

(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23日(23.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/149345 A1

(51) 国際特許分類:

C23C 22/00 (2006.01) C22C 38/60 (2006.01)
C21D 8/12 (2006.01) C23C 22/08 (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01) C23C 22/78 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) C23C 28/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/001191

(22) 国際出願日: 2020年1月16日(16.01.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

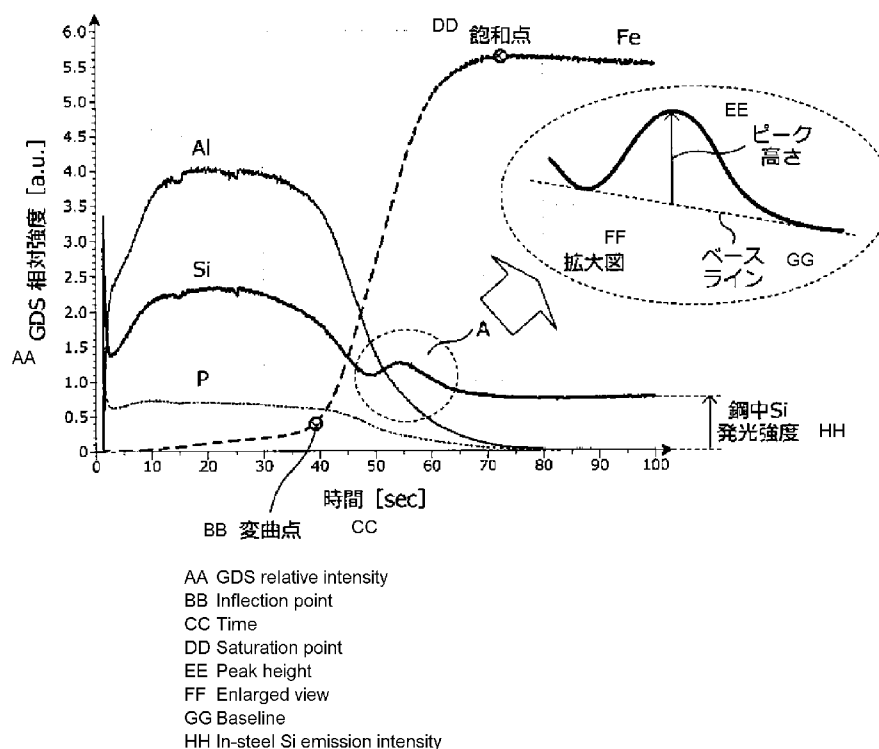
(30) 優先権データ:
特願 2019-005238 2019年1月16日(16.01.2019) JP

(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: 竹田 和年 (TAKEDA Kazutoshi); 〒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). 片岡 隆史 (KATAOKA Takashi); 〒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). 末永 智也 (SUENAGA Tomoya); 〒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). 国田 雄樹 (KUNITA Yuki);

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

(54) 発明の名称: 方向性電磁鋼板及びその製造方法



(57) Abstract: This grain-oriented electrical steel sheet does not have an inorganic coating having forsterite as a main component thereof, the grain-oriented electrical steel sheet being provided with a base steel sheet having a predetermined chemical composition, a silica-containing oxide layer provided on the base steel sheet, an iron-based oxide layer provided on the silica-containing oxide layer, and a tension-imparting insulating coating which is provided on the iron-based oxide layer and which has a thickness of 1-3 μ m and has phosphate and colloidal silica as main components thereof. When

〒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: 棚 井 澄 雄, 外 (TANAI Sumio et al.);
〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 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))

elemental analysis by glow discharge emission spectrometry is performed in the sheet thickness direction from the surface of the tension-imparting insulating coating, the peak Si emission intensity satisfies a predetermined condition.

(57) 要約: この方向性電磁鋼板は、フォルステライトを主成分とする無機質系被膜を有さない方向性電磁鋼板であって、所定の化学成分を有する母材鋼板と、前記母材鋼板上に設けられたシリカ含有酸化物層と、前記シリカ含有酸化物層上に設けられた鉄系酸化物層と、前記鉄系酸化物層上に設けられ、厚みが $1 \sim 3 \mu\text{m}$ であり、リン酸塩及びコロイダルシリカを主成分とする張力付与性絶縁被膜とを備える。前記張力付与性絶縁被膜の表面から板厚方向にグロー放電発光分析法による元素分析を行ったときに、Si 発光強度のピークが所定の要件を充足する。

明 細 書

発明の名称： 方向性電磁鋼板及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、方向性電磁鋼板及びその製造方法に関する。

本願は、2019年1月16日に、日本に出願された特願2019-5238号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 一般に、方向性電磁鋼板は、トランスなどの鉄芯として用いられており、方向性電磁鋼板の磁気特性がトランスの性能に多大な影響を与えることから、磁気特性を改善するよう様々な研究開発がなされてきた。方向性電磁鋼板の鉄損を低減する手段として、例えば以下の特許文献1には、仕上げ焼鈍後の鋼板表面にコロイド状シリカとリン酸塩とを主成分とする溶液を塗布した後焼き付けることで、張力付与コーティングを形成して鉄損を低減する技術が開示されている。更に、以下の特許文献2には、仕上げ焼鈍後の材料表面に対し、レーザービームを照射して局部歪みを鋼板に付与することにより磁区を細分化して、鉄損を低減する技術が開示されている。これらの技術により、方向性電磁鋼板の鉄損は、極めて良好なものとなってきた。

[0003] ところで、近年では、トランスの小型化及び高性能化の要求が高まっており、トランスの小型化のために、磁束密度の高い場合であっても鉄損が良好であるような、高磁場鉄損に優れることが方向性電磁鋼板に求められている。この高磁場鉄損を改善する手段として、通常の方法性電磁鋼板に存在する無機質系被膜を無くし、更に張力を付与することが研究されている。後に張力付与コーティングが形成されることから、無機質系被膜を1次被膜と称し、張力付与コーティングを2次被膜と称することもある。

[0004] 方向性電磁鋼板の表面には、脱炭焼鈍工程で生じるシリカ (SiO_2) を主成分とする酸化層と、焼き付き防止のために表面に塗布された酸化マグネシウムとが、仕上げ焼鈍中に反応することで、フォルステライト (Mg_2SiO

4) を主成分とする無機質系被膜が生成する。無機質系被膜には若干の張力効果があり、方向性電磁鋼板の鉄損を改善する効果がある。しかしながら、これまでの研究の結果、無機質系被膜は非磁性層であることから、磁気特性（特に、高磁場鉄損特性）に悪影響を及ぼすことが明らかとなってきた。従って、無機質系被膜を研磨などの機械的手段、又は、酸洗などの化学的手段を用いて除去したり、高温仕上げ焼鈍における無機質系被膜の生成を防止したりすることにより、無機質系被膜を有しない方向性電磁鋼板を製造する技術や、鋼板表面を鏡面状態とする技術（換言すれば、鋼板表面を磁氣的に平滑化する技術）が研究されている。

[0005] このような無機質系被膜の生成防止又は鋼板表面の平滑化技術として、例えば以下の特許文献3には、通常の仕上げ焼鈍後に酸洗して表面形成物を除去した後、化学研磨又は電解研磨により鋼板表面を鏡面状態とする技術が開示されている。近年では、例えば以下の特許文献4に開示されるような、仕上げ焼鈍時に使用される焼鈍分離剤に対し、ビスマス（Bi）又はビスマス化合物を含有させることにより、無機質系被膜の生成を防止する技術などがある。これら公知の方法により得られた、無機質系被膜を有しない、又は、磁氣的平滑性に優れた方向性電磁鋼板の表面に対して、張力付与コーティングを形成することにより、更に優れた鉄損改善効果が得られることが判明している。

[0006] しかしながら、無機質系被膜には、絶縁性を発現する効果と共に、張力付与性絶縁被膜を塗布する際に密着性を確保する中間層としての効果があり、無機質系被膜を有しない方向性電磁鋼板に対し張力付与性の2次被膜を形成する場合には、無機質系被膜の中間層としての役割を代替する必要がある。

[0007] すなわち、方向性電磁鋼板を通常の製造工程により製造する場合、仕上げ焼鈍後の鋼板表面に無機質系被膜が形成されるが、かかる無機質系被膜は、鋼板中に深く入り込んだ状態で形成されることから、金属である鋼板との密着性に優れている。そのため、コロイド状シリカやリン酸塩などを主成分とする張力付与性絶縁被膜を、無機質系被膜の表面に形成することが可能であ

る。ところが、一般に、金属と酸化物との結合は困難であるため、無機質系被膜が存在しない場合には、張力付与性絶縁被膜と電磁鋼板表面との間で、十分な密着性を確保することが困難であった。

[0008] このような鋼板と張力付与性絶縁被膜との間の密着性を改善する方法として、例えば以下の特許文献5には、無機質系被膜を有しない方向性電磁鋼板を酸性雰囲気中で焼鈍することで鉄系酸化物を形成するとともに、弱還元性雰囲気中で更に焼鈍することで鋼板表面に SiO_2 被膜を形成した後、張力付与性絶縁被膜を形成する技術が開示されている。

[0009] また、無機質系被膜を有しない方向性電磁鋼板において鉄損を改善する方法として、例えば以下の特許文献6には、無機質系被膜を有しない方向性電磁鋼板の表面に活性状態の Si を付着させた後に張力付与性絶縁被膜を形成することで、張力付与性絶縁被膜の下地被膜として、 Si を含む窒化・酸化物層を形成する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：日本国特開昭48-39338号公報
特許文献2：日本国特公昭58-26405号公報
特許文献3：日本国特開昭49-96920号公報
特許文献4：日本国特開平7-54155号公報
特許文献5：日本国特許第4041289号公報
特許文献6：日本国特許第4300604号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] しかしながら、上記特許文献5及び上記特許文献6に開示されている技術を用いた場合であっても、無機質系被膜を有しない方向性電磁鋼板における密着性及び鉄損には改善の余地があった。

[0012] そこで、本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的

とするところは、無機質系被膜を有しない方向性電磁鋼板であっても、張力付与性絶縁被膜の密着性を安定的に向上させ、かつ、優れた磁気特性を実現することが可能な、方向性電磁鋼板及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] 上記課題を解決するために、本発明者らが鋭意検討を行った結果、無機質系被膜を有しない方向性電磁鋼板に対して、特定の酸を用いた酸洗処理及び熱処理を施した後に、更に酸洗処理を施し、張力付与性絶縁被膜と母材鋼板との間に、鉄系酸化物層とシリカ含有酸化物層とを特定の状態で形成させることで、張力付与性絶縁被膜の密着性を安定的に向上させ、かつ、優れた磁気特性を実現することが可能であるとの知見を得ることができた。

