



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0021999
(43) 공개일자 2020년03월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C23C 28/04 (2006.01) C21D 8/12 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) C22C 38/02 (2006.01)
C22C 38/04 (2006.01) C22C 38/16 (2006.01)
C22C 38/60 (2006.01) C23C 22/20 (2006.01)
C23C 8/14 (2006.01) H01F 1/147 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C23C 28/04 (2013.01)
C21D 8/1283 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7001963

(22) 출원일자(국제) 2018년07월13일

심사청구일자 2020년01월21일

(85) 번역문제출일자 2020년01월21일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/026615

(87) 국제공개번호 WO 2019/013348

국제공개일자 2019년01월17일

(30) 우선권주장

JP-P-2017-137417 2017년07월13일 일본(JP)

(71) 출원인

닛폰세이테츠 가부시키가이샤

일본 도쿄도 지요다구 마루노우찌 2조메 6방 1고

(72) 발명자

다카타니 신스케

일본 1008071 도쿄도 지요다구 마루노우찌 2조메 6방 1고 신닛테츠스미킨 카부시키가이샤 내

다카하시 마사루

일본 1008071 도쿄도 지요다구 마루노우찌 2조메 6방 1고 신닛테츠스미킨 카부시키가이샤 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 최인호, 성재동

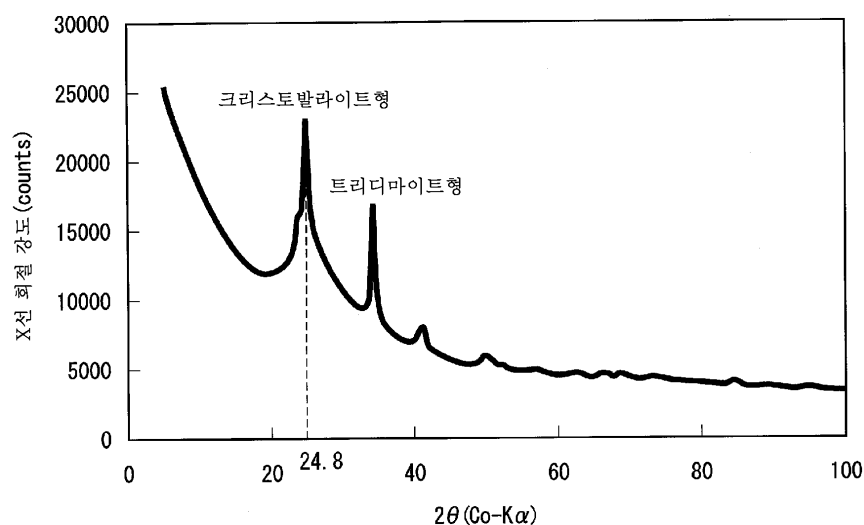
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 방향성 전자 강판

(57) 요약

이 방향성 전자 강판은, 모재 강판과, 상기 모재 강판 상에 형성되고, 비정질의 SiO₂로 이루어지는 산화물 피막과, 상기 산화물 피막 상에 형성된 장력 절연 피막을 구비한다. 모재 강판은, 화학 성분으로서, 질량%로, C: 0.085% 이하, Si: 0.80 내지 7.00%, Mn: 1.00% 이하, 산 가용성 Al: 0.065% 이하, S+0.406·Se로 표시되는 Seq: 0.050% 이하를 함유하고, 잔부: Fe 및 불가피적 불순물로 이루어진다. X선 회절에 의해 얻어지는 크리스토팔라이트형 인산알루미늄의 피크의 반값폭인 FWHM이, (i) Co-Kα 여기원을 사용하였을 때, 2θ=24.8° 에 나타나는 피크의 반값폭(FWHM-Co)이 2.5degree 이하, 또는 (ii) Cu-Kα 여기원을 사용하였을 때, 2θ=21.3° 에 나타나는 피크의 반값폭(FWHM-Cu)이 2.1degree 이하이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C22C 38/004 (2013.01)
C22C 38/02 (2013.01)
C22C 38/04 (2013.01)
C22C 38/16 (2013.01)
C22C 38/60 (2013.01)
C23C 22/20 (2013.01)
C23C 8/14 (2013.01)
H01F 1/147 (2013.01)

(72) 발명자

미즈카미 가즈미

일본 1008071 도쿄도 지요다쑈 마루노우쑈 2쑈메
6방 1고 싯넛테즈스미킨 카부시키카이샤 내

오쿠무라 슌스케

일본 1008071 도쿄도 지요다쑈 마루노우쑈 2쑈메
6방 1고 싯넛테즈스미킨 카부시키카이샤 내

나가노 쇼오지

일본 1008071 도쿄도 지요다쑈 마루노우쑈 2쑈메
6방 1고 싯넛테즈스미킨 카부시키카이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

모재 강판과,
 상기 모재 강판 상에 형성되고, 비정질의 SiO_2 로 이루어지는 산화물 피막과,
 상기 산화물 피막 상에 형성된 장력 절연 피막을
 구비하고,
 상기 모재 강판은, 화학 성분으로서, 질량%로,
 C: 0.085% 이하,
 Si: 0.80 내지 7.00%,
 Mn: 1.00% 이하,
 산 가용성 Al: 0.065% 이하,
 $\text{S}+0.406 \cdot \text{Se}$ 로 표시되는 Seq: 0.050% 이하를
 함유하고,
 잔부: Fe 및 불순물로 이루어지고,
 X선 회절에 의해 얻어지는 크리스토팔라이트형 인산알루미늄의 피크의 반값폭인 FWHM이,
 (i) Co-K α 여기원을 사용하여 X선 회절을 하였을 때, $2\theta = 24.8^\circ$ 에 나타나는 피크의 반값폭인 FWHM-Co가 2.5degree 이하이거나,
 또는,
 (ii) Cu-K α 여기원을 사용하여 X선 회절을 하였을 때, $2\theta = 21.3^\circ$ 에 나타나는 피크의 반값폭인 FWHM-Cu가 2.1degree 이하인
 것을 특징으로 하는 방향성 전자 강판.

