

(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
2019年6月6日(06.06.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/106976 A1

(51) 国際特許分類:

C23C 22/00 (2006.01) C23C 26/00 (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) C23C 28/04 (2006.01)
B32B 15/04 (2006.01) H01F 1/147 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) C21D 9/46 (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01) C22C 38/60 (2006.01)
C23C 14/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/038133

(22) 国際出願日: 2018年10月12日(12.10.2018)

(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 2017-228001 2017年11月28日(28.11.2017) JP

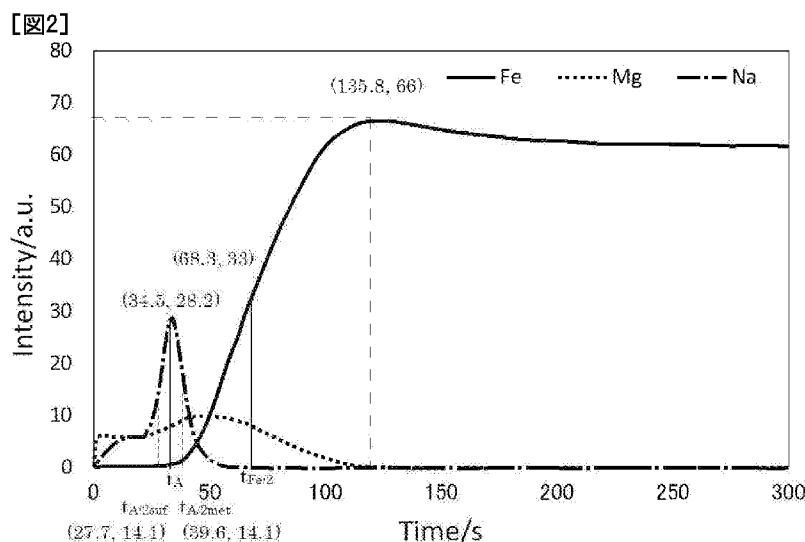
(71) 出願人: J F E スチール株式会社(JFE STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 寺島 敬(TERASHIMA Takashi); 〒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). 國府 花梨(KOKUFU Karin); 〒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). ▲高▼宮 俊人(TAKAMIYA Toshito); 〒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: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町

(54) Title: ORIENTED ELECTRICAL STEEL SHEET AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 方向性電磁鋼板およびその製造方法



(57) Abstract: Provided are: an oriented electrical steel sheet having a high tension applied to a steel sheet and excellent adhesion to a film; and a method for producing the same. This oriented electrical steel sheet includes: a steel sheet; a film A containing a crystalline material disposed on the steel sheet; and a film B containing a vitreous material disposed on the film A, wherein an element profile, which is obtained by using a high-frequency glow discharge light-emission surface analysis method, in the direction from the film B to the steel sheet satisfies formulae (1) and (2). $0.35 \leq (t_A/t_{Fe/2}) \leq 0.75$ ··· (1), and $0.25 \leq (t_{A/2}/t_{Fe/2}) \leq 1.00$ ··· (2), where t_A represents the peak time of an alkali metal element profile, $t_{A/2}$ represents the half time of an alkali metal

2 丁目 3 番 3 号 ザイマックス岩本
町ビル6階 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, 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, 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).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

element profile, and $t_{Fe/2}$ represents the half time of a Fe profile.

(57) 要約: 鋼板への付与張力が高く、かつ、被膜密着性に優れる方向性電磁鋼板およびその製造方法を提供する。上記方向性電磁鋼板は、鋼板と、上記鋼板上に配置された結晶質を含む被膜Aと、上記被膜A上に配置されたガラス質を含む被膜Bと、を備え、高周波グロー放電発光表面分析法を用いて得られる、上記被膜Bから上記鋼板に向かう方向の元素プロファイルが、下記式(1)および(2)を満たす。 $0.35 \leq (t_A / t_{Fe/2}) \leq 0.75 \cdots (1)$ $0.25 \leq (t_{A/2} / t_{Fe/2}) \leq 1.00 \cdots (2)$ ただし、 t_A はアルカリ金属元素のプロファイルのピーク時間、 $t_{A/2}$ はアルカリ金属元素のプロファイルの半価時間、 $t_{Fe/2}$ はFeのプロファイルの半価時間を示す。

明 細 書

発明の名称： 方向性電磁鋼板およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、方向性電磁鋼板およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 方向性電磁鋼板は、変圧器および発電機等の鉄心材料として用いられる軟磁性材料である。方向性電磁鋼板は、鉄の磁化容易軸である〈001〉方位が、鋼板の圧延方向に高度に揃った結晶組織を有する。このような集合組織は、方向性電磁鋼板の製造工程において、いわゆるゴス（Goss）方位と称される{110}〈001〉方位の結晶粒を優先的に巨大成長させる、仕上げ焼鈍（二次再結晶焼鈍）を通じて形成される。

[0003] 一般に、方向性電磁鋼板は、鋼板と接する側から順に、フォステライト被膜、および、珪リン酸塩ガラス被膜を有する。珪リン酸塩ガラス被膜は、絶縁性、加工性および防錆性等を方向性電磁鋼板に付与する目的を持つ。しかし、ガラスと金属とは密着性が低い。このため、フォステライト被膜を、鋼板と珪リン酸塩ガラス被膜との間に形成することが一般的である。

これらの被膜は、高温で形成され、しかも鋼板と比較して低い熱膨張率を持つことから、室温まで下がったときの鋼板と被膜との熱膨張率の差異により鋼板に張力が付与され、鉄損が低減する。例えば、8MPa以上（特許文献1の「請求項2」を参照）という高い張力を鋼板に付与することが要求される場合がある。

[0004] このような要求を満たすため、従来から、ガラス質を含む被膜が提案されている。例えば、特許文献2には、リン酸マグネシウム、コロイド状シリカおよび無水クロム酸を含有するコーティング液を用いて形成される被膜が提案されている。特許文献3には、リン酸アルミニウム、コロイド状シリカおよび無水クロム酸を含有するコーティング液を用いて形成される被膜が提案されている。

更に、より高張力な被膜を形成して磁気特性を向上させる技術として、例えば、特許文献4には、コロイド状シリカのガラス転移点を適正化する技術が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平08-067913号公報

特許文献2：特開昭50-079442号公報

特許文献3：特開昭48-039338号公報

特許文献4：特開平11-071683号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述したように、方向性電磁鋼板においては、被膜が鋼板に高い張力を付与することが要求される。更に、良好な被膜密着性も要求される。

[0007] 本発明者らは、鋼板上に、結晶質を含む被膜（以下「被膜A」ともいう）およびガラス質を含む被膜（以下「被膜B」ともいう）をこの順に有する方向性電磁鋼板について検討した。

具体的には、このような方向性電磁鋼板に対して、せん断加工やスリット加工などの歪速度の速い加工を施した。その結果、加工端部において被膜が剥離する場合があった。この場合、被膜密着性が良好であると評価され得ない。加工端部の被膜剥離幅が大きいと、粉塵発生などの作業環境の悪化が生じたり、方向性電磁鋼板を積層したときに導通が生じたりするおそれがある。

[0008] 本発明は、以上の点を鑑みてなされた発明であり、鋼板への付与張力が高く、かつ、被膜密着性に優れる方向性電磁鋼板およびその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した。

まず、加工端部を詳細に調査したところ、被膜Aと被膜Bとの界面を起点として被膜剥離が生じている場合が多かった。この調査結果に基づいて検討を重ねた結果、被膜Bにアルカリ金属元素を多く含有させることにより、被膜Bの焼付中の軟化が促進し（つまり粘性が低下し）、被膜Aと被膜Bとの界面の濡れ性が増して、被膜Aと被膜Bとの密着性が向上することが見出された。

しかし、特許文献4の段落[0023]に記載されているように、アルカリ金属元素の添加は、コロイド状シリカのガラス転移温度を低下させ、鋼板への付与張力の低下を招くおそれがある。

そこで、更に検討した結果、被膜Aと被膜Bとの界面にアルカリ金属元素を濃化させることにより、鋼板への付与張力の低下を回避できることを見出し、本発明を完成させた。

[0010] すなわち、本発明は、以下の[1]～[10]を提供する。

[1] 鋼板と、上記鋼板上に配置された結晶質を含む被膜Aと、上記被膜A上に配置されたガラス質を含む被膜Bと、を備える方向性電磁鋼板であって、高周波グロー放電発光表面分析法を用いて得られる、上記被膜Bから上記鋼板に向かう方向の元素プロファイルが、下記式(1)および(2)を満たす、方向性電磁鋼板。

$$0.35 \leq (t_A / t_{Fe/2}) \leq 0.75 \cdots (1)$$

$$0.25 \leq (t_{A/2} / t_{Fe/2}) \leq 1.00 \cdots (2)$$

ただし、 t_A はアルカリ金属元素のプロファイルのピーク時間、 $t_{A/2}$ はアルカリ金属元素のプロファイルの半価時間、 $t_{Fe/2}$ はFeのプロファイルの半価時間を示す。

