世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 6
C21D 8/12, H01F 1/16

A1

(11) 国際公開番号 WO 95/12691

(43) 国際公開日 1995年5月11日 (11.05.95)

(21) 国際出願番号 PCT/JP94/01833
(22) 国際出願日 1994年10月31日(31. 10. 94)

(30) 優先権データ
特願平5/274373 1993年11月2日(02. 11. 93) JP
特願平6/249401 1994年10月14日(14. 10. 94) JP

(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)
住友金属工業株式会社
(SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.)〔JP/JP〕
〒541 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 Osaka, (JP)
(72) 発明者;および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)
富田俊郎(TOMIDA, Toshiro)〔JP/JP〕
上野谷繁雄(UENOYA, Shigeo)〔JP/JP〕
〒541 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
住友金属工業株式会社内 Osaka, (JP)
(74) 代理人
弁理士 穂上照忠, 外(HONOUE, Terutada et al.)
〒660 兵庫県尼崎市東難波町5丁目17番23号 住友生命尼崎ビル
Hyogo, (JP)

(81) 指定国
US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

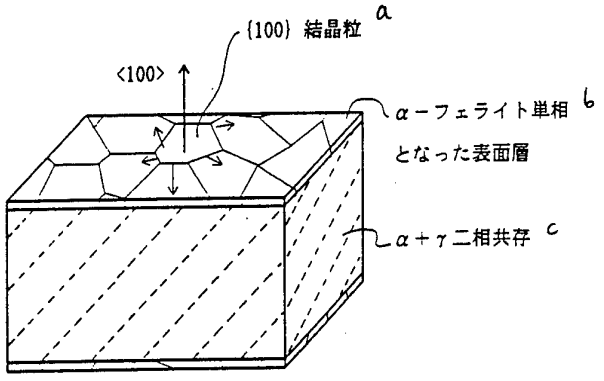
添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : MANUFACTURE OF SILICON STEEL PLATE HAVING EXCELLENT MAGNETIC CHARACTERISTIC

(54) 発明の名称 磁気特性の優れた珪素鋼板の製造方法

(57) Abstract

A method for efficiently manufacturing a silicon steel plate which has excellent magnetic characteristics and on the surface of which the degree of (100) face integration is high, by performing only one tight coil annealing or pack annealing. This method is widely used as a process of manufacturing electrical sheets. In this method, a silicon steel plate is manufactured by performing tight coil annealing or pack annealing on a cold-rolled silicon steel plate containing 1 wt.% carbon, 0.2-6.5 wt.% silicon, and 0.05-5.0 wt.% manganese and by using alone a material which promotes decarburization or both the material which promotes decarburization and another material which promotes demanganization as an anneal separating material.



a: (100) crystal grain

b: surface layer of single-phase α-ferrite

c: α- and γ-phases coexisting layer

（５７）要約

一回のタイトコイル焼鈍または積層焼鈍により、磁気特性の優れた｛１００｝面集積度の高い珪素鋼板を効率的に製造する方法であり、電磁鋼板の製造プロセスとして広く利用される。

本発明方法は、重量％で、Ｃ：１％以下、Si： 0.2～ 6.5％、Mn：0.05～ 5.0％を含む冷間圧延珪素鋼板に、焼鈍分離材として脱炭を促進する物質を用いて、または脱炭を促進する物質と脱マンガンを促進する物質とを用いて、タイトコイル焼鈍または積層焼鈍を施す磁気特性の優れた珪素鋼板の製造方法である。

情報としての用途のみ
ＰＣＴに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にＰＣＴ加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
BB	バルバドス	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BE	ベルギー	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BF	ブルギナ・ファソ	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BG	ブルガリア	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BJ	ベナン	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BR	ブラジル	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャード
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CF	中央アフリカ共和国	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CG	コンゴー	IT	イタリー	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NL	オランダ	US	米国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェッコ共和国	KR	大韓民国	NZ	ニュー・ジーランド	VN	ヴィェトナム
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド		

明　細　書

発明の名称　磁気特性の優れた珪素鋼板の製造方法

技術分野

本発明は、板面平行方向の｛１００｝面を有する磁気特性の優れた珪素鋼板の製造方法に関する。

背景技術

従来から、電動機、発電機あるいは変圧器などの磁心材料として珪素鋼板が用いられている。この珪素鋼板には、交流磁界中で磁気的なエネルギー損失が少ないこと、磁界中で磁束密度が高いことの二つの特性が要求される。これらの特性を実現するには、電気抵抗を高め、かつ磁化容易方向であるｂｃｃ格子の＜１００＞軸を使用磁界方向に集積させることが有効である。

使用磁界方向が一方向に限られる場合（例えば、変圧器など）に、最も有効な磁気特性を示すものとして、３％程度のSiを含む一方向性珪素鋼板が多用されている。

図１は、珪素鋼板の圧延方向ならびにｂｃｃ格子の＜１００＞軸、＜１１０＞軸および｛１００｝面、｛１１０｝面の集積方位差を模式的に示す図である。図１（ａ）に示す鋼板は、図示するように｛１１０｝面が板面に平行し、＜１００＞軸が圧延方向に集積している一方向性珪素鋼板である。珪素鋼の容易磁化方向は＜１００＞軸方向であるから、この鋼板は圧延方向に磁界をかけて使用する場合の磁気特性が著しく優れる。しかし、この一方向性珪素鋼板は、圧延方向以外の方向に磁化しがたい。したがって、電動機または発電機などの回転機のように磁界が板面の種々の方向に作用する場合には、望ましい効果は得られない。

現在、磁界が板面の複数方向に作用する機器に使用されている珪

素鋼板は、ほとんど集合組織をもたない無方向性珪素鋼板である。ところが、このような珪素鋼板では、ほとんどの＜１００＞軸が板面と平行ではないため、良好な磁気特性を得ることができない。

これらの用途において良好な磁気特性を示すものは、図１（ｂ）～（ｄ）に示すように、｛１００｝面が板面に平行し、＜１００＞軸が板面垂直方向に集積したものである。このような集合組織をもつと、互いに直行する三つの＜１００＞軸のうち、二つの軸までが板面に平行する方向に集積したものとなる。以下、本発明では、これらの三種類の集合組織をもつ珪素鋼板を総称して、｛１００｝面集合組織を有する珪素鋼板という。

この種の無方向性珪素鋼板では、板面に平行する二つの＜１００＞軸の集積具合にしたがってその用途が変わる。

例えば、板面内に互いに直行する方向に磁界が加わるＥＩ型鉄心の場合には、図１（ｂ）、（ｃ）に示す｛１００｝＜１００＞集合組織、もしくは｛１００｝＜１１０＞集合組織のものが望ましい。また、板面内のあらゆる方向に磁界が加わる鉄心の場合には、図１（ｄ）に示す｛１００｝面が板面内に無方向の集合組織のものか、もしくは図１（ｂ）、（ｃ）に示す｛１００｝面が板面内に一方向の集合組織のものを、板面内で角度を変えて打ち抜いて、これらを重ねて使用するものが望ましい。

本発明者らは特開平１－108345号公報において、このような｛１００｝面集合組織を工業的規模で実現するのに適した、二段階の脱炭焼鈍を用いる珪素鋼板の製造方法を示した。

この製造方法は、Ｃ：0.02～１％、Si： 0.2～ 6.5％を含み、さらに必要に応じてMn：５％以下を少なくとも脱炭した後 850℃以下の温度で実質的にα－フェライト単相となるように含む板厚0.05～５mmの冷間圧延珪素鋼板を、脱炭後実質的にα－フェライト単相と

なる温度でC：0.01%以下まで脱炭し、板面垂直方向に表面から内部に向かって成長した柱状結晶粒からなり、板面垂直方向に＜１００＞軸が高密度に集積した珪素鋼板を製造するものである。ここで、「実質的にα－フェライト単相となる」とは、MnS、AlNなどの微量第二相が存在してもよいことを意味する。

この製造方法では、本質的に表面から５～50μm の深さの領域に、板面垂直方向に＜１００＞軸を持つα－フェライト粒を生成させるための真空または弱脱炭性雰囲気中での第一次脱炭焼鈍（例えば、均熱保持温度： 950℃、均熱保持時間：５時間）と、その後にこのα－フェライト粒を板の中心部に向かって成長させるための強脱炭性雰囲気中での第二次脱炭焼鈍（例えば、均熱保持温度： 850℃、均熱保持時間：２時間）とが施される。

板面垂直方向に＜１００＞軸をもつα－フェライト粒を板の表面部に高密度で生成させる理由は、次の①、②にある。すなわち、①弱脱炭性雰囲気中における緩やかな脱炭と、Mnが含有されている場合には脱Mnとによって、板の表面部でγ→α変態を生じせしめ、そこにα－フェライト粒だけからなる領域を生成させること。②さらに、そのα－フェライト粒のうち板面垂直方向に＜１００＞軸をもつα－フェライト粒を、｛１００｝面が最も安定となる表面エネルギーによって選択的に成長させること、である。

図２は、板面における｛１００｝集合組織の発達状況を模式的に示した図であり、内部はα＋γ二相共存組織であるが、表面層はα－フェライト単相となっている状態を示している。

上記①の過程は、α－フェライト単相となった表面層の｛１００｝方位α－フェライト結晶粒の表面エネルギーが他の方位のものに比べ小さいため、選択的に成長することによって生じる。

この表面エネルギーによる選択的成長の駆動力は、周囲の粒との

間の表面エネルギーの差（ΔＥ）と表面層の厚さ（ｄ）との比（ΔＥ／ｄ）に比例する。すなわち、この駆動力はα－フェライト単相となった表面層の厚さが薄いときに大きくなるので、焼鈍によってα－フェライト単相を生成させる場合に、焼鈍初期のα－フェライト単相となった表層組織が薄い時期に｛１００｝集合組織が発達する。換言すれば、｛１００｝集合組織を発達させるには、焼鈍初期に素早くα－フェライト単相となった表面層を形成し、かつ集合組織の発達に十分な時間この表層の厚さが厚くならないように脱炭や脱Mnを制御する必要がある。また、このα－フェライト単相となった表面層と内部との境界も明瞭でなければ、表層内の｛１００｝結晶粒は効率よく成長しない。

