

(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

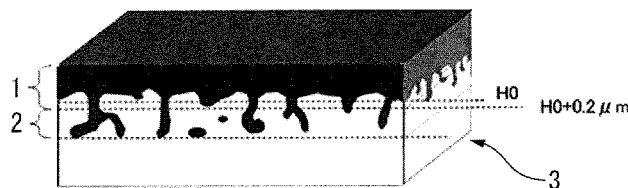
WO 2020/145313 A1

- (51) 国際特許分類:
C21D 8/12 (2006.01) *C22C 38/60* (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01) *H01F 1/147* (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) *C23C 22/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/000337
- (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 2019-001158 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, Ryutarō); 〒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). 森重 宣郷 (MORISHIGE, Nobusato); 〒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

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

(54) 発明の名称: 方向性電磁鋼板、仕上焼鈍用鋼板、焼鈍分離剤、方向性電磁鋼板の製造方法、及び仕上焼鈍用鋼板の製造方法

図1



(57) Abstract: Provided are: a grain-oriented magnetic steel sheet which has excellent magnetic characteristics and in which adhesiveness of a primary coating film to a base material steel sheet is excellent, and which is unlikely to cause a defect where a base material is exposed in a spotty manner; and a method for manufacturing the grain-oriented magnetic steel sheet. The present invention is characterized by being provided with a base material steel sheet and a primary coating film, wherein the primary coating film satisfies (1) number density D3 of Al-concentrated region is 0.015-0.150 pieces/ μm^2 , (2) (area size S5 of region that is inserted oxide layer region and Al-concentrated region)/(area size S3 of Al-concentrated region) ≥ 0.30 , (3) distance H5 obtained by



WO 2020/145313 A1

番 1 号 虎ノ門 3 7 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, 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))

subtracting H0 from an average value of lengths in the plate thickness direction of region that is inserted oxide layer region and Al-concentrated region, is 0.4-4.0 μm , (4) (peripheral length L5 of region that is inserted oxide layer region and Al-concentrated region)/(observation area size S0) is 0.020-0.500 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$, and (5) (area size S1 of inserted oxide layer region)/(observation area size S0) ≥ 0.15 .

(57) 要約: 磁気特性および一次被膜の母材鋼板への密着性に優れ、母材が点状に露出する欠陥の少ない方向性電磁鋼板、及び方向性電磁鋼板の製造方法を提供することである。母材鋼板と、一次被膜とを備え、一次被膜が、(1) Al濃化領域の数密度 D3 : 0.015~0.150 個/ μm^2 (2) (嵌入酸化物層領域でありかつ Al濃化領域である領域の面積 S5) / (Al濃化領域の面積 S3) ≥ 0.30 (3) 嵌入酸化物層領域でありかつ Al濃化領域である領域の板厚方向の長さの平均値から H0 を引いた距離 H5 : 0.4~4.0 μm (4) (嵌入酸化物層領域でありかつ Al濃化領域である領域の周長 L5) / (観察面積 S0) : 0.020~0.500 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ (5) (嵌入酸化物層領域の面積 S1) / (観察面積 S0) ≥ 0.15 を満足することを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

方向性電磁鋼板、仕上焼鈍用鋼板、焼鈍分離剤、方向性電磁鋼板の製造方法、及び仕上焼鈍用鋼板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、方向性電磁鋼板、仕上焼鈍用鋼板、焼鈍分離剤、方向性電磁鋼板の製造方法、及び仕上焼鈍用鋼板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 方向性電磁鋼板は、質量%で、Si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、一次再結晶を発現させる。脱炭焼鈍後の冷延鋼板に対して仕上焼鈍を実施して、二次再結晶を発現させる。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、仕上焼鈍前に、冷延鋼板の表面上に、MgOを主成分とする焼鈍分離剤を付着させる。通例、その方法は、焼鈍分離剤成分を含有する水性スラリーを冷延鋼板に塗布し、乾燥させることによって実施される。焼鈍分離剤が付着した冷延鋼板をコイルに巻取った後、仕上焼鈍を実施する。仕上焼鈍時に、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鋼板表面上に形成される。一次被膜が形成された後、一次被膜上に、たとえば、コロイダルシリカ及びリン

酸塩からなる絶縁コーティング液を塗布して、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、母材鋼板よりも熱膨脹率が小さい。そのため、一次被膜は、絶縁被膜とともに、母材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、絶縁被膜の母材鋼板への密着性を高める。一次被膜の母材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、母材鋼板の結晶方位を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（正常結晶粒成長を抑制する析出物）の作用を強化する磁気特性改善元素（C u、S n、S b、B i、T e、P b、S e等）を母材鋼板に含有させる。これにより、結晶方位のG o s s方位への集積が高まり、方向性電磁鋼板の磁束密度を高めることができる。

[0007] しかしながら、母材鋼板／一次被膜界面は、なるべく界面エネルギーが低くなるように形成するため、前述の母材鋼板／一次被膜界面は平坦になる。特に、母材鋼板が、磁気特性改善元素を含有する場合、より平坦になりやすい。母材鋼板／一次被膜界面が、より平坦となった場合は、一次被膜と母材鋼板の物理的な結合力を生む一次被膜の嵌入構造が失われることで、一次被膜の母材鋼板への密着性が低下する。特に、曲げ加工によって生じる圧縮応力により剥離しやすくなり、密着性が著しく低下する。

[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、及び5に開示されている。

[0009] 特許文献4では、スラブ成分にC eを0.001～0.1質量%含有させ、鋼板表面にC eを0.01～1000mg/m²含む一次被膜を形成する。特許文献5では、方向性電磁鋼板は、S i：1.8～7質量%を含有し、表面にフォルステライトを主成分とする一次被膜を有し、一次被膜中にC e、L a、P r、N d、S c、Yの1種または2種を目付量で片面あたり0.0

0.1～1000 mg/m²含有し、Sr、Ca、Baの内の1種または2種以上を目付量で、片面あたり総量で0.01～100 mg/m²含有することを特徴とする。

- [0010] 特許文献5では、脱炭焼鈍を施した母材鋼板表面に、焼鈍分離剤を塗布、乾燥し、仕上焼鈍を行う一連の工程を含む製造方法が開示されている。MgOを主成分とした焼鈍分離剤の中に平均粒径が0.1～25 μmのCe、La、Pr、Nd、Sc、Yの酸化物、水酸化物、硫酸塩または炭酸塩の1種または2種以上を、金属換算でMgOに対して総量で0.01～14質量%の範囲で含有させることを特徴とする、磁気特性と一次被膜密着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 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

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] しかしながら、特許文献5では、一次被膜の密着性については、剪断加工によって生じる端面剥離を減少させる効果について言及されているが、曲げ加工への剥離耐性については、数十mmφ程度の曲げ加工は、剪断加工よりも加工度が小さいとして評価されていない。剪断と曲げによる剥離挙動は異なっているため、近年の、曲げ加工度が高い鉄心製造法に供する電磁鋼板として、一次被膜の母材鋼板への密着性を確保するためには、従来よりも厳しい曲げ加工を施した際に一次被膜が剥離しない密着性が必要であり、剪断端面の剥離耐性に問題ない材料であっても、厳しい曲げ加工への耐性が必ずし

も得られない場合がある。

また、仕上焼鈍の後段、鋼板成分を純化する工程にて、鋼板に含まれる窒素などのガスが抜ける。この時、一次被膜はガスの透過を遅くする。この際、一次被膜のガスの透過が遅くなりすぎると、一次被膜と地鉄の界面にてガス圧が高圧となり、一次被膜が吹き飛ばされて破壊されることがある。これにより、鋼板表面に肉眼で判別可能なサイズの点状の母材露出部が現れる。この点状の母材露出部が、鋼板表面の広い範囲に亘ってにある程度高い数密度で発生すると、絶縁性、外観品質上重大な欠陥となる。上記に挙げた一次被膜密着性を改善する手法は必ずしも点状欠陥を抑制しないため、点状欠陥の生じない一次被膜形態の制御技術が求められている。

[0013] 一次被膜の密着性については、剪断加工での端面剥離、曲げ加工での表面剥離について、さまざまな検討がなされているが、これを厳密に区別しての最適な鋼板及び製法が提示されているとは言えない。剪断と曲げ、高圧ガスの発生による剥離挙動および機構は異なっているため、曲げ加工を要する鉄心製造法に供するうえでは、従来よりも厳しい曲げ加工を施した際に一次被膜が剥離しない密着性、および鋼板からのガス発生に起因する一次被膜欠陥の抑制が必要となっている。焼鈍分離剤にY、La、Ce、Sr、Ca、Baを含有させて、Y、La、Ce、Sr、Ca、Baを含有する一次被膜を形成する場合、剪断加工への一次被膜密着性に問題がなくても曲げ加工に対する一次被膜密着性が不足する場合や、仕上焼鈍中に鋼板から発生するガスによって母材鋼板の一次被膜が破壊され、鋼板表面が点状に露出する欠陥が発生する場合などの課題がある。そのため、絶縁性および外観に問題がない、信頼性の高い電磁鋼板として、曲げ加工に対する一次被膜密着性（以下、単に「被膜密着性」という）を持ち、母材が点状に露出する欠陥の少ない材料が望まれている。

[0014] 本発明の目的は、磁気特性および一次被膜の母材鋼板への密着性に優れ、母材が点状に露出する欠陥の少ない方向性電磁鋼板、並びに、仕上焼鈍用鋼板、焼鈍分離剤、方向性電磁鋼板の製造方法、及び仕上焼鈍用鋼板の製造方

法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明は、方向性電磁鋼板の一次被膜と母材鋼板の界面の構造の特徴を制御し規定して、一次被膜の構造を特定するものである。

本発明では、図1に模式的に示す形状的特徴を基に、一次被膜を板厚方向に2つの領域に分割してそれぞれの領域における構造を規定する。以下の説明において、2つの領域を表現するために、表面側を「表面酸化物層(1)」、母材鋼板側を「嵌入酸化物層(2)」という用語を用いる。表面酸化物層(1)とは、母材鋼板の表面を比較的一様に被覆している一次被膜部分(以下、これを「表面酸化物」と記述することがある)が存在する板厚方向の領域である。嵌入酸化物層(2)とは、母材鋼板中に食い込んだ一次被膜部分(以下、これを「嵌入酸化物」と記述することがある)が存在する板厚方向の領域である。両者を分割する深さの基準値H0については後述する。

本明細書では、界面の構造を、一次被膜を母材鋼板側から観察した形態的特徴で規定する。詳細は測定法とともに後述する。

このような一次被膜と母材鋼板の界面の構造、特に形状の特徴は、一般的には「根」という用語を用いて表現されることがある。

[0016] 方向性電磁鋼板の一次被膜と母材鋼板との界面は、嵌入酸化物が母材鋼板内部に進出した凹凸形状となっている。嵌入酸化物の侵入深さが深くなり、酸化物粒子の個数の数密度(個/ μm^3)が増加すると、いわゆるアンカー効果により一次被膜の母材鋼板に対する密着性は高まる。

[0017] 一方で、嵌入酸化物が母材鋼板内部に進出しすぎると、二次再結晶時の鋼板の結晶粒成長や磁化時の磁壁移動の阻害要因となり、磁気特性が劣化する。

[0018] また、一次被膜は鋼板に張力を付与し鉄損を下げる効果がある。張力を大きくするためには、一次被膜のうちの表面酸化物層(1)は、線膨張係数の小さい Mg_2SiO_4 の含有量が高いことが好ましく、表面酸化物層(1)が厚いことが望ましい。

[0019] 以上の一般的な認識に基づいて、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、Y、La、Ce化合物およびCa、Sr、Ba化合物を含有する焼鈍分離剤を使用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。

ここで、以下の説明では、Y、La、Ceからなる群から選択される1種以上の元素をまとめて「Y群元素」、Ca、Sr、Baからなる群から選択される1種以上の元素をまとめて「Ca群元素」と記述することがある。

[0020] 焼鈍分離剤にY群元素及びCa群元素を含有させて一次被膜を形成した場合、剪断加工に対する被膜密着性は十分であっても、曲げ加工に対する被膜密着性が十分に得られないことがある。また、曲げ加工に対する被膜密着性を高めるために、上記Y群元素とCa群元素を同時に大量添加すると、鉄損や磁束密度が低下することがある。

また、一次被膜の形態を制御して、被膜密着性を高めるために、嵌入酸化物層(2)の表面の面積を大きくしても、仕上焼鈍中に鋼板から発生するガスによって一次被膜が吹き飛ばされ、点状に母材が露出する欠陥が生じることがある。

以降、剪断加工に対する被膜密着性と曲げ加工に対する被膜密着性を明確に区別する箇所以外で単に「密着性」と記述する場合、剪断加工に対する被膜密着性と曲げ加工に対する被膜密着性を含めた意図として用いることがある。

また、以降、単に「点状欠陥」と記述する場合、仕上焼鈍中に鋼板から発生するガスによって一次被膜が吹き飛ばされ、母材鋼板が点状に露出する欠陥を意図して用いることがある。

本発明者らは、焼鈍分離剤中のY群元素及びCa群元素の影響についてさらに検討した結果、次の知見を得た。

[0021] 焼鈍分離剤にY群元素が含有される場合、嵌入酸化物層(2)が厚くなる。これにより剪断加工に対する被膜密着性が改善する。

また、焼鈍分離剤にCa群元素が含有される場合、形成される一次皮膜の嵌入酸化物層（2）の数密度が増加し、剪断加工に対する被膜密着性が改善する。さらに、一次皮膜中の以下に規定するCa群元素の合計含有量として、MgO原料粉末中に不純物として含まれるCa群元素の合計含有量と、MgO原料粉末外に含まれるCa群元素の化合物由来の含有量を適当な比率にすると、曲げ加工に対する被膜密着性が高くなり、磁気特性の劣化も抑えられ、さらに点状欠陥も抑えられる。このとき一次被膜は、表面酸化物層（1）の厚さが均一になるとともに、 Mg_2SiO_4 相が増加する。またさらに、嵌入酸化物層（2）は、板厚方向以外にも、長手幅方向にも長くなる。曲げ加工に対する被膜密着性の改善は、表面酸化物層（1）の厚さが均一になり、曲げ加工時の表面酸化物層（1）の厚さが薄い領域への局所的な応力の集中が回避されることが原因と考えられる。また、磁気特性の改善は、表面酸化物層（1）中の Mg_2SiO_4 相の量が増すため、鋼板に作用する張力が高くなることが原因と考えられる。また、点状欠陥の抑制は、密着性を担う嵌入酸化物層（2）の界面の面積が単に増えるだけでなく、酸化物の形態が入り組み、ガスの拡散経路の多い構造となることで、嵌入酸化物層（2）のガス透過性が良くなることが原因であると考えられる。

さらに、このような良好な特性を持つ一次被膜は、単に界面凹凸の形状だけでなく、一次被膜の界面近傍におけるAlの存在形態により特徴づけられることを明らかにした。また、このような一次被膜を形成するために使用する焼鈍分離剤が有する特徴を明確にした。

母材鋼板と一次被膜の界面は、図1に示すように凹凸を有する複雑な三次元形状となるため、この三次元形状である界面の構造的な特徴を規定することを試みた。その規定は本質的には「三次元的な構造」を定量化すべきものではあるが、三次元であり、かつ複雑な構造のため困難であった。このため、本発明者らは、界面構造に関する情報を後述のように鋼板表面に平行な面に投影し、その「平面」において界面が有する特徴を規定することを試みた。そして、本発明の効果が、この「投影平面上の特徴」による定量的な規定

により評価および説明が可能であることを確認した。

[0022] これら知見により得られる本発明の特徴は以下の通りである。

すなわち、MgOを主体とし、Y群元素およびCa群元素が含有される焼鈍分離剤を用いて、Mg₂SiO₄を主体とし、Y群元素および、Ca群元素を含有する一次被膜を形成させる場合、一次被膜および一次被膜と母材鋼板の界面が次の(1)～(8)に示す特徴を満足すれば、嵌入酸化物層(2)および表面酸化物層(1)の形態が適切で、剪断加工および曲げ加工に対する一次被膜の密着性と鉄損特性の両立が可能となる。

- (1) Al濃化領域の個数の数密度D3 : 0.015～0.150個/ μm^2 、
- (2) (嵌入酸化物層領域でありかつAl濃化領域である領域の面積S5) / (Al濃化領域の面積S3) \geq 0.30、
- (3) 嵌入酸化物層領域でありかつAl濃化領域である領域の、板厚方向の高さの平均値から、H0を引いた距離H5 : 0.4～4.0 μm 、
- (4) (嵌入酸化物層領域でありかつAl濃化領域である領域の合計周長L5) / (観察面積S0) : 0.020～0.500 $\mu\text{m} / \mu\text{m}^2$ 、
- (5) (嵌入酸化物層領域の面積S1) / (観察面積S0) \geq 0.15、
- (6) Y群元素の合計含有量 : 0.1～6.0質量%、
- (7) Ca群元素の合計含有量 : 0.1～6.0質量%、
- (8) Ca群濃化領域の数密度D4 : 0.005～2.000個/ μm^2 。

[0023] また、上記方向性電磁鋼板を製造するための仕上焼鈍用鋼板は、次の条件(9)を満たす。

- (9) 焼鈍分離剤層のCa群元素濃化領域におけるCa群元素を含有する粒子の数密度D42 : 0.005～1.400個/ μm^3 。

[0024] そして、上記の一次被膜、および焼鈍分離剤層を形成できる焼鈍分離剤は次の(10)～(17)の条件を満たす。

(10) $(0.00562 [Y] + 0.00360 [La] + 0.00712 [Ce]) / 0.0412 [Mg] \times 100 (\%) : 0.20 \sim 1.60\%$ 、

(11) $(1.40 [Ca] + 1.18 Sr + 1.12 Ba) / 1.66 [Mg] \times 100 : 0.20 \sim 1.80\%$ 、

(12) $(0.0249 [Ca'] + 0.0114 [Sr'] + 0.0073 [Ba']) / 0.0412 [Mg'] \times 100 : 0.010 \sim 0.080\%$ 、

(13) (12) (10) / (11) : 0.020 ~ 0.200、

(14) MgOの平均粒径R1 : 0.1 ~ 2.8 μm 、

(15) Ca群元素濃化領域におけるCa群元素を含有する粒子の平均粒径R2 : 0.2 ~ 3.0 μm 、

(16) (平均粒径R2) / (平均粒径R1) : 0.5 ~ 3.0。

[0025] これら知見により得られる本発明の要旨は以下の通りである。

本発明による方向性電磁鋼板は、質量%で、C : 0.0050%以下、Si : 2.5 ~ 4.5%、Mn : 0.02 ~ 0.20%、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 : 0.010%以下、及びN : 0.010%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、前記鋼板の板厚方向において、前記一次被膜側から前記母材鋼板側に向かう方向を正としたときの前記鋼板の前記一次被膜表面の凹凸の情報を鋼板表面に平行な面に投影して展開し、前記一次被膜の母材鋼板側の表面高さの中央値をH0として、 $H0 + 0.2 \mu\text{m}$ より前記母材鋼板側に存在する前記一次被膜を「嵌入酸化物層領域」と、 $H0 + 0.2 \mu\text{m}$ より前記一次被膜側に存在する前記一次被膜を「表面酸化物層領域」と分類し、かつ前記一次被膜が持つ情報を鋼板表面に平行な面に投影して展開した特性X線強度及び凹凸相関分布図において、Al（アルミニウム）の特性X線強度の最大値を特定し、該

A I の特性 X 線強度の最大値の 20% 以上の A I の特性 X 線強度が得られる領域を「A I 濃化領域」としたとき、前記一次被膜が、

- (1) 前記 A I 濃化領域の数密度 $D3 : 0.015 \sim 0.150$ 個 / μm^2 、
- (2) (前記嵌入酸化物層領域でありかつ前記 A I 濃化領域である領域の面積 $S5$) / (前記 A I 濃化領域の面積 $S3$) ≥ 0.30 、
- (3) 前記嵌入酸化物層領域でありかつ前記 A I 濃化領域である領域の板厚方向の高さの平均値から $H0$ を引いた距離 $H5 : 0.4 \sim 4.0$ μm 、
- (4) (前記嵌入酸化物層領域でありかつ前記 A I 濃化領域である領域の周長 $L5$) / (観察面積 $S0$) : $0.020 \sim 0.500$ $\mu m / \mu m^2$ 、
- (5) (前記嵌入酸化物層領域の面積 $S1$) / (前記観察面積 $S0$) ≥ 0.15 、の条件を満足することを特徴とする。