청구항 2

제1항에 있어서,
 포스테라이트계 피막을 갖지 않는 것을 특징으로 하는 방향성 전자 강판.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,
 상기 모재 강판이, 상기 화학 성분으로서, 또한, 질량%로,
 N: 0.012% 이하,
 P: 0.50% 이하,
 Ni: 1.00% 이하,
 Sn: 0.30% 이하,
 Sb: 0.30% 이하,
 Cu: 0.01 내지 0.80%

중 1종 또는 2종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 방향성 전자 강판.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은, 변압기의 철심 재료로서 사용하는 방향성 전자 강판, 특히 장력 절연 피막의 밀착성이 우수한 방향성 전자 강판에 관한 것이다.
- [0002] 본원은, 2017년 7월 13일에, 일본에 출원된 일본 특허 출원 제2017-137417호에 기초하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배경 기술

- [0003] 방향성 전자 강판은, 주로, 변압기에 사용된다. 변압기는, 설치되고 나서 폐기될 때까지의 장시간에 걸쳐 연속적으로 여자되어, 에너지 손실을 계속 발생시킨다는 점에서, 교류에서 자화되었을 때의 에너지 손실, 즉, 철손이, 변압기의 가치를 결정하는 주요한 지표가 된다.
- [0004] 방향성 전자 강판의 철손을 저감하기 위해, 지금까지, 많은 개발이 이루어져 왔다. 예를 들어, 결정 조직에 있어서, 고스 방위라고 불리는 {110}<001> 방위로의 집적을 높이는 것, 강판에 있어서, 전기 저항을 높이는 Si 등의 고용 원소의 함유량을 높이는 것, 강판의 판 두께를 얇게 하는 것 등이다.
- [0005] 또한, 강판에 장력을 부여하는 것이, 철손의 저감에 유효한 것이 알려져 있다. 강판에 장력을 부여하기 위해서는, 강판보다 열팽창 계수가 작은 재질의 피막을, 고온에서 형성하는 것이 유효하다. 마무리 어닐링 공정에서, 강판 표면의 산화물과 어닐링 분리제가 반응하여 생성되는 포스테라이트계 피막은, 강판에 장력을 부여할 수 있고, 피막 밀착성도 우수하다.
- [0006] 특허문헌 1에 개시된, 콜로이드상 실리카와 인산염을 주체로 하는 코팅액을 베이킹하여 절연 피막을 형성하는 방법은, 강판에 대한 장력 부여의 효과가 크고, 철손 저감에 유효하다. 그러므로, 마무리 어닐링 공정에서 발생한 포스테라이트계 피막을 남긴 후, 인산염을 주체로 하는 절연 코팅을 실시하는 것이, 일반적인 방향성 전자 강판의 제조 방법으로 되어 있다.
- [0007] 한편, 포스테라이트계 피막에 의해 자벽 이동이 저해되어, 철손에 악영향을 미치는 것이 밝혀졌다. 방향성 전자 강판에 있어서, 자구는, 교류 자장하에서는, 자벽의 이동을 수반하여 변화된다. 이 자벽 이동이 원활한 것이, 철손 개선에 효과적이지만, 포스테라이트계 피막은, 강판/절연 피막 계면에 있어서 요철 구조를 가지므로, 자벽의 원활한 이동이 방해되어, 철손에 악영향을 미친다.
- [0008] 그러므로, 포스테라이트계 피막의 형성을 억제하여, 강판 표면을 평활화하는 기술이 개발되어 있다. 예를 들어, 특허문헌 2 내지 5에는, 탈탄 어닐링의 분위기 노점을 제어하고, 어닐링 분리제로서 알루미늄을 사용함으로써, 마무리 어닐링 후에 포스테라이트계 피막을 형성하지 않고, 강판 표면을 평활화하는 기술이 개시되어 있다.
- [0009] 이와 같이, 강판 표면을 평활화한 경우에, 충분한 밀착성을 갖는 장력 절연 피막을 형성하는 방법으로서, 특허문헌 6에, 강판 표면에 비정질 산화물 피막을 형성한 후, 장력 절연 피막을 형성하는 방법이 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 7 내지 11에는, 밀착성이 높은 장력 절연 피막을 형성하는 것을 목적으로, 비정질 산화물 피막의 구조를 제어하는 기술이 개시되어 있다.
- [0010] 특허문헌 7에 개시된 방법은, 평활화한 방향성 전자 강판의 강판 표면에 미소 요철을 도입하는 전처리를 실시한 후, 외부 산화형의 산화물을 형성하여, 외부 산화막의 막 두께를 관통한 형태로 실리카를 주체로 하는 입상 외부 산화물을 갖는 구조에 의해, 장력 절연 피막의 피막 밀착성을 확보하는 방법이다.
- [0011] 특허문헌 8에 개시된 방법은, 평활화한 방향성 전자 강판의 강판 표면에 외부 산화형 산화막을 형성하기 위한 열처리 공정에 있어서, 200℃ 이상 1150℃ 이하의 승온 영역의 승온 속도를 10℃/초 이상 500℃/초 이하로 제어하고, 외부 산화막에 차지하는 철, 알루미늄, 티타늄, 망간, 크롬 등의 금속계 산화물의 단면 면적률을 50% 이하로 함으로써, 장력 절연 피막의 피막 밀착성을 확보하는 방법이다.
- [0012] 특허문헌 9에 개시된 방법은, 평활화한 방향성 전자 강판의 강판 표면에 외부 산화형 산화막을 형성하고, 계속되는, 장력 절연 피막을 형성하는 공정에 있어서, 외부 산화형 산화막을 구비한 강판과 장력 절연 피막용 도포

액의 접촉 시간을 20초 이하로 하고, 외부 산화형 산화막 중의 밀도 저하층의 비율을 30% 이하로 함으로써, 장력 절연 피막의 피막 밀착성을 확보하는 방법이다.

[0013] 특허문헌 10에 개시된 방법은, 평활화한 방향성 전자 강판의 강판 표면에 외부 산화형 산화막을 형성하는 열처리를 1000℃ 이상의 온도에서 행하고, 외부 산화형 산화막의 형성 온도로부터 200℃까지의 온도 영역의 냉각 속도를 100℃/초 이하로 제어하고, 외부 산화형 산화막 중의 공동을 단면 면적률로 하여 30% 이하로 함으로써, 장력 절연 피막의 피막 밀착성을 확보하는 방법이다.

[0014] 특허문헌 11에 개시된 방법은, 평활화한 방향성 전자 강판의 표면에 외부 산화형 산화막을 형성하는 열처리 공정에 있어서, 열처리를, 열처리 온도 600℃ 이상 1150℃ 이하, 분위기 노점 -20℃ 이상 0℃ 이하의 조건에서 행하고, 또한 냉각을, 분위기 노점 5℃ 이상 60℃ 이하의 조건에서 행하여, 외부 산화형 산화막 중에 단면 면적률로 5% 이상 30% 이하의 금속철을 함유시킴으로써, 장력 절연 피막의 피막 밀착성을 확보하는 방법이다.