上記知見に基づき完成された本発明の要旨は、以下の通りである。

[0014] [1] 本発明の一態様に係る方向性電磁鋼板は、フォーステライトを主成分とする無機質系被膜を有さない方向性電磁鋼板であって、
母材鋼板と；
前記母材鋼板上に設けられたシリカ含有酸化物層と；
前記シリカ含有酸化物層上に設けられた鉄系酸化物層と；
前記鉄系酸化物層上に設けられ、厚みが1～3 μm であり、リン酸塩及びコロイダルシリカを主成分とする張力付与性絶縁被膜と；
を備え、

前記母材鋼板は、化学成分として、質量％で、Siを2.5～4.5％、Mnを0.05～1.00％、Alを0％以上かつ0.05％未満、Cを0％以上かつ0.1％未満、Nを0％以上かつ0.05％未満、Sを0％以上かつ0.1％未満、Seを0％以上かつ0.05％未満及びBiを0％以上かつ0.01％未満含有し、残部がFe及び不純物であり、

前記張力付与性絶縁被膜の表面から板厚方向にグロー放電発光分析法による元素分析を行ったときに、

(a) Si発光強度のピークが2つ以上存在し；

(b) 前記板厚方向に関して、最も母材鋼板側に存在する前記 Si 発光強度のピークであるピーク A が、前記張力付与性絶縁被膜の前記表面から前記板厚方向に沿って Fe 発光強度の増加率が変化する変曲点と、前記 Fe 発光強度が飽和する飽和点と、の間に存在し；

(c) ピーク頭頂部から前記ピークに近接する谷部を結ぶベースラインに垂線を下したときの前記垂線の長さをピーク高さとしたとき、前記ピーク A の前記ピーク高さが、前記母材鋼板中の前記 Si 発光強度の 0.30 倍以上 2.5 倍以下である。

[2] [1] に記載の方向性電磁鋼板では、前記シリカ含有酸化物層が、シリカ及びファイアライトを主成分とし、

前記張力付与性絶縁被膜は、コロイダルシリカを 25～45 質量%含有し、残部がリン酸アルミニウム、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛、リン酸マンガン、リン酸コバルト、及び、リン酸鉄からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上を主成分としてもよい。

[3] [1] 又は [2] に記載の方向性電磁鋼板では、前記鉄系酸化物層が、マグネタイト、ヘマタイト及びファイアライトを主成分としてもよい。

[4] [1] ～ [3] の何れか 1 つに記載の方向性電磁鋼板では、前記母材鋼板の厚みが、0.27 mm 以下であってもよい。

[5] 本発明の別の態様に係る方向性電磁鋼板の製造方法は、母材鋼板と、張力付与性絶縁被膜と、を備え、フォスフェイトを主成分とする無機質系被膜を有さない方向性電磁鋼板の製造方法であって、

前記方向性電磁鋼板の表面を洗浄する洗浄工程と；

硫酸、リン酸及び硝酸の 1 種又は 2 種以上を含有し、合計の酸濃度が 2～20% であり、かつ、液温が 70～90℃ である第 1 処理液を用いて、前記洗浄工程後の前記方向性電磁鋼板の前記表面を処理する第 1 表面処理工程と；

前記第 1 表面処理工程後の前記方向性電磁鋼板を、酸素濃度が 1～21 体積% であり、露点が -20～30℃ である雰囲気の下、700～900℃ の

温度に 10～60 秒間加熱する加熱処理工程と；

硫酸、リン酸及び硝酸の 1 種又は 2 種以上を含有し、合計の酸濃度が 1～10%である第 2 処理液を用いて、前記加熱処理工程後の前記方向性電磁鋼板の前記表面を 1～10 秒間処理する第 2 表面処理工程と；

前記第 2 表面処理工程後の前記方向性電磁鋼板の前記表面に、厚みが 1～3 μm であり、リン酸塩及びコロイダルシリカを主成分とする張力付与性絶縁被膜を形成する張力付与性絶縁被膜形成工程と；

を有する。

[6] [5] に記載の方向性電磁鋼板の絶縁被膜形成方法は、前記洗浄工程の前に、

化学成分として、質量%で、Si を 2.5～4.5%、Mn を 0.05～1.00%、Al を 0.05%以下、C を 0.1%以下、N を 0.05%以下、S を 0.1%以下、Se を 0.05%以下及び Bi を 0.01%以下含有し、残部が Fe 及び不純物である鋼片を熱間圧延する熱間圧延工程と；

任意の焼鈍工程と；

1 回の冷間圧延又は中間焼鈍を挟む 2 回以上の冷間圧延を施す冷間圧延工程と；

脱炭焼鈍工程と；

MgO と Al_2O_3 の混合物にビスマス塩化物を含有させた焼鈍分離剤、又は、MgO と Al_2O_3 の混合物にビスマス化合物と金属の塩素化合物を含有させた焼鈍分離剤を塗布して乾燥させた後、仕上げ焼鈍を施す仕上げ焼鈍工程と；

を更に有してもよい。

発明の効果

[0015] 以上説明したように本発明によれば、無機質系被膜を有しない方向性電磁鋼板であっても、張力付与性絶縁被膜の密着性を安定的に向上させ、かつ、優れた磁気特性を実現することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の実施形態に係る方向性電磁鋼板の構造の一例を模式的に示した説明図である。

[図2]同実施形態に係る方向性電磁鋼板について説明するための説明図である。

[図3A]同実施形態に係る方向性電磁鋼板のグロー放電発光分析法による分析結果の一例を示したグラフ図である。

[図3B]張力付与性絶縁被膜の密着性に劣る方向性電磁鋼板のグロー放電発光分析法による分析結果の一例を示したグラフ図である。

[図4]同実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法の流れの一例を示した流れ図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

[0018] (方向性電磁鋼板について)

まず、図1～図2を参照しながら、本発明の実施形態に係る方向性電磁鋼板について、詳細に説明する。図1は、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の構造の一例を模式的に示した説明図である。図2は、本実施形態に係る方向性電磁鋼板について説明するための説明図である。

[0019] 本発明者らは、(1)例えば1.7T～1.9Tといった高磁場鉄損には、フォルステライト(Mg_2SiO_4)などの無機質系被膜を除去した場合には大きく鉄損が低減すること、(2)1.0kgf/mm²以上の高張力を発現する張力付与性絶縁被膜を無機質系被膜の無い鋼板表面に密着性良く形成するためには、鋼板表面にシリカ含有酸化物層及び鉄系酸化物層を順に形成させることが必要であり、かかるシリカ含有酸化物層及び鉄系酸化物層を形成することにより、張力付与性絶縁被膜の密着性と高磁場鉄損とが良好となること、をそれぞれ見出した。本発明者らは上述の知見に基づいて、本実施

形態に係る方向性電磁鋼板に想到した。

[0020] 本実施形態に係る方向性電磁鋼板 1 は、フォスフェイトを主成分とする無機質系被膜を有しない方向性電磁鋼板であり、図 1 に模式的に示したように、

母材鋼板 11 と；

前記母材鋼板上に設けられたシリカ含有酸化物層 17 と；

前記シリカ含有酸化物層上に設けられた鉄系酸化物層 15 と；

前記鉄系酸化物層上に設けられ、厚みが $1 \sim 3 \mu\text{m}$ であり、リン酸塩及びコロイダルシリカを主成分とする張力付与性絶縁被膜 13 と；

を備える。

シリカ含有酸化物層 17、鉄系酸化物層 15 及び張力付与性絶縁被膜 13 は、図 1 に模式的に示したように、母材鋼板 11 の両面上に設けられる。なお、図 1 では、シリカ含有酸化物層 17、鉄系酸化物層 15 及び張力付与性絶縁被膜 13 が母材鋼板 11 の両面上に設けられる場合について図示しているが、シリカ含有酸化物層 17、鉄系酸化物層 15 及び張力付与性絶縁被膜 13 は、母材鋼板 11 の一方の面上にのみ設けられる場合もある。

[0021] 以下、本実施形態に係る方向性電磁鋼板 1 が有する母材鋼板 11、張力付与性絶縁被膜 13（以下、単に「絶縁被膜」と略記する場合もある。）、鉄系酸化物層 15 及びシリカ含有酸化物層 17 について、詳細に説明する。

[0022] <母材鋼板 11 について>

一般に、方向性電磁鋼板には、化学成分としてケイ素（Si）が含有されるが、ケイ素は極めて酸化されやすいため、脱炭焼鈍後の鋼板表面には、ケイ素を含有する酸化被膜（より詳細には、シリカを主成分とする酸化被膜）が形成される。脱炭焼鈍後の鋼板表面に対し焼鈍分離剤を塗布した後、鋼板をコイル状に巻き取り、仕上げ焼鈍が行われる。通常の方法では、MgO を主成分とする焼鈍分離剤が用いられることで、仕上げ焼鈍中に、MgO と鋼板表面の酸化被膜とが反応して、フォスフェイト（ Mg_2SiO_4 ）を主成分とする無機質系被膜が形成される。しかしながら、

本実施形態に係る方向性電磁鋼板 1 では、上記のようなフォルステライトを主成分とする無機質系被膜を表面に有する方向性電磁鋼板ではなく、フォルステライトを主成分とする無機質系被膜を表面に有しない方向性電磁鋼板が、母材鋼板 11 として用いられる。

[0023] なお、表面に、フォルステライトを主成分とする無機質系被膜を有しない方向性電磁鋼板の製造方法については、以下で改めて説明する。

[0024] 本実施形態に係る方向性電磁鋼板 1 において、母材鋼板 11 として用いられる方向性電磁鋼板は、特に限定されるものではなく、公知の化学成分を有する方向性電磁鋼板を利用することが可能である。このような方向性電磁鋼板として、例えば、化学成分として、質量%で、Si を 2.5～4.5%、Mn を 0.05～1.00%、Al を 0%以上かつ 0.05%未満、C を 0%以上かつ 0.1%未満、N を 0%以上かつ 0.05%未満、S を 0%以上かつ 0.1%未満、Se を 0%以上かつ 0.05%未満及び Bi を 0%以上かつ 0.01%未満含有し、残部が Fe 及び不純物である方向性電磁鋼板を挙げることができる。

[0025] 母材鋼板中の Si 含有量を 2.5 質量%以上とすることで、所望の磁気特性を得ることが可能となる。一方、母材鋼板中の Si 含有量が 4.5 質量%超となる場合には、鋼板が脆くなるため、製造が困難となる。そのため、母材鋼板中の Si 含有量は、4.5 質量%以下とする。

[0026] 母材鋼板中の Mn 含有量を 0.05 質量%以上とすることで、二次再結晶を生じさせるのに必要なインヒビターである MnS の絶対量を確保することが可能となる。一方、母材鋼板中の Mn 含有量が 1.00 質量%を超える場合には、二次再結晶焼鈍において鋼が相変態し、二次再結晶が十分に進行せず、良好な磁束密度と鉄損特性を得ることができない。そのため、母材鋼板中の Mn 含有量は、1.00 質量%以下とする。

[0027] 母材鋼板は、Si 及び Mn の他に、化学成分として Al を 0.05 質量%未満、C を 0.1 質量%未満、N を 0.05 質量%未満、S を 0.1 質量%未満、Se を 0.05 質量%未満及び Bi を 0.01 質量%未満含有しても