[0026] さらに上記方向性電磁鋼板は、前記一次被膜が Y、La、Ce からなる群から選択される 1 種以上の元素、及び、Ca、Sr、Ba からなる群から選択される 1 種以上の元素を含有し、かつ、前記特性 X 線強度及び凹凸相関分布図において、Ca、Sr、Ba それぞれの特性 X 線強度の最大値を特定し、前記 Ca の特性 X 線強度の最大値の 20% 以上の Ca の特性 X 線強度が得られる領域と、前記 Sr の特性 X 線強度の最大値の 20% 以上の Sr の特性 X 線強度が得られる領域と、前記 Ba の特性 X 線強度の最大値の 20% 以上の Ba の特性 X 線強度が得られる領域とを合せて「Ca 群元素濃化領域」としたとき、

- (6) 前記一次被膜中の Mg_2SiO_4 の含有量に対する、前記 Y、La、Ce 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割合 : $0.1 \sim 6.0\%$ 、
- (7) 前記一次被膜中の Mg_2SiO_4 の含有量に対する、前記 Ca、Sr、Ba 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割合 : $0.1 \sim 6.0\%$ 、
- (8) 前記 Ca 群元素濃化領域の数密度 $D4 : 0.005 \sim 2.000$ 個 / μm^2 の条件を満足することを特徴とする。

[0027] また、上記方向性電磁鋼板を製造するための仕上焼鈍用鋼板は、質量%で

、C : 0.1%以下、Si : 2.5~4.5%、Mn : 0.02~0.20%、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%、sol. Al : 0.005~0.05%、及び、N : 0.003~0.030%を含有し、残部が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付着する、MgOを主成分として含有する焼鈍分離剤層とを備え、前記焼鈍分離剤層が持つ情報を板厚方向断面に平行な面に投影して展開した特性X線強度分布図において、Ca、Sr、Baそれぞれの特性X線強度の最大値を特定し、前記Caの特性X線強度の最大値の20%以上のCaの特性X線強度が得られる領域と、前記Srの特性X線強度の最大値の20%以上のSrの特性X線強度が得られる領域と、前記Baの特性X線強度の最大値の20%以上のBaの特性X線強度が得られる領域とを合せて「Ca群元素濃化領域」としたとき、前記焼鈍分離剤層は、(9)母材鋼板表面から0~3.0 μ mの領域に存在する前記Ca群元素濃化領域における前記Ca、Sr、Baからなる群から選択される1種以上の元素を含有する粒子の数密度D42 : 0.005~1.400個/ μ m³、を満足することを特徴とする。

[0028] 本発明による焼鈍分離剤は、MgOを主成分とする焼鈍分離剤であって、Y、La、Ceからなる群から選択される1種以上の元素、及び、Ca、Sr、Baからなる群から選択される1種以上の元素を含有し、前記焼鈍分離剤に含まれる前記MgOの含有量に対する、前記焼鈍分離剤に含まれるMg、Y、La、Ce、Ca、Sr、Baの含有量の割合(%)をそれぞれ[Mg]、[Y]、[La]、[Ce]、[Ca]、[Sr]、[Ba]としたとき、

(10) $(0.00562 [Y] + 0.00360 [La] + 0.00714 [Ce]) / 0.0412 [Mg] \times 100 (\%) : 0.20 \sim 1.60 (\%)$ 、

(11) $(0.0249 [Ca] + 0.0114 [Sr] + 0.0073 [Ba]) / 0.0412 [Mg] \times 100 (\%) : 0.20 \sim 1.80 (\%)$

)、

を満たし、かつ、前記焼鈍分離剤に含まれるMgO原料粉末中の前記MgOの含有量に対する、前記MgO原料粉末中に含まれるMg、Ca、Sr、Baの含有量の割合(%)をそれぞれ、 $[Mg^{\wedge}]$ 、 $[Ca^{\wedge}]$ 、 $[Sr^{\wedge}]$ 、 $[Ba^{\wedge}]$ としたとき、

(12) $(0.0249 [Ca^{\wedge}] + 0.0114 [Sr^{\wedge}] + 0.0073 [Ba^{\wedge}]) / 0.0412 [Mg] \times 100 (\%) : 0.010 \sim 0.080 (\%)$ 、を満たし、さらに、

(13) 前記 $(0.0249 [Ca] + 0.0114 [Sr] + 0.0073 [Ba]) / 0.0412 [Mg] \times 100$ に対する前記 $(0.0249 [Ca^{\wedge}] + 0.0114 [Sr^{\wedge}] + 0.0073 [Ba^{\wedge}]) / 0.0412 [Mg^{\wedge}] \times 100$ の比が $0.200 \sim 0.020$ であり、

(14) 前記MgOの平均粒径R1 : $0.1 \sim 2.8 \mu m$ 、

(15) 前記Ca、Sr、Baからなる群から選択される1種以上の元素を含有する粒子の平均粒径R2 : $0.2 \sim 3.0 \mu m$ 、

(16) $(\text{前記平均粒径R2}) / (\text{前記平均粒径R1}) : 0.5 \sim 3.0$ 、を満足することを特徴とする。

[0029] 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 : 0.02~0.20%、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%、sol. Al : 0.005~0.05%、及び、N : 0.003~0.030%を含有し、残部がFe及び不純物からなるスラブを熱間圧延して熱延鋼板を製造する工程と、前記熱延鋼板に対して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して脱炭焼鈍板を製造する工程と、前記脱炭焼鈍板の表面に、水性スラリーを塗布し乾燥する工程と、前記水性スラリーが乾燥された後の鋼板に対して仕上焼鈍を実施する工程とを備え、前記水性スラリーが、上述した焼鈍分離剤を含むことを特徴とする。

[0030] 上記仕上焼鈍用鋼板の製造方法は、質量%で、C：0.1%以下、Si：2.5～4.5%、Mn：0.02～0.20%、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%、sol. Al：0.005～0.05%、及び、N：0.003～0.030%を含有し、残部がFe及び不純物からなるスラブを熱間圧延して熱延鋼板を製造する工程と、前記熱延鋼板に対して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して脱炭焼鈍板を製造する工程と、前記脱炭焼鈍板の表面に、水性スラリーを塗布し乾燥する工程とを備え、前記水性スラリーが、上述した焼鈍分離剤を含むことを特徴とする。

発明の効果

[0031] 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。本発明による方向性電磁鋼板の製造方法は、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、本発明の方向性電磁鋼板を製造できる。本発明による仕上焼鈍用鋼板は、本発明の方向性電磁鋼板を製造するためのものである。本発明による仕上焼鈍用鋼板の製造方法は、上記の仕上焼鈍用鋼板を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0032] [図1] 20 μ m × 15 μ m 一次被膜サンプルの模式図である。

[図2] レーザ顕微鏡で得られる高さ情報データに適用するガウシアンフィルターを説明する図である。

[図3] 剥離させた一次被膜裏面と嵌入部の三次元構造を示す模式図である。

[図4] 特性X線強度及び凹凸相関分布図を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0033] 詳細は後述するが、本発明では方向性電磁鋼板の一次被膜と母材鋼板の界面の構造を特定するため、方向性電磁鋼板から剥離した一次被膜の母材鋼板に密着していた側の表面、つまり一次被膜と母材鋼板との界面を形成してい

た側の一次被膜の面を観察する。この観察面を走査型共焦点レーザー顕微鏡で分析して界面の凹凸分布（界面の深さ方向の情報）を得る。さらに観察面をSEM-EDSを用いて分析し、特性X線強度から一次被膜に存在する各種元素の濃度分布を得る。これらの各機器での観察が剥離元の鋼板表面に対して垂直な方向で行われるため、得られる情報は、三次元構造を有する一次被膜の情報（凹凸、特性X線強度）を鋼板表面に平行な平面に投影したものとなる。

以降の本明細書における界面に関する説明は、「上記投影平面上の特徴」を用いた説明であることを最初に断っておく。例えば界面の構造に関する「面積」は上記の投影平面上で得られる面積であり、元素の存在領域は、上記投影面上で得られる元素の特性X線強度に基づき特定されるものである。

ただし、これらの投影平面上で得られた特徴は本発明の特徴を良好に規定できるものであることは確認しており、これらの投影平面上での一次皮膜の情報により本発明を説明することが本発明の意義を失わせるものでないことは言うまでもない。

また、本明細書において、特に断らない限り、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。さらに、本明細書において、「主成分」とはある物質に50質量%以上含まれている成分ことを言い、好ましくは70質量%以上、より好ましくは90質量%以上であることを意味する。

[0034] 以下、本発明による方向性電磁鋼板及び方向性電磁鋼板の製造方法、方向性電磁鋼板の製造に用いられる焼鈍分離剤、方向性電磁鋼板を製造するための仕上焼鈍用鋼板及び仕上焼鈍用鋼板の製造方法について詳述する。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。

[0035] 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。

[0036] [母材鋼板]

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。ただし、本発明の特徴は一次被膜にあり、母材鋼板は特別なものである必要はない。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、また、仕上焼鈍中に失われる成分があるため、方向性電磁鋼板を構成する母材鋼板の化学組成と熱延鋼板の化学組成は大きく異なるものとなる。

[0037] C : 0.0050%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0.0050%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0.0050%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。

[0038] 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。

[0039] 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虞がある。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0.03%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0.1%である。

[0040] 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)含有量及びセレン(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種以上の元素の合計含有量は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0.0001%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0.0001%である。

[0041] sol. Al：0.010%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0.010%を超えれば、母材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0.010%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、 sol. Al 含有量は、酸可溶 Al の含有量である。

注意を要するのは、後述するように本発明の一次被膜の特徴となる Al は母材鋼板を由来とするものであることである。このため、一見すると母材鋼板の Al 含有量がゼロであることが、一次被膜に Al が存在することと矛盾するように思えるが、一次被膜に濃化するの、「製造途中の母材鋼板に含有されていた Al 」であり、本発明の方向性電磁鋼板では、本発明の特徴である Al の濃化が起きた後に、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 Al は系外に排出される。このため、最終的な母材鋼板に Al が含有されないことと、最終的な一次被膜に母材鋼板由来の Al が存在することとは矛盾するものではない。

[0042] N : 0.010% 以下

窒素 (N) は、方向性電磁鋼板の製造工程中において、 Al 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 N 含有量が 0.010% 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 0.010% 以下である。 N 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。 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 0.0001% 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 N 含有量の好ましい下限は 0.0001% である。

[0043] 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、 Fe 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。

[0044] <不純物について>

銅 (Cu)、スズ (Sn)、アンチモン (Sb)、ビスマス (Bi)、テルル (Te) 及び鉛 (Pb) 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Cu、Sn、Sb、Bi、Te及びPb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、仕上焼鈍完了後は母材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。

[0045] [一次被膜]

一次被膜構造の特徴は本発明における最も重要である。この特徴は前述のように、その測定方法の限界もある。本発明では、一次被膜と母材鋼板の界面の情報を鋼板表面と平行な平面に投影し、その平面（以降、単に「投影平面」と記述することがある）の上で規定する。一次被膜の特徴を把握するには、この測定方法の理解が重要と考えられるので、最初に測定方法について説明する。

[0046] <一次被膜、特に界面構造の測定方法>

表面に一次被膜が形成された方向性電磁鋼板を、母材鋼板のみが溶解するように電解液中で定電位電解したのち、母材鋼板から一次被膜を分離し、観察用試料とする。なお、試料採取のための電解にあたっては、界面の母材鋼板が選択的に電解されることから、母材鋼板全てを電解する必要はなく、適当な電解量を設定すればよい。電解量は、たとえば、鋼板面積1cm²当たり80C (80C/cm²) である。一次被膜の分離にあたっては、市販されている金属製のテープ等の粘着面に一次被膜を付着させたのち母材鋼板を取り

除く方法などにより、テープ側に残ったものを観察する方法や、パラフィンを用いて包埋させたあと、パラフィンを取り除く方法などがある。

以降、この分離した被膜を「界面観察用サンプル」、観察すべき一次被膜の母材鋼板に密着していた側の表面を「観察面」と記述することがある。

[0047] 次に界面観察用サンプルを元の鋼板表面に垂直な方向（方向性電磁鋼板の板厚方向）から各種の観察機器で観察を行う。よって、各機器から得られるデータは界面観察用サンプルの持つ情報を、投影平面上に展開したものとなる。以降の説明はこの投影平面におけるデータを前提として説明する。つまり、例えば「界面において」という記述は、上記投影平面におけるデータの状態について説明したものとなる。ここで、上記板厚方向において、一次被膜側から母材鋼板側へ向かう方向を正とする。以下に使用する「高さ」の用語は、一次被膜側から母材鋼板側へ向かう方向を高いと表す。

[0048] 界面観察用サンプルの観察面について、 $20\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ 以上の領域を走査型共焦点レーザ顕微鏡（型番：VK9710、キーエンス製）で分析し、投影平面上での界面の凹凸データを得る。この際、走査ステップは $0.1\mu\text{m}$ 以下とする。得られた30000個（200個 \times 150個）以上の凹凸データに対し、サイズ 3×3 のガウシアンフィルタ（図2）によるスムージングを1回実施する。さらに、スムージング後の凹凸データに対して幅方向の中心線、高さ方向の中心線を基準とした、自動の二次曲面補正を行い、このデータを投影平面上に展開し、200個 \times 150個の最終的な凹凸分布図を得る。

図3は、剥離させた一次被膜裏面と嵌入部の三次元構造を示す模式図である。H0は、一次被膜の表面高さの中央値である。H1はH0よりも高い位置に存在する嵌入部の高さの平均値である。この位置（H1-H0）は、本発明では、 $0.40 \sim 2.00\mu\text{m}$ である。図3を鋼板表面と平行な平面に投影したものが高さの凹凸分布情報を有する投影平面である。

また、上記観察領域内で、SEM-EDS（型番：JSM-7900F、日本電子製）を用いて、Ca、Sr、BaおよびAlの特性X線強度分析を

行う。この際、走査ステップは $0.1\ \mu\text{m}$ 以下とし、投影平面上での 200 個 \times 150 画素の特性X線強度分布図を得る。このとき、特性X線強度分布図の解像度を基準に、 200×150 画素以上の領域が、凹凸分布図と重なるようにする。つまり、特性X線強度分布図のデジタル画像の 200×150 画素以上の領域の各画素に対して、対応する領域の凹凸分布図の高さデータを少なくとも1点以上（好ましくは全ての点）対応させることができるようにする。以下、これを特性X線強度及び凹凸相関分布図と呼び、これを表した模式図を図4に示す。この図から得られる情報を用いて被膜の形態を特定する方法について述べる。

[0049] このようにして得られる、特性X線強度および凹凸相関分布図から、以下の手順で観察領域内に領域A0～A5を確定する。

図4に示す特性X線強度及び凹凸相関分布図の模式図では、最外枠内の全ての観察領域をA0で示す。濃いグレーで塗りつぶした領域は、凹凸の中央値H0よりも高い領域である。薄いグレーの線で示す枠内はH0よりもさらに $0.2\ \mu\text{m}$ 高い領域（嵌入酸化物領域）A1である。薄いグレーの線で示す枠の外は、表面酸化物層領域A2である。A1（アルミニウム）濃化領域をA3（点で示す）およびA5（黒色で示す）で表す。特にA5は嵌入酸化物領域（A1）内に存在するA1（アルミニウム）濃化領域を示す。A4の領域（点線の枠内）は、以下に説明するCa群元素濃化領域を示す。

[0050] 領域A0は、観察領域全体、つまり少なくとも $20\ \mu\text{m}\times 15\ \mu\text{m}$ 以上の領域であり、特性X線及び凹凸相関分布図の全画素がこの領域A0に相当するものとなる。以下、A0を「観察領域」と記述することがある。

[0051] 領域A1および領域A2は、特性X線強度及び凹凸相関分布図をもとにして区分される。

本発明では、一次被膜を鋼板厚さ方向の位置H0を基準として厚さ方向に2つの領域、「嵌入酸化物層（2）」と「表面酸化物層（1）」に分類することは、前述の通りである。領域A1および領域A2はこの分類を投影平面上に展開した領域となる。

H0は特性X線強度及び凹凸相関分布図の高さデータの中央値である。ここでは、 200×150 個の中央に近い2つの高さの値の算術平均値である。そして、 $H0 + 0.2 \mu\text{m}$ 以上の高さとなる領域が「嵌入酸化物層(2)」であり、投影平面上で見たものが「嵌入酸化物層領域」A1である。同様に、 $H0 + 0.2 \mu\text{m}$ 未満の高さとなる領域が「表面酸化物層(1)」であり、投影平面上では「表面酸化物層領域」A2である。

[0052] 領域A3および領域A4は特性X線強度及び凹凸相関分布図をもとにして区分される。

特性X線強度及び凹凸相関分布図において、Al(アルミニウム)の特性X線強度の最大値を特定し、該Alの特性X線強度の最大値の20%以上の強度が得られる領域がA3である。以下、領域A3を「Al濃化領域」と記述する。

また、特性X線強度及び凹凸相関分布図において、Ca、Sr、Baそれぞれの特性X線強度を特定し、Caの特性X線強度の最大値の20%以上のCaの特性X線強度が得られる領域と、Srの特性X線強度の最大値の20%以上のSrの特性X線強度が得られる領域と、Baの特性X線強度の最大値の20%以上のBaの特性X線強度が得られる領域とを合わせた領域がA4である。つまり領域A4は、Ca、Sr、Baのいずれかの元素について、特性X線強度が、その元素の最大の特性X線強度の20%以上の強度となっている領域である。以下、A4を「Ca群元素濃化領域」と記述する。

[0053] さらに、嵌入酸化物層領域A1に存在し、かつAl(アルミニウム)濃化領域A3である領域をA5として特定する。以下、領域A5を「嵌入Al(アルミニウム)領域」と記述する。

[0054] 次に上記領域において、各領域の個数の数密度(個/ μm^2)、各領域の総面積(μm^2)、各領域の板厚方向の位置(高さ(μm))を特定する。面積が必要なのは、領域A0、A1、A3、及びA5であり、それぞれの面積をS0、S1、S3、及びS5とする。

領域の個数の数密度が必要なのは、A3およびA4である。A3及びA4

領域の個数の数密度を、それぞれD3、D4とする。領域の個数の数密度の特定においては、画素単位で画素が上下または左右に連続している領域を一つの領域とし、さらに4つ以上の画素からなる領域を特定して個数を算定する。なお、1つの画素の面積は、前述したように測定時の走査ステップ0.1 μm (より詳しくは0.092 μm) であることから、領域の面積=0.1 μm×0.1 μm (より詳しくは0.092 μm×0.092 μm) ×領域個数となる。

言うまでもないが、例えばD3は、領域A3について、画素単位で画素が連続している領域を一つの領域と見なして計測した領域の合計個数を、観察領域A0の面積 (すなわち全観察面積であるS0) で除した値である。D4も同様の方法で算出している。

領域の板厚方向の位置が必要なのは、領域A5である。領域A5の位置をH5とする。なお、この位置は、表面酸化物層(1)と嵌入酸化物層(2)の境界であるH0を基準として特定するものである。具体的には領域A5であるすべての画素についての高さの平均値から、H0を引いた値である。領域A5は特性X線強度及び凹凸相関分布図における高さがH0+0.2 μm以上の位置に存在する領域なので、領域A5の画素についての高さの平均値は必ずH0+0.2 μm以上であり、結果的にH5は0.2 μm以上の値となる。

