

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年7月16日(16.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/145314 A1

(51) 国際特許分類:

C21D 8/12 (2006.01) *C22C 38/60* (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01) *H01F 1/147* (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) *C23C 22/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/000338

(22) 国際出願日: 2020年1月8日(08.01.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2019-001149 2019年1月8日(08.01.2019) JP

(71) 出願人: 日本製鉄株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).

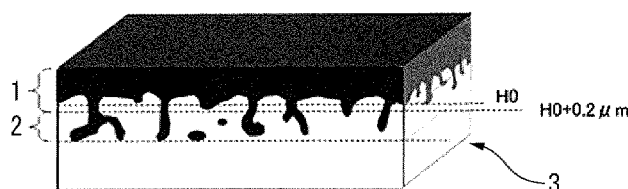
(72) 発明者: 山縣 龍太郎 (YAMAGATA, Ryutaro); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 森重 宣郷 (MORISHIGE, Nobusato); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 田中 一郎 (TANAKA, Ichiro); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5

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

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

図1



(57) **Abstract:** Provided are: a grain-oriented magnetic steel sheet which has excellent magnetic characteristics and in which adhesiveness of a primary coating film to a base material steel sheet is excellent; an annealing separating agent used for manufacturing the grain-oriented magnetic steel sheet; and a method for manufacturing the grain-oriented magnetic steel sheet. This grain-oriented magnetic steel sheet is characterized by being provided with: a base material steel sheet having a predetermined chemical composition; and a primary coating film that is formed on the surface of the base material steel sheet and contains Mg_2SiO_4 as a main component, wherein the primary coating film satisfies conditions (1) number density D3 of Al-concentrated region is $0.020-0.180$ pieces/ μm^2 , (2) (total area size S5 of region that is inserted oxide layer region and Al-concentrated region)/(total area size S3 of Al-concentrated region) $\geq 33\%$, (3) distance H5 obtained by subtracting H0 from an average

番 1 号 虎 ノ 門 3 7 森 ビ ル 青 和 特 許
法律事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

value of lengths in the thickness direction of region that is inserted oxide layer region and Al-concentrated region, is 0.4-4.0 μm , (4) (total area size S1 of inserted oxide layer region) / (observation area size S0) $\geq 15\%$.

(57) 要約: 磁気特性に優れ、一次被膜の母材鋼板への密着性に優れた方向性電磁鋼板、方向性電磁鋼板の製造に利用される焼鈍分離剤、及び方向性電磁鋼板の製造方法を提供する。所定の化学組成を有する母材鋼板と、母材鋼板の表面上に形成されており、 Mg_2SiO_4 を主成分として含有する一次被膜とを備え、一次被膜が、(1) Al濃化領域の数密度 $D_3: 0.020 \sim 0.180$ 個/ μm^2 、(2) (嵌入酸化物層領域でありかつAl濃化領域である領域の合計面積 S_5) / (Al濃化領域の合計面積 S_3) $\geq 33\%$ 、(3) 嵌入酸化物層領域でありかつAl濃化領域である領域の厚さ方向の長さの平均値からH0を引いた距離 $H_5: 0.4 \sim 4.0$ μm 、(4) (嵌入酸化物層領域の合計面積 S_1) / (観察面積 S_0) $\geq 15\%$ の条件を満足することを特徴とする方向性電磁鋼板。

明 細 書

発明の名称：

方向性電磁鋼板、焼鈍分離剤、及び方向性電磁鋼板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、磁気特性と被膜密着性が優れた方向性電磁鋼板、方向性電磁鋼板の製造に利用される焼鈍分離剤、及び方向性電磁鋼板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 方向性電磁鋼板は、質量％で、Siを0.5～7％程度含有し、結晶方位を{110}〈001〉方位（ゴス方位）に集積させた鋼板である。結晶方位の制御には、二次再結晶と呼ばれるカストロフィックな粒成長現象が利用される。

[0003] 方向性電磁鋼板の製造方法は次のとおりである。スラブを加熱して熱間圧延を実施して、熱延鋼板を製造する。熱延鋼板を必要に応じて焼鈍する。熱延鋼板を酸洗する。酸洗後の熱延鋼板に対して、80％以上の圧延率で冷間圧延を実施して、冷延鋼板を製造する。冷延鋼板に対して脱炭焼鈍を実施して、一次再結晶を発現させる。脱炭焼鈍後の冷延鋼板に対して仕上焼鈍を実施して、二次再結晶を発現させる。以上の工程により、方向性電磁鋼板が製造される。

[0004] 上述の脱炭焼鈍後であって、仕上焼鈍前に、冷延鋼板の表面上に、MgOを主成分とする焼鈍分離剤を付着させる。通例、その方法は、焼鈍分離剤成分を含有する水性スラリーを冷延鋼板に塗布し、乾燥させることによって実施される。焼鈍分離剤が付着した冷延鋼板をコイルに巻取った後、仕上焼鈍を実施する。仕上焼鈍時に、焼鈍分離剤中のMgOと、脱炭焼鈍時に冷延鋼板の表面に形成された内部酸化層中のSiO₂とが反応し、フォルステライト（Mg₂SiO₄）を主成分とする一次被膜が鋼板表面上に形成される。一次被膜が形成された後、一次被膜上に、たとえば、コロイダルシリカ及びリン

酸塩からなる絶縁コーティング液を塗布して、絶縁被膜（二次被膜ともいう）を形成する。一次被膜及び絶縁被膜は、母材鋼板よりも熱膨張率が小さい。そのため、一次被膜は、絶縁被膜とともに、母材鋼板に張力を付与して鉄損を低減する。一次被膜はさらに、絶縁被膜の母材鋼板への密着性を高める。一次被膜の母材鋼板への密着性は高い方が好ましい。

[0005] 一方で、方向性電磁鋼板の低鉄損化には、磁束密度を高くしてヒステリシス損を低下することも有効である。

[0006] 方向性電磁鋼板の磁束密度を高めるには、母材鋼板の結晶方位をG o s s方位に集積させることが有効である。G o s s方位への集積を高めるための技術が、特許文献1～3に提案されている。これらの特許文献では、インヒビター（正常結晶粒成長を抑制する析出物）の作用を強化する磁気特性改善元素（S n、S b、B i、T e、P b、S e等）を母材鋼板に含有させる。これにより、結晶方位のG o s s方位への集積が高まり、方向性電磁鋼板の磁束密度を高めることができる。

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

[0008] 一次被膜の鋼板への密着性を高める技術が特許文献4、及び5に開示されている。

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

上を目付量で片面あたり総量で $0.01 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ 含有することを特徴とする。

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

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特開平6－88171号公報
特許文献2：特開平8－269552号公報
特許文献3：特開2005－290446号公報
特許文献4：特開2008－127634号公報
特許文献5：特開2012－214902号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] 被膜の密着性については、剪断加工での端面剥離や曲げ加工での表面剥離について様々な検討がなされているが、これを厳密に区別しての最適な鋼板及び製法が提示されているとは言えない。剪断と曲げによる剥離挙動は異なっているため、特に近年の、曲げ加工度が高い鉄心製造法に供する電磁鋼板として、従来よりも厳しい曲げ加工を施した際に被膜が剥離しない密着性が必要となっている。

焼鈍分離剤に Y 、 La 、 Ce 、 Sr 、 Ca 、 Ba を含有させて、 Y 、 La 、 Ce 、 Sr 、 Ca 、 Ba を含有する一次被膜を形成する場合、剪断加工に対する一次被膜密着性に問題がなくても曲げ加工に対する一次被膜密着性が

不足する場合や、磁気特性が劣化する場合があるなどの課題があり、曲げ加工に対する一次被膜密着性（以下、単に「被膜密着性」という）がある材料が望まれている。

[0013] 本発明の目的は、磁気特性に優れ、一次被膜の母材鋼板への密着性に優れた方向性電磁鋼板、方向性電磁鋼板の製造に利用される焼鈍分離剤、及び、方向性電磁鋼板の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明は、方向性電磁鋼板の一次被膜と母材鋼板との界面の構造を制御し、規定して、一次皮膜の構造を特定するものである。本明細書ではこの界面構造を記述するため特別な用語を定義し使用する。まず、これらの用語について説明する。

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

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

[0015] 方向性電磁鋼板の一次被膜と母材鋼板との界面は、嵌入酸化物が母材鋼板内部に進入した凹凸形状となっている。嵌入酸化物の侵入深さが深くなり、酸化物粒子の個数の数密度（個／ μm^3 ）が増加すると、いわゆるアンカー効果により一次被膜の母材鋼板に対する密着性は高まる。

[0016] 一方で、嵌入酸化物が母材鋼板内部に進入しすぎると、二次再結晶時の鋼板の結晶粒成長や磁化時の磁壁移動の阻害要因となり、磁気特性が劣化する

。

[0017] また、一次被膜は鋼板に張力を付与し鉄損を下げる効果がある。張力を大きくするためには、表面酸化物層（１）は、線膨張係数の小さい Mg_2SiO_4 の含有量が高くことが好ましく、表面酸化物層（１）が厚いことが望ましい。

。

[0018] 本発明者らは、以上の一般的な認識に基づいて、磁気特性改善元素を含有する方向性電磁鋼板の磁気特性、及び、 Y 、 La 、 Ce 及び Ca 、 Sr 、 Ba を含有する焼鈍分離剤を使用して形成される一次被膜の密着性について調査及び検討を行った。以下の説明では、 Y 、 La 、 Ce からなる群から選択される１種以上の元素をまとめて「 Y 群元素」、 Ca 、 Sr 、 Ba からなる群から選択される１種以上の元素をまとめて「 Ca 群元素」と記述することがある。

その結果、本発明者らは次の知見を得た。

[0019] 焼鈍分離剤に Y 群元素及び Ca 群元素を含有させて一次被膜を形成した場合、剪断加工に対する被膜密着性は十分であっても、曲げ加工に対する被膜密着性が十分に得られないことがある。また、曲げ加工に対する被膜密着性が良好でない鋼板は、鉄損や磁束密度も良好でない場合が多い。

以降、剪断加工に対する被膜密着性と曲げ加工に対する被膜密着性を明確に区別する必要がない場合は、単に「密着性」と記述し、剪断加工に対する被膜密着性と曲げ加工に対する被膜密着性を含めた意図として用いる。

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

[0020] 焼鈍分離剤に Y 群元素が含有される場合、嵌入酸化物層（２）が厚くなる。これにより剪断加工に対する被膜密着性が改善する。

また、焼鈍分離剤に Ca 群元素が含有される場合、焼鈍分離剤中でこれら元素が適度に分散していると、形成される一次皮膜の嵌入酸化物層（２）の数密度が増加し、剪断加工に対する被膜密着性が改善する。さらに、一次皮膜中の以下に規定する Ca 群元素濃化領域における Ca 群元素を含有する粒

子の大きさがMgO粒径に対して適当な大きさであると、曲げ加工に対する被膜密着性が高くなり、磁気特性の劣化も抑えられる。このとき表面酸化物層（１）は、その厚さが均一になるとともに、 Mg_2SiO_4 相が増加する。曲げ加工に対する被膜密着性の改善は、表面酸化物層（１）の厚さが均一になり、曲げ加工時に、表面酸化物層（１）の厚さが薄い領域への局所的な応力の集中が回避されることが原因と考えられる。また、磁気特性の改善は、表面酸化物層（１）中の Mg_2SiO_4 相の量が増すため、鋼板に作用する張力が高くなることが原因と考えられる。

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

母材鋼板と一次被膜の界面は、図１に示すように凹凸を有する複雑な三次元形状となる。明らかになったAlの存在形態の特徴は本質的には「三次元的な構造」として定量化すべきものではあるが、三次元であり、かつ複雑な構造のため定量化が困難であった。このため、本発明者らは、界面構造に関する情報を後述のように鋼板表面に平行な面に投影し、その「平面」において界面が有する特徴を規定することを試みた。そして、本発明の効果が、この「投影平面上の特徴」による定量的な規定により評価及び説明が可能であることを確認した。

[0021] これら知見により得られる本発明の特徴は以下の通りである。

すなわち、 Mg_2SiO_4 を主体とする一次被膜及び一次被膜と母材鋼板の界面が次の（１）～（４）に示す特徴を満足すれば、嵌入酸化物層（２）及び表面酸化物層（１）が適切なものとなり、剪断加工及び曲げ加工に対する一次被膜の密着性と鉄損特性の両立が可能となる。

（１） Al濃化領域の個数の数密度 D_3 ：0.020～0.180個/ μm^2 、

（２） （嵌入酸化物層領域でありかつAl濃化領域である領域の面積 S

5) $(A \text{ I 濃化領域の面積 } S_3) \geq 0.33 \text{ (33\%)}$ 、

(3) 嵌入酸化物層領域でありかつ A I 濃化領域である領域の板厚方向の高さの平均値から H O を引いた距離 H 5 : $0.4 \sim 4.0 \mu\text{m}$ 、

(4) (嵌入酸化物層領域の合計面積 S_1) / (観察面積 S_0) ≥ 0.15 (15%)。

さらに Y 群元素及び、C a 群元素を含有する一次被膜であり、下記 (5) ~ (7) の条件を満足することは好適な形態である。

(5) Y 群元素の合計含有量 : $0.1 \sim 6.0$ 質量%、

(6) C a 群元素の合計含有量 : $0.1 \sim 6.0$ 質量%、

(7) C a 群元素濃化領域の数密度 D 4 : 0.008 個 / μm^2 以上。

[0022] そして、上記の一次被膜を形成できる、M g O を主体とし、Y 群元素及び C a 群元素を含有する焼鈍分離剤は次の (8) ~ (13) の条件で規定できる。

(8) $(0.253 [Y] + 0.180 [La] + 0.170 [Ce]) / 0.454 [Mg] \times 100 (\%) : 0.40 \sim 3.60 \%$ 、