[0015] 그러나 상기 선행 기술에 있어서도, 장력 절연 피막의 피막 밀착성을 충분히 확보하는 것은 곤란하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0016] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 소48-039338호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 평07-278670호 공보
(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 평11-106827호 공보
(특허문헌 0004) 일본 특허 공개 평07-118750호 공보
(특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2003-268450호 공보
(특허문헌 0006) 일본 특허 공개 평07-278833호 공보
(특허문헌 0007) 일본 특허 공개 제2002-322566호 공보
(특허문헌 0008) 일본 특허 공개 제2002-348643호 공보
(특허문헌 0009) 일본 특허 공개 제2003-293149호 공보
(특허문헌 0010) 일본 특허 공개 제2002-363763호 공보
(특허문헌 0011) 일본 특허 공개 제2003-313644호 공보

비특허문헌

- [0017] (비특허문헌 0001) B. D. CULITY, 마츠무라 겐타로, 「컬리티 신판 X선 회절 요원, 아그네 쇼후샤(1980)」, p.94

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0018] 본 발명은, 종래 기술의 현 상황에 비추어, 장력 절연 피막과 강판 표면의 계면에 포스테라이트계 피막이 없고, 강판 표면을 평활화한 방향성 전자 강판에 있어서도, 장력 절연 피막의 피막 밀착성을 높이는 것을 과제로 하고, 당해 과제를 해결하는 방향성 전자 강판을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0019] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하는 방법에 대해 예의 검토하였다. 그 결과, 장력 절연 피막의 X선 회절(XRD)에 의해 얻어지는 크리스토파라이트형 인산알루미늄의, 특정 각도에 있어서의 피크의 반값폭(FWHM)을 지표로 하여, 장력 절연 피막의 피막 밀착성을 평가할 수 있고, 당해 지표를 소요의 범위 내에 들어가게 하면, 장력

절연 피막의 피막 밀착성을 충분히 확보할 수 있는 것을 알아냈다.

[0020] 본 발명은, 상기 지면에 기초하여 이루어진 것으로, 그 요지는 다음과 같다.

[0021] (1) 본 발명의 일 양태에 관한 방향성 전자 강판은, 모재 강판과, 상기 모재 강판 상에 형성되고, 비정질의 SiO_2 로 이루어지는 산화물 피막과, 상기 산화물 피막 상에 형성된 장력 절연 피막을 구비한다. 상기 모재 강판은, 화학 성분으로서, 질량%로, C: 0.085% 이하, Si: 0.80 내지 7.00%, Mn: 1.00% 이하, 산 가용성 Al: 0.065% 이하, $\text{S}+0.406 \cdot \text{Se}$ 로 표시되는 Seq: 0.050% 이하를 함유하고, 잔부: Fe 및 불순물로 이루어진다. X선 회절에 의해 얻어지는 크리스토팔라이트형 인산알루미늄의 피크의 반값폭인 FWHM이, (i) Co-K α 여기원을 사용하여 X선 회절을 하였을 때, $2\theta=24.8^\circ$ 에 나타나는 피크의 반값폭인 FWHM-Co가 2.5degree 이하, 또는, (ii) Cu-K α 여기원을 사용하여 X선 회절을 하였을 때, $2\theta=21.3^\circ$ 에 나타나는 피크의 반값폭인 FWHM-Cu가 2.1degree 이하이다.

[0022] (2) 상기 (1)에 기재된 방향성 전자 강판은, 포스테라이트계 피막을 갖지 않아도 된다.

[0023] (3) 상기 모재 강판은, 상기 화학 성분으로서, 또한, 질량%로, N: 0.012% 이하, P: 0.50% 이하, Ni: 1.00% 이하, Sn: 0.30% 이하, Sb: 0.30% 이하, Cu: 0.01 내지 0.80% 중 1종 또는 2종 이상을 포함해도 된다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따르면, 장력 절연 피막과 강판 표면의 계면에 포스테라이트계 피막이 없어도, 강판 표면에, 피막 밀착성이 우수한 장력 절연 피막을 갖는 방향성 전자 강판을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 Co-K α 선원을 사용하여 행한 X선 회절(XRD)의 일례이다.

도 2는 X선 회절(XRD) 피크의 반값폭과 장력 절연 피막의 피막 잔존 면적률의 관계를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명의 방향성 전자 강판(이하, 「본 발명 전자 강판」이라고 하는 경우가 있음)은, 모재 강판과, 상기 모재 강판 상에 형성되고, 비정질의 SiO_2 로 이루어지는 산화물 피막과, 상기 산화물 피막 상에 형성된 장력 절연 피막을 구비한다.

[0027] 상기 모재 강판은, 화학 성분으로서, 질량%로, C: 0.085% 이하, Si: 0.80 내지 7.00%, Mn: 1.00% 이하, 산 가용성 Al: 0.065% 이하, $\text{S}+0.406 \cdot \text{Se}$ 로 표시되는 Seq: 0.050% 이하를 함유하고, 잔부: Fe 및 불순물로 이루어진다.

[0028] X선 회절에 의해 얻어지는 크리스토팔라이트형 인산알루미늄의 피크의 반값폭인 FWHM이, (i) Co-K α 여기원을 사용하여 X선 회절을 하였을 때, $2\theta=24.8^\circ$ 에 나타나는 피크의 반값폭인 FWHM-Co가 2.5degree 이하, 또는, (ii) Cu-K α 여기원을 사용하여 X선 회절을 하였을 때, $2\theta=21.3^\circ$ 에 나타나는 피크의 반값폭인 FWHM-Cu가 2.1degree 이하이다.

[0029] 이하, 본 발명 전자 강판에 대해 구체적으로 설명한다.

[0030] 본 발명자들은, 포스테라이트계 피막이 없는, 방향성 전자 강판에 있어서, 장력 절연 피막의 피막 밀착성이 반드시 충분하지는 않은 원인으로서는, 장력 절연 피막 중에 포함되는 인산알루미늄의 분해에 수반하여 발생하는 수분의 양의 차이를 생각하였다.

