

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5904151号  
(P5904151)

(45) 発行日 平成28年4月13日 (2016. 4. 13)

(24) 登録日 平成28年3月25日 (2016. 3. 25)

|                         |                       |
|-------------------------|-----------------------|
| (51) Int.Cl.            | F I                   |
| C 2 1 D 8/12 (2006.01)  | C 2 1 D 8/12 C        |
| C 2 2 C 38/00 (2006.01) | C 2 2 C 38/00 3 O 3 U |
| C 2 2 C 38/60 (2006.01) | C 2 2 C 38/60         |
| H O 1 F 1/16 (2006.01)  | H O 1 F 1/16 B        |

請求項の数 2 (全 15 頁)

|           |                               |           |                     |
|-----------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2013-70401 (P2013-70401)    | (73) 特許権者 | 000001258           |
| (22) 出願日  | 平成25年3月28日 (2013. 3. 28)      |           | J F E スチール株式会社      |
| (65) 公開番号 | 特開2014-194050 (P2014-194050A) |           | 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号   |
| (43) 公開日  | 平成26年10月9日 (2014. 10. 9)      | (74) 代理人  | 100147485           |
| 審査請求日     | 平成26年10月27日 (2014. 10. 27)    |           | 弁理士 杉村 憲司           |
|           |                               | (74) 代理人  | 100165951           |
|           |                               |           | 弁理士 吉田 憲悟           |
|           |                               | (72) 発明者  | 脇阪 有衣子              |
|           |                               |           | 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J |
|           |                               |           | F E スチール株式会社内       |
|           |                               | (72) 発明者  | 新垣 之啓               |
|           |                               |           | 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J |
|           |                               |           | F E スチール株式会社内       |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 方向性電磁鋼板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

質量%で、C : 0.08% 以下、Si : 2.0~4.5% および Mn : 0.5% 以下を含有すると共に、S、Se および O をそれぞれ 50 質量 ppm 未満、sol.Al を 100 質量 ppm 未満、N を 80 質量 ppm 以下に抑制し、さらに、 $[\text{ppm sol.Al}] - [\text{ppm N}] \times (26.98/14.00) \leq 30$  質量 ppm (但し、 $[\text{ppm X}]$  は X 元素の鋼中含有率 (質量 ppm)) の範囲に制御し、残部は Fe および不可避免的不純物の組成になる鋼スラブを、再加熱することなくあるいは再加熱後、熱間圧延を施して熱延板としたのち、焼鈍および圧延によって最終板厚の冷間圧延板とし、二次再結晶焼鈍前までに窒素増量 ( $\Delta N$ ) が 50 質量 ppm 以上 1000 質量 ppm 以下となる窒化処理を、800℃ 以下の温度で、または 800℃ 超の温度で 30 秒以下施した後、焼鈍分離剤を塗布し、二次再結晶焼鈍を施す一連の方向性電磁鋼板の製造工程において、

10

上記二次再結晶焼鈍の昇温過程で、一旦、400~600℃ の温度域 (T 1) に昇温した後、300℃ 以上 600℃ 未満の温度域 (T 2) に 20 時間以上滞留させ、さらに、15℃/h 以上の速度で少なくとも 800℃ まで昇温する方向性電磁鋼板の製造方法。

【請求項 2】

さらに、前記鋼スラブが、質量%で、  
Ni : 0.005~1.50%、  
Sn : 0.01~0.50%、  
Sb : 0.005~0.50%、  
Cu : 0.01~0.50%、

20

Cr : 0.01~1.50%

P : 0.0050~0.50%

Mo : 0.01~0.50% および

Nb : 0.0005~0.0100%

のうちから選んだ1種または2種以上を含有する請求項1に記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた磁気特性を有する方向性電磁鋼板を安価に得ることが出来る方向性電磁鋼板の製造方法に関するものである。 10

【背景技術】

【0002】

方向性電磁鋼板は、変圧器や発電機の鉄心材料として用いられる軟磁性材料で、鉄の磁化容易軸である<001>方位が鋼板の圧延方向に高度に揃った結晶組織を有するものである。このような集合組織は、方向性電磁鋼板の製造工程中、二次再結晶焼鈍の際にいわゆるゴス（Goss）方位と称される{110}<001>方位の結晶粒を優先的に巨大成長させる、二次再結晶を通じて形成される。

【0003】

従来、このような方向性電磁鋼板は、4.5mass%以下程度のSiと、MnS、MnSeおよびAlNなどのインヒビター成分を含有するスラブを、1300℃以上に加熱し、インヒビター成分を一旦固溶させたのち、熱間圧延し、必要に応じて熱延板焼鈍を施して、1回または中間焼鈍を挟む2回以上の冷間圧延によって最終板厚とし、ついで湿潤水素雰囲気中で一次再結晶焼鈍を施して、一次再結晶および脱炭を行い、ついでマグネシア（MgO）を主剤とする焼鈍分離剤を塗布してから、二次再結晶およびインヒビター成分の純化のために、1200℃で5h程度の最終仕上焼鈍を行うことによって製造されてきた（例えば、特許文献1、特許文献2および特許文献3）。 20

【0004】

上述したとおり、従来の方向性電磁鋼板の製造に際しては、MnS、MnSe、AlNなどの析出物（インヒビター成分）をスラブ段階で含有させて、1300℃を超える高温のスラブ加熱をすることにより、これらのインヒビター成分を一旦固溶させ、後工程で微細析出させることによって二次再結晶を発現させるという工程が採用されてきた。 30

【0005】

このように、従来の方向性電磁鋼板の製造工程では、1300℃を超える高温でのスラブ加熱が必要であったため、その製造コストは極めて高いものとならざるを得ず、近年の製造コスト低減の要求に応えることができないというところに問題を残していた。

