지 45℃/초로 한다.
- [0463] 또한, 절연 피막의 열처리 후의 냉각 시의 분위기의 산화도는, 절연 피막의 열처리 시의 분위기의 산화도보다 낮은 값으로 변경한다. 단, 인산계 피막의 V+W+Zr+Co+Mo의 합계 함유량이, 0.1원자% 이상 10원자% 이하를 충족시키는 경우에는, 절연 피막의 열처리 후의 냉각 시의 분위기의 산화도를, 절연 피막의 열처리 시의 분위기의

산화도보다 낮은 값으로 변경하지 않아도 된다.

- [0464] 상기한, 절연 피막의 열처리 시의 분위기 가스 및 산화도, 열처리 후의 냉각 시의 분위기 가스, 산화도 및 냉각 속도, 그리고 절연 피막의 열처리 시와 냉각 시에 분위기의 산화도를 변경하는 것은, 상기한 조건 (III)에 해당한다. 인산계 피막 중에 제1 결정질 인산화물 및 제2 결정질 인산화물을 형성하기 위해서는, 이 조건 (III)을 만족시킬 필요가 있다.
- [0465] <자구 제어 공정>
- [0466] 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판의 제조 방법에서는, 냉연 공정과 탈탄 어닐링 공정의 사이(제1), 탈탄 어닐링 공정과 어닐링 분리제 도포 공정의 사이(제2), 어닐링 분리제 제거 공정과 절연 피막 형성 공정의 사이(제3) 또는 절연 피막 형성 공정 후(제4)의 어느 것에, 자구 제어 처리를 행하는 자구 제어 공정을 구비해도 된다.
- [0467] 자구 제어 처리를 행함으로써, 방향성 전자 강판의 철손을 보다 저감시킬 수 있다. 자구 제어 처리를, 냉연 공정과 탈탄 어닐링 공정의 사이, 탈탄 어닐링 공정과 어닐링 분리제 도포 공정의 사이, 어닐링 분리제 제거 공정과 절연 피막 형성 공정의 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.
- [0468] 또한, 자구 제어 처리를 절연 피막 형성 공정 후에 행하는 경우에는, 압연 방향에 교차하는 방향으로 연장되는 선상 또는 점상의 응력 변형부나 흠부를, 압연 방향을 따라 소정 간격으로 형성함으로써, 180° 자구의 폭을 좁게(180° 자구를 세분화) 하면 된다.
- [0469] 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 변형부나 흠부의 형성에 의해 절연 피막에 손상이 발생해서 절연성 등의 특성이 열화되는 경우에는, 다시 절연 피막을 형성해서 손상을 보수해도 된다.
- [0470] 실시예 1
- [0471] 다음으로, 실시예에 의해 본 발명의 일 양태의 효과를 더욱 구체적으로 상세하게 설명하는데, 실시예에서의 조건은, 본 발명의 실시 가능성 및 효과를 확인하기 위해서 채용한 일 조건예이며, 본 발명은, 이 일 조건예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명은, 본 발명의 요지를 일탈하지 않고, 본 발명의 목적을 달성하는 한에 있어서 다양한 조건을 채용할 수 있는 것이다.
- [0472] 규소 강판의 화학 성분이 표 1에 나타내는 조성으로 되도록 화학 성분을 조정한 강 슬래브를, 1150℃로 가열해서 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 둔 복수 회의 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 가열부터 질화 처리에서는, 공기 조건을 적용하였다.
- [0473] 상기한 탈탄 어닐링 후의 탈탄 어닐링판에 대해서, Al₂O₃와 MgO의 비율(MgO/(Al₂O₃+MgO)) 및 수화 수분이 표 2 내지 5에 나타내는 조건인 어닐링 분리제를 도포해서 건조시켰다. 또한, 어닐링 분리제 중의 Al₂O₃와 MgO의 합계 함유량은, 50질량% 이상이였다. 어닐링 분리제를 도포한 탈탄 어닐링판에 대해서, 1200℃에서 20시간의 마무리 어닐링을 행하였다.
- [0474] 그 후, 성분을 조정한 절연 피막 형성용 코팅 용액을 도포하여, 베이킹, 또한 표 2 내지 5에 나타내는 조건에서 열처리하였다. 열처리 후에, 표 2 내지 5에 나타내는 조건에서 냉각하여, 절연 피막을 형성시켰다.
- [0475] 또한, 절연 피막 형성 공정 후에 자구 제어를 행하였다. 자구 제어에서는, 레이저를 사용하여, 응력 변형부 또는 흠부를 형성하였다.
- [0476] 얻어진 방향성 전자 강판 No.1 내지 73에 대해서, 규소 강판의 화학 조성, 중간층의 평균 피막 조성 및 평균 막 두께, 절연 피막의 평균 피막 조성 및 평균 막 두께, 그리고 절연 피막 중의 결정질 인산화물의 상태를, 상기 방법에 기초하여 측정하였다. 이들의 결과를 표 1 내지 17에 나타낸다. 또한, 표 중에서, 「제1 영역」은 「제1 내부 영역」을 나타내고, 「제2 영역」은 「제2 내부 영역」을 나타낸다.

