

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7678366号
(P7678366)

(45)発行日 令和7年5月16日(2025.5.16)

(24)登録日 令和7年5月8日(2025.5.8)

(51)国際特許分類		F I	
C 2 3 C	22/00 (2006.01)	C 2 3 C	22/00 B
C 2 1 D	8/12 (2006.01)	C 2 1 D	8/12 B
C 2 1 D	9/46 (2006.01)	C 2 1 D	9/46 5 0 1 A
C 2 2 C	38/00 (2006.01)	C 2 2 C	38/00 3 0 3 U
H 0 1 F	1/147(2006.01)	H 0 1 F	1/147 1 8 3
請求項の数 3 (全20頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2023-513032(P2023-513032)	(73)特許権者	000006655
(86)(22)出願日	令和4年4月6日(2022.4.6)		日本製鉄株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/017195		東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
(87)国際公開番号	WO2022/215709	(74)代理人	100149548
(87)国際公開日	令和4年10月13日(2022.10.13)		弁理士 松沼 泰史
審査請求日	令和5年9月14日(2023.9.14)	(74)代理人	100140774
(31)優先権主張番号	特願2021-64964(P2021-64964)		弁理士 大浪 一徳
(32)優先日	令和3年4月6日(2021.4.6)	(74)代理人	100134359
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 勝俣 智夫
		(74)代理人	100188592
			弁理士 山口 洋
		(74)代理人	100217249
			弁理士 堀田 耕一郎
		(74)代理人	100221279
			弁理士 山口 健吾
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 方向性電磁鋼板及び絶縁被膜の形成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

母材鋼板と、
前記母材鋼板の表面に形成された絶縁被膜と、
を有し、
前記絶縁被膜が、
前記母材鋼板側に形成され、結晶性リン酸金属塩を含む中間層と、
前記絶縁被膜の表面側に形成された張力被膜層と、を有し、
前記中間層の平均厚みが0.3～10.0μmであり、
前記絶縁被膜の平均厚みが、2.0～10.0μmであり、
前記中間層の前記結晶性リン酸金属塩が、リン酸亜鉛、リン酸マンガン、リン酸鉄、リン酸亜鉛カルシウムの1種又は2種以上であり、
前記結晶性リン酸金属塩が水和物ではなく、
前記張力被膜層が、リン酸金属塩とシリカとを含み、前記張力被膜層における前記シリカの含有量が、20～60質量%である、
ことを特徴とする、方向性電磁鋼板。

【請求項2】

請求項1に記載の方向性電磁鋼板が備える前記絶縁被膜を形成する方法であって、
鋼板に、Al₂O₃を10～100質量%を含む焼鈍分離剤を塗布し、乾燥させた後、
仕上げ焼鈍を行う仕上げ焼鈍工程と、

前記仕上げ焼鈍工程後の前記鋼板に対し、余剰の前記焼鈍分離剤を除去する焼鈍分離剤除去工程と、

前記焼鈍分離剤除去工程後の前記鋼板を、液温が40～85℃で、リン酸金属塩を5～50質量%含む処理液に5～150秒間浸漬する浸漬工程と、

前記浸漬工程後の前記鋼板を前記処理液から引き上げ、余剰の前記処理液を除去した後、乾燥させる乾燥工程と、

前記乾燥工程後の前記鋼板に、リン酸金属塩とコロイダルシリカとを、リン酸金属塩100質量部に対して、コロイダルシリカが30～150質量部となるように含むコーティング液を塗布し、乾燥させた後、板温が700～950℃の状態に10～120秒間保持する、張力被膜層形成工程と、

を備える、

ことを特徴とする絶縁被膜の形成方法。

【請求項3】

前記焼鈍分離剤が、さらにMgO：5～90質量%、塩化物：0.5～10.0質量%の1種または2種を含む、

ことを特徴とする、請求項2に記載の絶縁被膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、方向性電磁鋼板及び絶縁被膜の形成方法に関する。

本願は、2021年04月06日に、日本に出願された特願2021-064964号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】

【0002】

方向性電磁鋼板は、主として、変圧器に使用される。変圧器は、据付けから廃棄までの長期間にわたり連続的に励磁され、エネルギー損失を発生し続ける。そのため、交流で磁化される際のエネルギー損失、即ち、鉄損が、変圧器の性能を決定する主要な指標となる。

【0003】

方向性電磁鋼板の鉄損を低減するため、(a){110}<001>方位（ゴス方位）への集積を高める、(b)Si等の固溶元素の含有量を多くして鋼板の電気抵抗を高める、又は、(c)電磁鋼板の板厚を薄くする、との観点から、これまで、多くの技術が開発されてきた。

【0004】

また、鋼板に張力を付与することが、鉄損の低減に有効である。鋼板より熱膨張係数が小さい材質の被膜を、高温で、鋼板表面に形成することが、鉄損低減のための有効な手段である。電磁鋼板の仕上げ焼鈍工程で、鋼板表面の酸化物と焼鈍分離剤が反応して生成する、被膜密着性に優れるフォスファイト系被膜（無機質系被膜）は、鋼板に張力を付与することができる被膜である。

【0005】

また、例えば、特許文献1に開示の、コロイド状シリカとリン酸塩とを主体とするコーティング液を、鋼板表面に焼き付けて絶縁被膜を形成する方法は、鋼板への張力付与の効果が大きいので、鉄損の低減に有効な方法である。それ故、仕上げ焼鈍工程で生成したフォスファイト系被膜を残し、その上に、リン酸塩を主体とする絶縁コーティングを施すことが、一般的な方向性電磁鋼板の製造方法となっている。

【0006】

しかしながら、近年、トランスの小型化及び高性能化の要求が高まっており、トランスの小型化のために、磁束密度の高い場合であっても鉄損が良好であるような、高磁場鉄損に優れることが、方向性電磁鋼板に求められている。同時に、近年、フォスファイト系被膜が磁壁の移動を妨げ、鉄損に悪影響を及ぼすことが明らかになった。方向性電磁鋼板において、磁区は、交流磁場の下で磁壁が移動して変化する。この磁壁の移動が円滑かつ迅速であることが、鉄損の低減に効果的であるが、フォスファイト系被膜は、それ自身

10

20

30

40

50

が非磁性体であるとともに、鋼板／被膜界面に凹凸構造を有し、この凹凸構造が磁壁の移動を妨げるので、鉄損に悪影響を及ぼすと考えられる。

そのため、高磁場鉄損を改善する手段として、無機質系被膜を研磨などの機械的手段、又は、酸洗などの化学的手段を用いて除去する方法や、高温仕上げ焼鈍における無機質系被膜の生成を防止したりすることにより、無機質系被膜を有しない方向性電磁鋼板を製造する技術や、鋼板表面を鏡面状態とする技術（換言すれば、鋼板表面を磁氣的に平滑化する技術）が研究されている。

【 0 0 0 7 】

無機質系被膜の生成防止技術として、例えば特許文献 2 には、通常の仕上げ焼鈍後に酸洗して表面形成物を除去した後、化学研磨又は電解研磨により鋼板表面を鏡面状態とする技術が開示されている。このような公知の方法により得られた、無機質系被膜を有しない方向性電磁鋼板の表面に対して、張力付与絶縁被膜を形成することにより、更に優れた鉄損改善効果が得られることが判明している。また、張力付与絶縁被膜によれば、鉄損改善以外にも、耐蝕性、耐熱性、すべり性といった種々の特性が付与できる。

10

【 0 0 0 8 】

しかしながら、無機質系被膜には、絶縁性を発現する効果と共に、張力被膜（張力付与絶縁被膜）を形成する際に密着性を確保する中間層としての効果がある。すなわち、無機質系被膜は、鋼板中に深く入り込んだ状態で形成されることから、金属である鋼板との密着性に優れている。そのため、コロイド状シリカやリン酸塩などを主成分とする張力付与型の被膜（張力被膜）を、無機質系被膜の表面に形成した場合に、被膜密着性に優れる。一方、一般に、金属と酸化物との結合は困難であるため、無機質系被膜が存在しない場合には、張力被膜と鋼板表面との間で、十分な密着性を確保することが困難であった。