[0055] <一次被膜の特徴/嵌入酸化物層内のA1分布>

以下では本発明の特徴的な一次被膜について説明する。本発明の一次被膜はMg₂SiO₄を主成分とするが、一次被膜と母材鋼板との界面近傍でのA1分布に大きな特徴があり、この特徴は主として、「嵌入酸化物層(2)」において特定できるので、最初に嵌入酸化物層(2)に関する特徴を、次に一次被膜全体の特徴を説明する。

本発明は界面近傍におけるA1濃化領域A3の数密度である上記D3について、D3:0.015~0.150個/μm²であることを特徴とする。D3がこの範囲を外れると、曲げ加工に対する被膜密着性の向上効果を得るこ

とができない。

また、Al濃化領域のうち、嵌入酸化物層領域である領域、すなわち嵌入酸化物層領域A1でありかつAl（アルミニウム）濃化領域A3である領域（嵌入Al領域A5）の周長L5の観察面積に対する割合、 $L5/S0$ について $0.020\sim 0.500\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ の範囲であることを特徴とする。この比が $0.02\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 未満になると、曲げ加工に対する被膜密着性の向上効果を得ることができない。また、 $0.500\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ を超えると、鉄損特性を劣化する。ここで、周長L5とは嵌入Al領域A5の周長の合計であり、嵌入Al領域A5の周長とは、1つの嵌入Al領域A5を形成する連続する画素の周長である。

さらに、嵌入Al領域の板厚方向の位置H5について、 $H5:0.4\sim 4.0\mu\text{m}$ であることを特徴とする。この値が $0.4\mu\text{m}$ 未満になると、曲げ加工に対する被膜密着性の向上効果を得ることができない。また $4.0\mu\text{m}$ 超になると嵌入酸化物が板厚方向に伸びすぎているため周長が減少し、ガス抜け性が改善されなくなって点状欠陥が発生するようになる。

[0056] 上記のAl分布が曲げ加工性に影響を及ぼす理由は明確ではないが、以下のように考えている。

Alは強い酸化物形成傾向を持つ元素であるため、仕上焼鈍中に、鋼板表面ではAlが選択的に酸化され母材鋼板内部から表面に向かってAlが拡散する。この際、焼鈍分離剤が反応して形成されている表面酸化物において、その一部が MgAl_2O_4 に置換される場合、 Mg_2SiO_4 が還元されその量が低下し線膨張係数が高まり磁気特性を劣化させるとともに、 Mg_2SiO_4 を主体とする表面酸化物層（1）の厚さが不均一になる。これを回避するにはAlを鋼板の内部で酸化させ、表面酸化物層（1）への到達を阻害すれば良い。つまり、本発明は、母鋼板に深く侵入している嵌入酸化物の先端位置にてAl系酸化物が形成された構造となることで、磁気特性の向上と曲げ加工に対する被膜密着性の改善を両立して達成できていると考えられる。

これを表す規定値が、H5であり、本発明ではH5を $0.4\mu\text{m}$ 以上、す

なわち嵌入A1領域をH0から0.4 μm以上鋼板内部側（嵌入酸化物の先端側）に離れた位置に形成し、かつ観察面積当たりの嵌入A1領域の周長L5を0.02 μm以上とすることで上記の構造が達成されていると考えられる。

そしてこのような嵌入A1領域A5が嵌入酸化物の先端にあるということは、D3が適度な範囲内の数値になることにもつながる。すなわち嵌入A1領域A5の数密度が少なければ、D3が低いことになる。また、一時的に嵌入A1領域の密度が過剰に高くなるような状況が生じたとしても、隣接する嵌入A1領域A5同士の距離が短くなるため、一次被膜の成長に伴いそれらは合体してしまい最終的にはD3は過度に高い値にはなりにくい。

また、上記のような適切な嵌入A1領域A5が形成されていれば、鋼板内部から拡散するA1は表面酸化物層（1）には到達しなくなるので、S5/S3は必然的に高い値となる。

なお、本発明ではA1濃化領域A3におけるA1の状態については何ら規定するものではないが、一次被膜の主成分がMg₂SiO₄であることを考慮すれば、上記A3内のA1は酸化物として存在していると考えることが妥当である。

[0057] <一次被膜の特徴／嵌入酸化物層領域の存在>

本発明の一次被膜において、嵌入酸化物層（2）の形状は、外形的には顕著な特徴を有するとまでは言えないが、上述の特徴的なA1分布が嵌入酸化物層（2）の先端領域での現象を活用したものであることから、嵌入酸化物自体が存在しなければ特徴的なA1分布の形成も困難となる。

このため、嵌入酸化物の存在を規定するものとして、投影平面上における嵌入酸化物層領域の面積割合を規定する。なお、この規定の数値範囲自体は一般的な剪断加工における被膜密着性が優れた方向性電磁鋼板においても観察される程度のものであるが、特徴的なA1分布を得るための必要条件として重要とも言える。

本発明においては、（嵌入酸化物層領域の面積S1）／（観察面積S0）

≥ 0.15 であることが必要である。この値が 0.15 未満になるということは、1 つずつの嵌入酸化物がそれなりの面積で形成されているとしても嵌入酸化物の個数の数密度が非常に低いか、または数密度がある程度の値であったとしても 1 つずつの嵌入酸化物の面積が小さいか、の状況になる。どちらの場合も、嵌入酸化物同士の間隔が比較的広がっている状況を表している。詳細は後述するが、このような状況では、前述の特徴的な A1 分布の形成が困難となる。

[0058] <一次被膜の特徴／一次被膜の組成と Ca 群元素の分布>

本発明の一次被膜はフォルステライト (Mg_2SiO_4) を主成分とする。より具体的には、一次被膜は 50～95 質量%の Mg_2SiO_4 を含有する。残部は一般的に知られている主として $MgAl_2O_4$ などの酸化物や MnS などの硫化物である。

[0059] さらに、本発明の一次被膜は、一次被膜中の Mg_2SiO_4 の含有量に対して、Y 群元素を合計で 0.1～6.00 質量%と、Ca 群元素を合計で 0.1～6.00 質量%含有することが好ましい。

[0060] 詳細は後述するが、上述した A1 の酸化状況を実現するには、Y 群元素を含有する焼鈍分離剤を使用することが好ましい。この場合、仕上焼鈍後の一次被膜にも Y 群元素が残存することになる。一次被膜における Y 群元素の合計含有量が 0.1 質量%未満では、焼鈍分離剤での Y 群元素の含有が十分とは言えず、曲げ加工に対する被膜密着性が向上しない。6.00 質量%超では、嵌入酸化物層 (2) の厚さが厚くなりすぎて、酸化物が磁化時の磁壁移動を妨げるため、磁気特性への悪影響が顕著となる。

同様に、上述した A1 の酸化状況を実現するには、Ca 群元素を含有する焼鈍分離剤を使用することが好ましい。この場合、仕上焼鈍後の一次被膜にも Ca 群元素が残存することになる。一次被膜における Ca 群元素の合計含有量が 0.1 質量%未満では、焼鈍分離剤での Ca 群元素の含有が十分とは言えず、曲げ加工における被膜密着性を高めることができない。6.00 質量%超では、嵌入酸化物層 (2) の数密度が高くなりすぎて隣接する嵌入酸

化物同士が合体して一体化するため、結果として嵌入酸化物の数密度が低下するばかりか、特徴的なA1分布を得ることができないため、曲げ加工における被膜密着性を高めることができない。

[0061] 一次被膜中の Mg_2SiO_4 含有量は、前述の方法で電磁鋼板から分離した一次被膜を試料として、試料中の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2倍で除したものを Mg_2SiO_4 の含有量とする。

さらに同様に、Ca、Ba、Sr及びY、La、Ceのそれぞれについて、上記と同様の方法で定量分析を行い、得られた含有値（質量%）に対して、上記と同様の計算を行ってこれらの元素の含有量を算出した。得られたCa、Ba、Srの含有量の合計を「Ca群元素含有量」とし、得られたY、La、Ceの含有量の合計を「Y群元素含有量」とした。

[0062] さらに本発明の一次被膜は、上記投影平面上における「Ca群元素濃化領域A4の数密度」 D_4 が0.005個/ μm^2 以上であることが好ましい。詳細は後述するが、焼鈍分離剤が含有するCa群元素は、一次被膜の形成過程で嵌入酸化物の数密度を制御するために重要な役割をしていると考えられる。ここで規定する一次被膜におけるCa群元素濃化領域A4の数密度 D_4 は、一次被膜の形成過程で嵌入酸化物の形成に作用したCa群元素が一次被膜中に残存する場合の形態を表していると考えられる。 D_4 が高くなると、Ca群元素が嵌入酸化物に偏りなく供給されるため、A1系酸化物の個数密度である D_3 が高くなると同時に、嵌入酸化物の母鋼材の内部への進行を助長する。

D_4 が0.005個/ μm^2 未満になると、嵌入酸化物粒子の数密度が十分に得られず密着性が向上しないばかりか、前述の特徴的なA1分布を得ることができない虞がある。

上限は特に設定しないが、 D_4 があまりに高いと、これに関連して形成される嵌入酸化物粒子の形成頻度も過度に高くなり、隣接する嵌入酸化物同士

が合体して一体化するため、特徴的なA I分布の形成を阻害することは前述の通りである。そのため、D 4は2, 0 0 0個/ μm^2 以下であることが好ましい。

[0063] [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、製鋼工程と、熱延工程と、熱延板焼鈍と、冷延工程と、脱炭焼鈍工程と、仕上焼鈍工程と、平坦化焼鈍工程、被膜の焼付工程、磁区制御工程とを備える。以下、各工程について説明する。なお、以下の各工程の処理条件については、一般的な範囲を逸脱するものでなく、特別なものである必要はない。本発明方法において特徴的なのは、一次被膜の構造を制御するための、仕上焼鈍前の鋼板における焼鈍分離剤を含む鋼板表面の状態である。

[0064] <製鋼工程>

製鋼工程では、転炉などの通常の方法で溶鋼を溶製し、周知の精錬工程及び鑄造工程を実施することにより次の化学組成を有するスラブを製造する。なおスラブの化学組成の各元素は、後述の仕上焼鈍工程にて鋼中成分からある程度取り除かれる。特に、インヒビターとして機能するS、A I、N等は大幅に取り除かれる。そのため、ここで記載するスラブの化学組成は最終製品の鋼版の化学組成とは異なる。

[0065] C : 0. 1 %質量以下、

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、スラブ中のC含有量は0. 1 質量%以下である。スラブ中のC含有量の好ましい上限は0. 0 9 2 質量%であり、さらに好ましくは0. 0 8 5 質量%である。また、C含有量が0. 0 0 5 質量%を下回れば、Mn S、Mn S e 及びA I Nなどの析出物の分散状態ならびに脱炭焼鈍後の鋼板粒組織が均一に得られず、二次再結晶後のG o s s 方位集積度を悪化させる可能性がある。したがって、スラブ中のC含有量の下限は0. 0 0 5 質量%である。スラブ

中のC含有量の好ましい下限は0.02質量%であり、さらに好ましくは0.04質量%である。

[0066] Si : 2.5～4.5質量%、

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、過剰に存在すると、冷間加工性が低下する。スラブ中のSi含有量が2.5～4.5質量%であれば、仕上焼鈍工程後の方向性電磁鋼板のSi含有量が2.5～4.5質量%となる。スラブ中のSi含有量の好ましい上限は4.0質量%であり、より好ましい上限は3.8質量%である。スラブ中のSi含有量の好ましい下限は2.6%であり、より好ましい下限は2.8質量%である。

[0067] Mn : 0.02～0.20質量%

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、製造工程中において、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。スラブ中のMn含有量が0.02～0.20質量%であれば、仕上焼鈍工程後の方向性電磁鋼板のMn含有量が0.05～0.20質量%となる。スラブ中のMn含有量の好ましい上限は0.13質量%であり、より好ましい上限は0.10質量%である。スラブ中のMn含有量の好ましい下限は0.03質量%であり、より好ましい下限は0.04質量%である。

[0068] 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0.005～0.070質量%

製造工程中において、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%質量未満であれば、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0.070質量%を超えれば、製造工程中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、スラブにおいて、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0.005～0.070質量%である。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0.008質量%であり、さらに好ましくは0.016質量%である。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上限は0.060質量%であり、さらに好ましくは0.050質量%である。

[0069] sol. Al : 0.005～0.050質量%

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。スラブ中の sol. Al 含有量が0.005質量%未満であれば、上記効果が得られない。一方、スラブ中の sol. Al 含有量が0.050質量%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、スラブ中の sol. Al 含有量は0.005～0.050質量%である。スラブ中の sol. Al 含有量の好ましい上限は0.040質量%であり、さらに好ましくは0.035質量%である。スラブ中の sol. Al 含有量の好ましい下限は0.010質量%であり、さらに好ましくは0.015質量%である。

[0070] N : 0.0030～0.0300質量%

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。スラブ中のN含有量が0.0030質量%未満であれば、上記効果が得られない。一方、スラブ中のN含有量が0.0300質量%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、スラブ中のN含有量は0.0030～0.0300質量%である。スラブ中のN含有量の好ましい上限は0.0200質量%であり、さらに好ましくは0.0150質量%である。スラブ中のN含有量の好ましい下限は0.0040質量%であり、さらに好ましくは0.0060質量%である。

[0071] 本発明のスラブ中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、スラブ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するものであって、本実施形態のスラブに悪影響を与えない範囲で許容されるものを意味する。

[0072] <任意元素について>

本発明によるスラブはさらに、Feの一部に代えて、Cu、Sn及びSbからなる群から選択される1種以上を合計で0.60質量%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。

[0073] 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0～0.60質量%

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、含有しなくてもよい。含有する場合、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質量%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、一次被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質量%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質量%であり、さらに好ましくは、0.007質量%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0.50質量%であり、さらに好ましくは、0.45質量%である。

[0074] 本発明によるスラブはさらに、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種以上を合計で0.030質量%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。

[0075] 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

～0.030%

ビスマス（Bi）、テルル（Te）及び鉛（Pb）はいずれも任意元素であるが、以下の観点で本発明においては注目すべき元素である。

これら元素は方向性電磁鋼板の磁束密度を高める。このための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下限値は、0.0005%であり、さらに好ましくは、0.001質量%である。

一方、仕上焼鈍時にこれらの元素が表面に偏析すると、嵌入酸化層（2）が厚くならず一次被膜の被膜密着性が低下する。このため、磁束密度を高める効果を有するにも関わらず被膜密着性を確保するため添加量を0.005質量%程度以下に制限せざるを得なかった。本発明効果は嵌入酸化物の構造を変えることで被膜密着性を向上させるため、これらの元素を含有する製造法を適用する場合に特に有効なものともなる。本発明を適用する場合、これら元素が0.010質量%以上、さらには0.015質量%以上でも良好な被膜密着性の確保が可能となる。とは言え、過剰に含有する場合は本発明効果をもっても密着性の低下を回避できないため、上限は0.030質量%とする。好ましい上限は0.020%であり、より好ましい上限は0.015質量%である。

[0076] <熱延工程>

上述の化学組成を有す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。熱延鋼板は必要に応じて、焼鈍を施してもよい。熱延板焼鈍の条件は例えば、900～1100℃、3～5分間である。

[0077] <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。

[0078] 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、さらに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。

[0079] 1回又は複数回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。

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

[0080] 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。

[0081] <脱炭焼鈍工程>

冷延工程により製造された冷延鋼板に対して、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、鋼板組織において、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、母材鋼板の表層部にSiO₂を主成分とする内部酸化層が形成される。ここで形成されたSiO₂が、その後塗布される焼鈍分離剤を含有する水性スラリー中のMgOと、仕上焼鈍中に反応して、本発明で形態が制御される一次被膜を形成する。脱炭焼鈍工程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。

[0082] <焼鈍分離剤層形成工程>

本発明において「焼鈍分離剤」とは、仕上焼鈍を実施する、上記の脱炭焼鈍板の表面に、仕上焼鈍中の焼き付き防止機能を付与するために形成された物質を指す。また、脱炭焼鈍板の表面に形成された焼鈍分離剤の層を「焼鈍分離剤層」と呼ぶ。

この工程では、焼鈍分離剤を構成する化合物等を含有する水性スラリーを

準備する。水性スラリーは後述の焼鈍分離剤を構成する元素を化合物等として純水に添加して攪拌し調製したものである。このスラリーを上記の脱炭焼鈍板の表面にロールコーターやスプレーなどで塗布する。スラリーが塗布された鋼板を400～1000℃に保持した炉内に挿入し、10～90秒保持することで、表面のスラリーを乾燥する。なお、この際、鋼板自体の温度は400℃程度までしか上昇しない（再結晶等の結晶組織の変化は起きない）。この時点で鋼板表面に残存したものが本発明における焼鈍分離剤であり、焼鈍分離剤が仕上焼鈍前の鋼板の表面に付着した状態を焼鈍分離剤層と呼ぶ。

基本的には最終的に仕上焼鈍前の鋼板の表面を被覆している焼鈍分離剤は、その原料として使用した各種の化合物等を単純に混合したものとなっていると考えて良い。

[0083] <仕上焼鈍工程>

焼鈍分離剤を乾燥後、仕上焼鈍を実施する。仕上焼鈍では、焼鈍温度を1150～1250℃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15～30時間である。仕上焼鈍における炉内雰囲気は周知の雰囲気である。なお、仕上焼鈍工程の最終過程において、特に、インヒビターとして機能するS、Al、N等の元素の一部を系外に排出する。この過程は「純化（焼鈍）」と呼ばれることがある。

[0084] 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。この際、後述する焼鈍分離剤を適用することにより母材鋼板と一次被膜の界面構造が本発明の規定を満たすものとなり、被膜密着性が改善する。

[0085] なお、脱炭焼鈍工程及び仕上焼鈍工程により、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。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に低くなる。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。

[0086] <絶縁被膜形成工程>

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、仕上焼鈍工程後に絶縁被膜形成工程を実施してもよい。絶縁被膜形成工程では、仕上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、張力被膜である絶縁被膜が形成される。

[0087] <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、冷間圧延後、脱炭焼鈍後、仕上焼鈍工程後、又は絶縁被膜形成工程後などに、周知の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。

[0088] [焼鈍分離剤]

本発明の焼鈍分離剤は、酸化マグネシウム (MgO) を主成分とし、さらに、Y、La、Ceからなる群から選択される1種以上の元素 (Y群元素) と、Ca、Sr、Baからなる群から選択される1種以上の元素 (Ca群元素) とを含有する。

[0089] <Y、La、Ce>

焼鈍分離剤は、焼鈍分離剤中のMgOの含有量に対するY、La、Ce、Mgのそれぞれの含有量の割合を%で表し、[Y]、[La]、[Ce]、[Mg]とする。焼鈍分離剤は、これらの元素を、下記式：

$$(0.00562 [Y] + 0.00360 [La] + 0.00712 [Ce]) / 0.0412 [Mg] \times 100 (\%) : 0.20 \sim 1.60 (\%)$$

を満たす。

ここで上記式の各係数は、焼鈍分離剤中に存在するY、La、Ce、Mg原子を、それぞれの安定酸化物であるY₂O₃、La₂O₃、Ce₂O₃およびM

g Oとして含有されていると考え、その存在比を求めるための係数であり、次のように計算される。

$$Y \text{ の係数} : 1 / Y \text{ 原子量} / 2 = 1 / 88.9 / 2 = 0.00562$$

$$La \text{ の係数} : 1 / La \text{ 原子量} / 2 = 1 / 138.9 / 2 = 0.00360$$

$$Ce \text{ の係数} : 1 / Ce \text{ 原子量} = 1 / 140.1 = 0.00714$$

$$Mg \text{ の係数} : 1 / Mg \text{ 原子量} = 1 / 24.3 = 0.0412$$

[0090] $(0.00562 [Y] + 0.00360 [La] + 0.00714 [Ce]) / 0.0412 [Mg] \times 100$ は、焼鈍分離剤中の Y 群元素を各元素の安定酸化物として換算し合計した含有量と、焼鈍分離剤中の主要な構成物質である MgO との比率（百分率）である。言い換えると、酸化物中での Mg に対する Y 群元素の影響の大きさを表す指標とも言える。以下では、 $(0.00562 [Y] + 0.00360 [La] + 0.00714 [Ce]) / 0.0412 [Mg] \times 100$ を CY と記述する。