- [0477] 또한, 얻어진 방향성 전자 강관 No.1 내지 73에 대해서, 철손 및 피막 밀착성을 평가하였다.
- [0478] <철손>
- [0479] 제작한 방향성 전자 강관으로부터 채취한 시료에 대해서, JIS C 2550-1:2000에 기초하여, 엡스타인 시험에 의해 여자 자속 밀도 1.7T, 주파수 50Hz에서의 철손 W17/50(W/kg)을 측정하였다. 철손 W17/50이 0.68W/kg 미만인 경우를 합격으로 판단하였다.
- [0480] <피막 밀착성>
- [0481] 제조한 방향성 전자 강관으로부터 채취한 시험편을, 직경 20mm 또는 직경 15mm의 원통에 감았다가(180° 굽힘), 복귀시켰을 때의 피막 잔존 면적률로, 절연 피막의 피막 밀착성을 평가하였다. 절연 피막의 피막 밀착성의 평가는, 육안으로 절연 피막의 박리 유무를 판단하였다. 강관으로부터 박리하지 않고, 피막 잔존 면적률이 90% 이상을 「VERY GOOD」, 86% 이상 90% 미만을 「GOOD」, 80% 이상 86% 미만을 「Poor」, 80% 미만을 「NG」로 하였다. 시험 조건이 직경 20mm 또는 직경 15mm의 어떠한 경우든, 피막 잔존 면적률이 86% 이상일 경우(상기 「VERY GOOD」 또는 「GOOD」)를 합격으로 판단하였다.
- [0482] 결과를 표 18 내지 21에 나타낸다.
- [0483] 표 1 내지 21로부터 알 수 있는 바와 같이, No.1 내지 73 중, 본 발명에는, 제품 특징이 본 발명 범위를 충족시키고 있어, 피막 밀착성이 우수하였다. 또한, 철손 특성도 우수하였다.
- [0484] 이에 반해, No.1 내지 73 중, 비교예는, 제품 특징의 적어도 하나가 본 발명 범위를 벗어나고 있어, 철손 및/또는 피막 밀착성이 떨어졌다.

표 1

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

※ 표 중에서 「-」는, 합금 원소로서 의도적으로 첨가하지 않은 것을 나타냄.

표 2

계조 조건	이탈링 분리계 도포	철연 피막 형성	배이징 후의 열처리				열처리 후의 냉각						
			MgO/ (MgO+ Al ₂ O ₃)	수화 수분	코팅 용액의 종류	분위기의 순수	분위기 산화도 PH ₂ O/PH ₂	유지 온도	시간	분위기의 순수	분위기 산화도 PH ₂ O/PH ₂	800°C~ 500°C의 냉각 속도	
													질소
1	강 A	40	0.8	Cr-프로리	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
2	강 A	40	0.8	Cr-프로리	75	25	0.03	850	30	75	25	0.03	15
3	강 A	40	0.8	Cr-프로리	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
4	강 A	40	0.8	Cr-프로리	75	25	0.03	850	30	75	25	0.03	15
5	강 A	60	0.8	Cr-프로리	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
6	강 A	100	0.8	Cr-프로리	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
7	강 A	40	1.7	강판 표면이 과잉으로 산화되었기 때문에 미실시	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	강 A	40	0.8	Cr-프로리	4	96	0.03	850	30	4	96	0.007	15
9	강 A	40	0.8	Cr-프로리	75	25	0.0002	850	30	75	25	0.0002	15
10	강 A	40	0.8	Cr-프로리	75	25	0.18	850	30	75	25	0.18	15
11	강 A	40	0.8	Cr-프로리	75	25	0.03	700	30	75	25	0.008	15
12	강 A	40	0.8	Cr-프로리	75	25	0.03	850	5	75	25	0.008	15
13	강 A	40	0.8	Cr-프로리	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	50
14	강 A	40	0.8	Cr-프로리	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
15	강 A	40	0.8	Cr-프로리	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
16	강 A	40	0.8	Cr-프로리	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
17	강 A	40	0.8	Cr-프로리	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
18	강 A	40	0.8	Cr-프로리	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15