20

そのため、無機質系被膜を有しない方向性電磁鋼板に対し、張力被膜を形成する場合、無機質系被膜の中間層としての役割を代替する層を設けることが検討されている。

【 0 0 0 9 】

例えば特許文献 3 には、無機質系被膜を有しない方向性電磁鋼板を弱還元性雰囲気中で焼鈍し、ケイ素鋼板中に必然的に含有されているシリコンを選択的に熱酸化させることにより、鋼板表面に SiO_2 層を形成した後、張力付与型絶縁被膜を形成する技術が開示されている。また、特許文献 4 には、無機質系被膜を有しない方向性電磁鋼板を、ケイ酸塩水溶液中で陽極電解処理することにより鋼板表面に SiO_2 層を形成した後、張力付与型絶縁被膜を形成する技術が開示されている。

30

【 0 0 1 0 】

また、特許文献 5 には、張力付与コーティングを形成する際に予め中間層となるコーティングを施すことにより、張力付与絶縁被膜の密着性を確保する技術が開示されている。

【 0 0 1 1 】

また、特許文献 6 には、母材鋼板と、張力付与絶縁被膜とを備える方向性電磁鋼板において、前記張力付与絶縁被膜が、前記方向性電磁鋼板の表面に存在し、前記母材鋼板と前記張力付与絶縁被膜との間に、厚みが $100 \sim 500 \text{ nm}$ の鉄系酸化物層が存在する、方向性電磁鋼板が開示されている。

【 先行技術文献 】

40

【 特許文献 】

【 0 0 1 2 】

【文献】日本国特開昭 48 - 039338 号公報

【文献】日本国特開昭 49 - 96920 号公報

【文献】日本国特開平 6 - 184762 号公報

【文献】日本国特開平 11 - 209891 号公報

【文献】日本国特開平 5 - 279747 号公報

【文献】日本国特開 2020 - 111814 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

50

【 0 0 1 3 】

しかしながら、上記特許文献 3 に開示されている技術は、弱還元性雰囲気中で焼鈍を実施するために、雰囲気制御が可能な焼鈍設備を準備する必要があり、処理コストに問題がある。また、上記特許文献 4 に開示されている技術において、ケイ酸塩水溶液中で陽極電解処理を実施することにより、張力付与型絶縁被膜と十分な密着性を保持する SiO_2 層を鋼板表面に得るためには、新たな電解処理設備を準備する必要があり、処理コストに問題がある。

また、特許文献 5 に開示されている技術では、大きな張力を有する張力付与絶縁被膜を密着性良く保持することができないという問題がある。

また、特許文献 6 に開示されている技術では、鉄系酸化物層を形成するために、酸素濃度が 1 ~ 2 1 体積 % であり、かつ、露点が - 2 0 ~ 3 0 である雰囲気中において、鋼板温度 7 0 0 ~ 9 0 0 で 5 ~ 6 0 秒間、表面処理後の方向性電磁鋼板を加熱処理する、とされている。そのため、同じラインで無機質系被膜を有する鋼板を製造する場合には、焼鈍炉の雰囲気を変更する必要があり、作業性が劣位である。

【 0 0 1 4 】

上記の通り、設備制約、作業性を劣化させない方法を前提とした場合、無機質系被膜を有さず、被膜密着性に優れ、被膜張力が高く、磁気特性に優れる方向性電磁鋼板を提供することは難しかった。

そのため、本発明は、無機質系被膜を有さず、被膜密着性に優れ、被膜張力に優れ、かつ磁気特性に優れる方向性電磁鋼板を提供することを課題とする。また、本発明では、このような方向性電磁鋼板が有する絶縁被膜の形成方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

本発明者らは、上記の課題について検討を行った。その結果、フォスファイト系被膜を有しない方向性電磁鋼板において、母材鋼板と、張力被膜との間に結晶性リン酸金属塩からなる中間層を有することで、被膜密着性、被膜張力、及び磁気特性を高めることができることを見出した。

【 0 0 1 6 】

本発明は上記の知見に基づいてなされた。本発明の要旨は以下の通りである。

[1] 本発明の一態様に係る方向性電磁鋼板は、母材鋼板と、前記母材鋼板の表面に形成された絶縁被膜と、を有し、前記絶縁被膜が、前記母材鋼板側に形成され、結晶性リン酸金属塩を含む中間層と、前記絶縁被膜の表面側に形成された張力被膜層と、を有し、前記中間層の平均厚みが 0 . 3 ~ 1 0 . 0 μm であり、前記絶縁被膜の平均厚みが、2 . 0 ~ 1 0 . 0 μm であり、前記中間層の前記結晶性リン酸金属塩が、リン酸亜鉛、リン酸マンガ、リン酸鉄、リン酸亜鉛カルシウムの 1 種又は 2 種以上であり、前記結晶性リン酸金属塩が水和物ではなく、前記張力被膜層が、リン酸金属塩とシリカとを含み、前記張力被膜層における前記シリカの含有量が、2 0 ~ 6 0 質量 % である。

[2] 本発明の別の態様に係る絶縁被膜の形成方法は、上記 [1] に記載の方向性電磁鋼板が備える前記絶縁被膜を形成する方法であって、鋼板に、 Al_2O_3 を 1 0 ~ 1 0 0 質量 % を含む焼鈍分離剤を塗布し、乾燥させた後、仕上げ焼鈍を行う仕上げ焼鈍工程と、前記仕上げ焼鈍工程後の前記鋼板に対し、余剰の前記焼鈍分離剤を除去する焼鈍分離剤除去工程と、前記焼鈍分離剤除去工程後の前記鋼板を、液温が 4 0 ~ 8 5 で、リン酸金属塩を 5 ~ 5 0 質量 % 含む処理液に 5 ~ 1 5 0 秒間浸漬する浸漬工程と、前記浸漬工程後の前記鋼板を前記処理液から引き上げ、余剰の前記処理液を除去した後、乾燥させる乾燥工程と、前記乾燥工程後の前記鋼板に、リン酸金属塩とコロイダルシリカとを、リン酸金属塩 1 0 0 質量部に対して、コロイダルシリカが 3 0 ~ 1 5 0 質量部となるように含むコーティング液を塗布し、乾燥させた後、板温が 7 0 0 ~ 9 5 0 の状態で 1 0 ~ 1 2 0 秒間保持する、張力被膜層形成工程と、を備える。

[3] 上記 [2] に記載の絶縁被膜の形成方法は、前記焼鈍分離剤が、さらに MgO : 5 ~ 9 0 質量 %、塩化物 : 0 . 5 ~ 1 0 . 0 質量 % の 1 種または 2 種を含んでもよい。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0017】

本発明の上記態様によれば、フォルステライト系被膜を有さず、被膜密着性に優れ、被膜張力に優れ、かつ磁気特性に優れる方向性電磁鋼板を提供することができる。また、本発明の上記態様によれば、被膜密着性に優れ、磁気特性に優れる方向性電磁鋼板が有する絶縁被膜の形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本実施形態に係る方向性電磁鋼板の断面図の一例である。

【発明を実施するための形態】

10

【0019】

本発明の一実施形態に係る方向性電磁鋼板（本実施形態に係る方向性電磁鋼板）及び本実施形態に係る方向性電磁鋼板が備える絶縁被膜の形成方法を含む、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法について説明する。

まず、本実施形態に係る方向性電磁鋼板について説明する。

【0020】

本実施形態に係る方向性電磁鋼板100は、図1に示すように、母材鋼板1と、母材鋼板1の表面に形成された絶縁被膜2と、を有し、母材鋼板1の表面にフォルステライト系被膜を有さない。

また、この絶縁被膜2は、絶縁被膜2の表面側（すなわち方向性電磁鋼板100の表面側）に形成された張力被膜層22と、母材鋼板1側に形成され、結晶性リン酸金属塩を含む中間層21と、を有する。