[2] 上記被膜Aが含む上記結晶質が、酸化物である、上記[1]に記載の方向性電磁鋼板。

[3] 上記酸化物が、フォルステライトおよびコーディエライトからなる群から選ばれる少なくとも1種である、上記[2]に記載の方向性電磁鋼板。

〔４〕上記被膜Ａが含む上記結晶質が、窒化物である、上記〔１〕に記載の方向性電磁鋼板。

〔５〕上記窒化物が、窒化チタン、窒化アルミニウムおよび窒化クロムからなる群から選ばれる少なくとも１種である、上記〔４〕に記載の方向性電磁鋼板。

〔６〕上記被膜Ｂが含む上記ガラス質が、珪リン酸塩ガラスである、上記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の方向性電磁鋼板。

〔７〕上記珪リン酸塩ガラスが、 Mg 、 Al 、 Ca 、 Ti 、 Nd 、 Mo 、 Cr 、 B 、 Ta 、 Cu および Mn からなる群から選ばれる少なくとも１種の金属元素を含む珪リン酸塩ガラスである、上記〔６〕に記載の方向性電磁鋼板。

〔８〕上記アルカリ金属元素が、 Na および K からなる群から選ばれる少なくとも１種である、上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の方向性電磁鋼板。

〔９〕上記〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の方向性電磁鋼板を製造する方法であって、上記鋼板上に上記被膜Ａが配置された被膜Ａ付き鋼板を得る工程と、上記被膜Ａ付き鋼板の上記被膜Ａ上に、上記被膜Ｂを形成する工程と、を備え、上記被膜Ｂを形成する前に、上記被膜Ａ付き鋼板を、アルカリ金属化合物の水溶液に浸漬し、その後、水洗し、乾燥し、上記乾燥後の上記被膜Ａ付き鋼板における、上記アルカリ金属化合物のアルカリ金属元素換算の目付量が、両面で、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以上である、方向性電磁鋼板の製造方法。

〔１０〕上記目付量が、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^2$ 以下である、上記〔９〕に記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

発明の効果

〔００１１〕 本発明によれば、鋼板への付与張力が高く、かつ、被膜密着性に優れる方向性電磁鋼板およびその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]比較例の方向性電磁鋼板において測定した元素プロファイルの一例である。

[図2]本発明の方向性電磁鋼板において測定した元素プロファイルの一例である。

発明を実施するための形態

[0013] [方向性電磁鋼板およびその製造方法]

本発明の方向性電磁鋼板は、鋼板と、上記鋼板上に配置された結晶質を含む被膜Aと、上記被膜A上に配置されたガラス質を含む被膜Bと、を備える方向性電磁鋼板であって、高周波グロー放電発光表面分析法を用いて得られる、上記被膜Bから上記鋼板に向かう方向の元素プロファイルが、下記式（1）および（2）を満たす、方向性電磁鋼板である。

$$0.35 \leq (t_A / t_{Fe/2}) \leq 0.75 \cdots (1)$$

$$0.25 \leq (t_{A/2} / t_{Fe/2}) \leq 1.00 \cdots (2)$$

ただし、 t_A はアルカリ金属元素のプロファイルのピーク時間、 $t_{A/2}$ はアルカリ金属元素のプロファイルの半価時間、 $t_{Fe/2}$ はFeのプロファイルの半価時間を示す。

[0014] 本発明の方向性電磁鋼板は、鋼板への付与張力が高く、かつ、被膜密着性に優れる。被膜密着性は、被膜Bと被膜Aとの密着性、および、被膜Aと鋼板との密着性を含む。

以下、本発明の方向性電磁鋼板を、より詳細に説明する。まず、元素プロファイルについて説明した後、各構成（鋼板、被膜Aおよび被膜B）を説明する。以下の説明は、本発明の方向性電磁鋼板を製造する方法の説明も兼ねる。

[0015] 〈元素プロファイル〉

被膜Bから鋼板に向かう方向（「板厚方向」ともいう）の元素プロファイルは、高周波グロー放電発光表面分析（rf-GD-OES）法を用いて測定する。

具体的には、堀場製作所社製のマークス型高周波グロー放電発光表面分析

装置「GD-Profiler 2」を用い、プラズマガスとしてAr 100 %を用い、ガス圧力：600 Pa、高周波出力：35 W、測定間隔：0.1 秒／点の条件にて測定する。

[0016] 元素プロファイルのグラフは、横軸がスパッタ時間（測定時間）を示し、縦軸が元素の発光強度（強度値）を示す。例えば、図1および図2を参照されたい。

図1は、比較例の方向性電磁鋼板において測定した元素プロファイルの一例である。図2は、本発明の方向性電磁鋼板において測定した元素プロファイルの一例である。図1および図2は、いずれも、Fe、MgおよびNaのプロファイルを示すグラフである。

[0017] 図1および図2の元素プロファイルを測定するに際して、方向性電磁鋼板の試料を次のようにして作製した。

まず、公知の方法で製造された、板厚が0.23 mmである仕上げ焼鈍済みの方向性電磁鋼板を、300 mm（圧延方向）×100 mm（圧延直角方向）の大きさにせん断し、未反応の焼鈍分離剤を除去した後、800℃、2時間、N₂雰囲気の中で、歪取焼鈍を施した。鋼板の表面には、結晶質としてフォルステライトを含む被膜Aが形成されていた。

次に、5質量%リン酸水溶液を用いて軽酸洗した。軽酸洗の後、図1の比較例においては、未処理とした。一方、図2の本発明においては、NaOHの10質量%水溶液に25℃で5秒間浸漬し、その後、水洗することにより、NaOHとしての目付量（両面）を、0.01 g/m²とした。

その後、リン酸マグネシウム水溶液（固形分換算で100質量部）と、コロイド状シリカ（固形分換算で50質量部）と、CrO₃（15質量部）とを混合した水溶液を、純水で希釈して比重1.20 g/ccに調整して、コーティング液を得た。得られたコーティング液を、被膜A付き鋼板の両面に、両面の乾燥後の塗布量が10 g/m²となるように、ロールコーターを用いて、塗布した。

コーティング液を塗布した被膜A付き鋼板を、乾燥炉に装入して、300

℃で1分間乾燥し、その後、800℃、2分間、N₂100%の条件で焼付した。焼付により、被膜A上に、ガラス質として珪リン酸塩ガラスを含む被膜Bが形成された。

このようにして得られた方向性電磁鋼板（被膜B／被膜A／鋼板）の試料を得た。

[0018] 《Feのプロファイルの半価時間 $t_{Fe/2}$ 》

Feのプロファイルの半価時間 $t_{Fe/2}$ は、Feのプロファイルがピークを持つ場合は、そのピークの強度値の2分の1強度値を示す時間（表面側の時間）とする。

Feのプロファイルがピークを持たない場合は、次のようにする。まず、長時間のスパッタを行ない、スパッタが十分に鋼板（地鉄）に到達し、Feの発光強度が一定値となるのを待つ。そして、一定値となったFeの発光強度（強度値）の2分の1強度値を示す最も表面側（被膜B側）の時間を、Feのプロファイルの半価時間 $t_{Fe/2}$ とする。

[0019] 《アルカリ金属元素のプロファイルのピーク時間 t_A 》

アルカリ金属元素（以下、「A」と表記する場合がある）のプロファイルのピーク時間 t_A は、ピークが1つの場合はそのピーク時間とし、複数のピークが存在する場合は最も高いピークのピーク時間とする。

[0020] 《アルカリ金属元素のプロファイルの半価時間 $t_{A/2}$ 》

アルカリ金属元素のプロファイルの半価時間 $t_{A/2}$ は、ピーク（ピークが1つの場合はそのピーク、複数のピークが存在する場合は最も高いピーク）の強度値の2分の1強度値を示す時間とする。更に、表面側（被膜B側）の半価時間を $t_{A/2\text{ sur}}$ 、鋼板側の半価時間を $t_{A/2\text{ met}}$ とする。 $t_{A/2}$ は、 $t_{A/2\text{ sur}}$ および $t_{A/2\text{ met}}$ の両方を含む概念である。

[0021] 《式(1) : $0.35 \leq (t_A / t_{Fe/2}) \leq 0.75$ 》

式(1) : $0.35 \leq (t_A / t_{Fe/2}) \leq 0.75$ について説明する。

$t_A / t_{Fe/2}$ が0.35未満である場合、アルカリ金属元素は被膜Aと被膜Bとの界面に濃化しておらず主に被膜Bのみに含まれ、鋼板への付与張力が

不十分となる。

$t_A / t_{Fe/2}$ が 0.75 よりも大きい場合、アルカリ金属元素は被膜 A に浸潤して結晶界面に濃化した状態となり、粒界強度が低下し、被膜 A と鋼板との密着性が劣る。

[0022] これに対して、 $t_A / t_{Fe/2}$ が 0.35 以上 0.75 以下であれば、アルカリ金属元素は被膜 A と被膜 B との界面に濃化している。この場合、被膜 A と被膜 B との界面の濡れ性が良好となり、被膜 A と被膜 B との密着性に優れる。加えて、アルカリ金属元素が被膜 B のみに多く含まれた状態が回避されており、鋼板への付与張力が優れる。更に、アルカリ金属元素が被膜 A に浸潤した状態が回避されており、被膜 A と鋼板との密着性が優れる。