本発明者らが、特開平１－108345号公報で開示した方法では、第一次脱炭焼鈍としてオープンコイル法が、第二次脱炭焼鈍としてオープンコイル法または連続焼鈍法が用いられる。オープンコイル法では、焼鈍中に鋼板が座屈するという品質上の問題が発生する。通常、第一次焼鈍は 900℃以上の高温で処理されるので、座屈が発生し易く、特に、長尺のものでは座屈の発生が激しい。一方、連続焼鈍法では、比較的長時間の焼鈍であるために、焼鈍炉が長くなり、設備コストが嵩むという問題がある。このような問題点を抱えているので、従来の製造方法は、生産性、製造コストおよび品質の各面から効率的ではない。

上述の第一次および第二次脱炭焼鈍を一回だけの焼鈍で行おうとすると、次の問題がある。第一次焼鈍雰囲気は非常に弱い脱炭効果しかないため、第二次焼鈍雰囲気として用いることができず、また、第二次焼鈍の強脱炭性雰囲気では、鋼板中のSiやMnを強く酸化させて表面酸化層を形成させるので、これを第一次焼鈍雰囲気として用いると、｛１００｝面集合組織が発達しない。このような問題か

ら、第一次および第二次脱炭焼鈍という二段階の焼鈍方法の採用が不可欠となる。

発明の開示

本発明の目的は、上述した従来の問題点を解消して、{１００}面集合組織を有する珪素鋼板を一回の焼鈍で製造することができる方法を提供することにある。

本発明者らは、脱炭を促進する物質、または脱炭を促進する物質と脱Mnを促進する物質とを焼鈍分離材としてコイル層間または板間に挟み焼鈍を施すと、一回の焼鈍で、$\gamma \rightarrow \alpha$変態を生じせしめるとともに、板面に平行な{１００}面を形成させ、さらにα－フェライト粒を板の中心部に向かって成長させる板面垂直方向に＜１００＞軸を形成させることができることを見出して、本発明の製造方法を完成した。しかも、この製造方法によれば、長尺の鋼板であっても、座屈の発生を防止して製造することができる。

本発明の要旨は、下記の①および②に示す珪素鋼板の製造方法にある。

①重量％で、Ｃ：１％以下、Si： 0.2～ 6.5%、Mn：0.05～ 5.0%を含む冷間圧延珪素鋼板に、焼鈍分離材として脱炭を促進する物質を用いて、タイトコイル焼鈍または積層焼鈍を施す磁気特性の優れた珪素鋼板の製造方法。

②上記組成の冷間圧延珪素鋼板に、焼鈍分離材として脱炭を促進する物質と脱マンガンを促進する物質とを用いて、タイトコイル焼鈍または積層焼鈍を施す磁気特性の優れた珪素鋼板の製造方法。

図面の簡単な説明

図１は珪素鋼板の圧延方向ならびにｂｃｃ格子の＜１００＞軸、

＜１１０＞軸および｛１００｝面、｛１１０｝面の集積方位差を模式的に示す図であり、図２は板面における｛１００｝集合組織の発達状況を模式的に示した図である。

図３は焼鈍試験に用いた積層体の構成を示す図であり、図４は鋼板を焼鈍したときの拡散によるＣとMnとの濃度分布を示す模式図である。

図５および図６はMnの異なる材料を脱炭促進材と脱Mn促進材とを併用して焼鈍した場合の顕微鏡組織の模写図である。図５はMnを0.92％含有する珪素鋼板を焼鈍した場合であり、図６はMnを含有しない珪素鋼板を焼鈍した場合である。

図７は実施例１～４の供試材として、真空鋳造によって製造した９種類のインゴットの化学組成を示す図である。

図８は実施例１における脱炭焼鈍条件および焼鈍後の特性を、図９は実施例２における焼鈍分離材の条件、焼鈍後のＣ量および磁気特性を、図10は実施例３における脱炭焼鈍条件、焼鈍後のＣ量および磁気特性を、それぞれ示す図である。さらに、図11は実施例４における炭素およびMnの含有量に及ぼす焼鈍時間の影響を示す図である。

図12は実施例５～８の供試材として、真空鋳造によって製造した18種類のインゴットの化学組成を示す図である。

図13は実施例５における脱炭焼鈍後のMn含有量、Ｃ含有量、＜１００＞軸密度および磁気特性を、図14は実施例６における焼鈍後のMn含有量、Ｃ含有量および＜１００＞軸密度を示す図である。

図15は先鋭な｛１００｝＜０５２＞集合組織の形成を示す｛１１０｝極点図であり、図16は材料の圧延方向と磁束密度および鉄損値との関係を示す図である。

図17は実施例８における試料の磁化曲線を比較材（市販無方向性

電磁鋼板S-9)の磁化曲線とともに示した図であり、図18は焼鈍後のMn含有量、C含有量、＜１００＞軸密度および磁気特性を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

Ⅰ．焼鈍分離材料として脱炭を促進する物質を使用することについて：

脱炭を促進する物質を焼鈍分離材として鋼板間に交互に挟み積層し、タイトコイル焼鈍または積層焼鈍すると、鋼板の表面の酸化を防止しながら脱炭を生じさせ、この過程で発生する$\gamma \rightarrow \alpha$変態によって表層部に強い｛１００｝面集合組織を発達させる。この脱炭反応は実用上十分に速く、そのまま焼鈍を続けることによって、実用的な焼鈍時間の範囲内で｛１００｝面集合組織をもつ結晶を板の内部へ成長させ、板全体を｛１００｝面集合組織からなるものにすることができる。

脱炭を促進させる物質として、例えば、Siの酸化物(SiO_2)が挙げられる。SiO_2を焼鈍分離材として用いる場合の脱炭促進作用は、次の機構によると推定される。

Siの酸化物は、室温では安定であるが、温度が1000℃程度になると不安定になり、下記①式により分解反応が起こり、酸素を発生する。

$$SiO_2 \rightarrow SiO + O \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots ①$$

この酸素が下記②式により鋼板中の炭素と反応し、一酸化炭素となる結果、脱炭が生じる。

$$O + C\ (\text{鋼板中}) \rightarrow CO\ (\text{ガス}) \quad \cdots\cdots ②$$

本発明者らの実験によれば、②式の脱炭反応は、酸化物と鋼板の接触点において強く起こっている。そして、①式によって生成され

た酸素は、酸素ガス(O_2)に変わった後に鋼板中の炭素と反応するのではなく、②式に示すように酸素(O) の状態のままで、直接接触した鋼板表面の炭素と反応している。すなわち、上記①、②の反応は、固体反応の性格が強い。

上記のような作用を有する物質には、他に Cr_2O_3、FeO 、Na_2CO_3 などの高温の適切な雰囲気下で比較的不安定な酸化物がある。すなわち、焼鈍温度で分解して酸素を発生し、脱炭を促進させる物質またはこれらを含む物質である。これらは二種以上を混合して用いることもできる。一種もしくは二種以上を混合し、さらに高温で安定な無機物、例えばAl_2O_3 などの安定な酸化物、ＢＮやＳｉＣなどの安定な窒化物または炭化物を混合してもよい。

しかし、Na_2CO_3はSiO_2に比べて不安定であり、高温で分解速度が速いため、多量の酸素を発生し、鋼板中のSi、Mnを酸化させ、鋼板の表面酸化を引き起こす。したがって、Na_2CO_3は単独使用を避けるか、または混合量を制限しなければならない。

最も望ましいのは、SiO_2を含むものである。SiO_2はその分解温度や酸素発生量の面から、鋼板の表面酸化を発生させることなく脱炭を促進させるので、｛１００｝面集合組織の発達を促進する最適な物質である。

脱炭促進材から発生する酸素(O) は、鋼板中のMnを酸化させ表面性状を劣化させる。したがって、Mnを含有する鋼板の場合には脱Mnを促進する材料を脱炭促進材と併用すると、γ安定化元素であるMnが鋼板表層部から減少するのでγ→α変態を促進させるとともに、Mnの酸化も抑制する。また、酸化されないMnは鋼板の表面を活性化させ、上記②式による脱炭反応を促進させる。さらに、脱Mnを施して表面でのγ→α変態を促進させることもできる。

脱炭を促進する物質を含む焼鈍分離材の形態は特に問わない。こ

の形態は、板または粉末であってもよいし、それらの繊維状のものまたは繊維からなるシート状のもの、もしくはそのシート中に粉末を混入させたものとしてもよい。最も望ましいのは、繊維状のものまたは繊維からなるシート状のものである。この理由は、粉末のようにコイル層間からの脱落や表面の多量の吸着酸素がなく、しかも繊維間に存在する空隙のために、前記の反応によって生じた一酸化炭素がコイル外に排出されやすくなること、およびその空隙中にMnが昇華して表面での$\gamma \rightarrow \alpha$変態が促進されることである。これらを、コイル層間や板間に挟むことも容易である。

Ⅱ．焼鈍分離材料として脱炭を促進する物質と脱Mnを促進する物質とを併用することについて：

鋼板中にMnが含まれると、焼鈍中にMnが板表面から昇華し、これが表層での$\gamma \rightarrow \alpha$変態を促進し、｛１００｝集合組織の発達を促すことについて述べた。さらにMnの昇華（脱Mn）に着目した研究を行い、焼鈍分離材として脱Mnを促進する物質と脱炭を促進する物質とを併用することで｛１００｝集合組織をより容易に形成し、かつ集積度の大きなものとすることができることを見出した。ここでは、単純な試験結果について説明する。

図３は、焼鈍試験に用いた積層体の構成を示す図である。同図において、１は積層体、２は試板、３は脱Mn促進材および４は脱炭促進材である。積層体１は試板２（Mn含有珪素鋼板）と脱Mn促進用鋼板３（Mn含有なし、即ち脱Mnを促進する物質）とを脱炭促進材４を焼鈍分離材として交互に積層し、構成した。これを真空焼鈍すると（例えば、1000℃、12ｈ）、試板から昇華したMnが、図中の矢印Ｌのごとく脱炭促進材を通過して、脱Mn促進用鋼板で吸収される。このような反応は、焼鈍後の脱Mn促進用鋼板に多量のMnが存在するこ

