

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6863473号
(P6863473)

(45) 発行日 令和3年4月21日 (2021.4.21)

(24) 登録日 令和3年4月5日 (2021.4.5)

(51) Int.Cl. F I
C 2 3 C 22/00 (2006.01) C 2 3 C 22/00 B

請求項の数 10 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2019-555706 (P2019-555706)	(73) 特許権者	000001258
(86) (22) 出願日	令和1年6月19日 (2019.6.19)		J F E スチール株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2019/024234		東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
(87) 国際公開番号	W02020/026627	(74) 代理人	100184859
(87) 国際公開日	令和2年2月6日 (2020.2.6)		弁理士 磯村 哲朗
審査請求日	令和1年10月10日 (2019.10.10)	(74) 代理人	100123386
(31) 優先権主張番号	特願2018-143673 (P2018-143673)		弁理士 熊坂 晃
(32) 優先日	平成30年7月31日 (2018.7.31)	(74) 代理人	100196667
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		弁理士 坂井 哲也
		(74) 代理人	100130834
			弁理士 森 和弘
		(72) 発明者	寺島 敬
			東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J
			F E スチール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 絶縁被膜処理液、絶縁被膜付き方向性電磁鋼板およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

方向性電磁鋼板の表面に、クロムフリー絶縁被膜を形成するための絶縁被膜処理液であって、

Mg、Ca、Ba、Sr、Zn、Al、Mnのリン酸塩のうちから選ばれる1種または2種以上のリン酸塩と、コロイド状シリカと、金属元素を含む化合物の粒子と、を含有し、前記リン酸塩100質量部に対し、前記コロイド状シリカの含有量がSiO₂固形分換算で50～120質量部であり、かつ、前記金属元素を含む化合物の粒子の含有量が金属元素換算で5～60質量部であり、

チクソトロピーインデックス (TI) が 1.20 以上10.00以下である、絶縁被膜処理液。

10

【請求項 2】

金属元素を含む化合物の粒子が、Ti、Zr、Hf、V、Mg、Zn、Nbの酸化物の粒子、Ti、Zr、Hf、V、Mg、Zn、Nbの窒化物の粒子のうちから選ばれる1種または2種以上である、請求項1に記載の絶縁被膜処理液。

【請求項 3】

金属元素を含む化合物の粒子が、TiO₂、ZrO₂、HfO₂、MgO、ZnO、Nb₂O₅、V₂O₅、TiN、ZrNの粒子から選ばれる1種または2種以上である、請求項1または2に記載の絶縁被膜処理液。

【請求項 4】

20

金属元素を含む化合物の粒子の粒径が $0.05\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下である、請求項1～3のいずれかに記載の絶縁被膜処理液。

【請求項5】

さらにカチオン系界面活性剤を含有する、請求項1～4のいずれかに記載の絶縁被膜処理液。

【請求項6】

カチオン系界面活性剤が第4級アンモニウム塩型カチオン系界面活性剤である、請求項5に記載の絶縁被膜処理液。

【請求項7】

カチオン系界面活性剤の含有量が、Mg、Ca、Ba、Sr、Zn、Al、Mnのリン酸塩のうちから選ばれる1種または2種以上のリン酸塩100質量部に対し、 $0.20\sim 2.0$ 質量部である、請求項5または6に記載の絶縁被膜処理液。

【請求項8】

請求項1～7のいずれかに記載の絶縁被膜処理液を焼付けしてなる絶縁被膜を表面に備える、絶縁被膜付き方向性電磁鋼板。

【請求項9】

請求項1～7のいずれかに記載の絶縁被膜処理液を、方向性電磁鋼板の表面に塗布した後、焼付けする、絶縁被膜付き方向性電磁鋼板の製造方法。

【請求項10】

絶縁被膜処理液を方向性電磁鋼板の表面に塗布する際、前記方向性電磁鋼板を搬送しながら、前記絶縁被膜処理液をロールコーターを用いて前記方向性電磁鋼板の表面に塗布する、請求項9に記載の絶縁被膜付き方向性電磁鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、方向性電磁鋼板の表面に、クロムフリー絶縁被膜を形成するための絶縁被膜処理液に関するものである。また、本発明は、前記絶縁被膜処理液が焼付けされてなる絶縁被膜を表面に備える絶縁被膜付き方向性電磁鋼板およびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に、方向性電磁鋼板においては、絶縁性、耐焼付性および防錆性等を付与するために表面に被膜をもうける。かかる表面被膜は、最終仕上焼鈍時に形成されるフォスフェイトを主体とする下地被膜とその上に形成されるリン酸塩系の上塗り被膜からなる。

【0003】

これらの被膜は、高温で形成され、しかも低い熱膨張率を持つ。そのため、これらの被膜は、室温まで下がったときの鋼板と被膜との熱膨張率の差異により、鋼板に張力を付与し鉄損を低減させる効果がある。そのため、かかる被膜には、できるだけ高い張力を鋼板に付与することが望まれている。

【0004】

このような要望を満たすために、従来から種々の被膜が提案されている。例えば、特許文献1には、リン酸マグネシウム、コロイド状シリカおよび無水クロム酸を主体とする被膜が提案されている。また、特許文献2には、リン酸アルミニウム、コロイド状シリカおよび無水クロム酸を主体とする被膜が提案されている。

【0005】

一方、近年の環境保全への関心の高まりにより、クロムや鉛等の有害物質を含まない製品に対する要望が高まっており、方向性電磁鋼板においてもクロムフリー（クロムを含まない）被膜の開発が望まれていた。しかし、クロムフリー被膜の場合、著しい耐吸湿性の低下や張力付与不足の問題が発生するため、クロムフリーとすることが難しかった。

【0006】

上述の問題を解決する方法として、特許文献3では第一リン酸塩とコロイド状シリカと酸化物コロイドを含有する表面処理剤が提案されている。特許文献4ではリン酸塩とコロイド状シリカとリン酸ジルコニウム系化合物微粒子を含有する絶縁被膜処理液が提案されている。特許文献5には張力被膜中にTi、Zr、Hfの化合物を有する方向性電磁鋼板が提案されている。また、特許文献6には高ヤング率の充填剤粒子を含む絶縁コーティングが提案されている。