$t_A / t_{Fe/2}$ は、0.40 以上 0.75 以下が好ましい。

[0023] 《式 (2) : $0.25 \leq (t_{A/2} / t_{Fe/2}) \leq 1.00$ 》

式 (2) : $0.25 \leq (t_{A/2} / t_{Fe/2}) \leq 1.00$ について説明する。

上述したように、 $t_{A/2}$ は、 $t_{A/2sur}$ および $t_{A/2met}$ の両方を含む概念である。 $t_{A/2sur} / t_{Fe/2}$ 、および、 $t_{A/2met} / t_{Fe/2}$ のどちらもが、0.25 以上 1.00 以下であることを要する。

$t_{A/2sur} / t_{Fe/2}$ が 0.25 未満である（すなわち、アルカリ金属元素のプロファイルがブロードである）場合、アルカリ金属元素が被膜 A と被膜 B との界面に濃化しているといえず、アルカリ金属元素は主として被膜 B のみに含まれており、密着性向上の効果はあるが、鋼板への付与張力が不十分となる。

$t_{A/2met} / t_{Fe/2}$ が 1.00 よりも大きい場合、アルカリ金属元素の被膜 A への浸潤量が大きく、結晶界面にアルカリ金属元素が濃化した状態となり、粒界強度が低下し、被膜 A と鋼板との密着性が劣る。

[0024] これに対して、 $t_{A/2} / t_{Fe/2}$ （すなわち、 $t_{A/2sur} / t_{Fe/2}$ 、および、 $t_{A/2met} / t_{Fe/2}$ の両方）が 0.25 以上 1.00 以下であれば、式 (1) と同様に、アルカリ金属元素は被膜 A と被膜 B との界面に濃化している。この場合、被膜 A と被膜 B との界面の濡れ性が良好となり、被膜 A と被膜 B と

の密着性に優れる。加えて、アルカリ金属元素が被膜Bのみに多く含まれた状態が回避されており、鋼板への付与張力が優れる。更に、アルカリ金属元素が被膜Aに浸潤した状態が回避されており、被膜Aと鋼板との密着性が優れる。

$t_{A/2} / t_{Fe/2}$ は、0.30以上0.90以下が好ましい。

[0025] 《アルカリ金属元素の種類》

アルカリ金属元素（すなわち、被膜Aと被膜Bとの界面に濃化させるアルカリ金属元素）としては、Li、Na、K、Rb、Cs、Frが挙げられる。

これらのうち、Rb、Cs、Frよりも価格や入手性が優れるという理由から、Li、NaおよびKからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、Liよりも鋼板への付与張力が高いという理由から、NaおよびKからなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

[0026] アルカリ金属元素のプロファイルを調整する方法は、後述する。

次に、本発明の方向性電磁鋼板の各構成（鋼板、被膜Aおよび被膜B）を説明する。

[0027] 〈鋼板〉

鋼板としては、特に限定されないが、例えば、鋼板となる鋼スラブは、鋼中成分として、質量%で、C：0.001～0.10%、Si：1.0～5.0%、Mn：0.01～1.0%、sol. Al：0.003～0.050%、N：0.001～0.020%、S：0.001～0.05%、および／または、Se：0.001～0.05%を含有し、残部は不可避敵不十分およびFeからなることが、磁気特性の観点から好ましい。

[0028] Cは、ゴス方位の結晶粒の発生に有用な成分であり、この作用を有効に発揮させるためには、C含有量は0.001質量%以上が好ましい。一方、Cが多すぎると、脱炭焼鈍によっても脱炭不良を起こす場合があることから、C含有量は、0.10質量%以下が好ましい。

Siは、電気抵抗を高めて鉄損を低下させるとともに、鉄のBCC組織を

安定化させて高温の熱処理を可能とするために必要な成分であり、S i 含有量は、1.0質量%以上が好ましく、2.0質量%以上がより好ましい。一方、S i が多すぎると、冷間圧延が困難になる場合があることから、S i 含有量は、5.0質量%以下が好ましい。

Mn は、鋼の熱間脆性の改善に有効に寄与するだけでなく、S や S e が混在している場合には、Mn S や Mn S e 等の析出物を形成し、抑制剤（インヒビター）としての機能を発揮する。この効果を十分に得る観点から、Mn 含有量は、0.01質量%以上が好ましい。一方、Mn が多すぎると、Mn S e 等の析出物の粒径が粗大化してインヒビターとしての効果が失われる場合があることから、Mn 含有量は、1.0質量%以下が好ましい。

Al は、鋼中で Al N を形成して分散第二相としてインヒビターの作用を発揮する有用成分である。Al が少なすぎると十分に析出量が確保できない場合がある。一方、Al が多すぎると Al N が粗大に析出してインヒビターとしての作用が失われる場合がある。このため、sol. Al 含有量は、0.003～0.050質量%が好ましい。

N は、Al と同様に、Al N を形成するための成分である。N が少なすぎると Al N の析出が不十分となる場合がある。一方、N が多すぎるとスラブ加熱時にふくれ等を生じる場合がある。このため、N 含有量は、0.001～0.020質量%が好ましい。

S および S e は、Mn や Cu と結合して、Mn S e、Mn S、 $Cu_{2-x}S_e$ 、 $Cu_{2-x}S$ 等を形成し、鋼中の分散第二相としてインヒビターの作用を発揮する有用成分である。S および／または S e が少なすぎると添加効果に不十分な場合があり、多すぎるとスラブ加熱時の固溶が不完全となったり、製品表面の欠陥の原因となったりする場合がある。このため、S および／または S e の含有量は、0.001～0.05質量%が好ましい。

[0029] 鋼板となる鋼スラブは、更に、質量%で、Cu：0.01～0.2%、Ni：0.01～0.5%、Cr：0.01～0.5%、Sb：0.01～0.1%、Sn：0.01～0.5%、Mo：0.01～0.5%、および、

B i : 0.001~0.1%からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有できる。補助的なインヒビターとしての作用を有する元素を添加することで磁気特性をより向上できる。このような元素として、上記元素が挙げられる。いずれの元素も、上記含有量に満たない場合は、その効果が得られにくい。一方、上記含有量を超えると被膜の外観の不良や二次再結晶不良が発生しやすくなる場合がある。このため、含有量は上記範囲内が好ましい。

[0030] 鋼板となる鋼スラブは、更に、上記成分に加えて、質量%で、B : 0.001~0.01%、Ge : 0.001~0.1%、As : 0.005~0.1%、P : 0.005~0.1%、Te : 0.005~0.1%、Nb : 0.005~0.1%、Ti : 0.005~0.1%、および、V : 0.005~0.1%からなる群から選ばれる少なくとも1種の元を含有できる。これにより、抑制力がより強化されて、より高い磁束密度が安定的に得られる。

[0031] 鋼板は、例えば、次のように製造する。

まず、上記鋼スラブに、熱間圧延を施して熱延板を得る。熱延板に、必要に応じて熱延板焼鈍を施した後、1回または中間焼鈍を挟む2回以上の冷間圧延を施して、最終板厚の冷延板を得る。冷延板に、一次再結晶焼鈍および脱炭焼鈍（一次再結晶焼鈍が脱炭焼鈍を兼ねるのが一般的である）を施し、その後、焼鈍分離剤を塗布してから、最終仕上げ焼鈍を施す。こうして、ゴス方位の結晶粒（二次再結晶粒）が発達した鋼板（方向性電磁鋼板）が得られる。製造条件としては、従来公知の条件を採用でき、特に限定されない。

[0032] 例えば、MgOを主成分とする焼鈍分離剤を用いる場合、得られる鋼板の表面には、フォルステライトを含有する被膜（フォルステライト被膜）が形成される。

例えば、Al₂O₃を主成分とする焼鈍分離剤を用いることにより、得られる鋼板の表面には、コーディエライトを含有する被膜（コーディエライト被膜）が形成される。

フォルステライト被膜およびコーディエライト被膜は、後述する被膜Aに

相当する。

これらの被膜を被膜Aとして使用する場合は、そのまま後述する被膜Bを形成する。

これらの被膜を被膜Aとして使用しない場合は、これらの被膜Aを酸洗等によって除去した後、別の被膜A（例えば、後述する窒化物を含む被膜A）を形成し、その後、後述する被膜Bを形成する。

これらの被膜を形成させずに、方向性電磁鋼板（鋼板）を製造してもよい。

[0033] 〈被膜A〉

被膜Aは、鋼板上に配置された、結晶質を含む被膜である。被膜Aの製造方法としては、特に限定されず、上述した方法以外の方法としては、例えば、CVD（Chemical Vapor Deposition）法、PVD（Physical Vapor Deposition）法、ゾルゲル法、鋼板酸化法などの方法が挙げられる。

