

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-37602  
(P2010-37602A)

(43) 公開日 平成22年2月18日(2010.2.18)

(51) Int.Cl.			F I	テーマコード (参考)		
C 2 3 C	22/00	(2006.01)	C 2 3 C	22/00	B	4 K 0 2 6
C 2 1 D	9/46	(2006.01)	C 2 1 D	9/46	5 0 1 B	4 K 0 3 3
H 0 1 F	1/18	(2006.01)	H 0 1 F	1/18		5 E 0 4 1

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2008-202352 (P2008-202352)	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
(22) 出願日	平成20年8月5日(2008.8.5)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100113918 弁理士 亀松 宏
		(74) 代理人	100140121 弁理士 中村 朝幸
		(74) 代理人	100111903 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 方向性電磁鋼板に用いる絶縁皮膜塗布液及び絶縁皮膜形成方法

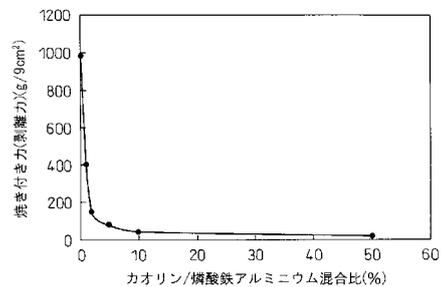
(57) 【要約】

【課題】絶縁性と張力に優れることは勿論のこと、ステッピングしにくく、かつ原料として6価クロムを含有しない方向性電磁鋼板用の絶縁皮膜を提供することにある。

【解決手段】コロイダルシリカにリン酸塩、含水珪酸塩微粉末を混合した塗布液を用意し、方向性電磁鋼板表面に塗布乾燥の後、600以上で焼き付ける皮膜張力および歪み取り焼鈍後の耐焼き付き性に優れた絶縁皮膜を形成するための塗布液および絶縁皮膜の形成方法。

【選択図】図1

図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

固形分量 100 重量部のコロイダルシリカに対し、第一燐酸塩水溶液の1種または2種以上を固形分換算で 50 ~ 250 重量部、含水珪酸塩微粉末を第一燐酸塩水溶液固形分量 100 重量部に対し 2 ~ 50 重量部配合することを特徴とする、焼き付け後の耐熱性が良好な方向性電磁鋼板用絶縁皮膜を形成するための塗布液。

## 【請求項 2】

前記第一燐酸塩が Al、Mg、Ca、Zn、Ni の燐酸塩のいずれか1種であることを特徴とする請求項 1 に記載の焼き付け後の耐熱性が良好な方向性電磁鋼板用絶縁皮膜を形成するための塗布液。

## 【請求項 3】

前記含水珪酸塩微粉末の平均粒径が 5 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の焼き付け後の耐熱性が良好な方向性電磁鋼板用絶縁皮膜を形成するための塗布液。

## 【請求項 4】

前記含水珪酸塩がカオリン、蛇紋石、タルク、パイロフィライトの1種または2種以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかの項に記載の焼き付け後の耐熱性が良好な方向性電磁鋼板用絶縁皮膜を形成するための塗布液。

## 【請求項 5】

最終仕上げ焼鈍後の方向性電磁鋼板に対し、固形分量 100 重量部のコロイダルシリカに対し、第一燐酸塩水溶液の1種または2種以上を固形分換算で 50 ~ 250 重量部、含水珪酸塩微粉末を第一燐酸塩水溶液固形分量 100 重量部に対し 2 ~ 50 重量部配合した塗布液を、600 以上、1000 以下で焼き付けることを特徴とする耐熱性が優れる絶縁皮膜を有する方向性電磁鋼板の製造方法。

## 【請求項 6】

前記第一燐酸塩が Al、Mg、Ca、Zn、Ni の燐酸塩のいずれか1種であることを特徴とする請求項 5 に記載の耐熱性が優れる絶縁皮膜を有する方向性電磁鋼板の製造方法。

