

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年7月16日(16.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/145321 A1

- (51) 国際特許分類:
C21D 8/12 (2006.01) H01F 1/147 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) C23C 22/00 (2006.01)
C22C 38/60 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/000348
- (22) 国際出願日: 2020年1月8日(08.01.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2019-001206 2019年1月8日(08.01.2019) JP
- (71) 出願人: 日本製鉄株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山縣 龍太郎 (YAMAGATA, Ryutaro); 〒1008071 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 Tokyo (JP).
田中 一郎 (TANAKA, Ichiro); 〒1008071 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 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: GRAIN-ORIENTED MAGNETIC STEEL SHEET, METHOD FOR MANUFACTURING GRAIN-ORIENTED MAGNETIC STEEL SHEET, AND ANNEALING SEPARATING AGENT USED FOR MANUFACTURING GRAIN-ORIENTED MAGNETIC STEEL SHEET

(54) 発明の名称: 方向性電磁鋼板、方向性電磁鋼板の製造方法、及び、方向性電磁鋼板の製造に利用される焼鈍分離剤

(57) Abstract: Provided is a grain-oriented magnetic steel sheet which has excellent magnetic characteristics and in which excellent adhesiveness of a primary coating film to a steel sheet is excellent. The present invention is provided with: a base material steel sheet having a predetermined chemical composition; and a primary coating film that is formed on the surface of the base material steel sheet and contains Mg_2SiO_4 as a main component. A position of a peak of Al optical emission intensity obtained when element analysis through glow discharge optical emission spectrometry is executed in the sheet thickness direction of the grain-oriented magnetic steel sheet from the surface of the primary coating film, is disposed in the range of 2.0-10.0 μm in the sheet thickness direction from the surface of the primary coating film. The piece number density of an Al oxide that is at the position of the peak of Al optical emission intensity and that has an area size-based equivalent circular diameter of not less than 0.2 μm , is 0.032-0.20 pieces/ μm^2 . In a distribution map that is for the Al oxide of 100 $\mu m \times 100 \mu m$ at the position of the peak of Al optical emission intensity and that is obtained by glow discharge optical emission spectrometry, when the distribution map is divided into grids of 10 $\mu m \times 10 \mu m$, the ratio of the number of grids not including the Al oxide with respect to the total number of grids in the distribution map is not more than 5%.

(57) 要約: 磁気特性に優れ、一次被膜の鋼板への密着性に優れた方向性電磁鋼板を提供する。所定の化学組成を有する母材鋼板と、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を備え、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実施したときに得られるAl発光強度のピーク位置が、一次被膜の表面から板厚方向に2.0~10.0 μm の範囲内に配置され、Al発光強度のピーク位置でのAl酸化物であって、面積基準の円相当径で、0.2 μm 以上の前記Al酸化物の個数密度が0.032~0.20個/ μm^2 であり、グロー放電発光分析法により得られた、Al発光強度のピーク位置における100 $\mu m \times 100 \mu m$ のAl酸化物の分布図において、分布図を10 $\mu m \times 10 \mu m$ の格子で区切った場合、分布図内の総格子数に対するAl酸化物を含まない格子数の比率が5%以下である。

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

方向性電磁鋼板、方向性電磁鋼板の製造方法、及び、方向性電磁鋼板の製造に利用される焼鈍分離剤

技術分野

[0001] 本発明は、方向性電磁鋼板、方向性電磁鋼板の製造方法、及び、方向性電磁鋼板の製造に利用される焼鈍分離剤に関する。

背景技術

[0002] 方向性電磁鋼板は、質量％で、S i を0.5～7％程度含有し、結晶方位を{110}＜001＞方位（ゴス方位）に集積させた鋼板である。結晶方位の制御には、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が利用される。

[0003] 方向性電磁鋼板の製造方法は次のとおりである。スラブを加熱して熱間圧延を実施して、熱延鋼板を製造する。熱延鋼板を必要に応じて焼鈍する。熱延鋼板を酸洗する。酸洗後の熱延鋼板に対して、80％以上の冷延率で冷間圧延を実施して、冷延鋼板を製造する。冷延鋼板に対して脱炭焼鈍を実施して、一次再結晶を発現する。脱炭焼鈍後の冷延鋼板に対して仕上げ焼鈍を実施して、二次再結晶を発現する。以上の工程により、方向性電磁鋼板が製造される。

[0004] 上述の脱炭焼鈍後であって仕上げ焼鈍前には、冷延鋼板の表面上に、MgOを主成分とする焼鈍分離剤を含有する水性スラリーを塗布し、乾燥する。焼鈍分離剤が乾燥された冷延鋼板をコイルに巻取った後、仕上げ焼鈍を実施する。仕上げ焼鈍時において、焼鈍分離剤中のMgOと、脱炭焼鈍時に冷延鋼板の表面に形成された内部酸化層中のSiO₂とが反応し、フォルステライト（Mg₂SiO₄）を主成分とする一次被膜が表面上に形成される。一次被膜を形成後、一次被膜上に、たとえば、コロイダルシリカ及びリン酸塩からなる絶縁被膜（二次被膜ともいう）を形成する。一次被膜及び絶縁被膜は、

鋼板よりも熱膨張率が小さい。そのため、一次被膜は、絶縁被膜とともに、鋼板に張力を付与して鉄損を低減する。一次被膜はさらに、絶縁被膜の鋼板への密着性を高める。したがって、一次被膜の鋼板への密着性は高い方が好ましい。

[0005] 一方で、方向性電磁鋼板の低鉄損化には、磁束密度を高くしてヒステリシス損を低下することも有効である。

[0006] 方向性電磁鋼板の磁束密度を高めるには、母鋼板の結晶方位を G o s s 方位に集積させることが有効である。G o s s 方位への集積を高めるための技術が、特許文献 1～3 に提案されている。これらの特許文献では、インヒビター的作用を強化する磁気特性改善元素（S n、S b、B i、T e、P b、S e 等）を鋼板に含有する。これにより、G o s s 方位への集積が高まり、磁束密度を高めることができる。

[0007] しかしながら、磁気特性改善元素を含有する場合、一次被膜の一部が凝集し、鋼板と一次被膜との界面が平坦化しやすい。この場合、一次被膜の鋼板への密着性が低下する。

[0008] 一次被膜の鋼板への密着性を高める技術が特許文献 4、5、6 及び 7 に開示されている。

[0009] 特許文献 4 では、スラブに C e を 0.001～0.1% 含有させ、鋼板表面に C e を 0.01～1000 mg/m² 含む一次被膜を形成する。特許文献 5 では、S i : 1.8～7% を含有し、表面にフォステライトを主成分とする一次被膜を有する方向性電磁鋼板において、一次被膜中に C e を目付量で片面あたり 0.001～1000 mg/m² 含有させる。

[0010] 特許文献 6 では、M g O を主成分とする焼鈍分離剤の中に、希土類金属元素化合物 0.1～10% と、C a、S r または B a の中から選ばれる 1 種以上のアルカリ土類金属化合物 0.1～10% と、硫黄化合物を 0.01～5% を含む化合物を含有させることで、一次被膜中に C a、S r または B a の中から選ばれる 1 種以上のアルカリ土類金属化合物と、希土類元素と、を含有することを特徴とする一次被膜を形成させる。

- [0011] 特許文献7では、C a, S rまたはB aの中から選ばれる1種以上の元素と、希土類金属元素化合物を0.1～1.0%、と硫黄とを含む化合物を含有することを特徴とする一次被膜を形成させる。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：特開平6－88171号公報
特許文献2：特開平8－269552号公報
特許文献3：特開2005－290446号公報
特許文献4：特開2008－127634号公報
特許文献5：特開2012－214902号公報
特許文献6：国際公開第2008／062853号
特許文献7：特開2009－270129号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] しかしながら、焼鈍分離剤にY、L a、C eなどの希土類元素化合物を含有させて、Y、L a、C eを含有する一次被膜を形成する場合、磁気特性が低下する場合がある。また、焼鈍分離剤を調整する際に、Y、L a、C eなどの希土類元素化合物やC a, S r, B aなどの添加剤の原料粉体中の粒子の個数密度が不十分であると、一次被膜の発達那不十分な領域が生じ、密着性が低下する場合がある。また、上記文献では、被膜外観に関する言及がない。方向性電磁鋼板においては、被膜外観に優れる方が好ましい。
- [0014] 本発明の目的は、磁気特性に優れ、一次被膜の母鋼板への密着性に優れ、かつ被膜外観の優れた方向性電磁鋼板、方向性電磁鋼板の製造方法、及び、方向性電磁鋼板の製造に利用される焼鈍分離剤を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0015] 本発明による方向性電磁鋼板は、質量%で、C：0.005%以下、S i：2.5～4.5%、M n：0.02～0.2%、S及びS eからなる群か

ら選択される1種以上の元素：合計で0.005%以下、 soI 、 Al ：0.01%以下、及び N ：0.01%以下を含有し、残部は Fe 及び不純物からなる化学組成を有する母材鋼板と、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を備え、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実施したときに得られる Al 発光強度のピーク位置が、一次被膜の表面から板厚方向に2.0～10.0 μm の範囲内に配置され、 Al 発光強度のピーク位置での Al 酸化物であって、面積基準の円相当径で、0.2 μm 以上の前記 Al 酸化物の個数密度が0.032～0.20個/ μm^2 であり、グロー放電発光分析法により得られた、 Al 発光強度のピーク位置における100 μm ×100 μm の Al 酸化物の分布図において、10 μm ×10 μm の格子で区切った場合、分布図内の総格子数に対する Al 酸化物を含まない格子数の比率が5%未満である。

[0016] 本発明による方向性電磁鋼板の製造方法は、質量%で、 C ：0.1%以下、 Si ：2.5～4.5%、 Mn ：0.02～0.2%、 S 及び Se からなる群から選択される1種以上の元素：合計で0.005～0.07%、 soI 、 Al ：0.005～0.05%、及び、 N ：0.001～0.030%を含有し、残部が Fe 及び不純物からなる熱延鋼板に対して80%以上の冷延率で冷間圧延を実施して母材鋼板となる冷延鋼板を製造する工程と、冷延鋼板に対して脱炭焼鈍を実施する工程と、脱炭焼鈍後の冷延鋼板の表面に、焼鈍分離剤を含有する水性スラリーを塗布し、400～1000℃の炉で冷延鋼板の表面上の水性スラリーを乾燥する工程と、水性スラリーが乾燥された後の冷延鋼板に対して仕上げ焼鈍を実施する工程とを備える。焼鈍分離剤は、 MgO と、 Y 、 La 、 Ce からなる群から選択される金属の化合物を少なくとも1種以上と、 Ti 、 Zr 、 Hf からなる群から選択される金属の化合物を少なくとも1種以上とを含有し、前記焼鈍分離剤中の前記 MgO 含有量を質量%で100%としたとき、前記 Y 、 La 、 Ce からなる群から選択される金属の化合物の酸化物換算の合計含有量が0.5～6.0%であり、

前記Ti、Zr、Hfからなる群から選択される金属の化合物の酸化物換算の合計含有量が0.8～10.0%であり、前記Y、La、Ceからなる群から選択される金属の化合物の平均粒径は10 μ m以下であり、前記Ti、Zr、Hfからなる群から選択される金属の化合物の平均粒径の前記Y、La、Ceからなる群から選択される金属の化合物の平均粒径に対する比が0.1～3.0であり、前記Y、La、Ceからなる群から選択される金属の化合物の前記酸化物換算の合計含有量と前記Ti、Zr、Hfからなる群から選択される金属の化合物の前記酸化物換算の合計含有量との合計が2.0～12.5%であり、焼鈍分離剤において、前記焼鈍分離剤に含有されるTi、Zr、Hf原子の数の総和と、Y、La、Ce原子の数の総和との比が0.15～3.6であり、またさらに、前記Y、La、Ceからなる群から選択される金属の化合物の粒子であって、体積基準の球相当径で、0.1 μ m以上の粒子の個数密度が20億個/g以上であり、またさらに、前記Ti、Zr、Hfからなる群から選択される金属の化合物の粒子であって、体積基準の球相当径で、0.1 μ m以上の粒子の個数密度が20億個/g以上である。

[0017] 本発明による方向性電磁鋼板の製造に用いられる焼鈍分離剤は、MgOと、Y、La、Ceからなる群から選択される金属の化合物を少なくとも1種以上と、Ti、Zr、Hfからなる群から選択される金属の化合物を少なくとも1種以上とを含有し、前記焼鈍分離剤中の前記MgO含有量を質量%で100%としたとき、前記Y、La、Ceからなる群から選択される金属の化合物の酸化物換算の合計含有量が0.5～6.0%であり、前記Ti、Zr、Hfからなる群から選択される金属の化合物の酸化物換算の合計含有量が0.8～10.0%であり、前記Y、La、Ceからなる群から選択される金属の化合物の平均粒径は10 μ m以下であり、前記Ti、Zr、Hfからなる群から選択される金属の化合物の平均粒径の前記Y、La、Ceからなる群から選択される金属の化合物の平均粒径に対する比が0.1～3.0であり、前記Y、La、Ceからなる群から選択される金属の化合物の前記

酸化物換算の合計含有量と前記 T i、Z r、H f からなる群から選択される金属の化合物の前記酸化物換算の合計含有量との合計が 2.0～12.5% である。焼鈍分離剤に含有される T i、Z r、H f 原子の数の総和と、Y、L a、C e 原子の数の総和との比が 0.15～3.6 であり、またさらに、前記 Y、L a、C e からなる群から選択される金属の化合物の粒子であって、体積基準の球相当径で、0.1 μm 以上の粒子の個数密度が 20 億個/g 以上であり、またさらに、前記 T i、Z r、H f からなる群から選択される金属の化合物の粒子であって、体積基準の球相当径で、0.1 μm 以上の粒子の個数密度が 20 億個/g 以上である。

発明の効果

- [0018] 本発明による方向性電磁鋼板は、磁気特性に優れ、一次被膜の母材鋼板への密着性に優れる。本発明による製造方法は、上述の方向性電磁鋼板を製造できる。本発明による焼鈍分離剤は、上記製造方法に適用され、これにより、方向性電磁鋼板を製造できる。

発明を実施するための形態

- [0019] 本発明者らは、磁気特性改善元素を含有する方向性電磁鋼板の磁気特性、及び、焼鈍分離剤に Y、L a、C e 化合物を含有して形成される一次被膜の密着性について調査及び検討を行った。その結果、本発明者らは次の知見を得た。
- [0020] 方向性電磁鋼板の一次被膜と鋼板との界面は嵌入構造を有する。具体的には、一次被膜と鋼板との界面付近では、一次被膜の根が鋼板内部に張り巡らされている。一次被膜の根が鋼板内部に進入しているほど、一次被膜の鋼板に対する密着性は高まる。さらに、一次被膜の根が鋼板内部に分散しているほど（張り巡らされているほど）、一次被膜の鋼板に対する密着性が高まる。
- [0021] 一方で、一次被膜の根が鋼板内部に深く進入し過ぎれば、一次被膜の根が G o s s 方位の二次再結晶を妨げる。そのため、ランダム方位の結晶粒が表層において増加する。さらに、一次被膜の根が磁壁移動の阻害要因となり、

磁気特性が劣化する。同様に、一次被膜の根が鋼板内部に過剰に分散していれば、一次被膜の根がG o s s方位の二次再結晶を妨げることによりランダム方位の結晶粒が表層において増加する。さらに、一次被膜の根が磁壁移動の阻害要因となり、磁気特性が劣化する。

[0022] 以上の知見に基づいて、本発明者らはさらに、一次被膜の根の状態と、方向性電磁鋼板の磁気特性及び一次被膜の密着性について調査した。

[0023] 焼鈍分離剤にY、L a、C e化合物を含有させて一次被膜を形成した場合、上述のとおり、磁気特性が低下する。これは、一次被膜の根が鋼板内部に深く進入しすぎて、磁壁移動を阻害するためと考えられる。また、Y、L a、C e化合物の粒径が大きければ、焼鈍分離剤の中にY、L a、C eが局在する。これにより、一次被膜の根が均一に成長せず、一次被膜が薄くなる部分が存在する。その結果、被膜密着性が低下するだけでなく、一次被膜発達程度の偏りによる明暗のムラやY、L a、C eを含有する化合物の形成による色むら等の被膜外観の劣化を引き起こす。

[0024] そこで、本発明者らは、M g Oを主体とする焼鈍分離剤中のY、L a、C e化合物の含有量を低くし、代替としてT i、Z r、H f化合物を含有して、一次被膜を形成することを試みるとともに、これらの化合物の粒子の個数密度を水性スラリーに調整する前の焼鈍分離剤（原料粉体）中において高密度化することを試みた。その結果、方向性電磁鋼板の磁気特性が向上し、かつ、一次被膜の密着性も高まる場合があることを見出した。本発明者らはさらに、M g O主体の焼鈍分離剤中のY、L a、C e化合物の含有量とT i、Z r、H f化合物の含有量とを調整して、形成された一次被膜の根の深さ及び分散状態について調査した。

[0025] 一次被膜の根の主成分は、スピネル（M g A l ₂ O ₄）に代表されるA l 酸化物である。方向性電磁鋼板の表面から板厚方向にグロー放電発光分析法（G D S法）に基づく元素分析を実施して得られたA l 発光強度のピークの表面からの深さ位置（以下、これをA l ピーク位置D _{A l}という）は、スピネルの存在位置、つまり、一次被膜の根の位置を示していると考えられる。さら

に、 $A\text{I}$ ピーク位置 D_{AI} での面積基準の円相当径で $0.2\mu\text{m}$ 以上のサイズのスピネルに代表される $A\text{I}$ 酸化物の個数密度（以下、 $A\text{I}$ 酸化物個数密度 ND という）は、一次被膜の根の分散状態を示していると考えられる。

[0026] さらに検討を行った結果、次の条件を満たせば、一次被膜の根が適切な長さであり、かつ、適切な分散状態であるため、優れた磁気特性及び一次被膜の密着性が得られ、さらに被膜外観も劣化しないことを見出した。

(1) $A\text{I}$ ピーク位置 D_{AI} が $2.0\sim 10.0\mu\text{m}$ である。

(2) $A\text{I}$ 酸化物個数密度 ND が $0.032\sim 0.20$ 個/ μm^2 である。

(3) グロー放電発光分析法により得られた、 $A\text{I}$ 発光強度のピーク位置における $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ の $A\text{I}$ 酸化物の分布図において、分布図を $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ の格子で区切った場合、分布図内の総格子数に対する $A\text{I}$ 酸化物を含まない格子数の比率（以下、格子比率 RA_{AI} という）が5%未満である。