[0034] 被膜Aの結晶質としては、例えば、酸化物が挙げられ、その具体例としては、フォルステライトおよびコーディエライトからなる群から選ばれる少なくとも1種が好適に挙げられる。結晶質の酸化物としてフォルステライトを含む被膜Aは、上述したフォルステライト被膜である。結晶質の酸化物としてコーディエライトを含む被膜Aは、上述したコーディエライト被膜である。これら被膜を得る方法は、上述したとおりである。

[0035] 被膜Aの結晶質は、窒化物であってもよい。窒化物としては金属窒化物が挙げられる。金属窒化物としては、Ti、AlおよびCrからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含有する金属窒化物が好ましく、窒化チタン（TiN）、窒化アルミニウム（AlN）および窒化クロム（CrN）からなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

窒化物を含む被膜Aは、例えば、CVD法またはPVD法により形成される。

[0036] 被膜Aにおける結晶質の含有量は、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、100質量%が更に好ましい。

被膜Aにおける結晶質の含有量は、検量線を用いたX線回折により測定できる。

[0037] 被膜Aは、2層以上であってもよい。

被膜Aの片面の膜厚（2層以上の場合は、各層の合計の膜厚）は、特に限定されないが、0.05～5.00 μ mが好ましく、0.10～3.00 μ mがより好ましい。

[0038] 〈被膜B〉

被膜Bは、被膜A上に配置されたガラス質を含む被膜であり、いわゆる絶縁張力被膜である。

被膜Bのガラス質としては、例えば、珪リン酸塩ガラスが挙げられ、その具体例としては、Mg、Al、Ca、Ti、Nd、Mo、Cr、B、Ta、CuおよびMnからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む珪リン酸塩ガラスが好適に挙げられる。近年の環境規制の観点からは、Crを含有しないことがより好ましい。

[0039] 被膜Bは、結晶質（ただし、被膜Aが含む結晶質を除く）を含んでいてもよい。ガラス質以外の残部は、結晶質となる。

被膜Bにおけるガラス質の含有量は、10質量%未満であると被膜Aと被膜Bとの被膜密着性が劣化する場合があることから、10～100質量%が好ましい。

また、ガラス質の中に結晶質を含ませて結晶化ガラスとすることにより、ガラス質単独では得られない特性（例えば、低熱膨張性、高耐熱性など）を付与できる。このため、被膜Bにおけるガラス質の含有量は、30～90質量%がより好ましく、40～70質量%以上が更に好ましい。

被膜Bを形成する方法が、後述する方法B1または方法B2である場合、形成される被膜Bにおけるガラス質の含有量は、10質量%以上であるとみなすことができる。

[0040] 被膜Bを形成する方法は、特に限定されないが、例えば、コーティング液を、被膜A上に塗布し、その後、焼付することにより、被膜Bを得る方法（

方法 B 1) が挙げられる。焼付は、焼付を兼ねた平坦化焼鈍であってもよい。

コーティング液は、リン酸および／またはリン酸塩と、コロイド状シリカとを含有することが好ましい。リン酸塩の金属種としては、例えば、Mg、Al、Ca、Mn、Niなどが挙げられる。

コーティング液は、更に、金属化合物を含有できる。金属化合物の金属種としては、例えば、Mg、Al、Ca、Ti、Nd、Mo、Cr、B、Ta、CuおよびMnからなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。B（ホウ素）は金属として扱う。

コーティング液中の各成分の含有量は、特に限定されず、適宜設定できる。

コーティング液を用いる場合、焼付温度は、例えば600～1000℃である。焼付時間は、例えば1～300秒間である。焼付雰囲気は、例えば窒素雰囲気である。

[0041] 被膜Bを形成する方法は、ガラスフリットを、被膜A上に塗布し、その後、焼付することにより、被膜Bを得る方法（方法B2）であってもよい。

ガラスフリットは、例えば、酸化物基準で、PbO、SiO₂、B₂O₃、BaO、ZnOなどを含有する。

ガラスフリットを用いる場合、焼付温度は、例えば600～1200℃である。焼付時間は、例えば5～20分間である。焼付雰囲気は、例えば窒素雰囲気である。

[0042] 被膜Bは、2層以上であってもよい。

被膜Bの片面の膜厚（2層以上の場合は、各層の合計の膜厚）は、良好な層間抵抗および占積率を得る観点から、1.0～6.0μmが好ましく、1.5～4.0μmがより好ましい。

[0043] 被膜Bが鋼板に付与する張力は、例えば、8MPa以上であり、10MPa以上が好ましく、12MPa以上がより好ましい。鋼板への付与張力を高くすることにより、鉄損を低減したり、変圧器に用いた際の騒音を低減した

りすることができる。

[0044] 〈アルカリ金属元素のプロファイルの調整方法〉

本発明の方向性電磁鋼板を製造する方法は、概略的には、被膜A付き鋼板を得る工程と、被膜A付き鋼板の被膜A上に被膜Bを形成する工程と、を備える方法である。

このとき、上述した式(1)および(2)を満たすようにするため、アルカリ金属元素のプロファイルを調整する方法は、特に限定されないが、例えば、以下に説明する方法1〜3が挙げられる。

[0045] 《方法1》

方法1は、被膜Bを形成する前に、被膜A付き鋼板を、アルカリ金属化合物の水溶液に浸漬し、その後、水洗し、乾燥する方法である。このとき、水洗時間などの水洗条件を調整することにより、アルカリ金属元素のプロファイルを調整する。

[0046] アルカリ金属化合物としては、例えば、特に限定されないが、例えば、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 Li_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 LiCl 、 NaCl 、 Na_2HPO_4 、 K_2HPO_4 などが挙げられる。

[0047] 方法1において、被膜A付き鋼板を浸漬させる水溶液中のアルカリ金属化合物の含有量は、後述する目付量が得られやすいという理由から、1質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましい。一方、水洗によるアルカリ金属化合物の除去量が多くなりすぎず経済的であるという理由から、この含有量は、40質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましい。

[0048] また、方法1において、被膜A付き鋼板を浸漬させるアルカリ金属化合物の水溶液の温度は、後述する目付量が得られやすいという理由から、10℃以上が好ましく、15℃以上がより好ましい。一方、アルカリ金属化合物の OH^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- などのアニオンが被膜Aおよび鋼板を腐食しにくいという理由から、この温度は、80℃以下が好ましく、70℃以下がより好ましい。

[0049] なお、方法1において、被膜A付き鋼板をアルカリ金属化合物の水溶液に

浸漬させる時間（浸漬時間）は、特に限定されず、例えば、1～60秒間であり、5～30秒間が好ましい。

[0050] 乾燥後の被膜A付き鋼板における、アルカリ金属化合物のアルカリ金属元素換算の目付量は、両面で、例えば、 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ 以上であり、被膜密着性がより良好になるという理由から、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以上が好ましい。

目付量の上限は、特に限定されないが、例えば、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^2$ 以下である。

[0051] 上記アルカリ金属化合物のアルカリ金属元素換算の目付量は、処理（アルカリ金属化合物の水溶液への浸漬、水洗および乾燥）の前後での被膜A付き鋼板の質量変化から求められる。また、あらかじめ、アルカリ金属元素の目付量が異なる複数の被膜A付き鋼板を準備し、これを標準板として、アルカリ金属元素の蛍光X線カウント数から検量線を作成しておけば、蛍光X線により、上記アルカリ金属化合物のアルカリ金属元素換算の目付量は、簡便に測定できる。

[0052] 方法1においては、乾燥後に、被膜A上にコーティング液などを塗布および焼付して、被膜Bを形成する。このとき、被膜Bの焼付時間などの焼付条件を変更し調整することにより、アルカリ金属元素の拡散を制御し、アルカリ金属元素の分布を調整できる。

[0053] 《方法2》

方法2は、コーティング液の塗布および焼付を複数回行ない、被膜A上に、複数層の被膜Bを形成する方法である。コーティング液に用いるコロイド状シリカは、Naなどのアルカリ金属元素を含有する場合がある。方法2においては、例えば、1層目の被膜Bに用いるコロイド状シリカのアルカリ金属元素量を、2層目のそれよりも多くする。これにより、アルカリ金属元素のプロファイルを調整して、上述した式（1）および（2）を満たすようにする。

[0054] 《方法3》

方法3は、ガラスフリットの塗布および焼付を複数回行ない、被膜A上に、複数層の被膜Bを形成する方法である。方法3においては、1層目の被膜Bに用いるガラスフリットに、KOH、NaOHなどアルカリ金属化合物を添加する。これにより、アルカリ金属元素のプロファイルを調整して、上述した式(1)および(2)を満たすようにする。

実施例

[0055] 以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されない。

[0056] [試験例1]

〈方向性電磁鋼板の作製〉

以下に説明するようにして、鋼板上に被膜Aおよび被膜Bをこの順に有する方向性電磁鋼板の試料を作製した。

[0057] まず、質量%で、Si:3.3%、C:0.06%、Mn:0.08%、S:0.001%、Al:0.015%、N:0.006%、Cu:0.05%、および、Sb:0.01%を含有する珪素鋼スラブを準備した。