【0007】

これらの提案により、耐吸湿性や張力付与による鉄損低減効果、耐焼付性などは改善されたものの、特に鋼板の搬送速度を上げて絶縁被膜処理液をロールコーターで塗布する高速ロールコーティングにおいて、絶縁被膜処理液を塗布、焼付けした後に外観不良が発生する問題が顕著に生じる場合があることがわかった。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開昭50-79442号公報

【特許文献2】特開昭48-39338号公報

【特許文献3】特開2000-169972号公報

【特許文献4】特開2017-137540号公報

【特許文献5】特開2008-266743号公報

【特許文献6】特表2017-511840号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記の実情に鑑みてなされたもので、耐吸湿性に優れ、高い張力を付与することができ鉄損低減効果に優れたクロムフリー絶縁被膜を形成することができ、かつ、鋼板に塗布、焼付けした後の外観不良を抑制することのできる絶縁被膜処理液を提供することを目的とする。また、前記絶縁被膜処理液を焼付けしてなる絶縁被膜を表面に備える絶縁被膜付き方向性電磁鋼板およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

30

上記の課題を解決すべく、本発明者らは、塗布、焼付け後の外観不良を生じさせている原因を鋭意調査した。

【0011】

本発明のように粒子を含有する液体（分散液）は、粘度にせん断速度依存性があり、いわゆる非ニュートン流体である。つまり、低せん断速度域では粘度が高く、高せん断速度域では粘度が低い。

【0012】

絶縁被膜付き方向性電磁鋼板は、一般的にロールコーターを用いて絶縁被膜処理液を鋼板表面に塗布した後、これを焼付けして製造される。この際、鋼板表面への絶縁被膜処理液の塗布時には、該絶縁被膜処理液の高せん断速度下での粘度が、塗布してから焼付けまでの間のレベリング時には、該絶縁被膜処理液の低せん断速度下での粘度が重要になってくる。

40

【0013】

高せん断速度下での絶縁被膜処理液の粘度が高いと、鋼板とロール間の液面が不安定化してレベリング欠陥と呼ばれるスジ状の欠陥を生じやすくなる。

【0014】

一方、塗布により生成したレベリング欠陥等の塗布ムラは焼付けまでの間のレベリングにより均一化することができれば焼付け後に外観不良となることを避けられるため、レベリングを促進するためには絶縁被膜処理液の粘度が低いことが重要である。このように、塗布、焼付け後の外観を良好とするためには、塗布ムラの改善に加え、レベリングの改善が

50

有効となる。

【0015】

いずれにしても絶縁被膜処理液の粘度は、高せん断速度下はもちろん低せん断速度下においても十分低いことが必要であることは既に一般的に知られている。

【0016】

しかしながら、絶縁被膜処理液の粘度のせん断速度依存性が大きい場合は、絶縁被膜製造ラインの速度変動により適正塗布条件からの逸脱が生じた場合に、絶縁被膜処理液の塗布後に塗布ムラが生じてレベリングが不十分なままに焼付けされ、外観が不良となることがある。これを防止するためには絶縁被膜処理液の粘度のせん断速度依存性を一定以下とすることが重要であることが分かった。

10

【0017】

すなわち、本発明の要旨構成は、次の通りである。

【0018】

[1] 方向性電磁鋼板の表面に、クロムフリー絶縁被膜を形成するための絶縁被膜処理液であって、

Mg、Ca、Ba、Sr、Zn、Al、Mnのリン酸塩のうちから選ばれる1種または2種以上のリン酸塩と、コロイド状シリカと、金属元素を含む化合物の粒子と、を含有し、前記リン酸塩100質量部に対し、前記コロイド状シリカの含有量がSiO₂固形分換算で50～120質量部であり、かつ、前記金属元素を含む化合物の粒子の含有量が金属元素換算で5～60質量部であり、

20

チクソトロピーインデックス(TI)が1.00以上10.00以下である、絶縁被膜処理液。

[2] 金属元素を含む化合物の粒子が、Ti、Zr、Hf、V、Mg、Zn、Nbの酸化物の粒子、Ti、Zr、Hf、V、Mg、Zn、Nbの窒化物の粒子のうちから選ばれる1種または2種以上である、[1]に記載の絶縁被膜処理液。

[3] 金属元素を含む化合物の粒子が、TiO₂、ZrO₂、HfO₂、MgO、ZnO、Nb₂O₅、V₂O₅、TiN、ZrNの粒子から選ばれる1種または2種以上である、[1]または[2]に記載の絶縁被膜処理液。

[4] 金属元素を含む化合物の粒子の粒径が0.05μm以上1.0μm以下である、[1]～[3]のいずれかに記載の絶縁被膜処理液。

30

[5] さらにカチオン系界面活性剤を含有する、[1]～[4]のいずれかに記載の絶縁被膜処理液。

[6] カチオン系界面活性剤が第4級アンモニウム塩型カチオン系界面活性剤である、[5]に記載の絶縁被膜処理液。

[7] カチオン系界面活性剤の含有量が、Mg、Ca、Ba、Sr、Zn、Al、Mnのリン酸塩のうちから選ばれる1種または2種以上のリン酸塩100質量部に対し、0.20～2.0質量部である、[5]または[6]に記載の絶縁被膜処理液。

[8] [1]～[7]のいずれかに記載の絶縁被膜処理液を焼付けしてなる絶縁被膜を表面に備える、絶縁被膜付き方向性電磁鋼板。

[9] [1]～[7]のいずれかに記載の絶縁被膜処理液を、方向性電磁鋼板の表面に塗布した後、焼付けする、絶縁被膜付き方向性電磁鋼板の製造方法。

40

[10] 絶縁被膜処理液を方向性電磁鋼板の表面に塗布する際、前記方向性電磁鋼板を搬送しながら、前記絶縁被膜処理液をロールコーターを用いて前記方向性電磁鋼板の表面に塗布する、[9]に記載の絶縁被膜付き方向性電磁鋼板の製造方法。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、耐吸湿性に優れ、高い張力を付与することができ鉄損低減効果に優れたクロムフリー絶縁被膜を形成することができ、かつ、鋼板に塗布、焼付けした後の外観不良を抑制することのできる絶縁被膜処理液を提供することができる。

