

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-123767

(P2021-123767A)

(43) 公開日 令和3年8月30日(2021.8.30)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
C 2 1 D	8/12	(2006.01)	C 2 1 D	8/12		B	4 K O 2 6	
C 2 2 C	38/00	(2006.01)	C 2 2 C	38/00	3 0 3 U		4 K O 3 3	
C 2 3 C	22/00	(2006.01)	C 2 3 C	22/00		B	5 E O 4 1	
H O 1 F	1/147	(2006.01)	H O 1 F	1/147	1 8 3			
C 2 2 C	38/04	(2006.01)	C 2 2 C	38/04				

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2020-19184 (P2020-19184)
 (22) 出願日 令和2年2月6日 (2020.2.6)

(71) 出願人 000006655
 日本製鉄株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
 (74) 代理人 100106909
 弁理士 棚井 澄雄
 (74) 代理人 100175802
 弁理士 寺本 光生
 (74) 代理人 100134359
 弁理士 勝俣 智夫
 (74) 代理人 100188592
 弁理士 山口 洋
 (72) 発明者 森重 宣郷
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日
 本製鉄株式会社内

最終頁に続く

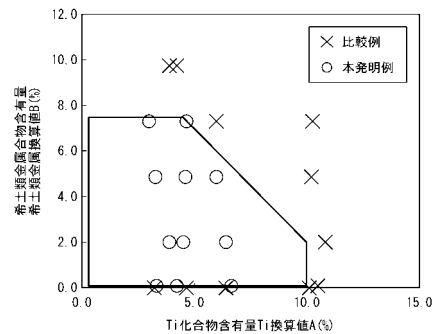
(54) 【発明の名称】 方向性電磁鋼板の製造方法および方向性電磁鋼板、ならびに焼鈍分離剤

(57) 【要約】

【課題】製造コストが抑制され、かつ、被膜密着性と磁気特性の良好な方向性電鋼板の製造方法、および方向性電磁鋼板、ならびに焼鈍分離剤を提供する。

【解決手段】所定の成分組成と必要に応じてBiとを含有し、残部がFeおよび不純物からなるスラブを、1280以上に加熱して、熱間圧延を施すことで、熱延鋼板とする工程と、前記熱延鋼板に熱延板焼鈍を施した後、一回の冷間圧延または中間焼鈍を挟む二回以上の冷間圧延を施すことで、冷延鋼板とする工程と、脱炭焼鈍する工程と、脱炭後の前記冷延鋼板の表面にTi化合物、希土類金属化合物、B化合物および所定の化合物を含有するMgOを主成分とする焼鈍分離剤を塗布した後、仕上焼鈍を施す工程と、仕上焼鈍後の鋼板に絶縁被膜を塗布した後、平坦化焼鈍を施す工程と、を含む、被膜密着性の良好な方向性電磁鋼板の製造方法。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

質量%で、C：0.02%以上0.10%以下、
 Si：2.5%以上4.5%以下、
 Mn：0.01%以上0.15%以下、
 SおよびSeのうち1種または2種：合計で0.001%以上0.050%以下、
 酸可溶性Al：0.01%以上0.05%以下、および、
 N：0.002%以上0.015%以下、
 を含有し、残部がFeおよび不純物を含有するスラブを、1280 以上に加熱して、熱間圧延を施すことで、熱延鋼板とする熱間圧延工程と、
 前記熱延鋼板に熱延板焼鈍を施した後、一回の冷間圧延または中間焼鈍を挟む二回以上の冷間圧延を施すことで、冷延鋼板とする冷間圧延工程と、
 前記冷延鋼板に一次再結晶焼鈍を施す一次再結晶焼鈍工程と、
 前記一次再結晶焼鈍工程後の前記冷延鋼板の表面に、MgOを含有する焼鈍分離剤を塗布した後、仕上焼鈍を施す仕上焼鈍工程と、
 前記仕上焼鈍工程後の鋼板の表面に、絶縁被膜を塗布した後、平坦化焼鈍を施す平坦化焼鈍工程と、を含み、
 前記焼鈍分離剤は、前記焼鈍分離剤に含有されるMgOに対して、質量%で、Tiの化合物を、含有されるTi換算で0.3%以上10.0%以下、
 Bの化合物を、含有されるB換算で0.03%以上1.60%以下、
 希土類金属の化合物を、含有される希土類金属換算で0.1%以上7.5%以下、
 Ca、SrおよびBaからなる群より選択される1種または2種以上のアルカリ土類金属元素を含む1種または2種以上のアルカリ土類金属化合物を、含有される前記アルカリ土類金属換算で0.3%以上5.8%以下、含有し、
 前記焼鈍分離剤の水スラリー作製における攪拌条件が、0 以上30 以下の温度で、5分以上300分以下の時間であり、
 前記焼鈍分離剤の前記冷延鋼板片面当たりの塗布量が3.5g/m²以上10.0g/m²以下であり、
 前記仕上焼鈍における1000 から1150 における滞留時間が10時間以上100時間以下であり、
 前記MgOの含有量に対する前記Ti化合物の含有量をTi換算でA(質量%)、前記希土類金属の化合物の前記希土類金属換算での含有量をB(質量%)としたときに、以下の式(1)を満足する、方向性電磁鋼板の製造方法。

$$0.4 \quad (A + B) \quad 12.0 \quad \cdots \text{式(1)}$$

【請求項 2】

前記スラブが、質量%で、Bi：0.0005%以上0.0500%以下をさらに含有することを特徴とする、請求項1に記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

【請求項 3】

質量%で、C：0.0050%以下、
 Si：2.5~4.5%、および、
 Mn：0.01~0.15%、
 を含有し、残部がFeおよび不純物を含有する母材鋼板と、
 前記母材鋼板の表面上に形成されており、Mg₂SiO₄を主成分として含有する一次被膜と、
 絶縁被膜と、を備える方向性電磁鋼板であって、
 前記一次被膜の表面から前記方向性電磁鋼板の板厚方向にグロー放電発光分析法による元素分析を行ったときに得られる、深さ10μmの位置における発光強度に対する、深さ1~10μmの範囲における最大発光強度のピーク強度比Iについて、
 Ti発光強度のピーク強度比I_{Ti}が5以上25以下であり、
 希土類元素の発光強度のピーク強度比I_{REM}が2以上8以下であり、

A l 発光強度のピーク強度比 $I_{A l}$ が 10 以上であり、
 B 発光強度のピーク強度比 I_B が 2.5 以上 15 以下であり、
 S 発光強度のピーク強度比 I_S が 2.5 以上 10 以下である、方向性電磁鋼板。

【請求項 4】

焼鈍分離剤における Mg O に対して、質量%で、Ti の化合物を、含有される Ti 換算で 0.3% 以上 10.0% 以下、

B の化合物を、含有される B 換算で 0.03% 以上 1.60% 以下、

希土類金属の化合物を、含有される希土類金属換算で 0.1% 以上 7.5% 以下、

Ca、Sr および Ba からなる群より選択される 1 種または 2 種以上のアルカリ土類金属元素を含む 1 種または 2 種以上のアルカリ土類金属化合物を、含有される前記アルカリ土類金属換算で 0.3% 以上 5.8% 以下、含有し、

前記 Mg O の含有量に対する前記 Ti 化合物の含有量を Ti 換算で A (質量%)、前記希土類金属の化合物の前記希土類金属換算での含有量を B (質量%) としたときに、下記の式 (1) を満足する焼鈍分離剤。

$$0.4 \quad (A + B) \quad 12.0 \quad \dots \text{式 (1)}$$

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、方向性電磁鋼板の製造方法および方向性電磁鋼板、ならびに焼鈍分離剤に関する。

【背景技術】

【0002】

方向性電磁鋼板は、Si を 2 質量% ~ 5 質量% 程度含有し、鋼板の結晶粒の方位を G o s s 方位と呼ばれる { 1 1 0 } < 0 0 1 > 方位に高度に集積させた鋼板である。方向性電磁鋼板は、磁気特性に優れ、例えば、変圧器等の静止誘導器の鉄心材料などとして積層されて利用される。

【0003】

このような方向性電磁鋼板では、磁気特性を向上させるために、種々の開発がなされている。特に、近年の省エネルギー化の要請に伴って、方向性電磁鋼板には、さらなる低鉄損化が求められている。方向性電磁鋼板の低鉄損化には、鋼板の結晶粒の方位について、G o s s 方位への集積度を高めて磁束密度を向上させて、ヒステリシス損失を低減することが有効である。

【0004】

ここで、方向性電磁鋼板の製造において、結晶方位の制御は、二次再結晶と呼ばれるカタストロフィックな粒成長現象を利用することで行われる。ただし、二次再結晶にて結晶方位を適切に制御するためには、インヒビターと呼ばれる鋼中微細析出物の耐熱性を向上させることが重要である。

【0005】

結晶方位を制御するための方法として、例えば、インヒビターを熱間圧延前の鋼片加熱時に完全固溶させ、その後、熱間圧延および後段の焼鈍工程で微細析出させる方法が挙げられる。具体的には、下記の特許文献 1 で例示されるような Mn S および Al N をインヒビターとし、最終冷延工程で 80% を超える圧下率の圧延を行う方法、または、下記の特許文献 2 で例示されるような Mn S および Mn S e をインヒビターとし、2 回の冷延工程を行う方法が挙げられる。

【0006】

磁束密度をさらに向上させる技術として、例えば、下記の特許文献 3 には、溶鋼に 100 ~ 5000 g / T の Bi を添加する技術が開示されている。下記の特許文献 3 によれば、Bi を溶鋼に添加すると、最終製品板において、磁束密度が向上する旨が開示されている。また、鋼板に張力を付与して磁気特性を向上させた方向性電磁鋼板を積層して鉄心を構成する場合、鋼板間の絶縁を確保することで鉄心の特性を向上させることを目的に、方

10

20

30

40

50

向性電磁鋼板の表面には被膜が形成される。特に、方向性電磁鋼板の製造工程で形成される Mg_2SiO_4 (フォルステライト) を主成分とした一次被膜は、さらにその上に塗布して形成するリン酸アルミニウムおよびコロイダルシリカ等を主成分とする絶縁被膜を含めて、鋼板と被膜との密着性を確保するために重要な役割を持つ。下記の特許文献 4 ~ 6 には、焼鈍分離剤に希土類金属の化合物とアルカリ土類金属の化合物を複合添加することで、一次被膜と鋼板との密着性を改善する技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特公昭 40 - 15644 号公報

10

【特許文献 2】特公昭 51 - 13469 号公報

【特許文献 3】特開平 6 - 88171 号公報

【特許文献 4】国際公開第 2008 / 62853 号

【特許文献 5】国際公開第 2006 / 126660 号

【特許文献 6】特開 2012 - 214902 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

近年、変電設備の省スペース化のニーズを背景とした変圧器鉄心の小型化の要望が強くなっている。これに対応するため、特に巻鉄心においては、製品板の曲げ加工の程度が大きくなっており、一次被膜と鋼板との密着性を改善することが求められる。また、積鉄心においても製品板を細長く加工する必要があるため、一次被膜と鋼板との密着性を改善することが求められる。さらに、世界的な変圧器効率規制の進展により、方向性電磁鋼板の鉄損低減要望は、一層大きくなっている。この対策の一つとして、溶鋼への Bi 添加は有望であるが、添加に伴い一次被膜と鋼板との密着性が劣化するという問題がある。

20

【0009】

しかしながら、上記の特許文献 4 ~ 6 に開示されている技術にて、製品板の曲げ加工やせん断加工の程度が大きくなった時や、溶鋼への Bi 添加量が増加した時の、一次被膜が鋼板から剥離してしまうという問題を改善するには、焼鈍分離剤へ多量の希土類金属を添加する必要があるため、製造コストが増大する課題を解決できず、一次被膜と鋼板との密着性を安価に向上する技術が希求されていた。

30

【0010】

そこで、本発明は、上記課題等を鑑みてなされたものであり、本発明の目的とするところは、一次被膜と鋼板との密着性をより向上させ、かつ、製造コストを抑制することを可能とする、方向性電磁鋼板の製造方法および方向性電磁鋼板ならびに焼鈍分離剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するために、本発明のある観点によれば、質量%で、C : 0.02% 以上 0.10% 以下、Si : 2.5% 以上 4.5% 以下、Mn : 0.01% 以上 0.15% 以下、S および Se のうち 1 種または 2 種 : 合計で 0.001% 以上 0.050% 以下、酸可溶性 Al : 0.01% 以上 0.05% 以下、および N : 0.002% 以上 0.015% 以下を含有し、残部が Fe および不純物を含有するスラブを、1280 以上に加熱して、熱間圧延を施すことで、熱延鋼板とする熱間圧延工程と、前記熱延鋼板に熱延板焼鈍を施した後、一回の冷間圧延または中間焼鈍を挟む二回以上の冷間圧延を施すことで、冷延鋼板とする冷間圧延工程と、前記冷延鋼板に一次再結晶焼鈍を施す一次再結晶焼鈍工程と、前記一次再結晶焼鈍工程後の前記冷延鋼板の表面に、MgO を含有する焼鈍分離剤を塗布した後、仕上焼鈍を施す仕上焼鈍工程と、前記仕上焼鈍工程後の鋼板の表面に、絶縁被膜を塗布した後、平坦化焼鈍を施す平坦化焼鈍工程と、を含み、前記焼鈍分離剤は、前記焼鈍分離剤に含有される MgO に対して、質量%で、Ti の化合物を、含有される Ti

40

50

換算で0.3%以上10.0%以下、Bの化合物を、含有されるB換算で0.03%以上1.60%以下、希土類金属の化合物を、含有される希土類金属換算で0.1%以上7.5%以下、Ca、SrおよびBaからなる群より選択される1種または2種以上のアルカリ土類金属元素を含む1種または2種以上のアルカリ土類金属化合物を、含有される前記アルカリ土類金属換算で0.3%以上5.8%以下%、含有し、前記焼鈍分離剤の水スラリー作製における攪拌条件が、0以上30以下の温度で、5分以上300分以下の時間であり、前記焼鈍分離剤の塗布量が3.5g/m²以上10.0g/m²以下であり、前記仕上焼鈍における1000から1150における滞留時間が10時間以上100時間以下であり、前記MgOの含有量に対する前記Ti化合物の含有量をTi換算でA(質量%)、前記希土類金属の化合物の前記希土類金属換算での含有量をB(質量%)としたときに、以下の式(1)を満足する、方向性電磁鋼板の製造方法が提供される。

10

$$0.4 \leq (A + B) \leq 12.0 \quad \dots \text{式(1)}$$

【0012】

前記スラブは、残部のFeの一部に換えて、質量%で、Bi:0.0005%以上0.0500%以下をさらに含有することが好ましい。

【0013】

上記構成により、焼鈍分離剤に対して、希土類金属化合物とTi化合物およびB化合物を適切に含有させることで、安価に一次被膜と鋼板との密着性を更に向上させることが可能となり、溶鋼にBiを添加することでインヒビターの耐熱性を強化して磁束密度をより向上させることが可能となる。

20

【0014】

また、上記課題を解決するために、本発明の別の観点によれば、質量%で、C:0.005%以下、Si:2.5~4.5%、および、Mn:0.01~0.15%、を含有し、残部がFeおよび不純物を含有する母材鋼板と、母材鋼板の表面上に形成されており、Mg₂SiO₄を主成分として含有する一次被膜と、絶縁被膜とを備える方向性電磁鋼板であって、前記一次被膜の表面から前記方向性電磁鋼板の板厚方向にグロー放電発光分析法による元素分析を行ったときに得られる、深さ10μmの位置における発光強度に対する、深さ1~10μmの範囲における最大発光強度のピーク強度比Iについて、Ti発光強度のピーク強度比I_{Ti}が5以上25以下であり、希土類元素の発光強度のピーク強度比の合算値I_{REM}が2以上8以下であり、Al発光強度のピーク強度比I_{Al}が10以上であり、B発光強度のピーク強度比I_Bが2.5以上15以下であり、S発光強度のピーク強度比I_Sが2.5以上10以下であることを特徴とする方向性電磁鋼板が提供される。