この珪素鋼スラブに、1100℃で30分間の加熱を施した後、熱間圧延を施して、2.2mmの板厚の熱延板を得た。得られた熱延板に、1000℃で1分間の焼鈍を施した後、冷間圧延を施して、0.27mmの最終板厚の冷延板コイルを得た。得られた冷延板コイルの中央部から、100mm(圧延直角方向)×400mm(圧延方向)のサイズの冷延板試料を採取した。採取した冷延板試料を、ラボにて室温から820℃まで加熱速度20℃/sで昇温させ、湿潤雰囲気下で820℃60秒間の一次再結晶焼鈍を施した。次いで、一次再結晶焼鈍を施した冷延板試料の表面に、MgO100質量部に対して10質量部のTiO₂を混合した焼鈍分離剤を、水スラリー状にしてから塗布し、乾燥した。乾燥後の冷延板試料を、300℃から800℃の間を100時間かけて昇温させた後、1200℃まで50℃/hrで昇温させ、1200℃で5時間焼鈍する最終仕上げ焼鈍を行なった。これにより、結晶質としてフォステライトを含む被膜A(フォステライト被膜)を形成

し、被膜A付きの鋼板を得た。被膜A（フォルステライト被膜）の膜厚は、 $1.20\text{ }\mu\text{m}$ であった。被膜Aにおける結晶質の含有量は80質量%以上であった。

[0058] 得られた被膜A付き鋼板を、下記表1に記載のアルカリ金属化合物の5質量%水溶液に 25°C で10秒間浸漬した。その後、純水を用いて水洗し、乾燥した。このとき、水洗の程度を調整することによって、乾燥後における、アルカリ金属化合物のアルカリ金属元素換算の目付量（両面）を調整した。目付量は、上述した方法により測定した。

[0059] 次に、リン酸マグネシウム ($\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ 換算で30mol%)と、コロイド状シリカ (SiO_2 換算で60mol%)と、 CrO_3 (10mol%)とを含有する珪リン酸塩系の絶縁張力コーティング液を調製した。調製したコーティング液を、被膜A上に塗布し、 850°C で焼付した。これにより、被膜A上に、ガラス質として珪リン酸塩ガラスを含む被膜Bを形成した。

このとき、下記表1に記載された焼付時間（単位：s（秒））とした。

コロイド状シリカとしては、Na含有量が少ない酸性タイプである、日産化学社製のコロイド状シリカ「スノーテックス-O」（Na含有量：0.03質量%）を使用した。

コーティング液の塗布量は、両面で $10\text{ g}/\text{m}^2$ とした。

被膜Bの膜厚は、片面 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0060] 〈元素プロファイルの測定〉

作製した方向性電磁鋼板の試料について、堀場製作所社製の「GD-Profiler 2」を用い、上述した条件にて、板厚方向の元素プロファイルを測定した。測定結果から、Feのプロファイルの半価時間 $t_{\text{Fe}/2}$ 、ならびに、アルカリ金属元素（A：Li、Na、K）のプロファイルのピーク時間 t_A および半価時間 $t_{A/2}$ ($t_{A/2\text{sur}}$ 、 $t_{A/2\text{met}}$) を求めた。更に、 $t_A/t_{\text{Fe}/2}$ 、 $t_{A/2\text{sur}}/t_{\text{Fe}/2}$ 、および、 $t_{A/2\text{met}}/t_{\text{Fe}/2}$ を求めた。結果を下記表1に示す。

[0061] 〈評価〉

作製した方向性電磁鋼板の試料を、以下のように評価した。結果を下記表 1 に示す。

[0062] 《被膜剥離幅》

作製した方向性電磁鋼板の試料を、せん断機を用いて板厚方向にせん断加工した。その後、金属顕微鏡を用いて加工端部を観察し、加工端部において被膜（被膜 A および B の少なくともいずれか）が剥離している距離（加工端面からの距離）を測定し、これを加工端部の被膜剥離幅（単位：mm）とした。

被膜剥離幅が小さいほど被膜密着性に優れると評価でき、実用上、被膜剥離幅は 3.0 mm 未満が好ましい。

[0063] 《曲げ剥離径》

作製した方向性電磁鋼板の試料に対して、800℃で3時間、窒素雰囲気中で歪取焼鈍を施した。その後、試料を、10mm単位で直径が異なる複数の丸棒に巻き付けて、被膜（被膜 A および B の少なくともいずれか）に剥離やクラックが発生しない最小径（曲げ剥離径）を求めた。曲げ剥離径（単位：mm）が小さいほど被膜密着性に優れると評価でき、実用上、曲げ剥離径は 40 mm 未満が好ましい。

[0064] 《付与張力》

まず、作製した方向性電磁鋼板の試料の片面（全面）に、腐食防止テープを貼り付けた。その後、腐食防止テープを貼り付けた試料を、110℃の25質量%NaOH水溶液に、10分間程度、浸漬させることにより、腐食防止テープを貼り付けていない側の面の被膜 B を除去した。片面側の被膜 B が除去されたことにより、試料には反りが生じた。腐食防止テープを除去し、試料の曲率半径を測定した。測定した曲率半径から、被膜 B による鋼板への付与張力（単位：MPa）を求めた。

付与張力は、8.0 MPa 以上が好ましい。

[0065]

[表1]

表1

No.	アルカリ金属化合物		被膜B 焼付時間 [s]	t_A [s]	$t_{A/2}$ [s]		$t_{Fe/2}$ [s]	t_A $/t_{Fe/2}$	$t_{A/2sur}$ $/t_{Fe/2}$	$t_{A/2met}$ $/t_{Fe/2}$	被膜 剥離幅 [mm]	曲げ 剥離径 [mm]	付与 張力 [MPa]	備考
	種類	目付量(両面) [mol/m ²]			$t_{A/2sur}$ [s]	$t_{A/2met}$ [s]								
1	---	---	20	---	---	---	69.9	---	---	---	3.0	30	13.5	従来例
2	LiOH	1.0×10^{-4}	3	52.0	44.0	56.0	68.1	0.76	0.65	0.82	3.2	40	10.1	比較例
3	LiOH	2.0×10^{-3}	15	32.5	27.8	34.1	70.7	0.46	0.39	0.48	0.3	20	12.8	実施例
4	NaOH	1.0×10^{-6}	15	33.6	21.1	36.0	72.8	0.46	0.29	0.50	2.5	30	11.8	実施例
5	NaOH	1.0×10^{-5}	15	33.8	29.1	40.9	71.2	0.48	0.41	0.57	0.9	30	14.2	実施例
6	NaOH	3.0×10^{-3}	2	42.6	40.2	45.7	72.2	0.59	0.56	0.63	0.3	30	13.5	実施例
7	NaOH	3.0×10^{-3}	20	30.9	27.6	35.1	73.2	0.42	0.38	0.48	0.4	30	13.0	実施例
8	NaOH	3.0×10^{-3}	60	29.4	24.2	34.6	74.2	0.40	0.33	0.47	0.4	30	12.9	実施例
9	NaOH	3.0×10^{-3}	90	26.0	24.3	38.6	75.2	0.35	0.32	0.51	0.8	30	11.2	実施例
10	NaOH	3.0×10^{-3}	180	24.8	5.6	43.6	76.2	0.33	0.07	0.57	2.5	30	6.2	比較例
11	NaOH	1.0×10^{-2}	20	33.7	29.6	38.2	70.2	0.48	0.42	0.54	0.2	30	12.6	実施例
12	NaOH	2.0×10^{-1}	20	50.0	29.0	72.0	70.9	0.70	0.41	1.01	3.1	40	10.2	比較例
13	KOH	2.6×10^{-4}	15	33.9	28.4	34.9	70.2	0.48	0.41	0.50	1.0	30	14.1	実施例
14	KOH	2.6×10^{-4}	120	32.9	15.4	48.0	74.2	0.44	0.21	0.65	0.8	30	6.4	比較例
15	KOH	5.4×10^{-3}	30	34.8	17.7	51.9	72.1	0.48	0.25	0.72	0.6	30	11.6	実施例
16	KOH	4.8×10^{-2}	30	32.3	22.4	41.3	70.3	0.46	0.32	0.59	0.4	30	12.6	実施例
17	Li ₂ SO ₄	3.6×10^{-3}	20	33.8	16.1	46.9	70.5	0.48	0.23	0.67	0.6	30	7.8	比較例
18	Na ₂ SO ₄	7.5×10^{-5}	20	35.0	31.7	39.1	74.1	0.47	0.43	0.53	0.9	30	14.3	実施例
19	Na ₂ SO ₄	4.5×10^{-4}	20	35.0	28.7	44.6	74.1	0.47	0.39	0.60	0.8	30	14.5	実施例
20	K ₂ SO ₄	6.8×10^{-2}	20	33.8	22.9	50.8	72.5	0.47	0.32	0.70	0.3	30	12.5	実施例
21	LiCl	8.4×10^{-8}	20	32.4	25.2	48.6	73.9	0.44	0.34	0.66	1.8	30	12.1	実施例
22	NaCl	1.0×10^{-4}	20	32.4	32.3	37.5	68.7	0.47	0.47	0.55	0.6	30	14.2	実施例
23	Na ₂ HPO ₄	9.4×10^{-5}	20	32.7	15.5	44.4	69.4	0.47	0.22	0.64	0.6	30	7.9	比較例
24	K ₂ HPO ₄	2.2×10^{-4}	20	32.8	18.8	43.5	72.0	0.46	0.26	0.60	0.4	30	10.6	実施例
25	K ₂ HPO ₄	1.6×10^{-3}	15	32.2	30.0	35.1	75.2	0.43	0.40	0.47	0.2	30	13.8	実施例