(9) $(0.353 [Ca] + 0.252 [Sr] + 0.195 [Ba]) / 0.454 [Mg] \times 100 (\%) : 0.20 \sim 2.20 \%$ 、

(10) M g O の平均粒径 R 1 : $0.08 \sim 1.50 \mu\text{m}$ 、

(11) 焼鈍分離剤中の C a 群元素を含有する粒子の平均粒径 R 2 : $0.08 \sim 1.50 \mu\text{m}$ 、

(12) (平均粒径 R 2) / (平均粒径 R 1) = $0.3 \sim 3.0$ 、

[0023] さらに上の (8) ~ (12) の条件は、仕上焼鈍直前の鋼板の表面に形成されている焼鈍分離剤の層において、少なくとも母材鋼板表面から $3.0 \mu\text{m}$ までの領域で実現されていることが好ましい。

また、C a 群元素を含有する原料粉末の粒子は、鋼板表面に塗布乾燥されるまでの間に凝集しやすいので、原料粉末において、

(13) C a 群元素を含有する粒子の数密度 ≥ 250 億個 / cm^3 を満たすことが必要である。

[0024] これら知見により得られる本発明の要旨は以下の通りである。

本発明による方向性電磁鋼板は、質量%で、C : 0.0050%以下、Si : 2.5~4.5%、Mn : 0.02~0.2%、S及びSeからなる群から選択される1種以上の元素 : 合計で0.005%以下、sol. Al : 0.010%以下、及びN : 0.010%以下を含有し、残部はFe及び不純物からなる化学組成を有する母材鋼板と、前記母材鋼板の表面上に形成されており、 Mg_2SiO_4 を主成分として含有する一次被膜とを備え、前記鋼板の板厚方向において、前記一次被膜側から前記母材鋼板側に向かう方向を正としたときの前記母材鋼板側の前記一次被膜表面の高さ及び前記一次被膜中成分情報を鋼板表面に平行な面に投影して展開した特性X線強度及び高さ相関分布図において、前記一次被膜の母材鋼板側の表面高さの中央値を H_0 として、 $H_0 + 0.2\mu m$ より前記母材鋼板側に存在する前記一次被膜を「嵌入酸化物層領域」と、 $H_0 + 0.2\mu m$ より前記一次被膜側に存在する前記一次被膜を「表面酸化物層領域」と分類し、かつ、Alの特性X線強度の最大値を特定し、該Alの特性X線強度の最大値の20%以上のAlの特性X線強度が得られる領域を「Al濃化領域」としたとき、

前記一次被膜が、

(1) 前記Al濃化領域の数密度 D_3 : 0.020~0.180個/ μm^2 、

(2) (前記嵌入酸化物層領域でありかつ前記Al濃化領域である領域の合計面積 S_5) / (前記Al濃化領域の合計面積 S_3) $\geq 33\%$ 、

(3) 前記嵌入酸化物層領域でありかつ前記Al濃化領域である領域の板厚方向の高さの平均値から H_0 を引いた距離 H_5 : 0.4~4.0 μm 、

(4) (前記嵌入酸化物層領域の合計面積 S_1) / (観察面積 S_0) $\geq 15\%$

の条件を満足することを特徴とする。

[0025] また、前記方向性電磁鋼板は、前記一次被膜がY、La、Ceからなる群から選択される1種以上の元素、及び、Ca、Sr、Baからなる群から選

択される１種以上の元素を含有し、かつ、前記特性Ｘ線強度分布図において、 Ca 、 Sr 、 Ba それぞれの特性Ｘ線強度の最大値を特定し、前記 Ca の特性Ｘ線強度の最大値の２０％以上の Ca の特性Ｘ線強度が得られる領域と、前記 Sr の特性Ｘ線強度の最大値の２０％以上の Sr の特性Ｘ線強度が得られる領域と、前記 Ba の特性Ｘ線強度の最大値の２０％以上の Ba の特性Ｘ線強度が得られる領域とを合せて「 Ca 群元素濃化領域」としたとき、

前記一次被膜が

(５) 前記一次被膜中の Mg_2SiO_4 の含有量に対する、前記 Y 、 La 、 Ce からなる群から選択される１種以上の元素の合計含有量の割合：０．１～６．０質量％、

(６) 前記一次被膜中の Mg_2SiO_4 の含有量をに対する、前記 Ca 、 Sr 、 Ba からなる群から選択される１種以上の元素の合計含有量の割合：０．１～６．０質量％、

(７) 前記 Ca 群元素濃化領域の数密度 D_4 ：０．００８個／ μm^2 以上の条件を満足することを特徴とすることが好ましい。

[0026] 本発明による方向性電磁鋼板の製造に用いられる焼鈍分離剤は、 MgO を主成分とする焼鈍分離剤であって、 Y 、 La 、 Ce からなる群から選択される１種以上の元素、及び、 Ca 、 Sr 、 Ba からなる群から選択される１種以上の元素を含有し、前記 MgO の含有量に対する、 Mg 、 Y 、 La 、 Ce 、 Ca 、 Sr 、 Ba の含有量の割合（質量％）をそれぞれ $[\text{Mg}]$ 、 $[\text{Y}]$ 、 $[\text{La}]$ 、 $[\text{Ce}]$ 、 $[\text{Ca}]$ 、 $[\text{Sr}]$ 、 $[\text{Ba}]$ と表したとき、

(８) $(0.253 [\text{Y}] + 0.180 [\text{La}] + 0.170 [\text{Ce}]) / 0.454 [\text{Mg}]$ ：０．４０～３．６０、

(９) $(0.353 [\text{Ca}] + 0.252 [\text{Sr}] + 0.195 [\text{Ba}]) / 0.454 [\text{Mg}]$ ：０．２０～２．２０、

を満たし、

(１０) 前記 MgO の平均粒径 R_1 ：０．０８～１．５０ μm 、

(１１) 前記 Ca 、 Sr 、 Ba からなる群から選択される１種以上の元

素を含有する粒子の平均粒径 $R_2 : 0.08 \sim 1.50 \mu\text{m}$ 、

(12) (前記平均粒径 R_2) / (前記平均粒径 R_1) : $0.3 \sim 3.0$ 、

(13) C a 群元素を含有する粒子の数密度 ≥ 250 億個 / cm^3
の条件を満足することを特徴とする。

[0027] また、前記焼鈍分離剤は、前記 Y、L a、C e からなる群から選択される 1 種以上の元素を含有する粒子が、さらに酸素を含有することを特徴とすることが好ましい。

[0028] 本発明による方向性電磁鋼板の製造方法は、質量%で、C : 0.1%以下、Si : 2.5~4.5%、Mn : 0.02~0.2%、S 及び S e からなる群から選択される 1 種以上の元素 : 合計で 0.005~0.07%、sol. Al : 0.005~0.05%、及び、N : 0.001~0.030% を含有し、残部が F e 及び不純物からなるスラブを熱間圧延して熱延鋼板を製造する工程と、前記熱延鋼板に対して 80%以上の冷延率で冷間圧延を実施して冷延鋼板を製造する工程と、前記冷延鋼板に対して脱炭焼鈍を実施して脱炭焼鈍板を製造する工程と、前記脱炭焼鈍板の表面に、水性スラリーを塗布し乾燥する工程と、前記水性スラリーが乾燥された後の鋼板に対して仕上焼鈍を実施する工程とを備え、前記乾燥後の鋼板表面を被覆する物質が、上記の焼鈍分離剤であることを特徴とする。

[0029] 本発明による方向性電磁鋼板を製造するための仕上焼鈍用鋼板の製造方法は、質量%で、C : 0.1%以下、Si : 2.5~4.5%、Mn : 0.02~0.2%、S 及び S e からなる群から選択される 1 種以上の元素 : 合計で 0.005~0.07%、sol. Al : 0.005~0.05%、及び、N : 0.001~0.030% を含有し、残部が F e 及び不純物からなるスラブを熱間圧延して熱延鋼板を製造する工程と、前記熱延鋼板に対して 80%以上の冷延率で冷間圧延を実施して冷延鋼板を製造する工程と、前記冷延鋼板に対して脱炭焼鈍を実施して脱炭焼鈍板を製造する工程と、前記脱炭焼鈍板の表面に、水性スラリーを塗布し乾燥する工程とを備え、前記乾燥後

の鋼板表面を被覆する物質が、上記の焼鈍分離剤であることを特徴とする。

発明の効果

[0030] 本発明による方向性電磁鋼板は、磁気特性に優れ、一次被膜の母材鋼板への密着性に優れる。また、本発明による焼鈍分離剤は、本発明の方向性電磁鋼板の製造工程において使用される。そして、本発明の焼鈍分離剤を使用した本発明の製造方法により、本発明の方向性電磁鋼板を製造できる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1] $20\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ 一次被膜サンプルの模式図である。

[図2] レーザ顕微鏡で得られる一次被膜の高さ情報データに適用するガウシアンフィルターを説明する図である。

[図3] 剥離させた一次被膜裏面と嵌入部の三次元構造を示す模式図である。

[図4] 特性X線強度及び高さ相関分布図を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0032] 詳細は後述するが、本発明では方向性電磁鋼板の一次被膜と母材鋼板の界面の構造を特定するため、方向性電磁鋼板から剥離した一次被膜の母材鋼板に密着していた側の表面、つまり一次被膜と母材鋼板との界面を形成していた側の一次被膜の面を観察する。この観察面を走査型共焦点レーザ顕微鏡で分析して界面の凹凸分布（界面の深さ方向の情報）を得る。さらに観察面をSEM-EDSを用いて分析し、特性X線強度から一次被膜に存在する各種元素の濃度分布を得る。これらの各機器での観察が剥離元の鋼板表面に対して垂直な方向で行われるため、得られる情報は、三次元構造を有する一次被膜の情報（位置、特性X線強度）を鋼板表面に平行な平面に投影したものとなる。

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

ただし、これらの投影平面上で得られる一次皮膜の情報は本発明の特徴を

不都合なく説明できるものであることは確認しており、これらの投影平面上での一次皮膜の情報により本発明を説明することが、一次被膜の三次元構造が本質的な特徴と考えられる本発明の意義を失わせるものでないことは言うまでもない。

また、本明細書において、特に断らない限り、数値A及びBについて「A～B」という表記は「A以上B以下」を意味するものとする。かかる表記において数値Bのみに単位を付した場合には、当該単位が数値Aにも適用されるものとする。また、本明細書において、「主成分」とはある物質に50質量%以上含まれている成分ことを言い、好ましくは70質量%以上、より好ましくは90質量%以上であることを意味する。

[0033] 以下、本発明による方向性電磁鋼板、焼鈍分離剤、及び本発明の製造方法について詳述する。本明細書において、元素の含有量に関する%は、特に断りのない限り、質量%を意味する。

[0034] 本発明による方向性電磁鋼板は、母材鋼板と、母材鋼板表面に形成されている一次被膜とを備える。

[0035] [母材鋼板]

本発明の方向性電磁鋼板を構成する母材鋼板の化学組成は、次の元素を含有する。ただし本発明の特徴は一次被膜にあり、母材鋼板は特別なものである必要はない。

[0036] C : 0.0050%以下

炭素(C)は、製造工程中における脱炭焼鈍工程完了までの組織制御に有効な元素であるが、C含有量が0.0050%を超えれば、製品板である方向性電磁鋼板の磁気特性が低下する。したがって、C含有量は0.0050%以下である。C含有量はなるべく低い方が好ましい。しかしながら、C含有量を0.0001%未満に低減しても、製造コストが掛るだけで、上記効果はそれほど変化しない。したがって、C含有量の好ましい下限は0.0001%である。

[0037] Si : 2.5～4.5%

シリコン（S i）は鋼の電気抵抗を高めて、渦電流損を低減する。S i含有量が2.5%未満であれば、上記効果が十分に得られない。一方、S i含有量が4.5%を超えれば、鋼の冷間加工性が低下する。したがって、S i含有量は2.5～4.5%である。S i含有量の好ましい下限は2.6%であり、さらに好ましくは2.8%である。S i含有量の好ましい上限は4.0%であり、さらに好ましくは3.8%である。

[0038] Mn：0.02～0.2%

マンガン（Mn）は、製造工程中において、S及びSeと結合してMnS及びMnSeを形成する。これらの析出物は、インヒビター（正常結晶粒成長の抑制剤）として機能し、鋼において、二次再結晶を起こさせる。Mnはさらに、鋼の熱間加工性を高める。Mn含有量が0.02%未満であれば、上記効果が十分に得られない。一方、Mn含有量が0.2%を超えれば、二次再結晶が発現せず、鋼の磁気特性が低下する。したがって、Mn含有量は0.02～0.2%である。Mn含有量の好ましい下限は0.03%であり、さらに好ましくは0.04%である。Mn含有量の好ましい上限は0.13%であり、さらに好ましくは0.10%である。

[0039] S及びSeからなる群から選択される1種以上の元素：合計で0.005%以下

硫黄（S）及びセレン（Se）は、製造工程中において、Mnと結合して、インヒビターとして機能するMnS及びMnSeを形成する。しかしながら、これらの元素の含有量が合計で0.005%を超えれば、残存するインヒビターにより、磁気特性が低下する。さらに、S及びSeの偏析により、方向性電磁鋼板において、表面欠陥が発生する場合がある。したがって、方向性電磁鋼板において、S及びSeからなる群から選択される1種以上の元素の合計含有量は0.005%以下である。方向性電磁鋼板におけるS及びSe含有量の合計はなるべく低い方が好ましい。しかしながら、方向性電磁鋼板中のS含有量及びSe含有量の合計を0.0005%未満に低減しても、製造コストが高くなるだけで、上記効果はそれほど変化しない。したがっ