표 3

이탈륨 분리에 도포	MgO/ (MgO+ Al ₂ O ₃)	수화 수분	원인 파악 형성	배이징 후의 열처리		분위기 산화도 PH ₂ O/PH ₂	유지 온도	시간	열처리 후의 냉각		분위기 산화도 PH ₂ O/PH ₂	800°C~ 500°C의 냉각 속도
				분위기의 혼합 가스 수소	질소				분위기의 혼합 가스 수소	질소		
강A	40	0.8	Cr 프러린	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
강A	40	0.8	Cr 프러린	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
강A	40	0.8	Cr 프러린	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
강A	40	0.8	Cr 프러린	75	25	0.03	800	30	75	25	0.008	15
강A	40	0.8	Cr 프러린	75	25	0.03	900	30	75	25	0.008	15
강A	40	0.8	Cr 프러린	75	25	0.03	950	30	75	25	0.008	15
강A	40	0.8	Cr 프러린	75	25	0.03	1000	30	75	25	0.008	15
강A	40	0.8	Cr 프러린	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
강A	40	0.8	Cr 프러린	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
강A	40	0.8	Cr 프러린	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
강A	40	0.8	Cr 프러린	75	25	0.03	850	30	75	25	0.016	15
강A	40	0.8	Cr 프러린	75	25	0.03	850	30	75	25	0.023	15
강A	40	0.8	Cr 프러린	75	25	0.03	1000	120	75	25	0.008	15
강A	40	0.8	Cr 프러린	75	25	0.03	850	30	4	96	0.007	15
강A	40	0.8	Cr 프러린	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
강A	60	0.8	Cr 프러린	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
강B	40	0.8	Cr 프러린	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
강C	40	0.8	Cr 프러린	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15

표 4

계조 조건	이탈링 분리계 도포	질연 피막 형성	베이킹 후의 열처리				열처리 후의 냉각				
			수소	분위기 산화도	온도	시간	수소	분위기 산화도	800°C~500°C의 냉각 속도		
										분위기의 혼합 가스	PH ₂ O/PH ₂
37	강 D 40	Cr 프린 0.8	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
38	강 E 40	Cr 프린 0.8	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
39	강 F 40	Cr 프린 0.8	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
40	강 G 40	Cr 프린 0.8	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
41	강 H 40	Cr 프린 0.8	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
42	강 I 40	Cr 프린 0.8	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
43	강 J 40	Cr 프린 0.8	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
44	강 K 40	Cr 프린 0.8	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
45	강 L 40	Cr 프린 0.8	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
46	강 M 40	Cr 프린 0.8	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
47	강 N 40	Cr 프린 0.8	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
48	강 O 40	Cr 프린 0.8	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
49	강 A 40	Cr 프린 0.8	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
50	강 A 40	Cr 프린 0.8	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
51	강 A 40	Cr 프린 0.8	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
52	강 A 40	Cr 프린 0.8	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
53	강 A 30	Cr 프린 0.5	75	25	0.01	850	30	75	25	0.008	15
54	강 A 20	Cr 프린 0.5	75	25	0.1	850	30	75	25	0.008	15

[0488]

표 5

계조 조건	이탈링 분리에 도포	수화 수분	코팅 용액의 종류	배이징 후의 열처리		분위기 산화도 PH ₂ O/PH ₂	유지 온도	시간	열처리 후의 냉각		분위기 산화도 PH ₂ O/PH ₂	800°C~500°C의 냉각 속도
				분위기의 혼합 가스 수소	질소				분위기의 혼합 가스 수소	질소		
	mass%	mass%	-	vol%	vol%	-	°C	sec	vol%	vol%	-	°C/sec
강 A	50	0.6	Cr-프로리	75	25	0.1	850	30	75	25	0.008	15
강 A	50	1.4	Cr-프로리	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
강 A	5	0.7	Cr-프로리	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
강 A	40	0.8	Cr-프로리	75	25	0.1	850	30	75	25	0.008	15
강 A	40	0.8	Cr-프로리	75	25	0.01	850	30	75	25	0.008	15
강 A	30	0.5	Cr-프로리	75	25	0.06	850	30	75	25	0.06	10
강 A	30	0.5	Cr-프로리	75	25	0.03	850	30	75	25	0.004	40
강 A	30	0.5	Cr-프로리	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
강 A	30	0.5	Cr-프로리	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
강 A	30	0.5	Cr-프로리	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
강 A	30	0.5	Cr-프로리	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
강 A	30	0.5	Cr-프로리	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
강 A	30	0.3	Cr-프로리	75	25	0.008	800	10	75	25	0.004	15
강 A	45	1.4	Cr-프로리	75	25	0.1	1000	110	75	25	0.01	15
강 A	30	0.5	Cr-프로리	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15
강 A	30	0.5	Cr-프로리	75	25	0.03	850	30	75	25	0.008	15