[0027] $A\text{I}$ ピーク位置 D_{AI} 、 $A\text{I}$ 酸化物個数密度 ND 、及び、格子比率 RA_{AI} の上述の適切な範囲は、焼鈍分離剤中の Y 、 La 、 Ce 化合物の平均粒径、 Y 、 La 、 Ce 化合物の含有量、 Ti 、 Zr 、 Hf 化合物の平均粒径、及び、 Ti 、 Zr 、 Hf 化合物の含有量ならびに焼鈍分離剤を水性スラリーに調整する前の原料粉末中における Y 、 La 、 Ce からなる群から選択される金属の化合物の粒子の個数密度および Ti 、 Zr 、 Hf からなる群から選択される金属の化合物の粒子の個数密度を適切な範囲に調整することにより、得ることができる。

[0028] また、 MgO 主体の焼鈍分離剤中における、 Y 、 La 、 Ce 化合物の酸化物換算含有量 C_{RE} （後述）及び Ti 、 Zr 、 Hf 化合物の酸化物換算含有量 C_{G4} （後述）の比率と、 $A\text{I}$ ピーク位置 D_{AI} のグロー放電痕領域でのEDS分析で得られた $A\text{I}$ の分布を示す画像と、各画像での $A\text{I}$ 酸化物個数密度 ND （個/ μm^2 ）を調査した。その結果、焼鈍分離剤中の Y 、 La 、 Ce 化合物の酸化物換算の含有量及び Ti 、 Zr 、 Hf 化合物の酸化物換算の含有量を調整することにより、 $A\text{I}$ 酸化物個数密度 ND が変化していることが分か

った。

[0029] さらなる検討の結果、MgOと、Y、La、Ce化合物と、Ti、Zr、Hf化合物とを含有し、焼鈍分離剤中のMgO含有量を質量%で100%としたとき、Y、La、Ce化合物の酸化物換算の合計含有量が0.5~6.0%であり、Ti、Zr、Hf化合物の酸化物換算の合計含有量が0.8~10.0%であり、Y、La、Ce化合物の平均粒径が10 μ m以下であり、Ti、Zr、Hf化合物の平均粒径のY、La、Ce化合物の平均粒径に対する比が0.1~3.0であり、Y、La、Ce化合物の酸化物換算の合計含有量とTi、Zr、Hf化合物の酸化物換算の合計含有量との合計が2.0~12.5%であり、焼鈍分離剤に含有されるTi、Zr、Hf原子の数の総和と、Y、La、Ce原子の数の総和との比が0.15~3.6であり、かつ、焼鈍分離剤を水性スラリーに調整する前の原料粉末中の粒径0.1 μ m以上の粒子の個数密度がそれぞれ20億個/g以上である前記Y、La、Ceからなる群から選択される金属化合物粉体および前記Ti、Zr、Hfからなる群から選択される金属化合物粉体を適用した焼鈍分離剤を用いれば、磁束密度改善元素（Sn、Sb、Bi、Te、Pb等）を含有した熱延鋼板から製造された方向性電磁鋼板であっても、A1ピーク位置 D_{A1} が2.0~10.0 μ mとなり、かつ、面積基準の円相当径で0.2 μ m以上のサイズのA1酸化物の個数密度NDが0.032~0.20個/ μ m²となり、さらに、グロー放電発光分析法により得られた、A1発光強度のピーク位置における100 μ m×100 μ mのA1酸化物の分布図において、分布図を10 μ m×10 μ mの格子で区切った場合、分布図内の総格子数に対するA1酸化物を含まない格子数の比率（格子比率 R_{A1} ）が5%未満となり、優れた磁気特性及び一次被膜の密着および、良好な被膜外観に得られることを見出した。

[0030] 以上の知見に基づいて完成した本発明による方向性電磁鋼板は、質量%で、C：0.005%以下、Si：2.5~4.5%、Mn：0.02~0.2%、S及びSeからなる群から選択される1種以上の元素：合計で0.0

0.5%以下、 Si : 0.01%以下、及び N : 0.01%以下を含有し、残部は Fe 及び不純物からなる化学組成を有する母材鋼板と、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を備える。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実施したときに得られる Al 発光強度のピーク位置が、一次被膜の表面から板厚方向に2.0~10.0 μm の範囲内に配置され、 Al 発光強度のピーク位置での Al 酸化物の個数密度が0.032~0.2個/ μm^2 であり、グロー放電発光分析法により得られた、 Al 発光強度のピーク位置における100 μm ×100 μm の Al 酸化物の分布図において、分布図を10 μm ×10 μm の格子で区切った場合、分布図内の総格子数に対する Al 酸化物を含まない格子数の比率が5%未満である。

[0031] 本発明による方向性電磁鋼板の製造方法は、質量%で、 C : 0.1%以下、 Si : 2.5~4.5%、 Mn : 0.02~0.2%、 S 及び Se からなる群から選択される1種以上の元素 : 合計で0.005~0.07%、 Si 、 Al : 0.005~0.05%、及び、 N : 0.001~0.030%を含有し、残部が Fe 及び不純物からなる熱延鋼板に対して80%以上の冷延率で冷間圧延を実施して母材鋼板となる冷延鋼板を製造する工程と、冷延鋼板に対して脱炭焼鈍を実施する工程と、脱炭焼鈍後の冷延鋼板の表面に、焼鈍分離剤を含有する水性スラリーを塗布し、400~1000℃の炉で冷延鋼板の表面上の水性スラリーを乾燥する工程と、水性スラリーが乾燥された後の冷延鋼板に対して仕上げ焼鈍を実施する工程とを備える。上記焼鈍分離剤は、 MgO と、 Y 、 La 、 Ce からなる群から選択される金属の化合物を少なくとも1種以上と、 Ti 、 Zr 、 Hf からなる群から選択される金属の化合物を少なくとも1種以上とを含有し、焼鈍分離剤中の MgO 含有量を質量%で100%としたとき、 Y 、 La 、 Ce からなる群から選択される金属の化合物の酸化物換算の合計含有量が0.5~6.0%であり、 Ti 、 Zr 、 Hf からなる群から選択される金属の化合物の酸化物換算の合計含有量が0.8~10.0%であり、 Y 、 La 、 Ce からなる群から選択される金

属の化合物の平均粒径は $10\mu\text{m}$ 以下であり、Ti、Zr、Hfからなる群から選択される金属の化合物の平均粒径のY、La、Ceからなる群から選択される金属の化合物の平均粒径に対する比が $0.1\sim 3.0$ であり、Y、La、Ceからなる群から選択される金属の化合物の酸化物換算の合計含有量とTi、Zr、Hfからなる群から選択される金属の化合物の酸化物換算の合計含有量との合計が $2.0\sim 12.5\%$ であり、焼鈍分離剤において、前記焼鈍分離剤に含有されるTi、Zr、Hf原子の数の総和と、Y、La、Ce原子の数の総和との比が $0.15\sim 3.6$ であり、またさらに、焼鈍分離剤を水性スラリーに調整する前の原料粉末中のY、La、Ceからなる群から選択される金属化合物の粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上の粒子の個数密度およびTi、Zr、Hfからなる群から選択される金属化合物の粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上の粒子の個数密度はそれぞれ 20 億個/g以上である。但し、粒径は、体積基準の球相当径である。

[0032] 上記焼鈍分離剤はさらに、Ca、Sr、Baからなる群から選択される金属の化合物を少なくとも1種以上含有し、焼鈍分離剤中のMgO含有量を質量%で 100% としたとき、Ca、Sr、Baからなる群から選択される金属の化合物の硫酸塩換算の合計含有量を 10% 以下としてもよい。

[0033] 上記方向性電磁鋼板の製造方法において、上記熱延鋼板の化学組成はさらに、Feの一部に代えて、Cu、Sb及びSnからなる群から選択される1種以上の元素を合計で 0.6% 以下含有してもよい。

[0034] 上記方向性電磁鋼板の製造方法において、上記熱延鋼板の化学組成はさらに、Feの一部に代えて、Bi、Te及びPbからなる群から選択される1種以上の元素を合計で 0.03% 以下含有してもよい。

[0035] 本発明による焼鈍分離剤は、方向性電磁鋼板の製造に用いられる。焼鈍分離剤は、MgOと、Y、La、Ceからなる群から選択される金属の化合物を少なくとも1種以上と、Ti、Zr、Hfからなる群から選択される金属の化合物を少なくとも1種以上とを含有し、焼鈍分離剤中のMgO含有量を質量%で 100% としたとき、Y、La、Ceからなる群から選択される金

属の化合物の酸化物換算の合計含有量が0.5～6.0%であり、Ti、Zr、Hfからなる群から選択される金属の化合物の酸化物換算の合計含有量が0.8～10.0%であり、Y、La、Ceからなる群から選択される金属の化合物の平均粒径は10 μ m以下であり、Ti、Zr、Hfからなる群から選択される金属の化合物の平均粒径のY、La、Ceからなる群から選択される金属の化合物の平均粒径に対する比が0.1～3.0であり、Y、La、Ceからなる群から選択される金属の化合物の酸化物換算の合計含有量とTi、Zr、Hfからなる群から選択される金属の化合物の酸化物換算の合計含有量との合計が2.0～12.5%であり、焼鈍分離剤に含有されるTi、Zr、Hf原子の数の総和と、Y、La、Ce原子の数の総和との比が0.15～3.6であり、またさらに、焼鈍分離剤を水性スラリーに調整する前の原料粉末中のY、La、Ceからなる群から選択される金属化合物の粒径0.1 μ m以上の粒子の個数密度およびTi、Zr、Hfからなる群から選択される金属化合物の粒径0.1 μ m以上の粒子の個数密度は20億個/g以上である。但し、粒径は、体積基準の球相当径である。

[0036] 上記焼鈍分離剤はさらに、Ca、Sr、Baからなる群から選択される金属の化合物を少なくとも1種以上含有し、焼鈍分離剤中のMgO含有量を質量%で100%としたとき、Ca、Sr、Baからなる群から選択される金属の硫酸塩換算の合計含有量を10%以下としてもよい。

[0037] 以下、本発明による方向性電磁鋼板、方向性電磁鋼板の製造方法、及び、方向性電磁鋼板の製造に用いられる焼鈍分離剤について詳述する。本明細書において、元素の含有量に関する%は、特に断りのない限り、質量%を意味する。また、数値A及びBについて「A～B」という表記は「A以上B以下」を意味するものとする。かかる表記において数値Bのみに単位を付した場合には、当該単位が数値Aにも適用されるものとする。

[0038] [方向性電磁鋼板の構成]

本発明による方向性電磁鋼板は、母材鋼板と、母材鋼板表面に形成されている一次被膜とを備える。

[0039] [母材鋼板の化学組成]

上述の方向性電磁鋼板を構成する母材鋼板の化学組成は、次の元素を含有する。なお、後述の製造方法で説明するとおり、母材鋼板は、後述する化学組成を有する熱延鋼板を用いて、冷間圧延を実施することにより製造される。

[0040] C : 0.005%以下

炭素 (C) は、製造工程中における脱炭焼鈍工程完了までの組織制御に有効な元素であるが、C含有量が0.005%を超えれば、製品板である方向性電磁鋼板の磁気特性が低下する。したがって、C含有量は0.005%以下である。C含有量はなるべく低い方が好ましい。しかしながら、C含有量を0.0001%未満に低減しても、製造コストが掛るだけで、上記効果はそれほど変化しない。したがって、C含有量の好ましい下限は0.0001%である。

[0041] Si : 2.5~4.5%

シリコン (Si) は鋼の電気抵抗を高めて、渦電流損を低減する。Si含有量が2.5%未満であれば、上記効果が十分に得られない。一方、Si含有量が4.5%を超えれば、鋼の冷間加工性が低下する。したがって、Si含有量は2.5~4.5%である。Si含有量の好ましい下限は2.6%であり、さらに好ましくは2.8%である。Si含有量の好ましい上限は4.0%であり、さらに好ましくは3.8%である。

[0042] Mn : 0.02~0.20%

マンガン (Mn) は、製造工程中において、後述のS及びSeと結合してMnS及びMnSeを形成する。これらの析出物は、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、二次再結晶を起こさせる。Mnはさらに、鋼の熱間加工性を高める。Mn含有量が0.02%未満であれば、上記効果が十分に得られない。一方、Mn含有量が0.20%を超えれば、二次再結晶が発現せず、鋼の磁気特性が低下する。したがって、Mn含有量は0.02~0.20%である。Mn含有量の好ましい下限は0.0

3%であり、さらに好ましくは0.04%である。Mn含有量の好ましい上限は0.13%であり、さらに好ましくは0.10%である。

[0043] S及びSeからなる群から選択される1種以上の元素：合計で0.005%以下

硫黄（S）及びセレン（Se）は、製造工程中において、Mnと結合して、インヒビターとして機能するMnS及びMnSeを形成する。しかしながら、これらの元素の含有量が合計で0.005%を超えれば、残存するインヒビターにより、磁気特性が低下する。さらに、S及びSeの偏析により、方向性電磁鋼板において、表面欠陥が発生する場合がある。したがって、方向性電磁鋼板において、S及びSeからなる群から選択される1種以上の合計含有量は0.005%以下である。方向性電磁鋼板におけるS及びSe含有量の合計はなるべく低い方が好ましい。しかしながら、方向性電磁鋼板中のS含有量及びSe含有量の合計を0.0005%未満に低減しても、製造コストが高くなるだけで、上記効果はそれほど変化しない。したがって、方向性電磁鋼板中のS及びSeからなる群から選択される1種以上の合計含有量の好ましい下限は0.0005%である。

[0044] sol. Al : 0.01%以下

アルミニウム（Al）は、方向性電磁鋼板の製造工程中において、Nと結合してAlNを形成し、インヒビターとして機能する。しかしながら、方向性電磁鋼板中の sol. Al 含有量が0.01%を超えれば、鋼板中に上記インヒビターが過剰に残存するため、磁気特性が低下する。したがって、 sol. Al 含有量は0.01%以下である。 sol. Al 含有量の好ましい上限は0.004%であり、さらに好ましくは0.003%である。 sol. Al 含有量はなるべく低い方が好ましい。しかしながら、方向性電磁鋼板中の sol. Al 含有量を0.0001%未満に低減しても、製造コストが高くなるだけで、上記効果はそれほど変化しない。したがって、方向性電磁鋼板中の sol. Al 含有量の好ましい下限は0.0001%である。なお、本明細書において、 sol. Al は酸可溶Alを意味する。したがって、

s o l. A l 含有量は、酸可溶 A l の含有量である。

[0045] N : 0. 0 1 % 以下

窒素 (N) は、方向性電磁鋼板の製造工程中において、A l と結合して A l N を形成し、インヒビターとして機能する。しかしながら、方向性電磁鋼板中の N 含有量が 0. 0 1 % を超えれば、方向性電磁鋼板中に上記インヒビターが過剰に残存するため、磁気特性が低下する。したがって、N 含有量は 0. 0 1 % 以下である。N 含有量の好ましい上限は 0. 0 0 4 % であり、さらに好ましくは 0. 0 0 3 % である。N 含有量はなるべく低い方が好ましい。しかしながら、方向性電磁鋼板中の N 含有量の合計を 0. 0 0 0 1 % 未満に低減しても、製造コストが高くなるだけで、上記効果はそれほど変化しない。したがって、方向性電磁鋼板中の N 含有量の好ましい下限は 0. 0 0 0 1 % である。

[0046] 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、F e 及び不純物からなる。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、又は、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。

[0047] [不純物について]

本発明による方向性電磁鋼板の母材鋼板中の不純物において、C u、S n、S b、B i、T e 及び P b からなる群から選択される 1 種以上の元素の合計含有量は 0. 3 0 % 以下である。

[0048] 銅 (C u)、スズ (S n)、アンチモン (S b)、ビスマス (B i)、テルル (T e) 及び鉛 (P b) は仕上焼鈍の一過程で「純化焼鈍」とも呼ばれる高温熱処理により、母材鋼板の中の C u、S n、S b、B i、T e 及び P b の一部が系外に排出される。これらの元素は仕上焼鈍において二次再結晶の方位選択性を高めて磁束密度を改善する作用を発揮するが、仕上焼鈍完了後は方向性電磁鋼板中に残存すると単なる不純物として鉄損を劣化させる。

したがって、Cu、Sn、Sb、Bi、Te及びPbからなる群から選択される1種以上の元素の合計含有量は0.30%以下である。上述のとおりこれらの元素は不純物であるため、これらの元素の合計含有量はなるべく低い方が好ましい。

[0049] [一次被膜]

本発明による方向性電磁鋼板はさらに、上述のとおり、一次被膜を備える。一次被膜は、母材鋼板の表面上に形成されている。一次被膜の主成分はフォルステライト (Mg_2SiO_4) である。より具体的には、一次被膜は50～90質量%の Mg_2SiO_4 を含有する。

[0050] なお、一次被膜の主成分は上記のとおり Mg_2SiO_4 であるが、一次被膜はY、La、Ce及びTi、Zr、Hfも含有する。一次被膜中のY、La、Ce含有量の合計は0.001～6.0%である。一次被膜中のTi、Zr、Hf含有量の合計は0.0005～4.0%である。

[0051] 上述のとおり、本発明では、方向性電磁鋼板の製造方法において、上述のY、La、Ce化合物とともに、Ti、Zr、Hf化合物を含有した焼鈍分離剤を用いる。これにより、方向性電磁鋼板の磁気特性を高め、一次被膜の被膜密着性も高めることができる。焼鈍分離剤中にY、La、Ce及びTi、Zr、Hfが含有されるため、一次被膜も、上述の含有量のY、La、Ce及びTi、Zr、Hfを含有する。

[0052] 一次被膜中の Mg_2SiO_4 含有量は次の方法で測定できる。方向性電磁鋼板を電解して一次被膜単体を母材鋼板の表面から分離する。分離された一次皮膜中のMgを誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) で定量分析する。得られた定量値 (質量%) と Mg_2SiO_4 の分子量との積を、Mgの原子量で除して Mg_2SiO_4 当量の含有量を求める。

[0053] 一次被膜中のY、La、Ce含有量の合計及びTi、Zr、Hf含有量の合計は次の方法で測定できる。方向性電磁鋼板を電解して一次被膜単体を母材鋼板の表面から分離する。分離された一次皮膜中のY含有量 (質量%)、La含有量 (質量%)、Ce含有量 (質量%)、Ti含有量 (質量%)、Z

r含有量（質量％）およびHf含有量（質量％）をICP-MSで定量分析し、Y含有量、La含有量、Ce含有量の合計およびTi含有量、Zr含有量、Hf含有量の合計を求める。

[0054] [GDS法によるAl発光強度のピーク位置]

本発明による方向性電磁鋼板ではさらに、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実施したときに得られるAl発光強度のピーク位置が、一次被膜の表面から板厚方向に2.0～10.0μmの範囲内に配置される。

[0055] 方向性電磁鋼板において、一次被膜と鋼板（地金）の界面は、嵌入構造を有する。具体的には、一次被膜の一部が、鋼板表面から鋼板内部に進入している。鋼板表面から鋼板内部に進入している一次被膜の一部は、いわゆるアンカー効果を発揮して、一次被膜の鋼板に対する密着性を高める。以降、本明細書では、鋼板表面から鋼板内部に進入している一次被膜の一部を、「一次被膜の根」と定義する。