と、または脱Mn促進用鋼板を用いず脱炭促進材のみを用いて焼鈍した場合よりも試板の脱Mn量が多いことから確かめられている。

このように脱Mnを促進することは、前述した｛１００｝集合組織を形成する第１段階（表層でγ→α変態を生じさせ、表層内で表面エネルギーによる｛１００｝結晶粒の選択的成長によって、｛１００｝集合組織を横方向に発達させる）の効果を助長するものである。脱Mnを促進する物質はMnを含まない鉄基合金、もしくは珪素鋼板のMn含有量よりも少ないMn（好ましくは珪素鋼板のMn含有量の 1/2 以下）を含む鉄基合金やMnを吸収する酸化物（たとえば、Mnと複合化合物を形成する酸化物、TiO_2）等である。何れにしても、焼鈍中に鋼板から昇華するMnを吸収する物質であり、脱炭反応や鋼板の表面エネルギー状態に悪影響を及ぼさないものであればよい。形状は、粉末状、繊維状、板状等のものでよく、特に問わない。鉄基合金の組成成分は、Mn含有量を珪素鋼板のMn含有量の1/2 以下とし、その他の成分を等しくするのが好ましい。

脱Mnを促進する酸化物のTiO_2は鋼板から昇華するMnと複合酸化物($TiMnO_2$)を形成し、Mnを吸収する。この脱Mnを促進する酸化物は、脱炭促進用の焼鈍分離材に混ぜて用いることができ、鉄基合金板よりも効果的な脱炭焼鈍が可能となる。

脱炭促進材と脱Mn促進材とを併用して焼鈍した場合の｛１００｝集合組織生成機構について説明する。

図４は、鋼板を焼鈍したときの拡散によるＣとMnとの濃度分布を示す模式図であり、Ｃは脱炭のみを行った場合、Mnは脱Mnを行った場合の濃度分布を示している。1000℃近傍で焼鈍を行い脱炭だけが進行すると、このような炭素濃度分布が形成されるが、炭素の拡散速度は非常に大きいため、表面と内部との炭素濃度の差が少なくα－フェライト単相となった表面組織は形成されない、もしくは形成

されても表層組織（α－フェライト単相となった組織）と内部の組織（α＋γ組織もしくはγ組織）との境界は不明瞭となり、表層組織の厚さも厚くなり｛１００｝集合組織を十分に発達させることができない。

一方、Mnの拡散速度は、図４に示すように炭素のそれよりもはるかに小さく、脱Mnによって表面近傍に大きな濃度勾配を持った（低Mnの表面層と高Mnの内部の境界が明確な）低Mn領域を形成し得る。

脱Mn促進材を使用した焼鈍によるMn含有量の低下は、その領域の炭素の化学ポテンシャルを増加させる。その結果として、その領域（低Mnの表面層）の炭素を高Mnの領域（板内部）へと拡散させ、その領域でγ→α変態を生じさせて、その領域をα－フェライト単相化する。

脱Mnによって形成される表面層は、Mnの拡散速度が小さいため、長時間の焼鈍によってもあまり厚くならない（1000℃、12hの焼鈍でも 100μm程度）。したがって、脱炭促進材と脱Mn促進材とを併用して焼鈍（1000℃、12h）すると、初期に脱Mnによって極表層部（20μmから70μm程度）にα－フェライト単相の表面層が形成され、後に脱炭が十分進むとこの表層部が内部へと成長する。明確なα－フェライト単相の表面組織を薄い状態に保持することにより、｛１００｝結晶粒の表面エネルギーによる成長が生じ、｛１００｝集合組織が強く発達するのである。

珪素鋼板と焼鈍分離材とを重ねて焼鈍した場合、珪素鋼板の中央部と端部とで脱Mn量の差が発生し、磁気特性を不安定にすることがあったが、脱Mn促進材を使用することによって軽減できる。

図５および図６は、後述する実施例で得られたMnの異なる材料を脱炭促進材と脱Mn促進材とを併用して焼鈍した場合の顕微鏡組織の模写図である。

図５の（ａ）から（ｅ）は、Mnを0.92%含有する珪素鋼板（後記する図12中の鋼種Ｏ）の焼鈍時間による顕微鏡組織の変化を示すものである。脱Mnの効果によって、焼鈍時間が１時間以内〔（ａ）および（ｂ）〕では鋼板の表面近傍に明瞭なα－フェライト単相の領域が存在する。そして焼鈍時間が長くなる〔３時間、（ｃ）〕と、表面層の結晶粒が内部へと柱状粒の形で急速に成長し、両表面から成長した柱状粒が板厚の中央部で衝突したような組織となる。さらに焼鈍時間が長くなる〔６時間乃至12時間、（ｄ）、（ｅ）〕と粒成長が進展することがわかる。

図６の（ａ）から（ｅ）は、Mnを含有しない珪素鋼板（後記する図12中の鋼種0-M ）の焼鈍時間による顕微鏡組織の変化を示すものである。Mnを含有しない鋼では脱Mnの効果がないため、明瞭な表面層は形成されず、板厚全体にわたって脱炭が均一に進行し、粒成長も板表面近傍と内部でほぼ同様に生じている。

Ⅲ．焼鈍について：

焼鈍分離材として脱炭や脱Mnを促進する物質を適応する冷延鋼板は、コイル状に巻かれたもの、または切断された板状のもののうちいずれでもよい。前者の場合がタイトコイル焼鈍、後者の場合が積層焼鈍に、それぞれ相当する。

冷間圧延鋼板がコイル状であって実操業でシート状の焼鈍分離材を用いる場合は、冷延鋼板に重ねてコイル状に巻く方法がよい。また、冷延鋼板に酸化物粉末を塗布する場合は、巻取り装置で巻き取る前に塗布することができる。このような形態の焼鈍分離剤を用いるタイトコイル焼鈍によって、座屈のない長尺鋼板を製造することができる。

焼鈍雰囲気は、水素、不活性ガスまたは両者の混合ガスを主体と

する雰囲気または真空中がよい。好ましいのは 100Torr 以下、より好ましいのは1 Torr 以下の真空中である。雰囲気圧力が 100Torr を超えると、所望の酸素分離反応、脱炭反応および集積度の高い{１００}面集合組織が生じにくい。

保持温度は1300℃以下が望ましい。1300℃を超える焼鈍温度は工業的に実現するのが困難である。好ましいのは、集積度の高い{１００}面集合組織を得るために、 850℃以上のα＋γ二相共存温度域またはγ相温度域である。

焼鈍のための均熱保持時間は、30分～ 100時間の範囲がよい。30分未満では脱炭または脱Mnが不十分となる。一方、 100時間を超えると生産性が悪化する。

Ⅳ. 冷間圧延珪素鋼板の化学組成について：

本発明方法の素材となる冷間圧延珪素鋼板の化学組成を、前記のように定めた理由を、次に説明する。

C：

脱炭焼鈍において、脱炭所要時間を抑制し、さらに脱炭にともなうγ→α変態を利用した集合組織制御を行うためには、C含有量は脱炭焼鈍前の素材鋼板で１％以下とする必要がある。このCの含有量は少ない程よく、C含有量の好ましい上限は 0.5%、より好ましいのは 0.2%である。また、脱炭の効果を奏するためには0.01%以上とするのが好ましい。このようにして、焼鈍後の段階でのC含有量は、磁気特性を劣化させないために0.01%未満、好ましくは 0.005%以下、より好ましくは 0.003%以下とするのがよい。残存するCは、α－フェライト中にセメンタイトとして析出し、磁気特性を劣化させるからである。

Si：

磁気特性および機械的性質を確保するために、 0.2%以上のSi含有量が必要である。好ましいのは１％以上である。一方、Si含有量の上限は、脆化および磁束密度の低下を抑えるために 6.5%とした。好ましいのは５％以下、より好ましいのは４％以下である。

Mn：

電気抵抗を増大させて渦電流損失を低下させる効果、γ相温度域を拡大してγ→α変態を利用する集合組織の制御を容易にする効果、｛１００｝集合組織を発達させる効果および焼鈍時に鋼板表面を活性化させて脱炭を促進する効果を有する元素であるので、0.05%以上添加する必要がある。好ましくは 0.3%以上、より好ましくは 0.5%以上である。いずれにしても、脱炭完了後 850℃以下の温度で実質的にα－フェライト単相となる量を最大限として含有させるのが望ましい。これは、Mnを多量に含有させると脱炭完了後実質的にα－フェライト単相となる温度が低下し、焼鈍温度を極端に低くしなければならなくなるためである。ここでいう「実質的にα－フェライト単相となる」とは、前述の通りである。

なお、Si含有量が高い場合はMnも高くできるが、磁束密度を低下させるためにMn含有量は５％を超えないようにするのがよい。

上記以外の元素で本発明の効果を損なわずに含有させうるものは、例えば次のとおりである。

Al： 0.5%以下、

W、V、Cr、Co、Ni、Mo：おのおの１％以下、

Cu： 0.5%以下、

Nb： 0.5%以下、

N： 0.05 %以下、

S： 0.5%以下、

Sb、Se、As：おのおの0.05%以下、

B： 0.005%以下、

P： 0.5%以下

このような素材鋼板組成を脱炭促進材、脱炭促進材と脱Mn促進材とからなる焼鈍分離材をコイルの層間または板間に挟み、タイト状態で脱炭焼鈍を施すと、次の（a）～（c）の作用効果を得ることができる。

（a）供給される酸素は、焼鈍分離材を兼ねた酸素発生物質のみであるから、過剰な酸素が供給されないように、焼鈍分離材の密度を選択することができる。ここで焼鈍分離材の密度とは、単位面積当たりの質量で示し、シート状の場合には厚さに比例する。また、酸素発生量は焼鈍温度によって変化するので、この温度によっても制御することができる。このような制御された焼鈍分離材の充填と酸素供給により、鋼板表面の酸化を十分防止することができる。

特に、脱炭促進材がSiO_2等の酸化物である場合には、酸素量が増加するとSiO_2の分解は起こらない。すなわち、前記①式の酸素分解反応は停止または逆方向に進行し、酸素量の増加が停止または逆に減少することになる。この反応によって鋼板中のSiが酸化されないように自動制御される。Mnについても、Mnの酸化ポテンシャルがSiのそれと非常に近いので、Mnも酸化されない効果がある。

このような酸化の限界域における酸素量が制御されることによって、SiやMnの酸化が起こらない酸素供給条件での十分な脱炭が進行する。

（b）前述のように、脱炭反応が固体反応の性格を有しているために、オープンコイル焼鈍の場合のようなガスと鋼板中の炭素との反応と異なり、低酸素供給条件下においても、速い脱炭速度が維持される。