[0489]

표 6

	제조 결과					평균 막 두께	절연 피막					
	중간종 피막 조성(단위: 원자%)						피막 조성(단위: 원자%)					
	Si	O	Mg	P	Fe	P	Si	O	Fe	Cr		
1	강 A	37	55	2	3	3	20	13	15	62.9	7	0.1
2	강 A	38	54	2	3	3	18	13	14	62.9	7	0.1
3	강 A	36	56	2	3	3	21	13	14	62.9	7	0.1
4	강 A	37	55	2	3	3	23	13	15	62.9	7	0.1
5	강 A	20	54	21	4	1	69.4	14	15	64.9	3	0.1
6	강 A	21	46	28	4	1	14.75	15	16	64.9	1	0.1
7	강 A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	강 A	37	55	2	3	3	22	13	14	62.9	7	0.1
9	강 A	37	57	2	3	1	1	13	14	62.9	7	0.1
10	강 A	24	37	2	5	32	39	13	14	62.9	7	0.1
11	강 A	37	55	2	3	3	11	13	14	62.9	7	0.1
12	강 A	38	54	2	3	3	15	13	14	62.9	7	0.1
13	강 A	39	53	2	3	3	23	13	14	62.9	7	0.1
14	강 A	37	55	2	3	3	19	13	15	62.9	7	0.1
15	강 A	36	56	2	3	3	20	13	15	62.9	7	0.1
16	강 A	37	55	2	3	3	21	13	15	62.9	7	0.1
17	강 A	37	55	2	3	3	20	13	15	62.9	7	0.1
18	강 A	36	56	2	3	3	22	13	14	62.9	7	0.1

[0490]

표 7

	제조 결과						평균 막 두께 nm	절연 피막				
	중간층							피막 조성(단위: 원자%)				
	Si	O	Mg	P	Fe			P	Si	O	Fe	Cr
19	강 A	36	56	2	3	3	18	13	14	62.9	7	0.1
20	강 A	38	54	2	3	3	21	13	14	62.9	7	0.1
21	강 A	37	55	2	3	3	20	13	14	62.9	7	0.1
22	강 A	36	56	2	3	3	17	14	15	62.9	5	0.1
23	강 A	38	54	2	3	3	25	12	13	61.9	10	0.1
24	강 A	37	55	2	3	3	31	11	12	60.9	13	0.1
25	강 A	37	55	2	3	3	37	9	10	59.9	18	0.1
26	강 A	37	55	2	3	3	22	13	14	61.9	7	0.1
27	강 A	36	56	2	3	3	21	13	14	63.4	7	0.1
28	강 A	36	56	2	3	3	20	13	14	63.7	7	0.1
29	강 A	37	55	2	3	3	21	13	14	63.7	7	0.1
30	강 A	36	56	2	3	3	19	13	14	63.7	7	0.1
31	강 A	37	55	2	3	3	58	13	14	62.9	7	0.1
32	강 A	38	54	2	3	3	20	13	14	62.9	7	0.1
33	강 A	38	54	2	3	3	22	13	14	61.5	7	1.5
34	강 A	21	53	21	4	1	702	14	15	63.5	3	1.5
35	강 B	36	56	2	3	3	18	13	14	62.9	7	0.1
36	강 C	38	54	2	3	3	22	13	14	62.9	7	0.1

표 8

	제조 결과						평균 막 두께 nm	결연 피막				
	증진층							피막 조성(단위: 원자%)				
	Si	O	Mg	P	Fe			P	Si	O	Fe	Cr
37	강 D	38	54	2	3	3	20	13	14	62.9	7	0.1
38	강 E	37	55	2	3	3	19	13	14	62.9	7	0.1
39	강 F	37	55	2	3	3	20	13	14	62.9	7	0.1
40	강 G	36	56	2	3	3	21	13	14	62.9	7	0.1
41	강 H	38	54	2	3	3	18	13	14	62.9	7	0.1
42	강 I	36	56	2	3	3	21	13	14	62.9	7	0.1
43	강 J	37	55	2	3	3	20	13	14	62.9	7	0.1
44	강 K	36	56	2	3	3	19	13	14	62.9	7	0.1
45	강 L	37	55	2	3	3	19	13	14	62.9	7	0.1
46	강 M	37	55	2	3	3	21	13	14	62.9	7	0.1
47	강 N	38	54	2	3	3	20	13	14	62.9	7	0.1
48	강 O	36	56	2	3	3	18	13	14	62.9	7	0.1
49	강 A	37	55	2	3	3	19	13	15	61.8	7	0.1
50	강 A	36	56	2	3	3	20	13	15	61.9	7	0.1
51	강 A	37	55	2	3	3	21	13	15	61.9	7	0.1
52	강 A	37	55	2	3	3	20	13	15	61.9	7	0.1
53	강 A	43	45	4	4	4	13	13	14	61.9	8	0.1
54	강 A	30	67	1	1	1	24	13	14	64.9	5	0.1