[0056] 一次被膜の根が鋼板内部に深く入り込んでいる領域において、一次被膜の根の主成分は、Al酸化物の一種であるスピネル（ $MgAl_2O_4$ ）である。グロー放電発光分析法による元素分析を実施したときに得られるAl発光強度のピークは、上記スピネルの存在位置を示している。

[0057] 上記Al発光強度ピークの一次被膜表面からの深さ位置をAlピーク位置 D_{Al} （μm）と定義する。Alピーク位置 D_{Al} が2.0μm未満である場合、スピネルが鋼板表面から浅い（低い）位置に形成されていることを意味する。つまり、一次被膜の根が浅いことを意味する。この場合、一次被膜の密着性が低い。一方、Alピーク位置 D_{Al} が10.0μmを超える場合、一次被膜の根が過度に発達しており、鋼板内部の深い部分まで一次被膜の根が進入している。この場合、一次被膜の根が磁壁移動を阻害する。その結果、磁気特性が低下する。

[0058] Alピーク位置 D_{Al} が2.0～10.0μmであれば、優れた磁気特性を維持しつつ、被膜の密着性を高めることができる。Alピーク位置 D_{Al} の好

ましい下限は $3.0\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $4.0\mu\text{m}$ である。 $A\text{I}$ ピーク位置 $D_{A\text{I}}$ の好ましい上限は $9.0\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $8.0\mu\text{m}$ である。

[0059] $A\text{I}$ ピーク位置 $D_{A\text{I}}$ は次の方法で測定できる。周知のグロー放電発光分析法（GDS法）を用いて、元素分析を実施する。具体的には、方向性電磁鋼板の表面上を $A\text{r}$ 雰囲気にする。方向性電磁鋼板に電圧をかけてグロープラズマを発生させ、鋼板表層をスパッタリングしながら板厚方向に分析する。

[0060] グロープラズマ中で原子が励起されて発生する元素特有の発光スペクトル波長に基づいて、鋼板表層に含まれる $A\text{I}$ を同定する。さらに、同定された $A\text{I}$ の発光強度を深さ方向にプロットする。プロットされた $A\text{I}$ 発光強度に基づいて、 $A\text{I}$ ピーク位置 $D_{A\text{I}}$ を求める。

[0061] 元素分析における一次被膜の表面からの深さ位置は、スパッタ時間に基づいて算定可能である。具体的には、予め標準サンプルにおいて、スパッタ時間とスパッタ深さの関係（以下、サンプル結果という）を求めておく。サンプル結果を用いて、スパッタ時間をスパッタ深さに変換する。変換されたスパッタ深さを、元素分析（ $A\text{I}$ 分析）した深さ位置（一次被膜の表面からの深さ位置）と定義する。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。

[0062] [放電痕におけるサイズ $0.2\mu\text{m}$ 以上の $A\text{I}$ 酸化物の個数密度 ND]

本発明による方向性電磁鋼板ではさらに、 $A\text{I}$ ピーク位置 $D_{A\text{I}}$ での面積基準の円相当径で $0.2\mu\text{m}$ 以上のサイズの $A\text{I}$ 酸化物の個数密度 ND が $0.032\sim 0.20$ 個/ μm^2 である。

[0063] 上述のとおり、 $A\text{I}$ ピーク位置 $D_{A\text{I}}$ は、一次被膜の根の部分に相当する。一次被膜の根には、 $A\text{I}$ 酸化物であるスピネル（ MgAl_2O_4 ）が多く存在する。したがって、 $A\text{I}$ ピーク位置 $D_{A\text{I}}$ での任意の領域（たとえば、グロー放電の放電痕の底部）における $A\text{I}$ 酸化物の個数密度を $A\text{I}$ 酸化物個数密度 ND と定義したとき、 $A\text{I}$ 酸化物個数密度 ND は一次被膜の根（スピネル）の鋼板表層での分散状態を示す指標となる。

[0064] A I 酸化物個数密度NDが0.032個/ μm^2 未満の場合、一次被膜の根が十分に形成されていない。そのため、一次被膜の均一性が低い。一方、A I 酸化物個数密度NDが0.20個/ μm^2 を超える場合、一次被膜の根が過剰に発達しており、鋼板内部の深い部分まで一次被膜の根が進入している。この場合、一次被膜の根が二次再結晶および磁壁移動を阻害し、磁気特性が低下する。したがって、A I 酸化物個数密度NDは0.032~0.20個/ μm^2 である。A I 酸化物個数密度NDの好ましい下限は0.035個/ μm^2 であり、さらに好ましくは0.04個/ μm^2 である。数密度NDの好ましい上限は0.12個/ μm^2 であり、さらに好ましくは0.08個/ μm^2 である。

[0065] A I 酸化物個数密度NDは次の方法で求めることができる。グロー放電発光分析装置により、A I ピーク位置 D_{AI} までグロー放電を実施する。A I ピーク位置 D_{AI} での放電痕のうち、任意の $30\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ 以上の領域（観察領域）に対して、エネルギー分散型X線分光器（EDS）による元素分析を実施して、観察領域の特性X線強度の分布を示すマップを作成し、A I 酸化物を特定する。具体的には、観察領域におけるOの特性X線の最大強度に対して、50%以上のOの特性X線の強度が分析される領域を酸化物と特定する。特定された酸化物領域において、A I の特定X線の最大強度に対して、30%以上のA I の特定X線の強度が分析される領域をA I 酸化物と特定する。特定されたA I 酸化物は主としてスピネルであり、他に、Mg、Ca、Sr、Ba等とA I とを高濃度で含むケイ酸塩である可能性がある。特定されたA I 酸化物のうち、面積基準の円相当径で $0.2\mu\text{m}$ 以上のサイズのA I 酸化物の個数をカウントし、次の式でA I 酸化物個数密度ND（個/ μm^2 ）を求める。

円相当径 $=\sqrt{(4/\pi \cdot (A I \text{ 酸化物と特定された領域の面積(特性X線強度の分布を示すマップにおける1分析点あたりの面積} \times A I \text{ 酸化物と特定された領域に相当する分析点数)})}$

特性X線強度の分布を示すマップにおける、1分析点あたりの面積＝観察

領域面積÷分析点数

$ND = \text{円相当径 } 0.2 \mu\text{m 以上の特定された Al 酸化物の個数} / \text{観察領域の面積}$

[0066] 一次被膜中の Y、La、Ce 含有量が 0.001～6.0% であり、一次被膜中の Ti、Zr、Hf 含有量が 0.0005～4.0% であれば、Al ピーク位置 D_{Al} が 2.0～10.0 μm となり、Al ピーク位置 D_{Al} での Al 酸化物の個数密度 ND が 0.032～0.20 個/ μm^2 となる。

[0067] [格子比率 RA_{Al}]

本発明による方向性電磁鋼板ではさらに、グロー放電発光分析法により得られた、Al ピーク位置 D_{Al} における Al 酸化物の分布図において、100 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ の分布図を 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ の格子で区切り、分布図内の総格子数に対する Al 酸化物を含まない格子数の比率（格子比率 RA_{Al} ）が 5% 以下である。

[0068] 上述のとおり、Al ピーク位置 D_{Al} は、一次被膜の根の部分に相当する。一次被膜の根には、Al 酸化物であるスピネル ($MgAl_2O_4$) が多く存在する。したがって、格子比率 RA は、Al 酸化物個数密度 ND と同様に、一次被膜の根（Al 酸化物）の鋼板表層での分散状態を示す指標となる。

[0069] 格子比率 RA_{Al} が 5% を超える場合、一次被膜の根が均一に形成されていない。そのため、被膜の発達による色むらが生じており、被膜外観が劣化する。したがって、格子比率 RA_{Al} は 5% 以下である。格子比率 RA の好ましい上限は 3% であり、さらに好ましくは 2% である。

[0070] 格子比率 RA_{Al} は次の方法で求めることができる。グロー放電発光分析装置により、Al ピーク位置 D_{Al} までグロー放電を実施する。Al ピーク位置 D_{Al} での放電痕のうち、任意の 100 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ の領域（観察領域）に対して、エネルギー分散型 X 線分光器（EDS）による元素分析を実施して、観察領域中の Al 酸化物を特定する。具体的には、観察領域における O の特性 X 線の最大強度に対して、50% 以上の O の特性 X 線の強度が分析される領域を酸化物と特定する。特定された酸化物領域において、Al の特定

X線の最大強度に対して、30%以上のAlの特定X線の強度が分析される領域をAl酸化物と特定する。特定されたAl酸化物は主としてスピネルであり、他に、Mg、Ca、Sr、Ba等とAlとを高濃度で含むケイ酸塩である可能性がある。測定結果に基づいて、観察領域におけるAl酸化物の分布図を作成する。

[0071] 作成された分布図を $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の格子で区切る。そして、各格子内にAl酸化物が含まれているか否かを特定する。特定後、Al酸化物を含まない格子数をカウントする。Al酸化物を含まない格子数を得た後、次の式により格子比率 R_{Al} (%) を求める。

$$\text{格子比率 } R_{Al} = \text{Al酸化物を含まない格子数} / \text{分布図中の総格子数} \times 100$$

[0072] [製造方法]

本発明による方向性電磁鋼板の製造方法の一例を説明する。方向性電磁鋼板の製造方法の一例は、冷延工程と、脱炭焼鈍工程と、仕上げ焼鈍工程とを備える。以下、各工程について説明する。

[0073] [冷延工程]

冷延工程では、熱延鋼板に対して冷間圧延を実施して、冷延鋼板を製造する。熱延鋼板は次の化学組成を含有する。

[0074] C : 0.1%以下、

熱延鋼板中のC含有量が0.1%を超えれば、脱炭焼鈍に必要となる時間が長くなる。この場合、製造コストが高くなり、かつ、生産性も低下する。したがって、熱延鋼板のC含有量は0.1%以下である。熱延鋼板のC含有量の好ましい上限は0.092%であり、さらに好ましくは0.085%である。延鋼板のC含有量の下限は0.005%であり、好ましくは0.02%であり、さらに好ましくは0.04%である。

[0075] Si : 2.5~4.5%、

製品である方向性電磁鋼板の化学組成の項目で説明したとおり、Siは鋼の電気抵抗を高めるが、過剰に含有されれば、冷間加工性が低下する。熱延

鋼板のS i 含有量が2.5～4.5%であれば、仕上げ焼鈍工程後の方向性電磁鋼板のS i 含有量が2.5～4.5%となる。熱延鋼板のS i 含有量の上限は、好ましくは4.0%であり、さらに好ましくは3.8%である。熱延鋼板のS i 含有量の下限は、好ましくは2.6%であり、さらに好ましくは2.8%である。

[0076] Mn : 0.02～0.20%

製品である方向性電磁鋼板の化学組成の項目で説明したとおり、製造工程において、MnはS及びSeと結合して析出物を形成し、インヒビターとして機能する。Mnはさらに、鋼の熱間加工性を高める。熱延鋼板のMn含有量が0.02～0.20%であれば、仕上げ焼鈍工程後の方向性電磁鋼板のMn含有量が0.02～0.20%となる。熱延鋼板のMn含有量の上限は、好ましくは0.13%であり、さらに好ましくは0.1%である。熱延鋼板のMn含有量の下限は、好ましくは0.03%であり、さらに好ましくは0.04%である。

[0077] S及びSeからなる群から選択される1種以上の元素：合計で0.005～0.07%

製造工程において、硫黄(S)及びセレン(Se)はMnと結合して、MnS及びMnSeを形成する。MnS及びMnSeはいずれも、二次再結晶中の結晶粒成長を抑制するために必要なインヒビターとして機能する。S及びSeからなる群から選択される1種以上の元素の合計含有量が0.005%未満であれば、上記効果が得られにくい。一方、S及びSeからなる群から選択される1種以上の元素の合計含有量が0.07%を超えれば、製造工程において二次再結晶が発現せず、鋼の磁気特性が低下する。したがって、熱延鋼板中において、S及びSeからなる群から選択される1種以上の元素の合計含有量は0.005～0.07%である。S及びSeからなる群から選択される1種以上の元素の合計含有量の好ましい下限は0.008%であり、さらに好ましくは0.016%である。S及びSeからなる群から選択される1種以上の元素の合計含有量の好ましい上限は0.06%であり

、さらに好ましくは0.05%である。

[0078] $\text{sol. Al} : 0.005 \sim 0.05\%$

製造工程中において、アルミニウム (Al) は、Nと結合してAlNを形成する。AlNはインヒビターとして機能する。熱延鋼板中の sol. Al 含有量が0.005%未満であれば、上記効果が得られない。一方、熱延鋼板中の sol. Al 含有量が0.05%を超えれば、AlNが粗大化する。この場合、AlNがインヒビターとして機能しにくくなり、二次再結晶が発現しない場合がある。したがって、熱延鋼板中の sol. Al 含有量は0.005~0.05%である。熱延鋼板中の sol. Al 含有量の好ましい上限は0.04%であり、さらに好ましくは0.035%である。熱延鋼板中の sol. Al 含有量の好ましい下限は0.01%であり、さらに好ましくは0.015%である。

[0079] $\text{N} : 0.001 \sim 0.030\%$

製造工程中において、窒素 (N) は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。熱延鋼板中のN含有量が0.001%未満であれば、上記効果が得られない。一方、熱延鋼板中のN含有量が0.030%を超えれば、AlNが粗大化する。この場合、AlNがインヒビターとして機能しにくくなり、二次再結晶が発現しない場合がある。したがって、熱延鋼板中のN含有量は0.001~0.030%である。熱延鋼板中のN含有量の好ましい上限は0.012%であり、さらに好ましくは0.010%である。熱延鋼板中のN含有量の好ましい下限は0.005%であり、さらに好ましくは0.006%である。

[0080] 本発明の熱延鋼板の化学組成の残部は、Fe及び不純物からなる。ここで、不純物とは、熱延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であって、本実施形態の熱延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。

[0081] [任意元素について]

本発明による熱延鋼板はさらに、Feの一部に代えて、Cu、Sn及びS

bからなる群から選択される1種以上の元素を合計で0.6%以下含有してもよい。これらの元素はいずれも任意元素である。

[0082] Cu、Sn及びSbからなる群から選択される1種以上の元素：合計で0～0.6%

銅(Cu)、スズ(Sn)及びアンチモン(Sb)はいずれも任意元素であり、含有されなくてもよい。含有される場合、Cu、Sn及びSbはいずれも、方向性電磁鋼板の磁束密度を高める。Cu、Sn及びSbが少しでも含有されれば、上記効果がある程度得られる。しかしながら、Cu、Sn及びSb含有量が合計で0.6%を超えれば、脱炭焼鈍時に内部酸化層が形成しにくくなる。この場合、仕上げ焼鈍時に、焼鈍分離剤のMgO及び内部酸化層のSiO₂が反応して進行する一次被膜形成が遅延する。その結果、一次皮膜の密着性が低下する。また、純化焼鈍後にCu、Sn、Sbが不純物元素として残存しやすくなる。その結果、磁気特性が劣化する。したがって、Cu、Sn及びSbからなる群から選択される1種以上の元素の含有量は合計で0～0.6%である。Cu、Sn及びSbからなる群から選択される1種以上の元素の合計含有量の好ましい下限は0.005%であり、さらに好ましくは、0.007%である。Cu、Sn及びSbからなる群から選択される1種以上の元素の合計含有量の好ましい上限は0.5%であり、さらに好ましくは、0.45%である。

[0083] 本発明による熱延鋼板はさらに、Feの一部に代えて、Bi、Te及びPbからなる群から選択される1種以上の元素を合計で0.03%以下含有してもよい。これらの元素はいずれも任意元素である。

[0084] Bi、Te及びPbからなる群から選択される1種以上の元素：合計で0～0.03%

ビスマス(Bi)、テルル(Te)及び鉛(Pb)はいずれも任意元素であり、含有されなくてもよい。含有される場合、Bi、Te及びPbはいずれも、方向性電磁鋼板の磁束密度を高める。これらの元素が少しでも含有されれば、この効果がある程度得られる。しかしながら、これらの元素の合計

含有量が0.03%を超えれば、仕上げ焼鈍時にこれらの元素が表面に偏析して、一次被膜と鋼板の界面が平坦化する。この場合、一次被膜の被膜密着性が低下する。したがって、Bi、Te及びPbからなる群から選択される1種以上の元素の合計含有量は0~0.03%である。Bi、Te及びPbからなる群から選択される1種以上の元素の合計含有量の好ましい下限値は、0.0005%であり、さらに好ましくは、0.001%である。Bi、Te及びPbからなる群から選択される1種以上の合計含有量の好ましい上限は0.02%であり、さらに好ましくは0.015%である。

[0085] 上述の化学組成を有する熱延鋼板は、周知の方法で製造される。熱延鋼板の製造方法の一例は次のとおりである。上述の熱延鋼板と同じ化学組成を有するスラブを準備する。スラブは周知の精錬工程及び鑄造工程を実施することにより製造される。スラブを加熱する。スラブの加熱温度はたとえば、1280℃超~1350℃である。加熱されたスラブに対して熱間圧延を実施し、熱延鋼板を製造する。

[0086] 準備された熱延鋼板に対して、冷間圧延を実施して、母材鋼板である冷延鋼板を製造する。冷間圧延は1回のみ実施してもよいし、複数回実施してもよい。冷間圧延を複数回実施する場合、冷間圧延を実施した後、軟化を目的とした中間焼鈍を実施し、その後、冷間圧延を実施する。1回又は複数回の冷間圧延を実施して、製品板厚（製品としての板厚）を有する冷延鋼板を製造する。

[0087] 1回又は複数回での冷間圧延における、冷延率は80%以上である。ここで、冷延率(%)は次のとおり定義される。

$$\text{冷延率}(\%) = (1 - \text{最後の冷間圧延後の冷延鋼板の板厚} / \text{最初の冷間圧延開始前の熱延鋼板の板厚}) \times 100$$

[0088] なお、冷延率の好ましい上限は95%である。また、熱延鋼板に対して冷間圧延を実施する前に、熱延鋼板に対して熱処理を実施してもよいし、酸洗を実施してもよい。

[0089] [脱炭焼鈍工程]

冷延工程により製造された鋼板に対して、脱炭焼鈍を実施し、必要に応じて窒化焼鈍を行う。脱炭焼鈍は、周知の水素－窒素含有湿潤雰囲気中で実施される。脱炭焼鈍により、方向性電磁鋼板のC濃度を、磁気時効劣化を抑制可能な50ppm以下に低減する。脱炭焼鈍ではさらに、鋼板において、一次再結晶が発現して、冷延工程により導入された加工ひずみが解放される。さらに、脱炭焼鈍工程では、鋼板の表層部にSiO₂を主成分とする内部酸化層が形成される。脱炭焼鈍での焼鈍温度は周知であり、たとえば750～950℃である。焼鈍温度での保持時間はたとえば、1～5分である。