【0006】

こうした問題を解決するために、例えば、特許文献4では、酸可溶性Al（sol.Al）を0.010~0.060%含有させ、スラブ加熱を低温に抑えて脱炭焼鈍工程で適正な窒化雰囲気を用いて窒化を行なうことにより、また、特許文献5では、二次再結晶焼鈍の昇温過程において700~800℃の温度域で少なくとも4時間以上滞在させ、窒化处理によって生成した窒化物を溶体化・再析出させることにより、それぞれ、二次再結晶時に（Al、Si）Nを析出させインヒビターとして用いる方法が提案されている。 40

（Al、Si）Nは鋼中に微細分散することで有効なインヒビターとして機能するが、Alの含有量によってインヒビター強度が決まるために、製鋼でのAl的中精度が不十分な場合は、十分な粒成長抑制力が得られない場合があった。このような途中工程で窒化处理を行ない、（Al、Si）NあるいはAlNをインヒビターとして利用する方法が数多く提案されているが、最近では、スラブ加熱温度が1300℃を超える製造方法等も開示されている。

【0007】

一方、そもそもスラブにインヒビター成分を含有させずに二次再結晶を発現させる技術 50

については、特許文献6に、インヒビター成分を含有させなくとも二次再結晶が出来る技術（インヒビターレス法）が開示されている。

ここに、インヒビターレス法は、より高純度化した鋼を利用し、テクスチャー（集合組織の制御）によって二次再結晶を発現させる技術である。しかしながら、インヒビターレス法では、高温のスラブ加熱が不要であって、低コストでの方向性電磁鋼板の製造が可能であるものの、インヒビターを有しないが故に、製造工程中での温度ばらつきなどの影響を受けて、製品での磁気特性にバラつきが生じやすいといった不利があった。

#### 【0008】

また、集合組織の制御は、磁気特性に対して重要な要素であるため、集合組織制御を行う温間圧延などには、多くの条件が提案されている。こうした集合組織制御が十分に行なえない場合は、インヒビターを用いる技術に比べると、二次再結晶後のゴス方位（ $\{110\}<001>$ ）への集積度が低く、磁束密度も低くなる。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0009】

【特許文献1】 米国特許第1965559号明細書

【特許文献2】 特公昭40-15644号公報

【特許文献3】 特公昭51-13469号公報

【特許文献4】 特許第2782086号公報

【特許文献5】 特開平04-235222号公報

【特許文献6】 特開2000-129356号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0010】

上述したとおり、これまで提案されてきた方向性電磁鋼板の製造方法では、良好な磁気特性を安定的に実現することが難しい場合が多かった。

これに対し、発明者らは、スラブ加熱温度を抑えつつ、磁気特性のバラつきを低減した方向性電磁鋼板を製造するために、インヒビター成分を含有させない方向性電磁鋼板の製造方法を用いて一次再結晶集合組織の作り込みを行ない、これに途中工程で窒化を利用して窒化珪素（ $\text{Si}_3\text{N}_4$ ）を析出させ、この窒化珪素をインヒビターとして利用することを検討した。

すなわち、方向性電磁鋼板で一般に数%程度含有される珪素を窒化珪素として析出させ、インヒビターとして利用することが可能であれば、窒化处理時の窒化量を制御することによって、窒化物形成元素（Al、Ti、Cr、V等）の多寡によらず同等の粒成長抑制力が得られるのではないかと考えた。

#### 【0011】

ここで、純粋な窒化珪素は、AlN中にSiが固溶した（Al,Si）Nとは異なり、鋼との結晶格子のmisfitが大きく、また共有結合特有の複雑な結晶構造を有するため、粒内に微細に析出させることは極めて困難であることが知られている。従って、単純に従来法に従って窒化处理を行った場合は、粒内に窒化珪素を微細析出させることが困難であると考えられる。

#### 【0012】

しかしながら、発明者らは、これを逆に利用することによって、選択的に粒界に析出させることが出来る可能性があると考え、種々検討を行なったところ、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ を粒界に選択的に析出させることが可能であること、および適切な仕上げ焼鈍条件を選択することによって、粗大な析出物をインヒビターとして利用し、効果的な二次再結晶粒を得ることが出来ることを見出した。

#### 【0013】

すなわち、表層窒素濃化層からの窒素の粒界拡散の挙動と、窒化珪素の析出挙動の詳細な検討により、Alを100ppm未満に抑制したインヒビターレス成分に準じた成分を用いて、

10

20

30

40

50

高温スラブ加熱を回避しつつ、窒化処理による窒素増量を適用することで、AlNではなく窒化珪素を析出させ、この窒化珪素を正常粒成長の抑制力として機能させることで、磁気特性のバラつきを大幅に低減し、工業的に安定して良好な特性を有する方向性電磁鋼板の製造方法に想到したのである。

#### 【0014】

本発明は、上記の知見に基づき開発されたもので、窒化珪素を形成する目的で二次再結晶前の鋼板に窒素を加えた方向性電磁鋼板に対し、窒素を鋼中へ効率的に拡散させ、窒化珪素を粒界に析出させることで、良好な磁気特性を有する方向性電磁鋼板が得られる方向性電磁鋼板の製造方法を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0015】