て、方向性電磁鋼板中のS及びSeからなる群から選択される1種以上の元素の合計含有量の好ましい下限は0.0005%である。

[0040] sol. Al : 0.010%以下

アルミニウム (Al) は、方向性電磁鋼板の製造工程中において、Nと結合してAlNを形成し、インヒビターとして機能する。しかしながら、方向性電磁鋼板中のsol. Al含有量が0.010%を超えれば、母材鋼板中に上記インヒビターが過剰に残存するため、磁気特性が低下する。したがって、sol. Al含有量は0.010%以下である。sol. Al含有量の好ましい上限は0.004%であり、さらに好ましくは0.003%である。sol. Al含有量はなるべく低い方が好ましい。しかしながら、方向性電磁鋼板中のsol. Al含有量を0.0001%未満に低減しても、製造コストが高くなるだけで、上記効果はそれほど変化しない。したがって、方向性電磁鋼板中のsol. Al含有量の好ましい下限は0.0001%である。なお、本明細書において、sol. Alは酸可溶Alを意味する。したがって、sol. Al含有量は、酸可溶Alの含有量である。

注意を要するのは、後述するように本発明の一次被膜の特徴となるAlは母材鋼板を由来とするものであることである。このため、一見すると母材鋼板のAl含有量がゼロであることが、一次被膜にAlが存在することと矛盾するように思えるが、一次被膜に濃化するのは、「製造途中の母材鋼板に含有されていたAl」であり、本発明の方向性電磁鋼板では、本発明の特徴であるAlの濃化が起きた後に、仕上焼鈍の一過程で「純化焼鈍」とも呼ばれる高温熱処理により母材鋼板のAlは系外に排出される。このため、最終的な母材鋼板にAlが含有されないことと、最終的な一次被膜に母材鋼板由来のAlが存在することとは矛盾するものではない。

[0041] N : 0.010%以下

窒素 (N) は、方向性電磁鋼板の製造工程中において、Alと結合してAlNを形成し、インヒビターとして機能する。しかしながら、方向性電磁鋼板中のN含有量が0.01%を超えれば、方向性電磁鋼板中に上記インヒビ

ターが過剰に残存するため、磁気特性が低下する。したがって、N含有量は0.01%以下である。N含有量の好ましい上限は0.004%であり、さらに好ましくは0.003%である。N含有量はなるべく低い方が好ましい。しかしながら、方向性電磁鋼板中のN含有量の合計を0.0001%未満に低減しても、製造コストが高くなるだけで、上記効果はそれほど変化しない。したがって、方向性電磁鋼板中のN含有量の好ましい下限は0.0001%である。

[0042] 本発明による方向性電磁鋼板の母材鋼板の化学組成の残部は、Fe及び不純物からなる。ここで、不純物とは、母材鋼板を工業的に製造する際に、原料としての鉱石、スクラップ、または製造環境などから混入されるもの、又は、純化焼鈍において完全に純化されずに鋼中に残存する下記の元素等であって、本発明の方向性電磁鋼板に悪影響を与えない範囲で許容されるものを意味する。

[0043] <不純物について>

銅(Cu)、スズ(Sn)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)、テルル(Se)及び鉛(Pb)は、仕上焼鈍の一過程で「純化焼鈍」とも呼ばれる高温熱処理により、母材鋼板の中のCu, Sn, Sb, Bi, Se及びPbの一部が系外に排出される。これらの元素は仕上焼鈍において二次再結晶の方位選択性を高めて磁束密度を改善する作用を発揮するが、仕上焼鈍完了後は母材鋼板中に残存すると単なる不純物として鉄損を劣化させる。したがって、Cu, Sn, Sb, Bi, Se及びPbからなる群から選択される1種以上の元素の合計含有量は0.30%以下であることが好ましい。上述のとおりこれらの元素は不純物であるため、これらの元素の合計含有量はなるべく低い方が好ましい。

[0044] [一次被膜]

一次被膜の特徴は本発明における最も重要である。この特徴は前述のように、その測定方法の限界もある。本発明では、一次被膜及び母材鋼板の界面の情報を、鋼板表面と平行な平面に投影し、その平面（以降、単に「投影平

面」と記述することがある)の上で規定する。一次被膜の特徴を把握するには、この測定方法の理解が重要と考えられるので、最初に測定方法について説明する。

[0045] <界面構造の測定方法>

表面に一次被膜が形成された方向性電磁鋼板を、母材鋼板のみが溶解するよう電解液中で定電位電解したのち、母材鋼板から一次被膜を分離し、観察用試料とする。なお、試料採取のための電解にあたっては、界面の母材鋼板が選択的に電解されることから、母材鋼板全てを電解する必要はなく、適当な電解量を設定すればよい。電解量はたとえば 80 C/cm^2 である。一次被膜の分離にあたっては、市販されている金属製のテープ等の粘着面に一次被膜を付着させたのち母材鋼板を取り除きテープ側に残ったものを観察する方法や、パラフィンを用いて包埋させたあとパラフィンを取り除く方法などがある。

以降、この分離した一次被膜を「界面観察用サンプル」、観察すべき一次被膜の母材鋼板に密着していた側の表面を「観察面」と記述することがある。

[0046] 次に界面観察用サンプルを剥離元の鋼板表面に垂直な方向（方向性電磁鋼板の板厚方向）から各種の観察機器で観察を行う。よって、各機器から得られるデータは界面観察用サンプルの持つ情報を、投影平面上に展開したものとなる。以降の説明はこの投影平面におけるデータを前提として説明する。つまり、例えば「界面において」という記述は、上記投影平面におけるデータの状況について説明したものとなる。ここで、上記板厚方向において、一次被膜側から母材鋼板側へ向かう方向を正とする。以下に使用する「高さ」の用語は、一次被膜側から母材鋼板側へ向かう方向を高いと表す。

[0047] 界面観察用サンプルの観察面について、SEM-EDS（型番：JSM-7900F、日本電子株式会社製）を用いて、Ca、Sr、Ba及びAlの特性X線強度分析を行う。この際、走査ステップは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ とし、投影平面上での 200×150 画素の特性X線強度分布図を得て、任意の $200\times$

150画素の各観察領域を選ぶ。

また、上記観察領域を完全に包含する領域であって、上記特性X線強度分析を行った各観察領域と端が接しない領域を、走査型共焦点レーザ顕微鏡（型番：VK9710、キーエンス株式会社製）で分析し、投影平面上に観察面の凹凸データを得る。この際、走査ステップは $0.1\mu\text{m}$ とする。得られた 200×150 画素のデータ配列に対し、サイズ 3×3 のガウシアンフィルタ（図2）によるスムージングを1回実施する。さらに、スムージング後のデータ配列に対して幅方向の中心線、高さ方向の中心線を基準とした、自動の二次曲面補正を行い、補正後のデータ配列を得る。ここで、凹凸測定の走査ステップを、 $0.1\mu\text{m}$ でない $D\mu\text{m}$ とした場合は、凹凸のデータ配列を $0.1/D$ 倍のサイズにバイリニア補完で縮小し、疑似的にデータ点の間隔が $0.1\mu\text{m}$ となった凹凸分布を得る。

図3は、剥離させた一次被膜裏面と嵌入部の三次元構造を示す模式図である。H0は、一次被膜の表面高さの中央値である。H1はH0よりも高い位置に存在する嵌入部の高さの平均値である。この位置（ $H1-H0$ ）は、本発明では、 $0.40\sim 2.00\mu\text{m}$ である。図3を鋼板表面と平行な平面に投影し、ものが高さの凹凸分布情報を有する投影平面である。そして、凹凸分布から、特性X線強度分布図から選んだ 200×150 画素の各領域に対応する位置の 200×150 点のデータ配列を特定する。つまり、特性X線強度分布図のデジタル画像の 200×150 画素の各領域に対して、全ての画素が、それぞれ1つの凹凸データ（高さ）を持つようにする。

以下、これを特性X線強度及び高さ相関分布図と呼び、これを表した模式図を図4に示す。

この図から得られる情報で被膜の形態を特定する方法について述べる。

[0048] このようにして得られる、特性X線強度及び高さ相関分布図から、以下の手順で観察領域内に、以下に説明する領域A0～A5を確定する。

図4に示す特性X線強度及び凹凸相関分布図の模式図では、最外枠内の全ての観察領域をA0で示す。濃いグレーで塗りつぶした領域は、凹凸の中央

値 H_0 よりも高い領域である。薄いグレーの線で示す枠内は H_0 よりもさらに $0.2\ \mu\text{m}$ 高い領域（嵌入酸化物領域）A1 である。薄いグレーの線で示す枠の外は、表面酸化物層領域 A2 である。Al（アルミニウム）濃化領域を A3（点で示す）および A5（黒色で示す）で表す。特に A5 は嵌入酸化物領域（A1）内に存在する Al（アルミニウム）濃化領域を示す。A4 の領域（点線の枠内）は、以下に説明する Ca 群元素濃化領域を示す。

[0049] 領域 A0 は、観察領域全体、つまり $20\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$ の領域であり、特性 X 線強度及び高さ相関分布図の全画素がこの領域 A0 に相当するものとなる。以下、A0 を「観察領域」と記述することがある。

[0050] 領域 A1 及び領域 A2 は、特性 X 線強度及び高さ相関分布図の高さの分布をもとにして区分される。

本発明では、一次被膜を鋼板厚さ方向の位置 H_0 を基準として板厚方向に 2 つの領域、「嵌入酸化物層（2）」と「表面酸化物層（1）」とに分類することは、前述（図 1）の通りである。領域 A1 及び領域 A2 はこの分類を投影平面上に展開した領域となる。

H_0 は、特性 X 線強度及び高さ相関分布図の高さデータの一次被膜の表面高さの中央値である。ここでは、 200×150 個の中央に近い 2 つの高さの値の算術平均値である。そして、板厚方向 $H_0 + 0.2\ \mu\text{m}$ 以上の高さとなる領域が「嵌入酸化物層（2）」であり、投影平面上で見たものが「嵌入酸化物層領域」A1 である。同様に、板厚方向 $H_0 + 0.2\ \mu\text{m}$ 未満の高さとなる領域が「表面酸化物層（1）」であり、投影平面上では「表面酸化物層領域」A2 である。

[0051] 領域 A3 及び領域 A4 は、特性 X 線強度及び高さ相関分布図の高さの分布をもとにして区分される。

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

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

[0052] さらに、嵌入酸化物層領域A1に存在し、かつAl（アルミニウム）濃化領域A3である領域をA5として特定する。以下、領域A5を「嵌入Al（アルミニウム）領域」と記述する。

[0053] 次に上記領域において、各領域の個数の数密度（個/ μm^2 ）、各領域の総面積（ μm^2 ）、各領域の板厚方向の位置（高さ（ μm ））を特定する。面積が必要なのは、領域A0、A1、A3、及びA5であり、それぞれの合計面積をS0、S1、S3、及びS5とする。

領域の個数の数密度が必要なのは、A3及びA4である。A3及びA4の領域の個数の数密度を、それぞれD3、D4とする。領域の個数の数密度の特定においては、 200×150 画素中の画素が上下または左右に連続している場合、これらを一つの領域とみなした。また、3つ以下の画素からなる領域は、ノイズとみなして除外して、領域の個数を特定する。なお、1つの画素の面積は、前述したように測定時の走査ステップが $0.1 \mu\text{m}$ （より詳しくは $0.092 \mu\text{m}$ ）であることから、領域の面積 $= 0.1 \mu\text{m} \times 0.1 \mu\text{m}$ （より詳しくは $0.092 \mu\text{m} \times 0.092 \mu\text{m}$ ） $\times$ 領域個数とする。

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

領域の板厚方向の位置が必要なのは、領域 A 5 である。領域 A 5 の位置を H 5 とする。なお、この位置は、表面酸化物層（1）と嵌入酸化物層（2）の境界である H 0 を基準として特定する。具体的には領域 A 5 であるすべての画素についての高さの平均値から、H 0 を引いた値である。領域 A 5 は特性 X 線強度及び高さ相関分布図における高さが、 $H 0 + 0.2 \mu m$ 以上の位置に存在する領域なので、領域 A 5 の画素についての高さの平均値は必ず $H 0 + 0.2 \mu m$ 以上であり、結果的に H 5 は $0.2 \mu m$ 以上の値となる。

[0054] <一次被膜の特徴／A 1 分布>

以下では本発明の特徴的な一次被膜について説明する。本発明の一次被膜は Mg_2SiO_4 を主成分とするが、一次被膜と母材鋼板との界面近傍での A 1 分布に大きな特徴があり、まずこれを説明する。

本発明は界面近傍における A 1 濃化領域 A 3 の数密度である上記 D 3 について、 $D 3 : 0.020 \sim 0.180$ 個/ μm^2 であることを特徴とする。D 3 がこの範囲を外れると、曲げ加工に対する被膜密着性の向上効果を得ることができない。

また、A 1 濃化領域 A 3 に対する、嵌入酸化物層領域 A 1 に存在する嵌入 A 1 領域 A 5 の面積の割合、すなわち $S 5 / S 3$ について、 $S 5 / S 3 \geq 0.33$ （33%）であることを特徴とする。この割合が 0.33 未満になると、曲げ加工に対する被膜密着性の向上効果を得ることができない。

さらに、嵌入 A 1 領域 A 5 の板厚方向の位置 H 5 について、 $H 5 : 0.4 \sim 4.0 \mu m$ であることを特徴とする。この値が $0.4 \mu m$ 未満になると、曲げ加工に対する被膜密着性の向上効果を得ることができない。また H 5 の値が $4.0 \mu m$ 超になる状態は、嵌入酸化物層（2）自体が過度に厚くなっていることを意味し、酸化物が磁化時の磁壁移動を妨げるため、磁気特性への悪影響が見られるようになる。