[仕上焼鈍工程]

脱炭焼鈍工程後の鋼板に対して、仕上焼鈍工程を実施する。仕上焼鈍工程では、はじめに、鋼板の表面に焼鈍分離剤を含有する水性スラリーを塗布する。塗布量は、たとえば、1m²の鋼板に片面あたり4～15g/m²程度で塗布する。そして、水性スラリーを塗布された鋼板に対して400～1000℃の炉に挿入して乾燥した後、焼鈍（仕上焼鈍）を実施する。

[0090] [水性スラリーについて]

水性スラリーは、後述する焼鈍分離剤に工業用純水を加え、攪拌して精製する。焼鈍分離剤と工業用純水の比率は、ロールコーターで塗布した時に、所要の塗布量となるように決定すればよく、例えば、2倍以上20倍以下が好ましい。焼鈍分離剤に対する水の比率が2倍未満である場合、水スラリーの粘度が高くなり過ぎて、焼鈍分離剤を鋼板表面に均一に塗布できないので好ましくない。焼鈍分離剤に対する水の比率が20倍超である場合、引き続き乾燥工程で水スラリーの乾燥が不十分となり、仕上焼鈍において残存した水分が鋼板を追加酸化させることで、一次被膜の外観が劣化するので好ましくない。

[0091] [焼鈍分離剤について]

本発明において、仕上焼鈍工程で使用される焼鈍分離剤は、酸化マグネシウム(MgO)と、添加剤とを含有する。MgOは焼鈍分離剤の主成分であり、「主成分」とはある物質に50質量%以上含まれている成分のことを言

い、好ましくは70質量%以上、より好ましくは90質量%以上である。焼鈍分離剤の鋼板への付着量は、片面あたり、例えば、 2 g/m^2 以上 10 g/m^2 以下が好ましい。焼鈍分離剤の鋼板への付着量が 2 g/m^2 未満である場合、仕上焼鈍において、鋼板同士が焼き付いてしまうので好ましくない。焼鈍分離剤の鋼板への付着量が 10 g/m^2 超である場合、製造コストが増大するので好ましくない。焼鈍分離剤の塗布は、水性スラリーによる塗布の代わりに、静電塗布などでも構わない。

添加剤は、Y、La、Ceからなる群から選択される金属の化合物を少なくとも1種以上と、Ti、Zr、Hfからなる群から選択される金属の化合物を少なくとも1種以上とを含有し、焼鈍分離剤中のMgO含有量を質量%で100%としたとき、Y、La、Ceからなる群から選択される金属の化合物の酸化物換算の合計含有量が0.5~6.0%であり、Ti、Zr、Hfからなる群から選択される金属の化合物の酸化物換算の合計含有量が0.8~10.0%である。さらに、焼鈍分離剤において、前記焼鈍分離剤に含有されるTi、Zr、Hf原子の数の総和と、Y、La、Ce原子の数の総和との比が0.15~3.6である。さらに、焼鈍分離剤において、前記Y、La、Ceからなる群から選択される金属の化合物の酸化物換算の合計含有量とTi、Zr、Hfからなる群から選択される金属の化合物の酸化物換算の合計含有量との合計が、2.0~12.5%である。以下、焼鈍分離剤中の添加剤について詳述する。

[0092] [添加剤]

添加剤は、Y、La、Ceからなる群から選択される金属の化合物を少なくとも1種以上及びTi、Zr、Hfからなる群から選択される金属の化合物を少なくとも1種以上を含有する。Y、La、Ceからなる群から選択される金属の化合物の酸化物換算の含有量及びTi、Zr、Hfからなる群から選択される金属の化合物の酸化物換算の含有量は次のとおりである。

[0093] [Y、La、Ceからなる群から選択される金属の化合物]

Y、La、Ceからなる群から選択される金属の化合物（Y、La、Ce

化合物という)は、焼鈍分離剤中のMgO含有量を質量%で100%としたとき酸化物換算で合計0.5~6.0%含有される。ここで、焼鈍分離剤中に含有されるある1種のY、La、Ce化合物をM_{RE}と定義し、前記焼鈍分離剤におけるM_{RE}の酸化物換算の含有量W_{RE}(質量%)は次のとおりである。

$$W_{RE} = (M_{RE} \text{ 添加量 (質量\%)}) / (M_{RE} \text{ の分子量}) \times ((Y_2O_3 \text{ の分子量}) \times (M_{RE} \text{ 1 分子あたりのY原子数} / 2) + (La_2O_3 \text{ の分子量}) \times (M_{RE} \text{ 1 分子あたりのLa原子数} / 2) + (CeO_2 \text{ の分子量}) \times (M_{RE} \text{ 1 分子あたりのCe原子数}))$$

また、前記M_{RE}について、前記焼鈍分離剤に含まれるMg原子の数に対する、Y、La、Ce原子の数の総和の比x_{RE}は次のとおりである。

$$x_{RE} = ((M_{RE} \text{ 1 分子あたりのYの原子数}) + (M_{RE} \text{ 1 分子あたりのLaの原子数}) + (M_{RE} \text{ 1 分子あたりのCeの原子数})) \times (M_{RE} \text{ の添加量 (質量\%)}) / (M_{RE} \text{ の分子量}) \times (MgO \text{ の分子量} / 100)$$

したがって、1種または2種以上のY、La、Ce化合物を添加した焼鈍分離剤における、MgO含有量を質量%で100%としたときのY、La、Ce化合物の酸化物換算の合計含有量C_{RE}(以下、Y、La、Ce化合物の酸化物換算含有量C_{RE}という)および焼鈍分離剤におけるMg原子の数に対するY、La、Ce原子の数の総和の比X_{RE}(以下、Y、La、Ce原子の存在比X_{RE}という)は、それぞれ、焼鈍分離剤中に含有されるY、La、Ceからなる群から選択される金属の化合物種それぞれのW_{RE}の総和、x_{RE}の総和である。

[0094] Y、La、Ce化合物はたとえば、酸化物および後述の乾燥処理及び仕上焼鈍処理で一部又は全部が酸化物に変化する水酸化物、炭酸塩、硫酸塩等である。Y、La、Ce化合物は、一次被膜が凝集するのを抑制する。Y、La、Ce化合物はさらに、酸素放出源として機能する。そのため、仕上げ焼鈍で形成される一次被膜の根の成長が促進される。その結果、一次被膜の鋼板に対する密着性が高まる。Y、La、Ce化合物の酸化物換算含有量C_{RE}

が0.5%未満であれば、上記効果が十分に得られない。一方、Y、La、Ce化合物の酸化物換算含有量 C_{RE} が6.0%を超えれば、一次被膜の根が過剰に発達する。この場合、一次被膜の根が磁壁移動を阻害するため、磁気特性が低下する。Y、La、Ce化合物の酸化物換算含有量 C_{RE} が6.0%を超えればさらに、焼鈍分離剤中のMgO含有量が低くなるため、フォーステライトの生成が抑制される。つまり、反応性が低下する。したがって、Y、La、Ce化合物の酸化物換算含有量 C_{RE} は0.5~6.0%である。Y、La、Ce化合物の酸化物換算含有量 C_{RE} の好ましい下限は1.0%であり、さらに好ましくは2.0%である。Y、La、Ce化合物の酸化物換算含有量 C_{RE} の好ましい上限は5.0%であり、さらに好ましくは4.0%である。

[0095] Y、La、Ce化合物の平均粒径 PS_{RE} は10 μm 以下である。Y、La、Ce化合物の平均粒径 PS_{RE} が10 μm を超えれば、添加量に対してTi、Zr、Hfと反応するY、La、Ce化合物の量が減少するため、一次被膜の根の成長の促進が抑制され、一次被膜の鋼板に対する密着性が低下する。さらに、一次被膜の根が均一に成長せず、一次被膜が薄くなる部分が存在する。その結果、一次被膜発達程度の偏りによる明暗のムラやY、La、Ceを含有する化合物の形成による色むら等の被膜外観の劣化を引き起こす。したがって、平均粒径 PS_{RE} は10 μm 以下である。平均粒径 PS_{RE} の好ましい上限は8 μm であり、さらに好ましくは4 μm である。平均粒径 PS_{RE} の下限については特に限定されないが、工業生産上、たとえば、0.003 μm 以上となる。

[0096] 平均粒径 PS_{RE} は次の方法で測定できる。Y、La、Ce化合物粉末に対して、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置を用いて、JIS Z8825（2013）に準拠したレーザ回折・散乱法による測定を実施する。これにより、平均粒径 PS_{RE} を求めることができる。

[0097] [Ti、Zr、Hfからなる群から選択される金属の化合物]

Ti、Zr、Hfからなる群から選択される金属の化合物（Ti、Zr、

Hf化合物という)は、焼鈍分離剤中のMgOを質量%で100%としたとき酸化物換算で合計0.8~10.0%含有される。ここで、焼鈍分離剤中に含有されるある1種のTi、Zr、Hf化合物を M_{G4} と定義し、前記焼鈍分離剤における M_{G4} の酸化物換算の含有量 W_{G4} (質量%)は次のとおりである。

$$W_{G4} = (M_{G4} \text{ 添加量 (質量\%)}) / (M_{G4} \text{ の分子量}) \times ((TiO_2 \text{ の分子量}) \times (M_{G4} \text{ 1 分子あたりのTi 原子数}) + (ZrO_2 \text{ の分子量}) \times (M_{G4} \text{ 1 分子あたりのZr 原子数}) + (HfO_2 \text{ の分子量}) \times (M_{G4} \text{ 1 分子あたりのHf 原子数}))$$

また、前記 M_{G4} について、前記焼鈍分離剤に含まれるMg原子の数に対する、Ti、Zr、Hf原子の総和の比 x_{G4} は次のとおりである。

$$x_{G4} = ((M_{G4} \text{ 1 分子あたりのTi の原子数}) + (M_{G4} \text{ 1 分子あたりのZr の原子数}) + (M_{G4} \text{ 1 分子あたりのHf の原子数})) \times (M_{G4} \text{ の添加量 (質量\%)}) / (M_{G4} \text{ の分子量}) \times (MgO \text{ の分子量} / 100)$$

したがって、1種または2種以上のTi、Zr、Hf化合物を添加した焼鈍分離剤における、MgO含有量を質量%で100%としたときのTi、Zr、Hf化合物の酸化物換算の合計含有量 C_{G4} (以下、Ti、Zr、Hf化合物の酸化物換算含有量 C_{G4} という)および、焼鈍分離剤におけるMg原子の数に対するTi、Zr、Hf原子の総和の比 X_{G4} (以下、Ti、Zr、Hf原子の存在比 X_{G4} という)は、それぞれ、焼鈍分離剤中に含有されるTi、Zr、Hfからなる群から選択される金属の各化合物の W_{G4} の総和、 x_{G4} 総和である。

[0098] Ti、Zr、Hf化合物はたとえば、酸化物および後述の乾燥処理及び仕上焼鈍処理で一部又は全部が酸化物に変化する水酸化物、炭酸塩、硫酸塩等である。Ti、Zr、Hf化合物は、Y、La、Ce化合物と共に焼鈍分離剤に含有される場合、仕上げ焼鈍中にY、La、Ce化合物の一部と反応して複合酸化物を形成する。複合酸化物が形成されれば、Y、La、Ce化合物が単独で含有される場合と比較して、焼鈍分離剤の酸素放出能を増加でき

る。そのため、Y、La、Ce化合物に代えて、Ti、Zr、Hf化合物が含有されることにより、過剰なY、La、Ce化合物含有に伴う磁気特性の低下を抑制しつつ、被膜が均質に成長し、被膜外観が良好になるとともに、一次被膜の根の成長を促進し、一次被膜の鋼板に対する密着性を高めることができる。Ti、Zr、Hf化合物の酸化物換算含有量 C_{G4} が0.8%未満であれば、上記効果を十分に得られない。一方、Ti、Zr、Hf化合物の酸化物換算含有量 C_{G4} が10.0%を超えれば、一次被膜の根が過剰に発達し、磁気特性が低下する場合がある。Ti、Zr、Hf化合物の酸化物換算含有量 C_{G4} が10.0%を超えればさらに、焼鈍分離剤中のMgO含有量が低くなるため、フォルステライトの生成が抑制される。つまり、反応性が低下する。Ti、Zr、Hf化合物の酸化物換算含有量 C_{G4} が0.8~10.0%であれば、磁気特性の低下及び反応性の低下を抑制しつつ、一次被膜の母材鋼板への密着性を高めることができる。

[0099] Ti、Zr、Hf化合物の酸化物換算含有量 C_{G4} の好ましい下限は1.5%であり、さらに好ましくは2.0%である。Ti、Zr、Hf化合物の酸化物換算含有量 C_{G4} の好ましい上限は8.5%であり、さらに好ましくは8.0%である。

[0100] [Y、La、Ce化合物の酸化物換算含有量 C_{RE} 及びTi、Zr、Hf化合物の酸化物換算含有量 C_{G4} の合計含有量]

Y、La、Ce化合物の酸化物換算含有量 C_{RE} 及びTi、Zr、Hf化合物の酸化物換算含有量 C_{G4} の合計含有量は2.0~12.5%である。上記合計含有量が2.0%未満であれば、一次被膜の根が十分に成長せず、一時皮膜の鋼板に対する密着性が低下する。一方、上記合計含有量が12.5%を超えれば、一次被膜の根が過剰に発達して、磁気特性が低下する。したがって、Y、La、Ce化合物の酸化物換算含有量 C_{RE} 及びTi、Zr、Hf化合物の酸化物換算含有量 C_{G4} の合計含有量は2.0~12.5%である。この合計含有量の好ましい下限は3.0%であり、好ましい上限は11.0%である。

[0101] [焼鈍分離剤中でのY、La、Ce化合物及びTi、Zr、Hf化合物の平均粒径比]

焼鈍分離剤中において、Ti、Zr、Hf化合物の平均粒径 PS_{G4} のY、La、Ce化合物の平均粒径 PS_{RE} に対する比（平均粒径比） $RA_{G4/RE}$ （ $=PS_{G4}/PS_{RE}$ ）は0.1～3.0である。

[0102] 平均粒径比 $RA_{G4/RE}$ が0.1未満であれば、Y、La、Ceに対するTi、Zr、Hfの粒径が小さすぎる。この場合、孤立したTi、Zr、Hf化合物の数が増加し、一次被膜の発達不均一となる。その結果、被膜外観が劣化する。一方、平均粒径比 $RA_{G4/RE}$ が3.0を超えれば、Y、La、Ce化合物がTi、Zr、Hf化合物との反応する分量が高まらず、一次被膜の発達が不均一となる。その結果、被膜外観が劣化する。平均粒径比 $RA_{G4/RE}$ が0.1～3.0であれば、被膜外観が改善する。平均粒径比 $RA_{G4/RE}$ の好ましい下限は0.2であり、さらに好ましくは0.3である。平均粒径比 $RA_{G4/RE}$ の好ましい上限は0.8であり、さらに好ましくは0.6である。

[0103] 平均粒径比 $RA_{G4/RE}$ は次の方法で求める。上述の測定方法により、平均粒径 PS_{RE} を求める。さらに、平均粒径 PS_{RE} と同じ測定方法により、Ti、Zr、Hf化合物の平均粒径 PS_{G4} を求める。得られた平均粒径 PS_{RE} 及び PS_{G4} を用いて、次式により平均粒径比 $RA_{G4/RE}$ を求める。

$$\text{平均粒径比 } RA_{G4/RE} = \text{平均粒径 } PS_{G4} / \text{平均粒径 } PS_{RE}$$

[0104] [焼鈍分離剤中でのY、La、Ce原子／Ti、Zr、Hf原子数比]

焼鈍分離剤中において、前記焼鈍分離剤に含有されるTi、Zr、Hf原子の数の総和と、Y、La、Ce原子の数の総和との比（ X_{RE}/X_{G4} ）が0.15～3.6である。 X_{RE}/X_{G4} が0.15未満であれば、仕上げ焼鈍中において、一次被膜の根の成長が抑制される。その結果、一次被膜の鋼板に対する密着性が低下する。一方、 X_{RE}/X_{G4} が3.6を超えても、一次被膜の発達が不均一となり、被膜外観が低下する。 X_{RE}/X_{G4} が0.15～3.6であれば、一次被膜の鋼板に対する密着性が高まる。 X_{RE}/X_{G4} の好ましい下限は0.5であり、さらに好ましくは0.8である。 X_{RE}/X_{G4} の好ま

しい上限は3.2であり、さらに好ましくは3.0である。

[0105] [焼鈍分離剤中の N_{RE} および N_{G4}]

水性スラリーに調整する前の焼鈍分離剤原料粉末中において、Y, La, Ceなどの希土類元素化合物やTi, Zr, Hfなどの添加剤の粒子の個数密度が不十分であると、一次被膜の発達が不十分な領域が生じ、密着性及び被膜外観が低下する場合がある。このため、前記焼鈍分離剤に含有されるY, La, Ceからなる群から選択される金属の化合物の粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上の粒子の個数密度 N_{RE} およびTi, Zr, Hfからなる群から選択される金属の化合物の粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上の粒子の個数密度 N_{G4} は、それぞれ20億個/g以上である。これらの金属化合物の粒径は、体積基準の球相当径として求められ、レーザー回折式粒度分布測定装置にて原料粉末を測定して得られる粒子数基準の粒度分布から求められる。

ここで、前記粒子数基準の粒度分布とは、 $0.1\sim 0.15\mu\text{m}$ の範囲の任意の値を最小径、 $2000\sim 4000\mu\text{m}$ の中の任意の値を最大径とする粒径範囲を、30以上の区間となるよう、対数スケールにおける等しい幅で分割したのち、各区間の粒子の全粒子に対する存在頻度(%)を示すものである。ここで、各区間の代表粒径Dは、それぞれの区間の上限値 $D_{MAX}[\mu\text{m}]$ と下限値 $D_{MIN}[\mu\text{m}]$ を用いて、

$$D = 10^{\left((\log D_{MAX} + \log D_{MIN}) / 2 \right)}$$

として求められる。

さらに、各区間の粒子が、原料粉末100個の粒子に占める重量 $w[\text{g}]$ は、全粒子に対する存在頻度 f 、代表粒径 $D[\mu\text{m}]$ および金属化合物の比重 $d[\text{g}/\mu\text{m}^3]$ を用いて、

$$w = f \cdot d \cdot (D^3 \cdot \pi) / 6$$

として求められる。

全区間の重量 w の総和 $W[\text{g}]$ は原料粉末粒子100個の平均重量であるため、1gの金属化合物粉体中の粒子数 $n[\text{個}/\text{g}]$ は

$$n = 100 / W$$

として求められる。

Y, La, Ceからなる群から選択される金属の化合物の粒径0.1 μm 以上の粒子の個数密度 N_{RE} を求める場合、原料粉末中のそれぞれの金属化合物粉体の1 g中の粒子数 n を算出し、それぞれの金属化合物のスラリー中の含有量 c (%)とすべての含有量 c の総和 C (%)を用いて、

$$N_{RE} = \Sigma (n \cdot c / C)$$

として求められる。Ti, Zr, Hfからなる群から選択される金属の化合物の粒径0.1 μm 以上の粒子の個数密度 N_{G4} も同様にして求められる。

N_{RE} または N_{G4} が20億個/g未満であれば、仕上げ焼鈍中において、一次被膜の根の成長効果が偏り、根の成長が十分促進されない領域が生じる。その結果、一次被膜の鋼板に対する密着性が十分に得られない。 N_{RE} および N_{G4} が20億個/g以上であれば、一次被膜の密着性が高まる。Y, La, CeやTi, Zr, Hfなどは仕上げ焼鈍中に酸素を放出する効果があり、Y, La, Ceが低温から高温にかけて緩やかに酸素を放出する。一方、Ti, Zr, Hfは酸素の放出期間は比較的短いと考えられるが、Y, La, Ceの酸素放出効果を高める効果があり、被膜の発達に必要な内部酸化層の凝集を持続的に抑えることができると考えられる。そのため、個数密度 N_{RE} および N_{G4} を高くして分離剤層中での分散状態を高めることで、この相互作用が効果的に得られると考えられる。