30

【0015】

また、上記課題を解決するために、本発明の別の観点によれば、焼鈍分離剤におけるMgOに対して、質量%で、Tiの化合物を、含有されるTi換算で0.3%以上10.0%以下、Bの化合物を、含有されるB換算で0.03%以上1.60%以下、希土類金属の化合物を、含有される希土類金属換算で0.1%以上7.5%以下、Ca、SrおよびBaからなる群より選択される1種または2種以上のアルカリ土類金属元素を含む1種または2種以上のアルカリ土類金属化合物を、含有される前記アルカリ土類金属換算で0.3%以上5.8%以下、含有し、前記MgOの含有量に対する前記Ti化合物の含有量をTi換算でA(質量%)、前記希土類金属の化合物の前記希土類金属換算での含有量をB(質量%)としたときに、下記の式(1)を満足する焼鈍分離剤が提供される。

40

$$0.4 \leq (A + B) \leq 12.0 \quad \dots \text{式(1)}$$

【発明の効果】

【0016】

以上説明したように本発明によれば、製造コストの増大を抑制しつつ、一次被膜と鋼板との密着性により一層優れ、さらに好ましくは、より優れた磁束密度を有する方向性電磁鋼板の製造方法および方向性電磁鋼板ならびに焼鈍分離剤を提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

50

【0017】

【図1】焼鈍分離剤におけるTi化合物におけるTi換算の含有量を横軸に取り、希土類金属の化合物における希土類金属換算の含有量を縦軸に取って、表1で示す結果をプロットしたグラフ図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。

【0019】

本発明者らは、方向性電磁鋼板の一次被膜と鋼板との密着性をさらに向上させつつ、方向性電磁鋼板の製造コストを安価化するために、方向性電磁鋼板の製造方法について鋭意検討を行った結果、以下の知見を見出した。

【0020】

具体的には、本発明者らは、焼鈍分離剤がTi化合物およびB化合物を含有することで、希土類金属の化合物の含有量を制限しても、一次被膜と鋼板との密着性を向上させることができることを見出した。さらに、この密着性向上効果は、インヒビターの耐熱性を強化して磁束密度を向上させるべく溶鋼にBiを添加した際に不可避免的に発生していた一次被膜と鋼板との密着性劣化に対しても非常に好ましく作用することを確認した。一方、Ti化合物、B化合物または希土類金属化合物のいずれかが焼鈍分離剤に含有されない場合、一次被膜と鋼板との密着性は向上しなかった。

【0021】

このような現象が生じる詳細な理由は明らかではないが、焼鈍分離剤が希土類金属化合物、Ti化合物およびB化合物を含有すると、仕上焼鈍の昇温過程において、希土類金属化合物は分解して希土類金属元素が鋼中に浸入する。また、Ti化合物およびB化合物も分解してTiおよびBが鋼中に浸入する。鋼中に侵入した希土類金属元素、TiおよびBが、一次被膜中または一次被膜と鋼板の界面やその近傍において、一次被膜と鋼板の界面構造の複雑化に寄与して、アンカー効果を発揮するものと推察される。ここで、希土類金属元素とTiは、一次被膜中または一次被膜と鋼板の界面やその近傍において、硫化物を形成するが、一次被膜中または一次被膜と鋼板の界面やその近傍における硫黄の量によって、希土類金属化合物およびTi化合物の分解は制限されてしまう。そのため、焼鈍分離剤が希土類金属化合物、Ti化合物およびB化合物を多量に含有しても含有量に見合う効果が発揮できないと推察される。

【0022】

本発明者らは、以上の知見を考慮することで、本発明を想到するに至った。本発明の実施形態は、以下の構成を備える方向性電磁鋼板の製造方法である。

【0023】

質量%で、C：0.02%以上0.10%以下、Si：2.5%以上4.5%以下、Mn：0.01%以上0.15%以下、SおよびSeのうち1種または2種：合計で0.001%以上0.050%以下、酸可溶性Al：0.01%以上0.05%以下、およびN：0.002%以上0.015%以下を含有し、残部がFeおよび不純物を含むスラブを、1280以上に加熱して、熱間圧延を施すことで、熱延鋼板とする熱間圧延工程と、前記熱延鋼板に熱延板焼鈍を施した後、一回の冷間圧延または中間焼鈍を挟む二回以上の冷間圧延を施すことで、冷延鋼板とする冷間圧延工程と、前記冷延鋼板に一次再結晶焼鈍を施す一次再結晶焼鈍工程と、前記一次再結晶焼鈍工程後の前記冷延鋼板の表面に、MgOを含む焼鈍分離剤を塗布した後、仕上焼鈍を施す仕上焼鈍工程と、前記仕上焼鈍工程後の鋼板の表面に、絶縁被膜を塗布した後、平坦化焼鈍を施す平坦化焼鈍工程と、を含み、前記焼鈍分離剤は、前記焼鈍分離剤に含有されるMgOに対して、質量%で、TiO₂を0.5%以上10%以下、Tiの化合物を、含有されるTi換算でA%として0.3%以上10.0%以下、Bの化合物を、含有されるB換算で0.03%以上1.60%以下、希土類金属の化合物を、含有される希土類金属換算でB%として0.1%以上7.5%以下、Ca、SrおよびBaからなる群より選択される1種または2種以上のアルカリ土類

10

20

30

40

50

金属元素を含む1種または2種以上のアルカリ土類金属化合物を、含有される前記アルカリ土類金属換算で0.3%以上5.8%以下含有し、前記焼鈍分離剤の水スラリー作製における攪拌条件が、0以上30以下の温度で、5分以上300分以下の時間であり、前記焼鈍分離剤の鋼板片面当たりの塗布重量が3.5g/m²以上10.0g/m²以下であり、前記仕上焼鈍における1000から1150における滞留時間が10時間以上100時間以下であり、以下の式(1)を満足する、方向性電磁鋼板の製造方法。

$$0.4 \leq (A + B) \leq 12.0 \quad \dots \text{式(1)}$$

【0024】

[方向性電磁鋼板の製造方法]

以下、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法について具体的に説明する。

10

【0025】

(スラブの化学組成)

まず、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法の各工程の説明に先立ち、本実施形態に係る方向性電磁鋼板に用いられるスラブの成分組成について説明する。なお、以下では特に断りのない限り、「%」との表記は「質量%」を表わすものとする。また、以下で説明する元素以外のスラブの残部は、Feおよび不純物を含有する。

【0026】

C(炭素)の含有量は、0.02%以上0.10%以下である。Cには、種々の役割があるが、Cの含有量が0.02%未満である場合、スラブの加熱時に結晶粒径が過度に大きくなることで、最終的な方向性電磁鋼板の鉄損値を増大させるため好ましくない。一方、Cの含有量が0.10%超である場合、冷間圧延後の脱炭時に、脱炭時間が長時間になり、製造コストが増加するため好ましくない。また、Cの含有量が0.10%超である場合、脱炭が不完全になり易く、最終的な方向性電磁鋼板において磁気時効を起こす可能性があるため好ましくない。したがって、Cの含有量は、0.02%以上0.10%以下とする。Cの含有量は、好ましくは、0.05%以上0.09%以下である。

20

【0027】

Si(ケイ素)の含有量は、2.5%以上4.5%以下である。Siは、鋼板の電気抵抗を高めることで、鉄損の原因の一つである渦電流損失を低減する。Siの含有量が2.5%未満である場合、最終的な方向性電磁鋼板の渦電流損失を十分に抑制することが困難になるため好ましくない。一方、Siの含有量が4.5%超である場合、方向性電磁鋼板の加工性が低下するため好ましくない。したがって、Siの含有量は、2.5%以上4.5%以下とする。Siの含有量は、好ましくは、2.7%以上4.0%以下である。

30

【0028】

Mn(マンガン)の含有量は、0.01%以上0.15%以下である。Mnは、二次再結晶を左右するインヒビターであるMnSおよびMnSeなどを形成する。Mnの含有量が0.01%未満である場合、二次再結晶を生じさせるMnSおよびMnSeの絶対量が不足するため、好ましくない。一方、Mnの含有量が0.15%超である場合、スラブ加熱時にMnの固溶が困難になるため、好ましくない。また、Mnの含有量が0.15%超である場合、インヒビターであるMnSおよびMnSeの粒子の析出サイズが粗大化し易く、インヒビターとしての最適なサイズ分布が損なわれるため、好ましくない。したがって、Mnの含有量は、0.01%以上0.15%以下とする。Mnの含有量は、好ましくは、0.03%以上0.13%以下である。

40

【0029】

S(硫黄)およびSe(セレン)の含有量は、合計で0.001%以上0.050%以下である。SおよびSeは、上述したMnと共にインヒビターを形成する。SおよびSeは、2種ともスラブに含有されていてもよいが、少なくともいずれか1種がスラブに含有されていればよい。SおよびSeの含有量の合計が上記範囲を外れる場合、十分なインヒビター効果が得られないため好ましくない。したがって、SおよびSeの含有量は、合計で0.001%以上0.050%以下とする。SおよびSeの合計含有量は、好ましくは、0.001%以上0.040%以下である。

50

【0030】

酸可溶性Al（酸可溶性アルミニウム）の含有量は、0.01%以上0.05%以下である。酸可溶性Alは、高磁束密度の方向性電磁鋼板を製造するために必要なインヒビターを構成する。酸可溶性Alの含有量が0.01%未満である場合、酸可溶性Alが量的に不足し、インヒビター強度が不足するため、好ましくない。一方、酸可溶性Alの含有量が0.05%超である場合、インヒビターとして析出するAlNが粗大化し、インヒビター強度を低下させるため、好ましくない。したがって、酸可溶性Alの含有量は、0.01%以上0.05%以下とする。酸可溶性Alの含有量は、好ましくは、0.01%以上0.04%以下である。

【0031】

N（窒素）の含有量は、0.002%以上0.015%以下である。Nは、上述した酸可溶性Alと共にインヒビターであるAlNを形成する。Nの含有量が上記範囲を外れる場合、十分なインヒビター効果が得られないため、好ましくない。したがって、Nの含有量は、0.002%以上0.015%以下とする。Nの含有量は、好ましくは、0.002%以上0.012%以下である。

【0032】

本発明の効果は、スラブにBiを含有させる製法を採用した鋼板において、特に有用なものとなる。

【0033】

一般的にスラブ成分にBi（ビスマス）を含有させると、一次被膜と鋼板との密着性が劣化する。このメカニズムについて、詳細は明らかとなっていないが、一次被膜と鋼板の界面構造が平滑化しやすくなって、アンカー効果が減少して密着性が劣化しやすくなると推察される。しかしながら、本発明を適用すると、Bi含有鋼でも平滑化が抑制され、より一層密着性が向上する。

【0034】

この場合のBiの含有量は、0.0005%以上0.0500%以下であることが好ましい。Biは、インヒビターであるMnSやAlNの耐熱性を強化して、二次再結晶温度を高温化し、磁束密度を向上する効果があると推察される。Biの含有量が、0.0005%以上0.0500%以下である場合、より一層インヒビター耐熱性強化効果を得ることができる。Biの含有量が0.0005%未満である場合、十分なインヒビター耐熱性強化効果が得られない場合がある。Biの含有量が0.0500%超である場合、熱延における鋼板の脆性が劣化して通板が困難となり、生産性が低下する場合がある。したがって、Biの含有量は、好ましくは、0.0005%以上0.0500%以下とする。Biの含有量は、より好ましくは、0.0010%以上0.0200%以下である。なお、Biは、鋼材において必須ではないことから、含有量の下限值は0%である。

【0035】

本実施形態に係る方向性電磁鋼板に用いられるスラブの残部は、先立って説明したように、Feおよび不純物を含む。ここで、不純物とは、母材鋼板を工業的に製造する際に、原料としての鉱石、スクラップ、または製造環境などから混入されるもの、または、純化焼鈍において完全に純化されずに鋼中に残存する下記の元素等であって、本発明の方向性電磁鋼板に悪影響を与えない範囲で許容されるものを意味する。

【0036】

上記で説明した成分組成に調整された溶鋼を鑄造することで、スラブが形成される。なお、スラブの鑄造方法は、特に限定されない。また、研究開発において、真空溶解炉などで鋼塊が形成されても、上記成分について、スラブが形成された場合と同様の効果が確認できる。続いて、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法の各工程を説明する。

【0037】

（熱間圧延工程）

上記の組成を有するスラブが1280 以上に加熱されることで、スラブ中のインヒビター成分が固溶する。スラブの加熱温度が1280 未満である場合、MnS、MnSe

10

20

30

40

50

、および AlN 等のインヒビター成分を十分に溶体化することが困難になるため、好ましくない。なお、このときのスラブの加熱温度の上限値は、特に定めないが、設備保護の観点から 1450 が好ましく、例えば、スラブの加熱温度は、1300 以上 1450 以下であることが好ましい。

【0038】

次に、加熱されたスラブは、熱間圧延されて熱延鋼板に加工される。熱間圧延は、公知の方法で行うことができる。加工後の熱延鋼板の板厚は、例えば、1.8 mm 以上 3.5 mm 以下であることが好ましい。熱延鋼板の板厚を 1.8 mm 以上 3.5 mm 以下とすることで、二次再結晶をより安定化することができ、最終的に得られた方向性電磁鋼板において、優れた磁気特性を維持することが可能となる。一方で、熱延鋼板の板厚が 1.8 mm 未満である場合、熱間圧延後の鋼板温度が低温化し、鋼板中の AlN の析出量が増加することで二次再結晶が不安定となって、磁気特性が低下する場合がある。熱延鋼板の板厚が 3.5 mm 超である場合、冷間圧延の工程での圧延負荷が大きくなる場合がある。

10

【0039】

(冷間圧延工程)

続いて、加工された熱延鋼板は、熱延板焼鈍が施された後、1回の冷間圧延、または中間焼鈍を挟んだ複数回の冷間圧延にて圧延されることで、冷延鋼板に加工される。熱延板焼鈍、冷間圧延および中間焼鈍は、それぞれ公知の方法で行うことができる。なお、中間焼鈍を挟んだ複数回の冷間圧延にて圧延する場合、前段の熱延板焼鈍を省略することも可能である。ただし、熱延板焼鈍を施す場合、鋼板形状がより良好になるため、冷間圧延にて鋼板が破断する可能性を軽減することができる。

20

【0040】

また、冷間圧延のパス間、圧延ロールスタンド間、または圧延中に、鋼板は、300 程度以下で加熱処理されてもよい。このような場合、最終的な方向性電磁鋼板の磁気特性を向上させることができる。なお、熱延鋼板は、3回以上の冷間圧延によって圧延されてもよいが、多数回の冷間圧延は、製造コストを増大させるため、熱延鋼板は、1回または2回の冷間圧延によって圧延されることが好ましい。冷間圧延をゼンジミアミルなどのリパス圧延で行う場合、それぞれの冷間圧延におけるパス回数は、特に限定されないが、製造コストの観点から、9回以下が好ましい。

【0041】

(一次再結晶焼鈍工程)

次に、冷延鋼板は、脱炭焼鈍される。昇温過程で、急速加熱することも、磁気特性の向上に有効である。かかる過程は、一次再結晶焼鈍とも称され、急速加熱する場合は、脱炭焼鈍と連続して行われることが好ましい。脱炭焼鈍は、公知の方法で行うことができるが、水素および窒素含有の湿潤雰囲気中において、例えば、900 以下の温度で実施されることが好ましい。なお、一次再結晶焼鈍の工程では、冷延鋼板に対して、磁気特性および被膜特性向上を目的として、脱炭焼鈍に続く還元焼鈍が施されてもよい。

30

【0042】

(焼鈍分離剤塗布工程)

その後、一次再結晶焼鈍後の冷延鋼板に、引き続き仕上焼鈍における鋼板間の焼き付き防止や、一次被膜形成、二次再結晶拳動制御などを目的として、MgO を主成分とする焼鈍分離剤が塗布される。ここでいう「主成分」とは、ある物質に 50 質量% 以上含まれている成分をいう。例えば、MgO は、焼鈍分離剤を構成する材料の合計質量に対して 50.0 質量% 以上含まれる。MgO の含有量は、好ましくは、焼鈍分離剤を構成する材料の合計質量に対して、50.0 質量% 以上 99.27 質量% 以下であり、より好ましくは、70.0 質量% 以上 98.5 質量% 以下である。焼鈍分離剤には、MgO の他、Ti 化合物および希土類金属の化合物が含有され、さらにアルカリ土類金属の化合物や Al 化合物、Fe 化合物、Si 化合物などが含有されてもよい。前記焼鈍分離剤は、水に含有され、スラリーの状態ですら鋼板表面に塗布、乾燥されるが、静電塗布法などを用いて塗布されてもよい。ここで、焼鈍分離剤の鋼板片面当たりの塗布重量は、特に焼鈍分離剤が高価な化合物