【0020】

50

本発明の絶縁被膜処理液によれば、高速ロールコーティングを施す場合や、絶縁被膜の製造ラインにおいて速度変動が生じるような場合であっても、絶縁被膜処理液を塗布、焼付けした後の外観不良を抑制することができる。

【0021】

また、前記絶縁被膜処理液が塗布、焼付けされてなる絶縁被膜付き方向性電磁鋼板は、耐吸湿性、鉄損低減効果に優れ、かつ、絶縁被膜処理液の塗布ムラ痕が抑制された均一で美しい表面外観を備える。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明の各構成要件の限定理由について述べる。

10

【0023】

本発明で対象とする鋼板は、方向性電磁鋼板であれば特に鋼種を問わない。方向性電磁鋼板は、一例として、たとえば次に示すような方法で製造されることが好ましい。

【0024】

まず、好ましい鋼の成分組成について説明する。以下、特に断らない限り、各元素の含有量を示す％は、質量％を意味している。

【0025】

C：0.001～0.10％

Cは、ガス方位結晶粒の発生に有用な成分であり、かかる作用を有効に発揮させるためには、C含有量は0.001％以上とすることが好ましい。一方、C含有量が0.10％を超えると脱炭焼鈍によっても脱炭不良を起こす場合がある。したがって、C含有量は0.001～0.10％の範囲が好ましい。

20

【0026】

Si：1.0～5.0％

Siは、電気抵抗を高めて鉄損を低下させるとともに、鉄のBCC組織を安定化させて高温の熱処理を可能とするために必要な成分であり、Si含有量は1.0％以上とすることが好ましい。一方、Si含有量が5.0％を超えると冷間圧延が困難となる。したがって、Si含有量は1.0～5.0％の範囲が好ましい。Si含有量は、2.0～5.0％の範囲がより好ましい。

【0027】

30

Mn：0.01～1.0％

Mnは、鋼の熱間脆性の改善に有効に寄与するだけでなく、SやSeが混在している場合には、MnSやMnSe等の析出物を形成し結晶粒成長の抑制剤としての機能を発揮するため、Mn含有量は0.01％以上とすることが好ましい。一方、Mn含有量が1.0％を超えるとMnSe等の析出物の粒径が粗大化してインヒビターとしての効果が失われる場合がある。したがって、Mn含有量は0.01～1.0％の範囲が好ましい。

【0028】

sol. Al：0.003～0.050％

Alは、鋼中でAlNを形成して分散第二相としてインヒビターの作用をする有用成分であるので、sol. Alとして0.003％以上含有することが好ましい。一方、Al含有量がsol. Alとして0.050％を超えて含有するとAlNが粗大に析出してインヒビターとしての作用が失われる場合がある。したがって、Al含有量はsol. Alとして0.003～0.050％の範囲が好ましい。

40

【0029】

N：0.001～0.020％

NもAlと同様にAlNを形成するために必要な成分であるため、N含有量は0.001％以上とすることが好ましい。一方、N含有量が0.020％を超えるとスラブ加熱時にふくれ等を生じる場合がある。したがって、N含有量は0.001～0.020％の範囲が好ましい。

【0030】

50

S 及び S e のうちから選んだ 1 種又は 2 種の合計：0.001～0.05%

S、S e は、Mn や Cu と結合して Mn S e、Mn S、 $Cu_{2-x}S e$ 、 $Cu_{2-x}S$ を形成し鋼中の分散第二相としてインヒビターの作用を発揮する有用成分であるため、S、S e の 1 種または 2 種の合計の含有量は 0.001% 以上とすることが好ましい。一方、S、S e の 1 種または 2 種の合計の含有量が 0.05% を超える場合はスラブ加熱時の固溶が不完全となるだけでなく、製品表面の欠陥の原因ともなる場合がある。したがって、S、S e の含有量は、S 又は S e の 1 種を含有する場合、S と S e の 2 種を含有する場合のいずれも合計で 0.001～0.05% の範囲が好ましい。

【0031】

以上を鋼の基本成分とすることが好ましい。また、上記以外の残部は、Fe および不可避的不純物の成分組成とすることができる。

【0032】

また、上記成分組成に、さらに Cu：0.01～0.2%、Ni：0.01～0.5%、Cr：0.01～0.5%、Sb：0.01～0.1%、Sn：0.01～0.5%、Mo：0.01～0.5%、Bi：0.001～0.1% のうちから選ばれる 1 種又は 2 種以上添加することがきる。補助的なインヒビターとしての作用を有する元素を添加することでさらなる磁性向上が可能である。このような元素として、結晶粒径や表面に偏析しやすい上記の元素が上げられる。いずれも上記含有量の下限以上することで、有効な効果を得ることができる。また、上記含有量の上限を超えると二次再結晶不良が発生しやすくなるので、上記範囲が好ましい。

【0033】

さらに、上記成分に加えて、B：0.001～0.01%、Ge：0.001～0.1%、As：0.005～0.1%、P：0.005～0.1%、Te：0.005～0.1%、Nb：0.005～0.1%、Ti：0.005～0.1%、V：0.005～0.1% から選ばれる 1 種又は 2 種以上を含有することができる。これらの 1 種又は 2 種以上を含有することにより、結晶粒成長の抑制力がさらに強化されてより高い磁束密度を安定的に得ることができる。

【0034】

次に、絶縁被膜付き方向性電磁鋼板の製造方法について説明する。

【0035】

上記に説明した成分組成を有する鋼を、従来公知の精錬プロセスで溶製し、連続鋳造法または造塊一分塊圧延法を用いて鋼素材（鋼スラブ）とし、その後、上記鋼スラブを熱間圧延して熱延板とし、必要に応じて熱延板焼鈍を施した後、一回もしくは中間焼鈍を挟む二回以上の冷間圧延を施して最終板厚の冷延板とする。その後、一次再結晶焼鈍と脱炭焼鈍を施した後、MgO を主成分とする焼鈍分離剤を塗布して最終仕上げ焼鈍を施し、フォスファイトを主体とする被膜層を形成した後、ガラス質の絶縁被膜を形成するために絶縁被膜処理液を塗布し、必要に応じて乾燥処理を施した後、焼付けを兼ねた平坦化焼鈍を経る一連の工程からなる製造方法で、絶縁被膜付き方向性電磁鋼板を製造することが出来る。