（c）上記（a）、（b）によって、脱炭反応は実用上問題ない

程度に速く進み、二段階焼鈍の必要性がなくなる。

珪素鋼板の製造は、通常は連続鋳造－熱間加工－冷間圧延の工程による。

連続鋳造による方法以外には、例えば50mm以下の板厚に直接凝固させた薄スラブもしくは溶湯超急冷法による極薄板を直接または熱間加工後に冷間圧延する方法でもよい。

冷間圧延については、圧下率10%以上の冷間圧延を施すものであれば圧延方法は問わない。好ましい圧下率は30%以上、より好ましい圧下率は50%以上である。この場合、熱間加工以降の加工間に1回または複数回の焼鈍をはさむことを阻げない。なお、ここで冷間圧延とは再結晶の生じない 500℃以下での圧延をいう。

冷間圧延後の板厚は5mm以下とするのがよい。板厚が5mmを超えると内部まで脱炭するのに長時間を要し、また渦電流損失が増大する。好ましいのは1mm以下、より好ましいのは0.5mm 以下である。一方、板厚の下限は特に限定されず、冷間圧延で製造可能な厚さであればよい。

本発明の珪素鋼板の製造方法の効果を、実施例1から実施例8までに基づいて説明する。

〔実施例1〕

図7は、真空鋳造によって製造した9種類のインゴットの化学組成を示す図であるが、これらのインゴットを熱間鍛造して10mm厚さの鋼板とし、さらに各鋼板を3mm厚さまで熱間圧延した後、1mm厚さまで冷間圧延した。これらの冷間圧延鋼板から250mm 角の試板を各々5枚切り出して、タイトコイル焼鈍をシミュレートするための供試材とした。

集合組織制御のため、各5枚の試板の間に焼鈍分離材として48重量%Al_2O_3 －51重量%SiO_2系の繊維状の脱炭促進材を、0.02g/cm^2

の密度で挟み積層し、10^{-2}Torr の真空中で 925～1100℃、3～72時間の条件で脱炭焼鈍を実施した。

（集合組織の測定）

脱炭焼鈍を終えた各試板の表面から板厚の２／５の位置において、Ｘ線積分強度測定を行い、｛２００｝面反射の積分強度から板面垂直方向の＜１００＞軸密度を、配向性のない試料に対する倍数で求めた。比較のため、比較例および市販の0.5mm 厚さの高級無方向性珪素鋼板(JIS S-9) に対しても同じ測定を行った。

図８は、脱炭焼鈍条件および焼鈍後の特性の測定結果を示す図である。このとき、後記する図12中O-M 鋼と脱Mn促進材とを脱炭促進材を介して交互に積層し、同様の測定を行ったが、この結果は、図８中に（ ）内に示した。

（脱炭焼鈍後のＣおよびMn含有量の分析）

脱炭焼鈍後の各試板中の炭素含有量およびMn含有量を分析し、それらの結果を図８に焼鈍後の特性として示した。

図８から、本発明の製造方法による鋼板では、一回の脱炭焼鈍を用いるにもかかわらず、強い｛１００｝面集合組織が形成されていることがわかる。

〔実施例２〕

前記の図７に示すＩ鋼の３mm厚さの熱延鋼板を冷間圧延して0.35mm厚さの鋼板とし、得られた鋼板から200mm 角の試板を切り出した。各５枚の試板の間に焼鈍分離材として脱炭促進材を挟み積層し、積層体に0.1kg/cm^2 の面圧を加え１Torr の真空中で、1050℃×24時間の脱炭焼鈍を実施した。

（磁気特性の測定）

脱炭焼鈍を終えた各試板から内径33mm、外径45mmのリング状試験片を10枚打ち抜き、窒素ガス中の 800℃で30分間保持し、打ち抜き

歪みを除去した。この10枚のリング状試験片を積層し、これに一次コイル、二次コイルを100 ターンづつ巻いて磁気特性を測定した。5000A/mの外部磁界を（一次コイルに）印加したときの磁束密度（B_{50}）と、50Hz の交番磁界中で 1.5T（テスラ）の磁束密度まで磁化した場合の鉄損（$W_{15/50}$）とを求めた。比較のため、比較材および市販の0.35mm厚さの高級無方向性珪素鋼板(JIS S-9) に対しても同じ測定を行った。

図９は、焼鈍分離材の条件、焼鈍後のＣ量および磁気特性の測定結果を示す図である。

図９から明らかなように、脱炭促進作用を有しないAl_2O_3のみを焼鈍分離材として用いた場合以外では、一回の焼鈍により炭素量が低下し、優れた磁気特性が得られている。

〔実施例３〕

前記の図７に示すＧ鋼の４mm厚さの熱延鋼板を冷間圧延して２mm厚さとし、次いで900 ℃で３分間の中間焼鈍を施した後、冷間圧延して0.35mm厚さの鋼板とし、得られた鋼板から200mm 角の試板を切り出した。

各５枚の試板の間に、焼鈍分離材として70重量％Al_2O_3 －29重量％SiO_2系の繊維状の脱炭促進材を５mg/cm²の密度で挟み積層し、積層体には0.1kg/cm² の面圧を加え、種々の真空雰囲気下で 925～1100℃、６～72時間の脱炭焼鈍を実施した。

脱炭焼鈍を終えた試板について、実施例２と同じ評価試験を実施した。

図10は、脱炭焼鈍条件（真空条件含む）、焼鈍後のＣ量および磁気特性の測定結果を示す図である。

図10の結果から明らかなように、本発明の方法では、一回の焼鈍により炭素量が低下し、優れた磁気特性が得られていることがわか

る。

〔実施例４〕

前記の図７に示すＢ鋼を0.35mm厚さまで冷間圧延した鋼板から、実施例２と同様に、200mm 角の試板を切り出した。各５枚の試板の間に焼鈍分離材として、50重量％Al_2O_3 －50重量％SiO_2系の繊維状の脱炭促進材を25mg/cm^{2}の密度で挟み、実施例２と同様の方法で 975℃、約20時間の条件で脱炭焼鈍を施した。この脱炭焼鈍中の試板について、炭素およびMnの分析を行った。

図11は、炭素およびMnの含有量に及ぼす焼鈍時間の影響を示す図である。図示するように、本発明の方法では、脱炭および脱Mnが効率よく行われていることがわかる。

〔実施例５〕

図12は、真空鋳造によって製造した18種類のインゴットの化学組成を示す図であるが、これらのインゴットを熱間鍛造して50mm厚さの鋼板とし、さらに各鋼板を３mm厚さまで熱間圧延した後、0.35mm厚さまで冷間圧延した。比較例の鋼種記号のあとにＨを付した鋼は炭素を含有しない鋼であり、Ｈを付さない鋼と炭素含有量以外はほぼ同じ組成とし、また鋼O-M はMnを含有しない鋼であり、脱Mn促進用鋼板として用いた。

これらの冷間圧延鋼板から 400mm角の試板を各々５枚切り出して、タイトコイル焼鈍をシミュレートするための供試材とした。

集合組織制御のため、各５枚の試板の間に焼鈍分離材として48重量％Al_2O_3 －51重量％SiO_2系の繊維状の脱炭促進材を0.02g/cm^2 の密度で挟み積層し、10^{-3}Torr の真空中で 950～1150℃、 0.5～72時間の条件で脱炭焼鈍を実施した。

この繊維状の脱炭促進材の組成は、ムライトと呼ばれる酸化物の組成に近く、Ｘ線回析から大部分が非晶質、もしくはムライトの結

晶構造を持っていることがわかっている。焼鈍分離材として使用した後は、ほとんどの場合、ムライトと少量のクリストバライトが混在したものになった。

脱Mnの効果を確認するため、各試板と脱炭促進材の積層体（脱Mn材なし）、および前記の図３に示すような各試板、脱炭促進材および脱Mn促進用鋼板(0-M) の積層体の２種の積層体に対し、焼鈍を行った。

脱炭焼鈍を終えた 400mm角試料の中心部の 100mm角の部分から切り出した各試板について、表面から板厚の2/5 の位置においてＸ線積分強度測定を行い、｛２００｝面積分強度から＜１００＞軸密度を配向性のない試料に対する倍数で求めた。また、実施例１および実施例２と同様な方法で炭素含有量、Mn含有量および磁気特性を求めた。比較のため、市販の0.35mm厚の高級無方向性珪素鋼板(JIS S-9、S-20))に対しても同じ評価を行った。

図13は、脱炭焼鈍後のMn含有量、Ｃ含有量、＜１００＞軸密度および磁気特性を示した図であり、同図中（　）内には脱Mn促進用鋼板を使用しない場合の値を示す。

図13で発明例と示したＪからＴまでの鋼は、同表に示す条件で脱炭焼鈍した場合、Mnを含有しない 0-M鋼、炭素を含有しない J-H鋼からS-H 鋼に比べ｛２００｝積分強度の倍率とB_{50}が高く、$W_{15/50}$が低くなっており、｛１００｝集合組織が強く発達し、優れた磁気特性が得られることがわかる。

脱Mn促進材を併用した場合は、それを併用しない場合に比べ各試板のMn含有量が低下しており、脱Mn促進材とした鋼板(0-M) に吸収されていることがわかる。これによっても｛２００｝積分強度の倍率とB_{50}が高く、$W_{15/50}$が低くなっており、｛１００｝集合組織が強く発達し、優れた磁気特性が得られることがわかる。

また、参考例で示した高Si含有鋼と同等もしくはそれ以上の磁気特性が得られていることがわかる。

図13の結果から、本発明の製造方法による鋼板では、一回の脱炭焼鈍を用いるにもかかわらず、強い｛１００｝面集合組織が形成されていることがわかる。

〔実施例６〕

前記の図12の鋼種Ｏで示す組成の３mm厚さの熱間圧延鋼板を、種々の板厚さ（0.15～ 0.5mm）に冷間圧延して得られた板から 400mm角の板を切り出し、脱Mn促進材としてTiO_2粉末を使用する試験を行った。これらの試板を、70重量％Al_2O_3 －30重量％SiO_2系の繊維状の脱炭促進材に粒径10～50μmのTiO_2粉末を種々の量添加したものを 0.01g/cm²の密度で挟み積層し、積層体には 0.2kg/cm²の面圧をかけ、10^{-1}Torr の真空中で、1050℃で６時間均熱する焼鈍を行った。なお、昇温速度は１℃/minであった。実施例５と同様な方法で＜１００＞軸密度、炭素およびMnの含有量を分析した。

図14は、試板の板厚とTiO_2充填量、さらに焼鈍後のMn含有量、Ｃ含有量および＜１００＞軸密度を示す図であるが、この結果から明らかなように、TiO_2粉末の使用によっても脱Mnが促進され、｛１００｝面集合組織も強く発達することがわかる。