[0066] 上記表1に示すように、 $0.35 \leq (t_A / t_{Fe/2}) \leq 0.75$ 、および、 $0.25 \leq (t_{A/2} t_{Fe/2}) \leq 1.00$ を満たす場合には、被膜剥離幅および曲げ剥離径が小さく被膜密着性に優れ、かつ、鋼板への付与張力も高いこ

とが分かった。

更に、アルカリ金属化合物のアルカリ金属元素換算の目付量（両面）が、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以上である場合には、被膜剥離幅が1.0 mm以下となり、被膜密着性がより良好であることが分かった。

[0067] これに対して、 $(t_A / t_{Fe/2}) \leq 0.75$ を満たさないNo. 2は、被膜剥離幅および曲げ剥離径が大きく被膜密着性が劣っていた。

$0.35 \leq (t_A / t_{Fe/2})$ および $0.25 \leq (t_{A/2sur} / t_{Fe/2})$ を満たさないNo. 10は、鋼板への付与張力が不十分であった。

$(t_{A/2} / t_{Fe/2}) \leq 1.00$ を満たさないNo. 12は、被膜剥離幅および曲げ剥離径が大きく被膜密着性が劣っていた。

$0.25 \leq (t_{A/2sur} / t_{Fe/2})$ を満たさないNo. 14、17および23は、鋼板への付与張力が不十分であった。

[0068] [試験例2]

〈方向性電磁鋼板の作製〉

以下に説明するようにして、鋼板上に被膜Aおよび被膜Bをこの順に有する方向性電磁鋼板の試料を作製した。

まず、試験例1と同様にして、被膜A（フォステライト被膜）付き鋼板を得た。

次いで、リン酸と、コロイド状シリカと、金属化合物とを含有するコーティング液を調製した。リン酸の含有量は、 P_2O_5 換算で 0.5 mol/L とした。コロイド状シリカの含有量は、 SiO_2 換算で 1.5 mol/L とした。金属化合物の含有量は、下記表2に記載の金属酸化物換算で、同表に示す含有量（単位： mol/L ）とした。

調製したコーティング液を、得られた被膜A付き鋼板の表面に塗布し、焼付した。塗布および焼付は2回行なった。これにより、被膜A上に、ガラス質として珪リン酸塩ガラスを含む被膜Bを2層形成した。

コーティング液のコロイド状シリカとして、1層目の被膜Bには、ADEK社製のコロイド状シリカ「AT-300」（Na含有量： 0.55 質量

％) を使用し、2 層目の被膜 B には、A D E K A 社製のコロイド状シリカ「A T - 2 0 N」(N a 含有量：0. 0 3 質量％) を使用した。

被膜 B の焼付条件は、1 層目および 2 層目ともに、9 0 0 ° C で 3 0 秒間、窒素雰囲気下とした。

被膜 B の膜厚 (片面、単位：μ m) は、下記表 2 に記載のとおりとした。膜厚は、断面 S E M 観察にて評価した。

[0069] 〈元素プロファイルの測定〉

作製した方向性電磁鋼板の試料について、試験例 1 と同様にして、F e のプロファイルの半価時間 $t_{Fe/2}$ 、ならびに、アルカリ金属元素 (N a) のプロファイルのピーク時間 t_A および半価時間 $t_{A/2}$ ($t_{A/2sur}$ 、 $t_{A/2met}$) を求めた。更に、 $t_A / t_{Fe/2}$ 、 $t_{A/2sur} / t_{Fe/2}$ 、および、 $t_{A/2met} / t_{Fe/2}$ を求めた。結果を下記表 2 に示す。

[0070] 〈評価〉

作製した方向性電磁鋼板の試料について、試験例 1 と同様にして、被膜剥離幅、曲げ剥離径および付与張力を求めた。結果を下記表 2 に示す。

更に、作製した方向性電磁鋼板の試料について、J I S C 2 5 5 0 に準拠して、層間抵抗および占積率を測定した。層間抵抗は、電流値 (フランクリン電流値) により評価した。結果を下記表 2 に示す。

[0071]

[表2]

No.	被膜B													被膜A		付与 張力 [MPa]	備考									
	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	Nd ₂ O ₃	MoO ₂	CrO ₃	B ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	CuO	MnO	膜厚(片面)														
												1層目 [μm]	2層目 [μm]													
														[mol/L]												
1	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.1	1.9	55.3	50.2	59.2	68.3	0.81	0.73	0.87	3.3	40	0.03	97.54	12.8	比較例
2	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.2	1.8	50.8	45.3	55.6	71.0	0.72	0.64	0.78	0.9	30	0.02	97.53	12.9	実施例
3	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.5	1.5	31.4	28.0	53.7	70.8	0.44	0.40	0.76	0.3	30	0.02	97.49	12.8	実施例
4	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.5	0.5	23.9	17.8	55.1	66.7	0.36	0.27	0.83	0.6	30	0.03	97.69	12.3	実施例
5	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.2	0.7	26.7	21.9	42.3	55.5	0.48	0.39	0.76	0.8	30	0.13	98.29	8.0	実施例
6	0.50	0.00	0.00	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.3	1.2	33.2	28.4	42	58.5	0.57	0.49	0.72	0.6	30	0.08	97.82	10.6	実施例
7	0.30	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.4	1.6	40.2	36.7	51.8	69.4	0.58	0.53	0.75	0.5	30	0.03	97.46	13.0	実施例
8	0.40	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.0	3.0	70.5	64.1	87.4	100.9	0.70	0.64	0.87	0.7	30	0.01	95.85	20.3	実施例
9	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.6	5.4	90.8	66.4	116	129.1	0.70	0.51	0.90	0.5	30	0.00	94.52	25.6	実施例
10	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.5	3.5	74.1	68.0	86.4	102.3	0.72	0.66	0.84	0.7	30	0.01	96.13	19.8	実施例
11	0.45	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.8	7.2	126.0	116.6	141.2	161.1	0.78	0.72	0.88	3.2	40	0.00	92.93	28.1	比較例
12	0.25	0.25	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.2	1.4	43.0	39.2	48.6	58.8	0.73	0.67	0.83	0.8	30	0.06	97.77	11.6	実施例
13	0.25	0.25	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.3	1.8	35.9	30.8	58.9	66.6	0.54	0.46	0.88	0.9	30	0.03	97.62	13.1	実施例
14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.50	0.5	2.5	38.4	32.1	74.4	84.2	0.46	0.38	0.88	0.6	30	0.01	96.81	15.6	実施例
15	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.3	1.7	49.3	43.0	56.7	69.1	0.71	0.62	0.82	1.0	30	0.03	97.56	13.4	実施例
16	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	1.5	0.2	10.5	0.3	51.6	62.6	0.17	0.00	0.82	0.9	30	0.02	97.90	6.3	比較例
17	0.00	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.3	1.5	36.6	30.6	56.6	68.3	0.54	0.45	0.83	0.8	30	0.03	97.79	12.1	実施例
18	0.00	0.17	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.3	2.8	62.2	59.2	76.2	85.9	0.72	0.69	0.89	0.9	30	0.01	96.59	15.2	実施例
19	0.25	0.00	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	1.0	2.0	45.0	42.7	71.3	83.2	0.54	0.51	0.86	0.3	30	0.01	96.87	14.9	実施例
20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.30	2.3	0.2	12.8	0.6	62.7	73.7	0.17	0.01	0.85	1.0	30	0.02	97.08	7.0	比較例
21	0.25	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.7	2.5	36.7	34.6	75.4	87.2	0.42	0.40	0.87	0.4	30	0.03	96.62	15.2	実施例

表2

[0072] 上記表2に示すように、 $0.35 \leq (t_A / t_{Fe/2}) \leq 0.75$ 、および、 $0.25 \leq (t_{A/2} / t_{Fe/2}) \leq 1.00$ を満たす場合には、被膜剥離幅および曲げ剥離径が小さく被膜密着性に優れ、かつ、鋼板への付与張力も高いことが分かった。

被膜Bに関して、膜厚が増加するにともなって、鋼板への付与張力がより高くなる傾向が見られた。

[0073] これに対して、 $(t_A / t_{Fe/2}) \leq 0.75$ を満たさないNo. 1および11は、被膜密着性が劣っていた。

$0.35 \leq (t_A / t_{Fe/2})$ および $0.25 \leq (t_{A/2} / t_{Fe/2})$ を満たさないNo. 16および20は、鋼板への付与張力が不十分であった。

[0074] [試験例3]

〈方向性電磁鋼板の作製〉

以下に説明するようにして、鋼板上に被膜Aおよび被膜Bをこの順に有する方向性電磁鋼板の試料を作製した。

[0075] まず、質量%で、Si : 3.3%、C : 0.06%、Mn : 0.08%、S : 0.001%、Al : 0.015%、N : 0.006%、Cu : 0.05%、および、Sb : 0.01%を含有する珪素鋼スラブを準備した。