本発明の要旨構成は次のとおりである。

1. 質量%で、C：0.08%以下、Si：2.0～4.5%およびMn：0.5%以下を含有すると共に、S、SeおよびOをそれぞれ50質量ppm未満、sol.Alを100質量ppm未満、Nを80質量ppm以下に抑制し、さらに、 $[\text{ppm sol.Al}] - [\text{ppm N}] \times (26.98/14.00) \leq 30$  質量ppm（但し、 $[\text{ppm X}]$  はX元素の鋼中含含有率（質量ppm））の範囲に制御し、残部はFeおよび不可避的不純物の組成になる鋼スラブを、再加熱することなくあるいは再加熱後、熱間圧延を施して熱延板としたのち、焼鈍および圧延によって最終板厚の冷間圧延板とし、二次再結晶焼鈍前までに窒素増量（ $\Delta N$ ）が50質量ppm以上1000質量ppm以下となる窒化処理を、800℃以下の温度で、または800℃超の温度で30秒以下施した後、焼鈍分離剤を塗布し、二次再結

晶焼鈍を施す一連の方向性電磁鋼板の製造工程において、  
上記二次再結晶焼鈍の昇温過程で、一旦、400～600℃の温度域（T1）に昇温した後、300℃以上600℃未満の温度域（T2）に20時間以上滞留させ、さらに、15℃/h以上の速度で少なくとも800℃まで昇温する方向性電磁鋼板の製造方法。

#### 【0016】

2. さらに、前記鋼スラブが、質量%で、

Ni：0.005～1.50%、

Sn：0.01～0.50%、

Sb：0.005～0.50%、

Cu：0.01～0.50%、

Cr：0.01～1.50%

P：0.0050～0.50%

Mo：0.01～0.50%および

Nb：0.0005～0.0100%

のうちから選んだ1種または2種以上を含有することを特徴とする前記1に記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

#### 【発明の効果】

#### 【0017】

本発明によれば、高温スラブ加熱を施さずとも、磁気特性のバラつきが大幅に低減され、工業的に安定して良好な特性を有する方向性電磁鋼板を得ることが出来る。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0018】

【図1】(a)および(b)は、脱炭焼鈍を行なった後、500ppmの窒化増量を得られるよう窒化処理を行ない400℃まで昇温した後、そこから滞留時間が25時間となる昇温速度で500℃まで昇温し、さらに、昇温速度：20℃/hで800℃まで昇温してその後直ちに水冷し、その板厚中央部および板表層部を電子顕微鏡により観察した図である。

【図2】脱炭焼鈍を行なった後、500ppmの窒素増量を得られるよう窒化処理を行ない400℃まで昇温した後、そこから滞留時間が25時間となる昇温速度で500℃まで昇温し、さらに、昇温速度：20℃/hで800℃まで昇温してその後直ちに水冷した、その組織のEDS（エネルギー分散型X線分光）スペクトルである。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0019】

以下、本発明を具体的に説明する。

まず、本発明において、鋼スラブの成分組成の限定理由について説明する。なお、以下に記載する「%」および「ppm」表示は特に断らない限り、それぞれ質量%および質量ppmを意味するものとする。

C:0.08%以下

Cは、一次再結晶集合組織を改善する上で有用な元素であるが、含有量が0.08%を超えると、かえって一次再結晶集合組織の劣化を招くので、本発明では0.08%以下に限定した。磁気特性の観点から望ましい添加量は、0.01~0.06%の範囲である。なお、要求される磁気特性のレベルがさほど高くない場合には、一次再結晶焼鈍における脱炭を省略あるいは簡略化するために、Cを0.01%以下としてもよい。

10

## 【0020】

Si:2.0~4.5%

Siは、電気抵抗を高めることによって鉄損を改善する有用元素であるが、含有量が4.5%を超えると、冷間圧延性が著しく劣化するので、Siは4.5%以下に限定した。また本発明では、Siを窒化物形成元素として機能させる必要があるため、2.0%以上含有させることが重要である。なお、鉄損の観点からの望ましい添加量は、2.0~4.5%の範囲である。

## 【0021】

Mn:0.5%以下

Mnは、製造時における熱間加工性を向上させる効果があるので、0.005%以上含有させることが好ましいが、含有量が0.5%を超えた場合には、一次再結晶集合組織が悪化して磁気特性の劣化を招くので、Mnは0.5%以下に限定した。

20

## 【0022】

S, SeおよびO:それぞれ50ppm未満

S, SeおよびO量がそれぞれ50ppm以上になると、所望の二次再結晶を得ることが困難となる。この理由は、粗大な酸化物や、スラブ加熱によって粗大化したMnS, MnSeが一次再結晶組織を不均一にするためである。従って、S, SeおよびOはいずれも、50ppm未満に抑制するものとした。

## 【0023】

sol.Al:100ppm未満

Alは、表面に緻密な酸化膜を形成し、窒化の際にその窒化量の制御を困難にしたり、脱炭を阻害したりすることがあるため、Alはsol.Al量で100ppm未満に抑制した。但し、酸素親和力の高いAlは、製鋼で微量添加することによって鋼中の溶存酸素量を低減し、鋼板の特性劣化につながる酸化物系介在物の低減などを見込めるため、100ppm未満の範囲で添加することにより磁性劣化を抑制することが出来る。

30

## 【0024】

N:80ppm以下

本発明は、インヒビターレスの製造方法を適用し集合組織の作り込みまでを行なうため、Nは80ppm以下に抑制する必要がある。80ppmを超えると粒界偏析の影響や微量窒化物の形成により、集合組織が劣化するといった弊害が生じるからである。また、スラブ加熱時の「フクレ」などの欠陥の原因となることもあるため、80ppm以下に抑制する必要がある。なお、望ましくは60ppm以下である。

40

## 【0025】

$[\text{ppm sol.Al}] - [\text{ppm N}] \times (26.98/14.00) \leq 30\text{ppm}$  (但し、 $[\text{ppm X}]$  はX元素の鋼中含有率 (ppm) )