〔実施例７〕

図14にNo.3で示す焼鈍後の試料について、集合組織と板面内での磁気異方性を調べた。

図15は、強い｛１００｝＜０５２＞集合組織の形成を示す｛１１０｝極点図であり、前記の図14にNo.3で示す焼鈍後の試料の集合組織をCo－Kα線によるα－Feの 110反射を用いて測定したものである。＜１１０＞軸密度は板面垂直方向から45° 傾斜した８方向で非常に大きく、この材料は強い｛１００｝集合組織をもっていること

、さらに｛１００｝集合組織は｛１００｝＜０５２＞型の面内異方性を持っていることがわかる。

図16は、材料の圧延方向と磁束密度（ａ）および鉄損値（ｂ）との関係を示す図である。これらの関係は、前記の図14にNo.3で示す焼鈍後の材料から幅３cm、長さ10cmの短冊状試料を、長手方向が種々の圧延方向となるように切り出し、その試料について1000A/mの磁化力における磁束密度（B_{10}）と鉄損値（$W_{15/50}$）を単板磁化測定装置により測定した。

図16から、｛１００｝＜０５２＞型の集合組織面内異方性を反映し、圧延方向から45°傾いた方向の磁束密度が最も大きく、同じ方向で鉄損値も小さいことがわかる。しかし、この面内磁気異方性の絶対値は市販の無方向性珪素鋼板とほぼ同程度のものであり、電動機等の鉄心材料に好適なものである。一回冷間圧延法ではこの型（｛１００｝＜０５２＞型）の面内異方性が発生しやすく、中間焼鈍を挟んだ二回もしくは複数回の冷延後焼鈍すると｛１００｝＜００１＞型の面内異方性が発現しやすい。

〔実施例８〕

前記の図12の鋼種Ｎで示す組成の真空溶製インゴットを熱間鍛造により30mm厚さの板とし、各板を３mm厚さまで熱間圧延した後に、窒素ガス中で 900℃において３分間焼鈍した後、 0.5mmの板厚まで冷間圧延した。タイトコイル焼鈍をシュミレートするために、冷間圧延板から 400mm角の試板を切り出し、焼鈍分離材として20重量％Al_2O_3 －80重量％SiO_2系の繊維状の脱炭促進材を 0.005g/cm² の密度で充填し、さらに５μmから 100μmの直径のSiO_2と同TiO_2粉末をそれぞれ３mg/cm²の密度で試板の間に挟み積層し、積層体には 0.2kg/cm²の面圧を負荷した。

焼鈍は10^{-2}Torr の真空中で、1000℃において10時間均熱し、昇

温速度は1℃/minとした。焼鈍を終えた各試板の表面から板厚の 2/5の位置においてX線積分強度測定を行い、{２００}面積分強度を配向性のない試料に対する倍数で求め、＜１００＞軸密度を判定した。また、焼鈍後の各試板中の炭素およびMnの含有量を分析するとともに、各試板から内径33mm、外径45mmのリング状試験片を10枚打ち抜き、窒素ガス中の 800℃で30分間保持し、打ち抜き歪みを除去した。

10枚のリング状試験片を積層し、これに一次コイル、二次コイルを 100ターンづつ巻き、1000A/mおよび5000A/mの外部磁界を印加したときの磁束密度（B_{10}およびB_{50}）と、50Hz の交番磁界中で１T（テスラ）および1.5 Tの磁束密度まで磁化した場合の鉄損（$W_{10/50}$ および$W_{15/50}$ ）とを測定した。

図17は試料の磁化曲線を比較材（市販無方向性電磁鋼板S-9)の磁化曲線とともに示した図であり、図18は焼鈍後のMn含有量、Ｃ含有量、＜１００＞軸密度および磁気特性を示す図である。いずれの結果からも、比較材に比べ、本発明材では優れた磁気特性が得られることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明の珪素鋼板の製造方法によれば、一回のタイトコイル焼鈍または積層焼鈍により、磁気特性の優れた{１００}面集積度の高い珪素鋼板を効率的に製造することができる。しかも、焼鈍を焼鈍分離材を用いるタイトコイル焼鈍または積層焼鈍で施すので、鋼板の座屈もなくなり、長尺材の製造も可能となるので、鋼板の製造分野において利用できる。

請　求　の　範　囲

1．重量％で、C：1％以下、Si：0.2～6.5％、Mn：0.05～5.0％を含む冷間圧延珪素鋼板に、焼鈍分離材として脱炭を促進する物質を用いて、タイトコイル焼鈍または積層焼鈍を施すことを特徴とする磁気特性の優れた珪素鋼板の製造方法。

2．重量％で、C：1％以下、Si：0.2～6.5％、Mn：0.05～5.0％を含む冷間圧延珪素鋼板に、焼鈍分離材として脱炭を促進する物質と脱マンガンを促進する物質とを用いて、タイトコイル焼鈍または積層焼鈍を施すことを特徴とする磁気特性の優れた珪素鋼板の製造方法。