## 【請求項 7】

前記含水珪酸塩微粉末の平均粒径が 5 μm 以下であることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の耐熱性が優れる絶縁皮膜を有する方向性電磁鋼板の製造方法。

## 【請求項 8】

前記含水珪酸塩がカオリン、蛇紋石、タルク、パイロフィライトの1種または2種以上であることを特徴とする請求項 5 ~ 7 のいずれかの項に記載の耐熱性が優れる絶縁皮膜を有する方向性電磁鋼板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、方向性電磁鋼板に耐熱性が優れ、かつクロム化合物を含まない絶縁皮膜を形成する塗布液および絶縁皮膜の形成方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

方向性電磁鋼板は (110) [001] 方位を主方位とする結晶組織を有し、通常 2% 以上の Si を含有する鋼板である。その主要な用途は変圧器等の鉄心材料であり、特に変圧の際のエネルギーロスが少ない、すなわち鉄損の低い材料が求められている。

## 【0003】

方向性電磁鋼板の典型的な製造プロセスは以下の通りである。Si を 2 ~ 4% 含有するスラブを熱間圧延し、熱延板を焼鈍した後、1回あるいは中間焼鈍を挟んで2回以上の冷間圧延を施して最終板厚とし、脱炭焼鈍を行う。この後 MgO を主体とする焼鈍分離剤を塗布し最終仕上げ焼鈍を行うことにより、(110) [001] 方位を主方位とする結晶組織を発達させると共に、鋼板表面に Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> を主体とする仕上げ焼鈍皮膜を形成す

10

20

30

40

50

る。最後に、絶縁皮膜形成用の塗布液を塗布焼き付けし、出荷される。

【0004】

方向性電磁鋼板の絶縁皮膜に求められる機能は以下の通りである。

【0005】

第一は絶縁である。変圧器鉄心では方向性電磁鋼板が積層されて用いられるが、積層された鋼板間の絶縁が不十分である場合、渦電流損失により変圧効率が劣化したり、甚だしい場合には発熱により変圧器が焼損する。

【0006】

第二は、鋼板への張力付与である。方向性電磁鋼板は磁気異方性が強く、鋼板に張力が付与されると鉄損特性が改善されるという性質を有する。鋼板よりも熱膨張率の小さい材質の絶縁皮膜を高温で形成することにより、鋼板に張力が付与され、鉄損を改善することができる。

【0007】

第三は、焼鈍時の焼き付き防止である。変圧器の種類には巻きトランスと積みトランスがあり、方向性電磁鋼板を巻き重ねた後圧縮成型することにより鉄心が作られる。この際に鋼板に導入される歪みを除くために、800 前後の焼鈍（歪み取り焼鈍）が施される。方向性電磁鋼板の絶縁皮膜の耐熱性が悪い場合には、歪み取り焼鈍により、鋼板同士が焼き付いてしまう（スティッキング）。スティッキングした鉄心はその後の工程に支障が出るのみならず、スティッキングによる歪みの故に鉄損が劣化する。

【0008】

特許文献1（特開昭48-39338号公報）に開示された、コロイダルシリカと磷酸塩、クロム酸から構成される塗布液を焼き付けて得られる絶縁皮膜は、上記3つの目的に適合した絶縁被膜である。すなわち、磷酸塩水溶液は焼き付け過程で脱水縮合し、均一な皮膜を形成し、第一目的を達成する。コロイダルシリカを焼き付けることにより得られる $\text{SiO}_2$ は熱膨張率が小さいため、これを含む皮膜は鋼板に張力を付与することができる。さらにクロム酸を第三成分として添加することにより、第三の目的を達成している。

【0009】

同絶縁皮膜塗布液に含まれるクロム酸は、焼き付け処理により完全に3価に変化するが、塗布液の状態では有害な6価クロムが含まれており、作業環境に配慮した絶縁皮膜形成設備を備えなければならないという問題があった。