よい。これらの元素は含有しなくてもよいので、下限値は0質量%である。

母材鋼板中のAl含有量を0質量%超0.05質量%未満とすることで、鋼板の脆化を抑制しつつ、鉄損特性を改善することが可能となる。

母材鋼板中のC含有量を0質量%超0.1質量%未満とすることで、良好な磁束密度及び鉄損特性を実現することが可能となる。

母材鋼板中のN含有量を0質量%超0.05質量%未満とすることで、製造時の通板性の低下を抑制することが可能となる。

母材鋼板中のS含有量を0質量%超0.1質量%未満とすることで、鋼板の脆化を抑制することが可能となる。

母材鋼板中のSe含有量を0質量%以上0.05質量%未満とすることで、磁性改善効果を実現することができる。

母材鋼板中のBi含有量を0質量%以上0.01質量%未満とすることで、良好な磁束密度及び鉄損特性を実現することができる。

[0028] 本実施形態に係る母材鋼板11の表面には、図2に模式的に示したような、エッチピットとも呼ばれる微細構造21が設けられている。微細構造21は、以下で詳述する本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法において、特定の酸を含有する第1処理液を、無機質系被膜を有しない仕上げ焼鈍後の方向性電磁鋼板の表面に作用させることで形成される。母材鋼板11の表面に、図2に模式的に示したような微細構造21が設けられることで、母材鋼板11の表面に形成されるシリカ含有酸化物層17及び鉄系酸化物層15は、いわゆるアンカー効果により、母材鋼板11との間の密着性が更に向上する。

[0029] <張力付与性絶縁被膜13について>

本実施形態に係る方向性電磁鋼板1の表面には、張力付与性絶縁被膜13が設けられている。張力付与性絶縁被膜13は、方向性電磁鋼板に電気絶縁性を付与することで渦電流損を低減して、方向性電磁鋼板の鉄損を低減する。また、張力付与性絶縁被膜13は、上記のような電気絶縁性以外にも、耐蝕性、耐熱性、すべり性といった種々の特性を奏する。

[0030] 更に、張力付与性絶縁被膜 13 は、方向性電磁鋼板に張力を付与するという機能を有する。張力付与性絶縁被膜 13 は、方向性電磁鋼板に張力を付与して方向性電磁鋼板における磁壁移動を容易にすることで、方向性電磁鋼板の鉄損を低減することができる。

[0031] 張力付与性絶縁被膜 13 は、リン酸塩及びコロイダルシリカを主成分とする、リン酸塩シリカ混合系の張力付与性絶縁被膜である。かかるリン酸塩シリカ混合系の張力付与性絶縁被膜は、例えば、コロイダルシリカを 25～45 質量%含有し、残部がリン酸アルミニウム、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛、リン酸マンガン、リン酸コバルト、及び、リン酸鉄からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上を主成分とすることが好ましい。

[0032] リン酸塩シリカ混合系の張力付与性絶縁被膜 13 の厚み（図 1 における厚み d_1 ）は、1～3 μm の範囲内である。張力付与性絶縁被膜 13 の厚みが 1 μm 未満である場合には、上記のような電気絶縁性、耐蝕性、耐熱性、すべり性、張力付与性といった種々の特性を十分に向上させることができない。一方、張力付与性絶縁被膜 13 の厚みが 3 μm を超える場合には、母材鋼板 11 の占積率が低下するため、好ましくない。張力付与性絶縁被膜 13 の厚みを 1～3 μm の範囲内とすることで、1.0 kgf/mm² 以上の高張力を実現することができる。張力付与性絶縁被膜 13 の厚み d_1 は、好ましくは、2.5～3.0 μm の範囲内である。

[0033] <鉄系酸化物層 15 について>

鉄系酸化物層 15 は、本実施形態に係る方向性電磁鋼板 1 において、後述するシリカ含有酸化物層 17 とともに、母材鋼板 11 と張力付与性絶縁被膜 13 との間の中間層として機能する。鉄系酸化物層 15 は、例えば、マグネタイト (Fe_3O_4)、ヘマタイト (Fe_2O_3)、ファイアライト (Fe_2SiO_4) 等の鉄系酸化物を主成分とする。

[0034] 鉄系酸化物層 15 の主成分である鉄系酸化物は、母材鋼板 11 の表面と酸素とが反応することで形成されるため、鉄系酸化物層 15 と母材鋼板 11 との間の密着性は良好である。また、上述したように、母材鋼板 11 の表面に

は、図2に模式的に示したエッチピットとも呼ばれる微細構造21が設けられている。そのため、微細構造21に形成された鉄系酸化物層15は、後述するシリカ含有酸化物層17とともにいわゆるアンカー効果により、母材鋼板11との間の密着性を更に向上させることができる。

[0035] 一般に、金属とセラミックスとの間の密着性を向上させることは、困難を伴うことが多い。一方、本実施形態に係る方向性電磁鋼板1では、母材鋼板11とセラミックスの一種である張力付与性絶縁被膜13との間に鉄系酸化物層15が設けられていることで、母材鋼板11の表面に無機質系被膜が形成されていないにもかかわらず、張力付与性絶縁被膜13の密着性を向上させることができる。

[0036] 更には、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法において、鉄系酸化物層15の表面に対しても、第2処理液を用いた酸洗処理により図2に示したような微細構造が形成される。そのため、鉄系酸化物層15と張力付与性絶縁被膜13との間の密着性をより一層向上させることができる。

[0037] 本実施形態に係る方向性電磁鋼板1において、鉄系酸化物層15の厚み（図1における厚み d_2 ）は、100～500nmの範囲内であることが好ましい。鉄系酸化物層15の厚み d_2 が100nm未満である場合には、張力付与性絶縁被膜13の形成時に用いる酸性の処理液により、鉄系酸化物層15及びシリカ含有酸化物層17が溶解してしまい、十分な密着性を得ることができない可能性が高くなる。一方、鉄系酸化物層15の厚み d_2 が500nmを超える場合には、鉄系酸化物層15が厚くなりすぎて部分的に剥離する可能性が高くなる。本実施形態に係る方向性電磁鋼板1において、鉄系酸化物層15の厚み d_2 は、150～400nmの範囲内とすることが好ましく、170～250nmの範囲内とすることがより好ましい。

[0038] 鉄系酸化物層15の厚み d_2 は、例えば、X線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS）を用い、本実施形態に係る方向性電磁鋼板1の断面について鉄－酸素間結合の分布を観測することで、特定することができる。すなわち、XPSにて、712

e Vに出現するFe-Oピークの強度と、708 e Vに出現する金属Feピークの強度に着目しながら、張力付与性絶縁被膜13を除去した方向性電磁鋼板1の表面側から母材鋼板11側に向かってスパッタリングを行っていき、測定を開始した最表層から、712 e Vに出現するFe-Oピークの強度と、708 e Vに出現する金属Feピークの強度とが入れ替わる深さ方向位置までを、鉄系酸化物層15の厚みとすることができる。

[0039] 鉄系酸化物層15の主成分は、X線結晶構造解析法やXPSにより分析を行うことで、特定することが可能である。本発明者らによるこれまでの測定結果から、鉄系酸化物層15は、主に酸化鉄を主成分とし、若干のシリカを含有していることが判明している。

[0040] <シリカ含有酸化物層17について>

シリカ含有酸化物層17は、本実施形態に係る方向性電磁鋼板1において、上記の鉄系酸化物層15とともに、母材鋼板11と張力付与性絶縁被膜13との間の中間層として機能する層である。シリカ含有酸化物層17は、シリカと、ファイアライト(Fe_2SiO_4)と、を主成分とする。

[0041] 以下で詳述するように、硫酸、硝酸又はリン酸の少なくとも何れかを含む処理液を用いて、無機質系被膜を有しない方向性電磁鋼板表面を処理することで、図2に示したようなエッチピットとも呼ばれる微細構造21が母材鋼板11の表面に形成され、張力付与性絶縁被膜13の密着性が確保される。ここで、本発明者らは、微細構造が母材鋼板の表面に形成された方向性電磁鋼板における張力付与性絶縁被膜の密着性について、更に詳細に検証を行ったところ、ある製造条件下では、密着性が良好な部分とそうではない部分とが存在することが判明した。

[0042] 上記の現象について検証を行ったところ、密着性が良好な部分では、鉄系酸化物層の下層側（母材鋼板側）に、母材鋼板から拡散してきたSiに起因するシリカとファイアライト(Fe_2SiO_4)とを主成分とする、シリカ含有酸化物層が形成されている一方で、密着性が良好ではない部分には、鉄系酸化物層やシリカ含有酸化物層が存在していないことが判明した。鉄系酸化

物層やシリカ含有酸化物層が存在していない部分が生じる理由の一つとして、鉄系酸化物層やシリカ含有酸化物層の存在量が少ない（換言すれば、厚みが薄い）ことが考えられる。張力付与性絶縁被膜の形成に用いる処理液が酸性であるため、張力付与性絶縁被膜の形成時に、薄い鉄系酸化物層及びシリカ含有酸化物層が溶解して、密着性向上効果が低減したと推測される。また、もうひとつの可能性として、鉄系酸化物層が過剰に生成した可能性が考えられる。鉄系酸化物層が過剰に生成した場合、表面から遊離した酸化鉄（スマッジ）が発生するため、張力付与性絶縁被膜の形成に用いられる処理液が鋼板表面に密着しなかったものと推測される。

[0043] 上記の知見から、張力付与性絶縁被膜の優れた密着性を実現するためには、鉄系酸化物層及びシリカ含有酸化物層を適切な状態で形成させることが重要であることが明らかとなった。

[0044] 上記の知見に基づき、密着性の良好な方向性電磁鋼板をグロー放電発光分析法（Glow Discharge Spectrometry: GDS）により分析したところ、得られるGDSチャートに特徴的なピークが観測されることが明らかとなった。

[0045] 密着性の良好な方向性電磁鋼板のGDSによる分析結果の一例を、図3Aに示し、密着性に劣る方向性電磁鋼板のGDSによる分析結果の一例を、図3Bに示す。何れの方向性電磁鋼板についても、コロイダルシリカ及びリン酸アルミニウムを含む処理液を用いて、張力付与性絶縁被膜を形成している。図3A及び図3Bにおいて、横軸は、分析開始からの経過時間[秒]であり、縦軸は、GDS相対強度[a. u.]である。GDSは、試料の表面をスパッタしながら厚み方向の深い部分に向かって分析していく手法であるため、経過時間が大きいほど、試料の深い部分を分析していることを意味する。また、図3A及び図3Bでは、Fe以外の元素については、得られた結果を3倍に拡大して、図中に表示している。

[0046] 図3A及び図3Bをみると、経過時間が0秒～40秒程度の領域には、Al由来の発光ピーク及びSi由来の発光ピークが認められる。また、Pに由

来するGDS相対強度についても、5秒付近で僅かに増大した後になだらかに減衰しており、Pに由来する、なだらかでブロードに分布する発光ピークが存在しているようにも見受けられる。これらのピークは、Al、Si、Pを含有するということから、張力付与性絶縁被膜13に由来するものである。また、経過時間が長くなるにつれてFe由来の発光ピークが増加していることから、鉄系酸化物層が形成されていることがわかる。