図 1

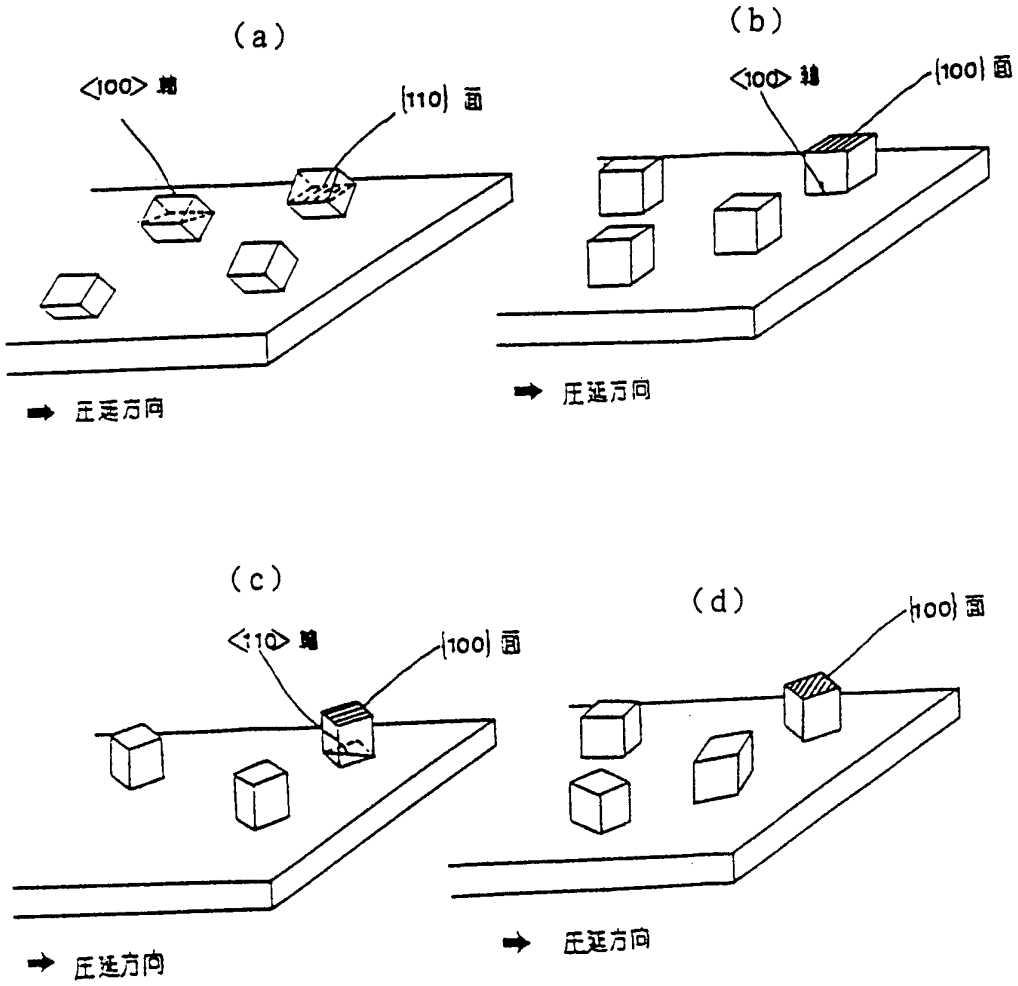


図 2

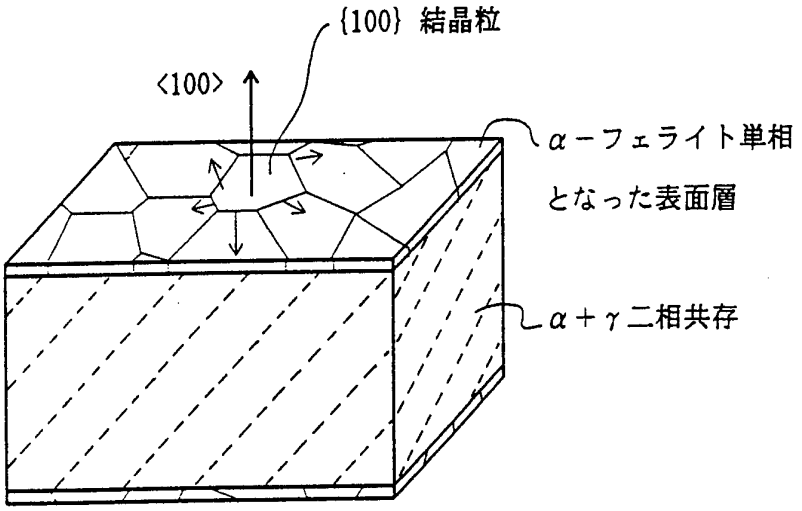


図 3

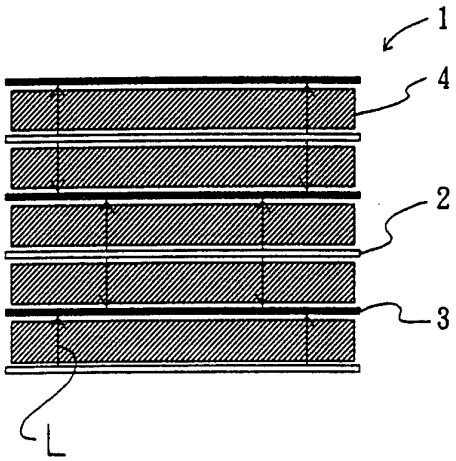


図 4

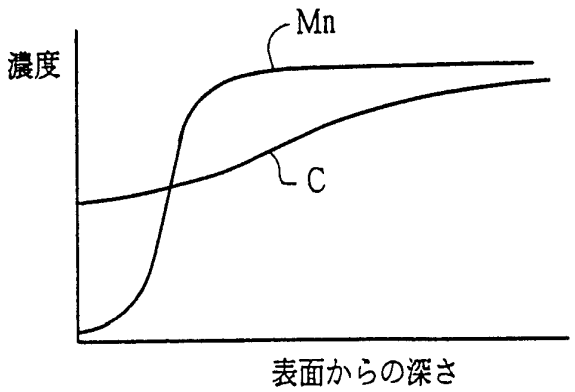


図5

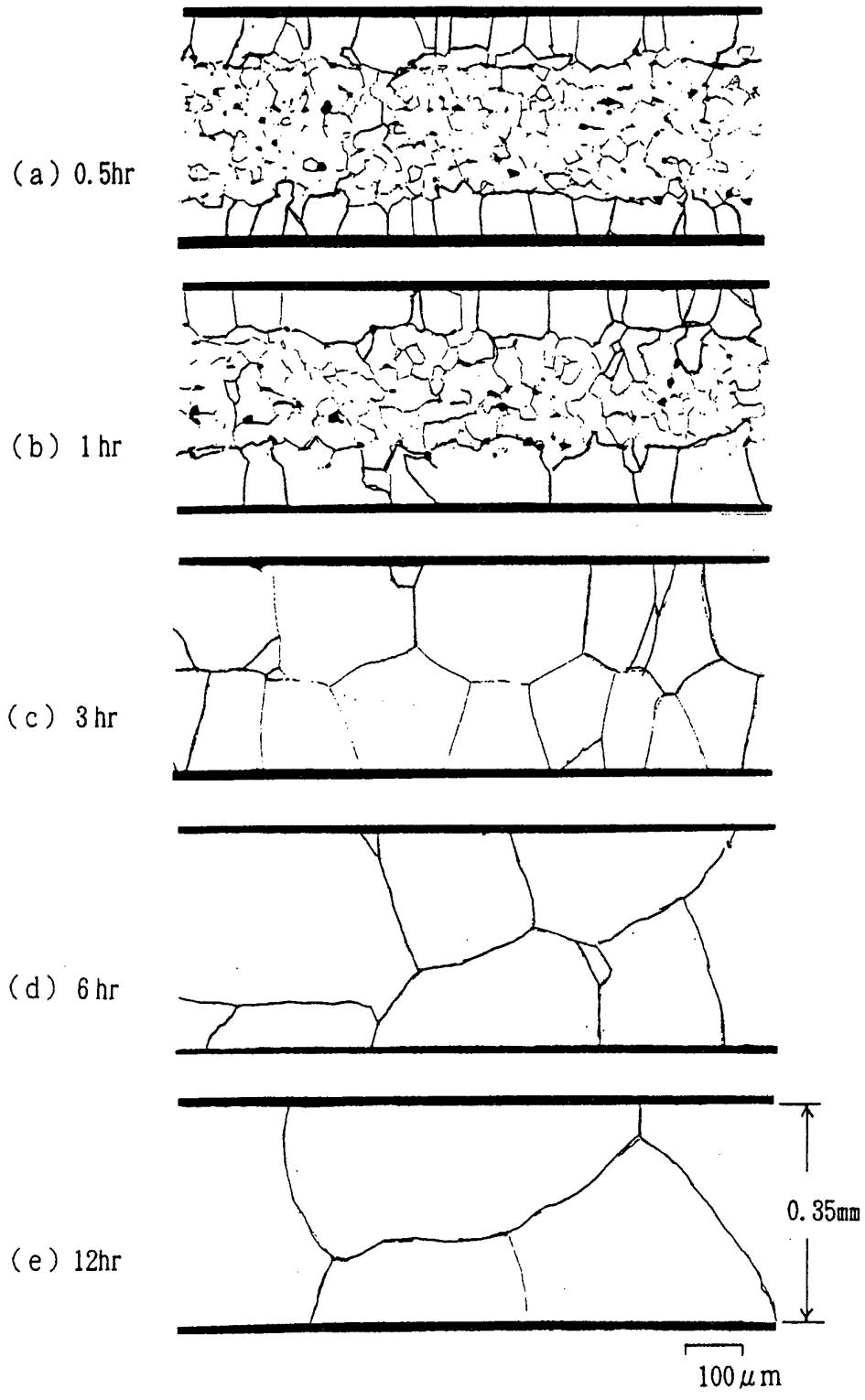


図 6

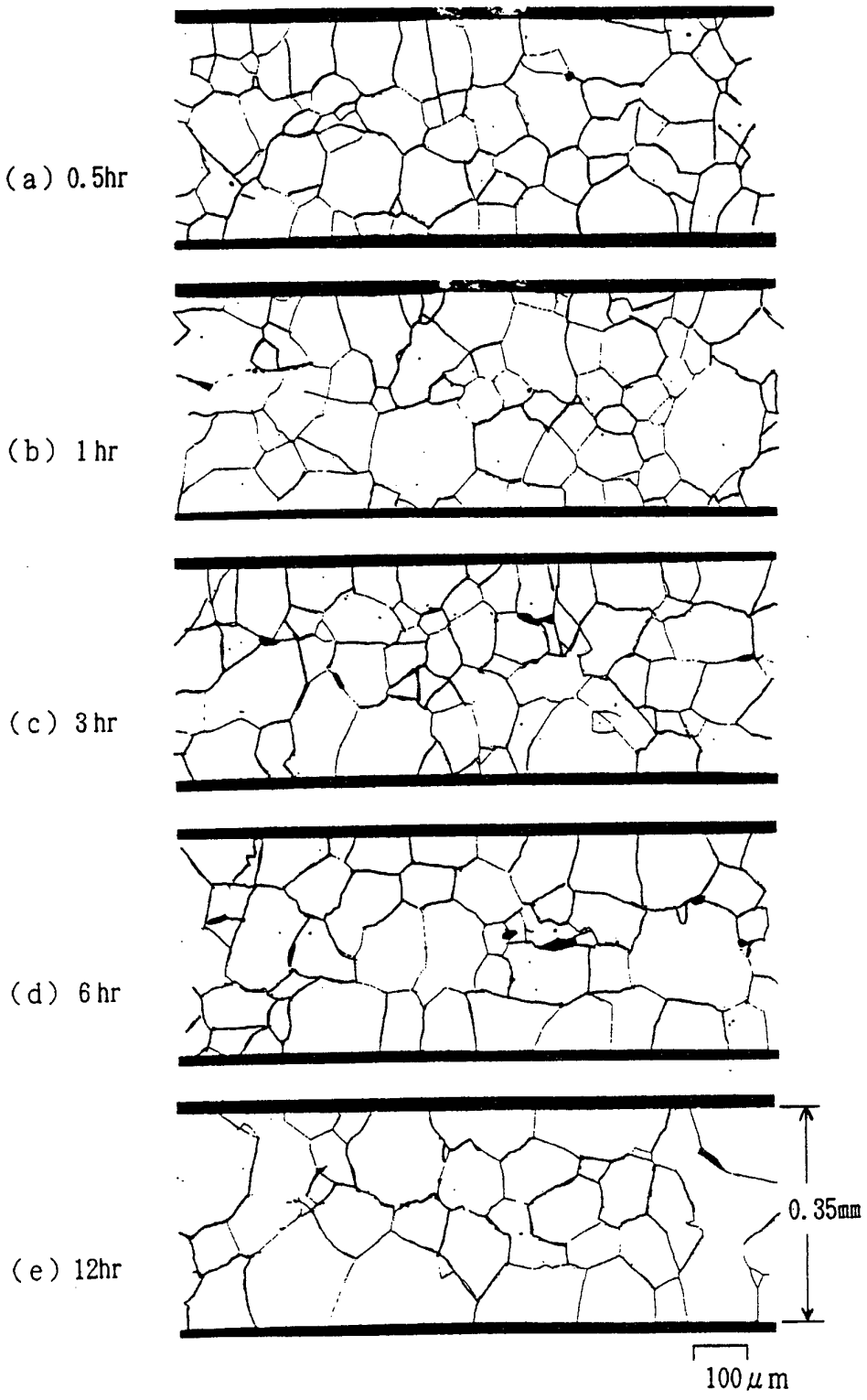


図7

鋼種	化学組成（wt%、bal.：Fe、不純物）														
	C	Si	Mn	Aℓ	P	S	Ni	Co	Cr	N	Mo	W	V	Se	Sb
A	0.03	1.0	0.25	0.11	0.05	—	—	—	0.1	0.001	0.2	—	—	0.01	0.02
B	0.051	2.8	1.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C	0.065	3.1	1.0	—	—	—	—	—	—	0.003	—	—	—	—	—
D	0.052	3.5	0.8	—	—	0.05	0.5	—	—	0.006	—	0.2	0.1	—	—
E	0.073	5.5	0.6	—	—	—	—	0.3	—	0.01	—	—	—	—	—
F	0.25	3.2	0.5	0.010	—	—	—	—	—	0.001	—	—	—	—	—
G	0.045	2.8	1.4	—	—	—	—	—	—	0.002	—	—	—	—	—
H	0.60	2.9	0.7	0.003	—	—	—	—	—	0.001	—	—	—	—	—
I	0.082	3.3	2.1	—	—	—	—	—	—	0.005	—	—	—	—	—

図 8

区分	使用鋼種	脱炭焼鈍条件			焼鈍後の特性		
		脱炭材料	温度 (℃)	均熱時間 (hr)	<100> 軸密度 (倍)	C 量 (ppm)	Mn 量 (%)
発明例	A	51%SiO_2	925	72	12 (25)	15 (10)	(50)
	B	〃	1000	48	40 (60)	5 (6)	(74)
	C	〃	1000	12	27 (55)	5 (7)	(78)
	D	〃	1050	8	32 (48)	8 (10)	(64)
	E	〃	1100	3	25 (53)	12 (10)	(48)
	F	〃	1100	48	17 (42)	30 (25)	(46)
	G	〃	1025	6	35 (68)	6 (8)	(84)
	H	〃	1050	72	20 (39)	38 (30)	(69)
	I	〃	1050	12	26 (43)	4 (7)	(89)
比較例	A	無酸化雰囲気	925	72	15	290	95
	B	〃	1000	48	45	490	91
	C	〃	1000	12	50	640	89
	D	〃	1050	8	61	510	93
	E	〃	1100	3	45	720	85
	F	強脱炭雰囲気	900	5	2.4	17	99
	G	〃	850	0.5	1.5	8	100
	H	〃	900	6	0.8	14	99
	I	〃	850	2	3.2	25	99
参考例	A鋼を二回の焼鈍を施したもの				13	18	95
	I鋼を二回の焼鈍を施したもの				48	20	92
	市販JIS(S-9)高級無方向性珪素鋼板				2.3	15	−

