

(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
2017年1月12日(12.01.2017)



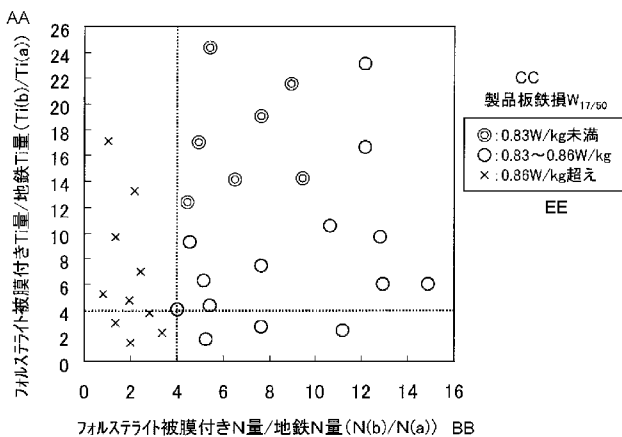
(10) 国際公開番号
WO 2017/006955 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) C22C 38/14 (2006.01)
C21D 8/12 (2006.01) C22C 38/60 (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01) H01F 1/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/069976
- (22) 国際出願日: 2016年7月6日(06.07.2016)
- (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 2015-136742 2015年7月8日(08.07.2015) JP
- (71) 出願人: J F E スチール株式会社 (JFE STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 今村 猛 (IMAMURA Takeshi); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 竹中 雅紀 (TAKENAKA Masanori); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人銀座マロニエ特許事務所 (GINZA MARONIE P.C.); 〒1040061 東京都中央区銀座2丁目8番9号木挽館銀座ビル 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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).

[続葉有]

(54) Title: GRAIN-ORIENTED ELECTROMAGNETIC STEEL SHEET AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 方向性電磁鋼板とその製造方法



AA Ti amount with forsterite coating/Ti amount in ferrite (Ti(b)/Ti(a))
 BB N amount with forsterite coating/N amount in ferrite (N(b)/N(a))
 CC Product sheet iron loss $W_{17/50}$
 DD Less than 0.83 W/kg
 EE More than 0.86 W/kg

(57) Abstract: In the present invention, during manufacturing of a grain-oriented electromagnetic steel sheet by hot rolling a slab containing 2.0-8.0% by mass of Si and not including an inhibitor forming component, cold rolling and decarburization-annealing the slab, applying a coating of an annealing separating agent having MgO as the main component thereof and containing a Ti compound, and performing a finish annealing, a grain-oriented electromagnetic steel sheet having excellent coating characteristics as well as excellent iron loss characteristics after stress relief annealing is obtained by using a dry atmosphere having a dew point of 0°C or below as the atmosphere in the heating process of the abovementioned decarburization annealing, and adopting a configuration whereby a Ti amount (Ti(a)) and an N amount (N(a)) included in a ferrite from which a forsterite coating is removed and a Ti amount (Ti(b)) and an N amount (N(b)) included in a steel sheet having a forsterite coating satisfy the relationships $N(b) \leq 0.0050 \text{ mass\%}$, $N(b)/N(a) \geq 4$, and $Ti(b)/Ti(a) \geq 4$.

(57) 要約: Si: 2.0~8.0mass%を含有するインヒビタ形成成分を含まないスラブを熱間圧延し、冷間圧延し、脱炭焼鈍し、MgOを主体とし、Ti化合物を含有する焼鈍分離剤を塗布し、仕上焼鈍して方向性電磁鋼板を製造する際、上記脱炭焼鈍の加熱過程における雰囲気として、露点0°C以下の乾燥雰囲気とし、フォルスセライト被

膜を除去した地鉄中に含まれるTi量 (Ti(a)) およびN量 (N(a))、ならびに、フォルスセライト被膜を有する鋼板中に含まれるTi量 (Ti(b)) およびN量 (N(b)) が、 $N(b) \leq 0.0050 \text{ mass\%}$ で、かつ、 $N(b)/N(a) \geq 4$ および $Ti(b)/Ti(a) \geq 4$ の関係を満たすようにすることによって、被膜特性に優れ、歪取焼鈍を施した後の鉄損特性にも優れる方向性電磁鋼板を得る。

WO 2017/006955 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 方向性電磁鋼板とその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、変圧器の巻鉄心に用いて好適な方向性電磁鋼板とその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 方向性電磁鋼板は、変圧器や発電機の鉄心材料として用いられる鉄鋼材料である。大型の変圧器では、鋼板を斜角切断し、板のまま積層して使用されるが、小型の変圧器では鋼板をコイル状に巻いて使用されることが多い。方向性電磁鋼板に巻き加工を施すと、鋼板内部に加工歪が導入されるため、磁気特性が劣化する。そこで、巻き加工後、歪取焼鈍を施して、加工歪を除去し、磁気特性を回復させる処理を施すのが一般的である。

[0003] このような用途に用いられる方向性電磁鋼板は、インヒビタと呼ばれる析出物を二次再結晶前までに微細に分散析出させ、このインヒビタ（ピン止め）効果によって仕上焼鈍中にG o s s方位を有する結晶粒を二次再結晶させる方法で製造されるのが一般的である。例えば、特許文献1には、インヒビタとしてA l NやM n Sを使用する方法が、また、特許文献2には、インヒビタとしてM n SやM n S eを使用する方法が開示され、工業的に広く実用化されている。これらインヒビタを用いて二次再結晶させる技術は、熱間圧延に先立って、インヒビタ形成成分を固溶させるために、スラブを1400℃以上の高温に再加熱することが必要であるが、二次再結晶粒を安定して成長させることができる点で、極めて有用な技術である。

[0004] 一方、特許文献3には、インヒビタを形成する成分を含有しない素材を用いて、G o s s方位を有する二次再結晶を発達させる技術が提案されている。この技術は、インヒビタ形成成分のような不純物を極力排除し、それらが粒界に偏析や濃化するのを防止し、一次再結晶組織における粒界エネルギーの粒界性格依存性を顕在化させることによって、インヒビタを用いずともG o s

s方位を有する粒を二次再結晶させる技術であり、上記効果は、一般に、「テクスチャーインヒビション効果」と呼ばれている。この方法は、二次再結晶前にインヒビタを微細に分散析出させる必要がないため、スラブの高温再加熱が不要となることから、エネルギーコストや設備メンテナンスの面でも大きなメリットを有する。なお、本発明において、インヒビタ形成成分を含有しないとは、インヒビタを形成しても、インヒビタとして機能し得ないほど微量の含有量であることを意味する。

[0005] ところで、変圧器の巻鉄心に用いられる方向性電磁鋼板には、磁気特性に優れていることの他に、鋼板表面に被成された被膜が、耐剥離性に優れていること、即ち、巻き加工によっても剥離しないことや、絶縁特性に優れていること等が求められる。これらの被膜特性を向上させる技術としては、焼鈍分離剤中にTi化合物を少量添加する技術が開発されている。例えば、特許文献4には、MgO：100質量部に対して、TiO₂を2～20質量部添加することで被膜特性を向上させる技術が、また、特許文献5には、MgO：100質量部に対して、Ti化合物を2～40質量部添加することで被膜特性を向上させる技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特公昭40-15644号公報
特許文献2：特公昭51-13469号公報
特許文献3：特開2000-129356号公報
特許文献4：特公昭49-29409号公報
特許文献5：特公昭51-12451号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、発明者らの研究によれば、上記特許文献4や5に開示された、MgO中にTi酸化物やTi水酸化物等のTi化合物を添加して被膜特

性を改善する技術を、インヒビタ形成成分を含まない素材を用いた方向性電磁鋼板の製造に適用すると、良好な磁気特性が得られない、特に巻き加工後の磁気特性が大幅に劣化するという問題があることが明らかとなった。

[0008] 本発明は、従来技術における上記問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、インヒビタ形成成分を含まない素材を用いた、被膜特性に優れるだけでなく、歪取焼鈍を施した後の鉄損特性にも優れる方向性電磁鋼板を提供するとともに、その有利な製造方法を提案することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 発明者らは、上記課題の解決に向け、フォルステライト被膜を有する鋼板中に含まれるTi、N量と、フォルステライト被膜を除去した地鉄中に含まれるTi、N量のバランスに着目して鋭意検討を重ねた。その結果、インヒビタ形成成分を含まない素材に用いて方向性電磁鋼板を製造するに際しては、焼鈍分離剤(MgO)中の被膜特性を改善する目的で添加しているTi化合物に起因して、フォルステライト被膜付きの鋼板中に含まれるTi量およびN量と、フォルステライト被膜を除去した地鉄中に含まれるTi量、N量とのバランスを適正化することで、被膜特性に優れるだけでなく、巻き加工し、歪取焼鈍を施した後の鉄損特性にも優れる方向性電磁鋼板を得ることができるを見出し、本発明を開発するに至った。