[0031] 즉, 인산알루미늄의 분해에 수반하여 발생하는 수분의 양의 차이에 의해, 장력 절연 피막과 강판 표면의 계면에 형성되는 비정질 산화물의 구조가 변동되고, 그 결과, 장력 절연 피막의 피막 밀착성에 차이가 발생하는 것은 아닌지 생각하였다.

[0032] 그리고 본 발명자들은, 인산알루미늄의 분해가 충분히 진행되어, 발생하는 수분의 양이 증가하고, 비정질 산화물이 충분히 형성되어, 장력 절연 피막의 피막 밀착성이 향상되지만, 한편, 인산알루미늄의 분해에 수반하여, 인산알루미늄의 결정화가 진행되는 것은 아닐지 추측하였다.

[0033] 그래서 본 발명자들은, 장력 절연 피막의 베이킹 공정에 있어서의 베이킹 조건(산소 분압)을 변화시킨 경우의 X

선 회절 결과와 피막 밀착성의 관계를 조사하였다.

- [0034] 시험재로서, 판 두께 0.23mm의 탈탄 어닐링판에, 알루미늄을 주체로 하는 어닐링 분리제를 도포하여 마무리 어닐링을 실시하고, 2차 재결정화시켜, 포스테라이트계 피막이 없는 방향성 전자 강판을 준비하였다.
- [0035] 이 방향성 전자 강판에, 인산알루미늄, 크롬산, 및 콜로이달 실리카를 주체로 하는 도포액을 도포하고, 산소 분압(P_{H_2O}/P_{H_2}): 0.008 내지 0.500의 분위기에서, 균열 온도 870℃ 및 균열 시간 60초의 조건에서 베이킹 처리를 하여, 장력 절연 피막을 갖는 방향성 전자 강판을 제작하였다.
- [0036] 이 방향성 전자 강판의 표면에 대해, Co-K α 선원을 사용하여 X선 회절(XRD)을 행하였다.
- [0037] 도 1에, Co-K α 선원을 사용하여 행한 X선 회절(XRD)의 일례를 나타낸다. 본 발명자들은, X선 회절(XRD) 패턴에 있어서, $2\theta=24.8^\circ$ 에 나타나는 크리스토팔라이트형 인산알루미늄의 피크에 주목하여, 당해 피크의 반값폭(FWHM)을 구하였다. 인산알루미늄의 X선 회절(XRD) 패턴에 있어서의 다른 주된 피크는, $2\theta=34.3^\circ$ 에 나타나는 트리디마이트형의 피크이다. Cu-K α 선원을 사용하여 슬릿 폭 1.0mm의 조건에서 X선 회절(XRD)을 행한 경우, $2\theta=21.3^\circ$ 로, 크리스토팔라이트형 인산알루미늄의 피크가 나타난다.
- [0038] 다음으로, 본 발명자들은, 제작한 방향성 전자 강판에 있어서, X선 회절(XRD)에 의해, $2\theta=24.8^\circ$ 에 나타나는 크리스토팔라이트형 인산알루미늄의 피크의 반값폭(FWHM)과 장력 절연 피막의 피막 밀착성의 관계를 조사하였다.
- [0039] 피막 밀착성은, 직경 20mm의 원통에 시험편을 180° 권취하였을 때, 피막이 강판으로부터 박리되지 않고, 밀착된 채의 부분의 면적률(이하 「피막 잔존 면적률」이라고 하는 경우가 있음)로 평가하였다.
- [0040] 도 2에, X선 회절(XRD) 피크의 반값폭과 장력 절연 피막의 피막 잔존 면적률의 관계를 나타낸다. 도 2로부터, 방향성 전자 강판의 크리스토팔라이트형 인산알루미늄의, $2\theta=24.8^\circ$ 에 나타나는 피크의 반값폭(FWHM)이 2.5 이하이면, 피막 잔존 면적률은 80% 이상이 되고, 또한 상기 반값폭(FWHM)이 1.0 이하이면, 피막 잔존 면적률은 90% 이상이 되는 것을 알 수 있다.
- [0041] 이 사실로부터, 본 발명 전자 강판에 있어서, Co-K α 여기원일 때, $2\theta=24.8^\circ$ 에 나타나는 반값폭(FWHM-Co)이 2.5degree 이하라고(요건 (i)) 규정하였다. 이 점이, 본 발명 전자 강판의 특징이다.
- [0042] 또한, 본 발명자들은, Cu-K α 선원을 사용하여 슬릿 폭 1.0mm의 조건에서 X선 회절(XRD)을 행한 경우에, $2\theta=21.3^\circ$ 에 나타나는 크리스토팔라이트형 인산알루미늄의 피크의 반값폭(FWHM-Cu)이 2.1(degree) 이하이면, 장력 절연 피막의 피막 잔존 면적률이 80% 이상인 것을, 마찬가지로 조사로 확인하였다.
- [0043] 또한, X선 회절에서는, 가부시키가이샤 리가쿠 제조의 X선 회절 장치 SmartLab를 사용하였다. 측정 방법으로서, 사입사 X선 회절법을 사용하였다.
- [0044] 이 사실로부터, 본 발명 전자 강판에 있어서, Cu-K α 여기원일 때, $2\theta=21.3^\circ$ 에 나타나는 반값폭(FWHM-Cu)이 2.1degree 이하라고(요건 (ii)) 규정하였다. 이 점도, 본 발명 전자 강판의 특징이다.
- [0045] 본 발명 전자 강판의 상기 특징은, 장력 절연 피막의 X선 회절 특성에 기초하는 것이므로, 본 발명 전자 강판에 있어서는, 장력 절연 피막과 강판 표면의 계면의 포스테라이트계 피막의 유무에 관계없이, 상기 특징에 의해, 장력 절연 피막의 피막 밀착성을 충분히 확보할 수 있다.
- [0046] 또한, 본 발명자들은, 비특허문헌 1에 기재된, 하기 식 (1)의 쉘러의 식에 주목하였다.
- [0047] 결정자 사이즈($\text{\AA}$)= $K \times \lambda / (\beta \times \cos \theta) \cdots (1)$
- [0048] 결정자 사이즈를 규정하는 쉘러의 식에 있어서, K는 쉘러 상수(0.9), λ 은 X선의 파장($\text{\AA}$), β 는 회절각 2θ 의 XRD 피크의 반값폭, θ 는 회절각이다. 또한, Co-K α 선원으로 하는 X선 회절(XRD)의 경우, λ 은 1.7889이다.
- [0049] 피막 밀착성이 양호한 시험편의 반값폭은, 피막 밀착성이 불량인 시험편의 반값폭과 비교하여 작았다. 이것은, 피막 밀착성이 양호한 시험편의 결정자 사이즈는, 쉘러의 식으로부터 추정되는 바와 같이, 피막 밀착성이 불량인 시험편의 결정자 사이즈보다 큰 것, 즉, 장력 절연 피막에 있어서 결정화가 진행되어 있는 것을 시사하고 있다.
- [0050] [모재 강판]
- [0051] 다음으로, 모재 강판의 성분 조성에 대해 설명한다. 이하, %는 질량%를 의미한다.