窒化处理後、窒化珪素を析出させることが本発明の特徴であるところ、窒化处理後、過剰なAlが残存した状況では、より熱力学的に安定な析出状態である、AlNにSiが固溶した (Al,Si) Nが析出してしまう。このため、純粋にAlと結合する以上に、窒化により供給したNが析出してしまい、純粋な窒化珪素を安定的に析出させることが困難になる。

50

そこで、本発明では、 $[\text{ppm sol.Al}] - [\text{ppmN}] \times (26.98/14.00)$ を30ppm以下に制御する。かかる制御によって、AlNとして析出するために必要なN量以上のNを事前に含有させておくことが出来るため、窒化処理以前に、AlをAlNとして析出させておくことが可能となり、窒化処理によって追加した $\Delta N$ が窒化珪素の形成に効果的に利用することが出来るようになる。

さらに、窒化珪素を制御する上で、 $[\text{ppm sol.Al}] - [\text{ppmN}] \times (26.98/14.00)$ を0 ppm以下に制御することが好ましい。 $[\text{ppm sol.Al}] - [\text{ppmN}] \times (26.98/14.00)$ が0 ppm以下の範囲では、概ね50ppm以上の窒化により窒化珪素を形成させることが出来るからである。なお、 $[\text{ppm sol.Al}] - [\text{ppmN}] \times (26.98/14.00)$ の下限値は、特に限定しないが、工業的には-30ppm程度である。

また、 $[\text{ppm sol.Al}] - [\text{ppmN}] \times (26.98/14.00)$ が0 ppm超、30ppm以下の範囲では、純粋な窒化珪素を形成するために、0 ppm以下の範囲より多くの窒素増加分( $\Delta N$ )が必要となるものの、析出に寄与する残留Al量が微量であるため、純粋な窒化珪素を析出させることが出来る。なお、この時の窒素増加分( $\Delta N$ )は、65ppm以上が好ましい。

他方、 $[\text{ppm sol.Al}] - [\text{ppmN}] \times (26.98/14.00)$ が30ppmを超える条件では、追加で微細析出するAlNあるいは(Al,Si)Nの影響が大きくなって、析出する窒化珪素量が安定的に得られなかったり、より熱力学的に安定なAlNや(Al,Si)Nの析出によって二次再結晶温度が過剰に高くなったりするため、二次再結晶不良を招来しやすくなる。

従って、本発明では、少なくとも $[\text{ppm sol.Al}] - [\text{ppmN}] \times (26.98/14.00)$ を30ppm以下に抑制する必要がある。

#### 【0026】

以上、必須成分について説明したが、本発明では、工業的により安定して磁気特性を改善する成分として、以下の元素を適宜含有させることが出来る。なお、残部は、Feおよび不可避的不純物である。

Ni:0.005~1.50%

Niは、熱延板組織の均一性を高めることにより、磁気特性を改善する働きがあって、そのためには0.005%以上含有させることが好ましいが、含有量が1.50%を超えると所望の二次再結晶を得ることが困難となり、磁気特性が劣化するので、Niは0.005~1.50%の範囲で含有させることが望ましい。

#### 【0027】

Sn:0.01~0.50%

Snは、二次再結晶焼鈍中の鋼板の窒化や酸化を抑制し、良好な結晶方位を有する結晶粒の二次再結晶を促進して磁気特性を向上させる有用元素であり、そのためには0.01%以上含有させることが好ましいが、0.50%を超えて含有されると冷間圧延性が劣化するので、Snは0.01~0.50%の範囲で含有させることが望ましい。

#### 【0028】

Sb:0.005~0.50%

Sbは、二次再結晶焼鈍中の鋼板の窒化や酸化を抑制し、良好な結晶方位を有する結晶粒の二次再結晶を促進して磁気特性を効果的に向上させる有用元素であり、その目的のためには0.005%以上含有させることが好ましいが、0.50%を超えて含有されると冷間圧延性が劣化するので、Sbは0.005~0.50%の範囲で含有させることが望ましい。

#### 【0029】

Cu:0.01~0.50%

Cuは、二次再結晶焼鈍中の鋼板の酸化を抑制し、良好な結晶方位を有する結晶粒の二次再結晶を促進して磁気特性を効果的に向上させる働きがあり、そのためには0.01%以上含有させることが好ましいが、0.50%を超えて含有されると熱間圧延性の劣化を招くので、Cuは0.01~0.50%の範囲で含有させることが望ましい。

#### 【0030】

Cr:0.01~1.50%

Crは、フォルステライト被膜の形成を安定化させる働きがあり、そのためには0.01%以

10

20

30

40

50

上含有させることが好ましいが、一方でその含有量が1.50%を超えると所望の二次再結晶を得ることが困難となり、磁気特性が劣化するので、Crは0.01~1.50%の範囲で含有させることが望ましい。

【0031】

P:0.0050~0.50%

Pは、フォルステライト被膜の形成を安定化させる働きがあり、そのためには0.0050%以上含有させることが好ましいが、含有量が0.50%を超えると冷間圧延性が劣化するので、Pは0.0050~0.50%の範囲で含有させることが望ましい。

【0032】

Nb:0.0005~0.0100%、Mo:0.01~0.50%

10

NbおよびMoは、スラブ加熱時の温度変化による割れの抑制等を介して、熱延後のヘゲを抑制する効果を有している。これらの元素は、少なくともどちらか一方を、上記下限値以上含有させなければヘゲ抑制の効果は小さく、一方、どちらかが上記上限を超えると、炭化物や窒化物を形成するなどして最終製品まで残留した際、鉄損劣化を引き起こすため、上述した範囲とすることが望ましい。