20

【0021】

<母材鋼板>

（化学組成）

本実施形態に係る方向性電磁鋼板100は、母材鋼板1の表面に形成された絶縁被膜2の構造に大きな特徴があり、方向性電磁鋼板100が備える母材鋼板1は、その化学組成については限定されず、公知の範囲でよい。方向性電磁鋼板として一般に求められる特性を得る場合、化学成分として、以下を含むことが好ましい。本実施形態において、化学成分に係る％は、断りがない限り質量％である。

30

【0022】

C：0.010％以下

C（炭素）は、製造工程における脱炭焼鈍工程の完了までの工程での鋼板の組織制御に有効な元素である。しかしながら、C含有量が0.010％を超えると、製品板である方向性電磁鋼板の磁気特性が低下する。従って、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の母材鋼板において、C含有量は、0.010％以下とすることが好ましい。C含有量は、より好ましくは0.005％以下である。C含有量は、低ければ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。従って、C含有量は、0.0001％以上としてもよい。

【0023】

40

Si：2.50～4.00％

Si（珪素）は、方向性電磁鋼板の電気抵抗を高めて、鉄損特性を改善する元素である。Si含有量が2.50％未満では、十分な渦電流損低減効果が得られない。そのため、Si含有量は2.50％以上とすることが好ましい。Si含有量は、より好ましくは2.70％以上、さらに好ましくは3.00％以上である。

一方、Si含有量が4.00％を超えると、方向性電磁鋼板が脆化し、通板性が顕著に劣化する。また、方向性電磁鋼板の加工性が低下し、圧延時に鋼板が破断しうる。このため、Si含有量は4.00％以下とすることが好ましい。Si含有量は、より好ましくは3.80％以下、さらに好ましくは3.70％以下である。

【0024】

50

Mn : 0 . 0 1 ~ 0 . 5 0 %

Mn (マンガン) は、製造工程中に、S と結合して、MnS を形成する元素である。この析出物は、インヒビター (正常結晶粒成長の抑制剤) として機能し、鋼において、二次再結晶を発現させる。Mn は、更に、鋼の熱間加工性も高める元素である。Mn 含有量が 0 . 0 1 % 未満である場合には、上記のような効果を十分に得ることができない。そのため、Mn 含有量は、0 . 0 1 % 以上とすることが好ましい。Mn 含有量は、より好ましくは 0 . 0 2 % 以上である。

一方、Mn 含有量が 0 . 5 0 % を超えると、二次再結晶が発現せずに、鋼の磁気特性が低下する。従って、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の母材鋼板において、Mn 含有量は、0 . 5 0 % 以下とすることが好ましい。Mn 含有量は、より好ましくは 0 . 2 0 % 以下、さらに好ましくは 0 . 1 0 % 以下である。

10

【0025】

N : 0 . 0 1 0 % 以下

N (窒素) は、製造工程において Al と結合して、インヒビターとして機能する AlN を形成する元素である。しかしながら、N 含有量が 0 . 0 1 0 % を超えると、方向性電磁鋼板中にインヒビターが過剰に残存して、磁気特性が低下する。従って、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の母材鋼板において、N 含有量は、0 . 0 1 0 % 以下とすることが好ましい。N 含有量は、より好ましくは 0 . 0 0 8 % 以下である。

一方、N 含有量の下限値は、特に規定するものではないが、0 . 0 0 1 % 未満に低減しても、製造コストが嵩むだけとなる。従って、N 含有量は、0 . 0 0 1 % 以上としてもよい。

20

【0026】

sol . Al : 0 . 0 2 0 % 以下

sol . Al (酸可溶性アルミニウム) は、方向性電磁鋼板の製造工程において、N と結合して、インヒビターとして機能する AlN を形成する元素である。しかしながら、母材鋼板の sol . Al 含有量が 0 . 0 2 0 % を超えると、母材鋼板中にインヒビターが過剰に残存して、磁気特性が低下する。従って、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の母材鋼板において、sol . Al 含有量は、0 . 0 2 0 % 以下とすることが好ましい。sol . Al 含有量は、より好ましくは 0 . 0 1 0 % 以下であり、さらに好ましくは 0 . 0 0 1 % 未満である。sol . Al 含有量の下限値は、特に規定するものではないが、0 . 0 0 0 1 % 未満に低減しても、製造コストが嵩むだけとなる。従って、sol . Al 含有量は、0 . 0 0 0 1 % 以上としてもよい。

30

【0027】

S : 0 . 0 1 0 % 以下

S (硫黄) は、製造工程において Mn と結合して、インヒビターとして機能する MnS を形成する元素である。しかしながら、S 含有量が 0 . 0 1 0 % を超える場合には、残存するインヒビターにより、磁気特性が低下する。従って、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の母材鋼板において、S 含有量は、0 . 0 1 0 % 以下とすることが好ましい。方向性電磁鋼板における S 含有量は、なるべく低い方がより好ましい。例えば 0 . 0 0 1 % 未満である。しかしながら、方向性電磁鋼板中の S 含有量を 0 . 0 0 0 1 % 未満に低減しても、製造コストが嵩むだけとなる。従って、方向性電磁鋼板中の S 含有量は、0 . 0 0 0 1 % 以上であってもよい。

40

【0028】

残部 : Fe 及び不純物

本実施形態に係る方向性電磁鋼板の母材鋼板の化学組成は、上述の元素 (基本元素) を含有し、残部は、Fe 及び不純物であってもよい。しかしながら、磁気特性等を高めることを目的として、さらに Sn、Cu、Se、Sb の 1 種以上を以下に示す範囲で含有してもよい。またこれら以外の元素として、例えば W、Nb、Ti、Ni、Co、V、Cr、Mo のいずれか 1 種類あるいは 2 種類以上を合計で 1 . 0 % 以下含有しても (意図的な添加であるか不純物としての含有であるかは問わない)、本実施形態に係る方向性電磁鋼板

50

の効果을阻害するものではない。

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、又は、製造環境などから混入するものであり、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の作用に悪影響を及ぼさない含有量で含有することを許容される元素を意味する。

【0029】

Sn : 0 ~ 0.50 %

Sn (スズ) は、一次再結晶組織制御を通じ、磁気特性改善に寄与する元素である。磁気特性改善効果を得るためには、Sn 含有量を 0.01 % 以上とすることが好ましい。Sn 含有量は、より好ましくは 0.02 % 以上、さらに好ましくは 0.03 % 以上である。

一方、Sn 含有量が 0.50 % を超える場合には、二次再結晶が不安定となり、磁気特性が劣化する。そのため、Sn 含有量は 0.50 % 以下とすることが好ましい。Sn 含有量は、より好ましくは 0.30 % 以下であり、さらに好ましくは 0.10 % 以下である。

10

【0030】

Cu : 0 ~ 0.50 %

Cu (銅) は、二次再結晶組織における Goss 方位占有率の増加に寄与する元素である。上記効果を得るためには、Cu 含有量を 0.01 % 以上とすることが好ましい。Cu 含有量は、より好ましくは 0.02 % 以上、さらに好ましくは 0.03 % 以上である。

一方、Cu 含有量が 0.50 % を超える場合には、熱間圧延中に鋼板が脆化する。そのため、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の母材鋼板では、Cu 含有量を 0.50 % 以下とすることが好ましい。Cu 含有量は、より好ましくは 0.30 % 以下、さらに好ましくは 0.10 % 以下である。

20

【0031】

Se : 0 ~ 0.020 %

Se (セレン) は、磁気特性改善効果を有する元素である。Se を含有させる場合は、磁気特性改善効果を良好に発揮するべく、Se 含有量を 0.001 % 以上とすることが好ましい。Se 含有量は、より好ましくは 0.003 % 以上であり、さらに好ましくは 0.006 % 以上である。

一方、Se 含有量が 0.020 % を超えると、被膜の密着性が劣化する。従って、Se 含有量を 0.020 % 以下とすることが好ましい。Se 含有量は、より好ましくは 0.015 % 以下、さらに好ましくは 0.010 % 以下である。