[0010] すなわち、本発明は、フォルステライト被膜を除去した地鉄の成分組成が、C:0.0050mass%以下、Si:2.0~8.0mass%およびMn:0.005~1.0mass%を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなり、フォルステライト被膜を除去した地鉄中に含まれるTi量(mass%)およびN量(mass%)をそれぞれTi(a)およびN(a)、フォルステライト被膜を有する鋼板中に含まれるTi量(mass%)およびN量(mass%)をそれぞれTi(b)およびN(b)としたとき、 $N(b) \leq 0.0050 \text{ mass\%}$ で、かつ、 $N(b) / N(a) \geq 4$ および $Ti(b) / Ti(a) \geq 4$ であることを特徴とする方向性電磁鋼板である。

- [0011] 本発明の上記方向性電磁鋼板は、上記Ti(a) : 0.0025mass%以下、N(a) : 0.0010mass%以下であることを特徴とする。
- [0012] また、本発明の上記方向性電磁鋼板は、フォスフェイト被膜を除去した地鉄中に、上記成分組成に加えてさらに、Ni : 0.010~1.50mass%、Cr : 0.01~0.50mass%、Cu : 0.01~0.50mass%、Bi : 0.005~0.50mass%、Sb : 0.010~0.200mass%、Sn : 0.010~0.200mass%、Mo : 0.010~0.200mass%およびP : 0.010~0.200mass%のうちから選ばれる1種または2種以上を含有することを特徴とする。
- [0013] また、本発明の上記方向性電磁鋼板は、変圧器の巻鉄心用であることを特徴とする。
- [0014] また、本発明は、C : 0.010~0.100mass%、Si : 2.0~8.0mass%、Mn : 0.005~1.0mass%、Al : 0.010mass%以下、N : 0.005mass%以下、S : 0.0050mass%以下およびSe : 0.0050mass%以下を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる成分組成を有するスラブを熱間圧延し、熱延板焼鈍を施した後、あるいは、熱延板焼鈍を施さずに、1回または中間焼鈍を挟む2回以上の冷間圧延し、一次再結晶焼鈍を兼ねた脱炭焼鈍し、MgOを主体とし、Ti化合物を含有する焼鈍分離剤を塗布し、仕上焼鈍する方向性電磁鋼板の製造方法において、上記脱炭焼鈍を800~900℃の均熱温度で行うとともに、上記温度への加熱過程における雰囲気、露点0℃以下の乾燥雰囲気とすることを特徴とする方向性電磁鋼板の製造方法を提案する。
- [0015] 本発明の上記方向性電磁鋼板の製造方法は、上記脱炭焼鈍の加熱過程における乾燥雰囲気とする温度域を、350℃以下および750℃以上均熱温度までの区間とすることを特徴とする。
- [0016] また、本発明の上記方向性電磁鋼板の製造方法は、上記焼鈍分離剤として

、MgO：100質量部に対して、Ti化合物をTiO₂換算で0.5～10質量部添加したものをを用いることを特徴とする。

[0017] また、本発明の上記方向性電磁鋼板の製造方法は、上記仕上焼鈍における二次再結晶温度から最高到達温度に二次昇温するときの雰囲気、N₂：10～50vol%のN₂含有雰囲気とすることを特徴とする。

[0018] また、本発明の上記方向性電磁鋼板の製造方法は、上記仕上焼鈍における最高到達温度を、1170～1250℃の範囲とすることを特徴とする。

[0019] また、本発明の上記方向性電磁鋼板の製造方法に用いる上記スラブは、上記成分組成に加えてさらに、Ni：0.010～1.50mass%、Cr：0.01～0.50mass%、Cu：0.01～0.50mass%、Bi：0.005～0.50mass%、Sb：0.010～0.200mass%、Sn：0.010～0.200mass%、Mo：0.010～0.200mass%およびP：0.010～0.200mass%のうちから選ばれる1種または2種以上を含有することを特徴とする。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、フォステライト被膜を有する鋼板中に含まれるTi量およびN量と、フォステライト被膜を除去した地鉄中に含まれるTi量およびN量のバランスを最適化することで、インヒビタ形成成分を含有しない素材を用いる場合でも、製品板の被膜特性と磁気特性に優れるだけでなく、巻き加工し、歪取焼鈍を施した後の鉄損特性にも優れる方向性電磁鋼板を安定して提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]フォステライト被膜を有する鋼板中に含まれるTi量およびN量と、フォステライト被膜を除去した地鉄中に含まれるTi量およびN量の比が、鉄損特性に及ぼす影響を示すグラフである。

[図2]フォステライト被膜を有する鋼板中に含まれるTi量およびN量と、フォステライト被膜を除去した地鉄中に含まれるTi量およびN量の比が、歪取焼鈍前後の鉄損差（劣化量）に及ぼす影響を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0022] まず、本発明を開発するに至った実験について説明する。

<実験1>

C : 0.032 mass%、Si : 3.22 mass%、Mn : 0.12 mass%、sol. Al : 0.0065 mass%、N : 0.0036 mass%およびS : 0.0014 mass%を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる成分組成の鋼スラブを連続鑄造法で製造した後、該スラブを1200℃の温度に再加熱し、熱間圧延して板厚2.2mmの熱延板とし、1000℃×30sの熱延板焼鈍を施した後、冷間圧延して板厚0.23mmの冷延板に仕上げた。

次いで、50vol% H_2 -50vol% N_2 、露点60℃の湿潤雰囲気下で、850℃×100sの脱炭焼鈍を施した。この際、850℃までの昇温過程における雰囲気は、室温から350℃までは100vol% N_2 の乾燥雰囲気（露点-50℃）、350℃から750℃までは、50vol% H_2 -50vol% N_2 の湿潤雰囲気（露点60℃）、さらに、750℃から850℃までは100vol% N_2 の乾燥雰囲気（露点-50℃）とした。

その後、MgOを主体とし、MgO : 100質量部に対して TiO_2 を0~20質量部の範囲で種々に変化して添加した焼鈍分離剤を、目付量を種々に変化させて塗布し、乾燥した後、950℃で40時間、 N_2 雰囲気に保持して二次再結晶を完了させ、その後、1140~1280℃間の最高到達温度まで昇温速度20℃/hで二次昇温し、 H_2 雰囲気下で10h保持した後、冷却する仕上焼鈍を施した。この際、上記二次昇温時の雰囲気は、 N_2 と H_2 の混合雰囲気とし、 N_2 の濃度を0~75vol%の範囲で種々に変化させた。また、冷却時の雰囲気はAr雰囲気とした。次いで、形状矯正の目的で、830℃×30sの平坦化焼鈍を施し、製品板（方向性電磁鋼板）とした。

[0023] 斯くして得たフォルステライト被膜付きの鋼板について、鉄損 $W_{17/50}$ （50Hzの周波数で1.7Tの励磁を行ったときの鉄損値）を、JIS C2550に記載の方法で測定するとともに、上記鋼板中に含まれるTi量およ

びN量を、JIS G1223およびJIS G1228に記載の方法で測定した。さらに、上記フォステライト被膜付き鋼板を85℃の10mass% HCl溶液に3分間浸してフォステライト被膜を除去した後、地鉄中に含まれるTi量およびN量を、JIS G1223およびJIS G1228に記載の方法で測定した。

[0024] 上記の測定結果を、フォステライト被膜を有する鋼板中に含まれるTi量(Ti(b))とフォステライト被膜を除去した地鉄中に含まれるTi量(Ti(a))の比(Ti(b)/Ti(a))、および、フォステライト被膜を有する鋼板中に含まれるN量(N(b))とフォステライト被膜を除去した地鉄中に含まれるN量(N(a))の比(N(b)/N(a))で整理し、図1に示した。この図から、焼鈍分離剤中のTiO₂含有量、焼鈍分離剤の目付量および仕上焼鈍における二次昇温時のN₂含有量、最高到達温度の変動に拘わらず、(Ti(b)/Ti(a))が4以上、および、(N(b)/N(a))が4以上の範囲で磁気特性が良好となっていることがわかる。