40

50

を含有する場合、製造コストに大きく影響する。焼鈍分離剤の鋼板片面当たりの塗布重量は 3.5 g/m^2 以上 10.0 g/m^2 以下とする。 3.5 g/m^2 未満の場合、仕上焼鈍中に鋼板同士が焼き付くので好ましくない。 10.0 g/m^2 超の場合、製造コストが増大するので好ましくない。焼鈍分離剤の鋼板片面当たりの塗布重量は、好ましくは、 3.7 g/m^2 以上 9.5 g/m^2 以下であり、より好ましくは、 4.0 g/m^2 以上 9.0 g/m^2 以下である。また、焼鈍分離剤の含有物は、特に一次被膜と鋼板の密着性や二次再結晶挙動に大きな影響を及ぼす。以下に、焼鈍分離剤の含有物の含有量および効果を記載する。ここで、焼鈍分離剤が含有する以下の各化合物の含有量は、特段の記載がない限り、焼鈍分離剤の主成分である MgO 100% に対する含有物の質量%とする。

【0043】

本実施形態に係る焼鈍分離剤は、 MgO に加え、 Ti 化合物、希土類金属化合物、 B 化合物、および、 Ca 、 Sr および Ba からなる群より選択される1種または2種以上のアルカリ土類金属元素を含む1種または2種以上のアルカリ土類金属化合物（以下では、単に「アルカリ土類金属化合物」ということもある。）を含有する。

【0044】

本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法において、上記焼鈍分離剤における Ti 化合物の含有量は、 Ti 換算で、 0.3% 以上 10.0% 以下である。 Ti 化合物は、一次被膜と鋼板との密着性に大きな影響を及ぼす。 Ti 化合物の含有量が Ti 換算で 0.3% 未満である場合、密着性改善の効果が十分ではなく、また、 Ti 化合物の含有量が Ti 換算で 10.0% 超である場合、仕上焼鈍過程において鋼板へ Ti が固溶し、後に鋼中において TiC などの微細析出物を形成して磁性を劣化させる（磁気時効）ことがあるので、好ましくない。したがって、 Ti 化合物の含有量は、 Ti 換算で 0.3% 以上 10.0% 以下とする。 Ti 化合物の含有量は、好ましくは、 Ti 換算で 1.0% 以上 8.0% 以下である。

【0045】

上記焼鈍分離剤において、希土類金属化合物の含有量は、希土類金属換算で 0.1% 以上 7.5% 以下である。希土類金属化合物は、仕上焼鈍中に酸素を放出し、一次被膜と鋼板の嵌入構造形成を促進することで、一次被膜と鋼板の密着性を向上させる。しかし、希土類金属化合物の含有量が 0.1% 未満である場合、密着性改善の効果が十分ではなく、また、希土類金属化合物の含有量が 7.5% 超である場合、製造コストが増大するため、好ましくない。したがって、希土類金属化合物の含有量は、希土類金属換算で 0.1% 以上 7.5% 以下とする。希土類金属化合物の含有量は、好ましくは、 0.2% 以上 7.5% 以下である。焼鈍分離剤に含まれる希土類金属化合物は、希土類元素からなる群より選択される1種または2種以上の元素が含まれる。希土類金属化合物は、特に限定されるものではなく、各種の希土類金属元素の酸化物、硫化物、硫酸塩、ケイ化物、リン酸塩、水酸化物、炭酸塩、ホウ素化物、塩化物、フッ化物の1種または2種以上を混合すればよい。希土類金属化合物は、入手のしやすさ、コストの観点から、 La 、 Ce 、 Y の化合物の使用がより好ましい。

【0046】

ここで、化合物の種は、化学式によって定義されてもよく、化学式が異なれば別種の化合物としてもよい。含有される希土類金属の量の換算値は、焼鈍分離剤に含有される希土類金属化合物の化学式から、各元素の原子量を用いて、当該化合物に含まれる希土類金属元素の割合を算出し、これを焼鈍分離剤における当該化合物の含有量に乗じることで計算できる。2種以上の希土類金属を含有する場合は、各当該化合物より計算した値を合算しても良い。なお、化学式における各元素の組成量論比が定まらない場合などは、焼鈍分離剤を誘導結合プラズマ質量分析法（ ICP-MS ）などの成分分析装置を用いて、希土類金属の含有量を測定してもよい。また、 Ti 、 B およびアルカリ土類金属の換算値も、同様に計算あるいは測定されてもよい。さらに、化合物種の同定は、一般的な装置である X 線回折装置や透過型電子顕微鏡などを用いて実施してもよい。

【0047】

上記焼鈍分離剤において、B化合物の含有量は、B換算で0.03%以上1.60%以下である。B化合物の含有量がB換算で0.03%未満である場合、密着性改善の効果が十分ではなく、また、B化合物の含有量がB換算で1.60%超である場合、密着性改善の効果が飽和してコストが増加するので好ましくない。したがって、B化合物の含有量は、B換算で0.03%以上1.60%以下とする。B化合物の含有量は、好ましくは、B換算で0.05%以上1.60%以下である。

【0048】

上記焼鈍分離剤において、Ca、SrおよびBaからなる群より選択される1種または2種以上のアルカリ土類金属元素を含む1種または2種以上のアルカリ土類金属化合物の含有量は、アルカリ土類金属換算で0.3%以上5.8%以下とする。アルカリ土類金属化合物は、さらなる磁気特性向上および被膜密着性向上に有効である。アルカリ土類金属化合物の含有量が、アルカリ土類金属換算で0.3%未満である場合、磁気特性向上効果および被膜密着性向上効果が十分に得られないので好ましくない。アルカリ土類金属化合物の含有量が、アルカリ土類金属換算で5.8%超である場合、二次再結晶が不安定となり、方向性電磁鋼板を50Hzにて800A/mで励起したときの鋼板の磁束密度であるB8値が劣化するので好ましくない。なお、磁束密度などの方向性電磁鋼板の磁気特性は、公知の方法により測定することができる。例えば、方向性電磁鋼板の磁気特性は、JISC 2550:2011に規定されるエプスタイン試験に基づく方法、またはJISC 2556:2015に規定される単板磁気特性試験法(Single Sheet Tester: SST)などを用いることにより測定することができる。なお、研究開発において、真空溶解炉などで鋼塊が形成された場合では、実機製造と同等サイズの試験片を採取することが困難となる。この場合、例えば、幅60mm×長さ300mmとなるように試験片を採取して、単板磁気特性試験法に準拠した測定を行っても構わない。さらに、エプスタイン試験に基づく方法と同等の測定値が得られるように、得られた結果に補正係数を掛けても構わない。本実施形態では、単板磁気特性試験法に準拠した測定法により測定する。

10

20

【0049】

なお、Ca、SrおよびBaからなる群より選択される1種または2種以上のアルカリ土類金属元素を含む1種または2種以上のアルカリ土類金属化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、硫酸塩、炭酸塩、水酸化物、塩化物および酸化物等が挙げられ、具体的には、 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCO_3 、 SrSO_4 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 BaSO_4 、 SrCO_3 等を挙げることができる。

30

【0050】

上記焼鈍分離剤は、S(硫黄)を、例えば、0.01%以上5.00%以下含有してもよい。焼鈍分離剤にSが含有されることで、母材鋼板と一次被膜との密着性を向上させることが可能となる。ここで、S(硫黄)の含有量は、MgO100%に対する、硫黄の化合物の含有量の、含有される硫黄換算値とした。好ましくは、Sの含有量は、0.03%以上3.50%以下である。なお、Sは、焼鈍分離剤において必須ではないことから、含有量の下限値は0%である。

【0051】

本実施形態に係る焼鈍分離剤は、MgO、Ti化合物、希土類金属化合物、およびB化合物を少なくとも含有するが、希土類金属化合物は比重が大きく、一方、B化合物は比重が小さいため、水スラリーを作製する場合、沈殿や浮遊を抑制して均一に混合されるように攪拌する必要がある。前記焼鈍分離剤の水スラリー作製における攪拌は、0 以上30 以下の温度で、5分以上300分以下の時間、実施する。水スラリーの温度が0 未満となると、氷が形成され、均一な混合が困難になり、焼鈍分離剤に含まれる化合物が均一に分散したスラリーが得られないので好ましくない。水スラリーの温度が30 超である場合、スラリーの粘度が高くなってスラリーに含有される化合物が均一に混合されず、焼鈍分離剤に含まれる化合物が均一に分散したスラリーが得られないので好ましくない。攪拌時間が5分未満である場合、添加物の混合が十分でなく、焼鈍分離剤に含まれる化合物

40

50

が均一に分散したスラリーが得られないので好ましくない。攪拌時間が300分超である場合、生産性を低下させるので好ましくない。焼鈍分離剤の水スラリー作製における攪拌は、0以上30以下の温度で、5分以上300分以下の時間、実施する。

【0052】

例えば、水スラリーの状態における焼鈍分離剤を構成する材料の合計質量は、塗布工程の作業性に影響を及ぼさなければ特段制限されず、例えば、焼鈍分離剤の全体の質量に対して、5質量%以上30質量%以下とすることができる。

【0053】

また、焼鈍分離剤に含有される、MgO、Ti化合物、希土類金属化合物、およびB化合物の粒径は、水中に均一に分散可能であれば特段制限されず、例えば、0.1μm以上50μm以下である。焼鈍分離剤に含有される、MgO、Ti化合物、希土類金属化合物、およびB化合物の粒径は、好ましくは、0.5μm以上25μm以下である。粒径は、例えば、レーザ回折式粒度分布測定装置を用いて体積基準分布で測定した平均粒径とする。

10

【0054】

なお、スラリーの攪拌に使用する攪拌機は、均一な混合が可能であれば特段制限されず、種々の形状の攪拌槽と攪拌翼とを適宜組み合わせることができる。均一な混合を達成するために、攪拌槽の内部に邪魔板を有していてもよいことはいうまでもない。

【0055】

焼鈍分離剤に希土類金属化合物、Ti化合物およびB化合物を含有させることによって、一次被膜と鋼板との密着性が改善される。このメカニズムについて、詳細は明らかではないが、焼鈍分離剤が希土類金属化合物、Ti化合物およびB化合物を含有すると、仕上焼鈍の昇温過程において、希土類金属化合物は分解して希土類金属元素が鋼中に浸入することで、またTi化合物およびB化合物も分解してTiおよびBが鋼中に浸入することで、一次被膜中または一次被膜と鋼板の界面やその近傍において、一次被膜と鋼板の界面構造の複雑化に寄与して、アンカー効果を発揮するものと推察される。

20

【0056】

上記焼鈍分離剤において、Ti化合物および希土類金属化合物の含有量は、以下の式(1)を満たすように含有される。

【0057】

$$0.4 < (A + B) < 12.0 \quad \dots \text{式(1)}$$

30

【0058】

ここで、上記式(1)において、A(質量%)は、MgO100%に対するTi化合物の含有量の、含有されるTi換算値であり、B(質量%)は、MgO100%に対する、希土類金属の化合物の含有量の、含有される希土類金属換算値である。焼鈍分離剤が2種以上の希土類金属化合物を含有する場合、上記B(%)は、含有される希土類金属元素それぞれの換算値の合計値である。

【0059】

上記AおよびBの関係が、 $(A + B) < 0.4$ の式で表される場合、密着性改善の効果が十分ではなく、 $12.0 < (A + B)$ の式で表される場合、製造コストが増大するため、好ましくない。

40

【0060】

本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法において、上記の効果をより確実に発現させるために、焼鈍分離剤におけるTi化合物、B化合物および希土類金属化合物の含有量は、好ましくは $0.4 < (A + B) < 10.0$ の式を満たす。

【0061】

本発明者らは、上記焼鈍分離剤が、Ti化合物、B化合物と希土類金属化合物を同時に含有した場合、一次被膜と鋼板との密着性が著しく向上するが、多量含有しても含有量に見合う効果が発揮できないことを見出した。このメカニズムは、必ずしも明らかではないが、焼鈍分離剤に含有されたTi化合物、B化合物および希土類金属化合物が、仕上焼鈍

50

の昇温過程において互いに影響を及ぼし合っており、互いの分解を制限していると推察される。本発明者らは、仕上焼鈍後の一次被膜を詳細に解析した結果、一次被膜に含まれる希土類金属元素の含有量は、Ti化合物の含有量が増加するに伴って、減少することを見出した。

【0062】

焼鈍分離剤に含有される希土類金属化合物は、仕上焼鈍昇温過程において分解し、分解した希土類金属元素は、一次被膜中または一次被膜と鋼板の界面やその近傍において、酸化物や硫化物を形成する。ここで、焼鈍分離剤にTi化合物およびB化合物が同時に含有されると、仕上焼鈍昇温過程において、Ti化合物およびB化合物の方が希土類金属化合物よりも早期に分解し、分解したTiは一次被膜中または一次被膜と鋼板の界面やその近傍において、酸化物、硫化物や窒化物を形成すると考えられる。この過程において一次被膜と鋼板の界面構造を複雑化することで、一次被膜と鋼板の密着性向上に寄与すると推察される。ここで、Bは、一次被膜中のTiの拡散を促進することで、一次被膜と鋼板の界面構造を複雑化し、一次被膜と鋼板の密着性向上に寄与していると考えられる。一方、希土類金属元素とTiが、硫化物形成反応において競合すると、Tiが希土類金属元素に先んじて一次被膜中を拡散していた場合、希土類金属化合物の分解が制限されると推察される。焼鈍分離剤において、分解しないで残存する希土類金属化合物は、密着性向上に寄与しないため、製造コストを増大するのみである。

10

【0063】

(仕上焼鈍工程)

続いて、上記の焼鈍分離剤が一次再結晶焼鈍後の冷延鋼板に塗布された後、一次被膜形成および二次再結晶を目的として仕上焼鈍が施される。仕上焼鈍は、例えば、バッチ式加熱炉等を用いて、1000～1150の温度にて、コイル状の鋼板が10時間以上100時間以下の範囲で滞留される。滞留時間が10時間未満の場合、焼鈍分離剤に含有されるTi化合物、B化合物および希土類金属化合物が十分に分解しないので好ましくない。滞留時間が100時間超の場合、製造コストが増大するので好ましくない。ここで、コイル状の鋼板は、特定の温度で保持されてもよい。さらに、最終的な方向性電磁鋼板の鉄損値をより低減するためには、コイル状の鋼板を1200程度の温度まで昇温させた後に保持する純化处理が施されてもよい。

20

【0064】

仕上焼鈍の昇温過程における平均昇温速度については、特に限定されず、一般的な仕上焼鈍の条件を用いることが可能である。例えば、二次再結晶焼鈍を含む仕上焼鈍の昇温過程における平均昇温速度は、生産性および一般的な設備制約の観点から5/h～100/hとすることが好ましい。また、仕上焼鈍の昇温過程は、他の公知のヒートパターンで行ってもよい。

30

【0065】

仕上焼鈍における雰囲気ガス組成は、特に限定されない。二次再結晶進行過程では、窒素と水素の混合ガスであってもよい。乾燥雰囲気でもよいし、湿潤雰囲気でも構わない。純化焼鈍の雰囲気ガス組成は、乾燥水素ガスであってもよい。以上の技術により、本発明者らは、焼鈍分離剤におけるTi化合物、B化合物および希土類金属化合物の含有量を厳密に制御し、かつ、仕上焼鈍工程の1000から1150の滞留時間を厳密に制御することで、低コストで一次被膜と鋼板の密着性を著しく向上させることに成功した。

40

【0066】

(平坦化焼鈍工程)

続いて、仕上焼鈍の後、鋼板へ絶縁性および/または張力付与を目的として、例えば、リン酸アルミニウムまたはコロイダルシリカなどを主成分とした絶縁被膜が鋼板の表面に塗布される。その後、絶縁被膜の焼付、および仕上焼鈍による鋼板形状の平坦化を目的として、平坦化焼鈍が施される。なお、鋼板に対して絶縁性および/または張力が付与されるのであれば、絶縁被膜の成分は特に限定されない。また、平坦化焼鈍は、公知の方法で実施することができる。なお、本実施形態では、需要家の目的によっては、方向性電磁鋼