30

【0032】

Sb : 0 ~ 0.50 %

Sb (アンチモン) は、磁気特性改善効果を有する元素である。Sb を含有させる場合は、磁気特性改善効果を良好に発揮するべく、Sb 含有量を 0.005 % 以上とすることが好ましい。Sb 含有量は、より好ましくは 0.01 % 以上であり、さらに好ましくは 0.02 % 以上である。

一方、Sb 含有量が 0.50 % を超えると、被膜の密着性が顕著に劣化する。従って、Sb 含有量を 0.50 % 以下とすることが好ましい。Sb 含有量は、より好ましくは 0.30 % 以下であり、さらに好ましくは 0.10 % 以下である。

【0033】

上述の通り、本実施形態に方向性電磁鋼板の母材鋼板の化学組成は、上述の基本元素を含有し、残部が Fe 及び不純物からなる、または基本元素を含有し、さらにその他の任意元素の 1 種以上を含有し、残部が Fe 及び不純物からなることが例示される。

40

【0034】

本実施形態に係る方向性電磁鋼板の母材鋼板の化学組成は、公知の ICP 発光分光分析法を用いて測定することが可能である。Si については、JIS G 1212 (1997) に規定の方法 (けい素定量方法) により求める。具体的には、上述の切粉を酸に溶解させると、酸化ケイ素が沈殿物として析出するので、この沈殿物 (酸化ケイ素) をろ紙で濾し取り、質量を測定して、Si 含有量を求める。

C 含有量及び S 含有量については、周知の高周波燃焼法 (燃焼 - 赤外線吸収法) により

50

求める。具体的には、上述の溶液を酸素気流中で高周波加熱により燃焼して、発生した二酸化炭素、二酸化硫黄を検出し、C含有量及びS含有量を求める。

N含有量については、周知の不活性ガス溶融 - 熱伝導度法を用いて求める。

ただし、測定の際には、表面に絶縁被膜が形成されている場合には、これを剥離してから測定する。剥離方法としては、高濃度アルカリ液（例えば85に加熱した30%水酸化ナトリウム溶液）に20分以上浸漬することにより、剥離させることが可能である。剥離したかどうかは目視で判定することが可能である。小試料の場合には、表面研削で剥離させても良い。

【0035】

< 絶縁被膜 >

本実施形態に係る方向性電磁鋼板100は、母材鋼板1の表面に絶縁被膜2が形成されている。本実施形態に係る方向性電磁鋼板100では、フォスフェイト系被膜を有さない。また、特許文献3、4で示されるような SiO_2 層も有さない。そのため、母材鋼板1に対し、絶縁被膜2が直接接して形成されている。

また、この絶縁被膜2は、母材鋼板1側から順に、中間層21と張力被膜層22とからなる。

【0036】

(中間層)

中間層21は、結晶性リン酸金属塩を含み、厚さが0.3 ~ 10.0 μm の層（被膜）である。

上述したように、一般に、方向性電磁鋼板は、仕上げ焼鈍工程で生成したフォスフェイト系被膜と、その上に形成された絶縁被膜（張力絶縁被膜）とを有する。しかしながら、近年このフォスフェイト系被膜が、磁壁の移動を妨げ、鉄損に悪影響を及ぼすことが明らかになったことで、更なる磁気特性向上のため、フォスフェイト系被膜のない方向性電磁鋼板について検討されている。しかしながら、フォスフェイト系被膜が存在しない場合には、張力被膜と母材鋼板表面との間で、十分な密着性を確保することが難しい。

【0037】

本実施形態に係る方向性電磁鋼板100では、結晶性リン酸金属塩を含む中間層21を、母材鋼板1と張力被膜との間に形成することで、中間層21を介して、母材鋼板1と張力被膜層22との密着性を向上させる。

中間層21が結晶性リン酸金属塩を含むと、その上に形成される張力被膜（形成後は張力被膜層22となる）もリン酸金属塩を含むので、親和性が高く、中間層と張力被膜層との密着性に優れるためである。また、中間層21を、後述するように、リン酸金属塩を含む処理液に浸漬して形成する場合、母材鋼板1の表面に化学反応を利用して形成することができ、中間層21と母材鋼板1との密着性も確保できる。

中間層21が結晶性リン酸金属塩を含むものでない場合、上記の効果は得られない。中間層における結晶性リン酸金属塩の割合は、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、100質量%でもよい。リン酸金属塩としては、密着性の点で、リン酸亜鉛、リン酸マンガン、リン酸鉄、リン酸亜鉛カルシウムの1種又は2種以上とする。

母材鋼板との密着性の点で、リン酸金属塩は、金属(M)とFeとの合計量(mol)が、P量(mol)に対して2.0倍以上であることが好ましく、3.0倍以上であることがより好ましい。

リン酸金属塩は、水和物であると耐食性が低下するので、水和物ではないことが好ましい。水和物は、一般に上述した金属(M)とFeとの合計量(mol)がP量(mol)に対して1.5倍以下となる。本実施形態に係る方向性電磁鋼板でも、中間層の形成の過程で不可避免的に生成した水和物が最終的に残存する場合もあるが、少量（通常は絶縁被膜2全体の5.0質量%未満）である。

また、密着性の観点から、中間層の形成の際、処理液にはコロイダルシリカを含ませない。中間層の、リン酸金属塩の残部としては、酸化物や、母材鋼板から拡散したFe、Siなどの元素が含まれる場合があるが、上述の通り意図的にシリカを含有させるものでは

10

20

30

40

50

ないため、Si含有量は例えば1.0質量%以下である。

中間層21は、その上に形成される張力被膜とは別のタイミングで形成されるが、中間層21と張力被膜層22とは、ともに絶縁被膜2として効果を奏する。

【0038】

リン酸金属塩における、金属(M)量(mol)、Fe量(mol)、P量(mol)は、それぞれ、絶縁被膜の厚さ方向の断面において、EDS(エネルギー分散型X線分光分析法)を用いて分析することによって求める。測定は3か所程度行い、その平均値をそれぞれの量(mol)とする。

また、水和物の量は、熱天秤法により水分量を測定することによって大まかにではあるが求めることができる。

【0039】

中間層21の平均厚みは、0.3~10.0μmである。

中間層21の平均厚みが0.3μm未満では、中間層を介した、母材鋼板と絶縁被膜との密着性の向上効果が十分ではない。一方、中間層の平均厚みが、10.0μm超であると、磁気特性の劣化が顕著となる。

【0040】

(張力被膜層)

本実施形態に係る方向性電磁鋼板100では、中間層21の表面に張力被膜を形成することで、絶縁被膜2の表面側に、張力被膜層22を有する。

張力被膜層22は、方向性電磁鋼板の絶縁被膜として用いられるものであれば、特に限定されるものではないが、中間層21との密着性(中間層21を介した母材鋼板1との密着性)の観点から、シリカの含有量が20質量%以上となるように、リン酸金属塩とシリカ(コーティング液のコロイダルシリカに由来)とを含む。一方、張力被膜層のシリカ含有量は、60質量%超であると、粉化の原因となるので、60質量%以下とする。

張力被膜層22は、リン酸金属塩とシリカとを合計で70質量%以上含むことが好ましい。リン酸金属塩とシリカ以外の残部としては、アルミナや窒化珪素等のセラミック微粒子を含む場合がある。

張力被膜層22の厚みは限定されないが、絶縁被膜2(中間層21+張力被膜層22)としての平均厚みは、中間層21の平均厚みを上記範囲とした場合、2.0~10.0μmとする。絶縁被膜2の平均厚みが、2.0μm未満では、十分な被膜張力が得られない。また、リン酸の溶出が多くなる。この場合、ベツツキや耐蝕性低下の原因となり、被膜剥離の原因となる場合もある。また、絶縁被膜2の厚みが、10.0μm超では、占積率が低下して磁気特性が劣化したり、ひび割れなどが原因となって密着性が低下したり、耐蝕性が低下したりする。