표 6

	제조 결과						평균 막 두께 nm	절연 피막				
	중간층							피막 조성(단위: 원자%)				
	Si	O	Mg	P	Fe			P	Si	O	Fe	Cr
55	강 A	27	53	16	2	2	31	14	15	60.9	7	0.1
56	강 A	36	39	19	3	3	25	13	14	62.9	7	0.1
57	강 A	36	57.5	0.5	3	3	20	13	14	62.9	7	0.1
58	강 A	36	55	2	4	3	25	14	14	61.9	7	0.1
59	강 A	36	58.5	2	0.5	3	15	13	14	62.9	7	0.1
60	강 A	36	40	2	3	19	22	12	15	62.9	7	0.1
61	강 A	36	58	2	3	1	18	13	14	62.9	7	0.1
62	강 A	37	55	2	3	3	19	15	9	61.7	4	0.9
63	강 A	36	56	2	3	3	20	9	18	63.6	2	0.1
64	강 A	36	56	2	3	3	18	15	8	62.2	3	0.1
65	강 A	37	55	2	3	3	21	9	17	63.2	2	0.1
66	강 A	36	56	2	3	3	19	16	9	60.4	5	0.1
67	강 A	36	56	2	3	3	20	9	18	60.7	3	0.1
68	강 A	38	54	2	3	3	19	16	8	60.0	4	0.1
69	강 A	36	56	2	3	3	19	10	18	60.1	2	0.1
70	강 A	40	55	1	2	2	3	14	15	62.9	5	0.1
71	강 A	33	57	3	2	5	490	14	15	58.9	9	0.1
72	강 A	37	55	2	3	3	21	13	14	62.9	7	0.1
73	강 A	38	54	2	3	3	21	13	14	62.9	7	0.1

표 10

	계조 결과													평균 막 두께 μm	
	절연 피막 피막 조성(단위: 원자%)														
	Al (a)	Mg (a)	Mn (a)	Ni (a)	Zn (a)	V (b)	W (b)	Zr (b)	Co (b)	Mo (b)	(a)의 함유량	(b)의 함유량			
1	강 A	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	0.0	2
2	강 A	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
3	강 A	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
4	강 A	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	0.0	2
5	강 A	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
6	강 A	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
7	강 A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	강 A	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
9	강 A	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
10	강 A	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
11	강 A	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
12	강 A	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
13	강 A	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
14	강 A	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	0.0	2
15	강 A	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	0.0	2
16	강 A	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	2.0	0.0	2
17	강 A	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	2.0	0.0	2
18	강 A	2	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2

[0494]

표 11

	제조 결과														평균 단 두께 μm
	필연 피막														
	피막 조성(단위: 원자%)														
	Al (a)	Mg (a)	Mn (a)	Ni (a)	Zn (a)	V (b)	W (b)	Zr (b)	Co (b)	Mo (b)	(a)의 합계 함유량	(b)의 합계 함유량			
19	강 A	2	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	2.0	1.0	2
20	강 A	2	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	2.0	1.0	2
21	강 A	2	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	2.0	1.0	2
22	강 A	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
23	강 A	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
24	강 A	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
25	강 A	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
26	강 A	2	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	2.0	2.0	2
27	강 A	2	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	2.0	0.5	2
28	강 A	2	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	2.0	0.2	2
29	강 A	2	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	2.0	0.2	2
30	강 A	2	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	2.0	0.2	2
31	강 A	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
32	강 A	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
33	강 A	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
34	강 A	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
35	강 B	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
36	강 C	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2

[0495]

표 12

	제조 결과														평균 막 두께 μm
	절연 피막														
	피막 조성(단위: 원자%)														
	Al (a)	Mg (a)	Mn (a)	Ni (a)	Zn (a)	V (b)	W (b)	Zr (b)	Co (b)	Mo (b)	(a)의 합계 함유량	(b)의 합계 함유량			
37	강 D	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
38	강 E	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
39	강 F	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
40	강 G	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
41	강 H	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
42	강 I	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
43	강 J	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
44	강 K	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
45	강 L	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
46	강 M	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
47	강 N	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
48	강 O	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
49	강 A	0.1	2	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.1	1.0	2
50	강 A	-	-	2	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
51	강 A	-	-	-	2	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
52	강 A	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
53	강 A	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
54	강 A	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2