50

板に磁区制御処理が施されてもよいことは言うまでもない。

【0067】

以上の工程により、最終的な方向性電磁鋼板を製造することができる。本実施形態に係る製造方法によれば、製造コストの増大を抑制しつつ、磁気特性に優れ、一次被膜と鋼板の密着性に優れた方向性電磁鋼板が製造される。

【0068】

こうして得られた方向性電磁鋼板は、変圧器に加工される際に、例えば、巻鉄心変圧器では、所定の大きさに巻き取られた後、金型などにより形状矯正される。ここで、特に、鉄心内周側では非常に曲率半径の小さい加工が施されることになる。このような加工でも一次被膜と鋼板の剥離を十分に防止するには、10mmの曲げ加工密着性試験で、被膜剥離面積率が、好ましくは10%以下であり、さらに好ましくは5%以下であることが良い。

10

【0069】

ここで、10mmの曲げ加工密着性試験(10mm曲げ試験)とは、円筒型マンドレル屈曲試験機を用いて、サンプル鋼板を試験機に設置して曲げ試験を行い、曲げ試験後のサンプル鋼板の表面を観察することで実施される。また、被膜剥離面積率とはサンプル鋼板の全面積に対して、一次被膜が剥離した領域の面積の割合である。

【0070】

[方向性電磁鋼板]

本実施形態に係る方向性電磁鋼板は、所定の成分を含む母材鋼板と母材鋼板の表面上に形成されており、 Mg_2SiO_4 を主成分として含有する一次被膜と、絶縁被膜と、を備えるものである。

20

【0071】

[母材鋼板の成分組成]

本実施形態に係る方向性電磁鋼板において、高磁束密度化とともに低鉄損化するためには、方向性電磁鋼板の母材鋼板に含有される成分組成のうち、下記元素の含有量を制御することが重要である。なお、特に断りのない限り、「%」との表記は「質量%」を表わすものとする。

【0072】

Cは、製造工程における脱炭焼鈍工程の完了までの組織制御に有効な元素である。しかし、C含有量が0.0050%超である場合、磁気時効を引き起こして磁気特性が低下する。したがって、C含有量は、0.0050%以下である。一方、C含有量は低いほうが好ましいが、C含有量を0.0001%未満に低減しても、組織制御の効果は飽和し、製造コストが嵩むだけとなる。したがって、C含有量は、0.0001%以上としてもよい。C含有量は、より好ましくは、0.0001%以上0.0030%以下である。

30

【0073】

Siは、鋼板の電気抵抗を高めることで、鉄損の一部を構成する渦電流損失を低減する。Siは、質量%で、2.5%以上4.5%以下の範囲で母材鋼板に含有される。Siの含有量が2.5%未満である場合、方向性電磁鋼板の渦電流損失を抑制することが困難になるため好ましくない。Siの含有量が4.5%超である場合、方向性電磁鋼板の加工性が低下するため好ましくない。Siの含有量は、より好ましくは、2.7%以上4.0%以下である。

40

【0074】

Mnは、二次再結晶を左右するインヒビターであるMnSやMnSeを形成する。Mnは、質量%で、0.01%以上0.15%以下の範囲で母材鋼板に含有される。Mnの含有量が0.01%未満である場合、その母材鋼板は、二次再結晶を生じさせるMnSおよびMnSeの絶対量が不足するため好ましくない。Mnの含有量が0.15%超である場合、その母材鋼板は、スラブ加熱時にMnの固溶が困難になり、かつインヒビターの析出サイズが粗大化することで、インヒビターの最適サイズ分布が損なわれたものであるため好ましくない。Mnの含有量は、より好ましくは、0.03%以上0.13%以下である

50

。

【0075】

本発明による方向性電磁鋼板の母材鋼板の化学組成の残部は、Feおよび不純物を含む。ここで、不純物とは、母材鋼板を工業的に製造する際に、原料としての鉱石、スクラップ、または製造環境などから混入されるもの、または、純化焼鈍において完全に純化されずに鋼中に残存する下記の元素等であって、本発明の方向性電磁鋼板に悪影響を与えない範囲で許容されるものを意味する。

【0076】

[一次被膜]

また、本発明者らは、 Mg_2SiO_4 を主成分とする一次被膜と鋼板の密着性と、一次被膜中もしくは一次被膜と鋼板の界面やその近傍に残存する希土類金属元素およびTi等の量に、密接な関係があることを見出した。すなわち、本発明による方向性電磁鋼板において、一次被膜の表面から方向性電磁鋼板の板厚方向にグロー放電発光分析法(GDS法)による元素分析を行ったときに得られる、深さ $10\mu m$ の位置における発光強度に対する、深さ $1\sim 10\mu m$ の範囲における最大発光強度のピーク強度比Iについて、Ti発光強度のピーク強度比 I_{Ti} が5以上25以下であり、希土類金属元素発光強度のピーク強度比 I_{REM} が2以上8以下であり、Al発光強度のピーク強度比 I_{Al} が10以上であり、B発光強度のピーク強度比 I_B が2.5以上15以下であり、S発光強度のピーク強度比 I_S が2.5以上10以下である。なお、ここでいう深さは、一次被膜の表面から方向性電磁鋼板の板厚方向への距離をいう。

10

20

【0077】

ここで、元素分析の深さは、予め標準サンプルにおいて、例えば、200秒のグロー放電発光分析を行った後、サンプル表面に形成されたスパッタ痕の深さを計測することで、スパッタ時間から算出することができる。まず、ピーク強度として、例えば200秒のグロー放電発光分析を行った場合の、深さ $1\sim 10\mu m$ における発光強度の最大値を測定する。ここで、ピーク強度比は、前記方法で測定したピーク強度を、例えば200秒のグロー放電発光分析を行って得た深さ $10\mu m$ における発光強度で、除した値とする。ピーク強度比を用いて評価することで、サンプル間の測定ばらつきを抑制することが可能となる。なお、本発明におけるGDS法では、市販の高周波グロー放電発光分析装置を用いることができる。また、この測定は、絶縁被膜を塗布および焼付後の鋼板を、高温のアルカリ溶液等に浸漬することで絶縁被膜を除去して、水洗した後に実施してもかまわない。また、200秒のグロー放電発光分析におけるスパッタ痕の深さが $10\mu m$ 未満である場合は、スパッタ時間を長くしてもよい。

30

【0078】

深さ $1\sim 10\mu m$ におけるTi発光強度のピーク強度比 I_{Ti} は、5以上25以下とする。Tiは、焼鈍分離剤中のTi化合物が仕上焼鈍中に分解して、一次被膜中または一次被膜と鋼板の界面やその近傍において、酸化物、硫化物や窒化物などを形成することで残存する。Ti発光強度のピーク強度比 I_{Ti} は、焼鈍分離剤中のTi化合物の分解程度および一次被膜中のTiの拡散程度を強く反映していると推定される。ピーク強度比 I_{Ti} が5未満である場合、Ti化合物の分解や一次被膜中のTiの拡散が十分でなく、希土類金属化合物による密着性改善効果を十分に代替できておらず、密着性改善に製造コストが増加するため、好ましくない。一方、ピーク強度比 I_{Ti} が25超である場合、焼鈍分離剤のTi含有量が過剰であるため、製造コストの観点から好ましくない。深さ $1\sim 10\mu m$ におけるTi発光強度のピーク強度比 I_{Ti} は、好ましくは、5.2以上22.0以下であり、より好ましくは、5.5以上20.0以下である。

40

【0079】

深さ $1\sim 10\mu m$ における希土類金属元素(REM)発光強度のピーク強度比 I_{REM} は、2以上8以下とする。希土類金属元素(REM)は、焼鈍分離剤中の希土類金属化合物が仕上焼鈍中に分解して、一次被膜中または一次被膜と鋼板の界面やその近傍において、酸化物や硫化物などを形成することで残存する。よって、希土類金属元素(REM)発

50

光強度のピーク強度比 I_{REM} は、焼鈍分離剤中の希土類金属化合物の分解程度および一次被膜中の希土類金属の拡散程度を反映していると推定される。ピーク強度比 I_{REM} が 2 未満である場合、密着性改善の効果が十分ではないため、好ましくない。一方、ピーク強度比 I_{REM} が 8 超である場合、焼鈍分離剤の希土類金属化合物含有量が過剰であるため、製造コストの観点から好ましくない。ここで、焼鈍分離剤が希土類金属化合物を 2 種以上、含有した場合は、それぞれの希土類金属元素におけるピーク強度比を合算した値を I_{REM} とする。深さ 1 ~ 10 μm における希土類金属元素 (REM) 発光強度のピーク強度比 I_{REM} は、好ましくは、2.1 以上 7.8 以下であり、より好ましくは、2.2 以上 7.6 以下である。

【0080】

深さ 1 ~ 10 μm における Al 発光強度のピーク強度比 I_{Al} は、10 以上とする。Al は、母材鋼板に含有される酸可溶性 Al (酸可溶性アルミニウム) が、仕上焼鈍中に、一次被膜中または一次被膜と鋼板の界面やその近傍において MgO と反応して、主に MgAl_2O_4 (スピネル) を形成することで残存する。 MgAl_2O_4 (スピネル) が、一次被膜中または一次被膜と鋼板の界面やその近傍において、分散して存在する場合、アンカー効果が十分でないために密着性が劣位となると考えられる。ここで、 MgAl_2O_4 (スピネル) が分散して存在する場合、ピーク強度比 I_{Al} は低下することとなる。ピーク強度比 I_{Al} が 10 未満である場合、密着性改善の効果が十分ではないため、好ましくない。一方、ピーク強度比 I_{Al} の上限は、特に制限する必要はないが、スラブの酸可溶性 Al (酸可溶性アルミニウム) の含有量から、一次被膜中または一次被膜と鋼板の界面やその近傍において形成される MgAl_2O_4 (スピネル) は制限されるため、例えば、150 としてもよい。深さ 1 ~ 10 μm における Al 発光強度のピーク強度比 I_{Al} は、好ましくは、15 以上 135 以下であり、より好ましくは、25 以上 125 以下である。

【0081】

深さ 1 ~ 10 μm における B 発光強度のピーク強度比 I_B は、2.5 以上 15 以下とする。B は、焼鈍分離剤中の B 化合物が仕上焼鈍中に分解して、一次被膜中または一次被膜と鋼板の界面やその近傍において、窒化物などを形成することで残存する。よって、B 発光強度のピーク強度比 I_B は、焼鈍分離剤中の B 化合物の分解程度および一次被膜中の B の拡散程度を反映していると推定される。ピーク強度比 I_B が 2.5 未満である場合、B 化合物の分解や一次被膜中の B の拡散が十分でなく、一次被膜中の Ti の拡散促進効果が十分でないため、希土類金属化合物による密着性改善効果を十分に代替できておらず、密着性改善に製造コストが増加するため、好ましくない。一方、ピーク強度比 I_B が 15 超である場合、焼鈍分離剤の B 化合物含有量が過剰であるため、製造コストの観点から好ましくない。深さ 1 ~ 10 μm における B 発光強度のピーク強度比 I_B は、好ましくは、2.6 以上 12.0 以下であり、より好ましくは、2.7 以上 10.0 以下である。

【0082】

深さ 1 ~ 10 μm における S 発光強度のピーク強度比 I_S は、2.5 以上 10 以下とする。S は、焼鈍分離剤に含有される硫化物やスラブに含有される S が、一次被膜中または一次被膜と鋼板の界面やその近傍において、仕上焼鈍中に硫化物を形成することで残存する。ここで、焼鈍分離剤に Ti 化合物や希土類金属化合物を含有させる場合、Ti や希土類金属元素は、S と親和性が強いいため、Ti や希土類金属元素の硫化物が形成される。よって、S 発光強度のピーク強度比 I_S は、焼鈍分離剤中の Ti 化合物や希土類金属化合物の分解程度および一次被膜中の拡散程度を反映していると推定される。ピーク強度比 I_S が 2.5 未満である場合、Ti 化合物や希土類金属化合物の分解や一次被膜中の拡散が十分でなく、密着性改善効果を十分に確保できないため好ましくない。一方、ピーク強度比 I_S が 10 超である場合、焼鈍分離剤の Ti 化合物含有量および / または希土類金属化合物の含有量が過剰であるため、製造コストの観点から好ましくない。深さ 1 ~ 10 μm における S 発光強度のピーク強度比 I_S は、好ましくは、2.6 以上 9.5 以下であり、より好ましくは、2.6 以上 9.0 以下である。

【0083】

10

20

30

40

50

一次被膜は、先立って説明したように、母材鋼板の表面上に形成され、 Mg_2SiO_4 を主成分として含有する。一次被膜の Mg_2SiO_4 の含有量は、一次被膜を形成する酸化物に対して、好ましくは、50質量%以上であり、より好ましくは、70質量%以上である。一次被膜密着性や絶縁性の観点から、母材鋼板の表面上に形成される Mg_2SiO_4 の含有量は、多い方が好ましいため、上限は特に定めない。一次被膜に含まれる成分としては、例えば、Al化合物や硫化物、Fe化合物などを含んでいてもよい。

【0084】

一次被膜の主成分は、例えば、仕上焼鈍後の鋼板において、走査型電子顕微鏡に付帯のエネルギー分散型X線分析装置、または蛍光X線分析装置を用いて測定することができる。具体的には、仕上焼鈍後の鋼板を水洗した後、表面に金蒸着を施し、走査型電子顕微鏡に付帯のエネルギー分散型X線分析装置を用いた測定にて約 0.005mm^2 の面積を定量分析して、一次被膜の主成分を測定することができる。定量分析結果が、Mg濃度が17質量%以上かつSi濃度が11質量%以上の場合、一次被膜には、 Mg_2SiO_4 が50質量%以上含まれると判断できる。なお、絶縁被膜を塗布および焼付後の鋼板を、高温のアルカリ溶液等に浸漬することで絶縁被膜を除去して、水洗した後に、分析を実施してもかまわない。

【0085】

[絶縁被膜]

絶縁被膜は、先立って説明したように、リン酸アルミニウムまたはコロイダルシリカなどを主成分として含有する。しかしながら、鋼板に対して絶縁性および/または所定の張力が付与されるのであれば、絶縁被膜の成分は特に限定されない。

【0086】

絶縁被膜の塗布量は、鋼板に対して絶縁性および/または所定の張力が付与されるのであれば、特に限定されず、適宜調整することができる。

【0087】

以上、本実施形態に係る方向性電磁鋼板について説明した。なお、本発明では鋼板板厚を特に指定しないが、薄くなるほど渦電流損が低減して好ましいことは言うまでもない。本実施形態に係る方向性電磁鋼板は上述した本実施形態の方向性電磁鋼板の製造方法により製造することができる。ただし、その方法のみに限定されるものではない。

【実施例】

【0088】

以下に、実施例を示しながら、本発明の一実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法、および方向性電磁鋼板、ならびに焼鈍分離剤について、より具体的に説明する。なお、以下に示す実施例は、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法、および方向性電磁鋼板、ならびに焼鈍分離剤のあくまでも一例に過ぎず、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法、および方向性電磁鋼板、ならびに焼鈍分離剤が以下に示す実施例に限定されるものではない。

【0089】

(実施例1)

まず、質量%で、C:0.08%、Si:3.3%、Mn:0.08%、S:0.024%、酸可溶性Al:0.03%、N:0.008%を含有し、残部がFeおよび不純物からなる鋼塊Aと、質量%で、C:0.08%、Si:3.3%、Mn:0.08%、S:0.025%、酸可溶性Al:0.03%、N:0.008%、Bi:0.02%を含有し、残部がFeおよび不純物からなる鋼塊Bを作製した。該鋼塊を1350にて1時間焼鈍した後、熱間圧延を施すことで、板厚2.3mmの熱延鋼板を得た。得られた熱延鋼板を最高温度1100にて140秒間焼鈍し、酸洗を施した後に冷間圧延を施すことで、板厚0.23mmの冷延鋼板を得た。