[0025] <実験2>

次いで、上記<実験1>で得た平坦化焼鈍後のフォステライト被膜付き鋼板に、鉄心の巻き加工を模擬し、JIS C2550に記載の「繰り返し曲げ試験」に準じて、直径50mmφの棒に巻き付けて180°曲げを付与した後、原位置に戻す1回目の曲げ後、同様にして反対方向に180°曲げを付与した後、原位置に戻す2回目の曲げを行い、鋼板に歪を付与した後、巻き加工後の歪取焼鈍を模擬した800℃×3hの焼鈍を施した後、JIS C2550に記載の方法で鉄損 $W_{17/50}$ を測定し、曲げ加工前後における鉄損差(鉄損の劣化量)を求めた。

[0026] 上記の結果を、図1と同様、フォステライト被膜を有する鋼板中に含まれるTi量(Ti(b))とフォステライト被膜を除去した地鉄中に含まれるTi量(Ti(a))の比(Ti(b)/Ti(a))、および、フォステライト被膜を有する鋼板中に含まれるN量(N(b))とフォステ

ライト被膜を除去した地鉄中に含まれるN量 ($N(a)$) の比 ($N(b) / N(a)$) で整理し、図2に示した。この図から、($Ti(b) / Ti(a)$) が4以上、および、($N(b) / N(a)$) が4以上で、かつ、フォルステライト被膜付き鋼板中に含まれるN量 ($N(b)$) が0.0050mass%以下で、歪取焼鈍を施した後の鉄損劣化が小さくなっていることがわかる。

[0027] ここで、フォルステライト被膜付きの鋼板中のTi量、N量およびフォルステライト被膜を除去した地鉄中のTi量、N量が上記範囲で磁気特性が良好で、かつ、歪取焼鈍後の磁気特性劣化が抑制される理由は、必ずしも十分に明らかとなっていないが、発明者らは次のように考えている。

まず、平坦化焼鈍後の磁気特性が劣り、さらに、曲げ加工し、歪取焼鈍を施した後の磁気特性がさらに劣化する原因は、Tiを含む微細な析出物が地鉄内部に析出するためであると考えている。上記Ti含有析出物のTi源は、被膜特性を改善する目的で焼鈍分離剤(MgO)中に添加したTi酸化物やTi水酸化物等のTi化合物である。このTi化合物は、仕上焼鈍時にMgOと反応して良好な被膜を形成するのを助けるが、その際、Tiが遊離して地鉄中に侵入し、微細な析出物を形成すると考えられる。

[0028] インヒビタ形成成分を含有する素材を用いる場合には、上記素材中にTiと化合物を形成するNやS, Se等を多く含んでいるため、Tiが地鉄中に侵入する前に、それら元素が被膜側に移動し、被膜内部でTi化合物を形成するため、Tiが地鉄中に侵入するのが抑止される。しかし、インヒビタ形成成分を含まない素材を用いる場合には、上記の効果が期待できないため、インヒビタ形成成分を含む素材を用いる場合よりも、磁気特性への悪影響が大きく発現してしまうと考えている。

[0029] 上記の考えによれば、焼鈍分離剤にTi化合物を添加しない方が望ましいとも言える。しかし、Ti化合物の添加は、良好な被膜特性を得るためには必須の要件である。

そこで、発明者らは、インヒビタ形成成分を含まない素材と、Ti化合物

を添加した焼鈍分離剤とを用いて、インヒビタ形成成分を含む素材と同様の効果を得る方策について検討した。その結果、焼鈍分離剤に添加されたTi化合物から分離生成したTiを固定する成分を、フォスフェイト被膜形成時に被膜中に含有させればよいが、外部から被膜中に添加できる成分としてはNしかないことから、フォスフェイト被膜が形成される仕上焼鈍の二次昇温時（二次再結晶温度から最高到達温度までの昇温過程）の雰囲気をN₂含有ガスとし、フォスフェイト被膜中にNを侵入させればよいことに想到した。

[0030] しかし、上記効果を得るためには、上記の実験結果のように、フォスフェイト被膜付き鋼板中のTi量、N量とフォスフェイト被膜を除去した地鉄中のTi量、N量とのバランスを厳密に規定しなければならない。すなわち、フォスフェイト被膜付き鋼板中のTi量と地鉄中のTi量の比（Ti (b) / Ti (a)）や、フォスフェイト被膜付き鋼板中のN含有量と地鉄中のN含有量の比（N (b) / N (a)）が4より低い場合には、被膜中のTiを十分に固定できているとはいえないため、磁気特性の劣化が生じるからである。

[0031] 上記に説明したように、インヒビタ形成成分を含まない素材を用いる場合には、Tiと析出物を形成する素材中のN、S、Se量が少ないため、仕上焼鈍で形成されるフォスフェイト被膜中のTiを固定するためには、フォスフェイト被膜中にNを侵入させると同時に、Tiが鋼中に侵入し難くしてやるのが好ましいと考えられる。

[0032] ここで、Tiが鋼中に浸入し難くする方法としては、例えば、脱炭焼鈍における均熱温度までの加熱途中の雰囲気の露点を高めるなどして、雰囲気酸化性を高め、初期酸化を促進させることで、サブスケールの形状をラメラ状とする方法がある。この方法では、仕上焼鈍中におけるNの侵入も抑制される。しかし、Nは、二次再結晶前の粒成長を抑制し、Goss方位選択性を高めるために必要な成分であるため、この方法では、上記効果が失われてしまう。

[0033] そこで、発明者らは、脱炭焼鈍に鋼板表層に形成されるサブスケールを制御することを検討した。その結果、脱炭焼鈍における均熱温度までの加熱過程における350℃以下の低温域と750℃～均熱温度までの高温域の両温度域を乾燥雰囲気とすれば、鋼板表層に形成されるサブスケールの形状がラメラ形状とデンドライト形状が共存した形となり、フォルステライト被膜中のTi量と鋼中に侵入するN量の比を適正範囲に制御できることを見出した。そこで、本発明の製造方法は、脱炭焼鈍の加熱過程における350℃以下の低温域と750℃～均熱温度までの高温域の両温度域を乾燥雰囲気とすることが望ましい。ここで、上記乾燥雰囲気とは露点が0℃以下の雰囲気のことをいう。

[0034] 次に、本発明の方向性電磁鋼板（製品板）について説明する。

まず、フォルステライト被膜除去後の地鉄中に含まれる成分組成について説明する。

C : 0.005 mass %以下

Cは、磁気時効を起こして製品板の鉄損特性を劣化する元素であるため、0.005 mass %以下に制限する。好ましくは0.003 mass %以下である。

[0035] Si : 2.0～8.0 mass %

Siは、鋼の比抵抗を高め、鉄損を低減するのに必要な元素である。上記効果は、2.0 mass %未満では十分ではなく、一方、8.0 mass %を超えると、加工性が低下し、圧延して製造することが困難となる。よって、Siは2.0～8.0 mass %の範囲とする。好ましくは2.5～4.5 mass %の範囲である。

[0036] Mn : 0.005～1.0 mass %

Mnは、鋼の熱間加工性を改善するために必要な元素である。上記効果は、0.005 mass %未満では十分ではなく、一方、1.0 mass %を超えると、製品板の磁束密度が低下するようになる。よって、Mnは0.005～1.0 mass %の範囲とする。好ましくは0.02～0.30 ma

s s %の範囲である。

[0037] ただし、本発明の方向性電磁鋼板の地鉄中には、磁気特性の向上を目的として、上記成分組成に加えてさらに、Ni : 0.010~1.50 mass %、Cr : 0.01~0.50 mass %、Cu : 0.01~0.50 mass %、Bi : 0.005~0.50 mass %、Sb : 0.010~0.200 mass %、Sn : 0.010~0.200 mass %、Mo : 0.010~0.200 mass %、P : 0.010~0.200 mass %のうちから選ばれる1種または2種以上を含有していてもよい。各々の添加量が上記範囲の下限値より少ない場合には、磁気特性向上効果に乏しく、一方、各々の添加量が上記範囲の上限値より多い場合には、飽和磁束密度が減少して、磁気特性向上効果が打ち消されるので好ましくない。