この珪素鋼スラブに、 1100°C で30分間の加熱を施した後、熱間圧延を施して、2.2mmの板厚の熱延板を得た。得られた熱延板に、 1000°C で1分間の焼鈍を施した後、冷間圧延を施して、0.23mmの最終板厚の冷延板とした。引き続き、冷延板を、室温から 820°C まで加熱速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{s}$ で昇温させ、湿潤雰囲気下で 820°C 60秒間の一次再結晶焼鈍を施した。次いで、一次再結晶焼鈍を施した冷延板の表面に、MgO 50質量部に対して150質量部の Al_2O_3 と1質量部の $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ とを混合した焼鈍分離剤を、水スラリー状にしてから塗布し、乾燥した。乾燥後の冷延板を、 300°C から 800°C の間を100時間かけて昇温させた後、 1200°C まで $50^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ で昇温させ、 1200°C で5時間焼鈍する最終仕上げ焼鈍を行なった。これにより、結晶質としてコーディエライト (2Mg

$O \cdot 2 Al_2O_3 \cdot 5 SiO_2$) を含む被膜 A 付きの鋼板 (コイル) を得た。得られたコイルの中央部から、100 mm (圧延直角方向) $\times$ 400 mm (圧延方向) のサイズの試料を採取した。

一部の試料においては、硫酸とフッ酸との混酸を用いて被膜 A (コーディエライト被膜) を剥離し、PVD 法を用いて、結晶質として下記表 3 に示す窒化物を含む被膜 A (窒化物被膜) を形成した。

被膜 A の膜厚 (単位: μm) は、下記表 3 に示す。

被膜 A における結晶質の含有量は、いずれも 80 質量%以上であった。

[0076] 次に、下記表 3 に記載の旭硝子社製のガラスフリットを、被膜 A 付き鋼板の表面に塗布し、焼付することにより、被膜 B を形成した。ガラスフリットは、粒度が大きかったのでボールミルを用いて粉碎し、粒度を平均粒径 1.0 μm に調整してから使用した。

塗布および焼付は 2 回行ない、2 層の被膜 B を形成した。1 層目の被膜 B を形成する際には、ガラスフリットに 0.2 質量%の KOH を添加した。

被膜 B の焼付条件は、1 層目および 2 層目ともに、1000 $^{\circ}C$ で 10 分間、窒素雰囲気下とした。

被膜 B の膜厚 (片面、単位: μm) は、下記表 3 に記載のとおりとした。膜厚は、断面 SEM 観察にて評価した。

[0077] 〈元素プロファイルの測定〉

作製した方向性電磁鋼板の試料について、試験例 1 と同様にして、Fe のプロファイルの半価時間 $t_{Fe/2}$ 、ならびに、アルカリ金属元素 (K) のプロファイルのピーク時間 t_A および半価時間 $t_{A/2}$ ($t_{A/2sur}$ 、 $t_{A/2met}$) を求めた。更に、 $t_A / t_{Fe/2}$ 、 $t_{A/2sur} / t_{Fe/2}$ 、および、 $t_{A/2met} / t_{Fe/2}$ を求めた。結果を下記表 3 に示す。

[0078] 〈評価〉

作製した方向性電磁鋼板の試料について、試験例 1 と同様にして、被膜剥離幅、曲げ剥離径および付与張力を求めた。更に、試験例 2 と同様にして、層間抵抗 (フランクリン電流値) および占積率を求めた。結果を下記表 3 に

示す。

[0079]

[表3]

表3	被膜A		被膜B				t _{A/2} [s]		t _A [s]	t _{A/2sur} / t _{A/2}	t _{A/2met} / t _{A/2}	被膜剥離幅 [mm]	曲げ剥離径 [mm]	ワナリ電流 [A]	占積率 [%]	付与張力 [MPa]	備考		
	結晶質	膜厚 [μm]	ガラスフリット		膜厚(片面)														
			商品名	成分	1層目 [μm]	2層目 [μm]													
					t _{A/2} [s]	t _{A/2met} [s]													
No.																			
1	コーデ [®] ITライト	2.00	JP-1	PbO・SiO ₂	0.5	2.0	36.2	26.5	56.3	74.6	0.49	0.36	0.75	0.5	30	0.03	96.93	12.8	実施例
2	コーデ [®] ITライト	2.00	ASF-1780	SiO ₂ ・B ₂ O ₃ ・BaO	2.0	2.0	34.5	23.1	90.1	89.4	0.39	0.26	1.01	3.2	50	0.01	95.69	16.2	比較例
3	コーデ [®] ITライト	2.00	ASF-102M	SiO ₂ ・B ₂ O ₃	3.0	2.0	30.8	21.6	71.2	96.3	0.32	0.22	0.74	0.4	30	0.01	94.83	7.3	比較例
4	AIN	0.50	ASF-102M	SiO ₂ ・B ₂ O ₃	0.5	2.0	45.6	33.0	53.8	76.8	0.59	0.43	0.70	0.9	30	0.02	96.64	12.9	実施例
5	TiN	0.20	HHR0704	SiO ₂ ・ZnO・BaO	0.5	2.0	44.1	36.4	51.5	74.5	0.59	0.49	0.69	0.3	30	0.02	96.95	12.8	実施例
6	TiN	0.50	HHR0704	SiO ₂ ・ZnO・BaO	0.5	3.0	66.8	60.9	72.3	85.1	0.79	0.72	0.85	3.0	40	0.02	95.91	14.3	比較例
7	TiN	1.00	HHR0704	SiO ₂ ・ZnO・BaO	0.3	2.0	54.7	50.0	63.9	73.4	0.75	0.68	0.87	0.3	30	0.02	97.02	12.3	実施例
8	TiN	2.00	ASF-1780	SiO ₂ ・B ₂ O ₃ ・BaO	0.5	1.0	36.8	15.8	55.4	66.1	0.56	0.24	0.84	0.3	30	0.04	97.78	6.0	比較例
9	CrN	0.50	ASF-1780	SiO ₂ ・B ₂ O ₃ ・BaO	2.0	1.0	19.8	2.6	68.6	74.8	0.26	0.03	0.92	0.6	30	0.03	97.09	6.4	比較例
10	AlCrN	0.50	ASF-1780	SiO ₂ ・B ₂ O ₃ ・BaO	1.0	0.5	15.8	1.3	59.6	64.1	0.25	0.02	0.93	0.4	30	0.08	98.00	5.3	比較例
11	AlTiN	0.50	HHR0704	SiO ₂ ・ZnO・BaO	2.0	0.5	35.7	24.7	43.1	75.6	0.47	0.33	0.57	0.3	30	0.04	97.40	12.7	実施例
12	AIN/TiN	0.20/0.30	HHR0704	SiO ₂ ・ZnO・BaO	3.0	0.5	54.4	48.3	59.2	83.3	0.65	0.58	0.71	0.2	30	0.03	96.35	14.9	実施例
13	CrN/TiN	0.20/0.30	HHR0704	SiO ₂ ・ZnO・BaO	2.0	3.0	67.3	39.6	73.4	97.9	0.69	0.40	0.75	0.6	30	0.03	95.13	18.2	実施例

表3

[0080] 上記表3に示すように、 $0.35 \leq (t_A / t_{Fe/2}) \leq 0.75$ 、および、 $0.25 \leq (t_{A/2} t_{Fe/2}) \leq 1.00$ を満たす場合には、被膜剥離幅および曲げ剥離径が小さく被膜密着性に優れ、かつ、鋼板への付与張力も高いことが分かった。

被膜Bに関して、膜厚が増加するにともなって、鋼板への付与張力がより高くなる傾向が見られた。

[0081] これに対して、 $(t_{A/2} t_{Fe/2}) \leq 1.00$ を満たさないNo. 2は、被膜密着性が劣っていた。

$0.35 \leq (t_A / t_{Fe/2})$ および $0.25 \leq (t_{A/2sur} t_{Fe/2})$ の少なくともいずれかを満たさないNo. 3、8、9および10は、鋼板への付与張力が不十分であった。

$(t_A / t_{Fe/2}) \leq 0.75$ を満たさないNo. 6は、被膜剥離幅および曲げ剥離径が大きく被膜密着性が劣っていた。

請求の範囲

[請求項1] 鋼板と、前記鋼板上に配置された結晶質を含む被膜Aと、前記被膜A上に配置されたガラス質を含む被膜Bと、を備える方向性電磁鋼板であって、

高周波グロー放電発光表面分析法を用いて得られる、前記被膜Bから前記鋼板に向かう方向の元素プロファイルが、下記式(1)および(2)を満たす、方向性電磁鋼板。

$$0.35 \leq (t_A / t_{Fe/2}) \leq 0.75 \cdots (1)$$

$$0.25 \leq (t_{A/2} / t_{Fe/2}) \leq 1.00 \cdots (2)$$

ただし、 t_A はアルカリ金属元素のプロファイルのピーク時間、 $t_{A/2}$ はアルカリ金属元素のプロファイルの半価時間、 $t_{Fe/2}$ はFeのプロファイルの半価時間を示す。