【0090】

続いて、得られた冷延鋼板を湿水素雰囲気かつ850で180秒の間、一次再結晶焼鈍を施した。次に、一次再結晶焼鈍後の鋼板の表面に、MgOを含む焼鈍分離剤を塗布し

10

20

30

40

50

た後、バッチ式加熱炉を用いて、1000 ~ 1150 の範囲の滞留時間が10時間となるように昇温速度15 /hで昇温し、1200 の温度にて、30時間保持して仕上焼鈍を施し、仕上焼鈍後の鋼板を水洗した。ここで、焼鈍分離剤の含有物は、質量%で、MgO 100%に対して、CaSO₄・0.5H₂OをCa換算で0.55%、残部は不可避的不純物と、表1に示す条件の化合物を含むものとした。焼鈍分離剤の攪拌条件は、表1に示す条件の化合物を加えた後、5 にて60分とした。焼鈍分離剤の鋼板片面当たりの塗布重量は8.0g/m²とした。その後、鋼板の表面に、リン酸アルミニウムおよびコロイダルシリカを主成分とする絶縁被膜を塗布した後、絶縁被膜の焼付および鋼板の平坦化を目的とする平坦化焼鈍を施した。この平坦化焼鈍は、850 にて40秒間かけて実施した。

10

【0091】

以上にて得られた方向性電磁鋼板の試料をせん断して歪取焼鈍した後、サンプルサイズが60mm×300mmの試料に対し、JIS C2556:2015に記載された単板測定法に準拠して、各本発明例および比較例に係る方向性電磁鋼板(歪取焼鈍後の試料)の磁束密度B₈値を測定した。ここで、B₈値とは、方向性電磁鋼板を50Hzにて800A/mで励起したときの鋼板の磁束密度である。本発明例では、サンプル5枚の平均値をB₈値とした。なお、上記試料は、せん断前の方向性電磁鋼板の長手方向と、試料の長手方向とが一致するように歪取焼鈍後の方向性電磁鋼板から切り出した。

【0092】

さらに、上記試料を30mm幅にせん断して、10mm の曲げ試験を施した。ここでは、3枚の試験片を曲げ試験して、剥離した部分の面積をそれぞれ測定し、各試料について、全面積に対する剥離部分の面積の割合を剥離面積率とし、各試料間での剥離面積率の平均値を求めた。

20

【0093】

さらに、最終工程後の方向性電磁鋼板において、絶縁被膜および一次被膜を除去した後、母材鋼板のC、Si、Mnの含有量を分析した。Cの含有量は、炭素分析装置で分析し、Si、Mnの含有量は、誘導結合プラズマ発光分光分析法で分析した。

【0094】

さらに、最終工程後の方向性電磁鋼板において、断面を鏡面研磨した後、走査型電子顕微鏡に付帯のエネルギー分散型X線分析装置を用いて、一次被膜および絶縁被膜の有無を確認した。また、一次被膜の成分の分析は、以下の方法で測定した。すなわち、仕上焼鈍後の鋼板を水洗した後、表面に金蒸着を施し、走査型電子顕微鏡に付帯のエネルギー分散型X線分析装置を用いた測定にて約0.005mm²の面積を定量分析し、Mg濃度が17質量%以上かつSi濃度が11質量%以上の場合、一次被膜の主成分がMg₂SiO₄であると判定した。本手法では、一次被膜下部のFeを検出することや、測定誤差が大きいことなどの懸念があるが、主成分の判定には本手法でも十分である。なお、絶縁被膜を塗布および焼付後の鋼板を、高温のアルカリ溶液等に浸漬することで絶縁被膜を除去して、水洗した後に、分析を実施してもかまわない。また、一次被膜の分析方法は、上記手法に限るものではなく、例えば、蛍光X線分析法を用いてもよい。

30

【0095】

さらに、絶縁被膜を塗布および焼付後の鋼板を、高温のアルカリ溶液に浸漬することで絶縁被膜を除去した後、一次被膜の表面から方向性電磁鋼板の板厚方向に、グロー放電発光分析法(GDS法)による元素分析を行った。ここで、深さ1~10μmにおける発光強度の最大値を深さ10μmにおける発光強度で除した値をピーク強度比とし、Ti発光強度のピーク強度比I_{Ti}、希土類金属元素発光強度のピーク強度比I_{REM}、Al発光強度のピーク強度比I_{Al}、B発光強度のピーク強度比I_BおよびS発光強度のピーク強度比I_Sを測定した。なお、元素分析の深さは、予め標準サンプルにおいて、200秒のグロー放電発光分析を行った後、サンプル表面に形成されたスパッタ痕の深さを計測し、スパッタ時間とスパッタ痕の深さに基づいて算出した。

40

【0096】

50

以上の本発明例および比較例の製造条件、および測定結果を表1に示す。前記鋼塊にBiを含まない場合は、10mm曲げ試験の剥離面積率が5%以下となる条件を良好と判定し、10mm曲げ試験の剥離面積率が5%超となる条件を不可とした。前記鋼塊にBiを含む場合は、10mm曲げ試験の剥離面積率が10%以下である条件を良好と判定し、10mm曲げ試験の剥離面積率が10%超となる条件を不可と判定した。また、10mm曲げ試験の剥離面積率が10%以下であるものの、焼鈍分離剤条件を変更しても被膜密着性改善効果が飽和しており製造コストに見合う効果が得られなかった場合を不可(飽和)と判定した。表1に示した条件A1~A7は、鋼塊Aを用いた例であり、条件B1~B28は、鋼塊Bを用いた例である。

【0097】

【 表 1 】

鋼塊 種 類	燒純分離劑										GDSピーク強度比						10mmφ 曲げ試験 剥離 面積率[%]	磁束 密度 B8値 [T]	評価 結果	備考
	Ti化合物 含有量 [%]	B化合物 化合物種	含有量 [%]	希土類金屬化合物 含有量 [%]	希土類化合物 換算含有量 A[%]	Ti化合物 換算含有量 B[%]	B化合物 換算含有量 C[%]	希土類化合物 換算含有量 D[%]	合計 含有量 A+B[%]	I _{Ti} [a.u.]	I _{REM} [a.u.]	I _{Al} [a.u.]	I _B [a.u.]	I _S [a.u.]						
A1	TiO ₂	-	0.00	-	0.00	3.00	0.00	0.00	3.00	9.1	1.3	76	1.7	3.5	1.915	不可	比較例			
A2	Ti ₂ O ₃	-	0.00	CeO ₂	2.50	3.33	0.00	2.04	5.37	7.3	7.6	83	1.6	8.3	1.911	不可	比較例			
A3	TiN	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	6.00	-	0.00	4.64	0.68	0.00	4.64	17.8	1.4	75	6.9	3.7	1.911	不可	比較例			
A4	Ti ₃ O ₅ ,TiB ₂	TiB ₂	2.00	CeO ₂	2.50	4.59	0.62	2.04	6.63	15.4	3.5	75	6.4	4.5	1.890	良好	本発明例			
A5	TiO ₂	B ₂ O ₃	2.00	CeO ₂	6.00	4.20	0.62	4.88	9.08	14.7	5.2	79	5.7	7.9	1.886	良好	本発明例			
A6	TiO ₂	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	6.00	CeO ₂	9.00	4.20	0.68	7.33	11.52	9.2	5.8	82	5.1	9.3	1.884	良好	本発明例			
A7	Ti ₂ O ₃	H ₃ BO ₃	8.00	CeO ₂	2.50	6.66	1.40	2.04	8.70	19.7	3.1	81	14.3	6.8	1.886	良好	本発明例			
A8	Ti ₂ O ₃ ,TiB ₂	TiB ₂	5.00	CeO ₂	6.00	6.78	1.56	4.88	11.66	15.8	4.0	80	13.9	9.5	1.883	良好	本発明例			
A9	Ti ₃ O ₅	B ₂ O ₃	5.00	CeO ₂	9.00	6.42	1.55	7.33	13.75	10.6	5.6	83	13.6	10.4	1.880	飽和	比較例			
B1	TiSi ₂	-	0.00	-	0.00	2.30	0.00	0.00	2.30	9.2	1.3	72	1.7	3.6	1.935	不可	比較例			
B2	TiO ₂	-	0.00	CeO ₂	0.15	3.00	0.00	0.12	3.12	8.5	2.1	76	1.6	5.1	1.936	不可	比較例			
B3	TiO ₂	-	0.00	CeO ₂	2.50	3.00	0.00	2.04	5.03	7.4	7.7	89	1.6	8.4	1.932	不可	比較例			
B4	TiN	-	0.00	CeO ₂	6.00	3.87	0.00	4.88	8.75	6.3	8.9	84	1.5	8.8	1.911	不可	比較例			
B5	TiO ₂	-	0.00	CeO ₂	9.00	3.00	0.00	7.33	10.32	5.4	10.2	81	1.4	9.3	1.907	不可	比較例			
B6	TiO ₂	-	0.00	CeO ₂	12.00	3.00	0.00	9.77	12.77	5.2	11.6	83	1.4	10.1	1.905	不可	比較例			
B7	Ti ₃ O ₅	B ₂ O ₃	0.10	-	0.00	3.21	0.03	0.00	3.21	10.9	1.3	76	3.2	3.7	1.933	不可	比較例			
B8	Ti ₂ O ₃	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	0.30	CeO ₂	0.15	3.33	0.03	0.12	3.45	10.6	2.2	81	3.0	4.2	1.938	良好	本発明例			
B9	TiN	H ₃ BO ₃	0.20	CeO ₂	2.50	3.87	0.03	2.04	5.90	9.9	5.8	86	2.9	6.5	1.940	良好	本発明例			
B10	Ti ₃ O ₅ ,TiB ₂	TiB ₂	0.10	CeO ₂	6.00	3.28	0.03	4.88	8.17	6.4	7.3	80	2.7	8.2	1.908	良好	本発明例			
B11	TiO ₂	BN	0.08	CeO ₂	9.00	3.00	0.03	7.33	10.32	5.8	7.9	83	2.6	9.5	1.902	良好	本発明例			
B12	TiN	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	0.30	CeO ₂	12.00	3.87	0.03	9.77	13.64	5.7	8.0	82	2.5	10.2	1.901	飽和	比較例			
B13	Ti ₂ O ₃	H ₃ BO ₃	3.50	-	0.00	4.66	0.61	0.00	4.66	18.0	1.3	79	7.0	3.8	1.933	不可	比較例			
B14	TiO ₂	FeB	4.00	CeO ₂	0.15	4.20	0.65	0.12	4.32	17.3	2.1	83	6.7	4.3	1.939	良好	本発明例			
B15	Ti ₃ O ₅	B ₂ O ₃	2.00	CeO ₂	2.50	4.50	0.62	2.04	6.53	15.5	3.5	76	6.4	4.5	1.901	良好	本発明例			
B16	TiSi ₂ ,TiB ₂	TiB ₂	2.00	CeO ₂	6.00	4.60	0.62	4.88	9.48	14.9	5.2	77	5.8	8.0	1.894	良好	本発明例			
B17	Ti ₂ O ₃	H ₃ BO ₃	3.50	CeO ₂	9.00	4.66	0.61	7.33	11.99	9.3	5.9	77	5.1	9.4	1.890	良好	本発明例			
B18	TiO ₂	BN	1.50	CeO ₂	12.00	4.20	0.65	9.77	13.97	9.2	5.8	77	5.0	10.2	1.890	飽和	比較例			
B19	Ti ₃ O ₅	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	12.00	-	0.00	6.42	1.36	0.00	6.42	25.5	1.2	75	14.8	4.4	1.908	不可	比較例			
B20	Ti ₂ O ₃	B ₂ O ₃	5.00	CeO ₂	0.15	6.66	1.55	0.12	6.78	24.2	2.1	79	14.6	5.6	1.902	良好	本発明例			
B21	Ti ₃ O ₅	H ₃ BO ₃	8.00	CeO ₂	2.50	6.42	1.40	2.04	8.46	19.8	3.2	83	14.4	6.9	1.896	良好	本発明例			
B22	TiO ₂	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	12.00	CeO ₂	6.00	6.00	1.36	4.88	10.88	15.9	4.0	84	13.9	9.5	1.887	良好	本発明例			
B23	TiO ₂	BN	3.50	CeO ₂	9.00	6.00	1.52	7.33	13.32	13.3	5.6	83	13.7	10.6	1.886	飽和	比較例			
B24	TiSi ₂	FeB	15.00	-	0.00	10.13	2.43	0.00	10.13	28.4	1.2	74	16.5	4.6	1.905	不可	比較例			
B25	Ti ₂ O ₃ ,TiB ₂	TiB ₂	7.50	CeO ₂	0.15	10.50	2.33	0.12	10.62	27.7	2.0	78	16.2	5.9	1.900	飽和	比較例			
B26	TiN	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	20.00	CeO ₂	2.50	10.83	2.27	2.04	12.87	27.3	3.1	83	15.9	7.3	1.893	飽和	比較例			
B27	TiO ₂	H ₃ BO ₃	12.00	CeO ₂	6.00	10.19	2.10	4.88	15.08	26.6	3.9	83	15.6	9.9	1.886	飽和	比較例			
B28	Ti ₃ O ₅	B ₂ O ₃	7.50	CeO ₂	9.00	10.28	2.33	7.33	17.61	26.3	5.5	83	15.4	10.8	1.884	飽和	比較例			

得られた方向性電磁鋼板における母材鋼板は、質量%で、Cを0.0015%、Siを3.2%、Mnを0.08%含んでいた。また、本実施形態の条件を満たす方向性電磁鋼板は、一次被膜および絶縁被膜を有しており、一次被膜中の Mg_2SiO_4 分析の結果、いずれもMg濃度は35質量%以上、Si濃度は13質量%であり、 Mg_2SiO_4 を主成分として含むものであった。

【0099】

表1の結果を参照すると、本実施形態の条件を満たす方向性電磁鋼板は、判定が良好となることがわかった。また、焼鈍分離剤におけるTi化合物の含有量をTi換算で10.0%超とした場合、焼鈍分離剤における希土類金属化合物の含有量として希土類金属換算を7.5%超とした場合、またはTi化合物含有量のTi換算値A(質量%)と希土類金属化合物含有量の希土類金属換算値B(質量%)の合計を12.0%超とした場合、密着性改善の効果は飽和しており、製造コストが増大するだけであることがわかった。さらに、本実施形態の条件を満たす場合、一次被膜の表面から方向性電磁鋼板の板厚方向にグロー放電発光分析法による元素分析を行ったときに得られる深さ1~10 μm におけるTi発光強度のピーク強度比 I_{Ti} が5以上25以下であり、希土類元素の発光強度のピーク強度比の合算値 I_{REM} が2以上8以下であり、Al発光強度のピーク強度比 I_{Al} が10以上であり、B発光強度のピーク強度比 I_B が2.5以上15以下であり、S発光強度のピーク強度比 I_S が2.5以上10以下であることがわかった。なお、条件A1、A3、B1、B7、B13、B19、B24について、焼鈍分離剤に CeO_2 を添加していないものの、鋼塊または焼鈍分離剤に不可避免的に含有される希土類元素の不純物により、希土類元素についてのGDSピークが検出され、希土類元素の発光強度のピーク強度比 I_{REM} が算出された。また、条件A1、A2、B1~B6について、焼鈍分離剤にB化合物を添加していないものの、鋼塊または焼鈍分離剤に不可避免的に含有されるBにより、BについてのGDSピークが検出され、Bの発光強度のピーク強度比 I_B が算出された。

【0100】

ここで、鋼塊Bを用いた例において、焼鈍分離剤にB化合物がB換算値で0.03%以上1.60%以下含有される場合において、Ti化合物含有量として、Ti換算値A(%)を横軸に取り、希土類金属化合物の含有量として、希土類金属換算値B(%)を縦軸に取って、表1で示す結果をプロットしたグラフを図1に示す。図1に示すように、本発明例を丸点でプロットし、比較例を交差点でプロットすると、焼鈍分離剤におけるTi化合物の含有量A(%)と、焼鈍分離剤における希土類金属化合物の含有量として含有される希土類金属換算値B(%)の間には、本実施形態に係る条件にて規定される以下の式(101)の関係が成立していることがわかった。

【0101】

$$0.4(A+B) \leq 12.0 \quad \text{式(101)}$$

【0102】

このように、式(101)を満足するように、Ti化合物の含有量、および、希土類金属化合物の含有量を制御することで、より一次被膜と鋼板の密着性に優れる方向性電磁鋼板を著しい製造コストの増加なく製造することが可能であることが分かった。

【0103】

(実施例2)