[0106] N_{RE} と N_{G4} が上記の関係を満足し、またさらに、 $RA_{G4/RE}$ が0.15～3.6であると、被膜の発達がより顕著となり、被膜外観が良好となる。この理由は、粒径を同程度に揃えることにより、 X_{RE}/X_{G4} が適当な範囲でスラリーを調製する場合、Ti, Zr, HfがY, La, Ceの近傍に配置され、酸素放出が強化された領域が板面に対して偏りなく確保できるためと考えられる。

[0107] 一方、 N_{RE} もしくは N_{G4} が不足(20億個/g未満)であると、一次被膜の発達が不十分な領域が生じる。この場合、 $RA_{G4/RE}$ を満たしていても、被膜外観が低下する。

[0108] [焼鈍分離剤の任意成分]

上記焼鈍分離剤はさらに、必要に応じて、Ca、Sr、Baからなる群から選択される金属の化合物（Ca、Sr、Ba化合物という）を少なくとも1種以上含有し、質量%で焼鈍分離剤中のMgOを100%としたとき、Ca、Sr、Ba化合物の硫酸塩換算の合計含有量を10%以下としてもよい。

[0109] Ca、Sr、Ba化合物が含有される場合、Ca、Sr、Ba化合物は、焼鈍分離剤中のMgO含有量を質量%で100%としたとき、硫酸塩換算で合計10%以下である。ここで、焼鈍分離剤中に含まれるある1種のCa、Sr、Ba化合物を M_{MX} と定義したとき、焼鈍分離剤中のMgO含有量を質量%で100%としたときの、 M_{MX} の硫酸塩換算での含有量 W_{MX} は次の式で求めることができる。

$$W_{MX} = M_{MX} \text{の質量\%} / M_{MX} \text{の分子量} \times \left((M_{MX} \text{ 1分子あたりのCaの原子数}) \times (CaSO_4 \text{ 分子量}) + (M_{MX} \text{ 1分子あたりのSrの原子数}) \times (SrSO_4 \text{ 分子量}) + (M_{MX} \text{ 1分子あたりのBaの原子数}) \times (BaSO_4 \text{ 分子量}) \right)$$

したがって、1種または2種以上のCa、Sr、Ba化合物を添加した焼鈍分離剤における、MgO含有量を質量%で100%としたときのCa、Sr、Ba化合物の硫酸塩換算の合計含有量 C_{MX} （以下、Ca、Sr、Ba化合物の酸化物換算含有量 C_{MX} という）は W_{MX} の総和である。

[0110] Ca、Sr、Ba化合物は、仕上焼鈍において、焼鈍分離剤中のMgOと鋼板表層の SiO_2 との反応温度を低下し、フォルステライトの生成を促進する。Ca、Sr、Ba化合物の少なくとも1種以上が少しでも含有されれば、上記効果がある程度得られる。一方、Ca、Sr、Ba化合物の硫酸塩換算含有量 C_{MX} が10%を超えた場合、MgOと SiO_2 との反応がかえって鈍り、フォルステライトの生成が抑制される。つまり、反応性が低下する。Ca、Sr、Ba化合物の硫酸塩換算含有量 C_{MX} が10%以下であれば、仕上焼鈍において、フォルステライトの生成が促進される。

[0111] [仕上げ焼鈍工程の製造条件]

仕上げ焼鈍工程はたとえば、次の条件で実施する。仕上げ焼鈍の前に、乾燥処理を実施する。初めに、鋼板の表面に水性スラリーの焼鈍分離剤を塗布する。表面に焼鈍分離剤が塗布された鋼板を $400\sim1000^{\circ}\text{C}$ に保持した炉内に装入し、保持する（乾燥処理）。これにより、鋼板表面に塗布された焼鈍分離剤が乾燥する。保持時間はたとえば $10\sim90$ 秒である。

[0112] 焼鈍分離剤を乾燥後、仕上げ焼鈍を実施する。仕上げ焼鈍では、焼鈍温度を $1150\sim1250^{\circ}\text{C}$ として、母材鋼板（冷延鋼板）を均熱する。均熱時間はたとえば $15\sim30$ 時間である。仕上げ焼鈍における炉内雰囲気は周知の雰囲気である。

[0113] 以上の製造工程により製造された方向性電磁鋼板では、 Mg_2SiO_4 を主成分として含有する一次被膜が形成される。さらに、 Al ピーク位置 D_{Al} が一次被膜の表面から $2.0\sim10.0\mu\text{m}$ の範囲内に配置される。さらに、 Al 酸化物個数密度 ND が $0.032\sim0.20$ 個/ μm^2 になる。さらに、格子比率 RA_{Al} が 5% 以下になる。

[0114] なお、脱炭焼鈍工程及び仕上げ焼鈍工程により、熱延鋼板の化学組成の各元素が鋼中成分からある程度取り除かれる。仕上げ焼鈍工程での組成変化（および過程）は「純化（焼鈍）」と呼ばれることがあり、結晶方位を制御するために活用される Sn 、 Sb 、 Bi 、 Te 及び Pb の他、特に、インヒビターとして機能する S 、 Al 、 N 等は大幅に取り除かれる。そのため、熱延鋼板の化学組成と比較して、方向性電磁鋼板の母材鋼板の化学組成中の元素含有量は上記のとおり低くなる。上述の化学組成の熱延鋼板を用いて上記製造方法を実施すれば、上記化学組成の母材鋼板を有する方向性電磁鋼板を製造できる。

[0115] [二次被膜形成工程]

本発明による方向性電磁鋼板の製造方法の一例ではさらに、仕上げ焼鈍工程後に二次被膜形成工程を実施してもよい。二次被膜形成工程では、仕上げ焼鈍の降温後の方向性電磁鋼板の表面に、コロイド状シリカ及びリン酸塩を

主体とする絶縁コーティング剤を塗布した後、焼付けを実施する。これにより、一次被膜上に、張力絶縁被膜である二次被膜が形成される。

[0116] [磁区細分化処理工程]

本発明による方向性電磁鋼板はさらに、仕上げ焼鈍工程又は二次被膜形成工程後に、磁区細分化処理工程を実施してもよい。磁区細分化処理工程では、方向性電磁鋼板の表面に、磁区細分化効果のあるレーザ光を照射したり、表面に溝を形成したりする。この場合、さらに磁気特性に優れる方向性電磁鋼板が製造できる。

実施例

[0117] 以下に、本発明の態様を実施例により具体的に説明する。これらの実施例は、本発明の効果を確認するための一例であり、本発明を限定するものではない。

[0118] <実施例 1>

[方向性電磁鋼板の製造]

表 1 に示す化学組成の溶鋼を、真空溶解炉にて製造した。製造された溶鋼を用いて、連続鋳造法によりスラブを製造した。

[0119]

[表1]

鋼 番号	化学組成(単位は質量%, 残部は Fe 及び不純物)												
	C	Si	Mn	S	Se	S+Se	sol. Al	N	Sn	Sb	Bi	Te	Pb
A	0.076	3.2	0.077	0.026	—	0.026	0.028	0.008	—	—	—	—	—
B	0.076	3.2	0.077	—	0.030	0.030	0.028	0.008	—	—	—	—	—
C	0.076	3.2	0.080	0.024	0.003	0.027	0.028	0.008	0.1	—	—	—	—
D	0.076	3.2	0.077	0.020	0.003	0.023	0.027	0.008	—	0.09	—	—	—
E	0.076	3.3	0.078	0.019	0.006	0.025	0.028	0.008	—	—	0.002	—	—
F	0.077	3.2	0.076	0.024	0.002	0.026	0.028	0.008	—	—	—	0.005	—
G	0.076	3.2	0.077	0.019	0.008	0.027	0.028	0.008	—	—	—	—	0.008

[0120] スラブを1350℃で加熱した。加熱されたスラブに対して熱間圧延を実施して、2.3mmの板厚を有する熱延鋼板を製造した。熱延鋼板の化学組成は溶鋼と同じであり、表1のとおりであった。

[0121] 熱延鋼板に対して焼鈍処理を実施し、その後、熱延鋼板に対して酸洗を実

施した。熱延鋼板に対しての焼鈍処理の条件、及び、熱延鋼板に対しての酸洗条件は、いずれの試験番号も同じとした。

[0122] 酸洗後の熱延鋼板に対して、冷間圧延を実施し、 0.22 mm の板厚を有する冷延鋼板を製造した。いずれの試験番号においても、冷延率は 90.4% であった。

[0123] 冷延鋼板に対して、脱炭焼鈍を兼ねた一次再結晶焼鈍を実施した。一次再結晶焼鈍での焼鈍温度はいずれの試験番号においても、 $750\sim 950^{\circ}\text{C}$ であり、焼鈍温度での保持時間は2分であった。

[0124] 一次再結晶焼鈍後の冷延鋼板に対して、水性スラリーを塗布、乾燥させて、焼鈍分離剤を片面あたり、 5 g/m^2 の割合で塗布した。なお、水性スラリーは、焼鈍分離剤（原料粉末）と工業用純水と $1:4$ の配合比で混合して調整した。焼鈍分離剤は、 MgO と、表2に示す添加剤と、焼鈍分離剤中の MgO 含有量を質量%で 100% としたとき 2.0% の CaSO_4 とを含有した。なお、表2に示す焼鈍分離剤中の Y 、 La 、 Ce 化合物の含有量 C_{RE} （質量%）は、焼鈍分離剤中の MgO を質量%で 100% としたときの酸化物換算の Y 、 La 、 Ce 化合物の合計含有量（ Y 、 La 、 Ce 化合物の酸化物換算含有量 C_{RE} ）を意味する。同様に、表2に示す Y 、 La 、 Ce 存在比 X_{RE} は焼鈍分離剤中に含まれる Mg 原子の数に対する Y 、 La 、 Ce 原子の数の総和の比を意味する。同様に、表2に示す焼鈍分離剤中の Ti 、 Zr 、 Hf 化合物の含有量 C_{G4} （質量%）は、焼鈍分離剤中の MgO を質量%で 100% としたときの酸化物換算の Ti 、 Zr 、 Hf 化合物の合計含有量（ Ti 、 Zr 、 Hf 化合物の酸化物換算含有量 C_{G4} ）を意味する。同様に、表2に示す Ti 、 Zr 、 Hf 存在比 X_{G4} は、焼鈍分離剤中に含まれる Mg 原子の数に対する、 Ti 、 Zr 、 Hf 原子の数の総和の比を意味する。同様に、表2に示す Y 、 La 、 Ce 個数密度 N_{RE} は、水性スラリーに調整する前の焼鈍分離剤中における Y 、 La 、 Ce からなる群から選択される金属化合物の粒径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子の原料粉末中の個数密度を意味する。同様に、表2に示す Ti 、 Zr 、 Hf 個数密度 N_{G4} は、水性スラリーに調整する前の焼鈍分離

剤中における T i , Z r , H f からなる群から選択される金属化合物の粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上の粒子の原料粉末中の個数密度を意味する。

[0125] 表 2 中の平均粒径 $PS_{RE} (\mu\text{m})$ は、上述の測定方法により測定された Y、L a、C e 化合物の平均粒径を意味する。表 2 中の PS_{G4} は、上述の測定方法により測定された T i、Z r、H f 化合物の平均粒径を意味する。表 2 中の $RA_{G4/RE}$ は、上述の測定方法により測定された、平均粒径比を意味する。

[0126]

[表2]

TABLE2

試験 番号	熱延 鋼種	焼鈍分離剤中の添加剤														原料粉末				備考
		酸化物換算の含有量(質量%)							金属元素の存在比		添加剤粒径(μm)									
		Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	CeO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	Y, La, Ce 含有量 C _{RE}	Ti, Zr, Hf 含有量 C _{GA}	合計 含有量 C _{RE+GA}	Y, La, Ce 存在比 X _{RE}	Ti, Zr, Hf 存在比 X _{GA}	X _{RE} /X _{GA}	PS _{RE}	PS _{GA}	RA _{GA/RE}	Y, La, Ce 個数密度 (億個/g)	Ti, Zr, Hf 個数密度 (億個/g)		
1	A	0.00	0.00	0.00	1.25	0.00	0.00	0.00	1.25	1.25	0.000	0.006	0.00	—	3.00	0.50	—	322.1	比較例	
2	A	0.00	0.00	0.00	0.00	1.25	0.00	0.00	1.25	1.25	0.000	0.004	0.00	—	3.00	0.50	—	424.3	比較例	
3	A	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.25	0.00	1.25	1.25	0.000	0.002	0.00	—	3.00	0.50	—	299.5	比較例	
4	A	0.25	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.25	1.00	1.25	0.001	0.005	0.18	6.00	3.00	0.50	32.5	322.1	比較例	
5	A	0.00	0.30	0.00	0.00	1.50	0.00	0.30	1.50	1.80	0.001	0.005	0.15	6.00	3.00	0.50	41.5	424.3	比較例	
6	A	0.00	0.00	0.40	1.20	0.00	0.00	0.40	1.20	1.60	0.001	0.006	0.15	6.00	3.00	0.50	39.5	322.1	比較例	
7	A	0.00	0.40	0.00	0.00	0.00	0.50	0.40	0.50	0.90	0.001	0.001	1.03	6.00	3.00	0.50	55.1	299.5	比較例	
8	A	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.50	0.002	0.000	—	6.00	—	0.50	63.1	—	比較例	
9	A	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	1.00	1.00	0.000	0.002	0.00	6.00	3.00	0.50	—	299.5	比較例	
10	A	0.45	0.00	0.00	0.00	0.55	0.00	0.45	0.55	1.00	0.002	0.002	0.89	6.00	3.00	0.50	72.1	424.3	比較例	
11	A	0.85	0.00	0.00	1.25	0.00	0.00	0.85	1.25	2.10	0.003	0.006	0.48	6.00	3.00	0.50	88.6	322.1	本発明例	
12	A	1.60	0.00	0.00	0.25	0.00	0.00	1.60	0.25	1.85	0.006	0.001	4.53	6.00	3.00	0.50	94.4	322.1	比較例	
13	A	0.00	0.00	0.00	4.00	0.00	0.00	0.00	4.00	4.00	0.000	0.020	0.00	6.00	3.00	0.50	—	322.1	比較例	
14	A	0.40	0.00	0.00	4.00	0.00	0.00	0.40	4.00	4.40	0.001	0.020	0.07	6.00	3.00	0.50	162.4	322.1	比較例	
15	A	2.00	0.00	0.00	0.00	2.00	0.00	2.00	2.00	4.00	0.007	0.006	1.09	6.00	3.00	0.50	301.2	424.3	本発明例	
16	A	3.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.00	3.00	2.00	5.00	0.011	0.004	2.80	6.00	3.00	0.50	308.5	299.5	本発明例	
17	A	0.00	2.00	2.00	0.00	0.00	0.00	4.00	0.00	4.00	0.010	0.000	—	6.00	—	0.50	50.1	—	比較例	
18	A	0.00	0.00	0.00	3.00	0.00	3.00	0.00	6.00	6.00	0.000	0.021	0.00	6.00	3.00	0.50	—	446.2	比較例	
19	B	2.30	0.00	0.00	0.00	0.00	10.20	2.30	10.20	12.50	0.008	0.019	0.42	6.00	3.00	0.50	60.8	299.5	比較例	
20	B	1.50	1.50	0.00	1.50	0.00	1.50	3.00	3.00	6.00	0.009	0.010	0.87	6.00	3.00	0.50	84.2	305.0	本発明例	
21	B	2.20	1.20	2.50	0.00	1.30	0.00	5.90	1.30	7.20	0.017	0.004	3.92	6.00	3.00	0.50	72.6	424.3	比較例	
22	B	2.00	2.00	2.00	0.00	0.00	0.00	6.00	0.00	6.00	0.017	0.000	—	6.00	—	0.50	33.5	—	比較例	
23	B	0.00	0.00	6.00	1.80	0.00	0.00	6.00	1.80	7.80	0.014	0.009	1.55	6.00	3.00	0.50	52.8	322.1	本発明例	
24	B	4.00	1.00	0.00	0.00	1.00	1.00	5.00	2.00	7.00	0.017	0.005	3.23	6.00	3.00	0.50	43.1	411.5	本発明例	
25	B	7.00	0.00	0.00	4.00	0.00	0.00	7.00	4.00	11.00	0.025	0.020	1.24	6.00	3.00	0.50	34.9	322.1	比較例	
26	B	4.50	0.00	4.00	1.50	0.00	0.00	8.50	1.50	10.00	0.025	0.008	3.36	6.00	3.00	0.50	42.5	322.1	比較例	
27	B	0.00	3.00	0.00	4.80	5.60	0.00	3.00	10.40	13.40	0.007	0.042	0.17	6.00	3.00	0.50	62.7	624.2	比較例	
28	B	1.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50	1.20	0.50	1.70	0.004	0.001	4.47	6.00	3.00	0.50	66.2	954.8	比較例	
29	B	1.00	0.00	0.00	5.00	0.00	0.00	1.00	5.00	6.00	0.004	0.025	0.14	6.00	3.00	0.50	27.0	1024.5	比較例	
30	B	0.50	0.00	0.00	0.25	0.00	0.00	0.50	0.25	0.75	0.002	0.001	1.42	6.00	3.00	0.50	42.8	1205.8	比較例	
31	C	1.80	0.00	0.00	0.00	0.00	1.30	1.80	1.30	3.10	0.006	0.002	2.58	6.00	3.00	0.50	43.6	1608.0	本発明例	
32	D	0.00	2.00	0.00	0.00	2.00	0.00	2.00	2.00	4.00	0.005	0.006	0.76	6.00	3.00	0.50	42.4	424.3	本発明例	
33	E	0.00	0.00	4.00	1.00	0.00	0.00	4.00	1.00	5.00	0.009	0.005	1.86	6.00	3.00	0.50	38.9	322.1	本発明例	
34	F	0.70	0.00	0.70	0.00	1.50	0.00	1.40	1.50	2.90	0.004	0.005	0.84	6.00	3.00	0.50	42.5	424.3	本発明例	
35	G	0.00	1.80	0.00	0.90	0.00	0.90	1.80	1.80	3.60	0.004	0.006	0.71	6.00	3.00	0.50	43.8	322.1	本発明例	
36	B	3.50	0.00	0.00	2.50	0.00	0.00	3.50	2.50	6.00	0.012	0.013	0.99	6.00	0.48	0.08	35.6	50699.5	比較例	
37	B	0.00	1.20	2.20	1.50	1.00	0.00	3.40	2.50	5.90	0.008	0.011	0.75	1.00	3.40	3.40	4255.4	187.4	比較例	
38	B	3.50	0.00	0.00	2.50	0.00	0.00	3.50	2.50	6.00	0.012	0.013	0.99	2.00	1.50	0.75	518.6	1884.2	本発明例	
39	B	3.50	0.00	0.00	2.50	0.00	0.00	3.50	2.50	6.00	0.012	0.013	0.99	3.95	1.50	0.38	72.6	1955.4	本発明例	
40	B	3.50	0.00	0.00	2.50	0.00	0.00	3.50	2.50	6.00	0.012	0.013	0.99	7.89	1.50	0.19	21.6	1763.0	本発明例	
41	B	0.00	0.00	3.50	2.50	0.00	0.00	3.50	2.50	6.00	0.008	0.013	0.65	11.54	1.50	0.13	20.8	1842.0	比較例	
42	B	0.00	0.00	3.50	2.50	0.00	0.00	3.50	2.50	6.00	0.008	0.013	0.65	1.00	3.20	3.20	3996.5	160.4	比較例	
43	B	0.00	0.00	3.50	2.50	0.00	0.00	3.50	2.50	6.00	0.008	0.013	0.65	2.00	0.18	0.09	544.6	844629.0	比較例	
44	B	0.00	0.00	3.50	2.50	0.00	0.00	3.50	2.50	6.00	0.008	0.013	0.65	4.00	3.00	0.75	2246.2	188.0	本発明例	
45	B	0.00	0.00	3.50	2.50	0.00	0.00	3.50	2.50	6.00	0.008	0.013	0.65	7.89	3.00	0.38	21.8	193.0	本発明例	
46	B	0.00	0.00	3.50	2.50	0.00	0.00	3.50	2.50	6.00	0.008	0.013	0.65	11.54	2.54	0.22	20.9	311.8	比較例	
47	B	0.00	0.00	3.50	2.50	0.00	0.00	3.50	2.50	6.00	0.008	0.013	0.65	1.00	6.00	6.00	4033.0	24.4	比較例	
48	B	0.00	0.00	3.50	2.50	0.00	0.00	3.50	2.50	6.00	0.008	0.013	0.65	2.00	0.16	0.08	518.5	1159377.2	比較例	
49	B	0.00	3.50	0.00	0.00	2.50	0.00	3.50	2.50	6.00	0.009	0.008	1.06	8.00	6.00	0.75	25.6	21.9	本発明例	
50	B	0.00	3.50	0.00	0.00	2.50	0.00	3.50	2.50	6.00	0.009	0.008	1.06	10.48	0.84	0.08	21.8	8992.4	比較例	
51	B	0.00	3.50	0.00	0.00	2.50	0.00	3.50	2.50	6.00	0.009	0.008	1.06	7.86	11.00	3.20	31.6	50.1	比較例	
52	B	0.00	3.50	0.00	0.00	2.50	0.00	3.50	2.50	6.00	0.009	0.008	1.06	13.33	0.53	0.04	20.5	30944.8	比較例	
53	B	0.00	3.50	0.00	0.00	2.50	0.00	3.50	2.50	6.00	0.009	0.008	1.06	9.33	29.87	3.20	20.7	20.4	比較例	
54	B	0.00	3.50	0.00	0.00	2.50	0.00	3.50	2.50	6.00	0.009	0.008	1.06	30.50	2.80	0.09	20.4	1205.8	比較例	
55	B	0.00	3.50	0.00	0.00	2.50	0.00	3.50	2.50	6.00	0.009	0.008	1.06	30.50	1.50	0.05	20.4	1665.9	比較例	
56	A	0.00	3.50	0.00	0.00	2.50	0.00	3.50	2.50	6.00	0.009	0.008	1.06	6.00	3.00	0.50	18.6	184.0	比較例	
57	A	0.00	3.50	0.00	2.50	1.80	0.00	3.50	4.30	7.80	0.009	0.018	1.06	6.00	2.95	0.49	19.9	1632.0	比較例	
58	A	2.00	1.50	0.00	0.00	2.50	0.00	3.50	2.50	6.00	0.011	0.008	1.06	5.88	3.00	0.51	18.9	488.6	比較例	
59	A	2.00	1.50	0.00	2.50	1.80	0.00	3.50	4.30	7.80	0.011	0.018	1.06	5.88	2.95	0.50	18.7	305.1	比較例	
60	B	0.00	0.00	3.40	0.00	2.50	0.00	3.40	2.50	5.90	0.008	0.008</								