【0033】

次に、本発明の製造方法について説明する。

上記の好適成分組成範囲に調整した鋼スラブを、再加熱することなくあるいは再加熱したのち、熱間圧延に供する。なお、スラブを再加熱する場合には、再加熱温度は、1000℃以上1300℃以下程度とすることが望ましい。というのは、1300℃を超えるスラブ加熱は、スラブの段階で鋼中にインヒビターをほとんど含まない本発明にとって無意味であり、コストアップの要因となるだけである。一方、1000℃未満のスラブ加熱では、熱間圧延時の圧延荷重が高くなって、圧延することが困難になるからである。

20

【0034】

ついで、熱延板に、焼鈍および圧延を施すことによって最終板厚の冷間圧延板とする。具体的には、必要に応じて熱延板焼鈍を施したのち、1回の冷間圧延あるいは中間焼鈍を挟む2回以上の冷間圧延を施して、最終冷延板とする。この冷間圧延は、常温で行ってもよいし、常温より高い温度たとえば250℃程度に鋼板温度を上げて圧延する温間圧延としてもよい。

【0035】

30

引続き、最終冷間圧延板に一次再結晶焼鈍を施す。この一次再結晶焼鈍の目的は、圧延組織を有する冷間圧延板を一次再結晶させて、二次再結晶に最適な一次再結晶粒径に調整することである。そのためには、一次再結晶焼鈍の焼鈍温度を800℃以上950℃未満程度とすることが望ましい。なお、この時の焼鈍雰囲気は、湿水素窒素あるいは湿水素アルゴン雰囲気とし、脱炭焼鈍を兼ねても良い。

【0036】

本発明における窒素増量のための窒化処理は、冷間圧延後から一次再結晶焼鈍後に焼鈍分離剤を塗布する前、の間で施す。窒化の手法は、増量する窒化量を制御できれば、特に限定しないが、過去実施されている、例えば、コイル形態のままNH<sub>3</sub>雰囲気ガスを用いてガス窒化を行う手法や、走行するストリップに対して連続的に窒化を行う手法を採ることが出来る。また、ガス窒化に比べて窒化能の高い塩浴窒化を利用することも好ましい。

40

【0037】

上記窒化処理の際、重要な点は表層に窒化物層を得ることである。特に鋼中への拡散を抑制するために800℃以下の温度で窒化を行なうことが望ましいが、時間を短時間（例えば30秒程度）とすることで高温であっても表面へ窒化物層を形成させることが可能となる。

また、窒化による窒素増量(ΔN)が概ね50ppmを超える条件で、本発明に適した窒化珪素を確認することが出来るものの、 $0 \text{ ppm} < [\text{ppm sol.Al}] - [\text{ppm N}] \times (26.98/14.00) \leq 30 \text{ ppm}$ の範囲では、窒化処理により増加したNが、窒化珪素に比べ熱力学的に安定なAlN、あるいはSiを固溶した(Al,Si)Nとして析出するため、窒化珪素を析出させるためには

50

、より多くの窒素が必要となるため、50ppm程度の窒素増量では、窒化珪素の析出が不安定になるおそれがある。そこで、65ppm以上の窒素量を窒化によって鋼板に与えることにより、窒化珪素の析出が効果的に達成される。一方、1000ppmを超えると窒化珪素の析出量が過多となり二次再結晶が生じないといった問題が生じる。

従って、窒化による窒素増量は50ppm以上1000ppm以下とするのが肝要であって、65ppm以上1000ppm以下とするのが好ましく、80ppm以上1000ppm以下とするのが更に好ましい。なお、当該窒素濃度は、たとえ鋼板の一部に濃化していたとしても、鋼板の厚み方向の平均に均した値である。

#### 【0038】

窒化（窒素増量）工程は一次再結晶焼鈍前、焼鈍中、焼鈍後のいずれのタイミングでも適用可能であるが、最終冷間圧延前の焼鈍で一部のAlNが固溶し、sol.Alが存在した状態で冷却されることがあるため、一次再結晶焼鈍前に適用した場合、残留するsol.Alの影響で析出状態が理想状態とは異なるおそれがある。従って、再び固溶AlがAlNとして析出する一次再結晶焼鈍昇熱後のタイミング、すなわち一次再結晶焼鈍中あるいは焼鈍後で窒化处理を行なうことが、窒化珪素の析出を安定的に制御出来るので好ましい。

#### 【0039】

上記一次再結晶焼鈍および窒化处理を行った後、鋼板表面に焼鈍分離剤を塗布する。二次再結晶焼鈍後の鋼板表面にフォスファイト被膜を形成するためには、焼鈍分離剤の主剤をマグネシア (MgO) とする必要があるが、フォスファイト被膜の形成が必要ない場合には、焼鈍分離剤主剤として、アルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) やカルシア (CaO) など、二次再結晶焼鈍温度より高い融点を有する適当な酸化物を用いることが出来る。

#### 【0040】

焼鈍分離剤塗布に引続き二次再結晶焼鈍を行なう。雰囲気は、N<sub>2</sub>、Ar、H<sub>2</sub>あるいはこれらの混合ガスのいずれもが適合する。二次再結晶焼鈍の昇温過程において表層の窒化物層は分解し、Nが鋼中へ拡散する。粒界偏析元素であるNは、粒界を拡散経路として、鋼中へ拡散する。窒化珪素は、鋼とのmisfit率が大きいため、その析出速度は極めて遅い。ここで、窒化珪素の析出は、正常粒成長の抑制が目的であるため、正常粒成長が進行する800℃の段階では十分な量が粒界上に選択的に析出している必要がある。

#### 【0041】

そのためには、800℃までの昇温過程を5h以上とする焼鈍を行うことで析出させることが出来るが、焼鈍条件によっては析出物が大きくなりすぎて、二次再結晶に必要なオストワルド成長や固溶などに必要な時間が長くなる場合や、板厚方向に均一な濃度で析出させることができない場合がある。これを、板厚方向に均一に粒径：1μm以下の窒化珪素、さらに言えば、鋼板全体の70%以上が粒径：0.5μm以下の窒化珪素を析出させることによって、一段と製造上の安定性を高めることが出来る。