【0036】

本発明の絶縁被膜処理液は、Mg、Ca、Ba、Sr、Zn、Al、Mn のリン酸塩のうちから選ばれる 1 種または 2 種以上のリン酸塩と、コロイド状シリカと、金属元素を含む化合物の粒子と、を含有する。前記処理液の溶媒としては水が好ましい。

【0037】

絶縁被膜処理液について、まず、リン酸塩としては、Mg、Ca、Ba、Sr、Zn、Al 及び Mn のリン酸塩のうちから選ばれる 1 種または 2 種以上を用いる。アルカリ金属（Li、Na など）のリン酸塩は耐吸湿性が著しく劣るため不適である。一般的には上記リン酸塩のいずれか 1 種を用いるが、2 種以上を混合して用いてもよい。上記リン酸塩を 2 種以上混合して用いることで絶縁被膜（コーティング）の物性値を緻密に制御することができる。リン酸塩の種類としては第一リン酸塩（重リン酸塩）が入手容易であり好適で

10

20

30

40

50

ある。

【0038】

コロイド状シリカは、Mg、Ca、Ba、Sr、Zn、Al、Mnのリン酸塩のうちから選ばれる1種または2種以上のリン酸塩100質量部に対してSiO₂固形分換算で50～120質量部含有させる。コロイド状シリカの含有量が前記リン酸塩100質量部に対してSiO₂固形分換算で50質量部未満ではコーティングの熱膨張係数低減効果が小さくなり、銅板への付与張力が低下するため絶縁被膜（張力被膜）形成による鉄損改善効果が得られない。また、コロイド状シリカの含有量が前記リン酸塩100質量部に対してSiO₂固形分換算で120質量部よりも多いとコーティングの耐吸湿性が劣化する。コロイド状シリカの含有量は、前記リン酸塩100質量部に対してSiO₂固形分換算で60質量部以上が好ましい。また、コロイド状シリカの含有量は、前記リン酸塩100質量部に対してSiO₂固形分換算で100質量部以下が好ましい。

10

【0039】

金属元素を含む化合物の粒子は、クロムフリーとしたために劣化した耐吸湿性、被膜張力、耐食性を向上させるために含有させる。金属元素を含む化合物の粒子は、Mg、Ca、Ba、Sr、Zn、Al、Mnのリン酸塩のうちから選ばれる1種または2種以上のリン酸塩100質量部に対して金属元素換算で5質量部～60質量部含有させる。金属元素を含む化合物の粒子の含有量が前記リン酸塩100質量部に対して金属元素換算で5質量部よりも少ないと耐吸湿性、被膜張力、耐食性が不十分となる。一方、金属元素を含む化合物の粒子の含有量が前記リン酸塩100質量部に対して金属元素換算で60質量部よりも多いと絶縁被膜処理液の粘度が高くなってしまって塗布ムラに起因した外観不良のない均一な被膜を形成することが難しくなってしまう。金属元素を含む化合物の粒子の含有量は、前記リン酸塩100質量部に対して金属元素換算で10質量部以上が好ましい。また、金属元素を含む化合物の粒子の含有量は、前記リン酸塩100質量部に対して金属元素換算で40質量部以下が好ましい。

20

【0040】

金属元素を含む化合物の金属元素としては、Ti、Zr、Hf、V、Mg、ZnおよびNbが耐吸湿性改善の点で好ましく、化合物の形態としては酸化物、窒化物が好ましい。

【0041】

金属元素を含む化合物の粒子としては、TiO₂、ZrO₂、HfO₂、MgO、ZnO、Nb₂O₅、V₂O₅、TiN、ZrNの粒子から選ばれる1種または2種以上が好ましい。

30

これらの粒子を用いることで、被膜張力、耐食性をより高めやすくなる。

【0042】

本発明の絶縁被膜処理液は、上記金属元素を含む化合物を粒子（微粒子）の形態で含有する。金属元素を含む化合物の粒子は、その粒径が0.05μm以上1.0μm以下が被膜張力の向上の点で好ましい。金属元素を含む化合物の粒子の粒径は、より好ましくは0.10μm以上である。また、金属元素を含む化合物の粒子の粒径は、より好ましくは0.80μm以下である。ここで粒径は、絶縁被膜処理液中の粒子（粒子が凝集している場合には二次粒子（凝集粒子））の平均粒径であり、レーザー回折法にて測定した値である。平均粒径は体積基準で50%粒子径つまり、メディアン径（d50）のことである。

40

【0043】

本発明の絶縁被膜処理液は、チクソトロピーインデックス（TI）が1.00以上10.00以下である。

【0044】

前記チクソトロピーインデックス（TI）は、JIS Z 8803の単一円筒型回転粘度計、いわゆるB型粘度計を用いて測定し、液温20℃、回転数6rpmの時の粘度η（L）[mPa・s]と回転数60rpmの時の粘度η（H）[mPa・s]から、下記（1）式により算出される値である。この時使用するスピンドルは6rpmでの測定と60rpmでの測定で変更しないようにするのが好ましい。

50

$$T I = \eta (L) / \eta (H) \quad \cdots (1)$$

【0045】

T I 値が1.00とは絶縁被膜処理液がニュートン流体であることを示し、粘度のせん断速度依存性がないことを示す。T I が1.00未満であるとせん断速度を高くすると粘度が増しリビング欠陥を非常に生じやすくなるため不適である。一方、T I が10.00よりも大きいとせん断速度が低下した際の粘度の上昇率が大きくなりすぎるためレベリングが不十分となり、塗布、焼付け後に均一な表面が得られない。この傾向は、高速ロールコーティングを施す場合や、絶縁被膜の製造ラインにおいて速度変動が生じるような場合で顕著となる。T I は、好ましくは1.00以上8.00以下である。T i は、より好ましくは1.20以上である。また、T i は、より好ましくは6.00以下である。