[0127] 水性スラリーが表面に塗布された冷延鋼板に対して、いずれの試験番号に
おいても900℃の炉に10秒間装入し、乾燥処理を実施して、水性

一を乾燥した。乾燥後、仕上げ焼鈍処理を実施した。仕上げ焼鈍処理では、いずれの試験番号においても、1200℃で20時間保持した。以上の製造工程により、母材鋼板と一次被膜とを有する方向性電磁鋼板を製造した。

[0128] [原料粉末中粒子の個数密度の測定]

原料粉末をレーザー回折式粒度分布測定装置（型式：LA950，堀場製作所）で個数基準の粒度分布データを測定し、1g中の粒子数を計算した。

[0129] [方向性電磁鋼板の母材鋼板の化学組成分析]

製造された試験番号1～63の方向性電磁鋼板の母材鋼板に対して、スパーク放電発光析法および、原子吸光分析法により、母材鋼板の化学組成を求めた。求めた化学組成を表3に示す。

[0130]

各試験番号の方向性電磁鋼板に対して、次の測定方法によりA1ピーク位

置 D_{Al} を求めた。具体的には、方向性電磁鋼板の表層に対してGDS法を用いた元素分析を実施し、方向性電磁鋼板の表面から深さ方向に $100\mu m$ の範囲（表層）で元素分析を実施し、表層中の各深さ位置に含まれるAlを同定した。同定されたAlの発光強度を表面から深さ方向にプロットした。プロットされたAl発光強度のグラフに基づいて、Alピーク位置 D_{Al} を求めた。求めたAlピーク位置 D_{Al} を表4に示す。

[0132]

[表4]

TABLE4

試験 番号	熱延 鋼板 鋼種	焼鈍分解剤中の添加剤										原料粉末		一次被膜				評価試験			備考
		酸化物換算含有量(質量%) Y, La, Ce 含有量 C _Y	Ti, Zr, Hf 含有量 C ₀₄	合計 含有量 C _{Y+04}	金元素の存在比 Y/La, Ce X _Y	Ti, Zr, Hf 存在比 X ₀₄	X _Y /X ₀₄	PS _Y	PS ₀₄	RA _{04/Y}	Y, La, Ce 数密度 (個/cm ²)	Ti, Zr, Hf 数密度 (個/cm ²)	D ₀₁ (μm)	ND (個 /μm ²)	Y, La, Ce 含有量 (質量%)	Ti, Zr, Hf 含有量 (質量%)	RA ₀₁ (%)	磁性	密着性	被膜 外観	
1	A	0.00	1.25	1.25	0.000	0.006	0.00	6.00	3.00	0.50	—	322.1	1.4	0.035	0.000	0.066	21	1.951	66	×	比較例
2	A	0.00	1.25	1.25	0.000	0.004	0.00	6.00	3.00	0.50	—	424.3	1.3	0.034	0.000	0.072	21	1.950	62	×	比較例
3	A	0.00	1.25	1.25	0.000	0.002	0.00	6.00	3.00	0.50	—	299.5	1.3	0.033	0.000	0.077	21	1.953	61	×	比較例
4	A	0.25	1.00	1.25	0.001	0.005	0.18	6.00	3.00	0.50	32.5	322.1	1.8	0.033	0.010	0.045	18	1.950	68	△	比較例
5	A	0.30	1.50	1.80	0.001	0.005	0.15	6.00	3.00	0.50	41.5	424.3	1.8	0.041	0.010	0.045	18	1.950	68	△	比較例
6	A	0.40	1.20	1.60	0.001	0.005	0.15	6.00	3.00	0.50	39.5	322.1	1.8	0.035	0.010	0.045	18	1.950	68	△	比較例
7	A	0.40	0.50	0.90	0.001	0.001	1.03	6.00	3.00	0.60	55.1	299.5	1.5	0.030	0.030	0.037	13	1.950	69	△	比較例
8	A	0.50	0.00	0.50	0.002	0.000	—	6.00	3.00	0.50	63.1	—	1.6	0.022	0.026	0.000	11	1.949	67	△	比較例
9	A	0.00	1.00	1.00	0.000	0.002	0.00	6.00	3.00	0.50	—	299.5	1.3	0.038	0.000	0.055	21	1.953	70	△	比較例
10	A	0.45	0.55	1.00	0.002	0.002	0.89	6.00	3.00	0.50	72.1	424.3	1.9	0.031	0.018	0.041	11	1.948	72	△	比較例
11	A	0.85	1.25	2.10	0.003	0.006	0.48	6.00	3.00	0.50	88.6	322.1	2.4	0.036	0.034	0.042	3	1.945	95	○	本発明例
12	A	1.60	0.25	1.85	0.006	0.001	4.53	6.00	3.00	0.50	94.4	322.1	2.1	0.031	0.126	0.014	6	1.941	91	△	比較例
13	A	0.00	4.00	4.00	0.000	0.020	0.00	6.00	3.00	0.50	—	322.1	1.3	0.034	0.000	0.397	11	1.953	48	△	比較例
14	A	0.40	4.00	4.40	0.001	0.020	0.07	6.00	3.00	0.50	162.4	322.1	1.9	0.034	0.028	0.378	8	1.948	58	△	比較例
15	A	2.00	2.00	4.00	0.007	0.006	1.09	6.00	3.00	0.50	301.2	424.3	3.2	0.077	0.126	0.17	4	1.934	98	○	本発明例
16	A	3.00	2.00	5.00	0.011	0.004	2.60	6.00	3.00	0.50	308.5	299.5	4.2	0.051	0.137	0.086	2	1.924	96	○	本発明例
17	A	4.00	0.00	4.00	0.010	0.000	—	6.00	3.00	0.50	50.1	—	5.6	0.028	0.162	0.000	7	1.921	78	△	比較例
18	A	0.00	6.00	6.00	0.000	0.021	0.00	6.00	3.00	0.50	—	446.2	1.2	0.033	0.000	0.563	15	1.852	61	△	比較例
19	B	2.30	10.20	12.50	0.008	0.019	0.42	6.00	3.00	0.50	60.8	299.5	2.3	0.18	0.071	0.329	6	1.914	91	△	比較例
20	B	3.00	3.00	6.00	0.009	0.010	0.87	6.00	3.00	0.50	84.2	305.0	4.3	0.088	0.183	0.278	2	1.923	93	○	本発明例
21	B	5.90	1.30	7.20	0.017	0.004	3.92	6.00	3.00	0.50	72.6	424.3	11	0.032	0.412	0.027	6	1.924	91	△	比較例
22	B	6.00	0.00	6.00	0.017	0.000	—	6.00	3.00	0.50	33.5	—	7.2	0.006	0.434	0	9	1.922	82	△	比較例
23	B	6.00	1.80	7.80	0.014	0.009	1.55	6.00	3.00	0.50	52.8	322.1	6.8	0.122	0.266	0.169	2	1.924	95	○	本発明例
24	B	5.00	2.00	7.00	0.017	0.005	3.23	6.00	3.00	0.50	43.1	411.5	8.2	0.131	0.291	0.144	4	1.921	98	○	本発明例
25	B	7.00	4.00	11.00	0.025	0.020	1.24	6.00	3.00	0.50	34.9	322.1	10.5	0.142	0.498	0.392	7	1.921	94	△	比較例
26	B	8.50	1.50	10.00	0.025	0.008	3.36	6.00	3.00	0.50	42.5	322.1	13.1	0.149	0.583	0.144	9	1.911	91	×	比較例
27	B	3.00	10.40	13.40	0.007	0.042	0.17	6.00	3.00	0.50	62.7	624.2	7.9	0.201	0.254	0.438	3	1.912	92	○	比較例
28	B	1.20	0.50	1.70	0.004	0.001	4.47	6.00	3.00	0.50	66.2	954.8	3.2	0.027	0.051	0.014	8	1.924	81	△	比較例
29	B	1.00	5.00	6.00	0.004	0.025	0.14	6.00	3.00	0.50	27.0	1024.5	1.9	0.055	0.058	0.241	4	1.940	76	○	比較例
30	B	0.50	0.25	0.75	0.002	0.001	1.42	6.00	3.00	0.50	42.8	1205.8	1.9	0.021	0.023	0.013	8	1.947	69	△	比較例
31	C	1.60	1.30	3.10	0.006	0.002	2.58	6.00	3.00	0.50	43.6	1608.0	2.1	0.032	0.122	0.064	4	1.940	91	○	本発明例
32	D	2.00	2.00	4.00	0.005	0.006	0.76	6.00	3.00	0.50	42.4	424.3	2.4	0.036	0.077	0.082	4	1.940	92	○	本発明例
33	E	4.00	1.00	5.00	0.009	0.005	1.86	6.00	3.00	0.50	38.9	322.1	2.6	0.032	0.096	0.054	5	1.937	92	○	本発明例
34	F	1.40	1.50	2.90	0.004	0.005	0.84	6.00	3.00	0.50	42.5	424.3	2.3	0.037	0.056	0.082	4	1.941	94	○	本発明例
35	G	1.80	1.80	3.60	0.004	0.006	0.71	6.00	3.00	0.50	43.8	322.1	2.3	0.038	0.138	0.117	5	1.939	91	○	本発明例
36	B	3.50	2.50	6.00	0.012	0.013	0.99	6.00	0.48	0.08	35.6	50699.5	2.1	0.038	0.230	0.187	8	1.933	95	△	比較例
37	B	3.40	2.50	5.90	0.008	0.011	0.75	1.00	3.40	3.40	4255.4	187.4	4.0	0.042	0.233	0.185	7	1.922	93	△	比較例
38	B	3.50	2.50	6.00	0.012	0.013	0.99	2.00	1.50	0.75	518.6	1894.2	3.8	0.044	0.236	0.181	4	1.923	98	○	本発明例
39	B	3.50	2.50	6.00	0.012	0.013	0.99	3.95	1.50	0.38	72.6	1955.4	4.8	0.042	0.239	0.184	3	1.922	95	○	本発明例
40	B	3.50	2.50	6.00	0.012	0.013	0.99	7.89	1.50	0.19	21.6	1763.0	3.2	0.035	0.242	0.195	2	1.926	98	○	本発明例
41	B	3.50	2.50	6.00	0.008	0.013	0.65	11.54	1.50	0.13	20.8	1842.0	2.1	0.035	0.248	0.184	6	1.920	91	△	比較例
42	B	3.50	2.50	6.00	0.008	0.013	0.65	1.00	3.20	3.20	3996.5	160.4	4.0	0.033	0.234	0.185	6	1.922	91	△	比較例
43	B	3.50	2.50	6.00	0.008	0.013	0.65	2.00	0.18	0.09	544.6	844629.0	3.8	0.041	0.230	0.182	7	1.923	91	△	比較例
44	B	3.50	2.50	6.00	0.008	0.013	0.65	4.00	3.00	0.75	2246.2	188.0	4.8	0.042	0.229	0.188	2	1.926	92	○	本発明例
45	B	3.50	2.50	6.00	0.008	0.013	0.65	7.89	3.00	0.38	21.8	193.0	3.2	0.035	0.244	0.188	3	1.926	94	○	本発明例
46	B	3.50	2.50	6.00	0.008	0.013	0.65	11.54	2.54	0.22	20.9	311.8	2.1	0.038	0.248	0.187	8	1.921	92	△	比較例
47	B	3.50	2.50	6.00	0.008	0.013	0.65	1.00	6.00	6.00	4033.0	24.4	4.8	0.032	0.243	0.186	8	1.922	91	△	比較例
48	B	3.50	2.50	6.00	0.008	0.013	0.65	2.00	0.16	0.08	518.5	1159377.2	3.2	0.035	0.248	0.197	7	1.928	96	△	比較例
49	B	3.50	2.50	6.00	0.009	0.008	1.06	8.00	6.00	0.75	25.6	21.9	2.1	0.033	0.245	0.184	2	1.932	92	○	本発明例
50	B	3.50	2.50	6.00	0.009	0.008	1.06	10.48	0.84	0.08	21.8	8692.4	4.8	0.033	0.242	0.192	6	1.922	77	△	比較例
51	B	3.50	2.50	6.00	0.009	0.008	1.06	7.86	11.00	3.20	31.6	50.1	3.2	0.035	0.238	0.197	8	1.924	92	△	比較例
52	B	3.50	2.50	6.00	0.009	0.008	1.06	13.33	0.53	0.04	20.5	30944.8	2.1	0.033	0.241	0.191	9	1.924	91	△	比較例
53	B	3.50	2.50	6.00	0.009	0.008	1.06	9.33	29.87	3.20	20.7	20.4	4.8	0.042	0.249	0.197	9	1.925	91	△	比較例
54	B	3.50	2.50	6.00	0.009	0.008	1.06	30.50	28.00	0.09	20.4	1205.8	4.0	0.035	0.243	0.184	15	1.921	92	×	比較例
55	B	3.50	2.50	6.00	0.009	0.008	1.06	30.50	1.50	0.05	20.4	1665.9	3.8	0.							