【0010】

クロムを含まない方向性電磁鋼板用絶縁皮膜としては、特許文献2（特開2000-169972号公報）が代表的である。同公報における塗布液は、コロイダルシリカと磷酸塩の混合物に酸化物コロイドを添加するものである。同公報によれば、歪み取り焼鈍時の焼き付きの原因は、皮膜焼き付け時や歪み取り焼鈍時に生ずるフリー磷酸によるとしている。特許文献1ではクロム化合物がフリー磷酸と反応して安定化させ、特許文献2では各種酸化物がこの作用をなしている。

【0011】

特許文献2による塗布液は、皮膜焼き付け時や歪み取り焼鈍時に生ずるフリー磷酸を抑制する効果が大きいですが、作液後数分ないし数時間でゲル化や沈殿が起こる、すなわち液の安定性が非常に劣るといふ欠点がある。これは、酸化物コロイドの反応性が高いため、塗布液の状態で磷酸塩と酸化物コロイドが反応してしまうことによると考えられる。

【0012】

【特許文献1】特開昭48-39338号公報

【特許文献2】特開2000-169972号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、絶縁性と張力に優れることは勿論のこと、スティッキングしにくく、かつ原料として6価クロムを含有しない方向性電磁鋼板用の絶縁皮膜を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0014】

本発明によれば、コロイダルシリカに燐酸塩、含水珪酸塩微粉末を混合した塗布液を用意し、方向性電磁鋼板表面に塗布乾燥の後、600以上で焼き付けることにより、上記目的を達成することができる。

## 【発明の効果】

## 【0015】

本発明により、原料として有害なクロム酸を使用することなく、方向性電磁鋼板に対し皮膜張力および歪み取り焼鈍後の耐焼き付き性に優れた絶縁皮膜を形成することができる。

10

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0016】

含水珪酸塩とは粘土鉱物とも称され、往々にして層状の構造をもっている。層状構造は組成式 $X_{2-3}Si_2O_5(OH)_4$ で表現される1:1珪酸塩層と、組成式 $X_{2-3}(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$  (XはAl、Mg、Fe等)で表現される2:1珪酸塩層とが、単独または混合して積層構造となっており、層間に水分子やイオンを含む場合もある。

## 【0017】

本発明者が含水珪酸塩微粉末を添加した燐酸塩水溶液の安定性を調査したところ、1週間放置しても変化は認められなかった。すなわち、水溶液の状態では含水珪酸塩と燐酸塩は反応しないと言える。

20

## 【0018】

次に、含水珪酸塩によるフリー燐酸抑制効果、すなわち絶縁皮膜のスティッキング性の調査を行った。

## 【0019】

固形分濃度20%のコロイダルシリカ100gと50%第一燐酸アルミニウム水溶液80gの混合液に対し、平均粒径 $1\mu m$ のカオリン( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ )粉末を第一燐酸アルミニウム固形分100重量部に対し0~50重量部の範囲で添加したコーティング液を作成した。この液を、仕上げ焼鈍済を完了した板厚0.23mmの方向性電磁鋼板に対し、焼き付け後の皮膜量が $5g/m^2$ となるよう塗布乾燥し、850、30秒間の焼き付け処理を行った。このようにして得られた方向性電磁鋼板に対し、特開2005-200705号公報に記載された方法により、歪み取り焼鈍による皮膜の焼き付き性を評価した。

30

## 【0020】

その結果、図1のような結果が得られた。すなわち、燐酸塩固形分量100重量部に対し、2重量部以上のカオリンを添加することにより、歪み取り焼鈍による皮膜の焼き付き(スティッキング)を著しく軽減できることが分った。カオリンと同様の傾向は、蛇紋石( $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ )、タルク( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ )、パイロフィライト( $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ )でも確認することができた。従って、含水珪酸塩粉末の添加により、燐酸塩とコロイダルシリカを用いて形成された絶縁皮膜の歪み取り焼鈍におけるスティッキングを効果的に防止できる。

## 【0021】

方向性電磁鋼板の絶縁皮膜には、鋼板に対する付与張力も重要である。上記含水珪酸塩粉末の添加は、少なくともその添加量が50重量部以下であれば、張力を損なうものではないことは、実施例において説明する。