[0055] 上記の A 1 分布が曲げ加工性に影響を及ぼす理由は明確ではないが、以下のように考えている。

A 1 は酸化物形成傾向が強い元素であるため、仕上焼鈍中に、鋼板表面で

はAⅠが選択的に酸化され母材鋼板内部から表面に向かってAⅠが拡散する。この際、表面酸化物において Mg_2SiO_4 の一部が還元され $MgAl_2O_4$ が形成されると、最終的な被膜張力が低下し磁気特性を劣化させるとともに、 Mg_2SiO_4 を主体とする表面酸化物層（1）の厚さが不均一になる。これを回避するにはAⅠを鋼板の内部で酸化させ、表面酸化物層（1）への到達を阻止することが解決策となり得る。つまりAⅠを、母材鋼板に深く進入している嵌入酸化物の先端領域にて酸化して固定すれば良い。

本発明は、嵌入酸化物層（2）の先端領域にAⅠが濃化した構造となっている。本発明ではAⅠ濃化領域A3におけるAⅠの状態については何ら規定するものではないが、一次被膜の主成分が Mg_2SiO_4 であることを考慮すれば、上記A3内のAⅠは酸化物として存在していると考えることが妥当であり、上記の状況を発現させて、磁気特性の向上と曲げ加工に対する被膜密着性の改善を両立して達成できていると考えられる。

この状況を表す規定値が、H5であり、H5が $0.4\mu m$ 以上、すなわち嵌入AⅠ領域A5がH0から $0.4\mu m$ 以上離れた鋼板内部側（嵌入酸化物の先端側）であれば上記状態が達成されていると考えられる。

そしてこのような嵌入AⅠ領域が嵌入酸化物層（2）の先端にあるということは、D3が適度な範囲内の数値になることにもつながる。すなわち嵌入AⅠ領域A5の数密度が少なく、界面全体にAⅠが到達すれば、D3が低いことになる。また、一時的に嵌入AⅠ領域A5の密度が過剰に高くなるような状況が生じたとしても、隣接する嵌入AⅠ領域A5同士の距離が短くなるため、一次被膜の成長に伴いそれらは合体してしまい最終的にはD3は過度に高い値にはなりにくい。このため、D3の適切な範囲が、 $0.020\sim 0.180$ 個/ μm^2 となる。

また、上記のような適切な嵌入AⅠ領域A5が形成されていれば、鋼板内部から拡散するAⅠは表面酸化層には到達しなくなるので、S5/S3は必然的に高い値となり、本発明で規定する0.33が下限になると考えられる。

[0056] <一次被膜の特徴／嵌入酸化物層領域の存在>

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

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

本発明においては、（嵌入酸化物層領域の面積S 1）／（観察面積S 0） ≥ 0.15 （15%）であることが必要である。この値が0.15未満になるということは、1つずつの嵌入酸化物がそれなりの面積で形成されているとしても嵌入酸化物の個数の数密度が非常に低いか、または数密度がある程度の値であったとしても1つずつの嵌入酸化物の面積が小さいか、の状況になる。どちらの場合も、嵌入酸化物同士の間隔が比較的広がっている状況を表している。このような状況では、鋼板内部から拡散してくるA Iは表面酸化層領域に到達することになるため、前述の特徴的なA I分布の形成が困難となる。

[0057] <一次被膜の特徴／一次被膜の組成とCa群元素の分布>

本発明の一次被膜は Mg_2SiO_4 を主成分とする。より具体的には、一次被膜は50～95質量%の Mg_2SiO_4 を含有する。残部は、主として一般的に知られている $MgAl_2O_4$ などの酸化物や、Mnやアルカリ土類金属の硫化物である。

[0058] さらに、本発明の一次被膜は、一次被膜中の Mg_2SiO_4 の含有量に対して、Y群元素を合計で0.1～6.0質量%含有し、Ca群元素を合計で0.1～6.0質量%含有することが好ましい。

詳細は後述するが、前述のA I分布を実現するには、Y群元素を含有する

焼鈍分離剤を使用することが好ましい。この場合、仕上焼鈍後の一次被膜にも Y 群元素が残存することになる。一次被膜における Y 群元素の合計含有量が 0.1 質量%未満では、曲げ加工に対する被膜密着性が向上しない。6.0 質量%超では、嵌入酸化物層 (2) の厚さが厚くなりすぎるため、磁気特性への悪影響が顕著となる。

[0059] 同様に、前述の A1 分布を実現するには、Ca 群元素を含有する焼鈍分離剤を使用することが好ましい。この場合、仕上焼鈍後の一次被膜にも Ca 群元素が残存することになる。

一次被膜における Ca 群元素の合計含有量が 0.1 質量%未満では、曲げ加工における被膜密着性を高めることができない。6.0 質量%超では、嵌入酸化物層 (2) の酸化物粒子の数密度が高くなりすぎて隣接する嵌入酸化物同士が合体して一体化するため、結果として嵌入酸化物粒子の数密度が低下するばかりか、特徴的な A1 分布が得られず、曲げ加工における被膜密着性を高めることができない。

[0060] 一次被膜中の Mg_2SiO_4 含有量は、前述の方法で電磁鋼板から分離した一次被膜を試料として、試料中の Mg を誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) で定量分析する。得られた定量値 (質量%) と Mg_2SiO_4 の分子量との積を、Mg の原子量の 2 倍で除したものを Mg_2SiO_4 の含有量とする。

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

[0061] さらに本発明の一次被膜が Ca 群元素を含有する場合、上記投影平面上における「Ca 群元素濃化領域の数密度」 D_4 が 0.008 個/ μm^2 以上である。詳細は後述するが、焼鈍分離剤が含有する Ca 群元素は、一次被膜の形成過程で嵌入酸化物の数密度を制御するために重要な役割をしていると考え

られる。ここで規定する一次被膜におけるC a群元素濃化領域の数密度D 4は、一次被膜の形成過程で嵌入酸化物の形成に作用したC a群元素が一次被膜中に残存する場合の形態を表していると考えられる。D 4が高くなると、C a群元素が嵌入酸化物に偏りなく供給されるため、A l系酸化物の個数密度であるD 3が高くなると同時に、嵌入酸化物の母鋼材の内部への進行を助長する。

D 4が0.008個/ μm^2 未満になると、嵌入酸化物粒子の数密度が十分に得られず密着性が向上しないばかりか、前述の特徴的なA l分布を得ることができない。

D 4があまりに高いと、これに関連して形成される嵌入酸化物粒子の形成頻度も過度に高くなり、D 3が過剰に高い場合と同様に、隣接する嵌入酸化物同士が合体して一体化するため、特徴的なA l分布の形成を阻害する。そのため、D 4は2.000個/ μm^2 以下である。

[0062] [製造方法]

本発明による方向性電磁鋼板の製造方法の一例を説明する。

方向性電磁鋼板の製造方法の一例は、製鋼工程と、熱延工程と、熱延板焼鈍工程と、冷延工程と、脱炭焼鈍工程と、焼鈍分離剤層形成工程と、仕上焼鈍工程とを備える。以下、各工程について説明する。なお、以下の各工程の処理条件については、一般的な範囲を逸脱するものでなく、特別なものである必要はない。本発明方法において特徴的なのは、一次被膜の構造を制御するための、仕上焼鈍前の鋼板の表面を被覆する焼鈍分離剤である。

[0063] <製鋼工程>

製鋼工程では、転炉などの通常の方法で溶鋼を溶製し、周知の精錬工程及び鑄造工程を実施することにより次の化学組成を有するスラブを製造する。なおスラブが含有する元素の一部は、後述の脱炭焼鈍及び仕上焼鈍工程にて鋼中から排出される。特に、一次再結晶を制御するためのC、及びインヒビターとして機能するS、A l、N等は大幅に取り除かれる。そのため、スラブの化学組成は最終製品の鋼板の化学組成とは異なる。

[0064] C : 0.005 ~ 0.100 質量%、

C含有量が0.100質量%を超えれば、脱炭焼鈍に必要となる時間が長くなる。この場合、製造コストが高くなり、かつ、生産性も低下する。したがって、スラブ中のC含有量は0.100質量%以下である。スラブ中のC含有量の好ましい上限は0.092質量%であり、さらに好ましくは0.085質量%である。また、C含有量が0.005質量%を下回れば、MnS、MnSe及びAlNなどの析出物の分散状態ならびに脱炭焼鈍後の鋼板粒組織が均一に得られず、二次再結晶後のGoss方位集積度を悪化させる可能性がある。したがって、スラブ中のC含有量の下限は0.005質量%である。スラブ中のC含有量の好ましい下限は、0.020質量%であり、さらに好ましくは、0.040質量%である。

[0065] Si : 2.5 ~ 4.5 質量%、

製品である方向性電磁鋼板の化学組成の項目で説明したとおり、Siは鋼の電気抵抗を高めるが、過剰に存在すると、冷間加工性が低下する。スラブ中のSi含有量が2.5 ~ 4.5質量%であれば、仕上焼鈍工程後の方向性電磁鋼板のSi含有量は、2.5 ~ 4.5質量%となる。スラブ中のSi含有量の好ましい上限は、4.0%であり、さらに好ましくは、3.8質量%である。スラブ中のSi含有量の好ましい下限は、2.6質量%であり、さらに好ましくは2.8質量%である。

[0066] Mn : 0.02 ~ 0.20 質量%

製品である方向性電磁鋼板の化学組成の項目で説明したとおり、製造工程中において、MnはS及びSeと結合して析出物を形成し、インヒビターとして機能する。Mnはさらに、鋼の熱間加工性を高める。スラブ中のMn含有量が0.02 ~ 0.20質量%であれば、仕上焼鈍工程後の方向性電磁鋼板のMn含有量が0.02 ~ 0.20質量%となる。スラブ中のMn含有量の好ましい上限は0.13質量%であり、さらに好ましくは0.10質量%である。スラブ中のMn含有量の好ましい下限は0.03質量%であり、さらに好ましくは0.04質量%である。

[0067] S 及び S e からなる群から選択される 1 種以上の元素：合計で 0.005 ~ 0.070 質量%

製造工程中において、硫黄（S）及びセレン（S e）は Mn と結合して、Mn S 及び Mn S e を形成する。Mn S 及び Mn S e はいずれも、二次再結晶中の結晶粒成長を抑制するために必要なインヒビターとして機能する。S 及び S e からなる群から選択される 1 種以上の元素の合計含有量が 0.005 質量%未満であれば、上記効果が得られにくい。一方、S 及び S e からなる群から選択される 1 種以上の元素の合計含有量が 0.070 質量%を超えれば、製造工程中において二次再結晶が発現せず、鋼の磁気特性が低下する。したがって、スラブにおいて、S 及び S e からなる群から選択される 1 種以上の元素の合計含有量は 0.005 ~ 0.070 質量%である。S 及び S e からなる群から選択される 1 種以上の元素の合計含有量の好ましい下限は 0.008 質量%であり、さらに好ましくは 0.016 質量%である。S 及び S e からなる群から選択される 1 種以上の元素の合計含有量の好ましい上限は 0.060 質量%であり、さらに好ましくは 0.050 質量%である。

[0068] s o l. A l : 0.005 ~ 0.050 質量%

製造工程中において、アルミニウム（A l）は、N と結合して A l N を形成する。A l N はインヒビターとして機能する。スラブ中の s o l. A l 含有量が 0.005 質量%未満であれば、上記効果が得られない。一方、スラブ中の s o l. A l 含有量が 0.050 質量%を超えれば、A l N が粗大化する。この場合、A l N がインヒビターとして機能しにくくなり、二次再結晶が発現しない場合がある。したがって、スラブ中の s o l. A l 含有量は 0.005 ~ 0.050 質量%である。スラブ中の s o l. A l 含有量の好ましい上限は 0.040 質量%であり、さらに好ましくは 0.035 質量%である。スラブ中の s o l. A l 含有量の好ましい下限は 0.010 質量%であり、さらに好ましくは 0.015 質量%である。

[0069] N : 0.001 ~ 0.030 質量%

製造工程中において、窒素（N）は A l と結合して、インヒビターとして

機能する A I N を形成する。スラブ中の N 含有量が 0.001 質量%未満であれば、上記効果が得られない。一方、スラブ中の N 含有量が 0.030 質量%を超えれば、A I N が粗大化する。この場合、A I N がインヒビターとして機能しにくくなり、二次再結晶が発現しない場合がある。したがって、スラブ中の N 含有量は 0.001 ~ 0.030 質量%である。スラブ中の N 含有量の好ましい上限は 0.012 質量%であり、さらに好ましくは 0.010 質量%である。スラブ中の N 含有量の好ましい下限は 0.005 質量%であり、さらに好ましくは 0.006 質量%である。

[0070] 本発明のスラブ中の化学組成の残部は、F e 及び不純物からなる。ここで、不純物とは、スラブを工業的に製造する際に、原料としての鉱石、スクラップ、または製造環境などから混入するものであって、本実施形態のスラブに悪影響を与えない範囲で許容されるものを意味する。

[0071] <任意元素について>

本発明によるスラブはさらに、F e の一部に代えて、C u、S n 及び S b からなる群から選択される 1 種以上の元素を合計で 0.60 質量%以下含有してもよい。また、本発明によるスラブはさらに、F e の一部に代えて、C a、B a 及び S r からなる群から選択される 1 種以上の元素を合計で 0.02 質量%以下含有してもよい。これらの元素はいずれも任意元素である。

[0072] C u、S n 及び S b からなる群から選択される 1 種以上の元素：合計で 0 ~ 0.6 質量%

C u (銅)、スズ (S n) 及びアンチモン (S b) はいずれも任意元素であり、含有しなくてもよい。含有スラブ成分の場合、C u、S n 及び S b はいずれも、方向性電磁鋼板の磁束密度を高める。C u、S n 及び S b が少しでも含有されれば、上記効果がある程度得られる。しかしながら、C u、S n 及び S b 含有量が合計で 0.60 質量%を超えれば、脱炭焼鈍時に内部酸化層が形成しにくくなる。この場合、仕上焼鈍時に、焼鈍分離剤の M g O 及び内部酸化層の S i O₂ が反応して進行する一次被膜形成が遅延する。その結果、一次被膜の密着性が低下する。また、純化焼鈍後に S n、S b が不純物