#### 【0042】

このため、一度T1℃ (400≤T1≤600) まで昇温することで、表層に得られた窒化物層を分解し、T2℃ (300≤T2<600) の範囲で20時間以上滞留させることで、分解した窒素が鋼板中に均一に拡散する。滞留時間の上限については必ずしも設ける必要はないが、150時間を超える焼鈍を行なっても焼鈍に要するエネルギーばかりが必要になるだけであるため、150時間以下の時間で行なうことが望ましい。また、上記T2の好ましい温度域は300～500℃である。

そして、上記滞留後は15℃/h以上の速度で少なくとも800℃まで到達させることによって、板厚方向に均一に窒化珪素を析出させることが出来る。

#### 【0043】

このように、Al量を抑制し、窒化处理によるAlNや (Al,Si) Nの析出を抑え、さらに他のMnS、MnSe等に代表されるインヒビター成分をほとんど含有しないスラブに対し、上述した本発明に従う工程を適用すると、二次再結晶焼鈍昇温過程および二次再結晶開始までの段階において、従来のインヒビターに比べて粗大なサイズ (100nm以上) の窒化珪素を粒界に選択的に形成することが出来る。

## 【0044】

図1(a)および(b)は、脱炭焼鈍を行なった後、500ppmの窒化増量が得られるよう窒化処理を行ない400℃まで昇温した後、そこから滞留時間が25時間となる昇温速度で500℃まで昇温し、さらに、昇温速度：20℃／hで800℃まで昇温してその後直ちに水冷し、その板厚中央部および板表層部を電子顕微鏡により観察したものである。同図から明らかなように、従来利用されてきた微細析出物（＜100nm）とは異なり、最小のものであっても100nm～1μm程度の粗大でかつAl成分を含まない窒化珪素が板厚方向に均一に粒界析出している様子が確認される。また、図2は、上記析出物を同定したEDSスペクトルである。

## 【0045】

製造上、窒化珪素の析出には、二次再結晶昇温過程を利用するのがエネルギー効率の観点から、最も有効であることは明白であるが、同様のヒートサイクルを利用すれば窒化珪素の粒界選択析出は可能であるため、長時間の二次再結晶焼鈍の前に、窒化珪素分散焼鈍として、別途の熱処理を実施することも可能である。

## 【0046】

さらに、実際に二次再結晶が生じる820℃～1050℃間の温度域においては、昇温速度を15℃／h以下として保定均熱処理を10時間以上行なうことが好ましい。本発明で利用する窒化珪素は、従来利用されているインヒビター（析出物粒径＜100nm）とは異なり粗大（析出粒径≥100nm）であるため、析出物が、熱力学的に固溶あるいはオストワルド成長するために必要な時間は長くなる。すなわち、スラブ中にAlを100ppm以上含ませてAlNあるいは（Al,Si）Nを微細析出させる技術とは異なり、一次再結晶組織の正常粒成長の抑制力が小さくなるのに、より長い時間を要する。

## 【0047】

なお、二次再結晶温度近傍で等温保持する技術は、一般に、二次再結晶の核生成や、粒成長に時間を要する場合に適用するものであるが、本発明では、目的が大きく異なり、窒化珪素が熱力学的に形態を変化させるのに必要な時間を確保するためのものである。従って、二次再結晶近傍温度で昇温速度が15℃／hを超える場合、またその時間が10時間未満となる場合は、窒化珪素による正常粒成長の抑制効果が高温まで継続してしまい、安定した磁気特性を得られないおそれがある。

## 【0048】

また、上記の二次再結晶焼鈍後、鋼板表面に、さらに絶縁被膜を塗布、焼き付けることも出来る。かかる絶縁膜の種類については、特に限定されず、従来公知のあらゆる絶縁被膜が適合する。たとえば、特開昭50-79442号公報や特開昭48-39338号公報に記載されているリン酸塩-クロム酸塩-コロイダルシリカを含有する塗布液を鋼板に塗布し、800℃程度で焼き付ける方法が好適である。

## 【0049】

さらに、本発明では、平坦化焼鈍により、鋼板の形状を整えることが可能であり、この平坦化焼鈍を、絶縁被膜の焼付け処理と兼ねることも出来る。

## 【実施例】

## 【0050】

## 【実施例1】

Si：3.0%、C：0.04%、Mn：0.05%、S：0.001%、Cu：0.04%およびSb：0.01%を含有し、AlとNを表1に示す割合で含有する珪素鋼板スラブを、1100℃、30分加熱後、熱間圧延して2.2mmの板厚の熱延板とし、1050℃、1分間の焼鈍を施した後、冷間圧延により0.26mmの最終板厚とし、得られた冷間圧延コイルの中央部から、100mm×400mmサイズの試料を採取し、ラボにて一次再結晶焼鈍と脱炭を兼ねた焼鈍を行った。また、一部試料については一次再結晶焼鈍と脱炭と連続窒化（ガス：NH<sub>3</sub>とN<sub>2</sub>の混合ガスを利用した窒化処理）を兼ねた焼鈍を行った。その後、窒化を施していない試料に対しては、バッチ処理の窒化（塩浴：シアン酸塩を主成分とする塩を利用した窒化処理、ガス：NH<sub>3</sub>とN<sub>2</sub>の混合ガスを利用した窒化処理）を行い、鋼中窒素量を増加させた。窒素は全厚を対象としたものを化学分析によって定量した。同一条件の鋼板を一条件につき21枚作製した。