【0041】

絶縁被膜2の厚みは以下の方法で求める。

試料の断面を走査電子顕微鏡で観察し、5点以上の厚みを計測することで平均厚みを測定可能である。絶縁被膜2のうち、中間層21と張力被膜層22とはシリカに由来する珪素(Si)の含有量で判別することが可能である(張力被膜層には、上述の通りシリカが含まれる)。

また、中間層21の平均厚みと張力被膜層22の平均厚みとを合計することで、絶縁被膜2の平均厚みを得ることができる。

【0042】

中間層21及び張力被膜層22において、リン酸金属塩の質量割合、リン酸金属塩の種類については、以下の方法で求めることができる。

中間層21と張力被膜層22の厚みを計測する方法と同様に、走査電子顕微鏡とエネルギー分散型元素分析装置を用いることにより、リン酸金属塩の質量割合とリン酸金属塩の種類を特定することが可能である。

また、中間層21のリン酸金属塩が結晶性リン酸金属塩であるかは、X線結晶構造解析法によって判断できる。

10

20

30

40

50

また、張力被膜層 2 2 のシリカ含有量は、走査電子顕微鏡とエネルギー分散型元素分析装置とを用いることによって測定できる。

【 0 0 4 3 】

< 製造方法 >

以下に説明される製造条件を満たす製造方法によれば、本実施形態に係る方向性電磁鋼板を好適に製造することができる。ただし当然ながら、本実施形態に係る方向性電磁鋼板は特に製造方法に限定されない。すなわち、上述した構成を有する方向性電磁鋼板は、その製造条件に関わらず、本実施形態に係る方向性電磁鋼板とみなされる。

【 0 0 4 4 】

本実施形態に係る方向性電磁鋼板は、

10

(I) 所定の化学組成を有する鋼片を、熱間圧延して熱延板を得る熱間圧延工程と、

(I I) 前記熱延板に焼鈍を行う熱延板焼鈍工程と、

(I I I) 前記熱延板焼鈍工程後の前記熱延板に、冷間圧延を行い、鋼板 (冷延板) を得る、冷間圧延工程と、

(I V) 前記冷間圧延工程後の鋼板に対して脱炭焼鈍を行う脱炭焼鈍工程と、

(V) 前記脱炭焼鈍工程後の前記鋼板に、 Al_2O_3 を 1 0 ~ 1 0 0 質量 % を含む焼鈍分離剤を塗布し、乾燥させた後、仕上げ焼鈍を行う、仕上げ焼鈍工程と、

(V I) 前記仕上げ焼鈍工程後の前記鋼板に対し、余剰の前記焼鈍分離剤を除去する焼鈍分離剤除去工程と、

(V I I) 前記焼鈍分離剤除去工程後の前記鋼板を、液温が 4 0 ~ 8 5 で、リン酸金属塩を 5 ~ 5 0 質量 % 含む処理液に 5 ~ 1 5 0 秒間浸漬する浸漬工程と、

20

(V I I I) 前記浸漬工程後の前記鋼板を前記処理液から引き上げ、余剰の前記処理液を除去した後、乾燥させる乾燥工程と、

(I X) 前記乾燥工程後の前記鋼板に、リン酸金属塩とコロイダルシリカとを、リン酸金属塩 1 0 0 質量部に対して、コロイダルシリカが 3 0 ~ 1 5 0 質量部となるように含むコーティング液を塗布し、乾燥させた後、板温が 7 0 0 ~ 9 5 0 の状態で 1 0 ~ 1 2 0 秒間保持する、張力被膜層形成工程と、

を含む製造方法によって製造することができる。

また、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法は、さらに、

(X) 前記脱炭焼鈍工程と前記仕上げ焼鈍工程との間に、前記鋼板に窒化処理を行う、窒化処理工程と、

30

(X I) 張力被膜層形成工程の後に、前記鋼板の磁区制御を行う磁区細分化工程と、のいずれかまたは両方を含んでもよい。

また、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法は、さらに、前記焼鈍分離剤除去工程と前記浸漬工程との間に、

(X I I) 前記鋼板の表面の反応性を制御する表面調整工程、を含んでもよい。

このうち、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造において、特徴的なのは、絶縁被膜の形成に主に関連する (V) 仕上げ焼鈍工程 ~ (I X) 張力被膜層形成工程の工程であり、その他の工程または記載のない条件は公知の条件を採用できる。

40

以下、これらの工程について、説明する。

【 0 0 4 5 】

< 熱間圧延工程 >

熱間圧延工程では、所定の化学組成を有するスラブなどの鋼片を、加熱した後に熱間圧延し、熱延板を得る。鋼片の加熱温度は、1 1 0 0 ~ 1 4 5 0 の範囲内とすることが好ましい。加熱温度は、より好ましくは 1 3 0 0 ~ 1 4 0 0 である。

鋼片の化学組成は、最終的に得たい方向性電磁鋼板の化学組成に応じて変更すればよいが、例えば質量 % で、C : 0 . 0 1 ~ 0 . 2 0 %、S i : 2 . 5 0 ~ 4 . 0 0 %、s o l . A l : 0 . 0 1 ~ 0 . 0 4 0 %、M n : 0 . 0 1 ~ 0 . 5 0 %、N : 0 . 0 2 0 % 以下、S : 0 . 0 0 5 ~ 0 . 0 4 0 %、C u : 0 ~ 0 . 5 0 %、S n : 0 ~ 0 . 5 0 %、S e

50

：0～0.020%、Sb：0～0.50%及びを含有し、残部がFe及び不純物からなる化学組成を例示できる。

熱間圧延条件については、特に限定されず、求められる特性に基づいて適宜設定すればよい。熱延板の板厚は、例えば、2.0mm以上3.0mm以下の範囲内であることが好ましい。

【0046】

<熱延板焼鈍工程>

熱延板焼鈍工程は、熱間圧延工程を経て製造された熱延板を焼鈍する工程である。このような焼鈍処理を施すことで、鋼板組織に再結晶が生じ、良好な磁気特性を実現することが可能となるので好ましい。

熱延板焼鈍を行う場合、公知の方法に従い、熱間圧延工程を経て製造された熱延板を焼鈍すればよい。焼鈍に際して熱延板を加熱する手段については、特に限定されるものではなく、公知の加熱方式を採用することが可能である。また、焼鈍条件についても、特に限定されるものではない。例えば、熱延板に対して、900～1200の温度域で10秒～5分間の焼鈍を行うことができる。

【0047】

<冷間圧延工程>

冷間圧延工程では、熱延板焼鈍工程後の熱延板に対して、冷間圧延を実施し、鋼板（冷延板）を得る。冷間圧延は、一回の（間に焼鈍を含まない一連の）冷間圧延でもよく、冷間圧延工程の最終パスの前に、冷延を中断し少なくとも1回または2回以上の中間焼鈍を実施して、中間焼鈍をはさむ複数回の冷間圧延を施してもよい。

中間焼鈍を行う場合、1000～1200の温度で5～180秒間保持することが好ましい。焼鈍雰囲気は特に限定されない。中間焼鈍の回数は製造コストを考慮すると3回以内が好ましい。

また、冷間圧延工程の前に、熱延板の表面に対して酸洗を施してもよい。

【0048】

本実施形態に係る冷間圧延工程では、公知の方法に従い、熱延板焼鈍工程後の熱延板を冷間圧延し、鋼板とすればよい。例えば、最終圧下率は、80～95%の範囲内とすることができる。最終圧下率が80%以上であれば、{110}<001>方位が圧延方向に高い集積度をもつGoss核を得ることができるので、好ましい。一方、最終圧下率が95%を超える場合には、後に行う仕上げ焼鈍工程において、二次再結晶が不安定となる可能性が高くなるため、好ましくない。