[0047] 図3Aに示した密着性に優れる方向性電磁鋼板のGDS分析結果に着目すると、Al由来の発光ピーク及びP由来の発光ピークは、単調に減少していくのに対し、Si由来の2つ目の発光ピーク（以下、ピークAと呼称する場合がある）が、図3A中の破線で囲った領域Aに観測されていることがわかる。この2つ目の発光ピーク（ピークA）は、Fe由来の発光ピーク強度の増加率が変化する変曲点（図3Aの場合、経過時間40秒程度の位置）から、Fe由来の発光ピーク強度が飽和する点（図3Aの場合、経過時間70秒程度の位置。以下、飽和点と呼称する場合がある）までの間に存在している。Si由来の2つ目の発光ピーク（ピークA）は、ピークが観測される経過時間は異なるものの、密着性が良好な方向性電磁鋼板のいずれにおいても観測された。従って、この2つ目の発光ピーク（ピークA）が、シリカ及びファイアライト（ Fe_2SiO_4 ）とを主成分とする、シリカ含有酸化物層に由来するものであることがわかる。

[0048] また、図3Aの一部に拡大して示したように、2つ目のSi由来のピーク（ピークA）に近接する谷部を結ぶ線分をベースラインとした際に、2つ目のSi由来のピーク（ピークA）のピーク頭頂部からベースラインに下ろした垂線の長さを、ピークAのピーク高さとして定義する。ピークAのピーク高さは、密着性が良好な方向性電磁鋼板のいずれにおいても、鋼中のSi発光強度（すなわち、スパッタが母材鋼板の部分まで進み、Si由来の発光ピークの強度が定常状態となった部分の発光強度）の0.30倍以上2.5倍以下となっていることが明らかとなった。逆に、ピークAのピーク高さが、母材鋼板中のSi発光強度の0.30倍未満である場合、又は、2.5倍を

超える場合には、張力付与性絶縁被膜は密着性に劣ることが明らかとなった。

[0049] このように、方向性電磁鋼板のある深さ位置に、S i 元素が偏析している部分が、本実施形態におけるシリカ含有酸化物層 17 であり、かつ、シリカ含有酸化物層 17 に対応する部分（図 3 A における領域 A）での S i 元素が特定の濃度（鋼中 S i 発光強度の 0.30 倍以上 2.5 倍以下）である場合に、良好な密着性を示すことが明らかとなった。かかる S i 元素の偏析部分は、母材鋼板中から拡散した S i に由来するため、かかる S i 元素の偏析部分は、母材鋼板に近い位置に存在する。

[0050] 一方、図 3 B に示した、密着性に劣る方向性電磁鋼板の G D S 分析結果では、以上説明したような S i 由来の 2 つ目のピークが僅かに観測されているものの、かかるピークの高さは、鋼中 S i 発光強度の 0.30 倍以上 2.5 倍以下とはなっていないことがわかる。なお、密着性に劣る他の方向性電磁鋼板を G D S により分析したときに、S i 由来の 2 つ目のピークが観測されないことがあることも明らかとなった。

[0051] なお、G D S は、直径 5 m m 程度の領域をスパッタしながら分析していく方法であるため、図 3 A に示したような G D S 分析結果は、サンプルの直径 5 m m 程度の領域における各元素の平均的な挙動を観察しているものと考えることができる。従って、方向性電磁鋼板が巻き取られたコイルにおいて、コイルの頭部から任意の距離だけ離れた位置における任意の領域の G D S 分析結果が図 3 A に示したような挙動を示していた場合、コイルの頭部からの距離が同一である部分は、図 3 A に示したものと同様の G D S 分析結果を示すと考えられる。また、コイルの頭部と尾部の双方において、G D S 分析結果が図 3 A に示したような挙動を示していれば、コイル全体において、G D S 分析結果が、図 3 A に示したような挙動を示すものと考えることができる。

[0052] 以上説明したように、本実施形態に係る方向性電磁鋼板 1 では、方向性電磁鋼板 1 の表面から方向性電磁鋼板 1 の板厚方向にグロー放電発光分析法（

GDS) による元素分析を行ったときに、以下の (a) ~ (c) の条件を全て満足するようなシリカ含有酸化物層 17 が存在している。

[0053] (a) Si 発光強度のピークが 2 つ以上存在する。

(b) 板厚方向に関して、最も母材鋼板側に存在する Si 発光強度のピークであるピーク A が、張力付与性絶縁被膜の表面から板厚方向に沿って Fe 発光強度の増加率が変化する変曲点と、Fe 発光強度が飽和する飽和点との間に存在する。

(c) ピーク頭頂部からピークに近接する谷部を結ぶベースラインに垂線を下したときの垂線の長さをピーク高さとしたとき、ピーク A のピーク高さが、母材鋼板中の Si 発光強度の 0.30 倍以上 2.5 倍以下である。

[0054] 上記条件 (a) において、Si 発光強度のピーク数を 2 つ以上としている理由は、以下の通りである。方向性電磁鋼板を GDS により分析した場合に、張力付与性絶縁被膜の状態によっては、張力付与性絶縁被膜に由来する Si 発光ピークにショルダー (ピークの重なり) が発生して、図 3A では 1 つに見えている発光ピークが 2 つ以上に見えてしまう場合が生じうる。また、方向性電磁鋼板では、より強い張力を付与させるために、処理液の Si 濃度を変えながら、複数回にわたって張力付与性絶縁被膜を形成することもある。この場合には、図 3A に示したような GDS 分析結果の左端部 (経過時間が短い = 方向性電磁鋼板の表層側) に、張力付与性絶縁被膜に由来する複数の発光ピークが観測される。しかしながら、Si 発光強度のピーク数が 3 以上となった場合においても、着目すべき Si の偏析部分は、母材鋼板中から拡散してきた Si に由来するため、複数観測されたピークのうち、最も母材鋼板側に存在するピーク (ピーク A) に着目すればよい。

[0055] シリカ含有酸化物層 17 は、第 1 処理液を用いて母材鋼板 11 の表面に微細構造 21 を形成させる酸洗処理を行った後、所定の温度で熱処理を行う際に、形成される。

[0056] 方向性電磁鋼板の表面から GDS による深さ方向分析を行う際の条件は、以下の通りとする。以下のような条件で GDS による深さ方向分析を行うこ

とで、密着性に優れる方向性電磁鋼板では、図3Aに示したようなGDS分析結果を得ることができる。すなわち、一般的なグロー放電発光分光分析装置（例えば、リガク社製GDA750）の高周波モードにて、出力：30W、Ar圧力：3hPa、測定面積：4mmφ、測定時間：100秒で測定を行うことで、図3Aに示したようなGDS分析結果を得ることができる。

[0057] シリカ含有酸化物層17の厚み（図1における厚み d_3 ）は、100nm以下となっていることが多く、20～30nm程度であることもある。なお、シリカ含有酸化物層17の厚みは、GDSにおけるスパッタリング速度と、図3Aの領域Aに示したような、Si由来の第2のピークが観測される経過時間幅と、から算出することができる。

[0058] シリカ含有酸化物層17の主成分は、X線結晶構造解析法やXPSにより分析を行うことで、特定することが可能である。

[0059] <母材鋼板11の厚みについて>

本実施形態に係る方向性電磁鋼板1において、母材鋼板11の厚み（図1における厚み d ）は、特に限定されるものではなく、例えば、0.27mm以下とすることができる。一般に、方向性電磁鋼板において、鋼板の厚みが薄くなるほど張力付与性絶縁被膜の密着性が低下することが多い。しかしながら、本実施形態に係る方向性電磁鋼板1では、鉄系酸化物層15及びシリカ含有酸化物層17が設けられることで、厚み d が0.27mm以下となる場合であっても張力付与性絶縁被膜13の優れた密着性を得ることができる。

[0060] 本実施形態においては、母材鋼板11の厚み d が0.23mm以下と薄い場合であっても、張力付与性絶縁被膜13は優れた密着性を得ることができる。本実施形態に係る方向性電磁鋼板1において、母材鋼板11の厚み d は、0.17～0.23mmの範囲内であることがより好ましい。なお、本実施形態に係る方向性電磁鋼板1における母材鋼板11の厚み d は、上述した範囲に制限されるものではない。

[0061] 本実施形態に係る方向性電磁鋼板は、フォスフェイトを主成分とする無

機質系被膜を有さない。「フォルステライトを主成分とする無機質系被膜が形成されていない」ことは、以下に示す分析により判断する。

[0062] 断面構造中の各層を特定するために、SEM (Scanning Electron Microscope) またはTEM (Transmission Electron Microscope) に取り付けられたEDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) を用いて、板厚方向に沿って線分析を行い、各層の化学成分の定量分析を行う。定量分析する元素は、Fe、P、Si、O、Mg、Alの6元素とする。

[0063] 板厚方向で最も深い位置に存在している層状の領域であり、且つ測定ノイズを除いてFe含有量が80原子%以上およびO含有量が30原子%未満となる領域を母材鋼板であると判断する。

[0064] 上記で特定した母材鋼板を除く領域に関して、測定ノイズを除いて、Fe含有量が80原子%未満、P含有量が5原子%以上、O含有量が30原子%以上となる領域を張力付与性絶縁被膜であると判断する。

[0065] 上記で特定した母材鋼板および張力付与性絶縁被膜を除く領域をシリカ含有酸化物層及び鉄系酸化物層からなる中間層であると判断する。中間層は、全体の平均として、Fe含有量が平均で80原子%未満、P含有量が平均で5原子%未満、Si含有量が平均で20原子%以上、O含有量が平均で30原子%以上を満足すればよい。また、本実施形態では、中間層がフォルステライト被膜ではないので、中間層では、Mg含有量が平均で20原子%未満を満足すればよい。中間層のMg含有量は、好ましくは10原子%以下であり、より好ましくは5原子%以下であり、さらに好ましくは3原子%以下である。

[0066] 以上説明したように、本実施形態に係る方向性電磁鋼板は、母材鋼板11と張力付与性絶縁被膜13との間に鉄系酸化物層15及びシリカ含有酸化物層17を有することで、張力付与性絶縁被膜13の密着性をより一層向上させることが可能となり、また、例えば1.7T～1.9Tといった高磁場鉄

損を極めて低減することが可能となる。

[0067] 本実施形態に係る方向性電磁鋼板の有する磁束密度や鉄損等といった各種の磁気特性は、JIS C 2550に規定されたエプスタイン法や、JIS C 2556に規定された単板磁気特性測定法（Single Sheet Tester：SST）に則して、測定することが可能である。

[0068] 以上、本実施形態に係る方向性電磁鋼板について、詳細に説明した。

[0069] （方向性電磁鋼板の製造方法について）

続いて、図4を参照しながら、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法について、詳細に説明する。図4は、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法の流れの一例を示した流れ図である。