[0038] 上記C, Si, Mnおよび上記選択的に添加される成分以外の残部は、Feおよび不可避的不純物である。なお、本発明の方向性電磁鋼板は、インヒビタ形成成分(Al, N, S, Se)を含有しない素材を用いて製造するため、仕上焼鈍時にフォルステライト被膜中に浸透させるN以外のAl, SおよびSeは、不可避的不純物レベルである。

[0039] 次に、フォルステライト被膜を有する鋼板(製品板)中に含まれるTi量およびN量について説明する。

まず、本発明の方向性電磁鋼板は、先述した実験結果から明らかなように、フォルステライト被膜を有する鋼板中に含まれるTi量(Ti(b))およびN量(N(b))、ならびに、フォルステライト被膜を除去した後の地鉄中に含まれるTi量(Ti(a))およびN量(N(a))は、それぞれ、

$N(b) : 0.0050 \text{ mass \%}$ 以下、

$(Ti(b) / Ti(a)) \geq 4$ 、

$(N(b) / N(a)) \geq 4$

であることが必要である。

上記N(b)が0.0050 mass %を超えると、製品板を歪取焼鈍し

た際、フォルステライト被膜中のNが地鉄中に侵入し、窒化析出物を形成して磁性の低下を招く。また、上記 ($Ti(b) / Ti(a)$) や ($N(b) / N(a)$) が4より低い場合は、先述したように、被膜中のTiを十分に固定できていないため、磁気特性が劣化する。より好ましくは、

$N(b) : 0.0030 \text{ mass\%}$ 以下、

$(Ti(b) / Ti(a)) \geq 10$ 、

$(N(b) / N(a)) : 4 \sim 10$

である。なお、Ti(b)の範囲は特に限定しないが、 $0.0080 \sim 0.0250 \text{ mass\%}$ の範囲であることが望ましい。

[0040] また、フォルステライト被膜を除去した後の地鉄中に含まれるTi量やN量は、TiN析出物を低減し、鉄損特性を改善するためには少ないほど望ましく、具体的には、

$Ti(a) : 0.0025 \text{ mass\%}$ 以下、

$N(a) : 0.0010 \text{ mass\%}$ 以下であることが好ましい。

ただし、本発明は、焼鈍分離剤へのTi化合物の添加を必須とする技術であることから、地鉄中へのTiの侵入を完全に抑止することはできないため、Ti(a)を 0.0007 mass\% 未満とするのは難しい。

[0041] また、前述したように、本発明は、インヒビタ形成成分を含まない素材を用いて方向性電磁鋼板を製造する技術であり、素材(スラブ)中に含まれるSやSeは、仕上焼鈍中にフォルステライト被膜中に移行し、固定される。上記インヒビタ形成成分を含まない素材に含まれるSやSeは、後述するように、それぞれ 0.0050 mass\% 以下であるため、フォルステライト被膜付き鋼板中に含まれるS量($S(b)$)およびSe量($Se(b)$)は、被膜特性の改善を目的して焼鈍分離剤中にS化合物やSe化合物を添加する場合を除き、それぞれ 0.0050 mass\% 以下であることが好ましい。

[0042] 次に、本発明の方向性電磁鋼板の製造方法について説明する。

まず、本発明の方向性電磁鋼板の製造に用いる鋼素材(スラブ)は、前述

した本発明の趣旨から、必須の成分であるMn以外のインヒビタ形成成分を極力低減したものであること、具体的には、Al : 0.0100 mass %以下、N : 0.0050 mass %以下、S : 0.0050 mass %以下およびSe : 0.0050 mass %以下のものであることが好ましい。より好ましくは、Al : 0.0080 mass %以下、N : 0.0040 mass %以下、S : 0.0030 mass %以下およびSe : 0.0020 mass %以下である。

[0043] また、本発明に用いる鋼素材（スラブ）は、Cが0.010~0.100 mass %の範囲であることが好ましい。Cが0.010 mass %に満たないと、Cの粒界強化効果が失われてスラブに割れが生じ、製造に支障を来たしたり、表面欠陥を発生させたりする。一方、Cが0.100 mass %を超えると、製造工程途中の脱炭焼鈍で磁気時効の起こらない0.005 mass %以下に低減することが困難となる。より好ましくは0.020~0.080 mass %の範囲である。

[0044] また、本発明に用いる上記鋼素材（スラブ）は、上記以外の成分、具体的には、Cを除く必須成分（Si, Mn）および選択的に添加することができる成分（Ni, Cr, Cu, Bi, Sb, Sn, Mo, P）は、前述した製品板と同じ組成を有するものであることが好ましい。上記成分は、通常の製造方法であれば、製造過程において殆ど変化しないため、製鋼段階で、所定の成分範囲に調整しておく必要がある。

[0045] なお、本発明に用いる上記鋼素材（スラブ）の製造方法は、従来の方向性電磁鋼板用素材と同じ製造方法を用いることができ、特に制限はない。例えば、転炉あるいは電気炉等で溶解した鋼を、真空脱ガス装置等で二次精錬して上記成分組成に調整する通常公知の精錬プロセスで鋼を溶製した後、連続鋳造法あるいは造塊一分塊圧延法を用いてスラブとする方法を用いることができる。また、上記成分調整した鋼を溶製した後、直接鋳造法で厚さが100 mm以下の薄鋳片を製造してもよい。

[0046] 次に、上記スラブは、加熱炉で所定の温度に再加熱した後、熱間圧延に

供する。ここで、上記スラブの再加熱温度は、スラブがインヒビタ形成成分を含有していないことから、インヒビタ形成成分を含有するスラブの加熱温度（1400℃以上）よりも低温とすることができ、具体的には、1300℃以下の温度とすることができる。そのため、インヒビタ形成成分を含有するスラブを用いるときより、エネルギーコストや表面品質の面から有利である。

[0047] 上記スラブの再加熱に続く熱間圧延は、通常公知の条件で行えばよく、特に制限はない。なお、直接鋳造法で薄鋳片を製造する場合には、この熱間圧延を省略し、そのまま以降の工程に進めてもよい。

[0048] 上記熱間圧延で所定の板厚とした熱延板は、必要に応じて熱延板焼鈍を施してもよい。この熱延板焼鈍の均熱温度は、良好な磁気特性を得るためには、800～1200℃の範囲とするのが好ましい。800℃未満では、熱間圧延で形成されたバンド組織が残留して、整粒の一次再結晶組織を得ることが難しくなり、二次再結晶の発達が悪化されるおそれがある。一方、1200℃を超えると、熱延板焼鈍後の粒径が粗大化し過ぎて、やはり、整粒の一次再結晶組織を得ることが難しくなる。より好ましくは900～1100℃の範囲である。

[0049] 上記熱間圧延あるいは熱延板焼鈍後の鋼板は、その後、1回または中間焼鈍を挟む2回以上の冷間圧延を行って最終板厚（製品板厚）の冷延板とする。ここで、上記中間焼鈍の均熱温度は900～1200℃の範囲とするのが好ましい。900℃未満では、再結晶粒が細くなり、一次再結晶組織におけるGoss核が減少して磁気特性が低下する。一方、1200℃を超えると、熱延板焼鈍と同様、結晶粒が粗大化し過ぎて、整粒の一次再結晶組織を得ることが難しくなる。好ましくは950～1150℃の範囲である。

[0050] なお、上記冷間圧延における最終冷間圧延は、一次再結晶集合組織を改善し、磁気特性を向上させるためには、板温を100～300℃の温度に上昇させて圧延する温間圧延を採用することが好ましい。また、磁気特性の向上には、冷間圧延の途中で鋼板温度を100～300℃に加熱する時効処理を

1回または複数回施すことも有効である。

[0051] 次いで、上記最終板厚とした冷延板は、一次再結晶焼鈍を兼ねた脱炭焼鈍を施す。脱炭焼鈍の均熱温度は、十分な脱炭性を確保する観点から800～900℃の範囲とするのが好ましい。より好ましくは820～870℃の範囲である。また、脱炭焼鈍の雰囲気は、脱炭性を確保する観点から、露点が45～70℃の湿潤雰囲気とするのが好ましい。

[0052] ここで、本発明の製造方法において重要なことは、サブスケールの形態を最適化するためには、前述したように、脱炭焼鈍における均熱温度までの加熱過程における雰囲気を露点が0℃以下の乾燥雰囲気とする必要がある。乾燥雰囲気とすることによって、鋼板表層に形成されるサブスケールと地鉄との界面形状がラメラ状とデンドライト状の共存状態となり、フォルステライト被膜中のTi量と鋼中に侵入するN量の比を適正範囲に制御できるからである。好ましくは露点-20℃以下である。なお、乾燥雰囲気とする好ましい温度域は、350℃以下の低温域と750℃～均熱温度までの高温域の両温度域である。また、350℃超え750℃未満の中間温度域は、ラメラ状サブスケール形成を促進する観点から、湿潤雰囲気とするのが好ましい。