最終圧下率とは、冷間圧延の累積圧下率であり、中間焼鈍を行う場合には、最終中間焼鈍後の冷間圧延の累積圧下率である。

【0049】

<脱炭焼鈍工程>

脱炭焼鈍工程では、得られた鋼板に対して脱炭焼鈍を行う。脱炭焼鈍では、鋼板を一次再結晶させるとともに、磁気特性に悪影響を及ぼすCを鋼板から除去することができれば、脱炭焼鈍条件は限定されないが、例えば、焼鈍雰囲気（炉内雰囲気）における酸化度（ $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ ）を0.3～0.6として、焼鈍温度800～900で、10～600秒間保持を行うことが例示される。

【0050】

<窒化処理工程>

脱炭焼鈍工程と後述する仕上げ焼鈍工程との間に、窒化処理を行ってもよい。

窒化処理工程では、例えば脱炭焼鈍工程後の鋼板を窒化処理雰囲気（水素、窒素、及びアンモニア等の窒化能を有するガスを含む雰囲気）内で700～850程度に維持することで窒化処理を行う。AlNをインヒビターとして活用する場合、窒化処理によって窒化処理工程後の鋼板のN含有量を40ppm以上とすることが好ましい。一方、窒化処理工程後の鋼板のN含有量が1000ppm超となった場合、仕上げ焼鈍において二次再結晶完了後も鋼板内に過剰にAlNが存在する。このようなAlNは鉄損劣化の原因と

10

20

30

40

50

なる。このため、窒化処理工程後の鋼板のN含有量は1000ppm以下とすることが好ましい。

【0051】

<仕上げ焼鈍工程>

仕上げ焼鈍工程では、脱炭焼鈍工程後の、またはさらに窒化処理が行われた（窒化処理工程後の）、鋼板に対して Al_2O_3 を10～100質量%を含む焼鈍分離剤を塗布し、乾燥させた後、仕上げ焼鈍を行う。

従来の方向性電磁鋼板の製造方法では、MgOを主体とする焼鈍分離剤を塗布して仕上げ焼鈍を行うことで、鋼板（冷延板）の表面にフォスファイト系被膜を形成していた。これに対し、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法では、フォスファイト系被膜を形成しないように、 Al_2O_3 を含む焼鈍分離剤を用いる。

10

一方で、 Al_2O_3 の割合は100質量%でもよいが、鋼板表面に Al_2O_3 が焼付くことを防止する観点で、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法において、焼鈍分離剤には、MgOを含むことが好ましい。MgOは0%でもよいが、上記効果を得る場合、MgOの割合は、5質量%以上とすることが好ましい。MgOを含む場合、MgOの割合は、10質量%以上の Al_2O_3 を確保するため、90質量%以下とする。MgOの割合は、好ましくは、50質量%以下である。

また、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法において、焼鈍分離剤には、さらに塩化物を含有させても良い。焼鈍分離剤が塩化物を含むことで、フォスファイト系被膜がより形成されにくくなるという効果が得られる。塩化物の含有量は特に限定せず、0%でもよいが、上記効果を得る場合、0.5～10質量%が好ましい。塩化物としては、例えば、塩化ビスマス、塩化カルシウム、塩化コバルト、塩化鉄、塩化ニッケル等が有効である。

20

仕上げ焼鈍条件は限定されないが、例えば、1150～1250の温度で10～60時間保持する条件を採用することができる。

【0052】

<焼鈍分離剤除去工程>

仕上げ焼鈍工程後の鋼板に対し、余剰の焼鈍分離剤を除去する。例えば水洗を行うことで余剰の焼鈍分離剤を除去することができる。

【0053】

<表面調整工程>

焼鈍分離剤除去工程と浸漬工程との間に鋼板の表面の反応性を制御する表面調整工程を行ってもよい。

表面調整工程の条件は限定されないが、焼鈍分離剤除去工程後の鋼板を、市販の表面調整剤に30秒から1分間浸漬する条件を例示することができる。

30

【0054】

<浸漬工程>

<乾燥工程>

焼鈍分離剤除去工程後（または、必要に応じてさらに表面調整工程を行った後）の鋼板を、液温が40～85で、所定のリン酸金属塩を5～50質量%含む処理液に5～150秒間浸漬する（浸漬工程）。その後、処理液から引き上げ、余剰の前記処理液を除去した後、乾燥させる（乾燥工程）。これにより、鋼板（母材鋼板）の表面に結晶性リン酸金属塩を含む中間層が形成される。

40

液温が40未満または、浸漬時間が5秒未満では、十分な厚みの中間層が得られない。一方、液温が85超、または浸漬時間が150秒超であると、中間層の厚みが過剰になる。

また、処理液のリン酸金属塩が5質量%未満であると、中間層の形成が遅く工業的にコスト高となる。中間層の膜厚を均一にする場合、リン酸金属塩は10質量%以上であることが好ましい。

一方、リン酸金属塩が50質量%超であると、結晶粒が粗大化して密着性が低下する原

50

因となる場合がある。処理液に含まれるリン酸金属塩としては、リン酸亜鉛、リン酸マンガ、リン酸亜鉛カルシウムの１種又は２種以上とすればよい。

また、乾燥させる際の温度が高いと、ボイドが発生し密着性が劣位となるおそれがあるので、乾燥時の温度は３００以下とすることが好ましい。より好ましくは２００以下である。乾燥させる際の温度は１００以上が好ましい。

【００５５】

< 張力被膜層形成工程 >

張力被膜層形成工程では、乾燥工程後の鋼板（母材鋼板上に中間層が形成された鋼板）に、リン酸金属塩とコロイダルシリカとを含むコーティング液を塗布し、乾燥させた後、板温が７００～９５０の状態１０～１２０秒間保持することで、張力被膜を形成する。この張力被膜からなる層（張力被膜層２２）と中間層２１とが、絶縁被膜２となる。

10

保持の際の板温が７００未満であると、低張力となって磁気特性が劣位となる。そのため、板温は７００以上とすることが好ましい。一方、板温が９５０超であると、鋼板の剛性が低下して変形しやすくなる。この場合、移送等によって鋼板に歪が入り磁気特性が劣位となる場合がある。そのため、板温は９５０以下とすることが好ましい。

また、保持時間が１０秒未満であると、溶出性が劣位となる。そのため、保持時間は、１０秒以上とする。一方、保持時間が１２０秒超であると、生産性が劣位となる。そのため、保持時間は１２０秒以下が好ましい。

コーティング液は、リン酸金属塩と、コロイダルシリカとを、リン酸金属塩１００質量部に対し、コロイダルシリカが３０～１５０質量部含まれるようにする。リン酸金属塩としては、例えば、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、リン酸マグネシウム、リン酸ニッケル、リン酸銅、リン酸リチウム、リン酸コバルトなどから選択される１種又は２種以上の混合物が使用できる。

20

コーティング液には、追加元素として、バナジウム、タングステン、モリブデン、ジルコニウム等を含んでもよい。これらの元素を含有させる場合、例えば酸素酸としてコーティング液に添加することができる。

コロイダルシリカは、Ｓタイプ、Ｃタイプのものを用いることができる。コロイダルシリカのＳタイプとは、シリカ溶液がアルカリ性のものを言い、Ｃタイプとはシリカ粒子表面にアルミニウム処理を行い、シリカ溶液がアルカリ性から中性のものを言う。Ｓタイプのコロイダルシリカは広く一般に使用されており、価格も比較的廉価であるが、酸性のリン酸金属塩溶液と混合する際に凝集して沈殿する恐れがあり注意が必要である。Ｃタイプのコロイダルシリカはリン酸金属塩溶液と混合しても安定で、沈殿の恐れは無いが処理工数が多い分比較的高価である。調製するコーティング液の安定性に応じて使い分けることが好ましい。

30

【００５６】

< 磁区細分化工程 >

本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法では、さらに、張力被膜層形成工程の後の上記鋼板に対し、磁区細分化を行う磁区細分化工程を含んでもよい。

磁区細分化処理を行うことで、方向性電磁鋼板の鉄損をより低減させることができる。

磁区細分化処理の方法として、圧延方向に交差する方向に延びる線状または点状の溝部を、圧延方向に沿って所定間隔で形成することにより、１８０°磁区の幅を狭くする（１８０°磁区の細分化を行う）方法や、圧延方向に交差する方向に延びる線状または点状の応力歪部や溝部を、圧延方向に沿って所定間隔で形成することにより、１８０°磁区の幅を狭くする（１８０°磁区の細分化を行う）方法がある。