[請求項2] 前記被膜Aが含む前記結晶質が、酸化物である、請求項1に記載の方向性電磁鋼板。

[請求項3] 前記酸化物が、フォスフェイトおよびコーディエライトからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項2に記載の方向性電磁鋼板。

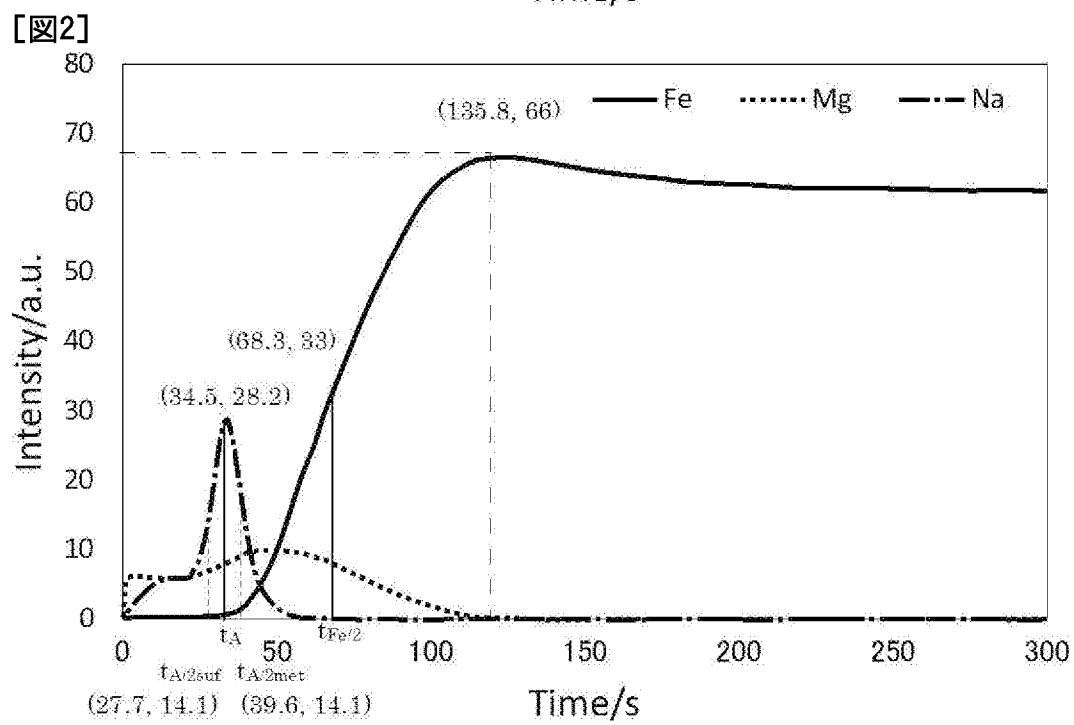
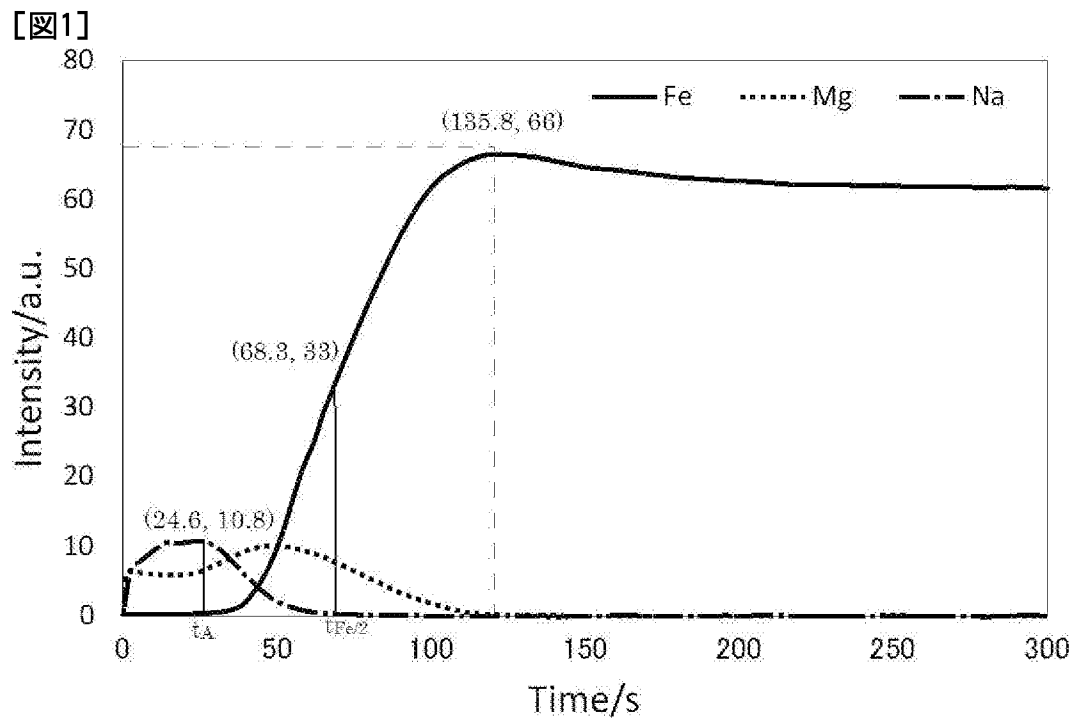
[請求項4] 前記被膜Aが含む前記結晶質が、窒化物である、請求項1に記載の方向性電磁鋼板。

[請求項5] 前記窒化物が、窒化チタン、窒化アルミニウムおよび窒化クロムからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項4に記載の方向性電磁鋼板。

[請求項6] 前記被膜Bが含む前記ガラス質が、珪リン酸塩ガラスである、請求項1～5のいずれか1項に記載の方向性電磁鋼板。

[請求項7] 前記珪リン酸塩ガラスが、Mg、Al、Ca、Ti、Nd、Mo、Cr、B、Ta、CuおよびMnからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む珪リン酸塩ガラスである、請求項6に記載の方向性電磁鋼板。

- [請求項8] 前記アルカリ金属元素が、NaおよびKからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～7のいずれか1項に記載の方向性電磁鋼板。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の方向性電磁鋼板を製造する方法であって、
前記鋼板上に前記被膜Aが配置された被膜A付き鋼板を得る工程と、
前記被膜A付き鋼板の前記被膜A上に、前記被膜Bを形成する工程と、を備え、
前記被膜Bを形成する前に、前記被膜A付き鋼板を、アルカリ金属化合物の水溶液に浸漬し、その後、水洗し、乾燥し、
前記乾燥後の前記被膜A付き鋼板における、前記アルカリ金属化合物のアルカリ金属元素換算の目付量が、両面で、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 以上である、方向性電磁鋼板の製造方法。
- [請求項10] 前記目付量が、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^2$ 以下である、請求項9に記載の方向性電磁鋼板の製造方法。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/038133

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C23C22/00 (2006.01) i, B32B9/00 (2006.01) i, B32B15/04 (2006.01) i, C22C38/00 (2006.01) i, C23C14/06 (2006.01) i, C23C14/10 (2006.01) i, C23C26/00 (2006.01) i, C23C28/04 (2006.01) i, H01F1/147 (2006.01) i, C21D9/46 (2006.01) n, C22C38/60 (2006.01) n

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)

Int.Cl. C23C22/00, B32B9/00, B32B15/04, C22C38/00, C23C14/06, C23C14/10, C23C26/00, C23C28/04, H01F1/147, C21D9/46, C22C38/60

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
A	JP 2017-122247 A (JFE STEEL CORPORATION) 13 July 2017, paragraphs [0022]-[0024], fig. 1 (Family: none)	1-10
A	JP 2015-147988 A (JFE STEEL CORPORATION) 20 August 2015, claim 2 (Family: none)	1-10
A	JP 08-325745 A (NIPPON STEEL CORPORATION) 10 December 1996, claim 4 (Family: none)	1-10



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

07.11.2018

Date of mailing of the international search report

20.11.2018

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23C22/00(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i,
C23C14/06(2006.01)i, C23C14/10(2006.01)i, C23C26/00(2006.01)i, C23C28/04(2006.01)i,
H01F1/147(2006.01)i, C21D9/46(2006.01)n, C22C38/60(2006.01)n

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. C23C22/00, B32B9/00, B32B15/04, C22C38/00, C23C14/06, C23C14/10, C23C26/00, C23C28/04, H01F1/147,
C21D9/46, C22C38/60

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
A	JP 2017-122247 A (JFEスチール株式会社) 2017.07.13, 段落0022-0024, 図1 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2015-147988 A (JFEスチール株式会社) 2015.08.20, 請求項2 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 08-325745 A (新日本製鐵株式会社) 1996.12.10, 請求項4 (ファミリーなし)	1-10

☐ 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

「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
「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

07.11.2018

国際調査報告の発送日

20.11.2018

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)

祢屋 健太郎

4E

3635

電話番号 03-3581-1101 内線 3425