により、 $A\text{I}$ ピーク位置 $D_{A\text{I}}$ までグロー放電を実施した。 $A\text{I}$ ピーク位置 $D_{A\text{I}}$ での放電痕のうち、任意の $36\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ の領域（観察領域）に対して、エネルギー分散型X線分光器（EDS）による元素分析を実施して、観察領域中の $A\text{I}$ 酸化物を特定した。観察領域中の析出物のうち、 $A\text{I}$ と O とを含有したものを $A\text{I}$ 酸化物と特定した。特定された $A\text{I}$ 酸化物の個数をカウントし、次の式で $A\text{I}$ 酸化物個数密度 ND （個/ μm^2 ）を求めた。

$$ND = \text{特定された } A\text{I} \text{ 酸化物の個数} / \text{観察領域の面積}$$

求めた $A\text{I}$ 酸化物個数密度 ND を表4に示す。

[0134] [格子比率 $RA_{A\text{I}}$ 測定試験]

格子比率 $RA_{A\text{I}}$ は次の方法で求めた。グロー放電発光分析装置により、 $A\text{I}$ ピーク位置 $D_{A\text{I}}$ までグロー放電を実施した。 $A\text{I}$ ピーク位置 $D_{A\text{I}}$ での放電痕のうち、重複のない、任意の $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ の領域（観察領域）に対して、エネルギー分散型X線分光器（EDS）による元素分析を実施して、観察領域中の $A\text{I}$ 酸化物を特定した。具体的には、観察領域における O の特性X線の最大強度に対して、50%以上の O の特性X線の強度が分析される領域を酸化物と特定した。特定された酸化物領域において、 $A\text{I}$ の特定X線の最大強度に対して、30%以上の $A\text{I}$ の特定X線の強度が分析される領域を $A\text{I}$ 酸化物と特定した。測定結果に基づいて、観察領域における $A\text{I}$ 酸化物の分布図を作成した。

[0135] 作成された分布図を $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の格子で区切り、100個の格子を得て、各格子内に $A\text{I}$ 酸化物が含まれているか否かを特定した。特定後、 $A\text{I}$ 酸化物を含まない格子数をカウントした。 $A\text{I}$ 酸化物を含まない格子数を得た後、次の式により格子比率 $RA_{A\text{I}}$ （%）を求めた。

$$RA_{A\text{I}} = (A\text{I} \text{ 酸化物を含まない格子数} / \text{分布図中の総格子数}) \times 100$$

[0136] [一次被膜中の Y 、 La 、 Ce 含有量の合計及び Ti 、 Zr 、 Hf 含有量の合計]

各試験番号の方向性電磁鋼板に対して、次の方法で一次被膜中の Y 、 La

、Ce含有量（質量％）及びTi、Zr、Hf含有量（質量％）を測定した。具体的には、方向性電磁鋼板を電解して一次被膜単体を母材鋼板表面から分離した。分離された一次皮膜中のMgをICP-MSで定量分析した。得られた定量値（質量％）と Mg_2SiO_4 の分子量との積を、Mgの原子量で除して、 Mg_2SiO_4 当量の含有量を求めた。一次被膜中のY、La、Ce含有量の合計及びTi、Zr、Hf含有量の合計は次の方法で測定した。方向性電磁鋼板を電解して一次被膜単体を母材鋼板表面から分離した。分離された一次皮膜中のY、La、Ce含有量の合計（質量％）及びTi、Zr、Hf含有量の合計含有量（質量％）を、ICP-MSで定量分析して求めた。測定により得られたY、La、Ce含有量の合計及びTi、Zr、Hf含有量の合計を表4に示す。

[0137] [磁気特性評価試験]

次の方法により、各試験番号の方向性電磁鋼板の磁気特性を評価した。具体的には、各試験番号の方向性電磁鋼板から圧延方向長さ300mm×幅60mmのサンプルを採取した。サンプルに対して、800A/mの磁場を付与して、磁束密度B8を求めた。表4に試験結果を示す。

[0138] [密着性評価試験]

次の方法により、各試験番号の方向性電磁鋼板の一次被膜の密着性を評価した。具体的には、各試験番号の方向性電磁鋼板から圧延方向長さ60mm×幅15mmのサンプルを採取した。サンプルに対して10mmの曲率で曲げ試験を実施した。曲げ試験は、耐屈曲性試験器（TP技研株式会社製）を用いて、円筒の軸方向がサンプルの幅方向と一致するようにサンプルに設置して実施した。曲げ試験後のサンプルの表面を観察し、一次被膜が剥離せずに残存している領域の総面積を求めた。次の式により、一次被膜残存率を求めた。

一次被膜残存率＝一次被膜が剥離せず残存している領域の総面積／サンプル表面の面積×100

[0139] [被膜外観評価試験]

次の方法により、各試験番号の方向性電磁鋼板の一次被膜の外観を評価した。各試験番号の方向性電磁鋼板から圧延方向長さ15mm×幅60mmのサンプルを採取した。サンプルの外観を目視し、幅方向に対して一様に無彩色であり、色味、明度のムラが視認されない場合、被膜外観が良好と判断した。色ムラが生じている面積が5%未満であれば「○」、5%以上10%未満であれば「△」、10%以上であれば「×」とした。

[0140] [試験結果]

表4に試験結果を示す。表4を参照して、試験番号11、15、16、20、23、24、31～35、38～40、44、45及び49では、化学組成が適切であり、かつ、焼鈍分離剤中の条件（Y、La、Ce化合物の酸化物換算含有量 C_{RE} 、Ti、Zr、Hf化合物の酸化物換算含有量 C_{G4} 、合計含有量 $C_{RE} + C_{G4}$ 、Y、La、Ce化合物の平均粒径 PS_{RE} 、平均粒径比 $AR_{G4/RE}$ 、原子数比 X_{RE}/X_{G4} ）が適切であった。その結果、Alピーク位置 D_{Al} は2.0～10.0 μm の範囲内であり、Al酸化物の個数密度 N_D は0.032～0.20個/ μm^2 の範囲内であった。さらに、Al酸化物の格子比率 RA_{Al} は5%以下であった。なお、一次被膜中のY、La、Ce含有量は0.001～6.0%の範囲内であり、Ti、Zr、Hf含有量は0.0005～4.0%の範囲内であった。その結果、これらの試験番号の方向性電磁鋼板において、磁束密度 B_8 が1.92T以上であり、優れた磁気特性が得られた。さらに、一次被膜残存率が90%以上であり、優れた密着性を示した。さらに、一次被膜の外観も良好であった。

[0141] また、特に試験番号21、24、及び35は、Ti、Zr、Hfからなる群から選択される金属の化合物を少なくとも2種以上含有しており、一次被膜が極めて優れた密着性を示すとともに、極めて優れた磁気特性を示した。

[0142] 一方、試験番号1～7、9、10、13、14及び18では、鋼板の化学組成は適切であったものの、焼鈍分離剤中のY、La、Ce化合物の酸化物換算含有量 C_{RE} が低すぎた。そのため、これらの試験番号のAlピーク位置 D_{Al} は2.0 μm 未満であった。その結果、これらの試験番号では、一次被

膜残存率が90%未満であり、密着性が低かった。また、格子比率 RA_{Al} が5%を超え、一次被膜の外観が劣化した。

[0143] 試験番号8、12、17、22及び28では、鋼板の化学組成は適切であったものの、Ti、Zr、Hf化合物の酸化物換算含有量 C_{G4} が低すぎた。そのため、これらの試験番号では、Al酸化物の個数密度NDが0.032個/ μm^2 未満であったり、Alピーク位置 D_{Al} は2.0 μm 未満であったりした。その結果、これらの試験番号では、格子比率 RA_{Al} が5%を超え、一次被膜の外観が劣化した。

[0144] 試験番号37、42、47、51及び53では、平均粒径比 $RA_{G4/RE}$ が大きすぎた。そのため、格子比率 RA_{Al} が5%を超え、一次被膜の外観が劣化した。

[0145] 試験番号19では、Ti、Zr、Hf酸化物換算含有量 C_{G4} が高すぎた。そのため、磁束密度B8が1.92T未満であり、磁気特性が低かった。また、格子比率 RA_{Al} が5%を超え、一次被膜の外観が劣化した。

[0146] 試験番号21では、原子数比 X_{RE}/X_{G4} が高すぎた。そのため、Alピーク位置 D_{Al} が10.0を超えた。その結果、この試験番号では、格子比率 RA_{Al} が5%を超え、一次被膜の外観が劣化した。

[0147] 試験番号25及び26では、Y、La、Ce化合物の酸化物換算含有量 C_{RE} が高すぎた。そのため、Alピーク位置 D_{Al} が10.0 μm を超えた。その結果、格子比率 RA_{Al} が5%を超え、一次被膜の外観が劣化した。

[0148] 試験番号27では、Ti、Zr、Hf化合物の酸化物換算含有量 C_{G4} が高すぎた。そのため、Al酸化物の個数密度NDが0.2個/ μm^2 を超えた。その結果、磁気特性が低かった。

[0149] 試験番号29では、原子数比 X_{RE}/X_{G4} が低すぎた。Alピーク位置 D_{Al} は2.0未満であった。その結果、一次被膜残存率が90%未満であり、密着性が低かった。

[0150] 試験番号30では、合計含有量 $C_{RE} + C_{G4}$ が低すぎた。その結果、Alピーク位置 D_{Al} が2.0未満であり、Al酸化物の個数密度NDが0.032

個/ μm^2 未満であった。その結果、一次被膜残存率が90%未満であり、密着性が低かった。また、格子比率 RA_{AI} が5%を超え、一次被膜の外観が劣化した。

[0151] 試験番号41及び46では、Y、La、Ce化合物の平均粒径 PS_{RE} が大きすぎた。そのため、格子比率 RA_{AI} が5%を超え、一次被膜の外観が劣化した。

[0152] 試験番号36、43、及び48では、平均粒径比 $RA_{G4/RE}$ が小さすぎた。そのため、格子比率 RA_{AI} が5%を超え、一次被膜の外観が劣化した。

[0153] 試験番号50では、平均粒径比 $RA_{G4/RE}$ が小さすぎ、さらに、平均粒径 PS_{RE} が大きすぎた。そのため、格子比率 RA_{AI} が5%を超え、一次被膜の外観が劣化した。

[0154] 試験番号52、54及び55では、Y、La、Ce化合物の平均粒径 PS_{RE} が大きすぎた。さらに、平均粒径比 $RA_{G4/RE}$ が小さすぎた。そのため、格子比率 RA_{AI} が5%を超え、一次被膜の外観が劣化した。

[0155] 試験番号56～59では、Y、La、Ce化合物の焼鈍分離剤原料粉末中の粒子の個数密度が少なすぎた。そのため、AIピーク位置 DAI が低すぎ、AI酸化物個数密度NDが少なすぎた。その結果、一次被膜の密着性が低かった。

[0156] 試験番号60～63では、Ti、Zr、Hf化合物の焼鈍分離剤原料粉末中の粒子の個数密度が少なすぎた。そのため、AI酸化物個数密度NDが少なすぎた。その結果、一次被膜の密着性が低かった。

[0157] <実施例2>

[方向性電磁鋼板の製造]

実施例1と同様にして、表1に示す化学成分の溶鋼から製造した試験番号64～79の一次再結晶焼鈍後の冷延鋼板に対して、水性スラリーを塗布、乾燥させて、焼鈍分離剤を片面あたり、 $5\text{g}/\text{m}^2$ の割合で塗布した。なお、水性スラリーは、焼鈍分離剤と工業用純水と1：6の配合比で混合して調整した。焼鈍分離剤は、MgOと、表5に示す添加剤と、MgO含有量を質量

%で100%としたとき2.5%の CeO_2 と、2.0%の ZrO_2 、4.0%の TiO_2 を含有した。なお、表5に示す焼鈍分離剤中のY、La、Ce含有量 C_{RE} は、焼鈍分離剤中のMgO含有量を質量%で100%としたときのY、La、Ce化合物の酸化物換算の合計含有量を意味する。同様に、表5に示すY、La、Ce存在比 X_{RE} は焼鈍分離剤中に含まれるMg原子の数に対するY、La、Ce原子の数の総和の比を意味する。同様に、表5に示す焼鈍分離剤中のTi、Zr、Hf含有量 C_{G4} は、焼鈍分離剤中のMgO含有量を質量%で100%としたときのTi、Zr、Hf化合物の酸化物換算の合計含有量を意味する。同様に、表5に示すTi、Zr、Hf存在比 X_{G4} は、焼鈍分離剤中に含まれるMg原子の数に対する、Ti、Zr、Hf原子の数の総和の比を意味する。また、同様に、表5に示すCa、Sr、Ba含有量 C_{MX} は、焼鈍分離剤中のMgO含有量を質量%で100%としたときのCa、Sr、Ba化合物の硫酸塩換算の合計含有量を意味する。また同様に、表5に示す PS_{RE} は、焼鈍分離剤に含まれるY、La、Ce化合物全体の平均粒径を意味する。また同様に、表5に示す PS_{G4} は、焼鈍分離剤に含まれるTi、Zr、Hf化合物全体の平均粒径を意味する。また、同様に、表5に示す $RA_{\text{RE/G4}}$ は、前記 PS_{RE} に対する PS_{G4} の比を意味する。

[0158]

[表5]

試験 番号	熱延 鋼板 鋼種	焼鈍分離剤中の添加剤										原料粉末		備考			
		CaSO ₄ 含有量 (質量%)	SrSO ₄ 含有量 (質量%)	BaSO ₄ 含有量 (質量%)	Y, La, Ce 含有量 C _{RE} (質量%)	Ti, Zr, Hf 含有量 C _{G4} (質量%)	合計 含有量 C _{RE} +C _{G4} (質量%)	Ca, Sr, Ba 含有量 C _{MX} (質量%)	PS _{RE}	PS _{G4}	R _{RE/G4}	Y, La, Ce 存在比 X _{RE}	Ti, Zr, Hf 存在比 X _{G4}		X _{RE} /X _{G4}	Y, La, Ce 個数密度 (億個/g)	Ti, Zr, Hf 個数密度 (億個/g)
64	A	1.50	0.00	0.00	2.50	6.00	8.50	1.50	6.00	3.00	0.50	0.006	0.027	0.22	1055.10	2041.00	本発明例
65	A	0.00	1.50	0.00	2.50	6.00	8.50	1.50	6.00	3.00	0.50	0.006	0.027	0.22	1055.10	2041.00	本発明例
66	A	0.00	0.00	1.50	2.50	6.00	8.50	1.50	6.00	3.00	0.50	0.006	0.027	0.22	1055.10	2041.00	本発明例
67	A	8.50	0.00	2.00	2.50	6.00	8.50	10.50	6.00	3.00	0.50	0.006	0.027	0.22	1055.10	2041.00	比較例
68	A	0.00	8.50	2.00	2.50	6.00	8.50	10.50	6.00	3.00	0.50	0.006	0.027	0.22	1055.10	2041.00	比較例
69	A	2.00	0.00	8.50	2.50	6.00	8.50	10.50	6.00	3.00	0.50	0.006	0.027	0.22	1055.10	2041.00	比較例
70	B	5.00	0.20	0.00	2.50	6.00	8.50	5.20	6.00	3.00	0.50	0.006	0.027	0.22	1055.10	2041.00	本発明例
71	B	0.20	5.00	0.00	2.50	6.00	8.50	5.20	6.00	3.00	0.50	0.006	0.027	0.22	1055.10	2041.00	本発明例
72	B	1.50	1.00	5.00	2.50	6.00	8.50	7.50	6.00	3.00	0.50	0.006	0.027	0.22	1055.10	2041.00	本発明例
73	C	2.00	0.00	0.00	2.50	6.00	8.50	2.00	6.00	3.00	0.50	0.006	0.027	0.22	514.20	62.80	本発明例
74	D	0.00	2.00	0.00	2.50	6.00	8.50	2.00	6.00	3.00	0.50	0.006	0.027	0.22	514.20	62.80	本発明例
75	E	0.00	0.00	2.00	2.50	6.00	8.50	2.00	6.00	3.00	0.50	0.006	0.027	0.22	514.20	62.80	本発明例
76	F	1.00	1.00	0.00	2.50	6.00	8.50	2.00	6.00	3.00	0.50	0.006	0.027	0.22	29.40	62.80	本発明例
77	G	0.00	1.00	1.00	2.50	6.00	8.50	2.00	6.00	3.00	0.50	0.006	0.027	0.22	29.40	62.80	本発明例
78	A	5.00	0.20	0.00	2.50	6.00	8.50	5.20	4.88	3.00	0.61	0.006	0.027	0.22	19.4	61.3	比較例
79	B	1.00	1.00	0.00	2.50	6.00	8.50	2.00	6.00	4.22	0.70	0.006	0.027	0.22	21.5	18.8	比較例

[0159] 水性スラリーが表面に塗布された冷延鋼板に対して、いずれの試験番号においても900℃の炉に10秒間装入して、水性スラリーを乾燥した。乾燥

後、仕上げ焼鈍処理を実施した。仕上げ焼鈍処理では、いずれの試験番号においても、 1200°C で20時間保持した。以上の製造工程により、母材鋼板と一次被膜とを有する方向性電磁鋼板を製造した。

[0160] [方向性電磁鋼板の母材鋼板の化学組成分析]

製造された試験番号64～79の方向性電磁鋼板の母材鋼板に対して、スパーク放電発光析法および、原子吸光分析法により、母材鋼板の化学組成を求めた。求めた化学組成を表6に示す。

[0161]

[表6]

試験 番号	化学組成 (単位は質量%, 残部はFe及び不純物)												
	C	Si	Mn	S	Se	S+Se	sol. Al	N	Sn	Sb	Bi	Te	Pb
64	0.0005	3.3	0.077	0.001	<0.0005	<0.0015	0.002	0.002	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005
65	0.0005	3.2	0.074	0.001	<0.0005	<0.0015	0.002	0.003	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005
66	0.0005	3.2	0.075	0.001	<0.0005	<0.0015	0.002	0.001	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005
67	0.0005	3.2	0.074	0.001	<0.0005	<0.0015	0.003	0.001	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005
68	0.0005	3.3	0.077	0.001	<0.0005	<0.0015	0.002	0.001	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005
69	0.0005	3.3	0.072	0.001	<0.0005	<0.0015	0.002	0.001	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005
70	0.0005	3.2	0.072	<0.0005	0.001	<0.0015	0.003	0.002	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005
71	0.0005	3.2	0.076	<0.0005	0.001	<0.0015	0.003	0.002	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005
72	0.0005	3.4	0.077	<0.0005	0.001	<0.0015	0.003	0.001	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005
73	0.0005	3.2	0.077	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.0180	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005
74	0.0005	3.2	0.077	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	<0.0005	0.0090	<0.0005	<0.0005	<0.0005
75	0.0005	3.2	0.077	0.001	0.001	0.002	0.003	0.002	<0.0005	<0.0005	0.0006	<0.0005	<0.0005
76	0.0005	3.2	0.071	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0.0008	<0.0005
77	0.0005	3.2	0.077	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0.0006
78	0.0005	3.2	0.072	<0.0005	0.001	<0.0015	0.003	0.002	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005
79	0.0005	3.2	0.076	<0.0005	0.001	<0.0015	0.003	0.002	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005

[0162] [被膜の評価試験]

各試験番号の方向性電磁鋼板に対して、実施例1と同様にして、A I ピーク位置 D_{AI} 、A I ピーク位置 D_{AI} でのA I 酸化物個数密度ND (個/ μm^2)

、一次被膜中のY、La、Ce含有量及びTi、Zr、Hf含有量および格子比率 RA_{Al} を求めた。測定により求められた D_{Al} 、Al酸化物個数密度 N_D 、一次被膜中のY、La、Ce含有量及びTi、Zr、Hf含有量および RA_{Al} を表7に示す。