10

【0046】

なお、上記 $\eta (L)$ は、特に限定されないが、2.0～60.0 mPa・sであることが好ましい。また、上記 $\eta (H)$ は、特に限定されないが、2.0～30.0 mPa・sであることが好ましい。

【0047】

チクソトロピーインデックス (T I) を好適な範囲に制御する方法としては絶縁被膜処理液の pH を変化させる方法、表面処理によりコロイド状シリカの表面電荷を制御する方法など種々の方法があげられる。絶縁被膜処理液の pH を変化させる方法としては、例えば、絶縁被膜処理液に無機酸等を添加する方法が挙げられる。なかでも、絶縁被膜の特性に与える影響が最も少ない手法として、絶縁被膜処理液に少量の分散剤を添加して T I を

20

【0048】

分散剤の種類としてはイオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤など種々あるが、本発明ではカチオン系界面活性剤を添加することが好ましい。その理由としては、絶縁被膜処理液中で金属元素を含む化合物の粒子の表面が負に帯電していると考えられ、この表面にはカチオン系の界面活性剤が吸着しやすいからであると考えられる。カチオン系界面活性剤の中では第4級アンモニウム塩型のものが発泡性が低く本発明の絶縁被膜処理液用としては最も好ましい。分散剤の含有量は各成分の混合比率で異なるが、Mg、Ca、Ba、Sr、Zn、Al、Mn のリン酸塩のうちから選ばれる1種または2種以上のリン酸塩100質量部に対して0.20質量部以上2.0質量部以下が好ましい。分散剤の含有量は、より好ましくは前記リン酸塩100質量部に対して0.25質量部以上である。また、分散剤の含有量は、より好ましくは前記リン酸塩100質量部に対して1.5質量部以下である。なお、分散剤が溶媒で希釈されている場合には、前記分散剤の質量部は溶媒を含まない量を意味する。

30

【0049】

本発明の絶縁被膜付き方向性電磁鋼板の製造方法としては、上記絶縁被膜処理液を方向性電磁鋼板の表面に塗布し、必要に応じて乾燥した後、焼付けする製造方法が挙げられる。上記絶縁被膜処理液を方向性電磁鋼板の表面に塗布する際、前記方向性電磁鋼板を搬送しながら、前記絶縁被膜処理液をロールコーターを用いて前記方向性電磁鋼板の表面に塗布することが好ましい。本発明によれば、高速ロールコーティングを施す場合や、絶縁被膜の製造ラインにおいて速度変動が生じるような場合であっても、絶縁被膜処理液を塗布、焼付けした後の外観不良を抑制することができる。上記高速ロールコーティングとしては、例えば、絶縁被膜処理液を方向性電磁鋼板の表面に塗布する際の前記鋼板の搬送速度が180 mpm (meter per minute) 以上となる製造条件が挙げられる。

40

また、上記速度変動としては、例えば、絶縁被膜処理液を方向性電磁鋼板の表面に塗布する製造ラインにおいて前記鋼板の搬送速度の最高速度と最低速度の差が50 mpm以上となる製造条件が挙げられる。

【0050】

本発明の絶縁被膜付き方向性電磁鋼板は、上記絶縁被膜処理液を鋼板の表面に塗布し、

50

必要に応じて乾燥した後、焼付けして形成した絶縁被膜を両面に備える。本発明の絶縁被膜付き方向性電磁鋼板は、かかる絶縁被膜を備えることで、耐吸湿性、鉄損低減効果に優れ、かつ、絶縁被膜処理液の塗布ムラに起因する凹凸が抑制された均一で美しい表面外観を有する。

【0051】

本発明の絶縁被膜付き方向性電磁鋼板の鉄損は、 0.88 W/kg 以下が好ましい。また、本発明の絶縁被膜付き方向性電磁鋼板において、絶縁被膜による方向性電磁鋼板への付与張力（被膜張力）は、 10.0 MPa 以上が好ましい。また、本発明の絶縁被膜付き方向性電磁鋼板は、リン溶出量が $100 [\mu\text{g}/150 \text{ cm}^2]$ 以下の耐吸湿性を有することが好ましい。なお、前記鉄損、付与張力、耐吸湿性の測定方法は、以下の実施例に記載されるとおりである。

10

【実施例】

【0052】

（実施例1）

板厚： 0.20 mm の仕上焼鈍済みの方向性電磁鋼板を準備した。この方向性電磁鋼板の磁束密度 B_0 は 1.920 T であった。この方向性電磁鋼板を、リン酸酸洗後、表1に記載の種々のクロムフリー絶縁被膜処理液を焼付け後の両面合計で 8.0 g/m^2 となるように塗布した。この際、前記絶縁被膜処理液を、ロールコーターを用いて方向性電磁鋼板を 120 mpm と 240 mpm の二水準の搬送速度で搬送して塗布した。その後、 820°C 、 30 秒、 N_2 ： $100 \text{ vol}\%$ 雰囲気の中で焼付け処理を行い、絶縁被膜付き方向性電磁鋼板を製造した。

20

【0053】

表1中、リン酸塩としては、おのおの第一リン酸塩水溶液を使用し、コロイド状シリカとしては、日産化学株式会社製スノーテックスCを用いた。いずれもその含有量は固形分換算したものを示した。

金属元素を含む化合物の粒子としては、 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Nb_2O_5 、 V_2O_5 、 MgO 、 ZnO を使用した。いずれも粒径は $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の範囲であった。絶縁被膜処理液中の金属元素を含む化合物の粒径は、島津製作所製レーザ回折式粒度分布測定装置 SALD-3100 にて測定した。粒径は、平均粒径を示し、体積基準で 50% 粒子径つまり、メディアン径を示す。また、金属元素を含む化合物の粒子の含有量は金属元素で固形分換算したものを示した。

30

分散剤として用いた界面活性剤としては、花王株式会社製コータミン24P（第4級アンモニウム塩型カチオン系界面活性剤）を用い、その含有量を溶媒を含まない量で示した。絶縁被膜処理液の比重は純水を用いて、 1.180 に調整した。