- [0052] C: 0.085% 이하
- [0053] C는, 자기 시효에 의해 철손을 현저하게 증대시키는 원소이다. C가 0.085%를 초과하면, 철손이 현저하게 증대되므로, C는 0.085% 이하로 한다. 바람직하게는 0.010% 이하, 더 바람직하게는 0.005% 이하이다. C는, 소량일수록 철손의 저감에 있어서 바람직하므로, 하한은 특별히 한정되지 않지만, 0.0001% 정도가 검출 한계이므로, 0.0001%가 실질적인 하한이다.
- [0054] Si: 0.80 내지 7.00%
- [0055] Si는, 2차 재결정 어닐링에 있어서 2차 재결정을 제어하여, 자기 특성의 향상에 기여하는 원소이다. Si가 0.80% 미만이면, 2차 재결정 어닐링에 있어서 강판이 상 변태되어, 2차 재결정을 제어하는 것이 곤란해져, 양호한 자속 밀도 및 철손 특성이 얻어지지 않으므로, Si는 0.80% 이상으로 한다. 바람직하게는 2.50% 이상, 보다 바람직하게는 3.00% 이상이다.
- [0056] 한편, Si가 7.00%를 초과하면, 강판이 취화되어, 제조 공정에 있어서의 통판성이 현저하게 악화되므로, Si는 7.00% 이하로 한다. 바람직하게는 4.00% 이하, 더 바람직하게는 3.75% 이하이다.
- [0057] Mn: 1.00% 이하
- [0058] Mn은, 오스테나이트 형성 원소이며, 2차 재결정 어닐링에 있어서 2차 재결정을 제어하여, 자기 특성의 향상에 기여하는 원소이다. Mn이 0.01% 미만이면, 열간 압연 시에 강판이 취화되는 경우가 있으므로, Mn은 0.01% 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.05% 이상, 더 바람직하게는 0.10% 이상이다.
- [0059] 한편, Mn이 1.00%를 초과하면, 2차 재결정 어닐링에 있어서 강판이 상 변태되어, 양호한 자속 밀도 및 철손 특성이 얻어지지 않으므로, Mn은 1.00% 이하로 한다. 바람직하게는 0.70% 이하, 더 바람직하게는 0.50%이다.
- [0060] 산 가용성 Al: 0.065% 이하
- [0061] 산 가용성 Al은, N과 결합하여, 인히비터로서 기능하는 (Al, Si)N을 생성하는 원소이다. 산 가용성 Al이 0.010% 미만이면, AlN의 생성량이 적어져, 2차 재결정이 충분히 진행되지 않는 경우가 있으므로, 산 가용성 Al은 0.010% 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.015% 이상, 더욱 바람직하게는 0.020% 이상이다.
- [0062] 한편, 산 가용성 Al이 0.065%를 초과하면, AlN의 석출이 불균일해져, 소요의 2차 재결정 조직이 얻어지지 않아, 자속 밀도가 저하되고, 또한 강판이 취화되므로, 산 가용성 Al은 0.065% 이하로 한다. 바람직하게는 0.060% 이하, 더 바람직하게는 0.050% 이하이다.
- [0063] $Seq (= S+0.406 \cdot Se)$: 0.050% 이하
- [0064] S 및/또는 Se는, Mn과 결합하여, 인히비터로서 기능하는 MnS 및/또는 MnSe를 형성하는 원소이다. 첨가량은, S와 Se의 원자량비를 고려하여, $Seq = S+0.406 \cdot Se$ 로 규정한다.
- [0065] Seq가 0.003% 미만이면, 첨가 효과가 충분히 발현되지 않는 경우가 있으므로, Seq는 0.003% 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.005% 이상, 더욱 바람직하게는 0.007% 이상이다.
- [0066] 한편, Seq가 0.050%를 초과하면, MnS 및/또는 MnSe의 석출 분산이 불균일해져, 소요의 2차 재결정 조직이 얻어지지 않아, 자속 밀도가 저하되므로, Seq는 0.050% 이하로 한다. 바람직하게는 0.035% 이하, 더 바람직하게는 0.015% 이하이다.
- [0067] 모재 강판에 있어서, 상기 원소를 제외한 잔부는, Fe 및 불순물(불가피적 불순물)이다. 불순물(불가피적 불순물)은, 강 원료로부터 및/또는 제강 과정에서 불가피적으로 혼입되는 원소이다.
- [0068] 모재 강판은, 본 발명 전자 강판의 특성을 손상시키지 않는 범위에서, N: 0.012% 이하, P: 0.50% 이하, Ni: 1.00% 이하, Sn: 0.30% 이하, Sb: 0.30% 이하, Cu: 0.01 내지 0.80% 중 1종 또는 2종 이상을 함유해도 된다.
- [0069] N: 0.012% 이하
- [0070] N은, Al과 결합하여, 인히비터로서 기능하는 AlN을 형성하는 원소이지만, 냉간 압연 시, 강판 중에 블리스터(공공)를 형성하는 원소이기도 하다. N이 0.001% 미만이면, AlN의 형성이 불충분해지므로, N은 0.001% 이상이 바람직하다. 더 바람직하게는 0.006% 이상이다.
- [0071] 한편, N이 0.012%를 초과하면, 냉간 압연 시, 강판 중에 블리스터(공공)가 생성될 우려가 있으므로, N은 0.012

% 이하가 바람직하다. 더 바람직하게는 0.010% 이하이다.