(注) 無酸化雰囲気は10^{-5} Torr の真空中で行った。
強脱炭雰囲気は露点30℃の水素中で行った。
二回焼鈍は一回目 (950℃、9 時間、真空中) 、
二回目 (900℃、2 時間、強脱炭雰囲気中) で行った。

図9

区分	使用鋼種	番号	焼鈍分離材 材質 (Wt%)	焼鈍分離材 形状	焼鈍分離材 充填密度 (mg/cm^2)	焼鈍後のC量 (ppm)	磁気特性 B_{50} (T)	磁気特性 $W_{15/50}$ (W/kg)
発明例	I	1	100% SiO_2	繊維状	50	3	1.74	1.52
		2	50% SiO_2 −50% Al_2O_3	〃	25	5	1.73	1.57
		3	5% SiO_2 −95% Al_2O_3	〃	10	15	1.74	1.62
		4	90% SiO_2 −10% Cr_2O_3	〃	5	7	1.71	1.63
		5	50% SiO_2 −50% FeO	粉末状	1	6	1.70	1.68
		6	3% SiO_2 −90% Al_2O_3− 7%Na_2CO_3	繊維状	0.1	20	1.69	1.71
		7	3% SiO_2 −90% Al_2O_3− 7%Na_2CO_3	〃	0.05	25	1.68	1.74
比較例	I	8	100% Al_2O_3	繊維状	10	810	1.42	≧10
		9	無酸化雰囲気			800	1.41	≧10
		10	強脱炭雰囲気			15	1.58	3.8
	C	11	100% Al_2O_3	繊維状		630	1.38	≧10
		12	無酸化雰囲気			620	1.37	≧10
		13	強脱炭雰囲気			12	1.60	4.1
参考例		14	A鋼を二回の焼鈍を施したもの			14	1.79	3.6
		15	I鋼を二回の焼鈍を施したもの			13	1.75	1.48
		16	市販JIS(S-9)高級無方向性性珪素鋼板		−	−	1.64	2.71

図１０

区分	使用鋼種	脱炭焼鈍条件			焼鈍後のC量 (ppm)	磁気特性	
		温度 (℃)	均熱時間 (hr)	真空度 (Torr)		B_{50} (T)	$W_{15/50}$ (W/kg)
発明例	G	925	72	2.0	8	1.68	1.85
		950	48	0.1	12	1.70	1.71
		970	27	0.05	7	1.71	1.65
		1000	15	10^{-3}	9	1.72	1.62
		1025	10	10^{-5}	10	1.73	1.56
		1050	12	10^{-2}	5	1.76	1.51
		1100	6	5	3	1.68	1.82
比較例	G	900	0.5	10^{-2}	410	1.37	≧10
		1150	2	200	32	1.56	5.9
参考例	A鋼を二回の焼鈍を施したもの				14	1.79	3.6
	G鋼を二回の焼鈍を施したもの				24	1.75	1.55
	市販JIS(S-9)高級無方向性珪素鋼					1.64	2.71

図１１

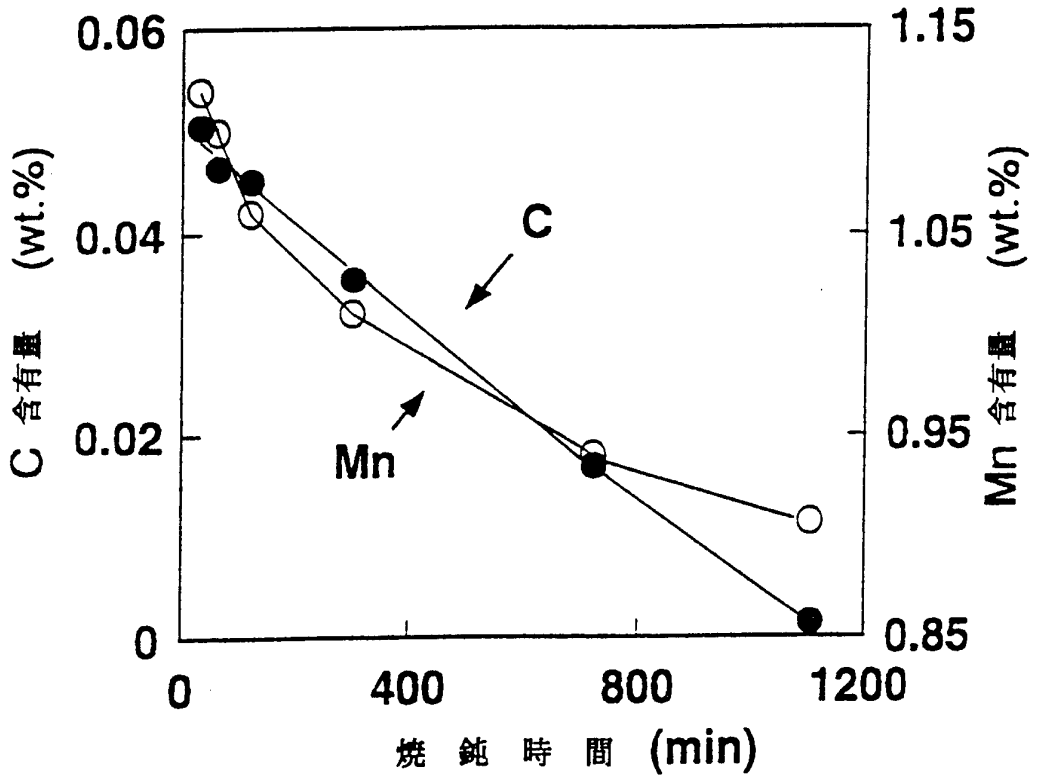

0.06
0.04
0.02
0
C 含有量 (wt.%)
1.15
1.05
0.95
0.85
Mn 含有量 (wt.%)
C
Mn
0
400
800
1200
焼 鈍 時 間 (min)

図１２

区分	鋼種	化学組成 (wt%、bal.：Fe、不純物)												
		C	Si	Mn	Aℓ	P	S	Ni	Co	N	Mo	W	V	Se
発明例	J	0.02	0.8	0.16	0.11	0.05	–	–	0.3	0.002	–	–	–	–
	K	0.25	1.6	0.44	–	–	0.051	–	–	0.002	0.2	–	0.2	–
	L	0.06	1.8	0.85	–	–	0.005	–	–	–	–	–	–	–
	M	0.15	2.1	1.41	–	–	0.003	–	–	0.008	–	–	–	–
	N	0.04	2.5	0.65	–	–	–	–	–	0.004	–	–	–	–
	O	0.05	2.8	0.92	–	–	–	–	–	0.001	–	–	–	–
	P	0.07	3.3	1.24	–	–	–	–	–	0.006	–	–	–	–
	Q	0.06	3.5	1.1	–	–	0.012	–	–	0.002	–	–	–	–
	R	0.09	4.5	0.61	–	–	–	0.5	–	0.004	–	0.2	–	0.0101
	S	0.35	4.5	3.5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	T	0.15	4.7	2.1	0.02	–	–	–	–	–	–	–	–	–
比較例	J-H	–	0.8	0.16	0.11	0.05	–	–	0.3	0.002	–	–	–	–
	K-H	–	1.6	0.44	–	–	0.045	–	–	0.002	0.2	–	0.2	–
	O-H	–	2.8	0.92	–	–	–	–	–	0.001	–	–	–	–
	P-H	–	3.3	1.24	–	–	–	–	–	0.004	–	–	–	–
	R-H	–	4.5	0.61	–	–	–	0.5	–	0.005	–	0.2	–	0.0101
	S-H	–	4.5	3.5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	O-M	0.05	2.8	–	–	–	–	–	–	0.001	–	–	–	–

図１３

区分	使用鋼種	脱炭焼鈍条件		Mn含有量（wt%）		炭素含有量 (ppm)	<１００>軸密度 (倍)	磁気特性	
		温度 (℃)	均熱時間 (hr)	試板	脱Mn促進材			B_{50} (T)	$W_{15/50}$ (W/kg)
発明例	J	950	24	0.04(0.13)	0.1	10(15)	24 (7)	1.83 (1.77)	5.42 (6.51)
	K	1050	48	0.15(0.42)	0.22	26(5)	28 (16)	1.81 (1.75)	3.21 (4.10)
	L	1000	5	0.72(0.80)	0.1	29(12)	35 (20)	1.78 (1.74)	2.85 (3.62)
	M	975	50	1.03(1.35)	0.31	32(10)	30 (14)	1.75 (1.69)	2.62 (3.40)
	N	1125	2	0.42(0.58)	0.18	5(8)	38 (18)	1.80 (1.74)	1.95 (2.50)
	O	1050	12	0.72(0.87)	0.18	15(15)	52 (12)	1.79 (1.71)	1.57 (1.92)
	P	1100	4	0.93(1.16)	0.27	20(17)	42 (14)	1.77 (1.70)	1.48 (1.88)
	Q	1025	15	0.75(1.03)	0.25	15(13)	52 (13)	1.76 (1.70)	1.40 (1.72)
	R	1000	24	0.39(0.58)	0.19	25(15)	33 (8)	1.73 (1.68)	1.30 (1.75)
	S	1075	35	2.70(2.98)	0.31	18(13)	18 (6)	1.63 (1.57)	1.27 (1.48)
	T	1150	0.5	1.72(2.01)	0.28	8(14)	40 (13)	1.68 (1.63)	1.05 (1.34)
比較例	J-H	950	24	0.06	0.07	—	1.2	1.74	7.35
	K-H	1050	48	0.16	0.20	—	0.7	1.7	4.92
	O-H	1050	12	0.73	0.12	—	2.1	1.65	2.44
	P-H	1100	4	1.08	0.30	—	0.8	1.62	2.53
	R-H	1000	24	0.37	0.20	—	2.4	1.59	1.97
	S-H	1075	35	2.74	0.34	—	2.1	1.53	1.78
参考例	JIS(S-20)高級無方向性珪素鋼, ２%Si相当組成						1.7	1.68	4.25
	JIS(S-9) 高級無方向性珪素鋼, ３%Si相当組成						2.3	1.64	2.84