[0070] 本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法では、先だつて言及したように、表面にフォスフェイトを主成分とする無機質系被膜を有しない方向性電磁鋼板（より詳細には、表面にフォスフェイトを主成分とする無機質系被膜を有しない、仕上げ焼鈍後の方向性電磁鋼板）を、母材鋼板11として使用する。

[0071] 無機質系被膜を有しない方向性電磁鋼板を得るための方法については、特に限定されない。例えば、化学成分として、質量%で、Siを2.5～4.5%、Mnを0.05～1.00%、Alを0.05%以下、Cを0.1%以下、Nを0.05%以下、Sを0.1%以下、Seを0.05%以下及びBiを0.01%以下含有し、残部がFe及び不純物である鋼片を熱間圧延する熱間圧延工程と、任意の焼鈍工程と、1回の冷間圧延又は中間焼鈍を挟む2回以上の冷間圧延を施す冷間圧延工程と、脱炭焼鈍工程と、仕上げ焼鈍工程とを有する方法が挙げられる。

ここで、無機質系被膜を形成しないためには、例えば、無機質系被膜を形成しない焼鈍分離剤を塗布して仕上げ焼鈍を行う方法や、一般的に用いられる焼鈍分離剤を用いて仕上げ焼鈍を行った後、生成した無機質系被膜を研削や酸洗等といった公知の方法で除去する方法などが挙げられる。

[0072] 上記の方法のうち、無機質系被膜を形成しない焼鈍分離剤を用いて仕上げ

焼鈍を実施する方法の方が、制御が容易であり、かつ、鋼板表面状態も良好となるため、好適である。このような焼鈍分離剤として、例えば、 MgO と Al_2O_3 の混合物にビスマス塩化物を含有させた焼鈍分離剤、又は、 MgO と Al_2O_3 の混合物にビスマス化合物と金属の塩素化合物を含有させた焼鈍分離剤を用いることが好ましい。

[0073] 上記のビスマス塩化物としては、例えば、オキシ塩化ビスマス ($BiOCl$)、三塩化ビスマス ($BiCl_3$) 等を挙げることができる。上記のビスマス化合物としては、例えば、酸化ビスマス、水酸化ビスマス、硫化ビスマス、硫酸ビスマス、リン酸ビスマス、炭酸ビスマス、硝酸ビスマス、有機酸ビスマス、ハロゲン化ビスマス等を挙げることができ、金属の塩素化合物としては、例えば、塩化鉄、塩化コバルト、塩化ニッケル等を挙げることができる。

ビスマス塩化物、又は、ビスマス化合物と金属の塩素化合物の含有量については、特に限定するものではないが、 MgO と Al_2O_3 の混合物100質量部に対して、3～15質量部程度とすることが好ましい。

[0074] 通常、方向性電磁鋼板を製造する場合には、仕上げ焼鈍後、余分に付着した焼鈍分離剤を洗浄により除去した上で、平坦化焼鈍を施す。

一方、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法は、図4に示したように、無機質系被膜を有しない仕上げ焼鈍後の方向性電磁鋼板を用い、余剰の焼鈍分離剤を洗浄により除去（ステップS101、洗浄工程）した後、特定濃度の酸（第1処理液）を鋼板表面に作用させることで表面処理し（ステップS103、第1表面処理工程）、酸化性雰囲気中で特定温度の加熱処理を行い（ステップS105、加熱処理工程）、特定濃度の酸（第2処理液）を加熱処理後の鋼板表面に作用させることで表面処理する（ステップS107、第2表面処理工程）。これにより、無機質系被膜を有しない仕上げ焼鈍後の方向性電磁鋼板の表面に、上記のような鉄系酸化物層及びシリカ含有酸化物層を主体とする中間層を形成させる。その後、鉄系酸化物層及びシリカ含有酸化物層の形成された方向性電磁鋼板に対し、張力付与性絶縁被膜を密着

性よく形成させる（ステップS 1 0 9、張力付与性絶縁被膜形成工程）。

[0075] <第1 表面処理工程について>

ステップS 1 0 3の第1 表面処理工程で用いられる第1 処理液は、硫酸、硝酸、及び、リン酸の1 種又は2 種以上を含有し、合計の酸濃度が2 ～2 0 質量％であり、液温が7 0 ～9 0 ℃である。第1 処理液を用いて鋼板表面をエッチングすることで、鋼板表面にエッチピットが形成され、更に、通常では得られない活性な表面状態を生成することが可能となる。鋼板表面に形成されるエッチピットを模式的に表したものが、図2 に示した微細構造2 1 である。

[0076] 第1 処理液の液温が7 0 ℃未満である場合には、第1 処理液の溶解度が低下して、沈殿物が生成する可能性が高まるだけでなく、効果的なエッチピットを得ることができない。一方、第1 処理液の液温が9 0 ℃を超える場合には、第1 処理液の反応性が高くなりすぎ、第1 表面処理工程時に鋼板表面が過剰にエッチングされてしまうため好ましくない。

第1 処理液の液温は、好ましくは7 5 ～8 7 ℃の範囲内であり、より好ましくは8 0 ～8 5 ℃の範囲内である。

[0077] 第1 処理液の合計の酸濃度が2 質量％未満である場合には、鋼板表面にエッチピットを適切に形成させることができず、また、処理時間が長時間になって工業的に不利となる。第1 処理液の合計の酸濃度が2 0 質量％を超える場合には、第1 表面処理工程時に鋼板表面が過剰にエッチングされてしまうため、好ましくない。

第1 処理液の合計の酸濃度は、好ましくは2 ～1 7 質量％の範囲内であり、更に好ましくは2 ～1 0 質量％の範囲内である。

[0078] 第1 表面処理工程の処理時間は、特に限定するものではない。第1 表面処理工程は、第1 処理液が保持された処理浴中に、鋼板を連続的に浸漬させることで実施されることが多い。この方法を採用する場合には、鋼板が処理浴を通過する時間が、第1 表面処理工程の処理時間となる。一般的な通板速度により鋼板を処理浴中に浸漬及び通過させることで、上記のような活性な表

面状態を実現することができる。

[0079] <加熱処理工程について>

第1表面処理工程後の方向性電磁鋼板に対して、鉄系酸化物層及びシリカ含有酸化物層を形成するために、酸素濃度が1～21体積%であり、かつ、露点が-20～30℃である雰囲気中において、10～60秒間、鋼板温度が700～900℃となるように加熱する（加熱処理工程）。

[0080] 雰囲気中の酸素濃度が1体積%未満である場合には、鉄系酸化物層が形成されるのに時間が掛かり過ぎて、生産性が低下する。一方、雰囲気中の酸素濃度が21体積%を超える場合には、生成する鉄系酸化物層が不均一になりやすくなり、好ましくない。雰囲気中の酸素濃度は、好ましくは2～21体積%の範囲内であり、より好ましくは15～21体積%の範囲内である。

[0081] 雰囲気の露点が-20℃未満である場合には、鉄系酸化物層が形成されるのに時間が掛かり過ぎて、生産性が低下する。一方、雰囲気の露点が30℃を超える場合には、生成する鉄系酸化物層が不均一になりやすくなり、好ましくない。雰囲気中の露点は、好ましくは-10～25℃の範囲内であり、より好ましくは-10～20℃の範囲内である。

[0082] 加熱処理工程における鋼板の加熱温度が700℃未満である場合には、加熱時間を60秒としても、適切な状態の鉄系酸化物層及びシリカ含有酸化物層を形成させることが困難となり、好ましくない。一方、鋼板の加熱温度が900℃を超える場合には、鉄系酸化物層が不均一になりやすいほか、所望の状態のシリカ含有酸化物層を形成させることができないため、好ましくない。加熱処理工程における鋼板の加熱温度は、好ましくは750～800℃の範囲内である。

[0083] 加熱時間が10秒未満である場合には、生成する鉄系酸化物層及びシリカ含有酸化物層が不均一になりやすく、好ましくない。一方、加熱時間が60秒を超える場合には、工業的にコスト高となるため、好ましくない。加熱時間は、好ましくは20～30秒の範囲内である。

[0084] 第1表面処理工程の後に、加熱処理工程を施すことで、無機質系被膜を有

しない方向性電磁鋼板の活性化された表面が酸化され、熱膨張率が金属と絶縁被膜の間に位置する鉄系酸化物層が形成されるとともに、母材鋼板中から拡散してきたSiにより、シリカ含有酸化物層が形成される。方向性電磁鋼板の表面にエッチピットが形成され、かつ、好ましい熱膨張率を有する鉄系酸化物層と、好ましい偏析状態となっているシリカ含有酸化物層と、が形成されて歪みが緩和されることで、張力付与性絶縁被膜のより一層の密着性向上が実現され、高磁場鉄損の改善効果を発現させることができる。

[0085] <第2表面処理工程について>

ステップS107の第2表面処理工程で用いられる第2処理液は、硫酸、硝酸、及び、リン酸の1種又は2種以上を含有し、合計の酸濃度が1～10質量%である。第2処理液を用いて鉄系酸化物層の表面を軽くエッチングすることで、鉄系酸化物層の表面にエッチピットが形成され、更に、通常では得られない活性な表面状態を生成することが可能となる。

[0086] 第2処理液の液温は、50℃以上90℃以下であることが好ましい。第2処理液の液温が50℃未満である場合には、第2処理液の溶解度が低下して、沈殿物が生成する可能性が高まるだけでなく、効果的なエッチピットを得ることができない可能性がある。一方、第2処理液の液温が90℃を超える場合には、第2処理液の反応性が高くなりすぎて、鉄系酸化物層及びシリカ含有酸化物層が溶解してしまう可能性が高くなる。第2処理液の液温は、好ましくは70～85℃の範囲内であり、より好ましくは80～85℃の範囲内である。

[0087] 第2処理液の合計の酸濃度が1質量%未満である場合には、鉄系酸化物層の表面にエッチピットを適切に形成させることができず、また、処理時間が長時間になって工業的に不利となる。第2処理液の合計の酸濃度が10質量%を超える場合には、第2表面処理工程時に鋼板表面が過剰にエッチングされてしまうため、好ましくない。

第2処理液の合計の酸濃度は、好ましくは1～5質量%の範囲内であり、更に好ましくは1～3質量%の範囲内である。

[0088] 第2表面処理工程の処理時間は、1秒以上10秒以下とする。処理時間が1秒未満である場合には、鉄系酸化物層の表面にエッチピットを適切に形成させることができない。一方、処理時間が10秒を超える場合には、第2表面処理工程時に鋼板表面が過剰にエッチングされてしまうため、好ましくない。

第2表面処理工程の処理時間は、好ましくは2～8秒の範囲内であり、更に好ましくは2～5秒の範囲内である。

[0089] <張力付与性絶縁被膜形成工程について>

本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法において、張力付与性絶縁被膜の形成工程については、特に限定されるものではなく、下記のようなリン酸塩シリカ混合系の公知の絶縁被膜処理液を用いて、公知の方法により絶縁被膜処理液の塗布及び乾燥を行えばよい。鋼板表面に張力付与性絶縁被膜を形成することで、方向性電磁鋼板の磁気特性を更に向上させることが可能となる。