- [0072] P: 0.50% 이하
- [0073] P는, 강판의 비저항을 높여, 철손의 저감에 기여하는 원소이다. P가 0.50%를 초과하면, 압연성이 저하되므로, P는 0.50% 이하가 바람직하다. 더 바람직하게는 0.35% 이하이다. 하한은 0%를 포함하지만, 첨가 효과를 확실하게 얻는다는 점에서, 0.02% 이상이 바람직하다.
- [0074] Ni: 1.00% 이하
- [0075] Ni는, 강판의 비저항을 높여, 철손의 저감에 기여함과 함께, 열연 강판의 금속 조직을 제어하여, 자기 특성의 향상에 기여하는 원소이다. Ni가 1.00%를 초과하면, 2차 재결정이 불안정하게 진행되므로, Ni는 1.00% 이하가 바람직하다. 더 바람직하게는 0.75% 이하이다. 하한은 0%를 포함하지만, 첨가 효과를 확실하게 얻는다는 점에서, 0.02% 이상이 바람직하다.
- [0076] Sn: 0.30% 이하
- [0077] Sb: 0.30% 이하
- [0078] Sn 및 Sb는, 결정립계에 편석되어, 마무리 어닐링 시, 어닐링 분리제가 방출하는 수분에 의해 Al이 산화되는(이 산화에 의해, 코일 위치에서 인히비터 강도가 상이하여, 자기 특성이 변동되는) 것을 방지하는 작용을 이루는 원소이다.
- [0079] 어느 원소도 0.30%를 초과하면, 2차 재결정이 불안정해져, 자기 특성이 떨어지므로, Sn 및 Sb 모두 0.30% 이하가 바람직하다. 더 바람직하게는, 어느 원소도 0.25% 이하이다. 하한은 0%를 포함하지만, 첨가 효과를 확실하게 얻는다는 점에서, 어느 원소도 0.02% 이상이 바람직하다.
- [0080] Cu: 0.01 내지 0.80%
- [0081] Cu는, S 및/또는 Se와 결합하여, 인히비터로서 기능하는 석출물을 형성하는 원소이다. Cu가 0.01% 미만이면, 첨가 효과가 충분히 발현되지 않으므로, Cu는 0.01% 이상이 바람직하다. 더 바람직하게는 0.04% 이상이다.
- [0082] 한편, Cu가 0.80%를 초과하면, 석출물의 분산이 불균일해져, 철손 저감 효과가 포화되므로, Cu는 0.80% 이하가 바람직하다. 더 바람직하게는 0.60% 이하이다.
- [0083] [산화물 피막]
- [0084] 본 실시 형태에 관한 방향성 전자 강판은, 모재 강판 상에 형성되고, 비정질의 SiO₂로 이루어지는 산화물 피막을 구비한다.
- [0085] 산화물 피막은, 모재 강판과 장력 절연 피막을 밀착시키는 기능을 갖는다.
- [0086] 모재 강판 상에 산화물 피막이 형성되어 있는 것은, 강판 단면을 FIB(Focused Ion Beam) 가공하고, 투과 전자 현미경(TEM)으로 10 μ m $\times$ 10 μ m의 범위를 관찰함으로써 확인할 수 있다.
- [0087] [장력 절연 피막]
- [0088] 장력 절연 피막은 산화물 피막 상에 형성되고, 인산염과 콜로이드상 실리카(SiO₂)를 주체로 하는 용액을 도포하여 베이킹하여 형성되는 유리질의 절연 피막이다.
- [0089] 이 장력 절연 피막에 의해, 모재 강판에 높은 면 장력을 부여할 수 있다.
- [0090] 다음으로, 본 발명 전자 강판의 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0091] 소요의 성분 조성의 용강을, 통상의 방법으로 주조하여 슬래브(소재)로 한다. 당해 슬래브를, 통상의 열간 압연에 제공하여, 열연 강판으로 한다. 계속해서, 열연 강판에 열연판 어닐링을 실시한다. 그 후, 1회의 냉간 압연, 또는 중간 어닐링을 사이에 두는 복수 회의 냉간 압연을 실시하여, 최종적인 판 두께를 갖는 강판을 제조한다. 이어서, 그 강판에 탈탄 어닐링을 실시한다.
- [0092] 탈탄 어닐링에 있어서는, 습수소 중에서의 열처리에 의해, 강판의 C양을, 제품판에 있어서 자기 시효에 의한 자기 특성의 열화가 없는 함유량까지 저감한다. 또한, 탈탄 어닐링에 의해, 강판 조직을 1차 재결정시켜, 2차 재결정의 준비를 행한다. 또한, 강판을 암모니아 분위기 중에서 어닐링하여, AlN 인히비터를 생성시킨다. 계속

해서, 1100℃ 이상의 온도에서 마무리 어닐링을 행한다.