40

応力歪部を形成する場合には、レーザビーム照射、電子線照射などが適用できる。また、溝部を形成する場合には、歯車などによる機械的溝形成法、電解エッチングによって溝を形成する化学的溝形成法、および、レーザ照射による熱的溝形成法などが適用できる。

応力歪部や溝部の形成によって絶縁被膜に損傷が発生して絶縁性等の特性が劣化するような場合には、再度絶縁被膜を形成して損傷を補修してもよい。

【実施例】

50

【 0 0 5 7 】

質量%で、C : 0 . 0 8 %、S i : 3 . 2 9 %、s o l . A l : 0 . 0 2 8 %、N : 0 . 0 0 8 %、M n : 0 . 1 5 %、S : 0 . 0 0 7 %を含み、残部がF e 及び不純物であるスラブを鑄造した。

このスラブを、1 3 5 0 に加熱した後、熱間圧延し、板厚が2 . 2 m mの熱延板とした。

この熱延板に、1 1 0 0 で1 0 秒の焼鈍（熱延板焼鈍）を行った後、板厚が0 . 2 2 m mとなるまで冷間圧延し、鋼板（冷延板）を得た。

この鋼板に対し、(P H ₂ O / P H ₂) が0 . 4 の雰囲気、8 3 0 で9 0 秒の脱炭焼鈍を行った。

10

その後、N o . 1 2 7を除いて、鋼板にA l ₂ O ₃を4 8 質量%、M g Oを4 8 質量%、ピスマス塩化物4 質量%を含む焼鈍分離剤を塗布し、乾燥させた後、1 2 0 0 で2 0 時間の仕上げ焼鈍を行った。N o . 1 2 7については、鋼板にA l ₂ O ₃のみ（1 0 0 質量%）からなる焼鈍分離剤を塗布し、乾燥させた後、1 2 0 0 で2 0 時間の仕上げ焼鈍を行った。

【 0 0 5 8 】

仕上げ焼鈍工程後の鋼板に対し、水洗によって余剰の焼鈍分離剤を除去したところ、鋼板表面にはフォルステライト系被膜は形成されていなかった。

この鋼板を、表 1 に示す処理液に浸漬した後1 0 0 ~ 1 5 0 に加熱して乾燥させ、中間層（中間層N o . 1 ~ 1 0 のいずれか）を形成した。中間層の平均厚みは、表 1 に示す通りであった。

20

X線結晶構造解析法の結果、中間層N o . 1 ~ N o . 9 の中間層のリン酸金属塩は、いずれも結晶性リン酸金属塩であった。これらの結晶性リン酸金属塩では、金属（M）とF eとの合計量（m o l）とP量（m o l）との比が、ほぼ2 : 1または3 : 1であった。N o . 1 0 のリン酸金属塩（リン酸マグネシウム）は、結晶性リン酸金属塩ではなかった。

【 0 0 5 9 】

30

40

50

【表 1】

中間層 No.	浸漬工程				中間層		
	処理液に含まれるリン酸金属塩	処理液中のリン酸金属塩の含有量(質量%)	処理条件		5質量%以上検出されたリン酸金属塩	リン酸金属塩の割合(質量%)	平均厚み(μm)
			温度(°C)	時間(秒)			
1	リン酸亜鉛	20	40	15	リン酸亜鉛	98	0.4
2	リン酸亜鉛	20	40	30	リン酸亜鉛	98	0.8
3	リン酸マンガン	35	80	90	リン酸マンガン	94	2.4
4	リン酸マンガン	15	80	150	リン酸マンガン+リン酸鉄	94	4.5
5	リン酸亜鉛カルシウム	12	80	120	リン酸亜鉛カルシウム	98	3.1
6	リン酸亜鉛	20	40	3	リン酸亜鉛	98	0.04
7	リン酸マンガン	15	80	3	リン酸マンガン	94	0.15
8	リン酸亜鉛	25	40	180	リン酸亜鉛	97	10.4
9	リン酸マンガン	35	85	180	リン酸マンガン+リン酸鉄	92	12.8
10	リン酸マグネシウム	12	40	120	リン酸マグネシウム	93	0.6

【0060】

各種の中間層が形成された鋼板（No. 101～127）を、必要に応じて複数に切断し、それぞれの鋼板に対し、表2に示すリン酸金属塩及びコロイダルシリカを含むコーティング液を塗布し、表2中の板温になるように、乾燥炉内で表2の時間焼付け、表面に張力被膜を形成した。コーティング液へバナジウム、タングステン、モリブデン、ジルコニウムを含有させる場合には、表2の示すモル比で、酸素酸（ V_2O_4 ， WO_3 ， MoO_3 ， ZrO_2 ）として添加した。形成に際し、コーティング液の塗布量を変化させることで、張力被膜層の厚みを変化させた。一部のコーティング液には、残部として、アルミナまたは窒化珪素が含まれていた。

これによって、鋼板（方向性電磁鋼板）を製造した。

【0061】

得られた鋼板（No. 101～127）に対し、上述した方法で、張力被膜層のシリカやリン酸金属塩の含有量、絶縁被膜の平均厚みを求めた。

結果を表2に示す。

また、母材鋼板の化学組成を調査した結果、Si：3.28%、C：0.001%、s o l . A l：0.001%未満、N：0.001%、Mn：0.07%、S：0.0005%未満を含み、残部がFe及び不純物であった。

【0062】

【表2】

No.	中間層 No.	コーティング液				張力被膜形成 条件		張力被膜層		備考		
		リン酸金属塩		追加 元素 モル比	コロイダル シリカ		板温 (°C)	時間 (秒)	シリカ 含有量 (質量%)		リン酸金属塩と シリカとの合計 (質量%)	絶縁被膜 平均厚み (μm)
		種類	質量部		タイプ	質量部						
101	1	リン酸アルミ	100	-	70	860	20	41	100	5.2	発明例	
102	2	リン酸アルミ		-	50	880	50	33	100	4.4	発明例	
103	3	リン酸マグネシウム		-	45	860	50	31	100	5.5	発明例	
104	4	リン酸マンガン		-	50	860	50	33	100	6.8	発明例	
105	5	リン酸コバルト		-	45	780	80	31	100	4.4	発明例	
106	1	リン酸アルミ/亜鉛		0.25	150	860	50	60	100	4.6	発明例	
107	2	リン酸アルミ/銅		0.14	100	860	50	50	94	6.7	発明例	
108	3	リン酸アルミ/亜鉛		0.67	120	860	50	55	100	6.1	発明例	
109	4	リン酸アルミ/リチウム		0.14	70	880	40	41	100	4.3	発明例	
110	5	リン酸アルミ/バナジウム		0.18	50	880	40	33	96	7.2	発明例	
111	1	リン酸アルミ/モリブデン		0.17	50	880	40	33	100	6.5	発明例	
112	2	リン酸アルミ/リチウム		0.14	70	860	50	41	100	5.4	発明例	
113	3	リン酸アルミ/タングステン		0.17	50	880	50	33	100	5.8	発明例	
114	4	リン酸アルミ/ジルコニウム		0.18	50	880	50	33	100	6.2	発明例	
115	5	リン酸アルミ/バリウム		0.17	70	730	110	41	100	5.2	発明例	
116	6	リン酸アルミ		-	70	860	50	41	100	4.5	比較例	
117	7	リン酸アルミ		-	70	860	50	41	100	4.7	比較例	
118	8	リン酸アルミ		-	70	860	50	41	100	4.2	比較例	
119	9	リン酸アルミ		-	50	860	50	33	100	4.4	比較例	
120	10	リン酸アルミ		-	50	860	50	33	100	4.4	比較例	
121	1	リン酸アルミ/亜鉛	0.25	120	860	50	55	100	1.8	比較例		
122	1	リン酸アルミ/亜鉛	0.25	120	860	50	55	100	1.3	比較例		
123	2	リン酸アルミ/亜鉛	0.25	120	860	50	55	100	10.6	比較例		
124	2	リン酸アルミ/亜鉛	0.25	120	860	50	55	100	12.4	比較例		
125	3	リン酸マンガン	-	22	860	50	18	100	6.4	比較例		
126	3	リン酸マンガン	-	155	860	50	61	100	5.4	比較例		
127	4	リン酸マンガン	-	50	860	50	33	100	7.2	発明例		