まず、質量%で、C:0.09%、Si:3.3%、Mn:0.08%、S:0.024%、酸可溶性Al:0.03%、N:0.009%、Bi:0.02%を含有し、残部がFeおよび不純物からなる鋼塊を作製した。該鋼塊を1350にて1時間焼鈍した後、熱間圧延を施すことで、板厚2.3mmの熱延鋼板を得た。得られた熱延鋼板を最高温度1100にて140秒間焼鈍し、酸洗を施した後に冷間圧延を施すことで、板厚0.23mmの冷延鋼板を得た。

【0104】

続いて、得られた冷延鋼板を湿水素雰囲気かつ850で180秒の間、一次再結晶焼鈍を施した。次に、一次再結晶焼鈍後の鋼板の表面に、MgOを含む焼鈍分離剤を塗布し

た後、バッチ式加熱炉を用いて、1000 ~ 1150 の範囲の滞留時間が10時間となるように昇温速度15 /hで昇温し、1200 の温度にて、30時間保持して仕上焼鈍を施し、仕上焼鈍後の鋼板を水洗した。ここで、焼鈍分離剤の含有物は、質量%で、MgO 100%に対して、CaCO₃をCa換算で0.55%、残部は不可避的不純物と、表2に示す条件の化合物を含むものとした。焼鈍分離剤の攪拌条件は、表2に示す条件の化合物を加えた後、10 にて60分とした。焼鈍分離剤の鋼板片面当たりの塗布重量は、表2に示す条件とした。その後、鋼板の表面に、リン酸アルミニウムおよびコロイダルシリカを主成分とする絶縁被膜を塗布した後、絶縁被膜の焼付および鋼板の平坦化を目的とする平坦化焼鈍を施した。この平坦化焼鈍は、850 にて40秒間かけて実施した。

10

【0105】

以上にて得られた方向性電磁鋼板の試料をせん断して歪取焼鈍した後、サンプルサイズが60mm×300mmの試料に対し、JIS C2556:2015に記載された単板測定法に準拠して、各本発明例および比較例に係る方向性電磁鋼板(歪取焼鈍後の試料)の磁束密度B₈値を測定した。ここで、B₈値とは、方向性電磁鋼板を50Hzにて800A/mで励起したときの鋼板の磁束密度である。本発明例では、サンプル5枚の平均値をB₈値とした。なお、上記試料は、せん断前の方向性電磁鋼板の長手方向と、試料の長手方向とが一致するように歪取焼鈍後の方向性電磁鋼板から切り出した。

【0106】

さらに、上記試料を30mm幅にせん断して、10mm の曲げ試験を施した。ここでは、3枚の試験片を曲げ試験して、剥離した部分の面積をそれぞれ測定し、各試料について、全面積に対する剥離部分の面積の割合を剥離面積率とし、各試料間での剥離面積率の平均値を求めた。

20

【0107】

さらに、得られた方向性電磁鋼板における母材鋼板の成分を、実施例1と同様の方法で行った。

【0108】

さらに、最終工程後の方向性電磁鋼板において、一次被膜および絶縁被膜の有無ならびに一次被膜の成分の分析を、実施例1と同様の方法で行った。

【0109】

さらに、絶縁被膜を塗布および焼付後の鋼板を、高温のアルカリ溶液に浸漬することで絶縁被膜を除去した後、一次被膜の表面から方向性電磁鋼板の板厚方向に、グロー放電発光分析法(GDS法)による元素分析を、実施例1と同様の方法で行った。

30

【0110】

以上の本発明例および比較例の製造条件、および測定結果を表2に示す。10mm 曲げ試験の剥離面積率が10%以下である条件を良好と判定した。10mm 曲げ試験の剥離面積率が10%超となる条件または剥離試験が行えなかった条件を不可と判定した。また、10mm 曲げ試験の剥離面積率が10%以下であるものの、焼鈍分離剤条件を変更しても被膜密着性改善効果が飽和しており製造コストに見合う効果が得られなかった場合を不可(飽和)と判定した。

40

【0111】

【表 2】

条件	焼鈍分離剤						MgO 塗布量 [g/m ²]	GDSピーク強度比					10mmφ 曲げ 試験 剥離 面積率 [%]	磁束 密度 B8 値 [T]	評価 結果	備考				
	Ti 化合物		B 化合物		希土類金属 化合物			Ti 化合物	B 化合物	希土類 化合物	合計 含有 量 A+B [%]									
	含有 量 [%]	化合物種	含有 量 [%]	化合物種	含有 量 [%]	化合物種		含有 量 A [%]	含有 量 B [%]	換算 含有 量 B [%]	換算 含有 量 A+B [%]	I _{Ti} [a.u.]					I _{REM} [a.u.]	I _{Al} [a.u.]	I _B [a.u.]	I _S [a.u.]
C1	Ti ₂ O ₃	5.0	-	0.00	Ce(OH) ₄	7.5	3.33	0.00	5.05	8.38	2.5	-	-	-	-	比較例				
C2	Ti ₃ O ₅	5.0	H ₃ B ₃	0.20	Ce(OH) ₄	7.5	3.21	0.03	5.05	8.26	2.5	-	-	-	-	比較例				
C3	TiO ₂ , TiB ₂	5.0	TiB ₂	2.00	Ce(OH) ₄	7.5	4.38	0.62	5.05	9.42	2.5	-	-	-	-	比較例				
C4	TiSi ₂	5.0	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	12.00	Ce(OH) ₄	7.5	2.30	1.36	5.05	7.35	2.5	-	-	-	-	比較例				
C5	Ti ₂ O ₃	5.0	-	0.00	Ce(OH) ₄	7.5	3.33	0.00	5.05	8.38	3.5	5.3	8.1	80	1.4	7.4	15	1.912	不可	比較例
C6	TiO ₂ , TiB ₂	5.0	TiB ₂	0.10	Ce(OH) ₄	7.5	3.07	0.03	5.05	8.12	3.5	5.8	6.6	81	2.6	7.2	5	1.910	良好	本発明例
C7	Ti ₃ O ₅	5.0	H ₃ B ₃	3.50	Ce(OH) ₄	7.5	3.21	0.61	5.05	8.26	3.5	12.7	4.8	80	5.4	7.1	7	1.898	良好	本発明例
C8	TiO ₂	5.0	BN	3.50	Ce(OH) ₄	7.5	3.00	1.52	5.05	8.05	3.5	14.5	3.5	79	10.6	7.7	7	1.889	良好	本発明例
C9	Ti ₂ O ₃	5.0	-	0.00	Ce(OH) ₄	7.5	3.33	0.00	5.05	8.38	6	5.9	8.2	80	1.4	7.9	13	1.912	不可	比較例
C10	TiO ₂	5.0	FeB	0.20	Ce(OH) ₄	7.5	3.00	0.03	5.05	8.05	6	6.1	6.7	83	2.5	7.5	8	1.909	良好	本発明例
C11	TiO ₂	5.0	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	6.00	Ce(OH) ₄	7.5	3.00	0.68	5.05	8.05	6	14.2	4.9	79	5.6	7.3	6	1.896	良好	本発明例
C12	TiO ₂ , TiB ₂	5.0	TiB ₂	5.00	Ce(OH) ₄	7.5	6.44	1.56	5.05	11.49	6	15.9	3.6	81	12.1	8.7	3	1.888	良好	本発明例
C13	Ti ₃ O ₅	5.0	-	0.00	Ce(OH) ₄	7.5	3.21	0.00	5.05	8.26	10	7.7	8.8	81	1.5	9.8	13	1.910	不可	比較例
C14	Ti ₂ O ₃	5.0	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	0.30	Ce(OH) ₄	7.5	3.33	0.03	5.05	8.38	10	8.4	7.6	81	4.6	9.4	8	1.907	良好	本発明例
C15	TiO ₂ , TiB ₂	5.0	TiB ₂	2.00	Ce(OH) ₄	7.5	4.38	0.62	5.05	9.42	10	14.8	6.2	79	10.1	9.5	4	1.894	良好	本発明例
C16	TiO ₂	5.0	B ₂ O ₃	5.00	Ce(OH) ₄	7.5	3.00	1.55	5.05	8.05	10	17.3	5.3	80	14.7	9.8	6	1.887	良好	本発明例
C17	TiO ₂	5.0	-	0.00	Ce(OH) ₄	7.5	3.00	0.00	5.05	8.05	15	8.6	9.5	77	1.6	10.9	13	1.909	不可	比較例
C18	TiSi ₂ , TiB ₂	5.0	TiB ₂	0.10	Ce(OH) ₄	7.5	2.37	0.03	5.05	7.42	15	9.7	9.2	78	5.3	10.6	5	1.906	飽和	比較例
C19	Ti ₂ O ₃	5.0	H ₃ B ₃	3.50	Ce(OH) ₄	7.5	3.33	0.61	5.05	8.38	15	18.0	8.9	80	11.3	10.6	6	1.894	飽和	比較例
C20	Ti ₃ O ₅	5.0	B ₂ O ₃	5.00	Ce(OH) ₄	7.5	3.21	1.55	5.05	8.26	15	25.2	8.6	81	15.3	11.3	6	1.887	飽和	比較例

得られた方向性電磁鋼板における母材鋼板は、質量%で、Cを0.0016%、Siを3.2%、Mnを0.08%含んでいた。また、本実施形態の条件を満たす方向性電磁鋼板は、一次被膜および絶縁被膜を有しており、一次被膜中の Mg_2SiO_4 分析の結果、いずれもMg濃度は35質量%以上、Si濃度は13質量%であり、 Mg_2SiO_4 を主成分として含むものであった。

【0113】

表2の結果を参照すると、本実施形態の条件を満たす方向性電磁鋼板は、判定が良好となることがわかった。条件C1~C4では、焼き付きが発生した。また、焼鈍分離剤の鋼板片面当たりの塗布重量を $10.0g/m^2$ 超とした場合、密着性改善の効果は飽和しており、製造コストが増大するだけであることがわかった。さらに、本実施形態の条件を満たす場合、一次被膜の表面から方向性電磁鋼板の板厚方向にグロー放電発光分析法による元素分析を行ったときに得られる深さ1~10 μm におけるTi発光強度のピーク強度比 I_{Ti} が5以上25以下であり、希土類元素の発光強度のピーク強度比の合算値 I_{REM} が2以上8以下であり、Al発光強度のピーク強度比 I_{Al} が10以上であり、B発光強度のピーク強度比 I_B が2.5以上15以下であり、S発光強度のピーク強度比 I_S が2.5以上10以下であることがわかった。

10

【0114】

(実施例3)

まず、質量%で、C:0.08%、Si:3.2%、Mn:0.08%、S:0.024%、酸可溶性Al:0.03%、N:0.008%、Bi:0.03%を含有し、残部がFeおよび不純物からなる鋼塊を作製した。該鋼塊を1350にて1時間焼鈍した後、熱間圧延を施すことで、板厚2.3mmの熱延鋼板を得た。得られた熱延鋼板を最高温度1100にて140秒間焼鈍し、酸洗を施した後に冷間圧延を施すことで、板厚0.23mmの冷延鋼板を得た。

20

【0115】

続いて、得られた冷延鋼板を湿水素雰囲気かつ850で180秒の間、一次再結晶焼鈍を施した。次に、一次再結晶焼鈍後の鋼板の表面に、MgOを含む焼鈍分離剤を塗布した後、パッチ式加熱炉を用いて、昇温速度30/hで表3に示す高温保持温度まで昇温した。各高温保持温度にて、表3に示す時間保持した後、昇温速度30/hで1200の温度まで昇温し、30時間保持して仕上焼鈍を施し、仕上焼鈍後の鋼板を水洗した。ここで、焼鈍分離剤の含有物は、質量%で、MgO100%に対して、 $SrSO_4$ をSr換算で0.48%、残部は不可避的不純物と、表3に示す条件の化合物を含むものとした。焼鈍分離剤の攪拌条件は、表3に示す条件の化合物を加えた後、30にて40分とした。焼鈍分離剤の鋼板片面当たりの塗布重量は、 $6.0g/m^2$ とした。その後、鋼板の表面に、リン酸アルミニウムおよびコロイダルシリカを主成分とする絶縁被膜を塗布した後、絶縁被膜の焼付および鋼板の平坦化を目的とする平坦化焼鈍を施した。この平坦化焼鈍は、850にて40秒間かけて実施した。

30

【0116】

以上にて得られた方向性電磁鋼板の試料をせん断して歪取焼鈍した後、サンプルサイズが60mm×300mmの試料に対し、JIS C2556:2015に記載された単板測定法に準拠して、各本発明例および比較例に係る方向性電磁鋼板(歪取焼鈍後の試料)の磁束密度B8値を測定した。ここで、B8値とは、方向性電磁鋼板を50Hzにて800A/mで励起したときの鋼板の磁束密度である。本発明例では、サンプル5枚の平均値をB8値とした。上記試料は、せん断前の方向性電磁鋼板の長手方向と、試料の長手方向とが一致するように歪取焼鈍後の方向性電磁鋼板から切り出した。

40

【0117】

さらに、上記試料を30mm幅にせん断して、10mmの曲げ試験を施した。ここでは、3枚の試験片を曲げ試験して、剥離した部分の面積をそれぞれ測定し、各試料について、全面積に対する剥離部分の面積の割合を剥離面積率とし、各試料間での剥離面積率の平均値を求めた。

50

【0118】

さらに、得られた方向性電磁鋼板における母材鋼板の成分を、実施例1と同様の方法で行った。

【0119】

さらに、最終工程後の方向性電磁鋼板において、一次被膜および絶縁被膜の有無ならびに一次被膜の成分の分析を、実施例1と同様の方法で行った。

【0120】

さらに、絶縁被膜を塗布および焼付後の鋼板を、高温のアルカリ溶液に浸漬することで絶縁被膜を除去した後、一次被膜の表面から方向性電磁鋼板の板厚方向に、グロー放電発光分析法（GDS法）による元素分析を、実施例1と同様の方法で行った。

10

【0121】

以上の本発明例および比較例の製造条件、および測定結果を表3に示す。10mm曲げ試験の剥離面積率が10%以下である条件を良好と判定した。10mm曲げ試験の剥離面積率が10%超となる条件を不可と判定した。