元素として残存しやすくなる。その結果、磁気特性が劣化する。したがって、Cu、Sn及びSbからなる群から選択される1種以上の元素の含有量は合計で0～0.60質量%である。Cu、Sn及びSbからなる群から選択される1種以上の元素の合計含有量の好ましい下限は0.005質量%であり、さらに好ましくは、0.007質量%である。Cu、Sn及びSbからなる群から選択される1種以上の元素の合計含有量の好ましい上限は0.50質量%であり、さらに好ましくは、0.45質量%である。

[0073] 本発明によるスラブはさらに、Feの一部に代えて、Bi、Te及びPbからなる群から選択される1種以上の元素を合計で0.030質量%以下含有してもよい。これらの元素はいずれも任意元素である。

[0074] Bi、Te及びPbからなる群から選択される1種以上の元素：合計で0～0.030質量%

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

これら元素は方向性電磁鋼板の磁束密度を高める。このためのBi、Te及びPbからなる群から選択される1種以上の元素の合計含有量の好ましい下限値は、0.0005質量%であり、さらに好ましくは、0.0010質量%である。

一方、仕上焼鈍時にこれらの元素が表面に偏析すると、嵌入酸化層（2）が厚くならず一次被膜の被膜密着性が低下する。このため、磁束密度を高める効果を有するにも関わらず被膜密着性を確保するため添加量を、0.030質量%程度以下に制限せざるを得なかった。本発明の効果は嵌入酸化物の構造を変えることで被膜密着性を向上させるため、これらの元素を含有する製造法を適用する場合に、特に有効なものともなる。本発明を適用する場合、これら元素が0.010質量%以上、さらには0.015質量%以上でも良好な被膜密着性の確保が可能となる。とは言え、過剰に含有する場合は本発明の効果をもっても密着性の低下を回避できず、さらに仕上焼鈍時の純化によって系外に排出しきれず母材鋼板中に残存してしまうと磁気特性を劣

化させるため、上限は0.0300質量%とする。好ましい上限は0.0200質量%であり、より好ましい上限は0.0150質量%である。

[0075] <熱延工程>

上述の化学組成を有するスラブを加熱する。スラブの加熱温度はたとえば、1280℃超～1350℃である。加熱されたスラブに対して熱間圧延を実施し、熱延鋼板を製造する。熱延鋼板は必要に応じて、焼鈍を施してもよい。

[0076] <冷延工程>

冷延工程では、熱延鋼板に対して冷間圧延を実施して、冷延鋼板を製造する。

[0077] 準備された熱延鋼板に対して、冷間圧延を実施して、母材鋼板である冷延鋼板を製造する。冷間圧延は1回のみ実施してもよいし、複数回実施してもよい。冷間圧延を複数回実施する場合、冷間圧延を実施した後、軟化を目的とした中間焼鈍を実施し、その後、さらに冷間圧延を実施する。1回又は複数回の冷間圧延を実施して、製品板厚（製品としての板厚）を有する冷延鋼板を製造する。

[0078] 1回又は複数回の冷間圧延における、冷延率は80%以上である。ここで、冷延率（%）は次のとおり定義される。

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

[0079] なお、冷延率の好ましい上限は95%である。また、熱延鋼板に対して冷間圧延を実施する前に、熱延鋼板に対して熱処理を実施してもよいし、酸洗を実施してもよい。

[0080] <脱炭焼鈍工程>

冷延工程により製造された冷延鋼板に対して、脱炭焼鈍を実施し、必要に応じて窒化焼鈍を行う。脱炭焼鈍は、周知の水素－窒素含有湿潤雰囲気中で実施される。脱炭焼鈍により、方向性電磁鋼板のC濃度を、磁気時効劣化を抑制可能な50ppm以下に低減する。脱炭焼鈍工程では同時に一次再結晶

が起き、冷延により導入された加工ひずみが解放される。さらに、脱炭焼鈍工程では、母材鋼板の表層部に SiO_2 を主成分とする内部酸化層が形成される。ここで形成された SiO_2 が、その後塗布される焼鈍分離剤を含有する水性スラリー中の MgO と、仕上焼鈍中に反応して、本発明で形態が制御される一次被膜を形成する。脱炭焼鈍工程の条件は周知であり、たとえば最高到達温度は $750 \sim 950^\circ\text{C}$ である。該温度での保持時間はたとえば、 $1 \sim 5$ 分である。

[0081] <焼鈍分離剤層形成工程>

本発明において「焼鈍分離剤」とは、仕上焼鈍中の鋼板の焼き付きを防止することを主目的として、仕上焼鈍を実施する上記の脱炭焼鈍板の表面を被覆する物質を指す。

この工程では、焼鈍分離剤を構成する化合物等を含有する水性スラリーを準備する。水性スラリーは焼鈍分離剤を構成する元素を含有する化合物等を水と混合攪拌し調製したものである。このスラリーを上記の脱炭焼鈍板の表面にロールコーターやスプレーなどで塗布する。スラリーが塗布された鋼板を $400 \sim 1000^\circ\text{C}$ に保持した炉内に挿入し、 $10 \sim 90$ 秒保持することで、表面のスラリーを乾燥する。なお、この際、鋼板自体の温度は 400°C 程度までしか上昇しない。このため鋼板において粒成長等の顕著な結晶組織の変化は起きず、またスラリーにおいては水分が蒸発して排出されるとともに、含有元素の一部は水と反応して酸素を含有する化合物を形成する。ここで、焼鈍分離剤で被覆された脱炭焼鈍板を仕上焼鈍用鋼板という。

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

[0082] <仕上焼鈍工程>

焼鈍分離剤を乾燥後、仕上焼鈍を実施する。仕上焼鈍では、焼鈍温度を $1150 \sim 1250^\circ\text{C}$ として、焼鈍分離剤で被覆された脱炭焼鈍板を焼鈍する。均熱時間はたとえば $15 \sim 30$ 時間である。仕上焼鈍における炉内雰囲気

は周知の雰囲気である。なお、仕上焼鈍工程の最終過程において、特に、インヒビターとして機能するS、Al、N等の元素の一部を系外に排出する。この過程は「純化（焼鈍）」と呼ばれることがある。

[0083] 以上の製造工程により製造された方向性電磁鋼板では、表面に Mg_2SiO_4 を主成分とする一次被膜が形成される。この際、後述する焼鈍分離剤を適用することにより母材鋼板と一次被膜の界面構造が発明の規定を満たす、本発明の方向性電磁鋼板となり、被膜密着性が改善する。

[0084] <絶縁被膜形成工程>

本発明による方向性電磁鋼板はさらに、仕上焼鈍工程後に絶縁被膜形成工程を実施してもよい。絶縁被膜形成工程では、仕上焼鈍後の方向性電磁鋼板の表面に、コロイド状シリカ及びリン酸塩を主体とする、周知の絶縁コーティング剤を塗布した後、焼付けを実施する。これらの処理は本発明効果を阻害するものではなく、一次被膜上に鋼板への張力付与機能を有する絶縁被膜が形成される。

[0085] <磁区細分化処理工程>

本発明による方向性電磁鋼板はさらに、冷延後、脱炭焼鈍後、仕上焼鈍後、又は絶縁被膜形成後などに、周知の磁区細分化処理工程を実施してもよい。磁区細分化処理工程では、方向性電磁鋼板の表面に、レーザ照射や凸部付きロールでの圧延等により歪を付与したり、レーザ照射やエッチング等により表面に溝を形成したりする。これらの処理は本発明効果を阻害するものではなく、磁気特性の改善が期待できる。

[0086] [焼鈍分離剤]

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

[0087] <Y、La、Ce>

焼鈍分離剤中の MgO の含有量に対する、Y、La、Ce、Mgのそれぞれ

れの含有量の割合を質量％で表し、 $[Y]$ 、 $[La]$ 、 $[Ce]$ 、 $[Mg]$ とする。焼鈍分離剤は、これらの元素を、下記式：

$$(0.253 [Y] + 0.180 [La] + 0.170 [Ce]) / 0.454 [Mg] = 0.40 \sim 0.360$$

を満たす範囲で含有する。

以下では、 $(0.253 [Y] + 0.180 [La] + 0.170 [Ce]) / 0.454 [Mg]$ をCYと記述することがある。

ここで上記式の各係数は、焼鈍分離剤中に存在するY、La、Ce原子が、それぞれの安定酸化物である Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 及び MgO として含有されていると考えて計算される係数で以下の通り計算できる。

Yの係数： Y_2O_3 分子量/ Y_2O_3 密度/Y原子量/2 = $225.8 / 5.01 / 88.9 / 2 = 0.253$

Laの係数： La_2O_3 分子量/ La_2O_3 密度/La原子量/2 = $325.8 / 6.51 / 138.9 / 2 = 0.180$

Ceの係数： CeO_2 分子量/ CeO_2 密度/Ce原子量 = $172.1 / 140.1 = 0.170$

Mgの係数： MgO 分子量/ MgO 密度/Mg原子量 = $40.3 / 3.65 / 24.3 = 0.454$

[0088] CYは、焼鈍分離剤中のY群元素を各元素の安定酸化物として換算し、合計した含有量と、焼鈍分離剤中の主要な構成物質である MgO との体積比率である。言い換えると、酸化物中でのMgに対するY群元素の影響の大きさを表す指標とも言える。

[0089] なお、Y群元素を含有する粒子はY群元素を単体、合金、または化合物として含有させることができるが、酸素を含む化合物、あるいは仕上焼鈍中に酸化して酸素を含む化合物に変化する物質として含有させることが好ましい。酸素を含む化合物はたとえば、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩等である。これは原料として混合させておくことはもちろん、例えば前述の焼鈍分離剤層形成工程の乾燥過程で酸素を含む化合物に変化したものであっても構

わない。

[0090] 焼鈍分離剤がY群元素を含有すると、嵌入酸化物層（2）が厚くなり、一次被膜の母材鋼板に対する密着性が高まる。CYが0.40未満では、この効果が十分に得られない。一方、CYが0.360を超えると、嵌入酸化物層（2）が過剰に厚くなり、磁気特性が低下する。したがって、CYは0.40～3.60である。CYの好ましい下限は0.80であり、さらに好ましくは1.20である。好ましい上限は3.20であり、さらに好ましくは2.80である。

[0091] Y群元素の含有量の制御することにより、嵌入酸化物層（2）の厚さを制御できる理由は明らかではないが、以下のように考えられる。

Y群元素は、仕上焼鈍の初期（比較的低温）過程では、焼鈍分離剤として酸素を含む化合物であった場合はもちろん、そうでない場合も焼鈍分離剤中の酸素と反応して、酸素を含有する化合物として存在する。そして一次被膜が形成する（ Mg_2SiO_4 の形成が開始する）中期過程では、化合物が分解して酸素を放出する。

嵌入酸化物層（2）が母材鋼板の内部に侵入するには、脱炭焼鈍で形成された内部酸化層の深い位置にある SiO_2 に焼鈍分離剤側から十分な量のMgが拡散し供給される必要があるが、仕上焼鈍は高温かつ水素雰囲気下で実施するため、酸素が不足すると SiO_2 は不安定となり分解してしまう。

この際、酸素を含むY群元素化合物が分解し酸素を放出することで、 SiO_2 の分解を遅らせ、Mgが到達するまで SiO_2 の形成を維持できる。 Mg_2SiO_4 は仕上焼鈍の高温かつ水素雰囲気下でも安定な酸化物であり、結果として、厚い嵌入酸化物層（2）が形成されることとなる。

[0092] <Ca、Sr、Ba>

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

$$(0.353 [Ca] + 0.252 [Sr] + 0.195 [Ba]) /$$

$$0.454 [\text{Mg}] \div 0.20 \sim 2.20$$

を満たす量だけ含有する。

以下では、 $(0.353 [\text{Ca}] + 0.252 [\text{Sr}] + 0.195 [\text{Ba}]) / 0.454 [\text{Mg}]$ をCCと記述することがある。

ここで上記式の各係数は、焼鈍分離剤中に存在するCa、Ba、Sr、Mg原子を、それぞれの安定酸化物であるCaO、BaO、SrO及びMgOとして含有されていると考えて計算される係数で以下の通り計算できる。

$$\text{Caの係数} : \text{CaO分子量} / \text{CaO密度} / \text{Ca原子量} = 56.1 / 3.96 / 40.1 = 0.353$$

$$\text{Srの係数} : \text{SrO分子量} / \text{SrO密度} / \text{Sr原子量} = 103.6 / 3.96 / 87.6 = 0.252$$

$$\text{Baの係数} : \text{BaO分子量} / \text{BaO密度} / \text{Ba原子量} = 153.3 / 4.7 / 137.3 = 0.195$$

$$\text{Mgの係数} : \text{MgO分子量} / \text{MgO密度} / \text{Mg原子量} = 40.3 / 3.65 / 24.3 = 0.454$$

[0093] CCは、焼鈍分離剤中のCa群元素を各元素の安定酸化物として換算し合計した含有量と、焼鈍分離剤中の主要な構成物質であるMgOとの体積比率である。言い換えると、酸化物中でのMgに対するCa群元素の影響の大きさを表す指標とも言える。

なお、Ca群元素を含有する粒子はCa群元素を単体、合金、または化合物として含有させることができるが、酸素を含む化合物、あるいは仕上焼鈍中に酸化して酸素を含む化合物に変化する物質として含有させることが好ましい。酸素を含む化合物はたとえば、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩等である。これは原料として混合させておくことはもちろん、例えば前述の焼鈍分離剤層形成工程の乾燥過程で酸素を含む化合物に変化したものであっても構わない。