[0091] なお、Y 群元素は酸素を含む化合物、あるいは仕上焼鈍中に酸化して酸素を含む化合物に変化する化合物として含有させる必要がある。

Y 群元素の化合物はたとえば、酸化物、または、後述の焼付け処理（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。

[0092] Y 群元素の化合物が添加される焼鈍分離剤は、後述の酸素放出効果により、一次被膜の根が発達する。その結果、一次被膜の母材鋼板に対する密着性が高まる。CY が 0.20% 未満であれば、上記効果が十分に得られない。一方、CY が 1.60% 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。したがって、CY は 0.20~1.60% である。CY の好ましい下限は 0.40% であり、さらに好ましくは 0.50% である。好ましい上限は 1.40% であり、さらに好ましくは 1.30% である。

[0093] Y 群元素の含有量の制御により、密着性を改善できる理由は完全には明らかではないが、以下のように考えられる。つまり、酸素を含有する Y 群元素は仕上焼鈍中に酸素を放出し、仕上焼鈍中のコイルの鋼板間の酸素分圧を維

持し、一次被膜の嵌入酸化物層（２）を発達させる。以下、酸素放出と嵌入酸化物層（２）の発達の関係について詳述する。

嵌入酸化物層は、焼鈍分離剤中の MgO と母材鋼板内部の SiO_2 が反応して形成する Mg_2SiO_4 で構成される。すなわち、凹凸が激しい嵌入構造を得るためには、鋼板内にある酸化物である SiO_2 がもともと激しい凹凸を持っている必要がある。このような界面を持つ SiO_2 は高い界面エネルギーをもつため、高温で実施する仕上焼鈍中は不安定である。そのため、仕上焼鈍中、母材鋼板中の内部に形成した SiO_2 は母材鋼板中に Si と O として一度分解、拡散し、平坦化する。さらに、仕上焼鈍は水素雰囲気下で実施するため、母材鋼板中への酸素供給は少ない。加えて、 SiO_2 よりも安定な酸化物である Al 系酸化物が形成することにより、母材鋼板中の酸素が減少して、 SiO_2 はますます不安定となる。結果として、 Al 系酸化物が形成する深さよりも母材鋼板内方に存在する SiO_2 の分解が著しくなり、分解後の拡散を通じて SiO_2 はますます平坦化し、一次被膜の嵌入酸化物層（２）も平坦化する。

ここで、焼鈍分離剤に含有される酸素を含む Y 群元素が酸素を放出することで、仕上焼鈍中のコイルの鋼板間の酸素分圧が高くなる。鋼板間の酸素分圧の高まりにより、母材鋼板中に酸素が供給され、内部酸化 SiO_2 の平坦化が遅れる。仕上焼鈍中に SiO_2 の平坦化が遅れることは、すなわち、凹凸の激しい Mg_2SiO_4 が形成されることを意味している。 Mg_2SiO_4 は SiO_2 に比較して安定であり、その後の仕上焼鈍による形態変化は小さい。結果として、一次被膜の嵌入酸化物層（２）の凹凸が激しくなる。

[0094] <Ca、Sr、Ba>

本発明では焼鈍分離剤に含まれる Ca 群元素の合計含有量、焼鈍分離剤に含まれる MgO 原料粉末中に、不純物として含まれる Ca 群元素の合計含有量、およびこれらの含有量の比率を規定する。

焼鈍分離剤は、焼鈍分離剤に含まれる MgO の含有量に対する Ca 、 Sr 、 Ba および Mg のそれぞれの含有量の割合を％で表し、 $[Ca]$ 、 $[Sr$

]、[Ba]、[Mg]とする。焼鈍分離剤は、これらの元素を、下記式：

$$(0.0249[\text{Ca}] + 0.0114[\text{Sr}] + 0.0073[\text{Ba}]) / 0.0412[\text{Mg}] \times 100 (\%) = 0.20 \sim 1.80 (\%) \text{ を満たす。}$$

また、焼鈍分離剤は、焼鈍分離剤に含まれるMgO原料粉末中のMgOの含有量に対するMgO原料粉末中に含まれるCa、Sr、Ba、Mg含有量を[C a']、[S r']、[B a'] および [M g'] とする。焼鈍分離剤は、これらの元素を、下記式：

$$(0.0249[\text{Ca}'] + 0.0114[\text{Sr}'] + 0.0073[\text{Ba}']) / 0.0412[\text{Mg}'] \times 100 (\%) : 0.010 \sim 0.080 (\%) \text{ を満たす。}$$

さらに、焼鈍分離剤に含まれるCa群元素の合計含有量と、焼鈍分離剤に含まれるMgO原料粉末中のCa群元素の合計含有量とは、(焼鈍分離剤に含まれるMgO原料粉末のCa群元素の合計含有量) / (焼鈍分離剤に含まれるCa群元素の合計含有量) : 0.020 ~ 0.200 の関係を満足する。

ここで上記式の各係数は、焼鈍分離剤中あるいはMgO原料粉末中に存在するCa、Ba、Sr、およびMg原子を、それぞれの安定酸化物であるCaO、BaO、SrOおよびMgOとして含有されていると考え、その物質質量比を比較するために計算される係数で以下の通り計算できる。

$$\text{Caの係数} : 1 / \text{Ca原子量} = 1 / 40.1 = 0.0249$$

$$\text{Srの係数} : 1 / \text{Sr原子量} = 1 / 87.6 = 0.0114$$

$$\text{Baの係数} : 1 / \text{Ba原子量} = 1 / 137.3 = 0.0073$$

$$\text{Mgの係数} : 1 / \text{Mg原子量} = 1 / 24.3 = 0.0412$$

[0095] $(0.0249[\text{Ca}] + 0.0114[\text{Sr}] + 0.0073[\text{Ba}]) / 0.0412[\text{Mg}] \times 100 (\%)$ は、焼鈍分離剤中のCa群元素を各元素の安定酸化物として換算し合計した含有量と、焼鈍分離剤中の主要な構成物質であるMgOとの比率(百分率)である。言い換えると、酸化物中でのMgに対するCa群元素の影響の大きさを表す指標とも言える。以下では、

焼鈍分離剤に含まれるCa群元素の合計存在比 $(0.0249 [\text{Ca}] + 0.0114 [\text{Sr}] + 0.0073 [\text{Ba}]) / 0.0412 [\text{Mg}] \times 100$ (%) をCC、焼鈍分離剤に含まれるMgO原料粉末中に、不純物として含まれるCa群元素の合計存在比 $(0.0249 [\text{Ca}'] + 0.0114 [\text{Sr}'] + 0.0073 [\text{Ba}']) / 0.0412 [\text{Mg}'] \times 100$ (%) をCC' と記述する。

Ca群元素はたとえば、酸化物、または、後述の焼き付け処理(乾燥処理)および仕上焼鈍処理で一部または全部が酸化物に変化する水酸化物、炭酸塩、硫酸塩などである。

[0096] Ca群元素は仕上焼鈍中に一次被膜中を拡散して一次被膜の母鋼板側界面に到達し、一次被膜形成の起点となる母鋼板表面領域に存在するSiO₂と反応して、嵌入酸化物を形成しやすくするものと考えている。すなわち嵌入酸化物領域の個数の数密度を増加させるものと考えている。

このような作用を示す理由は明確ではないが、以下のように考えられる。

母材鋼板は脱炭焼鈍で酸化され、その表層領域にはSiO₂が形成している。Mg₂SiO₄を主体とする一次被膜の一部である嵌入酸化物の母材鋼板の内部への成長、すなわち嵌入酸化物層(2)の厚さが増大する現象は、焼鈍分離剤の主要元素として含有されるMgがSiO₂の母材鋼板の内部側に向かって拡散し、そこでMg₂SiO₄をする現象そのものである。同時に本発明が特徴とするAl濃化領域は、鋼板内部から拡散してくるAlがMg₂SiO₄と反応して、その領域で濃化したものと考えられる。すなわちMg₂SiO₄が母鋼板の内部側で形成されるほどAl濃化領域も母鋼板の内部側で形成されることになる。

Ca群元素は、Mgと同様の働きを有し、Ca群元素の酸化物とSiの酸化物の複合酸化物を形成する。この複合酸化物はAlと反応するとその反応領域にAlを濃化させるものと考えられる。そして、SiO₂中のMgとCa群元素の拡散速度を比較すると、Ca群元素の方が早く、焼鈍分離剤中にCa群元素が存在すると、SiO₂とCa群元素の複合酸化物は、SiO₂とM

gの複合酸化物である Mg_2SiO_4 よりも早期に母鋼板内部領域に形成され嵌入酸化物が鋼板内部に進行する速度を増大させる。このようにして、Ca群元素を含有する焼鈍分離剤は、嵌入酸化物層(2)の厚さを増大させるだけでなく、その中でのAlの濃化位置、すなわちH5を増大させることとなる。そのため、Ca群元素は水性スラリー調整前あるいは、乾燥工程後にすでに酸化物または酸素を含有する化合物となって焼鈍分離剤中に分散している必要がある。

また、MgO原料粉末中に不純物としてCa群元素が含まれる場合、原料粉末MgOとして SiO_2 との反応性が高まるとともに、焼鈍後期においても比較的安定なCa群元素源として機能し、一次被膜中にCa群元素源を供給することで一次被膜酸化物を安定化できる。この場合、不安定な SiO_2 を $CaMgSi_2O_6$ 等の安定的な酸化物被膜を早期に置換できるうえ、Mgの供給経路を制限しないCa群元素源として $CaMgSi_2O_6$ を安定化する。この結果、 $CaMgSi_2O_6$ が Mg_2SiO_4 に置換するまで形態を維持できる。しかし、MgO中の不純物Ca群元素が過度に大きくなると、Caの供給量がMgに対して過剰になり、一次被膜の形態を複雑に維持するために必要な $CaMgSi_2O_6$ を形成させるためのMg群元素の供給がCa群元素に対して減少するとともに、より安定な $MgSi_2O_4$ の形成が遅れることで、焼鈍の熱影響により一次被膜が形態変化をおこし、点状欠陥を防ぐ複雑に入り組んだ一次被膜形態を維持できなくなる。その結果、点状欠陥が増加する。また、MgO中の不純物Ca群元素が過度に小さい場合も同様に、MgO原料粉末外に添加したCa群元素含有添加物が十分なCa群元素を供給しても、Mgの供給が相対的に減少することで、より安定な $MgSi_2O_4$ の形成が遅れ、同様の理由で点状欠陥が増加する。Mg、Ca供給量のバランスが取れる焼鈍分離剤中のCa群元素の合計存在比として、 $CC=0.20\sim 1.80$ 、 $CC'=0.010\sim 0.080$ であり、 $CC'/CC=0.020\sim 0.200$ である。

[0097] CCが0.20未満であれば、上記効果を十分に得られない。一方、CC

が1.80を超えれば、嵌入酸化物層が過剰に厚くなり、磁気特性が低下する場合がある。CCが0.20~1.80であれば、磁気特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。

また、CC'が0.010未満あるいは0.080超もしくは、CC' / CCが0.020未満あるいは0.200超で点状欠陥が生じる。そのため、本発明のCC'の範囲は0.010~0.080であり、CC' / CCの範囲は0.020~0.200である。

[0098] <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、Ti、Zr、Hfを含有してもよい。以降、Ti、Zr、Hfからなる群から選択される1種以上の元素を「Ti群元素」と記述することがある。

焼鈍分離剤に含まれるMgOの含有量に対する、Ti、Zr、Hf、Mgのそれぞれの含有量割合を%で表し、[Ti]、[Zr]、[Hf]、[Mg]とする。焼鈍分離剤は、これらの元素を、下記式：

$$(0.0209 [Ti] + 0.0110 [Zr] + 0.0056 [Hf]) / 0.0412 [Mg] \times 100 (\%) \leq 5.0 (\%)$$

を満たす。

ここで上記式の各係数は、焼鈍分離剤中に存在するTi、Zr、Hfを、それぞれの安定酸化物であるTiO₂、ZrO₂、HfO₂およびMgOとして含有されていると考え、それぞれの存在比で計算される係数で以下の通り計算できる。

$$\text{Tiの係数} : 1 / \text{Ti原子量} = 1 / 47.9 = 0.0209$$

$$\text{Zrの係数} : 1 / \text{Zr原子量} = 1 / 91.2 = 0.0110$$

$$\text{Hfの係数} : 1 / \text{Hf原子量} = 1 / 178.5 = 0.0056$$

$$\text{Mgの係数} : 1 / \text{Mg原子量} = 1 / 24.3 = 0.0412$$

[0099] $(0.0209 [Ti] + 0.0110 [Zr] + 0.0056 [Hf]) / 0.0412 [Mg] \times 100 (\%)$ は、焼鈍分離剤中のTi群元素を各元素の安定酸化物として換算し合計した含有量と、焼鈍分離剤中の主要な構

成物質であるMgOとの比率(百分率)である。言い換えると、酸化物中でのMgに対するTi群元素の影響の大きさを表す指標とも言える。以下では、 $(0.0209 [Ti] + 0.0110 [Zr] + 0.0056 [Hf]) / 0.0412 [Mg] \times 100 (\%)$ を、CTと記述する。Ti群元素は単体、合金、または化合物として含有させることができる。化合物はたとえば、硫酸塩、炭酸塩、水酸化物などである。

[0100] Ti群元素は、仕上焼鈍において、焼鈍分離剤中のMgOと脱炭焼鈍で形成された母鋼板表層のSiO₂との反応を促進し、Mg₂SiO₄の生成を促進する。一方、CTが5.0を超えると効果が飽和するため、5.0を上限とする。

[0101] さらに、焼鈍分離剤は、本発明効果を阻害しない範囲で、公知の効果が知られている元素を含有することも可能である。

[0102] 上記CY、CC、CTの値を、焼鈍分離剤中の各群元素の含有量およびMgの含有量から求める。

[0103] <焼鈍分離剤中の元素分散>

本発明の焼鈍分離剤は上記の各種元素を含有するが、それらは単体金属のみならず、各種の化合物として混合された状態で存在している。

本発明ではこの混合された状況に関して、いくつかの規定を行う。

[0104] 本発明の焼鈍分離剤においては、MgOの平均粒径が0.1~2.8μmである。以下ではMgOの平均粒径をR1と記述する。

R1が0.1μm未満ではMgOが活性すぎて、仕上焼鈍後に、コイルの板間で焼き付きが起こり、焼鈍分離剤としての特性が劣化する。

R1が2.8μm超ではMgOが不活性すぎ、一次被膜の形成が遅れる。そのため、R1は0.1~2.8μmである。

R1、R2は、以下のように測定する。すなわち、原料粉末を、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し、体積基準の粒度分布を得る。さらに、これを粒子数基準の粒度分布に変換し、最終的に各元素の粒

子数基準の平均粒径を求める。

[0105] 本発明の焼鈍分離剤は、Ca群元素を含有する粒子の平均粒径が0.2～3.0 μm である。以下ではCa群元素を含有する粒子の平均粒径をR2と記述する。

R2が0.2 μm 未満ではCaが活性すぎ、形成中の一次被膜へのCa群元素の供給量がMgの供給量に対して大きくなり過ぎる。このため、MgとSiの反応が遅れることで、 Mg_2SiO_4 の形成が却って遅れ、一次被膜の密着性が劣化する。

R2が3.0 μm 超では、MgOと SiO_2 の接触がなくなることによって Mg_2SiO_4 の形成が遅れ、一次被膜の密着性が劣化する。

R2の測定方法については後述する。

[0106] 注意を要するのは、本発明で規定するR1およびR2は粒子数基準で算定される値であることである。

一般的に、粒子の平均粒径は重量基準で規定されることが多い。重量基準では粒径が不均一な粉体において、特定の粒径の範囲にある粒子の存在比率を、全重量に占める割合で表現する。この重量基準の平均粒径は、粒径の分布において測定対象全体の代表的な粒子とはなり得ない。例えば存在頻度の非常に少ない粗大粒の存在比がわずかに変化すると、その粗大粒が重量としては全体に占める割合が大きいことから、得られる平均粒径が大きく変動するという特徴がある。

一方、本発明で規定する粒子数基準の平均粒径は、サイズで区分される粒子の存在数を基準としているため、特定サイズの粒子の個数自体が大きく変化しなければ、全体の平均粒径が大きく変動することはない。つまり、存在頻度が高い粒子の粒径を反映した値となる。この値は言い換えると単位体積当たりの粒子数と強い相関を持つものとなる。

本発明の効果は、後述するように存在頻度が高い粒子の粒径により制御されるものであり、発明の規定は、重量基準でなく粒子数基準の平均粒径によるものである必要がある。

[0107] さらに本発明の焼鈍分離剤は、上記R2のR1に対する比、つまり、 $R2/R1$ が0.5~3.0の範囲内である。

$R2/R1$ が0.5未満になると、形成される一次皮膜の嵌入酸化物層の面積率($S1/S0$)が低下し、被膜密着性が劣化する。好ましくは、0.6以上、さらに好ましくは0.8以上である。

一方、 $R2/R1$ が3.0を超えた場合も、形成される一次皮膜の嵌入酸化物の面積率($S1/S0$)が低下し、被膜密着性が劣化する。好ましくは2.6以下、さらに好ましくは2.2以下である。

[0108] 上記R1、R2および $R2/R1$ により、被膜密着性が改善される理由は明確ではないが、以下のように考えられる。

一般に粉体は小さいほど凝集しやすく、粒子径が大きく異なる粉体化合物を混合すると、微細な化合物が凝集する。MgOとCa群元素の混合状況を考えると、Ca群元素の化合物が過度に微細で、 $R2/R1$ が0.5未満になると、Ca群元素の化合物が凝集する。このような混合物を母材鋼板表面に付着させた場合、母材鋼板との接触状況においては、Ca群元素のみが母材鋼板と接触した領域が相当の大きさの領域として存在することとなる。この状況で仕上焼鈍での一次被膜の形成が進行すると、Ca群元素のみが母材鋼板と接触した領域では、Mgの供給が遅れるため、一次被膜の形成が遅れ、被膜密着性が劣位になる。

同様に、 $R2/R1$ が3.0を超えると、MgOに対して、Ca群元素の分散が疎になるため、Caの供給が遅れ、形成される一次皮膜の被膜密着性が劣位になる。

これは、MgOと鋼板との間にCa群元素の化合物が存在していることとなり、母材鋼板へのMgの供給を阻害するものとなる。つまりMgOが母材鋼板に接触していない領域が、Ca群元素の化合物が相対的に微細でなければ単なる空隙であったものが、Ca群元素の化合物が相対的に微細であると母材鋼板へのMgの供給を阻害する領域に変化することを意味する。この結果、MgOが母材鋼板に接触している領域と接触していない領域で、母材鋼

板へのMgの供給に顕著な差を生じることとなり、一次被膜の発達は不均一となる。このため嵌入酸化物の数密度が過剰となり、磁気特性の阻害要因となる。

同様に、MgOの粒径に対して、過度に大きい粒径のCa群元素を添加しても、Ca群元素を供給できる範囲が減少するため、結局、Ca群元素の供給は片寄り、過剰に供給された場所では一次被膜の根の数密度が過密になる。

一方、 $R2/R1$ が適切な範囲であれば、鋼板近傍の焼鈍分離剤層に分散するCa群元素の化合物の数密度が増えるため、Ca群元素の化合物を単に微細化し大量に添加するよりも母材鋼板へのCa、Sr、Baの供給が均一となり、結果として嵌入酸化物の数密度を均一にできる。

[0109] [焼鈍分離剤層]

本発明は、前述の焼鈍分離剤層形成工程を終了した仕上焼鈍直前の鋼板の表面に付着した状態の焼鈍分離剤層についての構造を規定する。

本発明の焼鈍分離剤層は、母材鋼板表面から0~3.0 μm の領域に存在するCa群濃化領域におけるCa群元素を含有する粒子の数密度が0.003~1.400個/ μm^2 となっている。以下では、この「Ca群濃化領域におけるCa群元素を含有する粒子の数密度」をD42と記述する。D42を上記範囲内に制御すると、仕上焼鈍後の一次被膜の密着性が改善される。