[0496]

표 13

		제조 결과													평균	
		품질 피막													막 두께	
		피막 조성(단위: 원자%)														
		Al (a)	Mg (a)	Mn (a)	Ni (a)	Zn (a)	V (b)	W (b)	Zr (b)	Co (b)	Mo (b)	(a)의 함유량	(b)의 함유량			
55	강 A	2	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
56	강 A	2	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
57	강 A	2	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
58	강 A	2	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
59	강 A	2	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
60	강 A	2	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
61	강 A	2	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
62	강 A	9	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	9.0	0.4	2
63	강 A	7	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	7.0	0.3	2
64	강 A	9	-	-	-	-	2.7	-	-	-	-	-	-	9.0	2.7	2
65	강 A	7	-	-	-	-	1.7	-	-	-	-	-	-	7.0	1.7	2
66	강 A	9	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	9.0	0.5	2
67	강 A	9	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	9.0	0.2	2
68	강 A	9	-	-	-	-	2.9	-	-	-	-	-	-	9.0	2.9	2
69	강 A	8	-	-	-	-	1.8	-	-	-	-	-	-	8.0	1.8	2
70	강 A	2	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
71	강 A	2	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	2
72	강 A	2	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	0.2
73	강 A	2	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.0	9

[0497]

표 14

제조 결과		결정질 인산화물		제1 및 제2 결정질 인산화물의 인산화물		제1 및 제2 결정질 인산화물의 내부 영역에서의 면적 비율		
결정질 인산화물의 유무	제1 결정질 인산화물	제2 결정질 인산화물	V,W,Zr, Co,Mo의 함유 유무	평균 원 상당 직경 nm	인산화물의 합계 면적률		인산화물의 내부 영역에서의 면적 비율	
					표면 영역 area%	내부 영역 area%	제1 영역 %	제2 영역 %
-	유	-	-	34	0	6	21	48
강 A	유	유	유 (V)	37	0	11	37	76
강 A	유	유	유 (V)	38	0	25	64	93
강 A	유	무	-	-	0	10	-	-
강 A	무	무	-	-	-	-	-	-
강 A	무	무	-	-	-	-	-	-
강 A	-	-	-	-	-	-	-	-
강 A	-	무	-	-	0	8	-	-
강 A	유	유	유 (V)	36	0	26	63	94
강 A	유	유	유 (V)	38	0	23	66	93
강 A	유	무	-	35	0	26	-	-
강 A	유	무	-	36	0	7	-	-
강 A	유	무	-	33	0	23	-	-
강 A	유	유	-	32	0	5	18	53
강 A	유	유	-	34	0	6	23	52
강 A	유	유	-	33	0	4	21	49
강 A	유	유	-	31	0	7	21	53
강 A	유	유 (W)	-	36	0	24	67	95

[0498]

표 15

		계조 결과		절연 피막		계1 및 계2 결정질 인산화물		계1 및 계2 결정질 인산화물의 합계 면적률		계2 결정질 인산화물의 내부 영역에서의 면적 비율	
No	시험 방법	결정질 인산화물		V,W,Zr, Co,Mo의 함유 유부	평균 원상당 직경 nm	area%	area%	계1 영역 %	계2 영역 %	계1 영역	계2 영역
		계1 결정질 인산화물	계2 결정질 인산화물								
19	강 A	유	유	유 (Zr)	33	0	23	64	93		
20	강 A	유	유	유 (Co)	32	0	22	64	92		
21	강 A	유	유	유 (Mo)	37	0	24	66	95		
22	강 A	유	유	유 (V)	26	0	14	71	94		
23	강 A	유	유	유 (V)	64	0	36	59	83		
24	강 A	유	유	유 (V)	108	18	51	54	82		
25	강 A	유	유	유 (V)	211	33	55	49	72		
26	강 A	유	유	유 (V)	32	0	33	77	100		
27	강 A	유	유	유 (V)	36	0	16	54	77		
28	강 A	유	유	유 (V)	36	0	9	43	64		
29	강 A	유	유	유 (V)	34	0	12	46	52		
30	강 A	유	유	유 (V)	35	0	8	44	46		
31	강 A	유	유	유 (V)	307	62	67	55	62		
32	강 A	유	유	-	-	0	10	-	-		
33	강 A	유	유	-	-	0	26	-	-		
34	강 A	유	유	-	-	-	-	-	-		
35	강 B	유	유	유 (V)	35	0	23	64	96		
36	강 C	유	유	유 (V)	33	0	25	66	94		

[0499]