[0094] Ca群元素は、一次被膜形成の起点として母鋼板表面領域に存在するSiO₂と反応して、嵌入酸化物を形成しやすくする、すなわち嵌入酸化物層領域

の数密度を増加させるものと考えている。

このような作用を示す理由は明確ではないが、以下のように考えられる。

嵌入酸化物層（２）の形成には、母材鋼板の表面から深い領域に形成されている SiO_2 と焼鈍分離剤から供給される Mg を反応させることが必要であることは前述の通りである。

Ca 群元素は、 Mg と同様の働きを有するが、 SiO_2 中の Mg と Ca 群元素の拡散速度を比較すると、 Ca 群元素の方が早いため、焼鈍分離剤中に Ca 群元素が存在すると、 SiO_2 と Ca 群元素の複合酸化物は、 SiO_2 と Mg の複合酸化物である Mg_2SiO_4 よりも早期に母鋼板内部領域に形成され嵌入酸化物が鋼板内部に進行した形態を早い時期で安定にする。この時点では嵌入酸化物は Ca と Si の複合酸化物が主体となるが、その後、遅れて到達する Mg は Ca よりも安定な酸化物を形成するため、徐々に酸化物組成は変化し、最終的には、一次被膜の主要な構成物質である Mg_2SiO_4 で置き換えられることとなる。このようにして、 Ca 群元素を含有する焼鈍分離剤は、一次被膜の嵌入酸化物層領域の数密度を増大させることとなる。

なお、 Mg との置換で酸化物から排出された Ca 群元素は母材鋼板中の S と結合し、硫化物を形成すると考えられる。この過程で最終的に一次被膜に残留する Ca が前述の一次被膜に含有される Ca 群元素、及び Ca 群元素濃化領域の数密度 D_4 として観察されることとなる。

[0095] CC が 0.20 未満であれば、上記効果を十分に得られない。一方、 CC が 2.20 を超えれば、嵌入酸化物形成の初期過程で数密度が過剰に高くなり、磁壁移動の妨げとなり、鉄損が劣化する。 CC が 0.20～2.20 であれば、鉄損の劣化を抑制しつつ、一次被膜の母材鋼板への密着性を高めることができる。

[0096] <焼鈍分離剤の任意成分>

上記焼鈍分離剤はさらに、必要に応じて、 Ti 、 Zr 、 Hf を含有してもよい。以降、 Ti 、 Zr 、 Hf からなる群から選択される 1 種以上の元素を「 Ti 群元素」と記述することがある。

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

$$(0.370 [Ti] + 0.238 [Zr] + 0.122 [Hf]) / 0.454 [Mg] < 6.50$$

を満たす量だけ含有する。

以下では、 $(0.370 [Ti] + 0.238 [Zr] + 0.122 [Hf]) / 0.454 [Mg]$ をCTと記述することがある。

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

$$\text{Tiの係数: } (TiO_2 \text{分子量} / TiO_2 \text{密度} / Ti \text{原子量}) = 79.9 / 4.506 / 47.9 = 0.370$$

$$\text{Zrの係数: } (ZrO_2 \text{分子量} / ZrO_2 \text{密度} / Zr \text{原子量}) = 91.2 / 5.68 / 123.2 = 0.238$$

$$\text{Hfの係数: } (HfO_2 \text{分子量} / HfO_2 \text{密度} / Hf \text{原子量}) = 210.5 / 9.68 / 178.5 = 0.122$$

$$\text{Mgの係数: } MgO \text{分子量} / Mg \text{原子量} = 40.3 / 24.3 = 0.454$$

[0097] CTは、焼鈍分離剤中のCa群元素を各元素の安定酸化物として換算し合計した含有量と、焼鈍分離剤中の主要な構成物質であるMgOとの体積比率である。言い換えると、酸化物中でのMgに対するCa群元素の影響の大きさを表す指標とも言える。

Ti群元素を含有する粒子はTi群元素を単体、合金、または化合物として含有させることができる。化合物はたとえば、硫酸塩、炭酸塩、水酸化物などである。

[0098] Ti群元素は、仕上焼鈍において、焼鈍分離剤中のMgOと脱炭焼鈍で形成された母鋼板表層のSiO₂との反応を促進し、Mg₂SiO₄の生成を促進

する。一方、C Tが6.50を超えると効果が飽和するとともに、過剰な被膜の発達による、鉄損の劣化の原因となる可能性がある。

[0099] さらに、焼鈍分離剤は、本発明効果を阻害しない範囲で、公知の効果が知られている元素を含有することも可能である。

[0100] 上記C Y、C C、C Tの値を、焼鈍分離剤中の各群元素の含有量及びM gの含有量から求める。

[0101] <焼鈍分離剤中の元素分散>

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

本発明ではこの混合された状況に関して、いくつかの規定を行う。

[0102] 本発明の焼鈍分離剤においては、M g Oの平均粒径が0.08～1.50 μm である。以下ではM g Oの平均粒径をR 1と記述する。R 1が0.08 μm 未満では、仕上焼鈍中のコイルの板間でのコイルの接触を十分に回避できなくなり、焼鈍分離剤としての機能が損なわれるため、コイルの板間で焼き付きが起こる。R 1が1.50 μm 超では、一次被膜形成中のM g OとS i O₂の接触面積が低下するとともに、M g O自体が不活性のため、反応が起きにくくなり一次被膜の形成が遅れるため、被膜密着性が劣位になる。

[0103] 本発明の焼鈍分離剤は、C a群元素を含有する粒子の平均粒径が0.08～1.50 μm である。以下ではC a群元素を含有する粒子の平均粒径をR 2と記述する。

R 2が0.08 μm 未満では、C a群元素が活性のため、形成中の一次被膜へのC a群元素の供給量がM gの供給量に対して大きくなり過ぎる。このため、M g₂S i O₄の形成が阻害され、一次被膜の密着性が劣化する。

また、R 2が1.50 μm 超と大きい場合、M g OとS i O₂の接触頻度が低下し、形成中の一次被膜へのM gの供給が不足する。このため、M g₂S i O₄の形成が遅れ、一次被膜の密着性が劣化する。

[0104] さらに本発明の焼鈍分離剤は、上記R 2のR 1に対する比、つまり、R 2/R 1が0.3～3.0の範囲内である。

R_2/R_1 が 0.3 未満になると、形成される一次皮膜の嵌入 A1 領域 A5 である領域 (S_3/S_5) が低下し、被膜密着性が劣化する。よって、 R_2/R_1 の下限は好ましくは、0.5 以上、さらに好ましくは 0.8 以上である。

一方、 R_2/R_1 が 3.0 を超えた場合も、形成される一次皮膜の A1 濃化領域の数密度 D_3 が 0.020 未満に低下し、被膜密着性が劣化する。よって、 R_2/R_1 の上限は好ましくは 2.6 以下、さらに好ましくは 2.2 以下である。

[0105] 上記 R_1 、 R_2 及び R_2/R_1 により、被膜密着性が改善される理由は明確ではないが、以下のように考えられる。

一般に粉体は小さいほど凝集しやすく、粒径が大きく異なる粉体化合物を混合すると、微細な化合物が凝集する。 MgO と Ca 群元素の混合状況を考えて、 Ca 群元素の化合物が過度に微細で、 R_2/R_1 が 0.3 未満になると、 Ca 群元素の化合物が凝集する。このような混合物を母材鋼板表面に付着させた場合、母材鋼板との接触状況においては、 Ca 群元素のみが母材鋼板と接触した領域が相当の大きさの領域として存在することとなる。同様に、 R_2/R_1 が 3.0 を超えると、 MgO が凝集し、 Ca 群元素と母材鋼板との接触がほとんどない領域が相当の大きさの領域として存在することとなる。

この状況で仕上焼鈍での一次被膜の形成が進行すると、 Ca 群元素のみが母材鋼板と接触した領域と MgO のみが接触した領域での、嵌入酸化物の形成速度に大きな差が生じることとなり界面が非常に不均一な構造をもってしまふ。このような不均一さは曲げ加工時に応力集中のため被膜の密着性を低下させることとなる。

[0106] 以下では上述の「焼鈍分離剤の元素分散」に関する規定値の測定方法について説明する。

R_1 、 R_2 は、以下のように測定する。すなわち、原料粉末を、レーザ回折／散乱式粒径分布測定装置（堀場製作所社製の LA-700）を用いて、

J I S Z 8 8 2 5 (2 0 1 3) に準拠したレーザ回折・散乱法による測定を実施し、体積基準の粒度分布を得る。さらに、これを粒子数基準の粒度分布に変換し、最終的に原料粉末毎に粒子数基準の平均粒径を求める。

[0107] 注意を要するのは、本発明で規定する R 1 及び R 2 は粒子数基準で算定される値であることである。

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

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

本発明の効果は、これまで説明したように焼鈍分離剤中の元素分散、特に C a 群元素の分散において、形成される一次被膜中の C a 群元素が濃化した領域が不当に大きな面積を占めることがないよう、焼鈍分離剤中で、適度な大きさで存在することで発揮される。このため、頻度が少ないとは言え、粗大な粒の影響を排除できるよう、粒径は重量基準でなく粒子数基準の平均粒径により規定する必要がある。

[0108] 焼鈍分離剤が提供する元素分散の特徴は以上の通りであるが、このうち、形成される一次被膜中の C a 群元素の分散状態を制御するためには、原料粉末において粒子の数密度を適切なものとしておく必要がある。この状況は、原料粉末における C a 群元素含有粒子の数密度 ≥ 250 億個 / cm^3 を満足することで実現できる。本発明の焼鈍分離剤に使用する C a 群元素を含有する

原料粉末については、上記の範囲を意識し、市販品の中でも粒径の分布が微細な範囲内に留まるよう制御された原料を使用する。

原料粉末中の粒子の数密度は、堀場社製のレーザ回折式粒度分布測定装置（LA-700）を用いて測定した。

実施例

[0109] 以下に、本発明の態様を実施例により具体的に説明する。これらの実施例は、本発明の効果を確認するための一例であり、本発明を限定するものではない。

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

[0110] [方向性電磁鋼板の製造]

表1に示す化学組成の溶鋼を、真空溶解炉にて製造し、連続鋳造法によりスラブを製造した。

[0111]

[表1]

表 1

溶鋼 番号	C	Si	Mn	S	Se	sol. Al	N	Cu	Sn	Sb	Bi	Te	Pb
1	0.077	3.2	0.08	0.025	—	0.025	0.008	—	—	—	—	—	—
2	0.078	3.2	0.08	—	0.020	0.024	0.008	—	—	—	—	—	—
3	0.121	3.2	0.08	0.023	—	0.024	0.008	—	—	—	—	—	—
4	0.078	2.0	0.08	0.025	—	0.024	0.008	—	—	—	—	—	—
5	0.078	4.2	0.08	0.025	—	0.024	0.008	—	—	—	—	—	—
6	0.077	3.2	0.02	0.024	—	0.024	0.008	—	—	—	—	—	—
7	0.078	3.2	0.3	0.025	—	0.025	0.008	—	—	—	—	—	—
8	0.078	3.2	0.08	0.003	—	0.024	0.008	—	—	—	—	—	—
9	0.077	3.2	0.08	0.002	0.003	0.024	0.008	—	—	—	—	—	—
10	0.077	3.2	0.08	0.010	0.005	0.024	0.008	—	—	—	—	—	—
11	0.078	3.2	0.08	0.060	—	0.024	0.008	—	—	—	—	—	—
12	0.078	3.2	0.08	0.025	0.010	0.002	0.008	—	—	—	—	—	—
13	0.078	3.2	0.08	0.024	0.015	0.060	0.008	—	—	—	—	—	—
14	0.077	3.2	0.08	0.025	0.013	0.024	0.002	—	—	—	—	—	—
15	0.078	3.2	0.08	0.023	0.014	0.026	0.033	—	—	—	—	—	—
16	0.078	3.2	0.08	0.025	0.010	0.024	0.008	0.10	—	—	—	—	—
17	0.077	3.2	0.08	0.025	0.025	0.024	0.008	0.50	—	—	—	—	—
18	0.078	3.2	0.08	0.025	—	0.024	0.008	0.10	0.07	—	—	—	—
19	0.078	3.2	0.08	0.02	0.010	0.025	0.008	0.10	—	0.07	—	—	—
20	0.078	3.2	0.08	0.018	0.010	0.024	0.008	0.10	0.03	0.02	—	—	—
21	0.078	3.2	0.08	0.024	0.025	0.024	0.008	0.10	0.40	—	—	—	—
22	0.076	3.2	0.08	0.022	0.010	0.024	0.008	0.10	0.08	—	0.0025	—	—
23	0.078	3.2	0.08	0.02	0.010	0.025	0.008	0.10	0.08	—	0.0060	0.005	—
24	0.077	3.2	0.08	0.02	0.010	0.024	0.008	0.10	0.08	—	0.0060	—	0.005
25	0.078	3.2	0.08	0.025	0.025	0.024	0.008	0.10	0.08	—	0.0200	0.005	0.006

[0112] 1350℃で加熱した表1の各スラブを熱間で圧延して、2.3mmの板厚を有する熱延鋼板を製造した。溶鋼番号5においては、溶鋼中のSiの含有量が多すぎたため、熱間圧延時に割れが発生して、熱延鋼板の製造ができなかった。