【0054】

絶縁被膜処理液の粘度測定、絶縁被膜処理液塗布、焼付け後の表面の外観の評価、絶縁被膜付き方向性電磁鋼板の鉄損、付与張力および耐吸湿性の評価を以下の方法により行った。結果を表1に示す。

【0055】

（絶縁被膜処理液の粘度）

40

被膜処理液の粘度は東機産業製のB型粘度計にて No. 1 ローターを用いて、液温 20°C 、回転数 6 rpm の時の粘度 $\eta (\text{L})$ と、回転数 60 rpm の時の粘度 $\eta (\text{H})$ を測定した。そして、下記(1)式から、チクソトロピーインデックス (TI) を算出した。

$$\text{TI} = \eta (\text{L}) / \eta (\text{H}) \quad \cdots (1)$$

【0056】

（絶縁被膜処理液塗布、焼付け後の表面外観）

絶縁被膜処理液を、ロールコーターを用いて方向性電磁鋼板を 120 mpm と 240 mpm の二水準の搬送速度で搬送して塗布、焼付けした後の表面の状態を目視で観察し、以下のように評価した。以下の評価で○を合格とした。

両条件 (120 mpm 、 240 mpm) でリビング欠陥無：○

50

どちらか一方の条件でリビング欠陥有： Δ_{120} または Δ_{240} (Δ_{120} は120 mpmの条件でリビング欠陥が発生したことを意味し、 Δ_{240} は240 mpmの条件でリビング欠陥が発生したことを意味する)

両方の条件でリビング欠陥有：×

【0057】

(鉄損)

鉄損 ($W_{17/50}$) は、JIS C 2550に規定された方法で、絶縁被膜付き方向性電磁鋼板から作成した幅30 mm×長さ280 mmの試験片を用いて測定を行った。鉄損 ($W_{17/50}$) 0.88 W/kg 以下を合格とした。

【0058】

10

(付与張力)

鋼板への付与張力(被膜張力)は、圧延方向の張力とし、絶縁被膜付き方向性電磁鋼板から作成した圧延直角方向長さ30 mm×圧延方向長さ280 mmの試験片の一方の面を粘着テープでマスキングしてから、もう一方の面の絶縁被膜をアルカリ、酸などを用いて除去し、次いで前記試験片の片端30 mmを固定して試験片250 mmの部分で測定長さとして反り量を測定し、以下の式から求めた。なお、鋼板ヤング率は132 GPaとした。

鋼板への付与張力 (MPa) = 鋼板ヤング率 (GPa) × 板厚 (mm) × 反り量 (mm) ÷ (そり測定長さ (mm))² × 10³

【0059】

20

(耐吸湿性)

耐吸湿性は、絶縁被膜付き方向性電磁鋼板から作製した50 mm×50 mmの試験片3枚を、100℃の蒸留水中で5分間浸漬煮沸することにより絶縁被膜表面からリンを溶出させ、その溶出量 [$\mu\text{g}/150\text{cm}^2$] をICP発光分析で定量分析して測定し評価した。リン溶出量100 [$\mu\text{g}/150\text{cm}^2$] 以下を合格とした。

【0060】

表1に示すとおり、本発明の絶縁被膜処理液を用いることで、耐吸湿性に優れ、高い張力を付与することができ鉄損低減効果に優れたクロムフリー絶縁被膜を形成することができ、かつ、鋼板に塗布した際に生じる塗布ムラに起因した外観不良を抑制することができる。

30

【0061】

【表 1】

No.	リン酸塩 (質量部) (固形分換算)										コロイド状シリカ (質量部) (固形分換算)	金属元素を含む化合物 種類	添加量 (質量部)	界面活性剤 添加量 (質量部)	処理液粘度 (mPa・s)		Ti	表面外観	付与張力 (MPa)	W _{17/50} (W/Kg)	リン溶出量 (μg/150cm ²)	備考
	リン酸Mg	リン酸Ca	リン酸Ba	リン酸Sr	リン酸Zn	リン酸Al	リン酸Mn	η (L)	η (H)													
1	100	-	-	-	-	-	-	-	80	TiO ₂	2	-	-	36.2	4.1	8.83	○	6.3	0.90	400	比較例	
2	100	-	-	-	-	-	-	-	80	TiO ₂	5	-	-	63.5	5.9	10.76	△ ₁₂₀	10.8	0.78	98	比較例	
3	100	-	-	-	-	-	-	-	80	TiO ₂	5	-	0.50	34.6	5.6	6.18	○	11.0	0.76	97	発明例	
4	100	-	-	-	-	-	-	-	80	TiO ₂	10	-	0.50	38.0	11.8	3.22	○	11.5	0.75	38	発明例	
5	100	-	-	-	-	-	-	-	80	ZrO ₂	30	-	0.50	55.7	23.6	2.36	○	12.0	0.74	32	発明例	
6	70	-	-	-	-	30	-	-	80	ZrO ₂	40	-	0.50	63.4	28.4	2.23	○	12.3	0.73	28	発明例	
7	30	-	-	-	-	70	-	-	80	Nb ₂ O ₅	60	-	0.50	68.4	30.3	2.26	○	12.4	0.74	28	発明例	
8	8	-	-	-	-	100	-	-	50	Nb ₂ O ₅	70	-	1.5	76.9	45.6	1.69	×	12.0	0.74	42	比較例	
9	9	-	-	-	-	100	-	-	50	HfO ₂	10	-	0.20	37.4	10.4	3.60	○	11.5	0.74	39	発明例	
10	-	-	-	-	-	100	-	-	80	HfO ₂	40	-	0.25	68.9	23.9	2.88	○	12.5	0.87	32	発明例	
11	-	-	-	-	-	100	-	-	100	V ₂ O ₅	5	-	1.0	24.6	5.3	4.64	○	10.8	0.78	90	発明例	
12	-	-	-	-	-	100	-	-	120	ZrO ₂	10	-	1.0	36.1	12.7	2.84	○	11.6	0.77	35	発明例	
13	-	-	-	-	-	100	-	-	150	V ₂ O ₅	40	-	1.5	50.7	15.8	3.21	○	12.8	0.83	145	比較例	
14	-	100	-	-	-	-	-	-	100	MgO	10	-	1.8	24.6	12.6	1.95	○	11.4	0.74	37	発明例	
15	-	-	100	-	-	-	-	-	100	MgO	40	-	2.0	38.6	29.2	1.32	○	12.3	0.75	26	発明例	
16	-	-	-	100	-	-	-	-	100	ZnO	10	-	1.0	26.4	12.0	2.20	○	11.3	0.74	39	発明例	
17	-	-	-	-	100	-	-	-	100	ZnO	40	-	2.0	32.1	29.3	1.10	○	12.6	0.74	27	発明例	
18	-	-	-	-	-	100	-	-	100	ZnO	60	-	2.0	35.6	33.6	1.06	○	12.6	0.75	24	発明例	
19	-	-	-	-	-	-	100	-	100	V ₂ O ₅	10	-	2.0	8.9	8.9	1.00	○	11.6	0.74	38	発明例	
20	70	-	-	-	-	-	30	-	80	ZrO ₂	5	-	0.80	32.1	6.2	5.18	○	10.9	0.79	35	発明例	
21	80	20	-	-	-	-	-	-	80	ZrO ₂	20	-	0.80	45.6	16.7	2.73	○	11.9	0.78	37	発明例	
22	50	-	-	-	-	-	-	-	80	ZrO ₂	20	-	0.25	60.3	18.3	3.30	○	11.9	0.79	36	発明例	
23	50	-	-	-	50	-	-	-	100	ZrO ₂	20	-	0.25	58.6	17.5	3.35	○	11.8	0.77	39	発明例	
24	-	-	50	50	-	-	-	-	100	ZrO ₂	20	-	1.5	40.6	13.6	2.99	○	11.9	0.78	34	発明例	
25	60	-	-	-	-	40	-	-	100	HfO ₂	20	-	1.5	36.9	12.4	2.98	○	11.8	0.77	34	発明例	
26	30	-	-	-	-	70	-	-	100	V ₂ O ₅	1	-	-	2.2	2.3	0.96	△ ₂₄₀	7.6	0.90	350	比較例	