[0053] また、上記脱炭温度までの昇温速度は、Goss核を増加させる観点から、50℃/s以上とするのが好ましい。より好ましくは100℃/s以上である。しかし、昇温速度が大きすぎると、一次再結晶集合組織における{111} <112>方位等の主方位が減少し、磁気特性が劣化するため、上限は400℃/s程度とするのが好ましい。

[0054] 次いで、上記脱炭焼鈍後の鋼板は、MgOを主体とする焼鈍分離剤を鋼板表面に塗布し、乾燥した後、仕上焼鈍を施して、二次再結晶組織を発達させるとともに、フォルステライト被膜を形成させる。

ここで、上記のMgOを主体とする焼鈍分離剤は、被膜特性を改善するため、Ti酸化物やTi水酸化物等のTi化合物を含有することが必須である。上記Ti化合物としては、TiO、TiO₂、Ti(OH)₄、TiO(OH)₂などを挙げることができる。

上記Ti化合物の添加量は、MgO：100質量部に対し、TiO₂換算で0.5～10質量部の範囲とするのが好ましい。0.5質量部未満では、TiO₂の被膜特性改善効果が十分ではなく、一方、10質量部を超えると、鋼中に侵入するTiが増加し、磁気特性が低下するおそれがある。なお、下限値は、より好ましくは1質量部、さらに好ましくは2質量部であり、一方、上限値は、より好ましくは7質量部、さらに好ましくは5質量部である。

[0055] また、上記仕上焼鈍は、二次再結晶を発現させるためには800℃以上の温度に加熱することが、また、二次再結晶を完了させるためには、上記800℃以上の温度に20時間以上保持することが好ましい。また、優れた特性のフォスフェイト被膜を形成し、地鉄を純化して優れた磁気特性を得るためには、上記の二次再結晶を完了させた後、1200℃程度、具体的には、1170～1250℃の範囲の最高到達温度まで二次昇温するのが好ましい。より好ましくは1190～1230℃の範囲である。

[0056] また、上記二次再結晶を完了させる温度から最高到達温度まで二次昇温するときの平均昇温速度は5～50℃/hの範囲とするのが好ましい。5℃/h未満では、Goss方位以外の方位も二次再結晶を起こすため、磁気特性が劣化する。一方、50℃/hを超えると、被膜形成時間が短くなり、被膜不良が発生するおそれがあるからである。より好ましくは10～30℃/hの範囲である。

[0057] また、上記二次再結晶させる温度から、最高到達温度まで加熱（二次昇温）するときの雰囲気は、N₂を10～50vol%含有するN₂含有ガスとするのが好ましい。N₂含有量が10vol%未満では、フォスフェイト被膜中に侵入するN量が少なく、被膜中のTiを十分に固定できないおそれがある。一方、50vol%を超えると、フォスフェイト被膜中のN量が増加し過ぎるため、製品板を歪取焼鈍した際、Nが地鉄中に侵入して磁気特性が劣化するからである。なお、N₂以外のガスは、H₂またはArとするのが好ましい。より好ましくは15～35vol%の範囲である。

[0058] 上記仕上焼鈍後の鋼板は、その後、鋼板表面に付着した未反応の焼鈍分離

剤を水洗やブラッシング、酸洗等で除去した後、形状矯正する平坦化焼鈍を施して製品板とする。上記平坦化焼鈍における均熱温度は750～950℃、均熱時間は5～60sの範囲とするのが好ましい。均熱温度が750℃未満あるいは均熱時間が5s未満では、形状矯正効果が十分に得られず、一方、均熱温度が950℃を超えあるいは均熱時間が60sを超えでは、鋼板がクリープ変形し、磁気特性が劣化するおそれがあるからである。より好ましい均熱温度は800～900℃、均熱時間は10～45sの範囲である。

[0059] なお、上記のようにして得たフォルステライト被膜が形成された方向性電磁鋼板は、上記平坦化焼鈍、あるいは、その前後の工程において、鋼板表面に絶縁被膜を被成することが好ましい。また、鉄損特性をより改善するためには、上記絶縁被膜は張力付与型であることが好ましい。さらに、上記張力付与型の絶縁被膜を被成するに当たっては、バインダーを介して被膜を形成したり、物理蒸着法や化学蒸着法で無機物を鋼板表層に蒸着した後、被膜を形成したりすると、被膜の密着性がより改善され、著しい鉄損低減効果を得ることができる。

[0060] また、さらなる鉄損の低減を図るためには、磁区細分化処理を施すことが有効である。上記磁区細分化処理の方法としては、一般的に実施されている方法、例えば、最終板厚にした冷延板や最終製品板の鋼板表面に溝を形成する方法や、最終製品板の鋼板表面に、ローラ等で加工歪を付与したり、レーザーや電子ビーム等を照射して線状に熱歪や衝撃歪を導入したりする方法等を用いることができる。

実施例 1

[0061] C : 0.055 mass%、Si : 3.50 mass%、Mn : 0.07 mass%、sol. Al : 0.0040 mass%、N : 0.0022 mass%、S : 0.0022 mass%を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる成分組成の鋼スラブを連続鋳造法で製造し、1200℃の温度に再加熱した後、熱間圧延して板厚2.5mmの熱延板とした。その後、上記熱延板に1020℃×30sの熱延板焼鈍を施した後、冷間圧延して

板厚 1.8 mm とし、 $1050^{\circ}\text{C} \times 100\text{ s}$ の中間焼鈍を施した後、さらに冷間圧延して最終板厚が 0.23 mm の冷延板とした。

次いで、上記冷延板に、 $52\text{ vol}\% \text{H}_2 - 48\text{ vol}\% \text{N}_2$ 、露点 60°C の湿潤雰囲気下で $850^{\circ}\text{C} \times 100\text{ s}$ の脱炭焼鈍を施した。この際、室温から 850°C までの加熱時における雰囲気は、 $100\% \text{N}_2$ の乾燥雰囲気（露点 -45°C ）とした。

その後、上記脱炭焼鈍を施した鋼板表面に、 $\text{MgO} : 100$ 質量部に対して、表 1 に記載した質量部の TiO_2 を添加した焼鈍分離剤を、同じく表 1 に記載した目付量で塗布した後、 875°C で 50 時間、 N_2 雰囲気に保持して二次再結晶させた後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{h}$ で最高到達温度 1200°C まで二次昇温し、上記温度に、 H_2 雰囲気下で 5 時間保持した後、冷却する仕上焼鈍を施した。なお、上記二次昇温時の雰囲気は、 N_2 と H_2 の混合雰囲気とし、 N_2 の濃度を、同じく表 1 に示したように種々に変化させた。なお、冷却時の雰囲気は Ar 雰囲気とした。次いで、上記仕上焼鈍後の鋼板に、形状矯正の目的で、 $830^{\circ}\text{C} \times 30\text{ s}$ の平坦化焼鈍を施して、フォルステライト被膜を有する方向性電磁鋼板（製品板）とした。

[0062]

[表1]