[0113] 得られた熱延鋼板に対して熱延板焼鈍、酸洗を実施した。熱延板焼鈍は1100℃にて5分間実施した。

[0114] 酸洗後の熱延鋼板を冷延し、0.22mmの板厚を有する冷延鋼板を製造した。冷延率は90.4%である。

[0115] 冷延鋼板に対して、脱炭焼鈍を兼ねた一次再結晶焼鈍を実施した。最高到

達温度は、750～950℃であり、最高到達温度での保持時間は2分とした。

[0116] 続いて、脱炭焼鈍板に水性スラリーを塗布し、900℃の炉に10秒間保持して水性スラリーを乾燥した。水性スラリーには焼鈍分離剤の原料が含有されている。

なお、焼鈍分離剤を構成する化合物等を含有する水性スラリーの作成において、焼鈍分離剤成分にCa群元素を含有する化合物を使用する場合、Ca群元素含有粒子の数密度 ≥ 250 億個/cm³を充足する場合と、充足しない場合の化合物を使用した。Ca群含有粒子の数密度は、水性スラリーの原料粉末として用いるすべてのCa群含有粒子を含む原料粉末を、レーザ折式粒度分布測定装置を使用して粒度分布を測定し、算出する。2種以上のCa群含有粒子を含む原料粉末を用いる場合は、それぞれの比率をスラリー中での比率と同じになるように混合して測定する。

[0117] さらに、1200℃で20時間保持する仕上焼鈍を実施した。以上の製造工程により、母材鋼板と一次被膜からなる方向性電磁鋼板を製造した。製造された方向性電磁鋼板の母材鋼板の化学組成を表2に示す。

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

溶鋼番号6、7、8、9、10、11、12、13、14、15においては、Mn、S、Se、Sol、AlまたはNの含有量が、二次再結晶発現に必要な析出物を形成する適切な量の範囲を外れており、二次再結晶しなかったため、その結果、磁束密度B₈及び鉄損の値が極めて劣化し、本発明の範囲外となった。

溶鋼番号17においては、Cuの含有量が多すぎ、被膜密着性が極めて劣位となり、本発明の範囲外となった。

溶鋼番号21においては、Snの含有量が多すぎ、被膜密着性が劣位とな

り、本発明の範囲外となった。

溶鋼番号 25 においては、B i、T e 及び P b の合計含有量が多すぎ、被膜密着性が劣位となり、本発明の範囲外となった。

[0118] 上記製造においては、一般的な方向性電磁鋼板と同じく、脱炭焼鈍や仕上焼鈍（純化焼鈍）を行ったことにより母材鋼板の組成は、素材であったスラブとは異なるものとなる。

[0119]

[表2]

表2 鋼板 番号	C	Si	Mn	S	Se	sol. Al	N	Cu	Sn	Sb	Bi	Te	Pb	備考
1	0.0005	3.2	0.08	0.001	<0.0005	0.001	0.003	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	発明例
2	0.0005	3.2	0.08	<0.0005	0.001	0.001	0.003	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	発明例
3	0.0180	3.2	0.08	0.001	<0.0005	0.001	0.002	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	比較例
4	0.0005	1.9	0.08	0.001	<0.0006	0.001	0.002	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	比較例
6	0.0005	3.2	0.02	0.001	<0.0007	0.001	0.003	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	比較例
7	0.0005	3.2	0.3	0.001	<0.0008	0.001	0.002	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	比較例
8	0.0005	3.2	0.08	<0.0005	<0.0009	0.002	0.003	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	比較例
9	0.0005	3.2	0.08	<0.0005	0.003	0.002	0.003	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	比較例
10	0.0005	3.2	0.08	0.001	0.005	0.001	0.003	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	比較例
11	0.0005	3.2	0.08	0.005	<0.0005	0.001	0.003	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	比較例
12	0.0005	3.2	0.08	0.001	0.001	0.001	0.003	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	比較例
13	0.0005	3.2	0.08	0.001	0.001	0.002	0.003	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	比較例
14	0.0005	3.2	0.08	0.001	0.001	0.001	0.001	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	比較例
15	0.0005	3.2	0.08	0.001	0.001	0.001	0.003	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	比較例
16	0.0005	3.2	0.08	0.001	0.001	0.001	0.002	0.05	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	発明例
17	0.0005	3.2	0.08	0.001	0.001	0.001	0.002	0.33	<0.0005	-	<0.0005	<0.0005	<0.0005	比較例
18	0.0005	3.2	0.08	0.001	<0.0005	0.001	0.003	0.05	0.07	-	<0.0005	<0.0005	<0.0005	発明例
19	0.0005	3.2	0.08	0.001	<0.0005	0.001	0.003	0.07	<0.0005	0.05	<0.0005	<0.0005	<0.0005	発明例
20	0.0005	3.2	0.08	0.001	0.001	0.002	0.003	0.07	0.03	0.01	<0.0005	<0.0005	<0.0005	発明例
21	0.0005	3.2	0.08	0.001	<0.0005	0.001	0.003	0.08	0.4	-	<0.0005	<0.0005	<0.0005	比較例
22	0.0005	3.2	0.08	0.001	0.001	0.001	0.003	0.07	0.08	-	0.001	<0.0005	<0.0005	発明例
23	0.0005	3.2	0.08	0.001	<0.0005	0.001	0.002	0.07	0.08	-	0.001	0.001	<0.0005	発明例
24	0.0005	3.2	0.08	0.001	0.001	0.001	0.003	0.07	0.08	-	0.002	<0.0005	0.001	発明例
25	0.0005	3.2	0.08	0.001	0.001	0.001	0.002	0.07	0.07	-	0.001	0.001	0.001	発明例

[0120] [特性評価]

鋼板の成分が本発明の範囲内に入る鋼板番号1、2、16、18、19、

20、22、23、24、25において、製造した方向性電磁鋼板の磁気特性及び一次被膜の密着性を、試験番号1～44として評価した。

[0121] <磁気特性>

各試験番号の方向性電磁鋼板から圧延方向長さ300mm×幅60mmのサンプルを採取し、800A/mで励磁し、磁束密度B₈を求めた。また、コロイド状シリカ及びリン酸塩を主体とする絶縁被膜を焼き付けた後、最大磁束密度1.7T、周波数50Hzで励磁した時の鉄損W_{1.7/50}を測定した。磁束密度B₈が1.92T以上かつ、W_{1.7/50}が0.85W/kg以下である方向性電磁鋼板を、磁気特性が優れるとした。なお、この基準値は、本実施例の鋼板の組成（主にはSi：3.25質量%）、及び厚さ（母鋼板が0.22mm）を考慮したものである。鋼板組成や板厚が異なれば、合否の基準値が異なることは言うまでもない。

[0122] <密着性>

各試験番号の方向性電磁鋼板から圧延方向長さ60mm×幅15mmのサンプルを採取し、10mmの曲率で曲げ試験を実施した。曲げ試験は、円筒型マンドレル屈曲試験機を用いて、円筒の軸方向がサンプルの幅方向と一致するようにサンプルに設置して実施した。曲げ試験後のサンプルの表面を観察し、加工領域剥離部の圧延方向の長さをエッジから1mmの幅方向位置から、1mmごとに13水準測定し、そのうちの最大の長さL_sを特定した。そして、L_sが、加工部全長L（約15.7mm）に占める割合を算出し、密着長さ百分率＝（L－L_s）／L×100（%）（一次被膜残存率）で密着性を評価して、90%以上が被膜密着性に優れるとした。

[0123] <一次被膜構造>

各試験番号の方向性電磁鋼板から圧延方向長さ10mm×幅10mmのサンプルを採取し、母材鋼板のみが溶解するよう電解液中で定電位電解して、一次被膜を剥離し、一次被膜の構造及び組成を調査した。剥離方法及び測定方法は前述の手段に従い、使用した電解液成分は、非水溶媒系の10%アセチルアセトン－1%テトラメチルアンモニウムクロライド－メタノールであ

り、電解量は 80 C/cm^2 であった。最終的に以下の値を得た。

- (1) AⅠ濃化領域の数密度：D3
- (2) 嵌入酸化物層領域でありかつAⅠ濃化領域である領域の面積：S5
- (3) AⅠ濃化領域の面積：S3
- (4) 嵌入酸化物層領域でありかつAⅠ濃化領域である領域の、表面酸化物層と嵌入酸化物層の境界の基準値H0からの距離：H5
- (5) 嵌入酸化物層領域の面積：S1
- (6) Y群元素の合計含有量
- (7) Ca群元素の合計含有量
- (8) Ca群濃化領域の数密度：D4
- (9) 観察面積：S0

[0124] <焼鈍分離剤>

水性スラリーの焼鈍分離剤の原料粉末を、前述の手段に従って測定し、以下の値を得た。

- (11) $(0.253[\text{Y}] + 0.180[\text{La}] + 0.170[\text{Ce}]) / 0.454[\text{Mg}]$: CY
- (12) $(0.353[\text{Ca}] + 0.252[\text{Sr}] + 0.195[\text{Ba}]) / 0.454[\text{Mg}]$: CC
- (13) MgOの平均粒径：R1
- (14) Ca群元素含有粒子の平均粒径：R2
- (15) Ca群元素を含有する粒子の数密度 ≥ 250 億個/cm³

[0125] <実施例1>

脱炭焼鈍後の鋼板に塗布する水性スラリーを、MgO、Y群元素含有化合物及びCa群元素含有化合物を各群元素含有量が表3のようになるよう水と混合して調整した。この際、化合物種及び各群元素の含有量(CY、CC)を変化させた。

[0126]

[表3]

試験 番号		鋼板 番号		焼純分離剤中の添加剤														備考	
		CaSO ₄ 含有量 (質量%)	SrCO ₃ 含有量 (質量%)	BaSO ₄ 含有量 (質量%)	CC (体積 百分率)	Y ₂ O ₃ 含有量 (質量%)	La ₂ O ₃ 含有量 (質量%)	CeO ₂ 含有量 (質量%)	CV (体積 百分率)	RCa (μ m)	RSr (μ m)	RBa (μ m)	R1 (μ m)	R2 (μ m)	R2/R1	Ca含有 粒子数 個/cm ³			
1	1	1.40	0.00	0.00	0.53	0.60	0.00	0.00	0.44	0.30	-	-	0.60	0.30	0.50	281	焼明例		
2	1	5.70	0.00	0.00	2.16	1.20	0.00	0.00	0.87	0.30	-	-	0.60	0.30	0.50	281	焼明例		
3	1	3.20	0.00	0.00	1.21	4.20	0.00	0.00	3.05	0.30	-	-	0.60	0.30	0.50	281	焼明例		
4	1	5.10	0.00	0.00	1.94	4.80	0.00	0.00	3.49	0.30	-	-	0.60	0.30	0.50	281	焼明例		
5	2	1.50	0.00	0.00	0.57	0.00	0.80	0.00	0.45	0.30	-	-	0.60	0.30	0.50	281	焼明例		
6	2	5.50	0.00	0.00	2.09	0.00	1.00	0.00	0.56	0.30	-	-	0.60	0.30	0.50	281	焼明例		
7	2	1.80	0.00	0.00	0.61	0.00	5.20	0.00	2.91	0.20	-	-	0.65	0.20	0.31	360	焼明例		
8	2	4.80	0.00	0.00	1.82	0.00	5.40	0.00	3.03	0.20	-	-	0.65	0.20	0.31	360	焼明例		
9	16	1.66	0.00	0.00	0.63	0.00	0.00	0.80	0.40	0.20	-	-	0.65	0.20	0.31	360	焼明例		
10	16	5.20	0.00	0.00	1.97	0.00	0.00	1.10	0.56	0.20	-	-	0.65	0.20	0.31	360	焼明例		
11	16	1.80	0.00	0.00	0.68	0.00	0.00	6.20	3.13	0.20	-	-	0.65	0.20	0.31	360	焼明例		
12	16	5.10	0.00	0.00	1.94	0.00	0.00	5.80	2.93	0.20	-	-	0.65	0.20	0.31	360	焼明例		
13	18	3.20	0.00	0.00	1.21	1.20	1.50	0.00	1.71	0.20	-	-	0.65	0.20	0.31	360	焼明例		
14	18	0.00	1.60	3.00	2.13	0.00	0.00	1.50	0.76	-	0.90	0.90	0.50	0.90	1.80	322	焼明例		
15	19	0.00	2.90	0.00	1.58	0.00	1.20	4.30	2.84	-	0.90	-	0.50	0.90	1.80	297	焼明例		
16	19	0.00	1.40	0.00	0.76	0.00	1.50	0.00	0.84	-	0.90	-	0.50	0.90	1.80	297	焼明例		
17	20	0.00	4.00	0.00	2.18	0.00	2.50	0.00	1.40	-	0.90	-	0.50	0.90	1.80	297	焼明例		
18	20	0.00	2.50	0.00	1.36	0.00	3.20	0.00	1.79	-	0.90	-	0.50	0.90	1.80	297	焼明例		
19	20	0.00	1.40	0.00	0.76	2.50	0.00	0.00	1.82	-	0.90	-	0.50	0.90	1.80	297	焼明例		
20	20	2.00	0.00	2.00	1.60	0.00	4.00	0.00	2.24	1.40	-	1.40	0.55	1.40	2.55	257	焼明例		
21	20	0.00	0.00	1.80	0.75	1.60	0.00	1.20	1.77	-	-	1.40	0.55	1.40	2.55	288	焼明例		
22	20	0.00	0.00	1.50	0.63	3.20	0.00	0.00	2.33	-	-	1.40	0.55	1.40	2.55	288	焼明例		
23	22	0.00	0.00	2.00	0.84	3.20	0.00	0.00	2.33	-	-	1.40	0.55	1.40	2.55	288	焼明例		
24	22	0.00	0.00	5.20	2.18	3.20	0.00	0.00	2.33	-	-	1.40	0.55	1.40	2.55	288	焼明例		
25	22	0.00	0.00	2.00	0.84	3.20	0.00	0.00	2.33	-	-	1.40	0.55	1.40	2.55	288	焼明例		
26	23	1.20	1.50	0.00	1.27	3.20	0.00	0.00	2.33	1.40	1.40	-	0.55	1.40	2.55	255	焼明例		
27	24	2.50	0.00	0.00	0.95	1.20	3.20	1.00	3.17	1.40	-	-	0.55	1.40	2.55	269	焼明例		
28	24	1.00	0.80	1.60	1.49	1.20	0.00	0.00	0.87	1.40	1.40	-	0.55	1.40	2.55	273	焼明例		
29	1	0.00	0.30	0.00	0.16	1.50	1.80	0.00	2.10	-	0.40	-	1.20	0.40	0.33	284	比較例		
30	1	3.40	3.40	0.00	3.15	0.00	0.00	1.50	0.76	1.20	-	-	1.20	1.20	1.00	267	比較例		
31	1	3.00	0.00	0.00	1.14	0.20	0.00	0.00	0.15	1.20	-	-	1.20	1.20	1.00	291	比較例		
32	2	0.00	3.00	0.00	1.64	0.00	7.50	0.00	4.20	-	1.20	-	1.20	1.20	1.00	249	比較例		
33	2	0.00	1.00	0.00	0.55	2.50	0.00	0.00	1.82	-	0.06	-	0.60	0.06	0.30	283	比較例		
34	2	5.50	0.00	0.00	2.09	0.00	2.50	0.00	1.40	1.80	-	-	1.20	1.80	1.50	295	比較例		
35	16	3.00	0.00	0.00	1.14	0.00	0.00	2.00	1.01	0.15	-	-	0.06	0.15	2.50	1252	比較例		
36	16	0.00	2.50	0.00	1.36	2.80	0.00	0.00	2.04	-	1.50	-	2.20	1.50	0.68	259	比較例		
37	18	0.00	0.00	2.50	1.05	0.00	2.60	0.00	1.46	-	-	0.40	1.50	0.40	0.27	323	比較例		
38	18	2.00	0.00	0.00	0.76	2.80	0.00	0.00	2.04	1.40	-	-	0.40	1.40	3.50	251	比較例		
39	20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	-	1.50	-	-	317	比較例		
40	20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.20	0.00	1.79	-	-	-	1.50	-	-	317	比較例		
41	22	2.10	0.00	1.80	1.55	0.00	0.00	0.00	0.00	1.40	-	1.40	1.50	1.40	0.93	341	比較例		
42	22	0.30	0.00	0.00	0.11	0.40	0.00	0.00	0.29	1.20	-	-	1.50	1.20	0.80	325	比較例		
43	25	3.00	0.00	0.80	1.47	0.50	0.00	1.50	1.12	1.40	-	-	1.50	1.40	0.93	251	比較例		
44	25	2.00	0.00	2.00	1.60	0.00	4.00	0.00	2.24	1.52	-	1.52	1.62	1.52	1.00	238	比較例		