引続き、 $\text{TiO}_2$ を5質量部混合した $\text{MgO}$ を主体とする焼鈍分離剤を水スラリー状にしてから塗布、乾燥し鋼板上に焼き付けた。この鋼板のうち20枚に対して、表1に示したT1温度まで昇温し、その後、T2温度の範囲で滞留させ、それから800℃まで表1に示した昇温速度で昇温した。その後1050℃まで、昇温速度を一律20℃/hとし、1050℃を超えた後は1200℃までを10℃/hで昇温する最終仕上げ焼鈍を行った。

続いてリン酸塩系のガラスコーティングを塗布して焼付け、磁化力800A/mでの磁束密度( $B_g$ , T)を測定し、評価した。

磁気特性は、各条件20枚の平均値で評価した。また残る1枚については、最終仕上げ焼鈍と同じヒートパターンで800℃まで昇温した後、試料を取り出し、そのまま水焼入れした後、鋼板組織中の窒化珪素を電子顕微鏡により観察し、板表層と板厚中心のそれぞれ圧延方向：0.15mm×板厚方向：0.06mmの領域における析出物数を測定するとともに、鋼板全体での平均粒径を解析した。

測定および解析結果を表1に併記する。

【0051】

【表 1】

表1

| サンプル<br>No | スラブ成分       |            | 窒化処理<br>方法 | 増加<br>窒素量<br>( $\Delta N$ )<br>(ppm) | 熱処理          |                    |                 |                       | 析出物数       |             | 窒化珪素<br>平均粒径<br>(nm) | 磁気特性               |                    |                    | 備考  |
|------------|-------------|------------|------------|--------------------------------------|--------------|--------------------|-----------------|-----------------------|------------|-------------|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----|
|            | Al<br>(ppm) | N<br>(ppm) |            |                                      | T1温度<br>(°C) | T2<br>温度範囲<br>(°C) | 滞留<br>時間<br>(h) | 滞留後<br>昇温速度<br>(°C/h) | 板表面<br>(個) | 板厚中心<br>(個) |                      | 平均<br>$B_g$<br>(T) | 最大<br>$B_g$<br>(T) | 最小<br>$B_g$<br>(T) |     |
| 1          | 60          | 30         | -          | -                                    | 400          | 400~500            | 30              | 20                    | -          | -           | -                    | 1.841              | 1.884              | 1.813              | 比較例 |
| 2          | 60          | 30         | 連続ガス       | 100                                  | 400          | 400~500            | 30              | 20                    | 125        | 110         | 800                  | 1.876              | 1.892              | 1.855              | 発明例 |
| 3          | 60          | 45         | バッチ塩浴      | 400                                  | 400          | 400~500            | 30              | 20                    | 194        | 157         | 700                  | 1.912              | 1.922              | 1.893              | 発明例 |
| 4          | 50          | 45         | バッチガス      | 500                                  | 400          | 400~500            | 30              | 20                    | 179        | 205         | 700                  | 1.885              | 1.897              | 1.877              | 発明例 |
| 5          | 60          | 30         | -          | -                                    | 400          | 400~500            | 10              | 20                    | -          | -           | -                    | 1.836              | 1.864              | 1.822              | 比較例 |
| 6          | 60          | 30         | 連続ガス       | 100                                  | 400          | 400~500            | 10              | 20                    | 259        | 58          | 800                  | 1.844              | 1.865              | 1.831              | 比較例 |
| 7          | 60          | 45         | バッチ塩浴      | 400                                  | 400          | 400~500            | 10              | 20                    | 327        | 56          | 800                  | 1.902              | 1.925              | 1.856              | 比較例 |
| 8          | 50          | 45         | バッチガス      | 500                                  | 400          | 400~500            | 10              | 20                    | 354        | 76          | 850                  | 1.860              | 1.886              | 1.832              | 比較例 |
| 9          | 60          | 30         | -          | -                                    | 400          | 400~500            | 30              | 5                     | -          | -           | -                    | 1.833              | 1.866              | 1.801              | 比較例 |
| 10         | 60          | 30         | 連続ガス       | 100                                  | 400          | 400~500            | 30              | 5                     | 198        | 32          | 1000                 | 1.845              | 1.876              | 1.821              | 比較例 |
| 12         | 50          | 45         | バッチガス      | 500                                  | 400          | 400~500            | 30              | 5                     | 230        | 84          | 1200                 | 1.859              | 1.893              | 1.818              | 比較例 |
| 13         | 60          | 30         | -          | -                                    | 600          | 400~500            | 25              | 30                    | -          | -           | -                    | 1.827              | 1.855              | 1.807              | 比較例 |
| 14         | 60          | 30         | 連続ガス       | 100                                  | 600          | 400~500            | 25              | 30                    | 136        | 108         | 700                  | 1.886              | 1.902              | 1.861              | 発明例 |
| 15         | 60          | 45         | バッチ塩浴      | 400                                  | 600          | 400~500            | 25              | 30                    | 207        | 184         | 500                  | 1.913              | 1.927              | 1.895              | 発明例 |
| 16         | 50          | 45         | バッチガス      | 500                                  | 600          | 400~500            | 25              | 30                    | 235        | 194         | 450                  | 1.898              | 1.916              | 1.878              | 発明例 |
| 17         | 60          | 30         | -          | -                                    | 500          | 500~600            | 20              | 50                    | -          | -           | -                    | 1.821              | 1.842              | 1.801              | 比較例 |
| 18         | 60          | 30         | 連続ガス       | 100                                  | 500          | 500~600            | 20              | 50                    | 150        | 111         | 800                  | 1.891              | 1.910              | 1.865              | 発明例 |
| 19         | 60          | 45         | バッチ塩浴      | 400                                  | 500          | 500~600            | 20              | 50                    | 235        | 196         | 950                  | 1.913              | 1.928              | 1.872              | 発明例 |
| 20         | 50          | 45         | バッチガス      | 500                                  | 500          | 500~600            | 20              | 50                    | 196        | 218         | 900                  | 1.895              | 1.913              | 1.875              | 発明例 |