[0110] D42が上記の範囲にあると、一次被膜の密着性が改善される原因は完全には明らかではないが、以下のように考えられる。焼鈍分離剤に含有されるCa群元素は仕上焼鈍中に形成される一次被膜中を母材鋼板側に向かって拡散し、一次被膜の母材鋼板側、すなわち嵌入酸化物の先端で母材側から供給されるAlとの複合酸化物を形成し、Alを嵌入酸化物先端にとどめるように作用していると考えられることは前述した。この作用を、さらに顕著にするために、焼鈍分離剤層中でのCa群元素の存在位置が重要で、母材鋼板側、すなわち母材鋼板表面から0~3.0 μm の領域にCa群元素濃化領域が存在することが好都合となる。また母材鋼板との接触が局所的な偏りを持つ

べきでないことも前述の通りで、このための焼鈍分離剤中の適度な元素分散状態が、形成される一次皮膜のCa群濃化領域の数密度と相関すると考えられる。

[0111] D42は以下の方法で求めることができる。

乾燥後の仕上焼鈍用鋼板表面の焼鈍分離剤層を、仕上焼鈍用鋼板ごとCP加工して得られた断面をEDS-SEMで分析し、Ca群元素の特性X線強度分布を得る。すなわち、得られた特性X線強度分布図は、焼鈍分離剤が持つ情報を仕上焼鈍用鋼板の板厚方向断面に平行な面に投影して展開した分布図である。Ca群元素の特性X線強度分布図は、鋼板表面と焼鈍分離剤層の境界線が、観察領域の上下片と極力平行となるようにし、さらに、焼鈍分離剤層が観察視野上下端から外側にはみ出さないような視野で取得する。以降、鋼板表面と焼鈍分離剤層の観察幅方向、観察幅方向に直交する方向を観察高さ方向と呼ぶ。特性X線強度分布図の走査ステップは、観察幅方向と観察高さ方向で同一とし、長さにして 0.1μ 以下とする。また、観察幅方向は少なくとも、長さにして $20\mu\text{m}$ 以上とする。すなわち、特性X線強度分布図は、観察幅方向に、少なくとも200の画素に分解される。ここで、得られたCa群元素の特性X線強度分布において、Ca、Sr、Baそれぞれの特性X線強度を特定し、Caの特性X線強度の最大値の20%以上のCaの特性X線強度が得られる領域と、Srの特性X線強度の最大値の20%以上のSrの特性X線強度が得られる領域と、Baの特性X線強度の最大値の20%以上のBaの特性X線強度が得られる領域とを合せて「焼鈍分離層におけるCa群元素濃化領域」とする。さらに、このCa群元素濃化領域の各画素が、画素単位で上下左右に連続している領域を一つの領域とみなし、4つ以上の画素からなる領域を粒子と判定する。さらに、画像解析により観察領域の各Ca群元素濃化領域の重心の座標を得る。その後、母材鋼板表面から板厚方向に $3\mu\text{m}$ の高さに重心が存在する粒子の数 N_1 を数える。Ca群元素濃化領域におけるCa群元素を含む粒子の円相当径($\sqrt{(1\text{画素の面積}) \times (\text{連続体の画素数}) \times 4/\pi}$)の平均値 R_2 を算出する。得られた N_1

と、前述のようにして得られた $R2$ と、観察領域の長さ観察幅方向と（上記断面における板厚方向に直交する方向の観察領域の長さ（仕上焼鈍用鋼板の幅方向の観察領域の長さ）） $L \mu m$ とから、 $D42 = N1 / (3 \times L \times R2)$ （個/ μm^3 ）を得ることができる。

[0112] なお、焼鈍分離剤層中に分散する化合物の平均粒径（例えば、 $R1$ ）は、水性スラリーとして調整する際に投入した単体の原料粉末の粒度分布から得られる平均粒径と略同じであることが分かっている。よって、各化合物の平均粒径は、 $R1$ の算出方法と同様の方法を用いて、原料粉末の平均粒径から求めることができる。原料粉末中の各元素を含有する化合物粒子の径を特定範囲に制御する方法は限定する必要はなく、焼成条件の調製および分級などにより目的とする粒度分布を持つ粉末を製造することが可能で、原料粉末を製造する当業者であれば困難なことではない。

[0113] このような Ca 群化合物粉末および MgO 粉末を水性スラリーの原料とすることで、焼鈍分離剤層のうち、母材鋼板表面から $0 \sim 3.0 \mu m$ の領域で Ca 群濃化領域の数密度を適切に制御することができる。

実施例

[0114] 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。

本発明は、一次被膜形成に重要な役割を持つ、仕上焼鈍前の鋼板に塗布される焼鈍分離剤およびそれにより形成される一次被膜に関するもので、母材鋼板が特別なものである必要はない。このため本実施例では、鋼板は発明効果には直接関係しない条件（熱延、冷延、焼鈍条件など）を一定として製造した。まず、実施例全体の共通条件を説明した後、実施例1、2で一次被膜形成に関連する条件を変更して発明の効果を検討した結果を説明する。

[0115] [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。

[0116] [表1]

表 1

溶鋼番号	C	Si	Mn	S	Se	S+Se	sol. Al	N	Cu	Sn	Sb	Cu+Sn+Sb	Bi	Te	Pb	Bi+Te+Pb
1	0.077	3.3	0.074	0.028	-	0.028	0.030	0.0080	-	-	-	0.00	-	-	-	0.000
2	0.078	3.3	0.075	-	0.044	0.044	0.029	0.0080	-	-	-	0.00	-	-	-	0.000
3	0.108	3.3	0.074	0.025	-	0.025	0.030	0.0077	-	-	-	0.00	-	-	-	0.000
4	0.078	2.2	0.074	0.028	-	0.028	0.030	0.0080	-	-	-	0.00	-	-	-	0.000
5	0.077	4.8	0.074	0.025	-	0.025	0.030	0.0078	-	-	-	0.00	-	-	-	0.000
6	0.078	3.3	0.018	-	0.032	0.032	0.029	0.0080	-	-	-	0.00	-	-	-	0.000
7	0.078	3.3	0.240	0.027	-	0.027	0.030	0.0080	-	-	-	0.00	-	-	-	0.000
8	0.078	3.3	0.076	0.002	-	0.002	0.030	0.0080	-	-	-	0.00	-	-	-	0.000
9	0.078	3.3	0.075	0.002	0.002	0.004	0.030	0.0080	-	-	-	0.00	-	-	-	0.000
10	0.077	3.3	0.074	-	0.003	0.003	0.030	0.0080	-	-	-	0.00	-	-	-	0.000
11	0.077	3.3	0.076	-	0.065	0.065	0.030	0.0080	-	-	-	0.00	-	-	-	0.000
12	0.078	3.3	0.077	0.035	0.030	0.065	0.030	0.0080	-	-	-	0.00	-	-	-	0.000
13	0.077	3.3	0.076	0.062	-	0.062	0.029	0.0080	-	-	-	0.00	-	-	-	0.000
14	0.078	3.3	0.075	0.028	0.010	0.038	0.004	0.0080	-	-	-	0.00	-	-	-	0.000
15	0.078	3.3	0.074	0.020	0.015	0.035	0.060	0.0080	-	-	-	0.00	-	-	-	0.000
16	0.078	3.3	0.077	0.020	0.013	0.033	0.029	0.0020	-	-	-	0.00	-	-	-	0.000
17	0.076	3.3	0.074	0.015	0.020	0.035	0.029	0.0330	-	-	-	0.00	-	-	-	0.000
18	0.078	3.3	0.074	0.021	0.011	0.032	0.030	0.0080	0.10	-	-	0.10	-	-	-	0.000
19	0.078	3.3	0.074	0.019	0.015	0.034	0.030	0.0080	0.62	-	-	0.62	-	-	-	0.000
20	0.078	3.3	0.075	0.027	-	0.027	0.031	0.0079	0.10	0.07	-	0.17	-	-	-	0.000
21	0.078	3.3	0.077	0.028	-	0.028	0.030	0.0080	0.10	-	0.07	0.17	-	-	-	0.000
22	0.078	3.3	0.075	0.024	0.008	0.032	0.030	0.0080	0.10	0.20	0.02	0.32	-	-	-	0.000
23	0.076	3.3	0.075	0.025	-	0.025	0.030	0.0080	0.16	0.46	-	0.62	-	-	-	0.000
24	0.078	3.3	0.075	0.026	0.010	0.036	0.030	0.0080	0.10	0.08	-	0.18	0.003	-	-	0.003
25	0.078	3.3	0.080	0.025	-	0.025	0.030	0.0080	0.10	0.08	-	0.18	0.006	0.005	-	0.011
26	0.077	3.3	0.075	0.028	0.015	0.025	0.030	0.0080	-	0.08	0.05	0.13	-	-	0.003	0.003
27	0.078	3.3	0.075	0.028	0.01	0.038	0.030	0.0080	0.10	0.08	-	0.18	0.010	0.016	0.005	0.031

[0117] 1350℃で加熱した表1の各スラブを熱間で圧延して、2.3mmの板厚を有する熱延鋼板を製造した。溶鋼番号5においては、溶鋼中のSiの含

有量が多すぎたため、熱間圧延時に割れが発生して、熱延鋼板の製造ができなかった。

[0118] 得られた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。熱延板焼鈍は1100℃にて5分間実施した。

[0119] 酸洗後の熱延鋼板に対して、冷間圧延を実施し、0.22mmの板厚を有する冷延鋼板を製造した。冷延率は90.4%である。

[0120] 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、750～950℃であり、焼鈍温度での保持時間は2分であった。

[0121] 一次再結晶焼鈍後の冷延鋼板に表裏面に対して、表2の成分の焼鈍分離剤を純水と混合して調製した水性スラリーを塗布した。

[0122]

[表2]

焼鈍分銅中の添加剤

試験番号	鋼板番号	CaSO ₄ 含有量(質量%)	SiO ₂ 含有量(質量%)	BaSO ₄ 含有量(質量%)	MgO中の[Mg]含有量(質量%)	MgO中の[Ca]含有量(質量%)	MgO中の[Sr]含有量(質量%)	MgO中の[Ba]含有量(質量%)	CC(存在比)	Y ₂ O ₃ 含有量(質量%)	La ₂ O ₃ 含有量(質量%)	CaO含有量(質量%)	CY(存在比)	RCa(μm)	RSt(μm)	RBa(μm)	R1(μm)	R2(μm)	R2/R1	備考	
1	1	0.40	0.00	0.00	60.16	0.02	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	3.00	0.70	2.10	2.08	--	0.80	2.10	2.63	比較例	
2	2	0.00	0.46	0.00	60.16	0.00	0.02	0.01	0.14	0.00	3.40	0.00	0.42	2.08	--	1.55	0.80	2.08	2.60	比較例	
3	3	0.00	0.00	0.50	60.15	0.01	0.00	0.02	0.10	4.20	0.00	0.00	0.75	--	--	0.80	0.80	1.55	1.94	比較例	
4	2	6.00	0.00	0.00	60.11	0.06	0.02	0.00	1.85	2.80	0.00	0.00	0.50	2.10	--	0.80	2.10	2.63	2.63	比較例	
5	1	0.00	7.00	1.50	60.13	0.05	0.01	0.00	2.23	1.50	1.50	0.00	0.45	2.08	2.08	1.55	0.80	1.96	2.45	比較例	
6	2	4.00	1.50	3.00	60.13	0.04	0.02	0.00	2.17	0.00	1.50	1.50	0.54	0.22	0.50	0.50	0.60	0.31	0.52	比較例	
7	1	1.20	0.00	0.00	60.16	0.00	0.02	0.00	0.37	0.00	0.00	3.00	0.92	1.50	--	--	0.60	1.50	2.50	比較例	
8	2	0.00	0.50	0.80	60.16	0.00	0.00	0.02	0.28	1.80	1.00	0.00	0.56	--	--	0.50	0.60	0.32	0.53	比較例	
9	1	0.00	0.00	1.40	60.17	0.00	0.00	0.02	0.25	2.50	0.00	0.00	0.45	--	--	0.50	0.60	1.55	2.58	比較例	
10	2	0.00	3.00	0.00	60.07	0.05	0.02	0.07	0.90	0.00	0.00	3.00	0.71	2.08	2.08	1.09	0.80	2.08	2.60	比較例	
11	1	1.50	0.00	1.40	60.10	0.09	0.00	0.00	0.78	1.20	0.00	3.00	0.92	1.50	--	1.09	0.80	1.27	1.59	比較例	
12	2	0.00	2.00	2.00	59.98	0.02	0.08	0.00	1.01	0.00	2.00	0.00	0.53	1.42	1.42	1.09	0.80	1.23	1.54	比較例	
13	1	3.20	0.00	0.00	60.16	0.00	0.03	0.00	0.96	0.00	0.00	3.00	0.70	2.10	--	--	0.80	2.10	2.63	比較例	
14	2	0.00	3.50	0.30	60.16	0.00	0.02	0.01	1.02	0.00	4.50	0.00	0.56	1.42	1.42	0.50	0.60	1.24	2.07	比較例	
15	1	1.00	0.00	2.00	60.16	0.01	0.00	0.00	0.65	5.00	0.00	0.00	0.98	2.10	--	1.09	0.60	1.30	2.16	比較例	
16	2	0.00	0.00	0.80	60.09	0.04	0.07	0.00	0.21	0.00	0.00	6.00	1.41	--	--	1.55	0.60	1.55	2.58	比較例	
17	1	0.40	0.00	0.30	60.10	0.00	0.08	0.03	0.22	1.25	2.50	0.00	0.53	1.50	--	1.55	0.60	1.52	2.54	比較例	
18	2	0.00	1.00	0.00	60.10	0.06	0.00	0.04	0.35	1.20	0.00	3.20	0.97	2.08	2.08	--	0.80	2.08	2.60	比較例	
19	18	1.50	0.00	0.00	60.15	0.02	0.01	0.01	0.47	0.00	1.40	0.00	0.17	2.22	--	0.40	0.22	0.55	2.55	比較例	
20	18	3.00	0.00	0.00	60.15	0.02	0.01	0.01	0.49	0.00	0.00	0.00	0.18	1.50	--	0.80	1.42	1.88	1.78	比較例	
21	18	0.00	1.70	0.00	60.15	0.02	0.01	0.01	0.96	1.80	5.00	3.20	1.69	--	1.42	--	0.80	1.42	1.78	比較例	
22	18	0.00	3.40	0.00	60.15	0.02	0.01	0.01	0.34	0.00	0.00	5.80	1.64	--	1.42	--	0.80	1.42	1.78	比較例	
23	18	0.00	0.00	1.80	60.15	0.02	0.01	0.01	0.34	1.20	2.80	0.00	1.69	--	--	1.55	0.80	1.55	1.94	比較例	
24	18	0.00	0.00	0.00	60.15	0.02	0.01	0.01	0.65	7.50	2.80	0.00	1.69	--	--	1.55	0.80	1.55	1.94	比較例	
25	19	1.50	0.00	0.00	60.15	0.02	0.01	0.01	0.47	2.00	0.00	1.50	0.71	1.80	--	3.20	1.80	0.56	1.80	比較例	
26	19	1.50	0.00	0.00	60.15	0.02	0.01	0.01	0.47	1.00	1.30	0.00	0.34	0.22	--	0.09	0.22	2.44	2.44	比較例	
27	20	1.50	0.00	0.00	60.15	0.02	0.01	0.01	0.47	2.00	0.00	1.50	0.71	0.19	--	0.22	0.19	0.66	0.66	比較例	
28	21	1.50	0.00	0.00	60.15	0.02	0.01	0.01	0.47	1.00	1.30	0.00	0.34	3.20	--	1.20	3.20	2.67	2.67	比較例	
29	22	0.00	2.10	0.00	60.15	0.02	0.01	0.01	0.60	0.00	0.00	1.50	0.35	0.18	0.18	0.18	0.18	1.00	1.00	比較例	
30	24	0.00	2.50	0.00	60.15	0.03	0.01	0.00	0.72	3.00	0.00	0.80	0.72	3.50	3.50	--	1.20	3.50	2.92	比較例	
31	24	0.00	0.00	3.10	60.15	0.03	0.01	0.00	0.57	0.00	0.00	2.40	0.56	--	--	0.15	0.20	0.15	0.75	比較例	
32	22	0.00	0.00	3.20	60.15	0.03	0.01	0.00	0.59	1.00	0.00	1.60	0.55	--	--	3.80	1.50	3.80	2.53	比較例	
33	24	0.00	0.00	4.20	60.15	0.03	0.01	0.00	0.76	2.40	0.00	0.00	0.43	--	--	1.55	0.40	1.55	3.68	比較例	
34	24	1.20	2.50	0.00	60.15	0.03	0.01	0.00	1.08	0.00	2.40	0.00	0.30	0.20	0.25	--	0.80	0.23	0.29	比較例	
35	1	1.50	1.20	0.00	60.15	0.03	0.01	0.00	0.91	1.00	3.20	0.00	0.58	1.50	1.42	--	0.80	1.46	1.83	泰明例	
36	1	2.20	0.80	0.00	60.15	0.03	0.01	0.00	0.81	0.00	4.20	0.00	0.52	1.50	1.42	--	0.80	1.43	1.85	泰明例	
37	1	1.80	0.00	3.20	60.15	0.03	0.01	0.00	0.95	2.20	0.00	1.20	0.68	1.50	--	1.55	0.80	1.54	1.92	泰明例	
38	1	1.80	0.00	2.50	60.15	0.03	0.01	0.00	1.00	0.00	4.60	0.00	0.57	1.50	--	1.55	0.80	1.53	1.91	泰明例	
39	2	2.20	0.00	1.60	60.15	0.03	0.01	0.00	0.97	5.00	0.00	0.89	0.89	1.50	--	1.55	0.80	1.52	1.90	泰明例	
40	2	2.00	1.20	0.00	60.15	0.03	0.01	0.00	0.90	1.50	0.00	3.20	0.75	1.50	1.42	1.55	0.80	1.49	1.86	泰明例	
41	2	2.00	2.40	2.80	60.15	0.03	0.01	0.00	0.77	1.50	1.00	1.20	0.67	1.50	1.42	1.55	0.80	1.49	1.86	泰明例	
42	2	0.00	6.00	0.00	60.15	0.03	0.01	0.00	1.68	1.60	0.00	2.20	0.80	--	1.42	--	0.80	1.42	1.78	泰明例	
43	18	4.80	0.00	0.00	60.15	0.03	0.01	0.00	1.46	0.00	3.20	1.60	0.77	1.50	--	1.55	0.80	1.50	1.88	泰明例	
44	18	0.00	0.00	9.00	60.15	0.03	0.01	0.00	1.59	0.00	2.40	2.00	0.77	--	--	1.55	0.80	1.55	1.94	泰明例	
45	20	3.10	0.00	0.00	60.15	0.03	0.01	0.00	0.99	0.00	1.50	2.80	0.84	1.50	--	0.80	1.50	1.88	泰明例		
46	20	3.10	0.00	0.00	60.15	0.03	0.01	0.00	0.96	1.90	0.00	0.00	0.34	1.50	--	0.80	1.50	1.88	泰明例		
47	21	0.00	3.80	0.00	60.15	0.03	0.01	0.00	1.03	2.00	0.00	1.50	0.71	--	1.42	--	0.80	1.42	1.78	泰明例	
48	22	0.00	3.30	0.00	60.15	0.03	0.01	0.00	0.94	1.50	0.00	2.10	0.76	--	1.42	--	0.80	1.42	1.78	泰明例	
49	24	0.00	0.00	4.20	60.15	0.03	0.01	0.00	0.76	1.60	0.00	2.80	0.94	--	1.42	--	1.55	0.80	1.55	1.94	泰明例
50	25	0.00	0.00	4.40	60.15	0.03	0.01	0.00	0.80	1.80	1.50	1.50	0.86	--	--	1.55	0.80	1.55	1.94	泰明例	
51	26	3.20	0.25	0.00	60.15	0.03	0.01	0.00	1.05	2.10	1.20	1.50	0.71	1.50	1.42	--	0.80	1.49	1.87	泰明例	
52	27	3.50	1.50	0.00	60.15	0.03	0.01	0.00	1.43	3.50	2.00	0.90	1.09	1.50	1.42	--	0.80	1.48	1.84	比較例	