鋼 番号	焼鈍分離剤		仕上焼鈍 二次昇温中 のN ₂ 濃度 (vol%)	製品板の化学成分 (mass%)						鉄損W _{17/50} (W/kg)				備考		
	TiO ₂ 添加量 (質量部)	目付量 (g/m ²)		地鉄			被膜被			製品板 製品板 (c)	歪取 焼鈍後 (d)	差 (d-c)				
				C	Si	Mn	Ti(a)	N(a)	Ti(b)				N(b)		Ti(b)/ Ti(a)	N(b)/ N(a)
1	2	5	5	0.0015	3.50	0.07	0.0021	0.0004	0.0050	0.0014	2.4	3.5	0.888	0.914	0.026	比較例
2	2	5	30	0.0013	3.51	0.07	0.0007	0.0005	0.0080	0.0027	11.4	5.4	0.825	0.825	0	発明例
3	2	5	60	0.0018	3.50	0.07	0.0008	0.0006	0.0060	0.0049	7.5	8.2	0.841	0.846	0.005	発明例
4	2	10	5	0.0016	3.52	0.08	0.0023	0.0005	0.0060	0.0016	2.6	3.2	0.891	0.905	0.014	比較例
5	2	10	30	0.0015	3.50	0.07	0.0010	0.0006	0.0070	0.0030	7.0	5.0	0.834	0.839	0.005	発明例
6	2	10	60	0.0015	3.50	0.07	0.0008	0.0010	0.0080	0.0044	10.0	4.4	0.833	0.834	0.001	発明例
7	2	15	5	0.0014	3.51	0.07	0.0024	0.0005	0.0070	0.0020	2.9	4.0	0.849	0.877	0.028	比較例
8	2	15	30	0.0013	3.49	0.07	0.0018	0.0005	0.0090	0.0031	5.0	6.2	0.844	0.849	0.005	発明例
9	2	15	60	0.0016	3.50	0.08	0.0010	0.0007	0.0070	0.0045	7.0	6.4	0.853	0.859	0.006	発明例
10	7	5	5	0.0018	3.50	0.07	0.0024	0.0006	0.0110	0.0018	4.6	3.0	0.885	0.892	0.007	比較例
11	7	5	30	0.0018	3.50	0.06	0.0020	0.0008	0.0110	0.0029	5.5	3.6	0.871	0.878	0.007	比較例
12	7	5	60	0.0017	3.48	0.07	0.0014	0.0010	0.0100	0.0055	7.1	5.5	0.923	0.931	0.008	比較例
13	7	10	5	0.0012	3.49	0.07	0.0025	0.0005	0.0110	0.0020	4.4	4.0	0.845	0.852	0.007	発明例
14	7	10	30	0.0017	3.50	0.07	0.0024	0.0007	0.0120	0.0037	5.0	5.3	0.844	0.850	0.006	発明例
15	7	10	60	0.0018	3.51	0.07	0.0018	0.0014	0.0130	0.0060	7.2	4.3	0.840	0.848	0.008	発明例
16	7	15	5	0.0015	3.52	0.08	0.0032	0.0012	0.0150	0.0020	4.7	1.7	0.904	0.909	0.005	比較例
17	7	15	30	0.0011	3.50	0.08	0.0028	0.0014	0.0150	0.0030	5.4	2.1	0.897	0.905	0.008	比較例
18	7	15	60	0.0016	3.51	0.07	0.0017	0.0018	0.0120	0.0068	7.1	3.8	0.881	0.888	0.007	比較例
19	15	5	5	0.0016	3.51	0.07	0.0031	0.0005	0.0110	0.0021	3.5	4.2	0.852	0.883	0.031	比較例
20	15	5	30	0.0017	3.48	0.07	0.0024	0.0005	0.0120	0.0029	5.0	5.8	0.839	0.846	0.007	発明例
21	15	5	60	0.0012	3.52	0.08	0.0016	0.0018	0.0130	0.0042	8.1	2.3	0.894	0.901	0.007	比較例
22	15	10	5	0.0015	3.49	0.06	0.0033	0.0006	0.0150	0.0015	4.5	2.5	0.879	0.885	0.006	比較例
23	15	10	30	0.0013	3.50	0.06	0.0030	0.0012	0.0170	0.0030	5.7	2.5	0.881	0.888	0.007	比較例
24	15	10	60	0.0017	3.51	0.07	0.0021	0.0019	0.0140	0.0060	6.7	3.2	0.872	0.880	0.008	比較例
25	15	15	5	0.0014	3.53	0.06	0.0036	0.0017	0.0200	0.0019	5.6	1.1	0.923	0.932	0.009	比較例
26	15	15	30	0.0017	3.50	0.07	0.0030	0.0024	0.0180	0.0033	6.0	1.4	0.915	0.922	0.007	比較例
27	15	15	60	0.0014	3.51	0.08	0.0023	0.0041	0.0180	0.0056	7.8	1.4	0.936	0.944	0.008	比較例

[0063] 斯くして得たフォルスライト被膜を有する方向性電磁鋼板からサンプルを採取し、鉄損W_{17/50} (50Hzの周波数で1.7Tの励磁を行ったときの

鉄損)をJIS C2550に記載の方法で測定した。

さらに、上記鉄損測定後のサンプルを、JIS C2550に記載の「繰り返し曲げ試験」に準じて、直径50mmφの棒に巻き付けて180°曲げを付与した後、原位置に戻す1回目の曲げ後、同様にして反対方向に180°曲げを付与した後、原位置に戻す2回目の曲げを行い、鋼板に歪を付与した後、800°C×3hの歪取焼鈍を施した後、再度、JIS C2550に記載の方法で鉄損 $W_{1.7/50}$ を測定し、曲げ加工前後における鉄損差(鉄損の劣化量)を求めた。

また、上記フォステライト被膜を有する鋼板中に含まれるTi量とN量を、それぞれJIS G1223およびJIS G1228に記載の方法で測定し、その後、上記サンプルを、85°Cの10%HCl溶液中に3分間浸漬して表面のフォステライト被膜除去した後、地鉄中に含まれるTi量、N量、C量、Si量およびMn量を、それぞれJIS G1223、JIS G1228、JIS G1211、JIS G1212およびJIS G1213に記載の方法で測定した。

[0064] 上記の測定結果を表1に併記した。この表から、製造条件に拘わらず、フォステライト被膜を有する鋼板中に含まれるTi量(Ti(b))およびN量(N(b))ならびにフォステライト被膜を除去した地鉄中に含まれるTi量(Ti(a))およびN量(N(a))が本発明に適合する範囲内の鋼板においてのみ、製品板の磁気特性に優れ、かつ、歪取焼鈍による鉄損劣化が小さいことがわかる。

実施例 2

[0065] 表2に示した種々の成分組成を有する鋼素材(スラブ)を連続鋳造法で製造し、1150°Cの温度に再加熱した後、熱間圧延して板厚2.2mmの熱延板とし、1100°C×30sの熱延板焼鈍を施した後、冷間圧延して最終板厚0.23mmの冷延板とした。

次いで、上記冷延板に、60vol% H_2 - 40vol% N_2 で露点53°Cの湿潤雰囲気下で820°C×100sの脱炭焼鈍を施した。この際、850

℃までの昇温過程における雰囲気は、室温から350℃までは100vol% N₂の乾燥雰囲気（露点-30℃）、350℃から750℃までは50vol% H₂-50vol% N₂の湿潤雰囲気（露点60℃）、さらに、750℃から850℃までは100vol% N₂の乾燥雰囲気（露点-45℃）とした。

その後、上記脱炭焼鈍を施した鋼板表面に、MgO：100質量部に対して、2質量部のTiO₂を添加した焼鈍分離剤を、同じく10g/m²の目付量で塗布した後、875℃で50時間、N₂雰囲気に保持して二次再結晶させた後、10℃/hで最高到達温度1200℃まで二次昇温し、上記温度に、H₂雰囲気下で5時間保持した後、冷却する仕上焼鈍を施した。なお、上記二次昇温時の雰囲気は、30%N₂+70%H₂の混合雰囲気とした。また、冷却時の雰囲気はAr雰囲気とした。次いで、上記仕上焼鈍後の鋼板に、形状矯正の目的で、830℃×30sの平坦化焼鈍を施した後、電子ビームを照射して磁区細分化処理し、フォルステライト被膜を有する方向性電磁鋼板（製品板）とした。

[0066] 斯くして得たフォルステライト被膜を有する方向性電磁鋼板からサンプルを採取し、磁区細分化処理後の鉄損 $W_{17/50}$ および歪取焼鈍後の鉄損 $W_{17/50}$ を、実施例1と同様にして測定した。

また、フォルステライト被膜を有する鋼板中に含まれるTi量とN量、ならびに、地鉄中に含まれるTi量、N量、C量、Si量およびMn量を、実施例1と同様にして測定した。さらに、フォルステライト被膜を有する鋼板中に含まれるS量およびSe量を、JIS G1215およびJIS G1233に記載の方法で測定した。

上記測定結果を表3に示した。この表から、本発明に適合する成分組成を有する素材を用いて、本発明に適合する条件で製造し、かつ、フォルステライト被膜を有する鋼板中に含まれるTi量（Ti（b））およびN量（N（b））ならびにフォルステライト被膜を除去した地鉄中に含まれるTi量（Ti（a））およびN量（N（a））が本発明に適合する鋼板は、製品板の