【0122】

【 表 3 】

条件	烧鈍分離剤						仕上烧鈍				GDSヒート強度比					10mm φ 曲げ試験剝離面積率 [%]	磁束密度 B8 値 [T]	評価結果	備考			
	Ti 化合物		B 化合物		希土類金属化合物		Ti 化合物	B 化合物	希土類化合物	合計含有量 A+B [%]	保持温度 [°C]	保持時間 [h]	1000°C ~ 1150°C 滞留時間 [h]	I _{Ti} [a.u.]	I _{REM} [a.u.]					I _{Al} [a.u.]	I _B [a.u.]	I _S [a.u.]
	含有量 [%]	化合物種	含有量 [%]	化合物種	含有量 [%]	化合物種	含有量 [%]	化合物種	含有量 [%]													
D1	Ti ₃ O ₅	5.0	H ₃ BO ₃	0.20	Y ₂ O ₃	2.5	3.21	0.03	1.97	5.18	950	1.5	7.5	7.1	4.4	72	1.8	4.9	13	1.940	不可	比較例
D2	TiO ₂ , TiB ₂	5.0	TiB ₂	0.10	Y ₂ O ₃	2.5	3.07	0.03	1.97	5.04	950	2.5	7.5	7.3	4.5	74	1.9	5.1	11	1.941	不可	比較例
D3	Ti ₂ O ₃	5.0	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	0.30	Y ₂ O ₃	2.5	3.33	0.03	1.97	5.30	950	5	7.5	7.4	4.7	75	2.1	5.4	12	1.940	不可	比較例
D4	Ti ₃ O ₅	5.0	BN	0.08	Y ₂ O ₃	2.5	3.21	0.03	1.97	5.18	950	20	7.5	7.6	4.9	76	2.3	5.6	12	1.940	不可	比較例
D5	TiSi ₂ , TiB ₂	5.0	TiB ₂	0.10	Y ₂ O ₃	2.5	2.37	0.03	1.97	4.34	1000	1.5	9	8.8	5.3	79	2.3	5.8	11	1.941	不可	比較例
D6	TiO ₂	5.0	H ₃ BO ₃	0.20	Y ₂ O ₃	2.5	3.00	0.03	1.97	4.97	1000	2.5	10	9.2	5.5	81	2.7	6.0	9	1.942	良好	本発明例
D7	Ti ₃ O ₅	5.0	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	0.30	Y ₂ O ₃	2.5	3.21	0.03	1.97	5.18	1000	5	12.5	9.4	5.6	83	2.9	6.1	8	1.944	良好	本発明例
D8	Ti ₂ O ₃	5.0	H ₃ BO ₃	0.20	Y ₂ O ₃	2.5	3.33	0.03	1.97	5.30	1000	20	27.5	9.6	5.7	81	2.9	6.4	8	1.945	良好	本発明例
D9	TiO ₂	5.0	FeB	0.20	Y ₂ O ₃	2.5	3.00	0.03	1.97	4.97	1050	1.5	9	9.4	5.4	79	2.4	6.4	11	1.941	不可	比較例
D10	TiO ₂	5.0	BN	0.08	Y ₂ O ₃	2.5	3.00	0.03	1.97	4.97	1050	2.5	10	9.6	5.8	82	2.9	6.6	8	1.942	良好	本発明例
D11	Ti ₂ O ₃	5.0	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	0.30	Y ₂ O ₃	2.5	3.33	0.03	1.97	5.30	1050	5	12.5	9.9	6.0	83	2.9	6.8	8	1.942	良好	本発明例
D12	Ti ₃ O ₅ , TiB ₂	5.0	TiB ₂	0.10	Y ₂ O ₃	2.5	3.28	0.03	1.97	5.25	1050	20	27.5	10.3	6.2	81	2.9	6.9	5	1.941	良好	本発明例
D13	TiO ₂	5.0	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	0.30	Y ₂ O ₃	2.5	3.00	0.03	1.97	4.97	1100	1.5	9	9.5	5.4	79	2.4	6.4	11	1.940	不可	比較例
D14	Ti ₃ O ₅	5.0	H ₃ BO ₃	0.20	Y ₂ O ₃	2.5	3.21	0.03	1.97	5.18	1100	2.5	10	9.9	5.9	83	3.0	6.8	8	1.941	良好	本発明例
D15	TiSi ₂	5.0	BN	0.08	Y ₂ O ₃	2.5	2.30	0.03	1.97	4.27	1100	5	12.5	10.4	6.1	84	3.1	6.9	8	1.940	良好	本発明例
D16	TiO ₂ , TiB ₂	5.0	TiB ₂	0.10	Y ₂ O ₃	2.5	3.07	0.03	1.97	5.04	1100	20	27.5	10.6	6.4	82	3.2	7.1	5	1.941	良好	本発明例
D17	TiO ₂	5.0	H ₃ BO ₃	0.20	Y ₂ O ₃	2.5	3.00	0.03	1.97	4.97	1150	1.5	9	9.4	5.4	78	2.4	6.4	11	1.941	不可	比較例
D18	Ti ₃ O ₅	5.0	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	0.30	Y ₂ O ₃	2.5	3.21	0.03	1.97	5.18	1150	2.5	10	9.8	5.7	83	2.8	6.6	9	1.941	良好	本発明例
D19	Ti ₂ O ₃ , TiB ₂	5.0	TiB ₂	0.10	Y ₂ O ₃	2.5	3.40	0.03	1.97	5.37	1150	5	12.5	10.1	5.8	80	2.9	6.7	5	1.940	良好	本発明例
D20	TiO ₂	5.0	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	0.30	Y ₂ O ₃	2.5	3.00	0.03	1.97	4.97	1150	20	27.5	10.2	5.9	82	3.0	6.7	8	1.940	良好	本発明例

【 0 1 2 3 】

10

20

30

40

50

得られた方向性電磁鋼板における母材鋼板は、質量%で、Cを0.0015%、Siを3.1%、Mnを0.08%含んでいた。また、本実施形態の条件を満たす方向性電磁鋼板は、一次被膜および絶縁被膜を有しており、一次被膜中の Mg_2SiO_4 分析の結果、いずれもMg濃度は35質量%以上、Si濃度は13質量%であり、 Mg_2SiO_4 を主成分として含むものであった。

【0124】

表3の結果を参照すると、本実施形態の条件を満たす方向性電磁鋼板は、判定が良好となることがわかった。さらに、判定が良好の場合、一次被膜の表面から方向性電磁鋼板の板厚方向にグロー放電発光分析法による元素分析を行ったときに得られる深さ1~10 μ mにおけるTi発光強度のピーク強度比 I_{Ti} が5以上25以下であり、希土類元素の発光強度のピーク強度比の合算値 I_{REM} が2以上8以下であり、Al発光強度のピーク強度比 I_{Al} が10以上であり、B発光強度のピーク強度比 I_B が2.5以上15以下であり、S発光強度のピーク強度比 I_S が2.5以上10以下であることがわかった。

10

【0125】

(実施例4)

まず、質量%で、C:0.08%、S:0.024%、酸可溶性Al:0.03%、N:0.008%、Bi:0.02%を含有し、残部が表4に示す含有量のSiおよびMnと、Feおよび不純物からなる鋼塊を作製した。該鋼塊を1350にて1時間焼鈍した後、熱間圧延を施すことで、板厚2.3mmの熱延鋼板を得た。得られた熱延鋼板を最高温度1100にて140秒間焼鈍し、酸洗を施した後に冷間圧延を施すことで、板厚0.23mmの冷延鋼板を得た。

20

【0126】

続いて、得られた冷延鋼板を湿水素雰囲気かつ850で180秒の間、一次再結晶焼鈍を施した。次に、一次再結晶焼鈍後の鋼板の表面に、MgOを含む焼鈍分離剤を塗布した後、バッチ式加熱炉を用いて、1000~1150の範囲の滞留時間が10時間となるように昇温速度15/hで昇温し、1200の温度にて、30時間保持して仕上焼鈍を施し、仕上焼鈍後の鋼板を水洗した。ここで、焼鈍分離剤の含有物は、MgO10%に対して、 $CaCO_3$ および $BaSO_4$ をアルカリ土類金属換算で0.69%、残部は不可避的不純物と、表4に示す条件の化合物を含むものとした。焼鈍分離剤の攪拌条件は、表4に示す条件の化合物を加えた後、5にて20分とした。焼鈍分離剤の鋼板片面当たりの塗布重量は、6.0g/m²とした。その後、鋼板の表面に、リン酸アルミニウムおよびコロイダルシリカを主成分とする絶縁被膜を塗布した後、絶縁被膜の焼付および鋼板の平坦化を目的とする平坦化焼鈍を施した。この平坦化焼鈍は、850にて40秒間かけて実施した。

30

【0127】

以上にて得られた方向性電磁鋼板の試料をせん断して歪取焼鈍した後、サンプルサイズが60mm×300mmの試料に対し、JIS C2556:2015に記載された単板測定法に準拠して、各本発明例および比較例に係る方向性電磁鋼板(歪取焼鈍後の試料)の磁束密度B₈値を測定した。ここで、B₈値とは、方向性電磁鋼板を50Hzにて800A/mで励起したときの鋼板の磁束密度である。本発明例では、サンプル5枚の平均値をB₈値とした。上記試料は、せん断前の方向性電磁鋼板の長手方向と、試料の長手方向とが一致するように歪取焼鈍後の方向性電磁鋼板から切り出した。

40

【0128】

さらに、上記試料を30mm幅にせん断して、10mmの曲げ試験を施した。ここでは、3枚の試験片を曲げ試験して、剥離した部分の面積をそれぞれ測定し、各試料について、全面積に対する剥離部分の面積の割合を剥離面積率とし、各試料間での剥離面積率の平均値を求めた。

【0129】

さらに、得られた方向性電磁鋼板における母材鋼板の成分を、実施例1と同様の方法で行った。

50

【 0 1 3 0 】

さらに、最終工程後の方向性電磁鋼板において、一次被膜および絶縁被膜の有無ならびに一次被膜の成分の分析を、実施例 1 と同様の方法で行った。

【 0 1 3 1 】

さらに、絶縁被膜を塗布および焼付後の鋼板を、高温のアルカリ溶液に浸漬することで絶縁被膜を除去した後、一次被膜の表面から方向性電磁鋼板の板厚方向に、グロー放電発光分析法（GDS法）による元素分析を、実施例 1 と同様の方法で行った。

【 0 1 3 2 】

以上の本発明例および比較例の製造条件、および測定結果を表 4 に示す。B8 値が 1 . 8 5 T 以上かつ 1 0 m m 曲げ試験の剥離面積率が 1 0 % 以下である条件を良好と判定した。B8 値が 1 . 8 5 T 未満、1 0 m m 曲げ試験の剥離面積率が 1 0 % 超となる条件または剥離試験が行えなかった場合を不可と判定した。

【 0 1 3 3 】

【表 4】

条件	銅塊		焼鈍分離剤										最終工程後の母材鋼板成分		GDSピーク強度比					10mmφ曲げ試験剥離面積率 [%]	磁束密度 B8 値 [T]	評価結果	備考	
	Si 含有量 [%]	Mn 含有量 [%]	Ti 化合物	B 化合物	希土類金属化合物	Ti 化合物	B 化合物	希土類化合物	合計含有量 A+B [%]	Si 含有量 [%]	Mn 含有量 [%]	J _{Ti} [a.u.]	J _{REM} [a.u.]	J _{Al} [a.u.]	J _B [a.u.]	J _S [a.u.]								
E1	2.5	0.10	TiO ₂	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	2.5	4.20	0.68	2.13	6.33	2.5	0.10	15.7	3.6	72	6.5	4.6	7	1.933	良好	本発明例
E2	3.3	0.10	Ti ₃ O ₅	H ₃ BO ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	2.5	4.50	0.61	2.13	6.63	3.3	0.10	15.5	3.4	77	6.4	4.5	7	1.931	良好	本発明例
E3	4.5	0.10	TiO ₂ , TiB ₂	TiB ₂	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	2.5	4.38	0.62	2.13	6.51	4.5	0.10	15.1	3.2	86	6.2	4.2	4	1.923	良好	本発明例
E4	5.0	0.10	圧延不可										不可	比較例										
E5	3.3	<0.01	Ti ₃ O ₅	B ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	2.5	4.50	0.62	2.13	6.63	3.3	<0.01	15.5	3.5	75	6.3	4.5	7	1.735	不可	比較例
E6	3.3	0.01	TiO ₂ , TiB ₂	TiB ₂	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	2.5	4.38	0.62	2.13	6.51	3.3	0.01	15.4	3.4	76	6.3	4.5	4	1.925	良好	本発明例
E7	3.3	0.05	TiO ₂	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	2.5	4.20	0.68	2.13	6.33	3.3	0.05	15.5	3.4	75	6.4	4.4	7	1.928	良好	本発明例
E8	3.3	0.15	TiO ₂	H ₃ BO ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	2.5	4.20	0.61	2.13	6.33	3.3	0.15	15.4	3.5	76	6.3	4.4	7	1.928	良好	本発明例
E9	3.3	0.20	Ti ₂ O ₃ , TiB ₂	TiB ₂	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	2.5	4.71	0.62	2.13	6.84	3.3	0.20	15.6	3.4	77	6.4	4.4	4	1.706	不可	比較例
E10	2.5	0.10	Ti ₃ O ₅	-	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	2.5	4.50	0.00	2.13	6.63	2.5	0.10	13.3	7.8	81	1.5	8.1	18	1.938	不可	比較例
E11	2.5	0.10	TiO ₂	BN	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	2.5	4.20	0.65	2.13	6.33	2.5	0.10	15.7	3.6	72	6.5	4.6	7	1.906	良好	本発明例
E12	2.5	0.10	TiO ₂	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	2.5	4.20	1.36	2.13	6.33	2.5	0.10	16.4	3.2	71	11.7	4.7	6	1.903	良好	本発明例
E13	4.5	0.10	TiSi ₂	-	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	2.5	4.14	0.00	2.13	6.27	4.5	0.10	13.6	7.5	89	1.5	8.0	15	1.928	不可	比較例
E14	4.5	0.10	Ti ₂ O ₃ , TiB ₂	TiB ₂	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	2.5	4.71	0.62	2.13	6.84	4.5	0.10	15.1	3.7	87	6.2	4.2	4	1.899	良好	本発明例
E15	4.5	0.10	TiO ₂	H ₃ BO ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	2.5	4.20	1.40	2.13	6.33	4.5	0.10	15.6	3.1	86	12.1	4.5	6	1.895	良好	本発明例

10

20

30

40

得られた方向性電磁鋼板における母材鋼板は、質量%で、Cを0.0016%含んでいた。また、本実施形態の条件を満たす方向性電磁鋼板は、一次被膜および絶縁被膜を有しており、一次被膜中の Mg_2SiO_4 分析の結果、いずれもMg濃度は35質量%以上、Si濃度は13質量%であり、 Mg_2SiO_4 を主成分として含むものであった。

【0135】

表4の結果を参照すると、本実施形態の条件を満たす方向性電磁鋼板は、判定が良好となることがわかった。さらに、判定が良好の場合、方向性電磁鋼板における母材鋼板は、質量%で、Siを2.5%以上4.5%以下、Mnを0.01%以上0.15%以下含有していることがわかった。さらに、一次被膜の表面から方向性電磁鋼板の板厚方向にグロー放電発光分析法による元素分析を行ったときに得られる深さ1~10 μm におけるTi発光強度のピーク強度比 I_{Ti} が5以上25以下であり、希土類元素の発光強度のピーク強度比の合算値 I_{REM} が2以上8以下であり、Al発光強度のピーク強度比 I_{Al} が10以上であり、B発光強度のピーク強度比 I_B が2.5以上15以下であり、S発光強度のピーク強度比 I_S が2.5以上10以下であることがわかった。

10

【0136】

(実施例5)

まず、質量%で、C:0.08%、Si:3.3%、Mn:0.08%、S:0.025%、酸可溶性Al:0.03%、N:0.008%、Bi:0.02%を含有し、残部がFeおよび不純物からなる鋼塊を作製した。該鋼塊を1350にて1時間焼鈍した後、熱間圧延を施すことで、板厚2.3mmの熱延鋼板を得た。得られた熱延鋼板を最高温度1050にて140秒間焼鈍し、酸洗を施した後、一次冷間圧延を施すことで、板厚1.8mmの一次冷間圧延板を得た。得られた一次冷間圧延板を最高温度1100にて140秒間焼鈍し、酸洗を施した後、二次冷間圧延を施すことで、板厚0.23mmの冷延鋼板を得た。

20

【0137】

続いて、得られた冷延鋼板を湿水素雰囲気かつ850で180秒の間、一次再結晶焼鈍を施した。次に、一次再結晶焼鈍後の鋼板の表面に、MgOを含む焼鈍分離剤を塗布した後、パッチ式加熱炉を用いて、1000~1150の範囲の滞留時間が10時間となるように昇温速度15/hで昇温し、1200の温度にて、30時間保持して仕上焼鈍を施し、仕上焼鈍後の鋼板を水洗した。ここで、焼鈍分離剤の含有物は、質量%で、MgO100%に対して、 $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ をCa換算で0.55%、残部は不可避免的不純物と、表5に示す条件の化合物を含むものとした。焼鈍分離剤の攪拌条件は、表5に示す条件の化合物を加えた後、10にて40分とした。焼鈍分離剤の鋼板片面当たりの塗布重量は8.0g/m²とした。その後、鋼板の表面に、リン酸アルミニウムおよびコロイダルシリカを主成分とする絶縁被膜を塗布した後、絶縁被膜の焼付および鋼板の平坦化を目的とする平坦化焼鈍を施した。この平坦化焼鈍は、850にて40秒間かけて実施した。

30

【0138】

以上にて得られた方向性電磁鋼板の試料をせん断して歪取焼鈍した後、サンプルサイズが60mm×300mmの試料に対し、JIS C2556:2015に記載された単板測定法に準拠して、各本発明例および比較例に係る方向性電磁鋼板(歪取焼鈍後の試料)の磁束密度B₈値を測定した。ここで、B₈値とは、方向性電磁鋼板を50Hzにて800A/mで励起したときの鋼板の磁束密度である。本発明例では、サンプル5枚の平均値をB₈値とした。上記試料は、せん断前の方向性電磁鋼板の長手方向と、試料の長手方向とが一致するように歪取焼鈍後の方向性電磁鋼板から切り出した。