40

## 【0022】

本発明では、固形分量100重量部のコロイダルシリカに対し、第一燐酸塩水溶液の1種または2種以上を固形分換算で50~250重量部、含水珪酸塩微粉末を燐酸塩固形分量100重量部に対し2~50重量部配合した塗布液を用いる。

## 【0023】

固形分量100重量部のコロイダルシリカに対する燐酸塩水溶液の添加量が50重量部未満では均一な膜を形成することが難しく、250重量部を超えると $SiO_2$ 含有量が低下し

50

て張力効果が低下する。第一燐酸塩は水溶性のものならば種類を問わないが、工業的にはAl、Mg、Ca、Zn、Niのいずれか1種の第一燐酸塩水溶液が入手しやすく、上記効果も期待できる。

#### 【0024】

含水珪酸塩微粉末の添加量が燐酸塩固形分量100重量部に対し2重量部より少ない場合にはフリー燐酸の固定能力が不十分でスティッキングしやすくなり、50重量部より多い場合には塗布液の粘度が高くなり塗布しにくくなる。含水珪酸塩微粉末の平均粒子径が5 $\mu$ mを超えると焼き付け後の皮膜の凹凸が激しくなり、電磁鋼板を積層して鉄心とした場合の占積率が劣化する。含水珪酸塩の粒子径が著しく小さくなった場合の影響は定かでないが、工業的に入手可能な0.1 $\mu$ mまでは特段の悪影響は確認されていない。含水珪酸塩としては、カオリン( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )、蛇紋石( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )、タルク( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ )、パイロフィライト( $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ )などが微粉末として工業的に入手しやすい。

10

#### 【0025】

上記のように調整した塗布液を仕上げ焼鈍済みの方向性電磁鋼板に塗布焼き付け処理を行う。塗布量は方向性電磁鋼板の使用目的により決定されるが、鉄損低減効果と占積率を考慮するならば、1~10g/m<sup>2</sup>の範囲が適切である。

#### 【0026】

フリー燐酸固定能力を発揮できる最低の焼き付け温度は300であるため、焼き付け温度は300以上とする。絶縁皮膜による張力付与効果を発揮させるためには、600以上を必要とする。従って、絶縁皮膜による低鉄損効果を意図する場合には600以上で焼き付ける。1000超の焼き付け温度を採用した場合、鋼板が軟化して歪みが入りやすくなるので、焼き付け温度は1000以下とする。

20

#### 【実施例】

#### 【0027】

##### (実施例1)

仕上げ焼鈍済の板厚0.23mmの方向性電磁鋼板に対し、表1に示す組成の塗布液を焼き付け後の皮膜量が5g/m<sup>2</sup>となるよう塗布乾燥し、850、30秒間の焼き付け処理をおこなった。得られた絶縁皮膜付の方向性電磁鋼板に対し、皮膜特性及び磁気特性を評価し、表2の結果を得た。

30

#### 【0028】

表2に示すとおり、本発明の絶縁皮膜は、単に歪み取り焼鈍時の焼き付きが起こりにくいだけでなく、皮膜密着性、耐食性、皮膜張力、磁気特性共に優れたものである。

#### 【0029】

【表 1】

	50%第一磷酸塩水溶液	20%コロイダルシリカ	含水珪酸塩	無水コロム酸
比較例 1	磷酸アルミニウム 80g	100 g	—	5.4g
比較例 2	磷酸アルミニウム 80g	100 g	—	—
比較例 3	磷酸アルミニウム 80g	—	カリナイト 10g	—
比較例 4	磷酸アルミニウム 80g	100 g	カリナイト 0.5g	—
実施例 1	磷酸アルミニウム 80g	100 g	カリナイト 1g	—
実施例 2	磷酸アルミニウム 80g	100 g	カリナイト 3g	—
実施例 3	磷酸アルミニウム 80g	100 g	カリナイト 10g	—
実施例 4	磷酸アルミニウム 80g	100 g	カリナイト 40g	—
実施例 5	磷酸アルミニウム 40g 磷酸マグネシウム 40g	100 g	カリナイト 10g	—
実施例 6	磷酸カルシウム 80g	100 g	カリナイト 10g	—
実施例 7	磷酸亜鉛 80g	100 g	カリナイト 10g	—
実施例 8	磷酸ニッケル 80g	100 g	カリナイト 10g	—
実施例 9	磷酸アルミニウム 80g	100 g	蛇紋石 10g	—
実施例 10	磷酸アルミニウム 80g	100 g	タルク 10g	—
実施例 11	磷酸アルミニウム 80g	100 g	ハイドロフィライト 10g	—