図１４

区分	No.	使用鋼	板厚 (mm)	TiO_2 充填量 (mg/cm^2)	焼鈍後の含有量		＜１００＞軸密度（無配向試料に対する倍数）
					C(ppm)	Mn(wt%)	
発明例	1	O	0.5	10	20	0.75	48
	2	〃	0.4	5	15	0.7	35
	3	〃	0.35	8	13	0.52	56
	4	〃	0.35	4	12	0.53	43
	5	〃	0.35	2	9	0.56	62
	6	〃	0.35	1	12	0.62	45
	7	〃	0.3	2	10	0.51	56
	8	〃	0.25	2	8	0.48	42
	9	〃	0.2	0.8	5	0.53	65
	10	〃	0.15	0.5	4	0.62	58

図１５

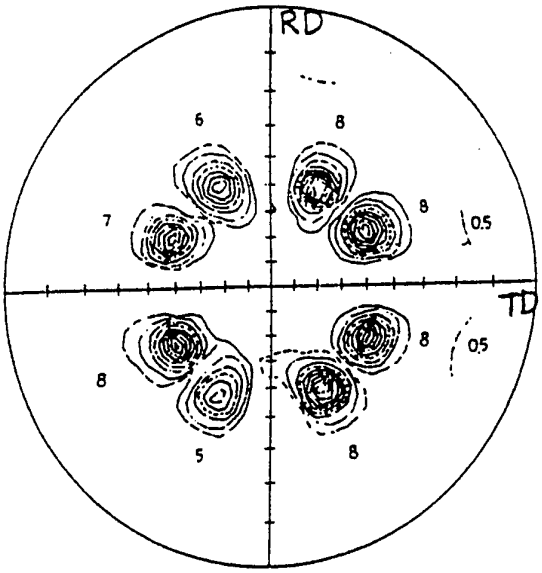
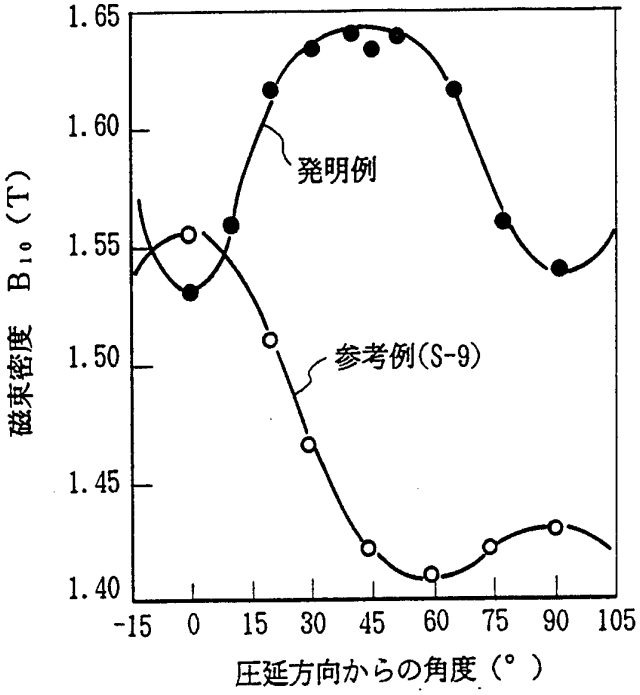


図１６

(a)


1.65
1.60
1.55
1.50
1.45
1.40
磁束密度 B_{10}（T）
発明例
参考例(S-9)
-15 0 15 30 45 60 75 90 105
圧延方向からの角度（°）

(b)

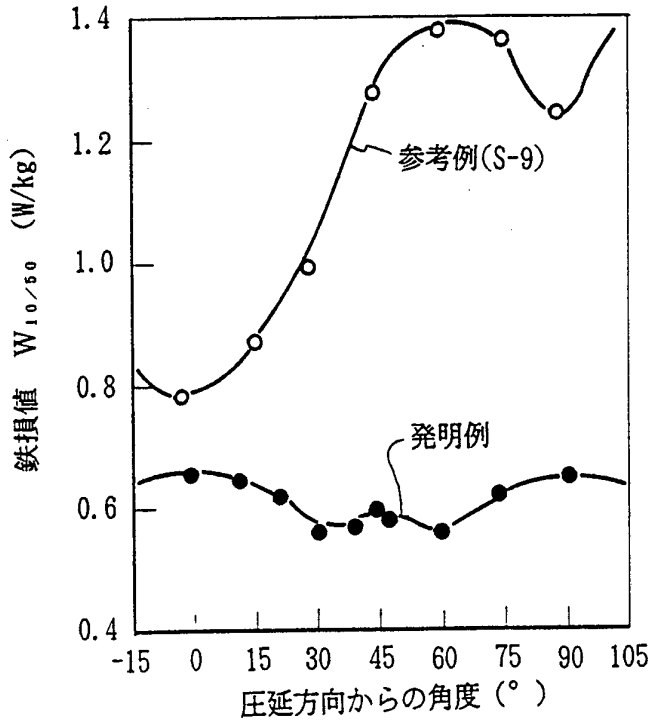

1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
鉄損値 $W_{10/50}$（W/kg）
参考例(S-9)
発明例
-15 0 15 30 45 60 75 90 105
圧延方向からの角度（°）

図１７

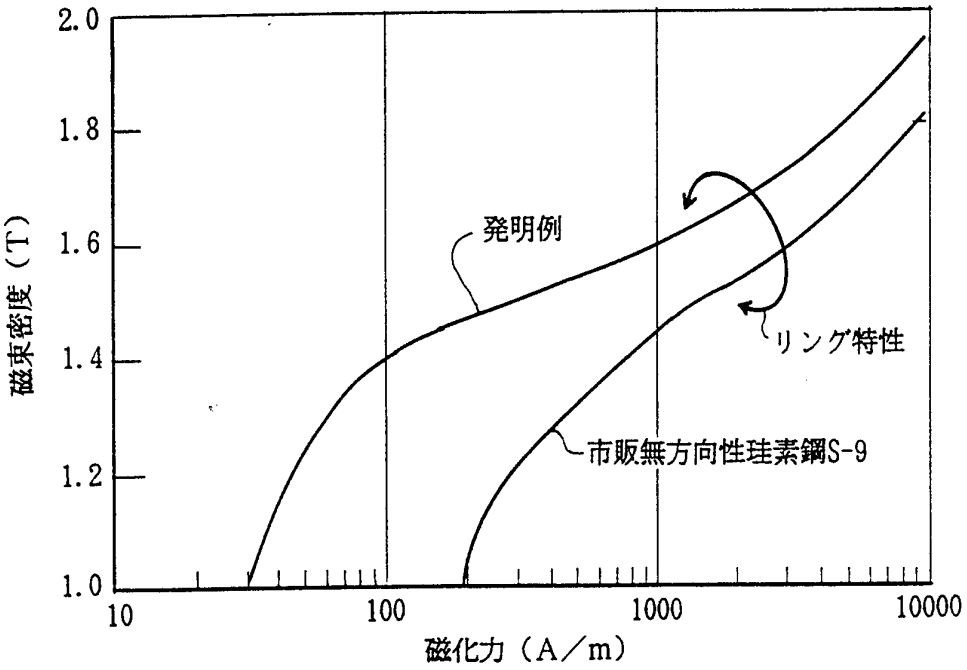

2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
磁束密度（T）
発明例
リング特性
市販無方向性珪素鋼S-9
10
100
1000
10000
磁化力（A／m）

図１８

鋼　種	焼鈍後の含有量		＜１００＞軸密度	磁　気　特　性				備　考
	C (ppm)	Mn (wt%)	(無配向試料に対する倍数)	B_{10} (T)	B_{50} (T)	$W_{10/50}$ (W/kg)	$W_{15/50}$ (W/kg)	
試　料	15	0.46	46	1.58	1.78	0.72	1.95	本発明材 0.5mm厚
S－9	－	－	25	1.44	1.65	1.05	2.8	比較材 0.5mm厚
(注)S-9：市販 JIS高級無方向性珪素鋼								

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP94/01833

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl^{6} C21D8/12, H01F1/16

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^{5} C21D8/12, H01F1/16

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

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.
Y	JP, A, 1-108345 (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), April 25, 1989 (25. 04. 89), (Family: none)	1
Y	JP, A, 2-274844 (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), November 9, 1990 (09. 11. 90), (Family: none)	1
Y	JP, A, 55-2751 (Nippon Steel Corp.), January 10, 1980 (10. 01. 80), (Family: none) Line 3, upper right column to line 18, lower left column, page 270	1
Y	JP, A, 59-205420 (Kawasaki Steel Corp.), November 21, 1984 (21. 11. 84), (Family: none) Page 105, line 1, upper right column, page 107 to line 12, upper right column, page 108	1
A	JP, A, 48-32722 (Nippon Steel Corp.), September 2, 1971 (02. 09. 71), (Family: none)	1

☐ 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 document 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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
January 10, 1995 (10. 01. 95)	January 31, 1995 (31. 01. 95)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 94/01833

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl⁵ C21D8/12, H01F1/16

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. Cl⁵ C21D8/12, H01F1/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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	関連する請求の範囲の番号
Y	JP, A, 1-108345（住友金属工業株式会社）, 25. 4月. 1989（25. 04. 89）（ファミリーなし）	1
Y	JP, A, 2-274844（住友金属工業株式会社）, 9. 11月. 1990（09. 11. 90）（ファミリーなし）	1
Y	JP, A, 55-2751（新日本製鉄株式会社）, 10. 1月. 1980（10. 01. 80）（ファミリーなし） 第270頁右上欄第3行－左下欄第18行	1

☑ 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」先行文献ではあるが、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
10. 01. 95

国際調査報告の発送日
31.01.95

名称及びあて先
日本国特許庁（ISA/JP）
郵便番号100
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）
中村朝幸 印
4K 7356

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

様式PCT/ISA/210（第2ページ）（1992年7月）

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	JP, A, 59-205420（川崎製鉄株式会社），21. 11月. 1984（21. 11. 84）（ファミリーなし） 第105頁第107頁右上欄第1行－第108頁右上欄第12行	1
A	JP, A, 48-32722（新日本製鉄株式会社），2. 9月. 1971（02. 09. 71）（ファミリーなし）	1