[0163]

[表7]

試験番号	熱延鋼板鋼種	焼鈍分離剤中の添加剤					一次被膜							評価試験			備考	
		Y, La, Ce含有量 C _{RE} (質量%)	Ti, Zr, Hf含有量 C _{Gd} (質量%)	合計含有量 C _{RE} +C _{Gd} (質量%)	Ca, Sr, Ba含有量 C _{Mg} (質量%)	PS _{RE}	PS _{Gd}	RA _{RE/Gd}	X _{RE} /X _{Gd}	D _{Al} (μm)	ND (個/μm ²)	Y, La, Ce含有量 (%)	Ti, Zr, Hf含有量 (%)	RA _{Al} (%)	磁性	密着性		被膜外観
64	A	2.50	6.00	8.50	1.50	6.00	3.00	0.50	0.22	2.81	0.048	0.000	0.066	3	1.944	92	○	本発明例
65	A	2.50	6.00	8.50	1.50	6.00	3.00	0.50	0.22	2.94	0.051	0.000	0.072	2	1.942	91	○	本発明例
66	A	2.50	6.00	8.50	1.50	6.00	3.00	0.50	0.22	3.17	0.051	0.000	0.077	2	1.943	92	○	本発明例
67	A	2.50	6.00	8.50	10.50	6.00	3.00	0.50	0.22	11.22	0.049	0.010	0.045	6	1.922	91	△	比較例
68	A	2.50	6.00	8.50	10.50	6.00	3.00	0.50	0.22	11.05	0.042	0.010	0.045	7	1.922	91	△	比較例
69	A	2.50	6.00	8.50	10.50	6.00	3.00	0.50	0.22	10.51	0.048	0.010	0.045	7	1.921	92	△	比較例
70	B	2.50	6.00	8.50	5.20	6.00	3.00	0.50	0.22	5.60	0.051	0.030	0.037	3	1.938	93	○	本発明例
71	B	2.50	6.00	8.50	5.20	6.00	3.00	0.50	0.22	5.20	0.052	0.026	0.000	3	1.942	94	○	本発明例
72	B	2.50	6.00	8.50	7.50	6.00	3.00	0.50	0.22	5.44	0.051	0.000	0.055	2	1.942	95	○	本発明例
73	C	2.50	6.00	8.50	2.00	6.00	3.00	0.50	0.22	2.13	0.042	0.018	0.041	3	1.951	91	○	本発明例
74	D	2.50	6.00	8.50	2.00	6.00	3.00	0.50	0.22	2.40	0.048	0.034	0.042	2	1.948	92	○	本発明例
75	E	2.50	6.00	8.50	2.00	6.00	3.00	0.50	0.22	2.15	0.048	0.126	0.014	2	1.948	91	○	本発明例
76	F	2.50	6.00	8.50	2.00	6.00	3.00	0.50	0.22	2.23	0.042	0.000	0.397	2	1.953	91	○	本発明例
77	G	2.50	6.00	8.50	2.00	6.00	3.00	0.50	0.22	2.22	0.042	0.028	0.378	3	1.948	92	○	本発明例
78	A	2.50	6.00	8.50	5.20	4.88	3.00	0.61	0.22	1.51	0.021	0.023	0.055	6	1.942	91	△	比較例
79	B	2.50	6.00	8.50	2.00	6.00	4.22	0.70	0.22	2.24	0.021	0.015	0.072	7	1.938	93	△	比較例

[0164] [磁気特性評価試験]

実施例1と同様の方法により、各試験番号の方向性電磁鋼板の磁気特性を

評価した。表 7 に試験結果を示す。

[0165] [密着性評価試験]

実施例 1 と同様の方法により、各試験番号の方向性電磁鋼板の一次被膜の密着性を評価した。

[0166] [被膜外観評価試験]

実施例 1 と同様の方法により、各試験番号の方向性電磁鋼板の一次被膜の外観を評価した。実施例 1 と同様に、表 7 において、色ムラが生じている面積が 5 % 未満であれば「○」、5 % 以上 10 % 未満であれば「△」、10 % 以上であれば「×」とした。

[0167] [試験結果]

表 7 に試験結果を示す。表 7 を参照して、試験番号 64 ～ 66 および 70 ～ 77 では、化学組成が適切であり、かつ、焼鈍分離剤中の条件（Y、La、Ce 化合物の酸化物換算含有量 C_{RE} 、Ti、Zr、Hf 化合物の酸化物換算含有量 C_{G4} 、合計含有量 $C_{RE} + C_{G4}$ 、Y、La、Ce 化合物の平均粒径 $P_{S_{RE}}$ 、平均粒径比 $AR_{G4/RE}$ 、原子数比 X_{RE}/X_{G4} ）が適切であった。またさらに、Ca、Mg、Ba 化合物の硫酸塩換算の含有量 C_{MX} が適切であった。その結果、Al ピーク位置 D_{Al} は 2.0 ～ 10.0 μm の範囲内であり、Al 酸化物の個数密度 ND は 0.032 ～ 0.15 個/ μm^2 の範囲内であった。さらに、Al 酸化物の格子比率 RA_{Al} は 5 % 以下であった。なお、一次被膜中の Y、La、Ce 含有量は 0.001 ～ 6.0 % の範囲内であり、Ti、Zr、Hf 含有量は 0.0005 ～ 4.0 % の範囲内であった。その結果、これらの試験番号の方向性電磁鋼板において、磁束密度 B_8 が 1.92 T 以上であり、優れた磁気特性が得られた。さらに、一次被膜残存率が 90 % 以上であり、優れた密着性を示した。さらに、一次被膜の外観も良好であった。

[0168] 一方、試験番号 67 ～ 69 では、鋼板の化学組成は適切であったものの、焼鈍分離剤中の Ca、Sr、Ba 化合物の硫酸塩換算含有量 C_{MX} が多すぎた。そのため、これらの試験番号の Al ピーク位置 D_{Al} は 10.0 を超えた。

その結果、これらの試験番号では格子比率 $R_{A_{Al}}$ が 5 % を超え、一次被膜の外観が劣化した。

[0169] 試験番号 78 では、Y, La, Ce 化合物の焼鈍分離剤原料粉末中での粒子の個数密度が少なすぎた。そのため、Al ピーク位置 D_{Al} が低すぎ、Al 酸化物個数密度 N_D が少なすぎた。その結果、一次被膜の密着性が低かった。

[0170] 試験番号 79 では、Ti, Zr, Hf 化合物の焼鈍分離剤原料粉末中での粒子の個数密度が少なすぎた。そのため、Al 酸化物個数密度 N_D が少なすぎた。その結果、一次被膜の密着性が低かった。

[0171] 以上、本発明の実施の形態を説明した。しかしながら、上述した実施の形態は本発明を実施するための例示に過ぎない。したがって、本発明は上述した実施の形態に限定されることなく、その趣旨を逸脱しない範囲内で上述した実施の形態を適宜変更して実施することができる。

請求の範囲

[請求項1]

方向性電磁鋼板であって、
質量%で、
C : 0.005%以下、
Si : 2.5~4.5%、
Mn : 0.02~0.2%、
S及びSeからなる群から選択される1種以上の元素 : 合計で0.005%以下、
sol. Al : 0.01%以下、及び
N : 0.01%以下
を含有し、残部はFe及び不純物からなる化学組成を有する母材鋼板と、
前記母材鋼板の表面上に形成されており、 Mg_2SiO_4 を主成分として含有する一次被膜とを備え、
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実施したときに得られるAl発光強度のピーク位置が、前記一次被膜の表面から前記板厚方向に2.0~10.0 μm の範囲内に配置され、
前記Al発光強度のピーク位置でのAl酸化物であって、面積基準の円相当径で、0.2 μm 以上の前記Al酸化物の個数密度が0.032~0.20個/ μm^2 であり、
前記グロー放電発光分析法により得られた、前記Al発光強度のピーク位置における、100 $\mu m \times 100 \mu m$ の前記Al酸化物の分布図において、前記分布図を10 $\mu m \times 10 \mu m$ の格子で区切った場合、前記分布図内の総格子数に対する前記Al酸化物を含まない格子数の比率が5%以下である、方向性電磁鋼板。

[請求項2]

質量%で、
C : 0.1%以下、

S i : 2.5 ~ 4.5 %、

M n : 0.02 ~ 0.2 %、

S 及び S e からなる群から選択される1種以上の元素：合計で0.005 ~ 0.07 %、

s o l . A l : 0.005 ~ 0.05 %、及び、

N : 0.001 ~ 0.030 %

を含有し、残部がF e 及び不純物からなる熱延鋼板に対して80 %以上の冷延率で冷間圧延を実施して冷延鋼板を製造する工程と、

前記冷延鋼板に対して脱炭焼鈍を実施する工程と、

前記脱炭焼鈍後の前記冷延鋼板の表面に、焼鈍分離剤を含有する水性スラリーを塗布し、400 ~ 1000 °Cの炉で前記冷延鋼板の表面上の水性スラリーを乾燥する工程と、

前記水性スラリーが乾燥された後の前記冷延鋼板に対して仕上げ焼鈍を実施する工程とを備え、

前記焼鈍分離剤は、

M g O と、

Y、L a、C e からなる群から選択される金属の化合物を少なくとも1種以上と、

T i、Z r、H f からなる群から選択される金属の化合物を少なくとも1種以上とを含有し、

前記焼鈍分離剤中の前記M g O含有量を質量%で100 %としたとき、前記Y、L a、C e からなる群から選択される金属の化合物の酸化物換算の合計含有量が0.5 ~ 6.0 %であり、前記T i、Z r、H f からなる群から選択される金属の化合物の酸化物換算の合計含有量が0.8 ~ 10.0 %であり、

前記Y、L a、C e からなる群から選択される金属の化合物の平均粒径は10 μm以下であり、

前記T i、Z r、H f からなる群から選択される金属の化合物の平

均粒径の前記 Y、L a、C e からなる群から選択される金属の化合物の平均粒径に対する比が 0.1 ～ 3.0 であり、

前記 Y、L a、C e からなる群から選択される金属の化合物の前記酸化物換算の合計含有量と前記 T i、Z r、H f からなる群から選択される金属の化合物の前記酸化物換算の合計含有量との合計が 2.0 ～ 12.5 % であり、

前記焼鈍分離剤に含有される T i、Z r、H f 原子の数の総和と、Y、L a、C e 原子の数の総和との比が 0.15 ～ 3.6 であり、

またさらに、前記 Y、L a、C e からなる群から選択される金属の化合物の粒子であって、体積基準の球相当径で、0.1 μm 以上の粒子の個数密度が 20 億個 / g 以上であり、

またさらに、前記 T i、Z r、H f からなる群から選択される金属の化合物の粒子であって、体積基準の球相当径で、0.1 μm 以上の粒子の個数密度が 20 億個 / g 以上である、方向性電磁鋼板の製造方法。

[請求項3]

請求項 2 に記載の方向性電磁鋼板の製造方法であって、

前記焼鈍分離剤はさらに、C a、S r、B a からなる群から選択される金属の化合物を少なくとも 1 種以上含有し、

前記焼鈍分離剤中の M g O 含有量を質量 % で 100 % としたとき、前記 C a、S r、B a からなる群から選択される金属の化合物の硫酸塩換算の合計含有量が 10 % 以下である、方向性電磁鋼板の製造方法。

[請求項4]

請求項 2 又は請求項 3 に記載の方向性電磁鋼板の製造方法であって、

前記熱延鋼板の化学組成はさらに、F e の一部に代えて、

C u、S b 及び S n からなる群から選択される 1 種以上の元素を合計で 0.6 % 以下含有する、方向性電磁鋼板の製造方法。

[請求項5]

請求項 2 ～ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の方向性電磁鋼板の製造

方法であって、

前記熱延鋼板の化学組成はさらに、Feの一部に代えて、

Bi、Te及びPbからなる群から選択される1種以上の元素を合計で0.03%以下含有する、方向性電磁鋼板の製造方法。

[請求項6]

方向性電磁鋼板の製造に用いられる焼鈍分離剤であって、

MgOと、

Y、La、Ceからなる群から選択される金属の化合物を少なくとも1種以上と、

Ti、Zr、Hfからなる群から選択される金属の化合物を少なくとも1種以上とを含有し、

前記焼鈍分離剤中の前記MgO含有量を質量%で100%としたとき、前記Y、La、Ceからなる群から選択される金属の化合物の酸化物換算の合計含有量が0.5～6.0%であり、前記Ti、Zr、Hfからなる群から選択される金属の化合物の酸化物換算の合計含有量が0.8～10.0%であり、

前記Y、La、Ceからなる群から選択される金属の化合物の平均粒径は10μm以下であり、

前記Ti、Zr、Hfからなる群から選択される金属の化合物の平均粒径の前記Y、La、Ceからなる群から選択される金属の化合物の平均粒径に対する比が0.1～3.0であり、

前記Y、La、Ceからなる群から選択される金属の化合物の前記酸化物換算の合計含有量と前記Ti、Zr、Hfからなる群から選択される金属の化合物の前記酸化物換算の合計含有量との合計が2.0～12.5%であり、

前記焼鈍分離剤に含有されるTi、Zr、Hf原子の数の総和と、Y、La、Ce原子の数の総和との比が0.15～3.6であり、

またさらに、前記Y、La、Ceからなる群から選択される金属の化合物の粒子であって、体積基準の球相当径で、0.1μm以上の粒

子の個数密度が20億個／g以上であり、

またさらに、前記Ti, Zr, Hfからなる群から選択される金属の化合物の粒子であって、体積基準の球相当径で、0.1 μm以上の粒子の個数密度が20億個／g以上である、焼鈍分離剤。

[請求項7]

請求項6に記載の焼鈍分離剤であってさらに、Ca、Sr、Baからなる群から選択される金属の化合物を少なくとも1種以上含有し、

前記焼鈍分離剤中のMgO含有量を質量％で100％としたとき、前記Ca、Sr、Baからなる群から選択される金属の化合物の硫酸塩換算の合計含有量が10％以下である、焼鈍分離剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/000348

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C21D 8/12 (2006.01)i; C22C 38/00 (2006.01)i; C22C 38/60 (2006.01)i; H01F 1/147 (2006.01)i; C23C 22/00 (2006.01)i

FI: C22C38/00 303U; C21D8/12 B; C22C38/60; C23C22/00 A; H01F1/147 183

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C21D8/12; C22C38/00-38/60; H01F1/147; C23C22/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/062853 A1 (NIPPON STEEL CORP.) 29.05.2008 (2008-05-29)	1-7
A	WO 2006/126660 A1 (NIPPON STEEL CORP.) 30.11.2006 (2006-11-30)	1-7
A	JP 6-17261 A (NIPPON STEEL CORP.) 25.01.1994 (1994-01-25)	1-7
A	JP 2011-246770 A (NIPPON STEEL CORP.) 08.12.2011 (2011-12-08)	1-7
A	JP 2000-63950 A (KAWASAKI STEEL CORP.) 29.02.2000 (2000-02-29)	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 February 2020 (26.02.2020)

Date of mailing of the international search report

10 March 2020 (10.03.2020)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/000348

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2008/062853 A1	29 May 2008	BR PI0719586 A2 CN 101541991 A EP 2096185 A1 KR 10-2009-0049611 A RU 2405842 C1 TW 200827453 A US 2010/0055481 A1	
WO 2006/126660 A1	30 Nov. 2006	CN 101180411 A EP 1889927 A1 KR 10-2008-0010439 A US 2009/0047537 A1	
JP 6-17261 A	25 Jan. 1994	CA 2073631 A1 DE 69218511 T2 EP 0525467 A2 KR 10-1993-0702552 A US 5565272 A WO 1993/001329 A1	
JP 2011-246770 A	08 Dec. 2011	(Family: none)	
JP 2000-63950 A	29 Feb. 2000	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C21D 8/12(2006.01)i; C22C 38/00(2006.01)i; C22C 38/60(2006.01)i; H01F 1/147(2006.01)i; C23C 22/00(2006.01)i FI: C22C38/00 303U; C21D8/12 B; C22C38/60; C23C22/00 A; H01F1/147 183																				
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C21D8/12; C22C38/00-38/60; H01F1/147; C23C22/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年										
日本国実用新案公報	1922-1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																			
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																			
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																			
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2008/062853 A1 (新日本製鐵株式会社) 29.05.2008 (2008-05-29)</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2006/126660 A1 (新日本製鐵株式会社) 30.11.2006 (2006-11-30)</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 6-17261 A (新日本製鐵株式会社) 25.01.1994 (1994-01-25)</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2011-246770 A (新日本製鐵株式会社) 08.12.2011 (2011-12-08)</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2000-63950 A (川崎製鐵株式会社) 29.02.2000 (2000-02-29)</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	WO 2008/062853 A1 (新日本製鐵株式会社) 29.05.2008 (2008-05-29)	1-7	A	WO 2006/126660 A1 (新日本製鐵株式会社) 30.11.2006 (2006-11-30)	1-7	A	JP 6-17261 A (新日本製鐵株式会社) 25.01.1994 (1994-01-25)	1-7	A	JP 2011-246770 A (新日本製鐵株式会社) 08.12.2011 (2011-12-08)	1-7	A	JP 2000-63950 A (川崎製鐵株式会社) 29.02.2000 (2000-02-29)	1-7
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																		
A	WO 2008/062853 A1 (新日本製鐵株式会社) 29.05.2008 (2008-05-29)	1-7																		
A	WO 2006/126660 A1 (新日本製鐵株式会社) 30.11.2006 (2006-11-30)	1-7																		
A	JP 6-17261 A (新日本製鐵株式会社) 25.01.1994 (1994-01-25)	1-7																		
A	JP 2011-246770 A (新日本製鐵株式会社) 08.12.2011 (2011-12-08)	1-7																		
A	JP 2000-63950 A (川崎製鐵株式会社) 29.02.2000 (2000-02-29)	1-7																		
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。																				
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 </td> <td> “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																			
国際調査を完了した日 26.02.2020		国際調査報告の発送日 10.03.2020																		
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 田口 裕健 4K 4663 電話番号 03-3581-1101 内線 3425																		

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/000348

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2008/062853	A1	29.05.2008	BR	PI0719586	A2	
				CN	101541991	A	
				EP	2096185	A1	
				KR	10-2009-0049611	A	
				RU	2405842	C1	
				TW	200827453	A	
				US	2010/0055481	A1	
WO	2006/126660	A1	30.11.2006	CN	101180411	A	
				EP	1889927	A1	
				KR	10-2008-0010439	A	
				US	2009/0047537	A1	
JP	6-17261	A	25.01.1994	CA	2073631	A1	
				DE	69218511	T2	
				EP	0525467	A2	
				KR	10-1993-0702552	A	
				US	5565272	A	
				WO	1993/001329	A1	
JP	2011-246770	A	08.12.2011	(ファミリーなし)			
JP	2000-63950	A	29.02.2000	(ファミリーなし)			