10

20

【0030】

【表 2】

	密着性 <sup>1)</sup>	耐食性 <sup>2)</sup>	スティッキング <sup>3)</sup> (g/9cm <sup>2</sup> )	皮膜張力 (kg/mm <sup>2</sup> )	磁気特性	
					B <sub>8</sub> (T)	W <sub>17/50</sub> (W/kg)
比較例 1	剥離無し	発錆無し	70	0.81	1.93	0.83
比較例 2	やや剥離	全面点錆	980	0.55	1.93	0.89
比較例 3	やや剥離	全面点錆	160	0.59	1.93	0.87
比較例 4	やや剥離	点錆有り	400	0.78	1.93	0.84
実施例 1	剥離無し	発錆無し	150	0.81	1.93	0.83
実施例 2	剥離無し	発錆無し	80	0.81	1.93	0.83
実施例 3	剥離無し	発錆無し	45	0.82	1.93	0.82
実施例 4	剥離無し	発錆無し	22	0.81	1.93	0.83
実施例 5	剥離無し	発錆無し	40	0.82	1.93	0.82
実施例 6	剥離無し	発錆無し	42	0.82	1.93	0.82
実施例 7	剥離無し	発錆無し	41	0.82	1.93	0.82
実施例 8	剥離無し	発錆無し	44	0.82	1.93	0.82
実施例 9	剥離無し	発錆無し	43	0.81	1.93	0.82
実施例 10	剥離無し	発錆無し	40	0.82	1.93	0.81
実施例 11	剥離無し	発錆無し	46	0.81	1.93	0.82

30

40

1) 絶縁皮膜形成後、直径20mmの丸棒に巻き付けた後、剥離状況を観察。

2) 50℃、相対湿度98%、24時間放置後の錆発生状況を観察。

3) 特開2005-200705号公報記載の方法で評価。

50

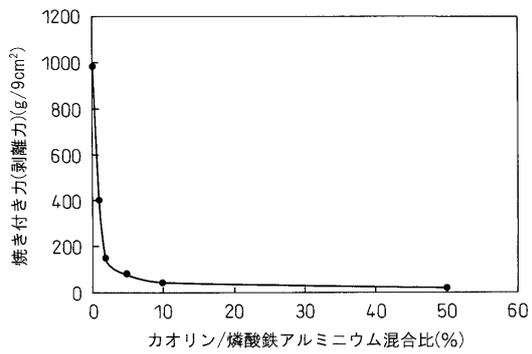
【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】 磷酸塩とコロイダルシリカからなる絶縁皮膜塗布液にカオリンを添加した場合の絶縁皮膜形成後の歪み取り焼鈍時焼き付き性の評価結果を示す図。

【図1】

図1



---

フロントページの続き

(72)発明者 山崎 修一  
東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新日本製鐵株式会社内

(72)発明者 高橋 史明  
東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新日本製鐵株式会社内

(72)発明者 竹田 和年  
東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新日本製鐵株式会社内

(72)発明者 藤井 浩康  
東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新日本製鐵株式会社内

Fターム(参考) 4K026 AA03 BA02 BA03 BB05 CA23 CA27 CA41 DA02 EB11  
4K033 RA04 TA04  
5E041 AA02 BC01 CA02 HB14 HB15 NN05 NN18