40

【0139】

さらに、上記試料を30mm幅にせん断して、10mmの曲げ試験を施した。ここでは、3枚の試験片を曲げ試験して、剥離した部分の面積をそれぞれ測定し、各試料について、全面積に対する剥離部分の面積の割合を剥離面積率とし、各試料間での剥離面積率の平均値を求めた。

50

【0140】

さらに、得られた方向性電磁鋼板における母材鋼板の成分を、実施例1と同様の方法で行った。

【0141】

さらに、最終工程後の方向性電磁鋼板において、一次被膜および絶縁被膜の有無ならびに一次被膜の成分の分析を、実施例1と同様の方法で行った。

【0142】

さらに、絶縁被膜を塗布および焼付後の鋼板を、高温のアルカリ溶液に浸漬することで絶縁被膜を除去した後、一次被膜の表面から方向性電磁鋼板の板厚方向に、グロー放電発光分析法（GDS法）による元素分析を、実施例1と同様の方法で行った。

10

【0143】

以上の本発明例および比較例の製造条件、および測定結果を表5に示す。10mm 曲げ試験の剥離面積率が10%以下である条件を良好と判定した。10mm 曲げ試験の剥離面積率が10%超となる条件を不可と判定した。また、10mm 曲げ試験の剥離面積率が10%以下であるものの、焼鈍分離剤条件を変更しても被膜密着性改善効果が飽和しており製造コストに見合う効果が得られなかった場合を不可（飽和）と判定した。

【0144】

【表 5】

条件	焼鈍分離剤										GDSピーク強度比					10mm φ 曲げ 試験 剥離 面積 率 [%]	磁束 密度 B8 値 [T]	評価 結果	備考		
	Ti 化合物		B 化合物		希土類 金属 化合物		Ti 化合物	B 化合物	希土類 化合物		合計 含有 量 A+B [%]		I _{Ti} [a.u.]	I _{REM} [a.u.]	I _{Al} [a.u.]					I _B [a.u.]	I _S [a.u.]
	含有 量 [%]	化合物種	含有 量 [%]	化合物種	含有 量 [%]	化合物種	換算 含有量 A [%]	換算 含有量 B [%]	換算 含有量 A [%]	換算 含有量 B [%]	換算 含有量 A+B [%]										
F1	TiO ₂		5.0		0.00	-	0.00	3.00	0.00	0.00	3.00	9.1	1.3	73	1.6	3.5	48	1.936	不可	比較例	
F2	Ti ₃ O ₅		5.0		0.00	CeO ₂	0.15	3.21	0.00	0.12	3.33	8.4	2.1	78	1.6	5.0	22	1.937	不可	比較例	
F3	TiO ₂		5.0		0.00	CeO ₂	2.50	3.00	0.00	2.04	5.03	7.4	7.7	88	1.5	8.3	15	1.932	不可	比較例	
F4	Ti ₂ O ₃		5.0		0.00	CeO ₂	6.00	3.33	0.00	4.88	8.22	6.2	8.8	85	1.5	8.8	13	1.912	不可	比較例	
F5	Ti ₂ O ₃		5.0		0.00	CeO ₂	9.00	3.33	0.00	7.33	10.66	5.4	10.1	83	1.4	9.2	12	1.908	不可	比較例	
F6	TiSi ₂		7.0	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	0.30	CeO ₂	0.00	3.22	0.03	0.00	3.22	10.8	1.3	78	3.1	3.6	17	1.933	不可	比較例	
F7	Ti ₃ O ₅		5.0	H ₃ BO ₃	0.20	CeO ₂	0.15	3.21	0.03	0.12	3.33	10.4	2.1	82	3.0	4.2	10	1.939	良好	本発明例	
F8	TiO ₂ , TiB ₂		5.0	TiB ₂	0.10	CeO ₂	2.50	3.07	0.03	2.04	5.10	9.8	5.8	86	2.9	6.4	5	1.940	良好	本発明例	
F9	Ti ₃ O ₅		5.0	BN	0.08	CeO ₂	6.00	3.21	0.03	4.88	8.10	6.4	7.2	81	2.7	8.1	8	1.909	良好	本発明例	
F10	TiO ₂		5.0	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	0.30	CeO ₂	9.00	3.00	0.03	7.33	10.32	5.7	7.8	84	2.7	9.5	7	1.904	良好	本発明例	
F11	TiO ₂		7.0	BN	1.50	CeO ₂	0.00	4.20	0.65	0.00	4.20	17.8	1.3	80	7.0	3.7	13	1.934	不可	比較例	
F12	Ti ₂ O ₃		7.0	B ₂ O ₃	2.00	CeO ₂	0.15	4.66	0.62	0.12	4.79	17.1	2.1	85	6.7	4.3	9	1.939	良好	本発明例	
F13	TiO ₂ , TiB ₂		5.0	TiB ₂	2.00	CeO ₂	2.50	4.38	0.62	2.04	6.41	15.5	3.4	77	6.3	4.6	4	1.903	良好	本発明例	
F14	TiO ₂		7.0	FeB	4.00	CeO ₂	6.00	4.20	0.65	4.88	9.08	14.8	5.1	78	5.7	7.8	8	1.896	良好	本発明例	
F15	TiSi ₂		9.0	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	6.00	CeO ₂	9.00	4.14	0.68	7.33	11.47	9.2	5.8	77	5.1	6.3	7	1.892	良好	本発明例	
F16	Ti ₃ O ₅		10.0	H ₃ BO ₃	8.00	CeO ₂	0.00	6.42	1.40	0.00	6.42	25.4	1.2	76	14.7	4.4	11	1.909	不可	比較例	
F17	TiO ₂		10.0	B ₂ O ₃	5.00	CeO ₂	0.15	6.00	1.55	0.12	6.12	24.1	2.1	80	14.5	5.5	8	1.904	良好	本発明例	
F18	Ti ₂ O ₃		10.0	H ₃ BO ₃	8.00	CeO ₂	2.50	6.66	1.40	2.04	8.70	19.6	3.1	83	14.4	6.8	7	1.899	良好	本発明例	
F19	TiO ₂ , TiB ₂		5.0	TiB ₂	5.00	CeO ₂	6.00	6.44	1.56	4.88	11.33	15.8	4.0	85	13.8	9.4	3	1.890	良好	本発明例	
F20	TiO ₂		10.0	BN	3.50	CeO ₂	9.00	6.00	1.52	7.33	13.32	13.2	5.5	82	13.6	10.5	7	1.889	飽和	比較例	

得られた方向性電磁鋼板における母材鋼板は、質量%で、Cを0.0014%、Siを3.2%、Mnを0.08%含んでいた。また、本実施形態の条件を満たす方向性電磁鋼板は、一次被膜および絶縁被膜を有しており、一次被膜中の Mg_2SiO_4 分析の結果、いずれもMg濃度は35質量%以上、Si濃度は13質量%であり、 Mg_2SiO_4 を主成分として含むものであった。

【0146】

表5の結果を参照すると、本実施形態の条件を満たす方向性電磁鋼板は、判定が良好となることがわかった。また、Ti化合物含有量のTi換算値A(質量%)と希土類金属化合物含有量の希土類金属換算値B(質量%)の合計を12.0%超とした場合、密着性改善の効果は飽和しており、製造コストが増大するだけであることがわかった。さらに、本実施形態の条件を満たす場合、一次被膜の表面から方向性電磁鋼板の板厚方向にグロー放電発光分析法による元素分析を行ったときに得られる深さ1~10 μm におけるTi発光強度のピーク強度比 I_{Ti} が5以上25以下であり、希土類元素の発光強度のピーク強度比の合算値 I_{REM} が2以上8以下であり、Al発光強度のピーク強度比 I_{Al} が10以上であり、B発光強度のピーク強度比 I_B が2.5以上15以下であり、S発光強度のピーク強度比 I_S が2.5以上10以下であることがわかった。

10

【0147】

(実施例6)

まず、質量%で、C:0.08%、Si:3.2%、Mn:0.08%、S:0.024%、酸可溶性Al:0.03%、N:0.008%、Bi:0.03%を含有し、残部がFeおよび不純物からなる鋼塊を作製した。該鋼塊を1350にて1時間焼鈍した後、熱間圧延を施すことで、板厚2.3mmの熱延鋼板を得た。得られた熱延鋼板を最高温度1100にて140秒間焼鈍し、酸洗を施した後に冷間圧延を施すことで、板厚0.23mmの冷延鋼板を得た。

20

【0148】

続いて、得られた冷延鋼板を湿水素雰囲気かつ850で180秒の間、一次再結晶焼鈍を施した。次に、一次再結晶焼鈍後の鋼板の表面に、MgOを含む焼鈍分離剤を塗布した後、パッチ式加熱炉を用いて、1000~1150の範囲の滞留時間が10時間となるように昇温速度15/hで昇温し、1200の温度にて、30時間保持して仕上焼鈍を施し、仕上焼鈍後の鋼板を水洗した。ここで、焼鈍分離剤の含有物は、MgO100%に対して、 TiO_2 をTi換算で4.2%、 $Ce(OH)_4$ をCe換算で2.04%、 H_3BO_3 をB換算で0.61%、 $SrSO_4$ をSr換算で0.95%、残部は不可避的不純物を含むものとした。焼鈍分離剤の攪拌条件は、表6に示す条件とした。焼鈍分離剤の鋼板片面当たりの塗布重量は、7.0g/m²とした。その後、鋼板の表面に、リン酸アルミニウムおよびコロイダルシリカを主成分とする絶縁被膜を塗布した後、絶縁被膜の焼付および鋼板の平坦化を目的とする平坦化焼鈍を施した。この平坦化焼鈍は、850にて40秒間かけて実施した。

30

【0149】

以上にて得られた方向性電磁鋼板の試料をせん断して歪取焼鈍した後、サンプルサイズが60mm×300mmの試料に対し、JIS C2556:2015に記載された単板測定法に準拠して、各本発明例および比較例に係る方向性電磁鋼板(歪取焼鈍後の試料)の磁束密度B₈値を測定した。ここで、B₈値とは、方向性電磁鋼板を50Hzにて800A/mで励起したときの鋼板の磁束密度である。本発明例では、サンプル5枚の平均値をB₈値とした。上記試料は、せん断前の方向性電磁鋼板の長手方向と、試料の長手方向とが一致するように歪取焼鈍後の方向性電磁鋼板から切り出した。

40

【0150】

さらに、上記試料を30mm幅にせん断して、10mmの曲げ試験を施した。ここでは、3枚の試験片を曲げ試験して、剥離した部分の面積をそれぞれ測定し、各試料について、全面積に対する剥離部分の面積の割合を剥離面積率とし、各試料間での剥離面積率の平均値を求めた。

50

【0151】

さらに、得られた方向性電磁鋼板における母材鋼板の成分を、実施例1と同様の方法で行った。

【0152】

さらに、最終工程後の方向性電磁鋼板において、一次被膜および絶縁被膜の有無ならびに一次被膜の成分の分析を、実施例1と同様の方法で行った。

【0153】

さらに、絶縁被膜を塗布および焼付後の鋼板を、高温のアルカリ溶液に浸漬することで絶縁被膜を除去した後、一次被膜の表面から方向性電磁鋼板の板厚方向に、グロー放電発光分析法（GDS法）による元素分析を、実施例1と同様の方法で行った。

10

【0154】

以上の本発明例および比較例の製造条件、および測定結果を表3に示す。10mm 曲げ試験の剥離面積率が10%以下である条件を良好と判定した。10mm 曲げ試験の剥離面積率が10%超となる条件を不可と判定した。

【0155】

【表 6】

条件	焼鈍分離剤攪拌条件		GDSピーク強度比					10mmφ 曲げ試験 剥離 面積率 [%]	磁束 密度 B8値 [T]	評価 結果	備考
	温度 [°C]	時間 [min]	I _{Ti} [a.u.]	I _{REM} [a.u.]	I _{Al} [a.u.]	I _B [a.u.]	I _S [a.u.]				
G1	-2		水スラリー水結により攪拌不可								比較例
G2	0	30	15.5	3.5	76	6.3	4.5	7	1.927	良好	本発明例
G3	5	30	15.5	3.4	77	6.5	4.6	7	1.927	良好	本発明例
G4	10	30	15.4	3.4	76	6.4	4.5	7	1.926	良好	本発明例
G5	20	30	15.3	3.4	75	6.5	4.6	7	1.926	良好	本発明例
G6	30	30	15.5	3.3	76	6.4	4.5	7	1.926	良好	本発明例
G7	35	30	14.8	1.8	70	2.2	3.7	19	1.922	不可	比較例
G8	0	3	14.4	1.6	72	2.4	3.9	14	1.824	不可	比較例
G9	0	5	16.4	2.5	76	2.8	4.0	9	1.925	良好	本発明例
G10	0	300	15.4	3.5	76	6.6	4.5	7	1.924	良好	本発明例
G11	30	3	16.8	1.7	71	2.3	3.7	19	1.867	不可	比較例
G12	30	5	15.9	3.5	77	3.0	4.0	9	1.925	良好	本発明例
G13	30	300	16.2	3.1	76	6.1	4.4	9	1.923	良好	本発明例
G14	35	5	16.6	1.7	68	2.4	3.8	26	1.923	不可	比較例

【0156】

得られた方向性電磁鋼板における母材鋼板は、質量%で、Cを0.0016%、Siを3.2%、Mnを0.08%含んでいた。また、本実施形態の条件を満たす方向性電磁鋼板は、一次被膜および絶縁被膜を有しており、一次被膜中のMg₂SiO₄分析の結果、

10

20

30

40

50

いずれもMg濃度は35質量%以上、Si濃度は13質量%であり、Mg₂SiO₄を主成分として含むものであった。

【0157】

表6の結果を参照すると、本実施形態の条件を満たす方向性電磁鋼板は、判定が良好となることがわかった。さらに、判定が良好の場合、一次被膜の表面から方向性電磁鋼板の板厚方向にグロー放電発光分析法による元素分析を行ったときに得られる深さ1~10μmにおけるTi発光強度のピーク強度比I_{Ti}が5以上25以下であり、希土類元素の発光強度のピーク強度比の合算値I_{REM}が2以上8以下であり、Al発光強度のピーク強度比I_{Al}が10以上であり、B発光強度のピーク強度比I_Bが2.5以上15以下であり、S発光強度のピーク強度比I_Sが2.5以上10以下であることがわかった。

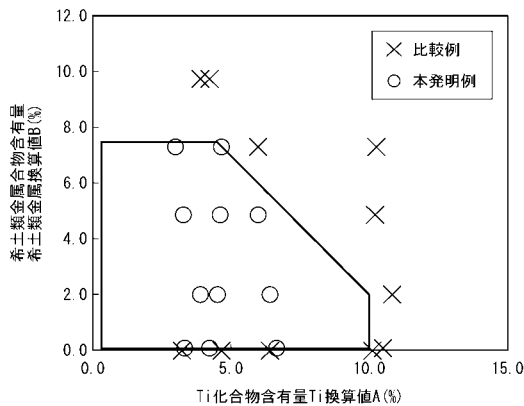
10

本実施形態の条件を満たす方向性電磁鋼板は、一次被膜を有しており、一次被膜中のMg₂SiO₄分析の結果、いずれもMg濃度は35質量%以上、Si濃度は13質量%であり、一次被膜は、Mg₂SiO₄を主成分として含むものであった。

【0158】

以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる例に限定されない。本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
 C 2 2 C 38/60 (2006.01) C 2 2 C 38/60

- (72)発明者 山縣 龍太郎
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内
- (72)発明者 田中 一郎
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内
- (72)発明者 片岡 隆史
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内
- (72)発明者 渥美 春彦
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内
- (72)発明者 未永 智也
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内
- (72)発明者 高谷 真介
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内
- (72)発明者 多田 裕俊
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内
- (72)発明者 板橋 大輔
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内
- (72)発明者 水上 和実
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内

Fターム(参考) 4K026 AA03 AA22 BA03 BB05 CA16 CA23 CA41 DA02
 4K033 AA02 BA01 BA02 CA00 CA09 FA01 FA13 FA14 HA01 HA03
 JA01 JA04 LA01 LA04 MA01 MA02 MA03 MA04 NA01 NA02
 NA03
 5E041 AA02 BC01 BD10 CA01 HB14 NN01 NN05 NN18