10

20

30

40

50

【 0 0 6 3 】

また、これらの鋼板に対し、後述する方法で、絶縁被膜の密着性、被膜張力、耐蝕性、溶出性、磁気特性を求めた。それぞれの結果を表 3 に示す。

【 0 0 6 4 】

[密着性]

被膜の密着性は、鋼板から、幅 3 0 m m、長さ 3 0 0 m m のサンプルを採取し、このサンプルを、窒素気流中で、8 0 0 で 2 時間の歪取り焼鈍を実施し、その後 1 0 m m φ の円柱に巻き付け、巻戻す、曲げ密着試験を行った後の、被膜の剥離度合い（面積率）によって評価した。

評価基準を以下の通りとし、A または B の場合に、被膜密着性に優れると判断した。

10

- A : 剥離面積率 0 ~ 0 . 5 %
- B : 剥離面積率 0 . 5 % 超、5 . 0 % 以下
- C : 剥離面積率 5 . 0 % 超、2 0 % 以下
- D : 剥離面積率 2 0 % 超、5 0 % 以下
- E : 剥離面積率 5 0 % 超

【 0 0 6 5 】

[被膜張力]

被膜張力は、鋼板からサンプルを採取し、サンプルの片面の絶縁被膜を剥離した時の湾曲状況から逆算して、算出した。

得られた被膜張力が 4 . 0 M P a 以上である場合に、被膜張力に優れると判断した。

20

【 0 0 6 6 】

[耐蝕性]

J I S Z 2 3 7 1 : 2 0 1 5 の塩水噴霧試験に準じて、3 5 の雰囲気中で 5 % N a C l 水溶液を 7 時間サンプルに自然降下させた。

その後、発錆面積を 1 0 点評価で行った。

評価基準は、以下の通りとし、評点 5 以上（5 ~ 1 0 ）を耐蝕性に優れると判断とした。

- 1 0 : 錆発生が無かった
- 9 : 錆発生が極少量（面積率 0 . 1 % 以下）
- 8 : 錆の発生した面積率 = 0 . 1 % 超 0 . 2 5 % 以下
- 7 : 錆の発生した面積率 = 0 . 2 5 % 超 0 . 5 0 % 以下
- 6 : 錆の発生した面積率 = 0 . 5 0 % 超 1 % 以下
- 5 : 錆の発生した面積率 = 1 % 超 2 . 5 % 以下
- 4 : 錆の発生した面積率 = 2 . 5 % 超 5 % 以下
- 3 : 錆の発生した面積率 = 5 % 超 1 0 % 以下
- 2 : 錆の発生した面積率 = 1 0 % 超 2 5 % 以下
- 1 : 錆の発生した面積率 = 2 5 % 超 5 0 % 以下

30

【 0 0 6 7 】

[溶出性]

得られた鋼板からサンプルを採取し、サンプルを沸騰させた純水中で 1 0 分間煮沸し、純水中に溶出したリン酸の量を測定した。この溶出したリン酸の量を煮沸された方向性電磁鋼板の絶縁被膜の面積で割ることで溶出性（m g / m²）を評価した。

40

純水中に溶出したリン酸の量の測定は、リン酸が溶出した純水（溶液）を冷却し、冷却後の溶液を純水で希釈したサンプルのリン酸濃度を I C P - A E S にて測定することで算出した。

単位面積あたりの溶出量が 1 4 0 m g / m² 未満であれば、溶出性に優れると判断した。

【 0 0 6 8 】

[磁気特性]

磁気特性として、鉄損を評価した。具体的には、得られた鋼板に対し、U A（照射エネルギー密度）が 2 . 0 m J / m m² の条件でレーザービームを照射して磁区細分化処理を行い、磁区細分化処理後の鉄損（1 . 7 T における 5 0 H z のもとでの鉄損 W 1 7 / 5 0 ）

50

を測定した。

鉄損が、 0.70 W/kg 以下であれば、磁気特性に優れると判断した。

【 0 0 6 9 】

【 表 3 】

No.	被膜 密着性	被膜張力	耐食性	溶出性	鉄損 (W17/50)	備考
		(MPa)		(mg/m ²)	(W/kg)	
101	B	4.6	8	10	0.65	発明例
102	B	8.1	10	6	0.63	発明例
103	A	14.1	10	21	0.59	発明例
104	A	9.8	10	33	0.61	発明例
105	B	5.3	9	19	0.62	発明例
106	B	6.4	8	24	0.64	発明例
107	B	7.7	7	36	0.63	発明例
108	A	10.1	9	32	0.60	発明例
109	A	12.4	9	37	0.59	発明例
110	B	6.4	6	14	0.64	発明例
111	B	8.3	8	16	0.62	発明例
112	B	5.7	7	21	0.65	発明例
113	A	11.6	7	34	0.60	発明例
114	A	13.4	9	31	0.66	発明例
115	B	7.3	6	10	0.66	発明例
116	D	—	1	141	0.76	比較例
117	C	1.4	2	36	0.73	比較例
118	D	4.6	6	24	0.79	比較例
119	B	5.6	7	27	0.77	比較例
120	E	0.9	3	35	0.85	比較例
121	B	3.2	3	175	0.73	比較例
122	B	2.2	5	52	0.74	比較例
123	D	—	3	36	0.79	比較例
124	D	—	1	31	0.78	比較例
125	B	2.8	8	153	0.69	比較例
126	B	6.1	4	43	0.82	比較例
127	A	9.3	10	35	0.67	発明例

【 0 0 7 0 】

表 1 ~ 表 3 に示されるように、本発明例である No. 101 ~ 115、127 では、は被膜密着性に優れ、被膜張力に優れ、かつ磁気特性に優れていた。また、耐蝕性や溶出性も十分であった。これに対し、No. 116 ~ 126 では、被膜密着性、被膜張力、磁気特性の少なくとも 1 つに劣っていた。また、耐蝕性や溶出性にも劣る場合があった。

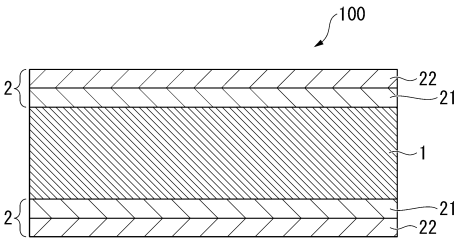
【 符号の説明 】

【 0 0 7 1 】

- 1 母材鋼板
- 2 絶縁被膜
- 2 1 中間層
- 2 2 張力被膜層
- 1 0 0 方向性電磁鋼板

【 図 面 】

【 図 1 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 2 2 C 38/60 (2006.01)

F I C 2 2 C 38/60

(74)代理人 100207686
弁理士 飯田 恭宏

(74)代理人 100224812
弁理士 井口 翔太

(72)発明者 竹田 和年
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 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 小ヶ倉 勇樹
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 国田 雄樹
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

審査官 関口 貴夫

(56)参考文献 特開平 0 5 - 2 7 9 7 4 7 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 3 9 4 8 1 (J P , A)
特開 2 0 2 0 - 1 1 1 8 1 4 (J P , A)
特開平 1 1 - 1 8 1 5 7 6 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 0 7 4 5 3 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 2 3 C 2 2 / 0 0
C 2 1 D 8 / 0 0 - 8 / 1 2
C 2 1 D 9 / 0 0 - 9 / 7 0
C 2 2 C 3 8 / 0 0
H 0 1 F 1 / 0 0 - 1 / 4 4