[0090] 張力付与性絶縁被膜が形成される鋼板の表面は、絶縁被膜処理液を塗布する前に、アルカリなどによる脱脂処理など、任意の前処理を施してもよいし、これら前処理を施さないままの表面であってもよい。

[0091] 鋼板の表面に形成される張力付与性絶縁被膜は、方向性電磁鋼板のリン酸塩シリカ混合系の張力付与性絶縁被膜として用いられるものであれば、特に限定されるものではなく、公知のリン酸塩シリカ混合系の張力付与性絶縁被膜を用いることが可能である。このような張力付与性絶縁被膜としては、例えば、リン酸塩及びコロイダルシリカを主成分とする被膜を挙げることができる。他の例としては、リン酸塩及びコロイダルシリカを主成分とし、微細な有機樹脂の粒子が分散している複合絶縁被膜を挙げることができる。

[0092] 張力付与性絶縁被膜を形成する際には、まず、コロイダルシリカを、全固形分に対して25～45質量%含有し、残部の固形分が、リン酸アルミニウム、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛、リン酸マンガン、リン酸コバルト、及び、リン酸鉄からなる群より選択される1種又は2種以上を主成分とする

絶縁被膜処理液を調整する。

- [0093] 絶縁被膜処理液のpHは、1.2～3.4の範囲内となるように調整することが好ましい。処理液のpHを上記の範囲内とすることで、より好適な状態で張力付与性絶縁被膜を形成することが可能となる。
- [0094] 第2表面処理工程後の方向性電磁鋼板の表面に、調整した絶縁被膜処理液を、乾燥後の厚みが1～3 μ mとなるように公知の方法により塗布し、乾燥及び焼き付けを行う。
- [0095] 第1表面処理工程と加熱処理工程との間、及び、第2表面処理工程と張力付与性絶縁被膜形成工程との間の時間は、なるべく短くすることが好ましく、例えば数分以内とすることが好ましい。
- [0096] 張力付与性絶縁被膜形成工程に続いて、形状矯正のための平坦化焼鈍を施しても良い。鋼板に対して平坦化焼鈍を行うことで、更に鉄損を低減させることが可能となる。
- [0097] 以上、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法について、詳細に説明した。

実施例

- [0098] 以下では、実施例及び比較例を示しながら、本発明に係る方向性電磁鋼板及び方向性電磁鋼板の製造方法について、具体的に説明する。なお、以下に示す実施例は、本発明に係る方向性電磁鋼板及び方向性電磁鋼板の製造方法のあくまでも一例にすぎず、本発明に係る方向性電磁鋼板及び方向性電磁鋼板の製造方法が、下記の例に限定されるものではない。
- [0099] (実験例)

質量で、C：0.08%、Si：3.24%、Mn：0.08%、Al：0.028%、N：0.008%、S：0.03%、Se：0.01%、Bi：0.004%を含み、残部がFe及び不純物である鋼片（ケイ素鋼スラブ）を鋳造し、得られた鋼片を加熱後に熱間圧延して、板厚2.2mmの熱延板とした。鋼板温度1100℃で60秒間焼鈍した後、板厚0.22mmまで冷間圧延し、鋼板温度830℃で脱炭焼鈍を行った。その後、MgOと

Al_2O_3 を主成分とし、ビスマス塩化物である BiOCl を10質量%含有する焼鈍分離剤を塗布乾燥し、鋼板温度1200℃で20時間の仕上げ焼鈍（かかる条件での仕上げ焼鈍は、「純化焼鈍」とも呼ばれる。）を行った。仕上げ焼鈍後に水洗して、余剰の焼鈍分離剤を取り除いたところ、鋼板表面には無機質系被膜は形成されていなかった。また、かかる仕上げ焼鈍の結果、 Al の含有量は0.05%未満、 C の含有量は0.1%未満、 N の含有量は0.05%未満、 S の含有量は0.1%未満、 Se の含有量は0.05%未満、 Bi の含有量は0.01%未満となった。

[0100] 仕上げ焼鈍後の鋼板に対し、表1に示す条件で第1表面処理工程を行い、表1に示す条件で加熱処理工程を施した後、表1に示す条件で第2表面処理工程を行った。その後、リン酸アルミニウム（含有量：全固形分に対して60質量%）とシリカ（コロイダルシリカ、平均粒径は、20nm（カタログ値）、含有量は、全固形分に対して40質量%）を主成分とする絶縁被膜処理液を塗布及び焼付けて、鋼板表面に、厚み2.5μmの張力付与性絶縁被膜を形成させた。

[0101] 第1処理液及び第2処理液に用いた薬品は、いずれも市販の一般特級試薬であり、リン酸アルミニウム及びコロイダルシリカについても、市販の一般特級試薬を用いた。

[0102] このようにして製造された方向性電磁鋼板のそれぞれについて、XPS（アルバックファイ社製PHI5600）を用いて、上記の方法に則して鉄系酸化物層の厚み d_2 を測定するとともに、X線結晶構造解析法により、鉄系酸化物層の主成分を特定した。更に、GDS（リガク製グロー放電発光分析装置GDA750）により、以下の分析条件に則して、得られた方向性電磁鋼板の分析を行った。

[0103] XPS測定条件

X線源： $\text{Mg K}\alpha$

分析面積：約800μmφ

深さ方向分析（スパッタ収率： SiO_2 換算で2nm/min）

測定元素：C、O、Al、Si、Fe

測定面：最表面、0.1、0.5、1、2、5、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100分スパッタ後

[0104] GDS測定条件

高周波モード

出力：30W

Ar圧力：3hPa

測定面積：4mmφ

測定時間：100秒

測定元素：O、Al、Si、P、Fe

[0105] 更に、JIS C2556に準じた単板磁気特性測定法（Single Sheet Tester：SST）により、レーザービームを照射し磁区細分化処理を施した後の高磁場鉄損（最大磁束密度が1.7T、又は、1.9Tの場合における、周波数50Hzのもとでの鉄損）を測定した。更に、以下の評価方法に従って、張力付与性絶縁被膜の密着性を評価した。得られた結果を、表1にまとめて示した。

[0106] 表1において、「GDS・Si発光強度」における「ピーク位置」の欄は、最も母材鋼板側に存在するSi発光強度のピークが、方向性電磁鋼板の表面から板厚方向に沿ってFe発光強度の増加率が変化する変曲点の位置から、Fe発光強度が飽和する飽和点までの間に存在するか否かを示したものである。評点「A」は、最も母材鋼板側に存在するSi発光強度のピークが、変曲点の位置から飽和点までの間に存在することを示し、評点「B」は、最も母材鋼板側に存在するSi発光強度のピークが、変曲点の位置から飽和点までの間に存在しないことを示している。

[0107] <張力付与性絶縁被膜の密着性評価>

張力付与性絶縁被膜の密着性は、以下のようにして評価した。まず、各方向性電磁鋼板から、幅30mm×長さ300mmのサンプルを採取し、800℃で2時間、窒素気流中で歪取り焼鈍後、10mmφの円柱を用いた曲げ

密着試験を行い、張力付与性絶縁被膜の剥離度合いに応じて評価を行った。
評価基準は、以下の通りであり、評点 A 及び評点 B を合格とした。

評点 A : 剥離無し

B : 殆ど剥離していない

C : 数 mm の剥離が見られる

D : $1/3 \sim 1/2$ の剥離が見られる

E : 全面剥離

[0108]

[表1]

No.	第1表面処理工程			加熱処理工程				第2表面処理工程			鉄系酸化物層	GDS Si 発光強度			密着性	高磁場鉄損 (W/kg)		備考
	酸	液温 (℃)	処理 時間 (秒)	雰囲気 (体積%)	露点 (℃)	銅板 温度 (℃)	処理 時間 (秒)	酸	液温 (℃)	処理 時間 (秒)	厚み (nm)	ピーク 数	ピーク 位置	鋼中 Si比		W17/ 50	W19/ 50	
1	5% 硫酸	80	10	20% O ₂	25	850	30	1% 硫酸	60	10	360	2	A	0.50	B	0.65	0.96	実施例
2	2% 硫酸	85	10	20% O ₂	-18	800	40	5% 硫酸	70	5	200	2	A	0.36	A	0.66	0.99	実施例
3	10% 硫酸	70	2	20% O ₂	15	880	10	5% 硫酸	80	5	160	2	A	1.20	A	0.67	1.00	実施例
4	5% 硝酸	70	10	20% O ₂	28	750	55	1% 硝酸	55	3	180	2	A	0.70	B	0.63	1.04	実施例
5	20% リン酸	80	20	2% O ₂	-10	850	30	7% リン酸	70	3	200	2	A	2.20	B	0.62	0.91	実施例
6	25% 硫酸	60	10	20% O ₂	15	850	30	5% 硫酸	60	10	180	2	A	0.21	C	0.66	1.01	比較例
7	0.5% 硫酸	80	60	20% O ₂	15	850	30	1% 硫酸	80	60	80	0	=	=	E	0.68	1.07	比較例
8	10% 硫酸	60	10	20% O ₂	15	850	30	5% 硫酸	60	10	410	0	=	=	E	0.71	1.08	比較例
9	5% 硫酸	95	10	20% O ₂	15	850	30	5% 硫酸	95	10	80	2	A	0.26	D	0.67	1.15	比較例
10	10% 硫酸	75	10	20% O ₂	20	600	30	5% 硫酸	75	10	40	0	=	=	E	0.72	1.09	比較例
11	15% リン酸	75	10	20% O ₂	20	1000	10	7% リン酸	80	14	440	2	A	2.80	C	0.69	1.13	比較例
12	5% 硫酸	85	10	20% O ₂	10	800	4	5% 硫酸	80	10	120	2	A	0.12	E	0.74	1.10	比較例
13	5% 硫酸	85	10	20% O ₂	-18	850	80	1% 硫酸	80	10	320	2	A	0.08	D	0.64	1.18	比較例
14	5% 硫酸	85	10	20% O ₂	15	800	30	0.5% 硫酸	80	10	240	2	A	0.21	E	0.67	1.03	比較例
15	5% 硫酸	85	15	20% O ₂	25	750	30	15% 硫酸	80	10	60	0	=	=	E	0.65	1.12	比較例
16	5% 硫酸	85	15	2% O ₂	25	850	30	5% 硫酸	80	0.5	160	2	A	0.22	E	0.63	1.08	比較例
17	5% 硫酸	85	15	20% O ₂	20	850	15	5% 硫酸	80	12	120	0	=	=	E	0.63	0.99	比較例
18	5% 硫酸	80	10	加熱処理無				1% 硫酸	60	10	100	1	A	0.25	E	0.72	1.21	比較例
19	2% 硫酸	80	10	20% O ₂	15	850	15	7% リン酸	80	5	200	2	A	0.6	B	0.64	0.97	実施例