[0123] 水性スラリーを表面に塗布した脱炭焼鈍板を、900℃の炉に10秒間保持して、水性スラリーを乾燥した。

この工程で得られた仕上げ焼鈍用鋼板からサンプルを採取し、母材鋼板表

面から0～3.0 μmの領域に存在する前記Ca群元素濃化領域における前記Ca、Sr、Baからなる群から選択される1種以上の元素を含有する粒子の数密度D42を測定した。その値を表2に示す。

[0124] さらに、1200℃で20時間保持する仕上焼鈍を実施した。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。

溶鋼番号3においては、Cの含有量が多すぎ、二次再結晶後の鉄損の値が極めて劣化し、本発明の範囲外となった。溶鋼番号4は、Siの含有量が少なすぎ、二次再結晶しなかったため、磁束密度B8の値が極めて劣化し、本発明の範囲外となった。

溶鋼番号6～17においては、Mn、S、Se、Sol、AlまたはNの含有量が、二次再結晶発現に必要な析出物を形成する適切な量の範囲を外れており、二次再結晶しなかったため、磁束密度B8の値が極めて劣化し、本発明の範囲外となった。

溶鋼番号19においては、Cuの含有量が多すぎ、被膜密着性が極めて劣位となり、本発明の範囲外となった。

溶鋼番号23においては、Snの含有量が多すぎ、被膜密着性が劣位となり、本発明の範囲外となった。

溶鋼番号27においては、Bi、TeおよびPbの合計含有量が多すぎ、被膜密着性が劣位となり、本発明の範囲外となった。

[0125] 上記製造においては、一般的な方向性電磁鋼板と同じく、脱炭焼鈍や仕上焼鈍（純化焼鈍）を行ったことにより母材鋼板の組成は、素材であったスラブとは異なるものとなる。製造された方向性電磁鋼板の母材鋼板の化学組成を表3に示す。

[0126]

[表3]

鋼板番号	C	Si	Mn	S	Se	S+Se	sol. Al	N	Cu	Sn	Sb	Bi	Te	Pb	備考
1	0.0005	3.3	0.073	0.001	<0.0005	0.001	0.001	0.003	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	発明例
2	0.0005	3.3	0.075	<0.0005	0.001	0.001	0.001	0.003	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	発明例
3	0.0180	3.3	0.073	0.001	<0.0005	0.001	0.001	0.002	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	比較例
4	0.0005	2.0	0.074	0.001	<0.0005	0.001	0.001	0.002	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	比較例
6	0.0005	3.3	0.017	<0.0005	0.001	0.001	0.001	0.003	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	比較例
7	0.0005	3.3	0.238	0.001	<0.0005	0.001	0.001	0.002	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	比較例
8	0.0005	3.3	0.076	0.001	<0.0005	0.001	0.002	0.003	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	比較例
9	0.0005	3.3	0.075	0.001	0.001	0.002	0.002	0.003	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	比較例
10	0.0005	3.3	0.072	<0.0005	0.001	0.001	0.001	0.003	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	比較例
11	0.0005	3.3	0.076	<0.0005	0.003	0.003	0.001	0.003	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	比較例
12	0.0005	3.3	0.077	0.001	0.001	0.002	0.001	0.003	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	比較例
13	0.0005	3.3	0.074	0.003	<0.0005	0.003	0.001	0.003	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	比較例
14	0.0005	3.3	0.075	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	比較例
15	0.0005	3.3	0.074	0.001	0.001	0.002	0.002	0.003	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	比較例
16	0.0005	3.3	0.076	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	発明例
17	0.0005	3.3	0.074	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	比較例
18	0.0005	3.3	0.073	0.001	0.001	0.002	0.001	0.003	0.08	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	発明例
19	0.0005	3.3	0.074	0.001	0.001	0.002	0.001	0.003	0.051	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	発明例
20	0.0005	3.3	0.075	0.001	<0.0005	0.001	0.002	0.003	0.07	0.03	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	発明例
21	0.0005	3.3	0.077	0.001	<0.0005	0.001	0.001	0.003	0.08	<0.0005	0.04	<0.0005	<0.0005	<0.0005	発明例
22	0.0005	3.3	0.074	0.001	0.001	0.002	0.001	0.003	0.07	0.11	0.08	<0.0005	<0.0005	<0.0005	発明例
23	0.0005	3.3	0.075	0.001	<0.0005	0.001	0.001	0.002	0.09	0.42	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	比較例
24	0.0005	3.3	0.075	0.001	0.001	0.002	0.001	0.003	0.05	0.08	<0.0005	0.002	<0.0005	<0.0005	発明例
25	0.0005	3.3	0.080	0.001	<0.0005	0.001	0.001	0.002	0.07	0.07	<0.0005	0.002	0.002	<0.0005	発明例
26	0.0005	3.3	0.074	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	<0.0005	0.07	0.04	<0.0005	<0.0005	0.001	発明例
27	0.0005	3.3	0.075	0.001	0.001	0.002	0.001	0.003	0.07	0.07	<0.0005	0.002	0.003	0.001	発明例

[0127] [特性評価]

鋼板の成分が本発明の範囲内に入る鋼板番号1、2、16、18、19、

20、21、22、24、25、26、27においては、製造した方向性電磁鋼板の磁気特性および一次被膜の密着性を評価した。製造した方向性電磁鋼板の磁気特性および一次被膜の密着性を、試験番号1～52として評価した。

[0128] <磁気特性>

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、800A/mで励磁し、磁束密度B8を求めた。また、コロイド状シリカ及びリン酸塩を主体とする絶縁被膜を焼き付けた後、最大磁束密度1.7T、周波数50Hzで励磁した時の鉄損W17/50を測定した。磁束密度B8が1.92T以上かつW17/50が0.75W/kg以下である方向性電磁鋼板を、磁気特性が優れるとした。

[0129] <密着性>

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、10mmの曲率で曲げ試験を実施した。曲げ試験は、円筒型マンドレル屈曲試験機を用いて、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

一次被膜残存率が、90%以上が被膜密着性に優れるとした。

<点状欠陥>

各試験番号の方向性電磁鋼板から圧延方向長さ1m×幅1mのサンプルを採取し、目視にて、点状欠陥の発生頻度NP (Number Density of Pore) を求めた。1m²中の点状欠陥数が5個以内であれば、点状欠陥が抑制されたとした。

[0130] <一次被膜構造>

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、母材鋼板のみが溶解するよう電解液中で定電位電解して、一次被膜を剥離し、一次被膜の構造および組成を調査した。剥離方法および測定方法は前述の手段に従い、使用した電解液成分は、非水溶媒系の10%アセチルアセトン - 1%テトラメチルアンモニウムクロライドメタノールであり、電解量は $80\text{C}/\text{cm}^2$ であった。最終的に以下の値を得た。

- (1) A I 濃化領域の数密度 D 3
- (2) 嵌入酸化物層領域でありかつ A I 濃化領域である領域の面積 S 5
- (3) A I 濃化領域の面積 S 3
- (4) 嵌入酸化物層領域でありかつ A I 濃化領域である領域の、表面酸化物層と嵌入酸化物層の境界の基準値 H 0 からの距離 H 5
- (5) Y 群元素の合計含有量
- (6) C a 群元素の合計含有量
- (7) C a 群濃化領域の数密度 D 4
- (8) 嵌入酸化物層領域の面積 S 1
- (9) 観察面積 S 0

[0131] <焼鈍分離剤層>

仕上焼鈍前の水性スラリーを乾燥した状態の鋼板からサンプルを切り出し、焼鈍分離剤層を前述の方法に従い観察し、

- (10) 焼鈍分離剤層における C a 群濃化領域の数密度 D 4 2 を得た。

[0132] <焼鈍分離剤>

水性スラリーの焼鈍分離剤の原料粉末から、前述の手段に従い、以下の値を得た。

- (11) Y 群元素の合計存在比 $C_Y (0.00562 [Y] + 0.00360 [La] + 0.00714 [Ce]) / 0.0412 [Mg] \times 100$ (%)
- (12) C a 群元素含有量 $CC (0.0249 [Ca] + 0.0114 [Sr] + 0.0073 [Ba]) / 0.0412 [Mg] \times 100$ (%)

(13) MgOの平均粒径R1

(14) Ca群元素含有粒子の平均粒径R2

また、焼鈍分離剤のMgOのみを分離して以下の値を得た。

(16) MgO中の不純物Ca群元素量 CC' ($0.0249 [Ca'] + 0.0114 [Sr'] + 0.0073 [Ba']$) / 0.0412×100 (%)

(17) 焼鈍分離剤中の全Ca群元素量に占めるMgO中の不純物の割合 $CC' / CC(16) / (12)$

なお、RCa、RSr、RBaは、Ca、Sr、Baそれぞれの円相当径の平均値である。

[0133] <実施例1>

脱炭焼鈍後の鋼板に塗布する水性スラリーを、MgO、Y群元素含有化合物およびCa群元素含有化合物を各群元素含有量が表2のようになるよう水と混合して調整した。この際、化合物種および各群元素の存在比(CY、CC)を変化させた。

[0134] 表4に結果を示す。一次被膜残存率が90%以上であれば、一次被膜の母鋼板に対する密着性に優れると判断した。本発明の規定を満たすものは、良好な特性が得られることがわかる。また、磁束密度B8が1.92以上かつ、点状欠陥の発生量が5個/m²以下であれば、点状欠陥の抑制に効果があったと判断した。本発明の規定を満たすものは、点状欠陥が抑制されていることがわかる。表4を参照して、試験番号35~51では、化学組成が適切であり、かつ、焼鈍分離剤中の条件(CC、CC'、CC'/CC、CY、R1、R2、R2/R1)が適切であった。その結果、嵌入酸化物層の面積率S1/S0が0.15以上であり、嵌入A1領域A5である領域S5/S3が0.30以上であり、距離H5が0.4以上であり、A1濃化領域の数密度D3が0.020以上となり、本発明の範囲内であった。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B8が1.93T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、点状欠陥発生個数 NP が $5 \text{ 個}/\text{m}^2$ 以下であり、優れた一次被膜特性を示した。

- [0135] 一方、試験番号 1～3 では、Ca 群元素の合計存在比 CC が小さすぎ、一次被膜の形態が発達せず、 $S1/S0$ が 0.18 未満、 $S5/S3$ が 0.30 未満かつ $D3$ が 0.005 未満となった。その結果、一次被膜残存率が、それぞれ 82%、84% および 76% であり、被膜密着性が劣位となった。
- [0136] 試験番号 4～6 では、Ca 群元素の合計存在比 CC が大きすぎ、一次被膜の形態が発達しすぎて、 $D3$ が $0.150 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ を超えた。その結果、鉄損 $W17/50$ が 0.75 を超え、磁気特性が劣位となった。
- [0137] 試験番号 7～9 では、MgO 中の Ca 群元素の合計存在比 CC' が小さすぎ、また、試験番号 13～15 では、 CC'/CC が低すぎたため、一次被膜の形態の発達が不十分になり、 $L5/S0$ が $0.020 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 未満となった。その結果、 $5 \text{ 個}/\text{m}^2$ 以上の点状欠陥が発生し、点状欠陥が劣位になり、かつ、一次被膜残存率が 90% を下回り、密着性が劣位になった。
- [0138] 試験番号 10～12 では、MgO 中の Ca 群元素の合計存在比 CC' が大きすぎ、また、試験番号 16～18 では、 CC'/CC が高すぎたため、一次被膜の形態が発達しすぎて、 $L5/S0$ が $0.500 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ を超えた。その結果、鉄損 $W17/50$ が 0.75 を超え、磁気特性が劣位となった。
- [0139] 試験番号 19～21 では、Y 群元素の合計存在比 CY が少なすぎたため、一次被膜の形態の発達が不十分になり $H5$ が 0.4 を下回った。その結果、一次被膜残存率が 90% 以下になり、密着性が劣化した。
- [0140] 試験番号 22～24 では、Y 群元素の合計存在比 CY が多すぎたため、一次被膜の形態が発達しすぎ、 $H5$ が 4.0 を超えた。その結果、磁束密度が 1.93 T 以下となった。
- [0141] 試験番号 25 では、MgO の個数基準の平均粒径 $R1$ が小さすぎたため、仕上焼鈍中の板の焼き付きが起こった。
- [0142] 試験番号 26 では、 $R1$ が大きすぎ、一次被膜への Mg 供給が滞った。そ

の結果、 $S1/S0$ 、 $S5/S3$ 、 $L5/S0$ 、 $H5$ がいずれも基準値を下回った。その結果、一次被膜残存率が42%であり、被膜密着性が劣位であった。

[0143] 試験番号27、29、31では、 $R2$ が小さすぎ、Ca群元素とMgの供給が偏り、 $S1/S0$ が0.15未満となった。その結果、一次被膜残存率が90%未満であり、被膜密着性が劣位であった。

[0144] 試験番号28、30、32では、 $R2$ が大きすぎ、Ca群元素とMgの供給が偏り、 $S1/S0$ が0.15未満となり、かつ $D3$ が0.015未満となった。その結果、一次被膜残存率が90%未満であり、被膜密着性が劣位であった。

[0145] 試験番号33では、 $R1$ 、 $R2$ は範囲内であったが、 $R2/R1$ が3.0を超えた。その結果、一次被膜残存率が90%未満であり、被膜密着性が劣位であった。

[0146] 試験番号34では、 $R1$ 、 $R2$ は範囲内であったが、 $R2/R1$ が0.3を下回った。その結果、5個/m²以上の点状欠陥が発生し、点状欠陥が劣位になり、かつ、一次被膜残存率が90%を下回り、被膜密着性が劣位になった。

[0147] 試験番号52では、焼鈍分離剤は、範囲内の条件であったが、溶鋼成分中のBi、Te、Pbの含有量が0.03%を超えた。その結果、一次被膜残存率が90%未満であり、被膜密着性が劣位であった。

[0148]

[表4]