- [0093] 마무리 어닐링은, 강판 표면에, 강판의 시징 방지의 목적으로, Al_2O_3 을 주성분으로 하는 어닐링 분리제를 도포하고, 강판을 권취한 코일의 형태로 행한다. 마무리 어닐링 후에, 여분의 어닐링 분리제를 수세하여 제거한다(후처리 공정). 이어서, 수소 및 질소의 혼합 분위기 중에서 어닐링하여, 비정질 산화물 피막을 형성한다.
- [0094] 마무리 어닐링 후의 후처리 공정에서는, 스크러버 브러시를 사용하여 여분의 어닐링 분리제를 수세 제거한다. 본 실시 형태에 관한 마무리 어닐링 후의 후처리 공정에서는, 스크러버 브러시의 회전수를 500 내지 1500rpm으로 한다. 이에 의해, 금속 활성면의 면적이 커지고, 그 후의 열산화 어닐링이나 코팅 베이킹 시에 Fe 이온의 용출량이 증가한다. 그 결과, 인산 철 형성이 촉진되어, 인산알루미늄의 결정성이 변화된다. 스크러버 브러시의 회전수는, 보다 바람직하게는 800 내지 1400rpm, 더욱 바람직하게는 1000 내지 1300rpm이다.
- [0095] 비정질 산화막을 형성하는 상기 혼합 분위기의 산소 분압은 0.005 이하가 바람직하고, 0.001 이하가 더 바람직하다. 또한, 유지 온도는 600 내지 1150℃가 바람직하고, 700 내지 900℃가 더 바람직하다.
- [0096] 크리스토팔라이트형 인산알루미늄의 결정 사이즈를 제어하는 데 있어서, 강판 표면에 장력 절연 피막용 도포액을 도포한 후의 베이킹 공정에 있어서의 조건도 중요하다. 즉, 인산알루미늄의 결정화를 진행시키기 위해, 마무리 어닐링 후의 후처리 공정에서의 스크러버 브러시의 회전수 외에도, 베이킹 공정에 있어서의 산소 분압을 낮게 설정하는 것도 중요하다.
- [0097] 베이킹 공정에 있어서의 산소 분압은 0.008 이상 0.200 이하가 바람직하다. 산소 분압이 0.008 미만이면, 인산알루미늄의 분해가 과다가 되어, 피막 결함이 발생하거나, 철과 반응하여 피막이 흑색화되므로, 산소 분압은 0.008 이상이 바람직하다. 더 바람직하게는 0.015 이상이다.
- [0098] 한편, 산소 분압이 0.200을 초과하면, 인산알루미늄의 결정화가 진행되지 않으므로, 산소 분압은 0.200 이하가 바람직하다. 더 바람직하게는 0.100 이하이다.
- [0099] 베이킹 공정에서는, 800 내지 900℃의 유지 온도, 30 내지 100초의 베이킹 시간의 조건하에서 베이킹하는 것이 바람직하다.
- [0100] 유지 온도가 800℃ 미만이면, 인산알루미늄의 결정화가 충분히 진행되지 않으므로, 유지 온도는 800℃ 이상이 바람직하다. 더 바람직하게는 835℃ 이상이다. 한편, 유지 온도가 900℃를 초과하면, 인산알루미늄의 분해가 과다가 되어, 피막 결함이 발생하거나, 철과 반응하여 피막이 흑색화되므로, 유지 온도는 900℃ 이하가 바람직하다. 더 바람직하게는 870℃ 이하이다.
- [0101] 베이킹 시간이 30초 미만이면, 인산알루미늄의 결정화가 충분히 진행되지 않으므로 바람직하지 않다. 베이킹 시간이 100초 초과이면, 인산알루미늄의 분해가 과다가 되어, 피막 결함이 발생하거나, 철과 반응하여 피막이 흑색화되므로, 바람직하지 않다.
- [0102] 이상에 의해, 장력 절연 피막용 도포액을 도포한 후, 피막 밀착성이 양호한 방향성 전자 강판을 얻을 수 있다.
- [0103] **실시예**
- [0104] 다음으로, 본 발명의 실시예에 대해 설명하는데, 실시예에서의 조건은, 본 발명의 실시 가능성 및 효과를 확인하기 위해 채용한 일 조건예이며, 본 발명은 이 일 조건예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명은, 본 발명의 요지를 일탈하지 않고, 본 발명의 목적을 달성하는 한, 다양한 조건을 채용할 수 있는 것이다.
- [0105] (실시예)
- [0106] 표 1-1에 나타내는 성분 조성의 슬래브(규소강)를 1100℃로 가열하여 열간 압연에 제공하여, 판 두께 2.6mm의 열연 강판으로 하고, 당해 열연 강판에 1100℃에서 어닐링을 실시한 후, 1회의 냉간 압연 또는 중간 어닐링을 사이에 두는 복수 회의 냉간 압연을 실시하여 최종 판 두께 0.23mm의 냉연 강판으로 하였다.

[0107] [표 1-1]

강 No	성분 조성(질량%)					
	C	Si	Mn	산 가용Al	S	기타
A1	0.007	3.00	0.01	0.015	0.005	N:0.006
A2	0.010	3.73	1.01	0.020	0.009	N:0.008, Cu:0.46
A3	0.003	2.50	0.51	0.031	0.002	Ni:0.70
A4	0.003	3.79	1.40	0.026	0.004	Sn:0.21
A5	0.073	6.50	0.20	0.050	0.0008	Sb:0.15, Cu:0.58
A6	0.008	4.00	0.80	0.064	0.0007	
A7	0.072	3.23	0.78	0.082	0.03	
A8	0.081	3.75	0.61	0.089	0.04	
A9	0.065	3.24	0.09	0.069	0.009	
A10	0.073	3.55	0.31	0.092	0.012	

[0108]

[0109]

이 냉연 강판에 탈탄 어닐링과 질화 어닐링을 실시한 후, 강판 표면에 알루미늄을 주체로 하는 어닐링 분리제의 물 슬러리를 도포하였다. 이어서, 1200℃, 20시간의 마무리 어닐링을 행하였다. 마무리 어닐링 후, 스크러버 브러시를 사용하여 여분의 어닐링 분리제를 수세 제거하였다. 스크러버 브러시의 회전수를 표 2에 나타냈다.

[0110]

이에 의해, 포스테라이트계 피막이 없고, 경면 광택을 갖는 2차 재결정이 완료된 방향성 전자 강판을 얻었다. 모재 강판의 화학 성분을 표 1-2에 나타냈다.

[0111]

[표 1-2]

강 No	성분 조성(질량%)					
	C	Si	Mn	산 가용Al	S	기타
A1	0.085	0.80	0.00	0.000	0	N:0.01
A2	0.062	1.40	0.02	0.010	0.009	N:0.008, Cu:0.04
A3	0.058	2.50	0.03	0.018	0.013	Ni:0.08
A4	0.052	3.10	0.04	0.024	0.018	Sn:0.2
A5	0.044	3.45	0.05	0.029	0.021	Sb:0.2, Cu:0.05
A6	0.038	4.10	0.06	0.038	0.029	
A7	0.032	4.50	0.07	0.048	0.032	
A8	0.029	5.20	0.08	0.054	0.038	
A9	0.014	6.40	0.09	0.061	0.048	
A10	0.008	7.00	1.00	0.065	0.05	

[0112]

[0113]

이 방향성 전자 강판에, 질소: 25%, 수소: 75%, 및 산소 분압: 0.0005의 분위기 중에서, 800℃에서 30초의 균열 처리를 실시하였다. 그 후, 질소: 25%, 수소: 75%, 및 산소 분압: 0.0005의 분위기 중에서, 실온까지 냉각하는 열처리로, 강판 표면에 비정질 산화물 피막을 형성하였다.

[0114]

이 비정질 산화물막을 구비한 방향성 전자 강판에, 인산알루미늄 및 콜로이달 실리카로 이루어지는 장력 절연 피막용 도포액을 도포하고, 질소: 25%, 수소: 75%, 및 표 2에 나타낸 산소 분압의 분위기 중에서, 표 2에 나타낸 베이킹 온도 및 베이킹 온도의 조건하에서 베이킹 처리를 실시하여, 방향성 전자 강판을 얻었다. 이와 같이 하여 얻은 방향성 전자 강판의 피막 밀착성을 평가하였다. 그 결과를 표 3에 나타냈다.