[0109] 上記のX線結晶構造解析法による解析の結果、本発明の実施例に該当する

サンプルの鉄系酸化物層は、マグネタイト、ヘマタイト、及び、ファイアライトを主成分としており、シリカ含有酸化物層は、シリカ、及び、ファイアライトを主成分としていた。一方、本発明の範囲外となった比較例では、マグネタイト、ヘマタイト、及び、ファイアライトを主成分とする鉄系酸化物層は形成されたものの、所定のピーク数、及び、所定のピーク高さを示すようなシリカ含有酸化物層は、形成されなかった。

なお、実施例に係る方向性電磁鋼板からサンプルを作製し、SEM-EDSで分析した。その結果、実施例に係る方向性電磁鋼板中の中間層では、Mg含有量がいずれも20原子%以下であり、フォルステライトを主成分とする無機質系被膜が形成されていなかった。

[0110] 上記表1から明らかなように、本発明の実施例に該当するサンプルは、密着性が極めて優れており、また、高磁場鉄損が改善されていることがわかる。一方で、本発明の比較例に該当するサンプルは、密着性又は高磁場鉄損の少なくとも何れかが劣っていることがわかる。

[0111] 以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる例に限定されない。本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

符号の説明

- [0112]
- | | |
|-----|--------------|
| 1 | 方向性電磁鋼板 |
| 1 1 | 母材鋼板 |
| 1 3 | 張力付与性絶縁被膜 |
| 1 5 | 鉄系酸化物層 |
| 1 7 | シリカ含有酸化物層 |
| 2 1 | 微細構造（エッチピット） |

請求の範囲

- [請求項1] フォルステライトを主成分とする無機質系被膜を有さない方向性電磁鋼板であって、
- 母材鋼板と；
- 前記母材鋼板上に設けられたシリカ含有酸化物層と；
- 前記シリカ含有酸化物層上に設けられた鉄系酸化物層と；
- 前記鉄系酸化物層上に設けられ、厚みが1～3 μm であり、リン酸塩及びコロイダルシリカを主成分とする張力付与性絶縁被膜と；
- を備え、
- 前記母材鋼板は、化学成分として、質量％で、S i を2.5～4.5％、M n を0.05～1.00％、A l を0％以上かつ0.05％未満、C を0％以上かつ0.1％未満、N を0％以上かつ0.05％未満、S を0％以上かつ0.1％未満、S e を0％以上かつ0.05％未満及びB i を0％以上かつ0.01％未満含有し、残部がF e 及び不純物であり、
- 前記張力付与性絶縁被膜の表面から板厚方向にグロー放電発光分析法による元素分析を行ったときに、
- (a) S i 発光強度のピークが2つ以上存在し；
- (b) 前記板厚方向に関して、最も母材鋼板側に存在する前記S i 発光強度のピークであるピークAが、前記張力付与性絶縁被膜の前記表面から前記板厚方向に沿ってF e 発光強度の増加率が変化する変曲点と、前記F e 発光強度が飽和する飽和点と、の間に存在し；
- (c) ピーク頭頂部から前記ピークに近接する谷部を結ぶベースラインに垂線を下したときの前記垂線の長さをピーク高さとしたとき、前記ピークAの前記ピーク高さが、前記母材鋼板中の前記S i 発光強度の0.30倍以上2.5倍以下である；
- ことを特徴とする方向性電磁鋼板。
- [請求項2] 前記シリカ含有酸化物層が、シリカ及びファイアライトを主成分と

し、

前記張力付与性絶縁被膜が、コロイダルシリカを25～45質量%含有し、残部がリン酸アルミニウム、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛、リン酸マンガン、リン酸コバルト、及び、リン酸鉄からなる群より選択される1種又は2種以上を主成分とする

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]

前記鉄系酸化物層が、マグネタイト、ヘマタイト及びファイアライトを主成分とすることを特徴とする、請求項1又は2に記載の方向性電磁鋼板。

[請求項4]

前記母材鋼板の厚みが0.27mm以下であることを特徴とする、請求項1～3の何れか1項に記載の方向性電磁鋼板。

[請求項5]

母材鋼板と、張力付与性絶縁被膜と、を備え、フォルステライトを主成分とする無機質系被膜を有さない方向性電磁鋼板の製造方法であって、

前記方向性電磁鋼板の表面を洗浄する洗浄工程と；

硫酸、リン酸及び硝酸の1種又は2種以上を含有し、合計の酸濃度が2～20%であり、かつ、液温が70～90℃である第1処理液を用いて、前記洗浄工程後の前記方向性電磁鋼板の前記表面を処理する第1表面処理工程と；

前記第1表面処理工程後の前記方向性電磁鋼板を、酸素濃度が1～21体積%であり、露点が-20～30℃である雰囲気の下、700～900℃の温度に10～60秒間加熱する加熱処理工程と；

硫酸、リン酸及び硝酸の1種又は2種以上を含有し、合計の酸濃度が1～10%である第2処理液を用いて、前記加熱処理工程後の前記方向性電磁鋼板の前記表面を1～10秒間処理する第2表面処理工程と；

前記第2表面処理工程後の前記方向性電磁鋼板の前記表面に、厚みが1～3μmであり、リン酸塩及びコロイダルシリカを主成分とする

張力付与性絶縁被膜を形成する張力付与性絶縁被膜形成工程と；
を有することを特徴とする、方向性電磁鋼板の製造方法。

[請求項6]

前記洗浄工程の前に、

化学成分として、質量％で、S i を2.5～4.5％、M n を0.05～1.00％、A l を0.05％未満、C を0.1％未満、N を0.05％未満、S を0.1％未満、S e を0.05％未満及びB i を0.01％未満含有し、残部がF e 及び不純物である鋼片を熱間圧延する熱間圧延工程と；

任意の焼鈍工程と；

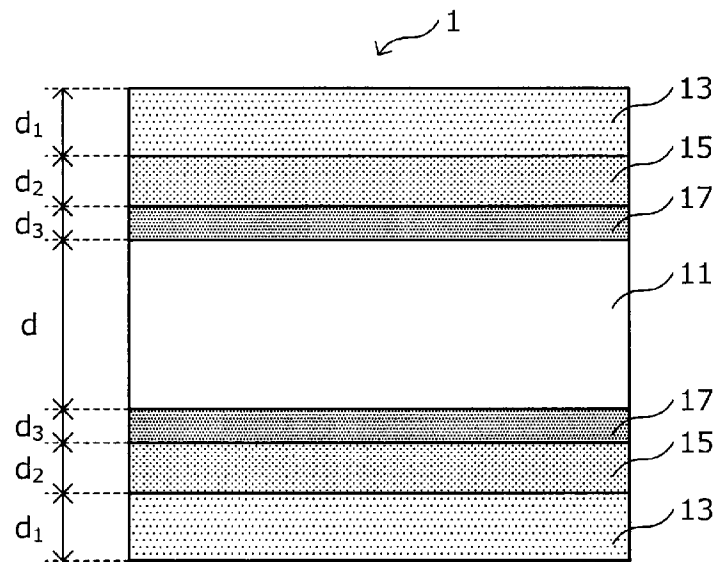
1回の冷間圧延又は中間焼鈍を挟む2回以上の冷間圧延を施す冷間圧延工程と；

脱炭焼鈍工程と；

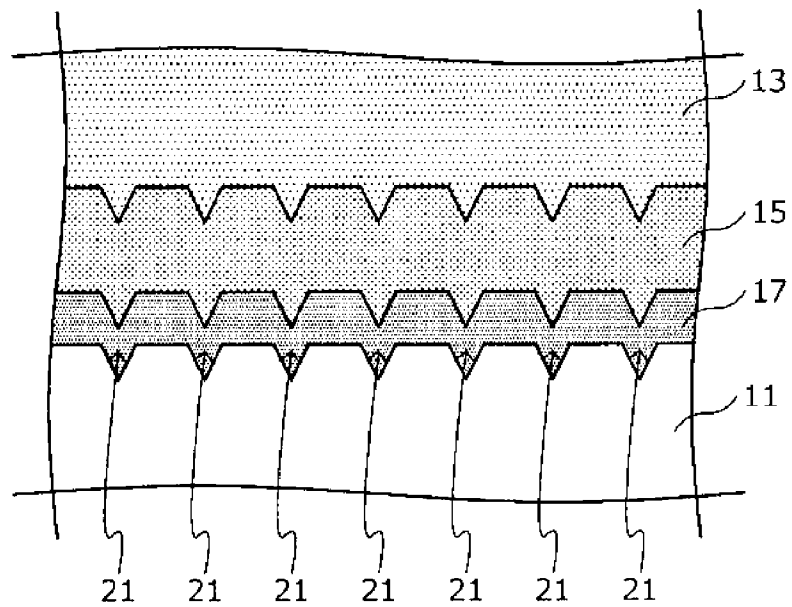
M g O と A l ₂ O ₃ の混合物にビスマス塩化物を含有させた焼鈍分離剤、又は、M g O と A l ₂ O ₃ の混合物にビスマス化合物と金属の塩素化合物を含有させた焼鈍分離剤を塗布して乾燥させた後、仕上げ焼鈍を施す仕上げ焼鈍工程と；

を更に有することを特徴とする、請求項5に記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

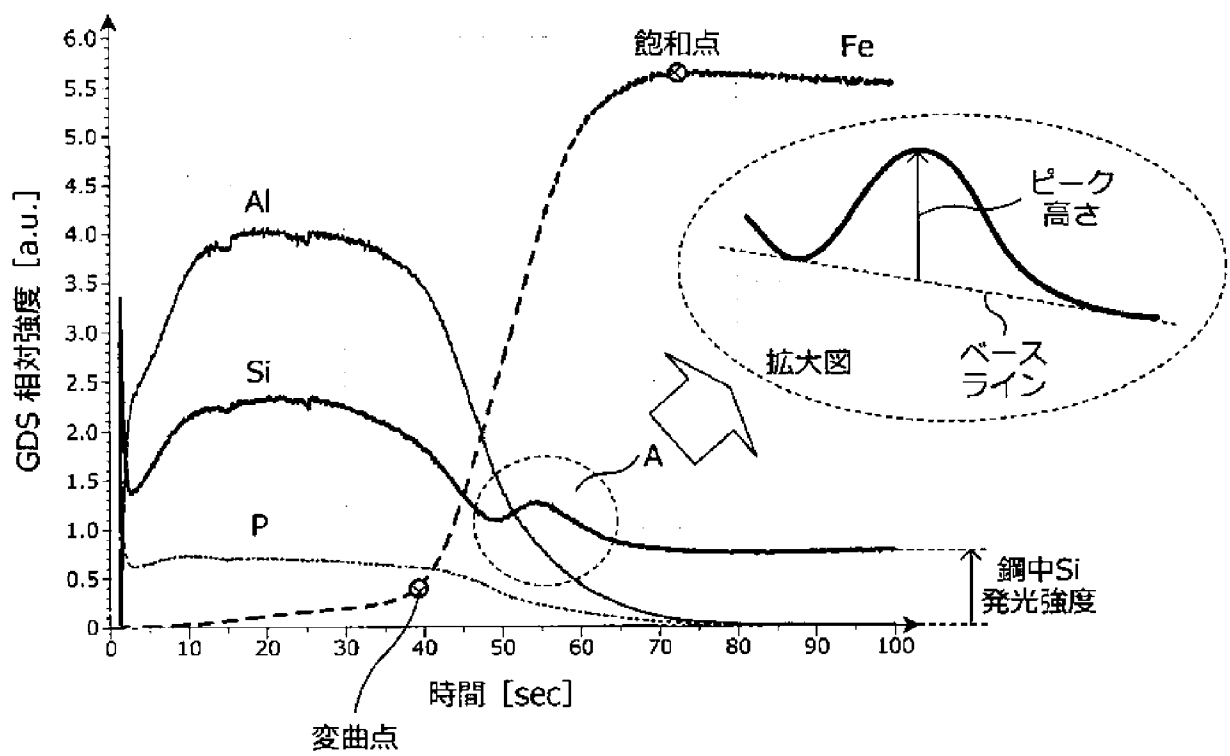
[図1]