下線は本発明の範囲外であることを示す。

【0062】

(実施例 2)

板厚：0. 27 mmの仕上焼鈍済みの方向性電磁鋼板を準備した。この方向性電磁鋼板の磁束密度B_gは1. 928 Tであった。この方向性電磁鋼板を、リン酸酸洗後、表 2 に

10

20

30

40

50

記載の種々のクロムフリー絶縁被膜処理液を焼付け後の両面合計で 12.0 g/m^2 となるように塗布した。この際、前記絶縁被膜処理液を、ロールコーターを用いて方向性電磁鋼板を 100 mpm と 300 mpm の二水準の搬送速度で搬送して塗布した。その後、 900°C 、30秒、 $\text{N}_2 : 90 \text{ vol\%} - \text{H}_2 : 10 \text{ vol\%}$ 雰囲気の中で焼付け処理を行い、絶縁被膜付き方向性電磁鋼板を製造した。

【0063】

表2中、リン酸塩としては、おのこの第一リン酸塩水溶液を使用し、コロイド状シリカとしては、株式会社ADEKA製AT-30を用いた。いずれもその含有量は固形分換算したものを示した。

金属元素を含む化合物の粒子としては、日産株式会社製 ZrO_2 ゾルナノユースZR30AHを使用し、その添加量はリン酸塩100質量部に対し金属元素(Zr)で固形分換算し20質量部とした。粒径は $0.1 \mu\text{m}$ であった(実施例1と同様に測定)。

分散剤として用いた界面活性剤としては、サンプロ株式会社製SNディスパーサント4215(第4級アンモニウム塩型カチオン系界面活性剤)、花王株式会社製アセタミン24(アルキルアミン型カチオン系界面活性剤)を用い、それぞれの添加量を溶媒を含まない量で示した。

絶縁被膜処理液の比重は純水を用いて、1.250に調整した。

【0064】

絶縁被膜処理液の粘度測定、絶縁被膜付き方向性電磁鋼板の鉄損、付与張力および耐吸湿性の評価を、実施例1と同様にして行った。また、絶縁被膜処理液塗布、焼付け後の表面の外観の評価を以下の方法により行った。結果を表2に示す。

【0065】

(絶縁被膜処理液塗布、焼付け後の表面外観)

絶縁被膜処理液を、ロールコーターを用いて方向性電磁鋼板を 100 mpm と 300 mpm の二水準の搬送速度で搬送して塗布、焼付けした後の表面の状態を目視で観察し、以下のように評価した。以下の評価で○を合格とした。

両条件(100 mpm 、 300 mpm)でリビング欠陥無：○

どちらか一方の条件でリビング欠陥有： Δ_{100} または Δ_{300} (Δ_{100} は 100 mpm の条件でリビング欠陥が発生したことを意味し、 Δ_{300} は 300 mpm の条件でリビング欠陥が発生したことを意味する)

両方の条件でリビング欠陥有：×

【0066】

表2に示すとおり、本発明の絶縁被膜処理液を用いることで、耐吸湿性に優れ、高い張力を付与することができ鉄損低減効果に優れたクロムフリー絶縁被膜を形成することができ、かつ、鋼板に塗布した際に生じる塗布ムラに起因した外観不良を抑制することができる。

【0067】

10

20

30

【表 2】

No.	リン酸塩(質量部) (固形分換算)		コロイド状シリカ (質量部) (固形分換算)	界面活性剤		処理液粘度(mPa・s)		TI	表面外観	付与張力 (MPa)	W _{17/50} (W/kg)	リン溶出量 ($\mu\text{g}/150\text{cm}^2$)	備考
	リン酸Mg	リン酸Al		種類	添加量 (質量部)	η (L)	η (H)						
1	100	—	40	SN4215	0.20	53.4	16.4	3.26	○	7.3	1.00	35	比較例
2	100	—	50	SN4215	0.25	42.6	15.8	2.70	○	12.0	0.86	32	発明例
3	100	—	80	SN4215	0.50	30.6	14.1	2.17	○	11.8	0.87	30	発明例
4	100	—	100	アセタミン24	0.25	47.9	16.4	2.92	○	11.7	0.88	26	発明例
5	100	—	120	アセタミン24	1.50	27.4	13.4	2.04	○	11.6	0.88	37	発明例
6	100	—	150	アセタミン24	2.00	24.1	12.7	1.90	○	10.8	0.90	190	比較例
7	70	30	40	アセタミン24	0.20	67.9	18.4	3.69	○	7.2	0.97	36	比較例
8	50	50	50	アセタミン24	0.20	68.3	18.6	3.67	○	12.0	0.87	37	発明例
9	30	70	100	SN4215	1.00	37.4	10.4	3.60	○	10.9	0.88	39	発明例
10	—	100	120	SN4215	1.50	25.4	12.2	2.08	○	11.1	0.88	34	発明例
11	—	100	150	SN4215	2.00	23.4	11.8	1.98	○	10.6	0.92	220	比較例