磁気特性に優れ、かつ、歪取焼鈍による鉄損劣化が小さいことがわかる。

[0067] [表2]

鋼 番号	素材の化学成分 (mass%)										備考
	C	Si	Mn	Al	N	S	Se	その他			
1	0.041	3.25	0.11	0.0080	0.0035	0.0011	—	—	発明鋼		
2	0.046	1.55	0.10	0.0080	0.0036	0.0008	—	—	比較鋼		
3	0.046	3.34	1.37	0.0070	0.0029	0.0009	—	—	比較鋼		
4	0.045	3.24	0.10	0.0080	0.0030	0.0016	0.0030	—	発明鋼		
5	0.050	3.26	0.13	0.0090	0.0030	0.0013	—	Cr:0.06, Ni:0.12, Sb:0.09	発明鋼		
6	0.046	3.29	0.12	0.0080	0.0032	0.0011	—	Sb:0.03, P:0.07, Mo:0.02	発明鋼		
7	0.042	3.41	0.12	0.0080	0.0035	0.0015	—	Sn:0.06, Cu:0.21	発明鋼		
8	0.042	3.34	0.15	0.0090	0.0031	0.0011	—	Bi:0.05, Sb:0.22	発明鋼		
9	0.012	7.45	0.02	0.0035	0.0045	0.0032	—	—	発明例		
10	0.050	8.57	0.04	0.0040	0.0022	0.0046	0.0020	—	比較例		
11	0.074	2.88	0.85	0.0020	0.0044	0.0025	—	Sb:0.02, P:0.03	発明例		
12	0.123	3.92	0.24	0.0060	0.0018	0.0021	—	—	比較例		
13	0.045	3.35	0.08	0.0060	0.0025	0.0065	—	—	比較例		
14	0.044	3.11	0.09	0.0060	0.0030	0.0020	0.0070	—	比較例		
15	0.055	4.12	0.15	0.0030	0.0077	0.0020	—	—	比較例		
16	0.021	3.68	0.05	0.0130	0.0046	0.0038	—	—	比較例		

(上記成分以外の残部は、Feおよび不可避免的不純物)

[0068]

[表3]

鋼 番号	製品板の化学成分 (mass%)										鉄損W ₁₇₅₀ (W/kg)			備 考
	地 鉄				被 膜 込				組 成 比		製品板 製 (c)	歪取 焼鈍後 (d)	差 (d-c)	
	C	Ti (a)	N (a)	Ti (b)	Ti (b)	N (b)	S (b)	Se (b)	Ti (b)/ Ti (a)	N (b)/ N (a)				
1	0.0024	0.0007	0.0005	0.0110	0.0035	0.0004	—	—	15.7	7.0	0.833	0.835	0.002	発明例
2	0.0036	0.0009	0.0006	0.0090	0.0040	0.0005	—	—	10.0	6.7	2.511	2.511	0	比較例
3	0.0024	0.0009	0.0006	0.0100	0.0031	0.0004	—	—	11.1	5.2	1.468	1.470	0.002	比較例
4	0.0028	0.0013	0.0006	0.0090	0.0035	0.0004	0.0030	—	6.9	5.8	0.832	0.835	0.003	発明例
5	0.0030	0.0017	0.0008	0.0090	0.0032	0.0004	—	—	5.3	4.0	0.815	0.816	0.001	発明例
6	0.0016	0.0009	0.0005	0.0130	0.0041	0.0003	—	—	14.4	8.2	0.798	0.798	0	発明例
7	0.0024	0.0010	0.0008	0.0100	0.0035	0.0005	—	—	10.0	4.4	0.806	0.808	0.002	発明例
8	0.0017	0.0012	0.0007	0.0100	0.0034	0.0004	—	—	8.3	4.9	0.801	0.803	0.002	発明例
9	0.0035	0.0015	0.0004	0.0120	0.0041	0.0004	—	—	8.0	10.3	0.839	0.840	0.001	発明例
10	0.0021	0.0019	0.0005	0.0090	0.0036	0.0003	0.0020	—	4.7	7.2	2.898	2.900	0.002	比較例
11	0.0013	0.0010	0.0004	0.0080	0.0028	0.0005	—	—	8.0	7.0	0.844	0.844	0	発明例
12	0.0320	0.0014	0.0006	0.0100	0.0041	0.0005	—	—	7.1	6.8	2.468	2.555	0.087	比較例
13	0.0023	0.0014	0.0005	0.0090	0.0035	0.0005	—	—	6.4	7.0	1.231	1.234	0.003	比較例
14	0.0028	0.0022	0.0005	0.0130	0.0033	0.0004	0.0070	—	5.9	6.6	2.599	2.602	0.003	比較例
15	0.0020	0.0008	0.0004	0.0100	0.0040	0.0004	—	—	12.5	10.0	1.446	1.447	0.001	比較例
16	0.0016	0.0011	0.0005	0.0100	0.0045	0.0004	—	—	9.1	9.0	2.211	2.213	0.002	比較例

請求の範囲

- [請求項1] フォルステライト被膜を除去した地鉄の成分組成が、C : 0.0050 mass %以下、Si : 2.0~8.0 mass %およびMn : 0.005~1.0 mass %を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなり、
- フォルステライト被膜を除去した地鉄中に含まれるTi量 (mass %) およびN量 (mass %) をそれぞれTi (a) およびN (a)、フォルステライト被膜を有する鋼板中に含まれるTi量 (mass %) およびN量 (mass %) をそれぞれTi (b) およびN (b) としたとき、
- $N (b) \leq 0.0050 \text{ mass \%}$ で、かつ、
- $N (b) / N (a) \geq 4$ および $Ti (b) / Ti (a) \geq 4$
- であることを特徴とする方向性電磁鋼板。
- [請求項2] 上記Ti (a) : 0.0025 mass %以下、N (a) : 0.0010 mass %以下であることを特徴とする請求項1に記載の方向性電磁鋼板。
- [請求項3] フォルステライト被膜を除去した地鉄中に、上記成分組成に加えてさらに、Ni : 0.010~1.50 mass %、Cr : 0.01~0.50 mass %、Cu : 0.01~0.50 mass %、Bi : 0.005~0.50 mass %、Sb : 0.010~0.200 mass %、Sn : 0.010~0.200 mass %、Mo : 0.010~0.200 mass %およびP : 0.010~0.200 mass %のうちから選ばれる1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の方向性電磁鋼板。
- [請求項4] 変圧器の巻鉄心用であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の方向性電磁鋼板。
- [請求項5] C : 0.010~0.100 mass %、Si : 2.0~8.0 mass %、Mn : 0.005~1.0 mass %、Al : 0.010 m

a s s %以下、N : 0.005 m a s s %以下、S : 0.0050 m a s s %以下およびS e : 0.0050 m a s s %以下を含有し、残部がF eおよび不可避免的不純物からなる成分組成を有するスラブを熱間圧延し、熱延板焼鈍を施した後、あるいは、熱延板焼鈍を施さずに、1回または中間焼鈍を挟む2回以上の冷間圧延し、一次再結晶焼鈍を兼ねた脱炭焼鈍し、M g Oを主体とし、T i化合物を含有する焼鈍分離剤を塗布し、仕上焼鈍する方向性電磁鋼板の製造方法において、上記脱炭焼鈍を800~900℃の均熱温度で行うとともに、上記温度への加熱過程における雰囲気、露点0℃以下の乾燥雰囲気とすることを特徴とする方向性電磁鋼板の製造方法。

[請求項6] 上記脱炭焼鈍の加熱過程における乾燥雰囲気とする温度域を、350℃以下および750℃以上均熱温度までの区間とすることを特徴とする請求項5に記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

[請求項7] 上記焼鈍分離剤として、M g O : 100質量部に対して、T i化合物をT i O₂換算で0.5~10質量部添加したものをを用いることを特徴とする請求項5または6に記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