표 16

제조 결과		결정질 인산화물		제1 및 제2 결정질 인산화물의 합계 면적률		제2 결정질 인산화물의 내부 영역에서의 면적 비율	
결정질 인산화물의 유무	제2 결정질 인산화물	V/W,Zr, Co,Mo의 함유 유무	평균 원 상당 직경 nm	표면 영역 area%	내부 영역 area%	제1 영역 %	제2 영역 %
-	-	-	34	0	24	64	93
강 D 유	유	유 (V)	37	0	27	66	96
강 E 유	유	유 (V)	32	0	26	67	97
강 F 유	유	유 (V)	37	0	23	66	94
강 G 유	유	유 (V)	36	0	24	63	95
강 H 유	유	유 (V)	35	0	26	66	94
강 I 유	유	유 (V)	36	0	25	63	94
강 J 유	유	유 (V)	33	0	27	67	95
강 K 유	유	유 (V)	33	0	23	64	96
강 L 유	유	유 (V)	35	0	25	66	93
강 M 유	유	유 (V)	36	0	24	65	96
강 N 유	유	유 (V)	31	0	22	62	93
강 O 유	유	유 (V)	33	0	23	64	91
강 A 유	유	유 (V)	34	0	25	62	93
강 A 유	유	유 (V)	34	0	22	65	90
강 A 유	유	유 (V)	32	0	23	66	94
강 A 유	유	유 (V)	34	0	26	66	94
강 A 유	유	유 (V)	39	0	23	62	91

[0500]

표 17

계조 결과 절연 피막	결정질 인산화물									
	제1 결정질 인산화물		제2 결정질 인산화물		제1 및 제2 결정질 인산화물의 합계 면적률		인산화물의 내부 영역에서의 면적 비율			
	결정질 인산화물의 유무	유무	V,W,Zr, Co,Mo의 함유 유무	평균 원 상당 직경 nm	표면 영역 area%	내부 영역 area%	제1 영역 %	제2 영역 %		
55	강 A	유	유 (V)	-	40	0	25	64	93	
56	강 A	유	유 (V)		38	0	24	63	91	
57	강 A	유	유 (V)		38	0	25	64	93	
58	강 A	유	유 (V)		38	0	24	62	91	
59	강 A	유	유 (V)		38	0	25	64	93	
60	강 A	유	유 (V)		38	0	26	67	94	
61	강 A	유	유 (V)		38	0	25	64	94	
62	강 A	유	유 (V)		35	0	11	48	73	
63	강 A	유	유 (V)		33	0	9	44	68	
64	강 A	유	유 (V)		42	0	27	67	94	
65	강 A	유	유 (V)		41	0	23	52	85	
66	강 A	유	유 (V)		36	0	11	42	76	
67	강 A	유	유 (V)		33	0	8	35	51	
68	강 A	유	유 (V)		44	0	28	68	95	
69	강 A	유	유 (V)		39	0	26	53	86	
70	강 A	유	유 (V)		26	0	23	52	87	
71	강 A	유	유 (V)		26	0	26	67	95	
72	강 A	유	유 (V)		39	0	31	67	95	
73	강 A	유	유 (V)		36	0	25	58	89	

[0501]

표 18

	평가 결과			비고
	철 손 W/17/50	피막 밀착성 직경 20mm의 직경 원통	원통 직경 15mm의 원통	
1	강 A 0.63	Very Good	Poor	비교에
2	강 A 0.63	Very Good	Good	본 발명에
3	강 A 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
4	강 A 0.68	Poor	NG	비교에
5	강 A 미평가	미평가	미평가	비교에
6	강 A 미평가	미평가	미평가	비교에
7	강 A -	-	-	비교에
8	강 A 0.67	Poor	NG	비교에
9	강 A 0.68	NG	NG	비교에
10	강 A 0.71	NG	NG	비교에
11	강 A 0.68	Good	NG	비교에
12	강 A 0.68	Poor	NG	비교에
13	강 A 0.68	Good	NG	비교에
14	강 A 0.63	Very Good	Poor	비교에
15	강 A 0.63	Very Good	Poor	비교에
16	강 A 0.63	Very Good	Poor	비교에
17	강 A 0.63	Very Good	Poor	비교에
18	강 A 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에

[0502]

표 19

	평가 결과			비고
	철손 W17/50	피막 밀착성 직경 20mm의 원통	직경 15mm의 원통	
19	강 A 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
20	강 A 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
21	강 A 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
22	강 A 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
23	강 A 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
24	강 A 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
25	강 A 0.64	Very Good	Good	본 발명에
26	강 A 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
27	강 A 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
28	강 A 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
29	강 A 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
30	강 A 0.64	Very Good	Good	본 발명에
31	강 A 0.66	Very Good	Good	본 발명에
32	강 A 0.67	Poor	NG	비교에
33	강 A 0.67	Very Good	Poor	비교에
34	강 A 미평가	미평가	미평가	비교에
35	강 B 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
36	강 C 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에