下線は本発明の範囲外であることを示す。

【0068】

(実施例3)

板厚：0. 23 mmの仕上焼鈍済みの方向性電磁鋼板を準備した。この方向性電磁鋼板の磁束密度 B_g は1. 923 Tであった。この方向性電磁鋼板を、リン酸酸洗後、表3に

10

20

30

40

50

記載の種々のクロムフリー絶縁被膜処理液を焼付け後の両面合計で 10.0 g/m^2 となるように塗布した。この際、前記絶縁被膜処理液を、ロールコーターを用いて方向性電磁鋼板を 150 mpm と 380 mpm の二水準の搬送速度で搬送して塗布した。その後、 950°C 、 10 秒、 $\text{N}_2 : 85 \text{ vol\%} - \text{H}_2 : 15 \text{ vol\%}$ 雰囲気の中で焼付け処理を行い、絶縁被膜付き方向性電磁鋼板を製造した。

【0069】

表3中、リン酸塩としては、第一リン酸アルミニウム水溶液を使用し、コロイド状シリカとしては、株式会社ADEKA製AT-30を用いた。いずれもその含有量は固形分換算したものを示した。

金属元素を含む化合物の粒子としては、 TiO_2 、 ZrN 、 HfO_2 、 MgO を用いた。添加量は金属元素で固形分換算したものを示した。これらの絶縁被膜処理液中の粒径は、実施例1と同様にして測定した。

絶縁被膜処理液の粘度特性を制御するため、表3に記載の無機酸を同表に記載された量添加した。添加量は無機酸以外の溶媒等を含まない量で示した。

絶縁被膜処理液の比重は純水を用いて、 1.100 に調整した。

【0070】

絶縁被膜処理液の粘度測定、絶縁被膜付き方向性電磁鋼板の鉄損、付与張力および耐吸湿性の評価を、実施例1と同様にして行った。また、絶縁被膜処理液塗布、焼付け後の表面の外観の評価を以下の方法により行った。結果を表3に示す。

【0071】

(絶縁被膜処理液塗布、焼付け後の表面外観)

絶縁被膜処理液を、ロールコーターを用いて方向性電磁鋼板を 150 mpm と 380 mpm の二水準の搬送速度で搬送して塗布、焼付けした後の表面の状態を目視で観察し、以下のように評価した。以下の評価で○を合格とした。

両条件 (150 mpm 、 380 mpm) でリビング欠陥無：○

どちらか一方の条件でリビング欠陥有： Δ_{150} または Δ_{380} (Δ_{150} は 150 mpm の条件でリビング欠陥が発生したことを意味し、 Δ_{380} は 380 mpm の条件でリビング欠陥が発生したことを意味する)

両方の条件でリビング欠陥有：×

【0072】

表3に示すとおり、本発明の絶縁被膜処理液を用いることで、耐吸湿性に優れ、高い張力を付与することができ鉄損低減効果に優れたクロムフリー絶縁被膜を形成することができる。かつ、鋼板に塗布した際に生じる塗布ムラに起因した外観不良を抑制することができる。

【0073】

10

20

30

【表 3】

No.	リン酸Al (質量部) (固形分換算)	コロイド状シリカ (質量部) (固形分換算)	金属元素を含む化合物			無機酸		処理液粘度 (mPa・s)		TI	表面外観	付与張力 (MPa)	W _{17/50} (W/kg)	リン溶出量 (μg/150cm ²)	備考
			種類	添加量 (質量部)	粒径(d50)(μm)	種類	添加量 (質量部)	η (L)	η (H)						
1	100	100	TiO ₂	10	0.10	—	—	113.0	8.9	12.70	×	10.6	0.82	38	比較例
2	100	100	TiO ₂	10	0.50	HNO ₃	1.00	36.4	10.5	3.47	○	12.6	0.77	36	発明例
3	100	50	TiO ₂	10	0.50	H ₂ SO ₄	1.00	34.6	12.4	2.79	○	11.9	0.78	34	発明例
4	100	100	HfO ₂	10	0.50	HCl	1.00	37.6	11.6	3.24	○	12.3	0.78	33	発明例
5	100	80	HfO ₂	5		HNO ₃	0.80	68.9	22.9	3.01	○	12.2	0.79	24	発明例
			MgO	15	1.00										
6	100	120	ZrN	25		H ₂ SO ₄	2.00	73.9	33.1	2.23	○	11.8	0.78	26	発明例
			MgO	15	0.80										
7	100	90	HfO ₂	5		HCl	1.50	20.6	10.6	1.94	○	12.8	0.76	22	発明例
			TiO ₂	10	0.60										
8	100	60	TiO ₂	5		HCl	0.50	11.2	11.2	1.00	○	11.6	0.80	64	発明例
			MgO	2	0.70										
9	100	100	TiO ₂	15		HNO ₃	2.00	36.7	26.4	1.39	○	13.0	0.76	16	発明例
			ZrO ₂	25	1.00										

下線は本発明の範囲外であることを示す。

10

20

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 國府 花梨
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内
- (72)発明者 渡邊 誠
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内
- (72)発明者 ▲高▼宮 俊人
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内

審査官 萩原 周治

- (56)参考文献 国際公開第2017/150383 (WO, A1)
特開2017-141480 (JP, A)
国際公開第2018/043167 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 22/00-22/86