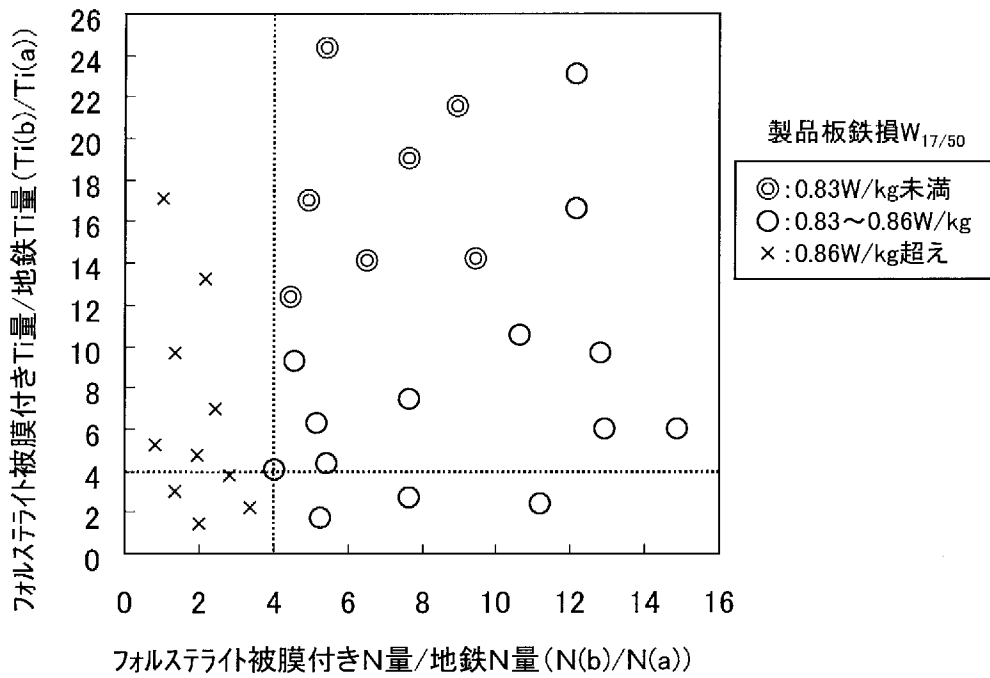
[請求項8] 上記仕上焼鈍における二次再結晶温度から最高到達温度に二次昇温するときの雰囲気を、N₂ : 10~50 v o l %のN₂含有雰囲気とすることを特徴とする請求項5~7のいずれか1項に記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

[請求項9] 上記仕上焼鈍における最高到達温度を、1170~1250℃の範囲とすることを特徴とする請求項5~8のいずれか1項に記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

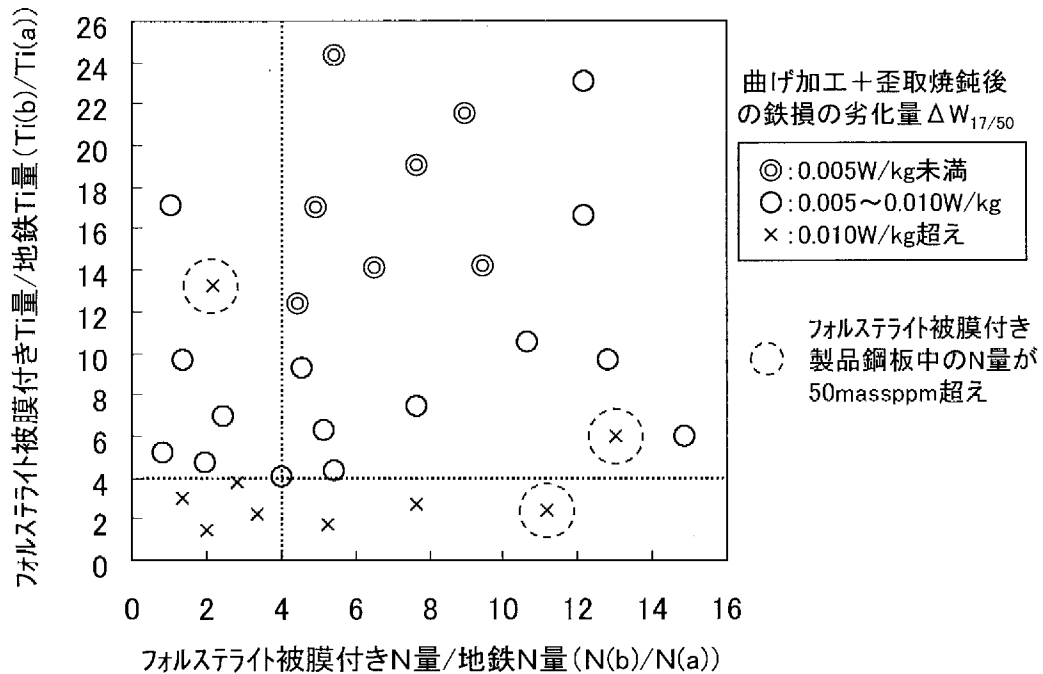
[請求項10] 上記スラブは、上記成分組成に加えてさらに、N i : 0.010~1.50 m a s s %、C r : 0.01~0.50 m a s s %、C u : 0.01~0.50 m a s s %、B i : 0.005~0.50 m a s s %、S b : 0.010~0.200 m a s s %、S n : 0.010~0.200 m a s s %、M o : 0.010~0.200 m a s s %お

よびP : 0.010~0.200 mass%のうちから選ばれる1種
または2種以上を含有することを特徴とする請求項5~9のいずれか
1項に記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/069976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C22C38/00(2006.01)i, C21D8/12(2006.01)i, C21D9/46(2006.01)i, C22C38/14(2006.01)i, C22C38/60(2006.01)i, H01F1/16(2006.01)i

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)
C22C38/00-C22C38/60, C21D8/12, C21D9/46, H01F1/16

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2003-193131 A (JFE Steel Corp.), 09 July 2003 (09.07.2003), claims; 0001 to 0013, 0016, 0022 to 0029, 0033 to 0038, 0047 to 0050 (Family: none)	5, 7, 10 8-9 1-4, 6
Y A	JP 2000-119824 A (Kawasaki Steel Corp.), 25 April 2000 (25.04.2000), 0005 to 0014, 0035, 0038; tables 1 to 2 & US 2001/0030001 A1 0011 to 0020, 0039 to 0046, 0142 to 0144; tables 4 to 5 & EP 1004680 A1 & DE 69918037 T2 & KR 10-2000-0028896 A & CN 1256321 A & CA 2286495 A1	8-9 1-7, 10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 13 September 2016 (13.09.16)	Date of mailing of the international search report 27 September 2016 (27.09.16)
---	--

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

International application No.

PCT/JP2016/069976

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-195072 A (Kawasaki Steel Corp.), 03 August 1993 (03.08.1993), & US 5318639 A & EP 0535651 A1 & DE 69218535 T2 & KR 10-1995-0009760 B1	1-10
A	JP 6-179977 A (Kawasaki Steel Corp.), 28 June 1994 (28.06.1994), (Family: none)	1-10
A	JP 2007-169755 A (JFE Steel Corp.), 05 July 2007 (05.07.2007), (Family: none)	1-10
A	JP 2008-261033 A (Nippon Steel Corp.), 30 October 2008 (30.10.2008), (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C22C38/00(2006.01)i, C21D8/12(2006.01)i, C21D9/46(2006.01)i, C22C38/14(2006.01)i, C22C38/60(2006.01)i, H01F1/16(2006.01)i

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))

Int.Cl. C22C38/00-C22C38/60, C21D8/12, C21D9/46, H01F1/16

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使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)

C. 関連すると認められる文献

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
X Y A	JP 2003-193131 A (JFEスチール株式会社) 2003.07.09, 特許請求の範囲, 0001-0013, 0016, 0022-0029, 0033-0038, 0047-0050 (ファミリーなし)	5, 7, 10 8-9 1-4, 6
Y A	JP 2000-119824 A (川崎製鉄株式会社) 2000.04.25, 0005-0014, 0035, 0038, 表 1-表 2 & US 2001/0030001 A1, 0011-0020, 0039-0046, 0142-0144, TABLE 4-TABLE 5 & EP 1004680 A1 & DE 69918037 T2 & KR 10-2000-0028896 A & CN 1256321 A & CA 2286495 A1	8-9 1-7, 10

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。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「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	「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

13.09.2016

国際調査報告の発送日

27.09.2016

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 葉子

4K

3557

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
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	JP 5-195072 A (川崎製鉄株式会社) 1993. 08. 03, & US 5318639 A & EP 0535651 A1 & DE 69218535 T2 & KR 10-1995-0009760 B1	1-10
A	JP 6-179977 A (川崎製鉄株式会社) 1994. 06. 28, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2007-169755 A (J F E スチール株式会社) 2007. 07. 05, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2008-261033 A (新日本製鐵株式会社) 2008. 10. 30, (ファミリーなし)	1-10