[0503]

표 20

	평가 결과			비고
	철손 W17/50	피막 밀착성 직경 20mm의 원통	직경 15mm의 원통	
37	강 D 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
38	강 E 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
39	강 F 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
40	강 G 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
41	강 H 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
42	강 I 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
43	강 J 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
44	강 K 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
45	강 L 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
46	강 M 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
47	강 N 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
48	강 O 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
49	강 A 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
50	강 A 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
51	강 A 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
52	강 A 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
53	강 A 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
54	강 A 0.63	Very Good	Very Good	본 발명에

[0504]

표 21

	평가 결과			비고	
	질손 W17/50	피막 밀착성 직경 20mm의 직경 원통	직경 15mm의 원통		
55	강 A	0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
56	강 A	0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
57	강 A	0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
58	강 A	0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
59	강 A	0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
60	강 A	0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
61	강 A	0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
62	강 A	0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
63	강 A	0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
64	강 A	0.64	Very Good	Very Good	본 발명에
65	강 A	0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
66	강 A	0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
67	강 A	0.64	Very Good	Very Good	본 발명에
68	강 A	0.64	Very Good	Very Good	본 발명에
69	강 A	0.63	Very Good	Very Good	본 발명에
70	강 A	0.64	Very Good	Very Good	본 발명에
71	강 A	0.64	Very Good	Very Good	본 발명에
72	강 A	0.65	Very Good	Very Good	본 발명에
73	강 A	0.64	Very Good	Very Good	본 발명에

[0505]

산업상 이용가능성

[0507]

본 발명의 상기 양태에 의하면, 포르스테라이트 피막이 없어도 절연 피막의 밀착성이 우수한 방향성 전자 강판을 제공할 수 있다. 따라서, 산업상 이용가능성이 높다.

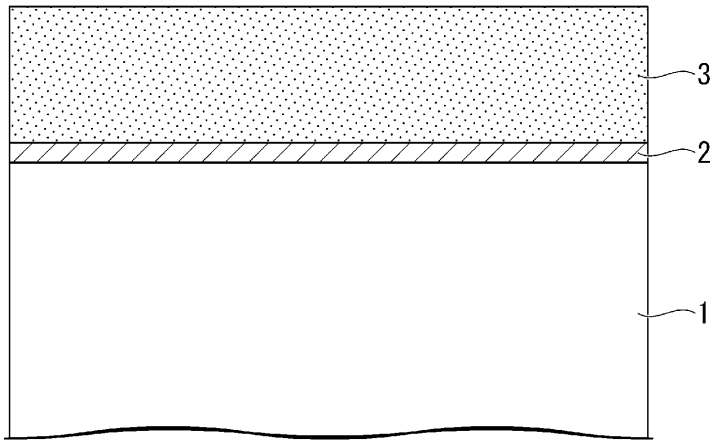
부호의 설명

[0508]

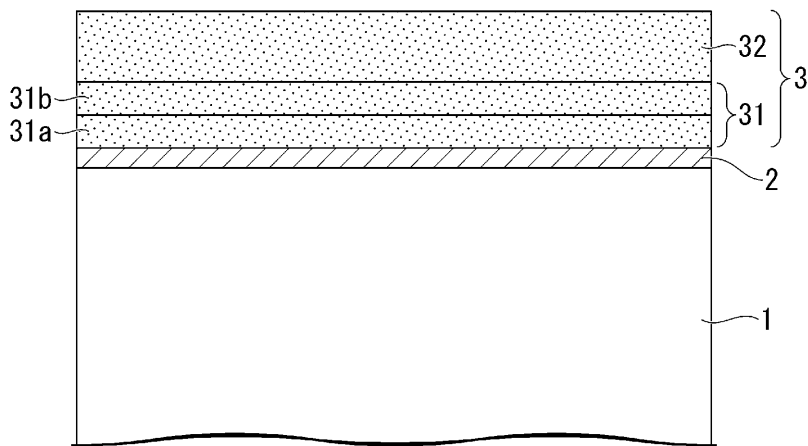
- 1: 모재 강판(규소 강판)
- 2: 중간층(산화막)
- 3: 절연 피막(인산계 피막)
- 31: 내부 영역
- 31a: 제1 내부 영역
- 31b: 제2 내부 영역
- 32: 표면 영역

도면

도면1



도면2



도면3