試験番号	鋼板番号	焼鈍分離剤中の添加剤					一次焼鈍の形態					一次焼鈍中の成分					アルカリ土類金属化合物分布				評価		備考
		CC (存在比)	CC / CC	CV (存在比)	R1 (μm)	R2 (μm)	R2/R1	S1/S0	S5/S3	H5	L5/S0	D3	Ca群元素含有量 (質量%)	Y群元素含有量 (質量%)	被膜中Y群元素含有量 (質量%)	D4	D42	一次焼鈍残存率 (%)	鉄量 Wt/50 (Wt/%)	密度 B8 (T)	点状欠陥		
1	1	0.024	0.14	0.169	0.70	0.80	2.10	2.63	0.14	0.2800	1.31	0.055	0.014	0.04	0.96	0.004	0.006	82	0.743	1.932	4	比較例	
2	2	0.012	0.14	0.090	0.42	0.80	2.08	2.60	0.13	0.2200	1.51	0.065	0.013	0.09	0.74	0.004	0.006	84	0.703	1.942	2	比較例	
3	1	0.017	0.10	0.161	0.75	0.80	1.53	1.94	0.14	0.2400	2.22	0.067	0.014	0.08	1.25	0.003	0.009	76	0.737	1.930	4	比較例	
4	2	0.072	1.95	0.039	0.50	0.80	2.10	2.63	0.18	0.3500	1.66	0.056	0.167	6.49	0.52	0.117	0.088	92	0.768	1.934	1	比較例	
5	1	0.054	2.23	0.024	0.45	0.80	1.96	2.45	0.17	0.3721	1.60	0.063	0.172	7.20	0.63	0.135	0.110	90	0.758	1.932	1	比較例	
6	2	0.050	2.17	0.023	0.54	0.60	0.31	0.52	0.19	0.3555	1.02	0.055	0.156	7.22	0.68	1.070	0.118	92	0.772	1.935	2	比較例	
7	1	0.009	0.37	0.025	0.92	0.60	1.50	2.50	0.28	0.3133	2.34	0.019	0.028	0.12	1.23	0.043	0.036	87	0.718	1.938	6	比較例	
8	2	0.006	0.23	0.023	0.56	0.60	0.32	0.53	0.18	0.3078	2.40	0.018	0.021	0.28	0.97	0.150	0.829	88	0.725	1.933	8	比較例	
9	1	0.005	0.23	0.020	0.45	0.60	1.53	2.58	0.22	0.3049	2.23	0.011	0.018	0.28	0.73	0.035	0.026	87	0.717	1.937	7	比較例	
10	2	0.082	0.90	0.091	0.71	0.80	2.08	2.60	0.18	0.3627	1.39	0.048	0.069	0.56	0.77	0.047	0.038	92	0.792	1.938	4	比較例	
11	1	0.091	0.78	0.117	0.92	0.80	1.27	1.59	0.20	0.3429	2.14	0.061	0.056	0.45	1.07	0.131	0.097	93	0.766	1.933	2	比較例	
12	2	0.110	1.01	0.110	0.53	0.80	1.23	1.54	0.21	0.3515	2.09	0.022	0.076	0.89	0.66	0.171	0.128	92	0.782	1.932	3	比較例	
13	1	0.014	0.95	0.014	0.70	0.80	2.10	2.63	0.18	0.3343	1.28	0.018	0.073	0.34	0.67	0.054	0.049	86	0.728	1.934	8	比較例	
14	2	0.012	1.02	0.012	0.56	0.60	1.24	2.07	0.18	0.3567	1.86	0.014	0.075	0.72	1.17	0.190	0.145	85	0.717	1.938	7	比較例	
15	1	0.012	0.65	0.018	0.98	0.60	1.30	2.16	0.21	0.3388	1.68	0.018	0.047	0.38	1.66	0.125	0.088	87	0.747	1.930	3	比較例	
16	2	0.014	0.21	0.347	1.41	0.60	1.55	2.58	0.22	0.3020	3.20	0.048	0.015	0.14	1.86	0.033	0.015	92	0.754	1.945	5	比較例	
17	1	0.044	0.22	0.206	0.53	0.60	1.52	2.54	0.21	0.3026	1.06	0.061	0.017	0.13	0.98	0.031	0.018	91	0.801	1.935	3	比較例	
18	2	0.072	0.35	0.209	0.97	0.80	2.08	2.60	0.21	0.3135	3.47	0.025	0.17	1.15	0.017	0.013	0.103	91	0.759	1.933	4	比較例	
19	18	0.028	0.47	0.059	0.17	0.40	0.22	0.55	0.24	0.3213	0.30	0.082	0.037	0.12	0.08	1.135	0.922	84	0.716	1.937	2	比較例	
20	18	0.028	0.49	0.056	0.16	0.80	1.50	1.88	0.25	0.3484	0.20	0.122	0.068	0.23	0.07	0.119	0.090	84	0.715	1.940	4	比較例	
21	18	0.028	0.49	0.056	0.16	0.80	1.42	1.78	0.21	0.3319	0.20	0.108	0.037	0.34	0.06	0.120	0.047	87	0.722	1.936	2	比較例	
22	18	0.028	0.49	0.029	1.59	0.80	1.42	1.78	0.28	0.3441	4.20	0.219	0.071	0.56	6.22	0.153	0.088	92	0.749	1.929	2	比較例	
23	18	0.028	0.34	0.082	1.64	0.80	1.55	1.94	0.28	0.3287	4.40	0.385	0.051	0.64	6.10	0.213	0.064	94	0.740	1.928	1	比較例	
24	18	0.028	0.65	0.043	1.69	3.20	1.80	0.56	0.14	0.3332	2.36	0.422	0.036	0.13	1.10	0.029	0.031	93	0.727	1.931	0	比較例	
25	19	0.028	0.47	0.059	0.34	0.09	0.22	2.44	0.12	0.2810	0.03	0.018	0.034	0.16	0.57	1.617	1.330	63	0.724	1.936	0	比較例	
26	19	0.028	0.47	0.059	0.34	0.09	0.22	2.44	0.12	0.2810	0.03	0.018	0.034	0.16	0.57	1.617	1.330	63	0.724	1.936	0	比較例	
27	20	0.028	0.47	0.059	0.34	0.09	0.22	2.44	0.12	0.2810	0.03	0.018	0.034	0.16	0.57	1.617	1.330	63	0.724	1.936	0	比較例	
28	21	0.028	0.47	0.059	0.34	1.20	3.20	2.67	0.14	0.3352	1.92	0.364	0.014	0.17	0.66	0.009	0.010	78	0.685	1.943	2	比較例	
29	22	0.028	0.60	0.046	0.35	0.18	1.18	1.00	0.13	0.3256	1.82	0.125	0.047	0.35	0.47	4.273	3.564	88	0.698	1.941	0	比較例	
30	24	0.036	0.72	0.049	0.72	1.20	3.50	2.92	0.14	0.3522	2.29	0.243	0.012	0.36	0.75	0.015	0.011	76	0.711	1.938	4	比較例	
31	24	0.036	0.57	0.062	0.56	0.20	0.15	0.75	0.14	0.3438	1.23	0.224	0.043	0.66	0.50	2.240	6.177	82	0.694	1.934	4	比較例	
32	22	0.036	0.59	0.060	0.55	1.50	3.80	2.53	0.13	0.3248	1.90	0.264	0.011	0.48	0.78	0.012	0.010	85	0.725	1.934	2	比較例	
33	24	0.036	0.76	0.047	0.43	0.40	1.55	3.88	0.21	0.2920	1.08	0.2669	0.068	0.71	0.62	0.003	0.002	88	0.728	1.937	4	比較例	
34	24	0.036	1.08	0.033	0.30	0.80	0.23	0.29	0.22	0.3415	1.64	0.119	0.014	0.55	0.61	0.008	0.003	76	0.728	1.931	1	比較例	
35	1	0.036	0.81	0.044	0.58	0.80	1.46	1.83	0.27	0.3474	1.91	0.050	0.062	0.33	1.01	0.186	0.077	92	0.722	1.937	0	比較例	
36	1	0.036	0.91	0.039	0.52	0.80	1.48	1.85	0.18	0.3368	1.43	0.4481	0.074	0.78	1.01	0.268	0.094	91	0.729	1.935	3	比較例	
37	1	0.036	0.95	0.038	0.68	0.80	1.54	1.92	0.21	0.3368	1.43	0.4481	0.074	0.78	1.01	0.268	0.094	91	0.729	1.935	3	比較例	
38	1	0.036	1.00	0.035	0.57	0.80	1.53	1.91	0.21	0.3368	1.43	0.4481	0.074	0.78	1.01	0.268	0.094	91	0.729	1.935	3	比較例	
39	2	0.036	0.97	0.037	0.89	0.80	1.52	1.90	0.28	0.3500	2.83	0.1878	0.070	0.51	1.13	0.303	0.093	92	0.746	1.931	4	比較例	
40	2	0.036	0.90	0.039	0.76	0.80	1.49	1.86	0.22	0.3378	3.02	0.4695	0.065	0.67	0.83	0.251	0.088	91	0.679	1.950	4	比較例	
41	2	0.036	1.77	0.020	0.67	0.80	1.49	1.86	0.22	0.3602	2.82	0.2757	0.136	0.95	1.03	0.518	0.169	92	0.715	1.943	4	比較例	
42	2	0.036	1.68	0.021	0.80	0.80	1.42	1.78	0.20	0.3799	2.32	0.0488	0.129	0.85	1.03	0.439	0.156	93	0.716	1.938	4	比較例	
43	18	0.036	1.46	0.024	0.77	0.80	1.50	1.88	0.19	0.3798	2.27	0.0550	0.113	0.49	1.19	0.328	0.139	92	0.736	1.933	2	比較例	
44	18	0.036	1.59	0.022	0.77	0.80	1.55	1.94	0.2	0.3459	1.41	0.2640	0.116	1.58	1.22	0.469	0.159	92	0.712	1.939	0	比較例	
45	18	0.036	0.99	0.036	0.84	0.80	1.50	1.88	0.22	0.3424	3.16	0.1993	0.073	0.31	1.19	0.283	0.095	91	0.695	1.949	1	比較例	
46	20	0.036	0.96	0.037	0.34	0.80	1.50	1.88	0.19	0.3561	1.36	0.1939	0.068	0.26	0.50	0.189	0.093	93	0.710	1.938	0	比較例	
47	21	0.036	1.08	0.033	0.71	0.80	1.42	1.78	0.19	0.3712	2.73	0.2450	0.083	0.65	0.72	0.272	0.101	92	0.712	1.937	4	比較例	
48	22	0.036	0.94	0.038	0.76	0.80	1.42	1.78	0.18	0.3363	1.61	0.2980	0.068	0.55	0.90	0.233	0.077	91	0.691	1.948	4	比較例	
49	24	0.036	0.76	0.047	0.94	0.80	1.55	1.94	0.18	0.3367	1.77	0.1950	0.055	0.80	1.12	0.211	0.078	95	0.710	1.945	0	比較例	
50	25	0.036	0.80	0.045	0.86	0.80	1.50	1.94	0.18	0.3444	1.99	0.1364	0.061	0.80	1.44	0.263	0.080	93	0.712	1.936	2	比較例	
51	26	0.036	1.05	0.034	0.71	0.80	1.49	1.87	0.19	0.3444	1.85	0.2220	0.081	0.35	1.09	0.315	0.101	93	0.695	1.948	2	比較例	
52	27	0.036	1.48	0.024	1.09	0.80	1.48	1.84	0.2	0.3864	3.28	0.4421	0.112	0.45	1.40	0.294	0.139	80	0.653	1.952	2	比較例	

[0149] <実施例2>

脱炭焼鈍後の鋼板に塗布する水性スラリーを、MgO、Ti群元素含有化合物、Y群元素の合計含有化合物およびCa群元素含有化合物を各群元素含

有量が表5のようになるよう水と混合して調整した。この際、化合物種および各群元素の存在比（CY、CC、CT）を変化させた。

[0150] [表5]

試験 番号	基板 番号	機純分離剤中の添加剤														備考								
		CaSO ₄ 含有量 (質量%)	SrCO ₃ 含有量 (質量%)	BaSO ₄ 含有量 (質量%)	MgO中 の[Mg] (質量%)	MgO中 の[Ca] (質量%)	MgO中 の[Sr] (質量%)	MgO中 の[Ba] (質量%)	CC (存在比)	Y ₂ O ₃ 含有量 (質量%)	La ₂ O ₃ 含有量 (質量%)	CeO ₂ 含有量 (質量%)	CY (存在比)	TiO ₂ 含有量 (質量%)	ZrO ₂ 含有量 (質量%)		HfO ₂ 含有量 (質量%)	GT (存在比)	RCo (μm)	RSr (μm)	RBa (μm)	R1 (μm)	R2 (μm)	R2/R1
53	1	3.20	0.25	0.00	60.16	0.02	0.00	0.00	0.14	0.00	3.00	0.70	10.00	0.00	0.00	2.10	5.06	2.08	—	0.80	2.10	2.63	比較例	
54	1	0.50	0.00	0.00	60.16	0.00	0.01	0.14	0.14	0.00	3.40	0.42	0.00	0.00	0.00	—	1.97	—	—	0.80	2.08	2.60	比較例	
55	1	3.20	0.25	0.00	60.15	0.01	0.00	0.02	0.10	4.20	0.00	0.75	0.00	0.00	8.00	—	1.54	—	—	1.55	0.80	1.55	1.94	比較例
56	22	3.20	0.25	0.00	60.11	0.06	0.02	0.00	1.85	2.80	0.00	0.50	5.00	7.70	0.00	2.10	5.05	—	—	0.80	2.10	2.63	比較例	
57	22	0.00	0.55	0.00	60.13	0.05	0.01	0.00	2.23	1.50	0.00	0.45	0.00	8.00	0.00	2.62	—	—	—	1.55	0.80	1.96	2.45	比較例
58	22	3.20	0.25	0.00	60.13	0.04	0.02	0.00	2.17	0.00	1.50	0.54	5.50	0.00	0.00	2.78	0.22	0.50	0.50	0.60	0.60	0.31	0.52	比較例
59	24	0.00	0.00	4.20	60.16	0.00	0.02	0.00	0.37	1.20	0.00	3.00	3.00	6.00	2.00	3.87	1.50	—	—	0.60	1.50	2.50	比較例	
60	24	1.20	2.50	0.00	60.16	0.00	0.00	0.02	0.28	1.80	1.00	0.56	5.00	5.00	0.00	4.17	—	0.20	0.50	0.60	0.32	0.53	比較例	
61	1	3.20	0.25	0.00	60.17	0.00	0.00	0.02	0.25	2.50	0.00	0.45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	1.55	0.60	1.55	2.58	比較例
62	1	2.00	2.50	0.00	60.07	0.05	0.02	0.07	0.90	0.00	0.00	0.71	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	0.80	2.08	2.60	発明例	
63	2	1.00	3.50	0.00	60.10	0.09	0.00	0.00	0.78	1.20	0.00	0.92	0.00	0.00	0.00	1.50	—	—	—	1.09	0.80	1.27	1.59	発明例
64	2	3.20	0.00	1.00	59.98	0.02	0.08	0.18	1.01	0.00	1.20	0.53	0.00	0.00	0.00	—	—	—	—	1.09	0.80	1.23	1.54	発明例
65	22	2.80	0.00	1.50	60.16	0.00	0.03	0.00	0.96	0.00	3.00	0.70	0.00	0.00	0.00	2.10	—	—	—	0.80	2.10	2.63	発明例	
66	22	2.40	0.00	3.20	60.16	0.00	0.02	0.01	1.02	0.00	4.50	0.56	0.00	0.00	0.00	—	—	—	—	1.42	0.60	1.24	2.07	発明例

- [0151] 表6に結果を示す。一次被膜残存率が90%以上であれば、一次被膜の母鋼板に対する密着性に優れると判断した。その他の基準も実施例1を引用する。表6を参照して、本発明の規定を満たすものは、良好な特性が得られることがわかる。
- [0152] 一方、試験番号53および56では、Ti群元素の合計存在比CTが大きすぎ、仕上焼鈍中、鋼中にTi系の介在物が形成し、純化されずに残留した。その結果、鉄損W17/50が劣化した。
- [0153] 試験番号54では、Ca群元素の合計存在比CCが大きすぎ、一次被膜の形態が発達しすぎて、D3が0.150個/ μm^2 を超えた。その結果、鉄損W17/50が0.75を超え、磁気特性が劣位となった。
- [0154] 試験番号55では、Y群元素の合計存在比CYが大きすぎたため、一次被膜の形態が発達しすぎ、H5が4.0を超えた。その結果、磁束密度が1.93T以下となった。
- [0155] 試験番号57では、Ca群元素の合計存在比CCが小さすぎたため、一次被膜の形態の発達が不十分になりS5/S3が0.3を下回った。その結果、一次被膜残存率が90%以下になり、密着性が劣化した。
- [0156] 試験番号58では、Y群元素の合計存在比CYが小さすぎたため、一次被膜の形態の発達が不十分になりH5が0.4を下回った。その結果、一次被膜残存率が90%以下になり、密着性が劣化した。
- [0157] 試験番号59では、R1、R2は範囲内であったが、R2/R1が3.0を超えた。
その結果、5個/ m^2 以上の点状欠陥が発生し、点状欠陥が劣位になり、かつ、一次被膜残存率が90%を下回り、密着性が劣位になった。
- [0158] 試験番号60では、R1、R2は範囲内であったが、R2/R1が0.3を下回った。その結果、5個/ m^2 以上の点状欠陥が発生し、点状欠陥が劣位になり、かつ、一次被膜残存率が90%を下回り、密着性が劣位になった。
- [0159]

[表6]

試験番号	焼鈍分離剤中の添加剤										一次被膜中の成分					アルカリ土類金属化合物分布	評価				備考
	CC' (存在比)	CC (存在比)	CC'/CC (存在比)	CY (存在比)	R1 (μm)	R2 (μm)	R2/R1 (S1/S0)	S5/S3	H5	L5/S0	D3	被膜中Ca群元素含有量(質量%)	被膜中Y群元素含有量(質量%)	D4	一次被膜残存率(%)		鉄粉量(μ7/50)(W/kg)	被膜密度(B8(T))	点状欠陥		
53	0.036	1.05	0.034	0.71	0.80	1.49	1.87	0.18	0.3362	3.80	0.2526	0.076	0.35	1.06	0.350	0.101	0.762	1.931	2	比較例	
54	0.036	0.18	0.193	0.71	0.80	1.50	1.88	0.18	0.3550	2.35	0.4457	0.162	6.05	0.80	0.003	0.015	0.752	1.925	4	比較例	
55	0.036	1.05	0.034	0.09	0.80	1.49	1.87	0.21	0.3501	4.20	0.2398	0.086	0.23	6.11	0.353	0.103	0.744	1.925	3	比較例	
56	0.036	1.05	0.034	0.71	0.80	1.49	1.87	0.23	0.3680	2.99	0.2380	0.083	0.25	1.00	0.321	0.101	0.766	1.923	2	比較例	
57	0.036	0.19	0.191	0.71	0.80	1.42	1.78	0.24	0.2940	3.45	0.4720	0.076	0.08	0.68	0.002	0.015	0.735	1.932	1	比較例	
58	0.036	1.05	0.034	0.09	0.80	1.49	1.87	0.22	0.3495	0.38	0.3279	0.075	0.28	0.08	0.384	0.103	0.724	1.933	1	比較例	
59	0.047	0.77	0.061	0.43	0.40	1.55	3.88	0.24	0.2980	1.12	0.3110	0.060	0.34	0.75	0.360	0.002	0.742	1.924	6	比較例	
60	0.036	1.08	0.033	0.30	0.80	0.23	0.29	0.25	0.3415	1.75	0.1280	0.014	0.33	0.81	0.327	0.002	0.727	1.928	7	比較例	
61	0.036	1.05	0.034	0.71	0.80	1.49	1.87	0.18	0.3441	2.40	0.1688	0.076	0.34	1.04	0.287	0.101	0.723	1.933	1	発明例	
62	0.036	1.31	0.027	0.71	0.80	1.45	1.82	0.19	0.3544	2.43	0.4316	0.084	0.35	0.86	0.323	0.124	0.733	1.936	1	発明例	
63	0.036	1.29	0.028	0.71	0.80	1.44	1.80	0.2	0.3474	2.64	0.0415	0.076	0.39	0.94	0.332	0.121	0.722	1.937	0	発明例	
64	0.036	1.16	0.031	0.71	0.80	1.51	1.89	0.22	0.3597	2.19	0.3271	0.076	0.31	0.91	0.292	0.112	0.716	1.934	3	発明例	
65	0.036	1.13	0.032	0.71	0.80	1.52	1.90	0.21	0.3484	2.98	0.2440	0.079	0.29	0.87	0.340	0.109	0.708	1.942	4	発明例	
66	0.036	1.30	0.027	0.71	0.80	1.53	1.91	0.19	0.3684	2.62	0.2941	0.082	0.34	0.90	0.323	0.127	0.682	1.944	4	発明例	

[0160] 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。

符号の説明

- [0161]
- | | |
|-----|---------------------------------|
| 1 | 表面酸化物層 |
| 2 | 嵌入酸化物層 |
| 3 | 最深嵌入位置 |
| A 0 | 全ての観察領域 |
| A 1 | 嵌入酸化物領域 |
| A 2 | 表面酸化物層領域 |
| A 3 | A l (アルミニウム) 濃化領域 |
| A 4 | C a 群元素濃化領域 |
| A 5 | 嵌入酸化物領域内に存在する A l (アルミニウム) 濃化領域 |

請求の範囲

[請求項1]

質量%で、

C : 0.0050%以下、

Si : 2.5~4.5%、

Mn : 0.02~0.20%、

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 : 0.010%以下、及び

N : 0.010%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、

前記母材鋼板の板厚方向において、前記一次被膜側から前記母材鋼板側に向かう方向を正としたときの前記一次被膜の表面の凹凸の情報を鋼板表面に平行な面に投影して展開し、

前記一次被膜の表面高さの中央値をH0として、 $H0 + 0.2\mu m$ より前記母材鋼板側に存在する前記一次被膜を「嵌入酸化物層領域」と、 $H0 + 0.2\mu m$ より前記一次被膜側に存在する前記一次被膜を「表面酸化物層領域」と規定し、かつ

前記一次被膜中の成分情報を鋼板表面に平行な面に投影して展開した特性X線強度及び凹凸相関分布図において、Alの特性X線強度の最大値を特定し、該Alの特性X線強度の最大値の20%以上のAlの特性X線強度が得られる領域を「Al濃化領域」としたとき、

前記一次被膜が、

(1) 前記Al濃化領域の数密度D3 : 0.015~0.150個/ μm^2 、

(2) (前記嵌入酸化物層領域でありかつ前記Al濃化領域であ

る領域の面積 S_5) / (前記 A I 濃化領域の面積 S_3) ≥ 0.30 、

(3) 前記嵌入酸化物層領域でありかつ前記 A I 濃化領域である領域の板厚方向の高さの平均値から H_0 を引いた距離 H_5 : $0.4 \sim 4.0 \mu\text{m}$ 、

(4) (前記嵌入酸化物層領域でありかつ前記 A I 濃化領域である領域の周長 L_5) / (観察面積 S_0) : $0.020 \sim 0.500 \mu\text{m} / \mu\text{m}^2$ 、

(5) (前記嵌入酸化物層領域の面積 S_1) / (前記観察面積 S_0) ≥ 0.15 、

の条件を満足することを特徴とする方向性電磁鋼板。

[請求項2]

前記一次被膜が Y、La、Ce からなる群から選択される 1 種以上の元素、及び、Ca、Sr、Ba からなる群から選択される 1 種以上の元素を含有し、かつ、

前記特性 X 線強度及び凹凸相関分布図において、Ca、Sr、Ba それぞれの特性 X 線強度の最大値を特定し、前記 Ca の特性 X 線強度の最大値の 20% 以上の Ca の特性 X 線強度が得られる領域と、前記 Sr の特性 X 線強度の最大値の 20% 以上の Sr の特性 X 線強度が得られる領域と、前記 Ba の特性 X 線強度の最大値の 20% 以上の Ba の特性 X 線強度が得られる領域とを合せて「Ca 群元素濃化領域」としたとき、

(6) 前記一次被膜中の Mg_2SiO_4 の含有量に対する、前記 Y、La、Ce 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割合 : $0.1 \sim 6.0\%$ 、

(7) 前記一次被膜中の Mg_2SiO_4 の含有量に対する、前記 Ca、Sr、Ba 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割合 : $0.1 \sim 6.0\%$ 、

(8) 前記 Ca 群元素濃化領域の数密度 D_4 : $0.005 \sim 2.000$ 個 / μm^2 、

の条件を満足す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]

質量%で、

C : 0.1%以下、

Si : 2.5~4.5%、

Mn : 0.02~0.20%、

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%、

sol. Al : 0.005~0.050%、及び、

N : 0.003~0.0300%

を含有し、残部が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付着する、MgOを主成分として含有する焼鈍分離剤層とを備え、

前記焼鈍分離剤層が持つ情報を前記母材鋼板の板厚方向断面に平行な面に投影して展開した特性X線強度及び凹凸相関分布図において、Ca、Sr、Baそれぞれの特性X線強度の最大値を特定し、前記Caの特性X線強度の最大値の20%以上のCaの特性X線強度が得られる領域と、前記Srの特性X線強度の最大値の20%以上のSrの特性X線強度が得られる領域と、前記Baの特性X線強度の最大値の20%以上のBaの特性X線強度が得られる領域とを合せて「Ca群元素濃化領域」としたとき、