[0115]

또한, 발명에 B8 내지 B10에서는 포스테라이트계 피막을 형성하였다. 형성 방법은 다음과 같다.

[0116]

이 냉연 강판에, 탈탄 어닐링과 질화 어닐링을 실시한 후, 강판 표면에 MgO를 주체로 하는 어닐링 분리제의 물 슬러리를 도포하였다. 이어서, 1200℃, 20시간의 마무리 어닐링을 행하였다.

[표 2]

	No	강 No	스크러머 브러시의 회전수 (rpm)	장력 절연 피막의 베이킹 공정		
				산소 분압	유지 온도 (°C)	베이킹 시간(초)
발명에	B1	A1	1000	0.001	850	60
	B2	A2	1200	0.001	850	60
	B3	A3	1300	0.001	850	60
	B4	A4	1200	0.030	850	60
	B5	A5	1200	0.050	850	60
	B6	A6	800	0.001	850	60
	B7	A7	1400	0.001	850	60
	B8	A8	1200	0.001	850	60
	B9	A9	900	0.001	850	60
	B10	A10	1200	0.003	850	60
비 공예	b1	A3	1000	0.050	950	60
	b2	A4	400	0.050	850	60
	b3	A3	2000	0.050	850	60
	b4	A4	1000	0.005	850	60
	b5	A3	1000	0.210	850	60

[0119] [표 3]

	No	크리스토팔라이트형 인산알루미늄의 반값폭		포스테라이트계 피막	피막 밀착성
		FWHM-Co(degree)	FWHM-Cu(degree)		
발명예	B1	0.8		-	Good
	B2		0.9	-	Good
	B3	1.0		-	Good
	B4		1.1	-	Fair
	B5	1.8		-	Fair
	B6		1.5	-	Fair
	B7	2.5	1.6	-	Fair
	B8	0.9	1.8	있음	Good
	B9		1.9	있음	Fair
	B10	1.3	2.1	있음	Fair
비교예	b1	4.0		-	Poor
	b2		2.8	-	Poor
	b3	3.2		-	Poor
	b4		2.2	-	Poor
	b5	3.1		-	Poor

[0120]

[0121] 결정성을 평가하기 위해, 입사각: 0.5° 일정 조건, 또한 슬릿 폭 1.0mm의 조건에서, Co-K α 선원을 사용한 사입사 X선 회절을 행하였다. X선 회절을 실시한 후, 2 θ =24.8° 에 나타나는 크리스토팔라이트형 인산알루미늄의 반값폭을 구하였다.

[0122] 또한, 결정성을 평가하기 위해, 입사각: 0.5° 일정 조건, 또한 슬릿 폭 1.0mm의 조건에서, Cu-K α 선원을 사용한 사입사 X선 회절을 행하였다. X선 회절을 실시한 후, 2 θ =21.3° 에 나타나는 크리스토팔라이트형 인산알루미늄의 반값폭을 구하였다.

[0123] 또한, X선 회절에서는, 가부시키가이샤 리가쿠 제조의 X선 회절 장치 SmartLab를 사용하였다. 측정 방법으로서, 사입사 X선 회절법을 사용하였다.

[0124] 다음으로, 직경 20mm의 원통에 시험편을 권취하여, 180° 구부렸을 때의 피막 잔존 면적률로 장력 절연 피막의 피막 밀착성을 평가하였다. 장력 절연 피막의 피막 밀착성은, 강판으로부터 박리되지 않고, 피막 잔존 면적률이 90% 이상을 Good, 피막 잔존 면적률이 80% 이상 90% 미만을 Fair, 피막 잔존 면적률이 80% 미만을 Poor로서 평가하였다. 평가 결과가 Good 또는 Fair인 것을 합격으로 하였다.

[0125] 표 3으로부터, 발명예에서는, 피막 밀착성의 평가 결과가 모두 합격이며, 장력 절연 피막의 피막 밀착성이 우수한 것을 알 수 있다. 한편, 비교예에서는, 피막 밀착성의 평가 결과가 모두 불합격이었다.

[0126] 또한, 표 3의 실시예 및 비교예의 단면을 FIB(Focused Ion Beam) 가공하고, 투과 전자 현미경(TEM)으로 10 μ m $\times$ 10 μ m의 범위를 관찰함으로써 산화물 피막의 형성을 확인한 바, 모든 실시예 및 비교예에서 산화물 피막이 형성되어 있었다.

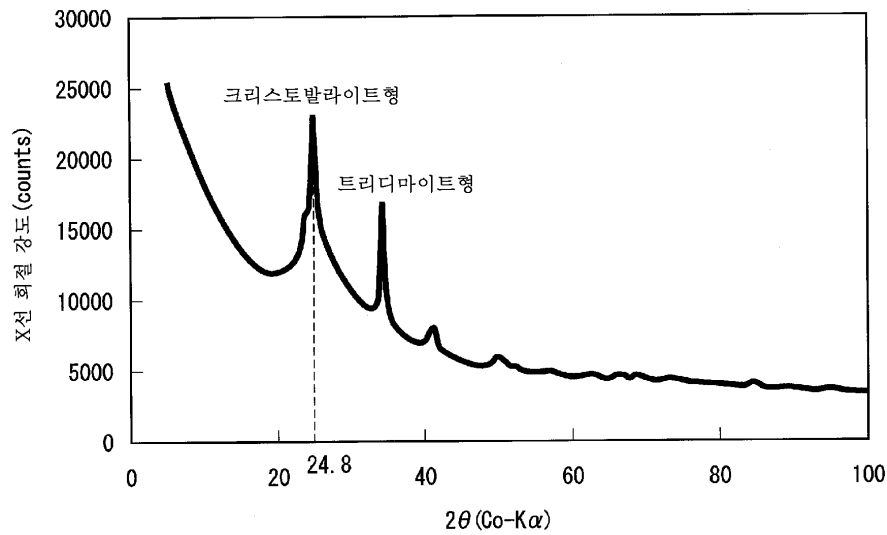
산업상 이용가능성

[0127]

전술한 바와 같이, 본 발명에 따르면, 장력 절연 피막과 강판 표면의 계면에 포스테라이트계 피막이 없어도, 강판 표면에, 피막 밀착성이 우수한 장력 절연 피막을 갖는 방향성 전자 강판을 제공할 수 있다. 따라서, 본 발명은 전자 강판 제조 및 이용 산업에 있어서 이용 가능성이 높은 것이다.

도면

도면1



도면2