10

20

30

40

50

## 【0052】

同表に示したとおり、本発明に従う発明例では、インヒビターレスの製造工程で製造されたものに比べ、磁気特性が改善しており、磁束密度のばらつき（最大 $B_8$ ～最小 $B_8$ ）も少ないことが分かる。

## 【0053】

## 〔実施例2〕

表2に示す成分を含有する珪素鋼板スラブを、1100℃、30分加熱後、熱間圧延して2.0mmの板厚の熱延板とし、1050℃、1分間の焼鈍を施した後、冷間圧延により0.27mmの最終板厚としてから、 $PH_2O/PH_2=0.3$ の雰囲気下で、焼鈍温度を820℃として2分間保持し脱炭焼鈍を行なった。その後、一部コイルに対してバッチ処理でガス窒化处理（ $NH_3$ 、 $N_2$ 雰囲気下）を行ない、鋼中N量を増量させた。その後、MgOを主成分とし、 $TiO_2$ を10質量部添加した焼鈍分離剤を水と混ぜてスラリー状としたものを塗布した後、コイルに巻き取って、T1：400℃、T2：400～500℃で30時間滞留し、20℃/hの昇温速度で800℃へ昇温した。次いで、最終仕上げ焼鈍を行ない、さらに、リン酸塩系の絶縁張力コーティングの塗布焼付けと鋼帯の平坦化を目的とする平坦化焼鈍を施して製品とした。

このようにして得られた製品コイルからエプスタイン試験片を採取し、磁束密度（ $B_8$ ）を測定した結果を表2に示す。

## 【0054】

【表 2】

表2

| サンプル<br>No | スラブ成分     |            |           |                 |            |                   | 増加<br>窒素量<br>(ΔN)<br>(ppm) | 磁気特性  | 備考  |
|------------|-----------|------------|-----------|-----------------|------------|-------------------|----------------------------|-------|-----|
|            | Si<br>(%) | C<br>(ppm) | Mn<br>(%) | sol.Al<br>(ppm) | N<br>(ppm) | その他成分             |                            |       |     |
| 1          | 3.05      | 200        | 0.01      | 80              | 60         | —                 | —                          | 1.815 | 比較例 |
| 2          | 3.05      | 200        | 0.01      | 80              | 60         | —                 | 300                        | 1.902 | 発明例 |
| 3          | 3.35      | 200        | 0.03      | 180             | 70         | —                 | —                          | 1.832 | 比較例 |
| 4          | 3.35      | 200        | 0.03      | 180             | 70         | —                 | 300                        | 1.859 | 比較例 |
| 5          | 3.35      | 400        | 0.05      | 80              | 60         | —                 | —                          | 1.823 | 比較例 |
| 6          | 3.35      | 400        | 0.05      | 80              | 60         | —                 | 350                        | 1.915 | 発明例 |
| 7          | 2.90      | 200        | 0.01      | 60              | 50         | Ni:0.01% Sb:0.02% | 200                        | 1.923 | 発明例 |
| 8          | 2.90      | 200        | 0.01      | 60              | 50         | Cu:0.1%           | 200                        | 1.921 | 発明例 |
| 9          | 3.35      | 400        | 0.08      | 60              | 70         | Sn:0.03% Cr:0.03% | 300                        | 1.918 | 発明例 |
| 10         | 3.20      | 300        | 0.05      | 60              | 70         | P:0.008% Mo:0.08% | 300                        | 1.920 | 発明例 |
| 11         | 3.20      | 300        | 0.05      | 80              | 50         | Nb:0.005%         | 250                        | 1.915 | 発明例 |

【0055】

同表に示したとおり、本発明に従う発明例では、いずれも高磁束密度が得られていることが分かる。

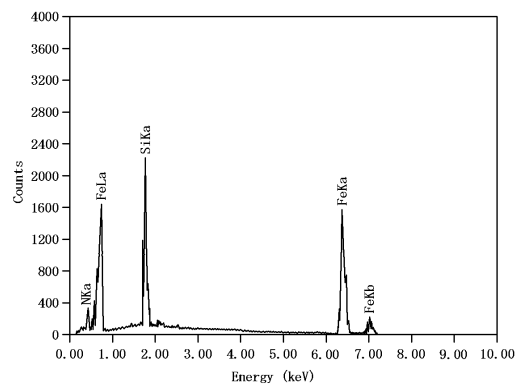
10

20

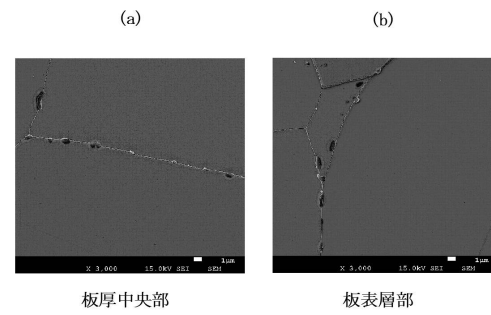
30

40

【図 2】



【図 1】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 早川 康之  
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社内
- (72)発明者 山口 広  
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社内
- (72)発明者 松田 広志  
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社内

審査官 鈴木 葉子

- (56)参考文献 特開2001-107147 (JP, A)  
特開2003-213335 (JP, A)  
特許第3357603 (JP, B2)  
特許第3456415 (JP, B2)  
特開2002-212639 (JP, A)  
米国特許出願公開第2010/0300583 (US, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C21D 8/12, 9/46  
C22C 38/00-38/60