前記焼鈍分離剤層は、

(9) 母材鋼板表面から0~3.0 μ mの領域に存在する前記Ca群元素濃化領域における前記Ca、Sr、Baからなる群から選択される1種以上の元素を含有する粒子の数密度D42 : 0.005~1.400個/ μ m³、

を満足することを特徴とする方向性電磁鋼板を製造するための仕上焼

鈍用鋼板。

[請求項4]

MgOを主成分とする焼鈍分離剤であって、

Y、La、Ceからなる群から選択される1種以上の元素、及び、Ca、Sr、Baからなる群から選択される1種以上の元素を含有し、

前記MgOの含有量に対する、前記焼鈍分離剤に含まれるMg、Y、La、Ce、Ca、Sr、Baの含有量の割合(%)をそれぞれ[Mg]、[Y]、[La]、[Ce]、[Ca]、[Sr]、[Ba]としたとき、

(10) $(0.00562 [Y] + 0.00360 [La] + 0.00714 [Ce]) / 0.0412 [Mg] \times 100 (\%) : 0.20 \sim 1.60 (\%)$ 、

(11) $(0.0249 [Ca] + 0.0114 [Sr] + 0.0073 [Ba]) / 0.0412 [Mg] \times 100 (\%) : 0.20 \sim 1.80 (\%)$ 、

を満たし、

かつ、前記焼鈍分離剤に含まれるMgO原料粉末中の前記MgOの含有量に対する、前記MgO原料粉末中に含まれるMg、Ca、Sr、Baの含有量の割合(%)をそれぞれ、[Mg′]、[Ca′]、[Sr′]、[Ba′]としたとき、

(12) $(0.0249 [Ca′] + 0.0114 [Sr′] + 0.0073 [Ba′]) / 0.0412 [Mg′] \times 100 (\%) : 0.010 \sim 0.080 (\%)$ 、

を満たし、

さらに、(13) 前記 $(0.0249 [Ca] + 0.0114 [Sr] + 0.0073 [Ba]) / 0.0412 [Mg] \times 100$ に対する前記 $(0.0249 [Ca′] + 0.0114 [Sr′] + 0.0073 [Ba′]) / 0.0412 [Mg′] \times 100$ の比が

0.200~0.020であり、

さらに、(14) 前記MgOの平均粒径R1: 0.1~2.8 μm 、

(15) 前記焼鈍分離剤における前記Ca、Sr、Baからなる群から選択される1種以上の元素を含有する粒子の平均粒径R2: 0.2~3.0 μm 、

(16) (前記平均粒径R2) / (前記平均粒径R1) : 0.5~3.0、

を満足することを特徴とする焼鈍分離剤。

[請求項5] Ti、Zr、Hfからなる群から選択される1種以上の元素をさらに含有することを特徴とする請求項4に記載の焼鈍分離剤。

[請求項6] 質量%で、

C: 0.1%以下、

Si: 2.5~4.5%、

Mn: 0.02~0.20%、

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%、

sol. Al: 0.005~0.05%、及び、

N: 0.003~0.030%

を含有し、残部がFe及び不純物からなるスラブを熱間圧延して熱延鋼板を製造する工程と、

前記熱延鋼板に対して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して脱炭焼鈍板を製造する工程と、

前記脱炭焼鈍板の表面に、水性スラリーを塗布し乾燥する工程と、

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

前記水性スラリーが、請求項4または5に記載の焼鈍分離剤を含むことを特徴とする、方向性電磁鋼板の製造方法。

[請求項7] 前記Feの一部に代えて、さらに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0.030%以下含有する、請求項6に記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

[請求項8] 前記Feの一部に代えて、さらにCu、Sn及びSbからなる群から選択される1種以上の元素を、合計で0.60%以下含有する、請求項6または7に記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

[請求項9] 質量%で、
C : 0.1%以下、
Si : 2.5~4.5%、
Mn : 0.02~0.20%、
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%、
sol. Al : 0.005~0.05%、及び、
N : 0.003~0.030%
を含有し、残部がFe及び不純物からなるスラブを熱間圧延して熱延鋼板を製造する工程と、
前記熱延鋼板に対して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して脱炭焼鈍板を製造する工程と、
前記脱炭焼鈍板の表面に、水性スラリーを塗布し乾燥する工程とを備え、
前記水性スラリーが、請求項4または5に記載の焼鈍分離剤を含むことを特徴とする、方向性電磁鋼板を製造するための仕上焼鈍用鋼板の製造方法。

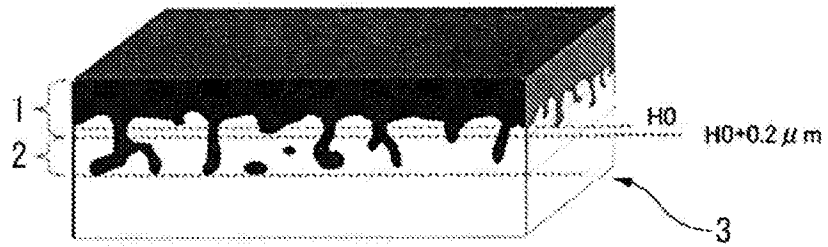
[請求項10] 前記Feの一部に代えて、さらにBi、Te及びPbからなる群か

ら選択される1種以上の元素を、合計で0.030%以下含有する、請求項9に記載の仕上げ焼鈍用鋼板の製造方法。

[請求項11] 前記Feの一部に代えて、さらにCu、Sn及びSbからなる群から選択される1種以上の元素を、合計で0.60%以下含有する、請求項9または10に記載の仕上げ焼鈍用鋼板の製造方法。

[図1]

図1



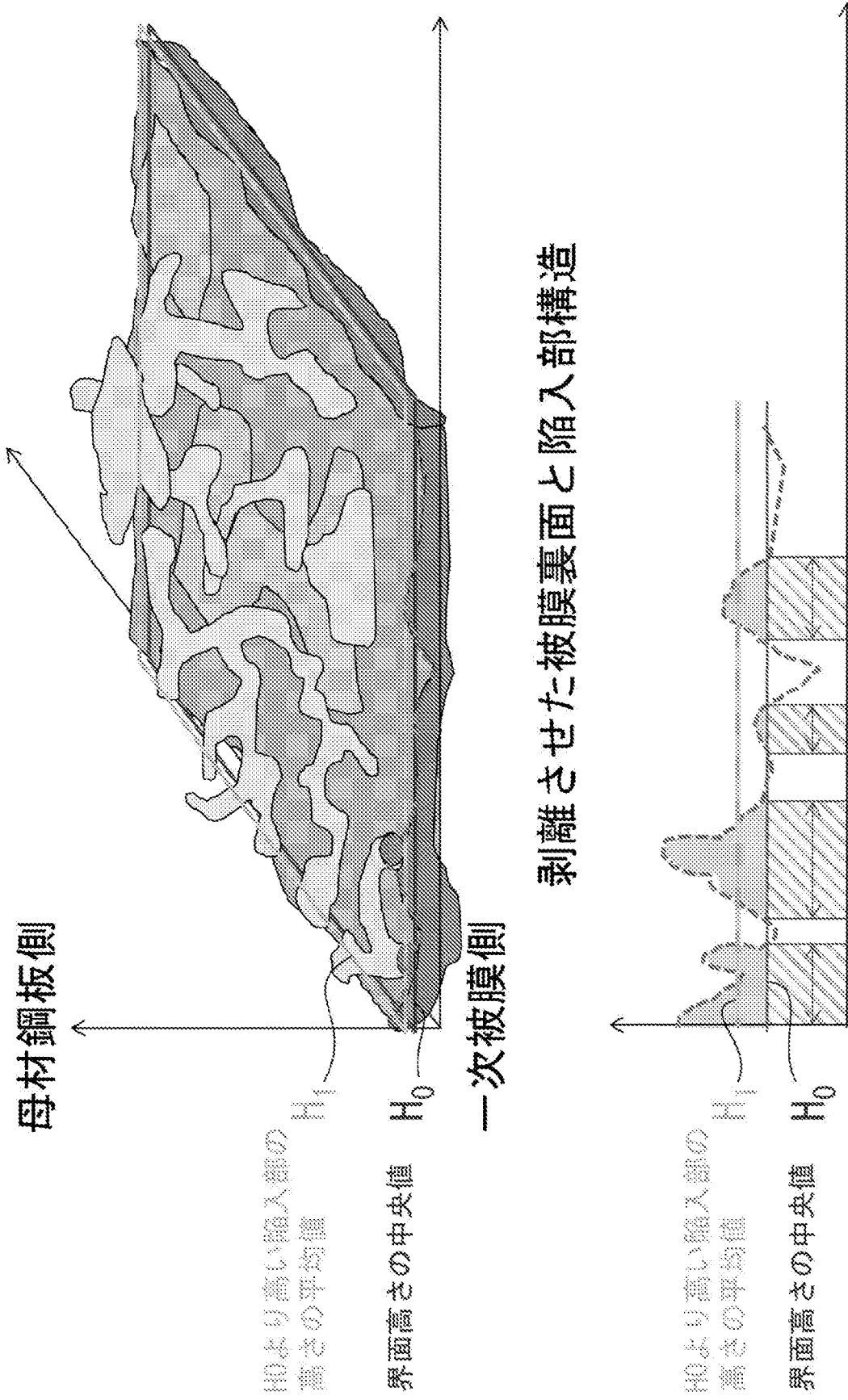
[図2]

図2

$\frac{1}{16}$	$\frac{2}{16}$	$\frac{1}{16}$
$\frac{2}{16}$	$\frac{4}{16}$	$\frac{2}{16}$
$\frac{1}{16}$	$\frac{2}{16}$	$\frac{1}{16}$

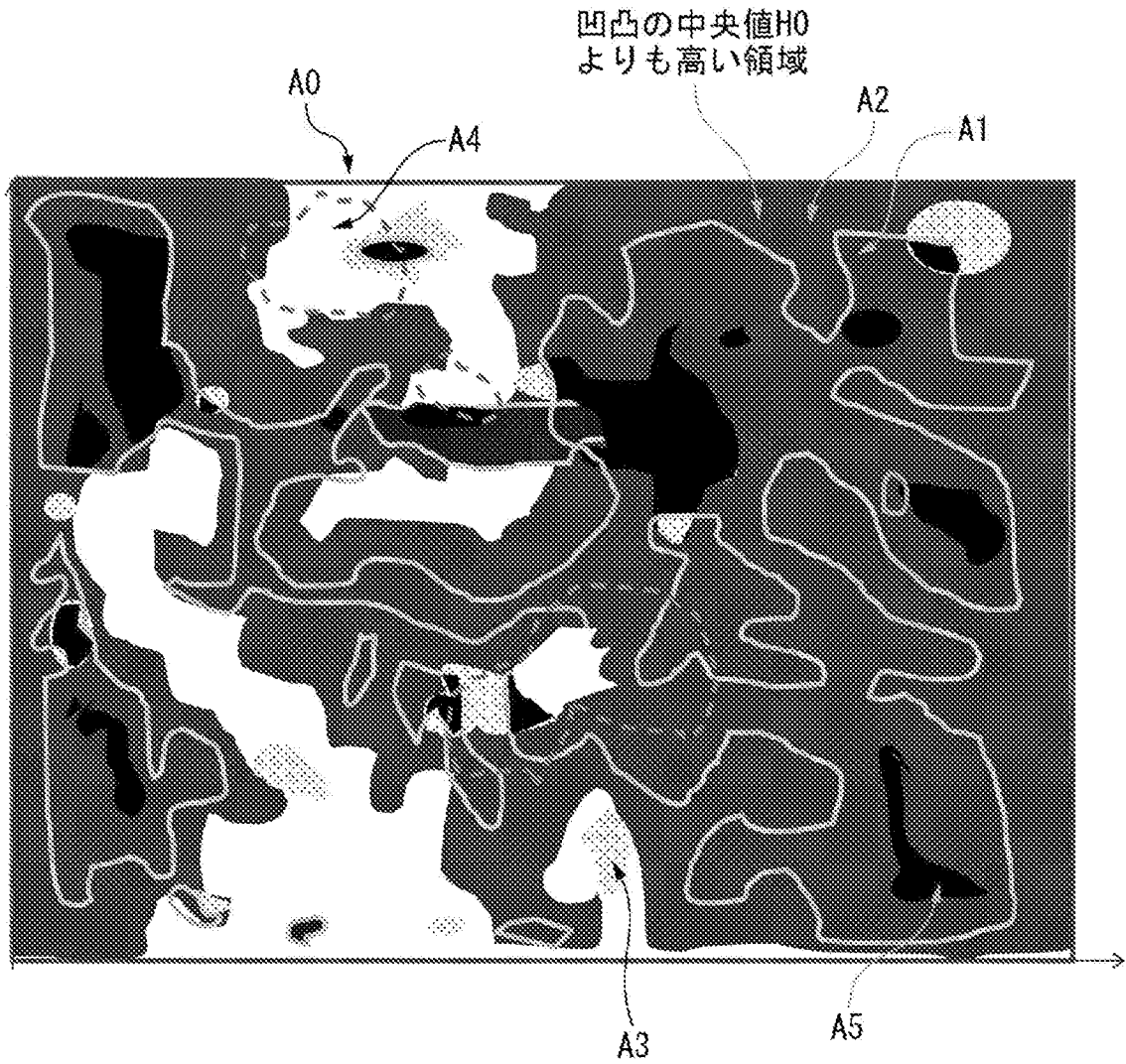
[図3]

図3



[図4]

図4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/000337

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C21D 8/12(2006.01)i; C21D 9/46(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; H01F1/147 175; C21D9/46 501A According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																				
<p>B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C21D8/12; C21D9/46; C22C38/00-C22C38/60; 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)</p>																				
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2018-66061 A (JFE STEEL CORPORATION) 26.04.2018 (2018-04-26) entire text, all drawings</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017-133072 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 03.08.2017 (2017-08-03) entire text, all drawings</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 6-220539 A (NIPPON STEEL CORP.) 09.08.1994 (1994-08-09) entire text, all drawings</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2006/126660 A1 (NIPPON STEEL CORP.) 30.11.2006 (2006-11-30) entire text</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2008/062853 A1 (NIPPON STEEL CORP.) 29.05.2008 (2008-05-29) entire text, all drawings</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP 2018-66061 A (JFE STEEL CORPORATION) 26.04.2018 (2018-04-26) entire text, all drawings	1-11	A	JP 2017-133072 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 03.08.2017 (2017-08-03) entire text, all drawings	1-11	A	JP 6-220539 A (NIPPON STEEL CORP.) 09.08.1994 (1994-08-09) entire text, all drawings	1-11	A	WO 2006/126660 A1 (NIPPON STEEL CORP.) 30.11.2006 (2006-11-30) entire text	1-11	A	WO 2008/062853 A1 (NIPPON STEEL CORP.) 29.05.2008 (2008-05-29) entire text, all drawings	1-11
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
A	JP 2018-66061 A (JFE STEEL CORPORATION) 26.04.2018 (2018-04-26) entire text, all drawings	1-11																		
A	JP 2017-133072 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 03.08.2017 (2017-08-03) entire text, all drawings	1-11																		
A	JP 6-220539 A (NIPPON STEEL CORP.) 09.08.1994 (1994-08-09) entire text, all drawings	1-11																		
A	WO 2006/126660 A1 (NIPPON STEEL CORP.) 30.11.2006 (2006-11-30) entire text	1-11																		
A	WO 2008/062853 A1 (NIPPON STEEL CORP.) 29.05.2008 (2008-05-29) entire text, all drawings	1-11																		
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																				
<p>* 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 "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 "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</p>																				
<p>Date of the actual completion of the international search 09 March 2020 (09.03.2020)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 07 April 2020 (07.04.2020)</p>																		
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer Telephone No.</p>																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/000337

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/117673 A1 (POSCO) 28.06.2018 (2018-06-28) entire text, all drawings	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/000337

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-66061 A	26 Apr. 2018	(Family: none)	
JP 2017-133072 A	03 Aug. 2017	(Family: none)	
JP 6-220539 A	09 Aug. 1994	(Family: none)	
WO 2006/126660 A1	30 Nov. 2006	US 2009/0047537 A1 entire text EP 1889927 A1 CN 101180411 A KR 10-2008-0010439 A	
WO 2008/062853 A1	29 May 2008	US 2009/0047537 A1 entire text, all drawings EP 1889927 A1 TW 200827453 A CN 101541991 A BR PI0719586 A2 KR 10-2009-0049611 A RU 2405842 C1	
WO 2018/117673 A1	28 Jun. 2018	US 2019/0323104 A1 entire text, all drawings EP 3561086 A1 KR 10-2018-0073336 A CN 110073011 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C21D 8/12(2006.01)i; C21D 9/46(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; H01F1/147 175; C21D9/46 501A</p>																																			
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C21D8/12; C21D9/46; C22C38/00-C22C38/60; H01F1/147; C23C22/00</p> <p>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</p> <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> <p>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）</p>			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																																		
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <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>JP 2018-66061 A（JFEスチール株式会社）26.04.2018（2018-04-26） 全文,全図</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017-133072 A（新日鐵住金株式会社）03.08.2017（2017-08-03） 全文,全図</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 6-220539 A（新日本製鐵株式会社）09.08.1994（1994-08-09） 全文,全図</td> <td>1-11</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） 全文</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2008/062853 A1（新日本製鐵株式会社）29.05.2008（2008-05-29） 全文,全図</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/117673 A1（POSCO）28.06.2018（2018-06-28） 全文,全図</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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></td> </tr> </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	JP 2018-66061 A（JFEスチール株式会社）26.04.2018（2018-04-26） 全文,全図	1-11	A	JP 2017-133072 A（新日鐵住金株式会社）03.08.2017（2017-08-03） 全文,全図	1-11	A	JP 6-220539 A（新日本製鐵株式会社）09.08.1994（1994-08-09） 全文,全図	1-11	A	WO 2006/126660 A1（新日本製鐵株式会社）30.11.2006（2006-11-30） 全文	1-11	A	WO 2008/062853 A1（新日本製鐵株式会社）29.05.2008（2008-05-29） 全文,全図	1-11	A	WO 2018/117673 A1（POSCO）28.06.2018（2018-06-28） 全文,全図	1-11	* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
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 2018-66061 A（JFEスチール株式会社）26.04.2018（2018-04-26） 全文,全図	1-11																																	
A	JP 2017-133072 A（新日鐵住金株式会社）03.08.2017（2017-08-03） 全文,全図	1-11																																	
A	JP 6-220539 A（新日本製鐵株式会社）09.08.1994（1994-08-09） 全文,全図	1-11																																	
A	WO 2006/126660 A1（新日本製鐵株式会社）30.11.2006（2006-11-30） 全文	1-11																																	
A	WO 2008/062853 A1（新日本製鐵株式会社）29.05.2008（2008-05-29） 全文,全図	1-11																																	
A	WO 2018/117673 A1（POSCO）28.06.2018（2018-06-28） 全文,全図	1-11																																	
* 引用文献のカテゴリー	“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																																		
“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	“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																																		
“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	“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																																		
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献																																		
“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																																			
<p>国際調査を完了した日</p> <p>09.03.2020</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>07.04.2020</p>																																		
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>鈴木 葉子 4K 3557</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>																																		

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/JP2020/000337

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-66061 A	26.04.2018	(ファミリーなし)	
JP 2017-133072 A	03.08.2017	(ファミリーなし)	
JP 6-220539 A	09.08.1994	(ファミリーなし)	
WO 2006/126660 A1	30.11.2006	US 2009/0047537 A1 全文	
		EP 1889927 A1	
		CN 101180411 A	
		KR 10-2008-0010439 A	
WO 2008/062853 A1	29.05.2008	US 2009/0047537 A1 全文, 全図	
		EP 1889927 A1	
		TW 200827453 A	
		CN 101541991 A	
		BR PI0719586 A2	
		KR 10-2009-0049611 A	
		RU 2405842 C1	
WO 2018/117673 A1	28.06.2018	US 2019/0323104 A1 全文, 全図	
		EP 3561086 A1	
		KR 10-2018-0073336 A	
		CN 110073011 A	