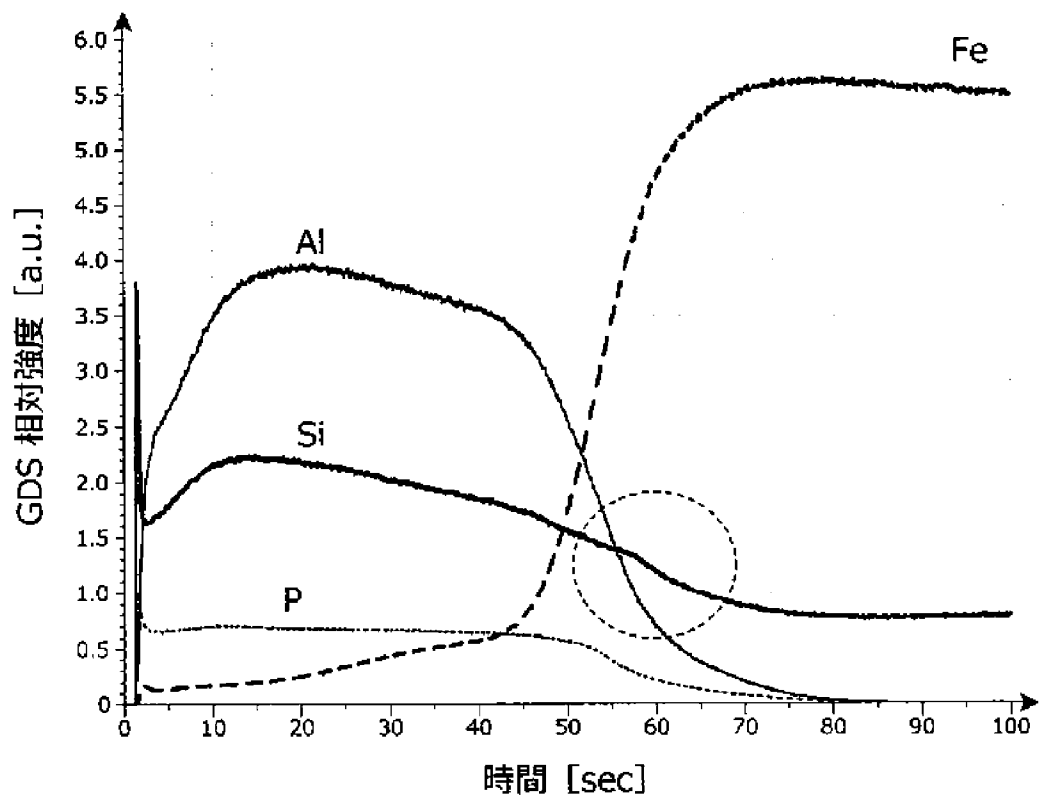
[図2]



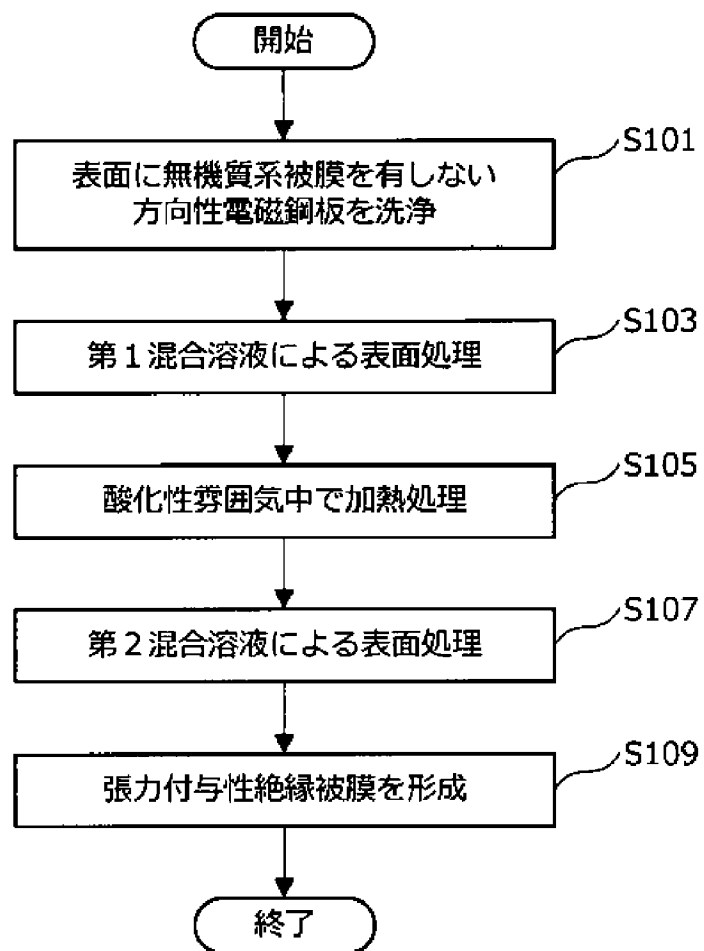
[図3A]



[図3B]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/001191

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 22/00(2006.01)i; C21D 8/12(2006.01)i; C21D 9/46(2006.01)i; C22C 38/00(2006.01)i; C22C 38/60(2006.01)i; C23C 22/08(2006.01)i; C23C 22/78(2006.01)i; C23C 28/04(2006.01)i

FI: C23C22/00 B; C22C38/00 303U; C22C38/60; C21D9/46 501B; C23C22/08; C23C22/78; C23C28/04; C21D8/12 B

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)

C23C22/00; C21D8/12; C21D9/46; C22C38/00; C22C38/60; C23C22/08; C23C22/78; C23C28/04

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-62682 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 19.04.2018 (2018-04-19) claims	1-6
A	KR 10-2015-0074860 A (POSCO) 02.07.2015 (2015-07-02) claims	1-6
A	JP 8-191010 A (KAWASAKI STEEL CORP.) 23.07.1996 (1996-07-23) claims	1-6
A	JP 2002-309380 A (NIPPON STEEL CORP.) 23.10.2002 (2002-10-23) claims	1-6
A	JP 2002-249880 A (NIPPON STEEL CORP.) 06.09.2002 (2002-09-06) claims	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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
17 March 2020 (17.03.2020)

Date of mailing of the international search report
31 March 2020 (31.03.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application no.

PCT/JP2020/001191

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-62682 A	19 Apr. 2018	(Family: none)	
KR 10-2015-0074860 A	02 Jul. 2015	(Family: none)	
JP 8-191010 A	23 Jul. 1996	(Family: none)	
JP 2002-309380 A	23 Oct. 2002	(Family: none)	
JP 2002-249880 A	06 Sep. 2002	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 22/00(2006.01)i; C21D 8/12(2006.01)i; C21D 9/46(2006.01)i; C22C 38/00(2006.01)i; C22C 38/60(2006.01)i; C23C 22/08(2006.01)i; C23C 22/78(2006.01)i; C23C 28/04(2006.01)i FI: C23C22/00 B; C22C38/00 303U; C22C38/60; C21D9/46 501B; C23C22/08; C23C22/78; C23C28/04; C21D8/12 B																				
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）） C23C22/00; C21D8/12; C21D9/46; C22C38/00; C22C38/60; C23C22/08; C23C22/78; C23C28/04 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 <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> 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）			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																			
C. 関連すると認められる文献 <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 2018-62682 A（新日鐵住金株式会社）19.04.2018（2018-04-19） 特許請求の範囲</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2015-0074860 A（POSCO）02.07.2015（2015-07-02） 特許請求の範囲</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 8-191010 A（川崎製鉄株式会社）23.07.1996（1996-07-23） 特許請求の範囲</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2002-309380 A（新日本製鐵株式会社）23.10.2002（2002-10-23） 特許請求の範囲</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2002-249880 A（新日本製鐵株式会社）06.09.2002（2002-09-06） 特許請求の範囲</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </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 2018-62682 A（新日鐵住金株式会社）19.04.2018（2018-04-19） 特許請求の範囲	1-6	A	KR 10-2015-0074860 A（POSCO）02.07.2015（2015-07-02） 特許請求の範囲	1-6	A	JP 8-191010 A（川崎製鉄株式会社）23.07.1996（1996-07-23） 特許請求の範囲	1-6	A	JP 2002-309380 A（新日本製鐵株式会社）23.10.2002（2002-10-23） 特許請求の範囲	1-6	A	JP 2002-249880 A（新日本製鐵株式会社）06.09.2002（2002-09-06） 特許請求の範囲	1-6
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 2018-62682 A（新日鐵住金株式会社）19.04.2018（2018-04-19） 特許請求の範囲	1-6																		
A	KR 10-2015-0074860 A（POSCO）02.07.2015（2015-07-02） 特許請求の範囲	1-6																		
A	JP 8-191010 A（川崎製鉄株式会社）23.07.1996（1996-07-23） 特許請求の範囲	1-6																		
A	JP 2002-309380 A（新日本製鐵株式会社）23.10.2002（2002-10-23） 特許請求の範囲	1-6																		
A	JP 2002-249880 A（新日本製鐵株式会社）06.09.2002（2002-09-06） 特許請求の範囲	1-6																		
☐ 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 “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 17.03.2020		国際調査報告の発送日 31.03.2020																		
名称及びあて先 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		権限のある職員（特許庁審査官） ▲辻▼ 弘輔 4E 3239 電話番号 03-3581-1101 内線 3425																		

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/JP2020/001191

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-62682	A	19.04.2018	(ファミリーなし)	
KR	10-2015-0074860	A	02.07.2015	(ファミリーなし)	
JP	8-191010	A	23.07.1996	(ファミリーなし)	
JP	2002-309380	A	23.10.2002	(ファミリーなし)	
JP	2002-249880	A	06.09.2002	(ファミリーなし)	