[0127] 表4に結果を示す。一次被膜残存率が90%以上であれば、一次被膜の母鋼板に対する密着性に優れると判断した。また、磁束密度B8が1.92以

上かつ、レーザ照射後の鉄損 $W17/50$ が 0.85 以下であれば、磁気特性に優れると判断した。本発明の規定を満たすものは、良好な特性が得られることがわかる。表3を参照して、試験番号1～28では、化学組成が適切であり、かつ、焼鈍分離剤中の条件（ CC 、 CY 、 $R1$ 、 $R2$ 、 $R2/R1$ ）が適切であった。その結果、嵌入酸化物層（2）の面積率 $S1/S0$ が 0.15 以上であり、嵌入 $A1$ 領域 $A5$ である領域 $S5/S3$ が 0.33 以上であり、距離 $H5$ が 0.4 以上であり、 $A1$ 濃化領域の数密度 $D3$ が 0.020 以上となり、本発明の範囲内であった。その結果、これらの試験番号の方向性電磁鋼板において、磁束密度 $B8$ が 1.92 T 以上であり、優れた磁気特性が得られた。さらに、一次被膜残存率が 90% 以上であり、優れた密着性を示した。さらに、一次被膜の外観も良好であった。

[0128] 一方、試験番号29及び40では、 Ca 群元素の合計体積比率 CC が少なすぎ、一次被膜の形態が発達せず、 $S1/S0$ が 1.5 未満、 $S5/S3$ が 0.33 未満かつ $D3$ が 0.020 となった。その結果、一次被膜残存率が、それぞれ 84% 及び 56% であり、被膜密着性が劣位となった。

[0129] 試験番号30では、 Ca 群元素の合計体積比率 CC が多すぎ、一次被膜の形態が発達しすぎて、 $D3$ が $0.180\text{ 個}/\mu\text{m}^2$ を超えた。その結果、鉄損 $W17/50$ が 0.852 W/kg であり、磁気特性が劣位となった。

[0130] 試験番号31及び41では、 Y 群元素の合計体積比率 CY が少なすぎ、一次被膜の厚みが薄くなり、 $H5$ が $0.40\text{ }\mu\text{m}$ 未満となった。その結果、一次被膜残存率が、それぞれ 62% と 58% であり、被膜密着性が劣位となった。

[0131] 試験番号32では、 Y 群元素の合計体積比率 CY が多すぎ、一次被膜の厚みが厚くなりすぎ、 $H5$ が $4.0\text{ }\mu\text{m}$ を超えた。その結果、磁束密度 $B8$ が 1.913 T であり、磁気特性が劣位となった。

[0132] 試験番号33では、 $R2$ が小さすぎ、 Ca 群元素と Mg の供給が偏り、 $S1/S0$ が 0.15 未満となった。その結果、一次被膜残存率が 72% であり、被膜密着性が劣位となった。

- [0133] 試験番号34では、R2が大きすぎ、Ca群元素とMgの供給が偏り、Ca群元素の結果、S1/S0が0.15未満となった。その結果、一次被膜残存率が84%であり、被膜密着性が劣位であった。
- [0134] 試験番号35では、R1が小さすぎ、板同士の焼き付きが起こった。
- [0135] 試験番号36では、R1が大きすぎ、被膜へのMg供給が滞った。その結果、S1/S0、S5/S3、H5及びD3がいずれも基準値を下回った。その結果、一次被膜残存率が52%であり、被膜密着性が劣位であった。
- [0136] 試験番号37では、R2/R1が小さすぎ、Caに対するMgの供給が滞った。その結果、S5/S3が基準値を下回った。その結果、一次被膜残存率が88%であり、被膜密着性が劣位であった。
- [0137] 試験番号38では、R2/R1が大きすぎ、Mgに対するCaの供給が滞った。その結果、D3が基準値を下回った。その結果、一次被膜残存率が89%であり、被膜密着性が劣位であった。
- [0138] 試験番号39、42では、CC、CYがいずれも少なすぎ、結果、一次被膜の形態の発達が十分に得られなかった。その結果、S1/S0が0.15未満、S5/S3が0.33未満、H5が0.40未満、D3が0.020未満となり、一次被膜残存率が、それぞれ31%、14%と、被膜密着性が劣位であった。
- [0139] 試験番号43では、鋼成分のBi、Te、Pbが多すぎた。結果、一次被膜の劣化が著しくなり、焼鈍分離剤への添加剤による被膜形態発達の効果が不足した。その結果、S1/S0が0.15未満、H5が0.40未満、D3が0.020未満となり、一次被膜残存率が10%と、被膜密着性が劣位であった。

試験番号44では、原料粉末におけるCa群元素含有粒子の数密度が少なかった。その結果、S5が0.33未満となり、一次被膜残存率が78%と、被膜密着性が劣位であった。

[0140]

[表4]

試験 番号	鋼板 番号	焼鈍分粒剤中の添加剤					一次焼鈍の形態					一次焼鈍中の成分			評価		備考
		CC (体積百分率)	CY (体積百分率)	R1 (μm)	R2 (μm)	R2/R1	Ca含有粒子数 個/cm ³	S1/S0	S5/S3	H5	D3	被膜中Ca群元素 含有量	D4	一次焼鈍 残存率	被膜密度 B8	鉄損 Wt/50	
1	1	0.53	0.44	0.60	0.30	0.50	281	0.18	0.42	0.41	0.024	0.28	0.032	92	1.922	0.737	発明例
2	1	2.16	0.87	0.60	0.30	0.50	281	0.19	0.41	0.45	0.064	3.22	0.122	94	1.921	0.757	発明例
3	1	1.21	3.05	0.60	0.30	0.50	281	0.18	0.42	1.04	0.024	0.53	0.076	92	1.929	0.720	発明例
4	1	1.94	3.49	0.60	0.30	0.50	281	0.17	0.42	2.88	0.045	4.39	0.077	98	1.921	0.727	発明例
5	2	0.57	0.45	0.60	0.30	0.50	281	0.16	0.40	0.96	0.022	0.32	0.029	91	1.922	0.742	発明例
6	2	2.06	0.56	0.60	0.30	0.50	281	0.17	0.41	0.88	0.055	2.88	0.128	91	1.920	0.743	発明例
7	2	0.61	2.91	0.65	0.20	0.31	360	0.18	0.38	2.56	0.032	3.54	0.041	91	1.924	0.737	発明例
8	2	1.82	3.03	0.65	0.20	0.31	360	0.18	0.38	2.56	0.032	3.54	0.041	91	1.924	0.737	発明例
9	16	0.63	0.40	0.65	0.20	0.31	360	0.17	0.44	0.72	0.026	0.41	0.060	95	1.932	0.733	発明例
10	16	1.97	0.55	0.65	0.20	0.31	360	0.16	0.41	0.96	0.053	1.55	0.139	91	1.925	0.739	発明例
11	16	0.68	3.13	0.65	0.20	0.31	360	0.17	0.42	3.52	0.022	0.54	0.021	92	1.933	0.716	発明例
12	16	1.94	2.93	0.65	0.20	0.31	360	0.17	0.39	1.00	0.037	4.22	0.157	98	1.922	0.721	発明例
13	18	1.21	1.71	0.65	0.20	0.31	360	0.18	0.41	0.67	0.035	1.34	0.076	95	1.932	0.703	発明例
14	18	2.13	0.76	0.50	0.90	1.80	322	0.18	0.39	0.42	0.028	1.68	0.015	94	1.929	0.724	発明例
15	19	1.58	2.84	0.50	0.90	1.80	297	0.19	0.44	0.98	0.034	1.42	0.023	94	1.924	0.722	発明例
16	19	0.76	0.84	0.50	0.90	1.80	297	0.18	0.39	1.15	0.026	0.92	0.013	91	1.942	0.689	発明例
17	20	2.18	1.40	0.50	0.90	1.80	297	0.17	0.42	1.72	0.112	4.41	0.027	95	1.926	0.783	発明例
18	20	1.36	1.79	0.50	0.90	1.80	297	0.18	0.45	1.86	0.024	1.23	0.018	92	1.952	0.674	発明例
19	20	0.76	1.82	0.50	0.90	1.80	297	0.17	0.38	1.90	0.029	1.82	0.021	93	1.930	0.714	発明例
20	20	1.60	2.24	0.55	1.40	2.55	257	0.17	0.35	1.85	0.03	1.92	0.024	94	1.920	0.741	発明例
21	20	0.75	1.77	0.55	1.40	2.55	288	0.17	0.38	1.90	0.051	1.75	0.013	92	1.925	0.734	発明例
22	20	0.63	2.33	0.55	1.40	2.55	288	0.17	0.34	1.87	0.028	1.52	0.015	99	1.931	0.715	発明例
23	22	0.84	2.33	0.55	1.40	2.55	288	0.18	0.33	1.85	0.024	0.95	0.012	92	1.933	0.719	発明例
24	22	2.18	2.33	0.55	1.40	2.55	288	0.17	0.42	1.99	0.14	3.55	0.013	99	1.931	0.784	発明例
25	22	0.84	2.33	0.55	1.40	2.55	288	0.19	0.39	1.96	0.025	1.74	0.012	94	1.931	0.714	発明例
26	23	1.27	2.33	0.55	1.40	2.55	255	0.19	0.35	2.01	0.044	2.01	0.014	97	1.928	0.711	発明例
27	24	0.95	3.17	0.55	1.40	2.55	269	0.17	0.35	1.99	0.038	1.64	0.016	92	1.925	0.703	発明例
28	24	1.49	0.87	0.55	1.40	2.55	273	0.17	0.34	1.12	0.029	1.22	0.021	92	1.925	0.729	発明例
29	1	0.16	2.10	1.20	0.40	0.33	284	0.14	0.28	0.78	0.014	0.08	0.003	84	1.925	0.750	比較例
30	1	3.15	0.76	1.20	1.20	1.00	267	0.19	0.45	0.42	0.192	8.12	0.016	92	1.923	0.652	比較例
31	1	1.14	0.15	1.20	1.20	1.00	291	0.15	0.35	0.25	0.055	0.58	0.009	62	1.940	0.693	比較例
32	2	1.64	4.20	1.20	1.20	1.00	249	0.17	0.34	4.08	0.052	0.64	0.014	91	1.913	0.759	比較例
33	2	0.55	1.82	0.60	0.06	0.30	283	0.14	0.66	0.70	0.021	1.28	0.051	72	1.922	0.747	比較例
34	2	2.09	1.40	1.20	1.80	1.50	295	0.12	0.35	0.59	0.015	1.34	0.013	84	1.932	0.732	比較例
35	16	1.14	1.01	0.06	0.15	2.50	1252	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
36	16	1.36	2.04	2.20	1.50	0.68	259	0.12	0.27	0.39	0.016	1.54	0.015	52	1.932	0.727	比較例
37	18	1.05	1.46	1.50	0.40	0.27	323	0.2	0.28	0.61	0.031	0.26	0.036	83	1.925	0.728	比較例
38	18	0.76	2.04	0.40	1.40	3.50	251	0.21	0.34	0.76	0.018	4.22	0.043	89	1.924	0.744	比較例
39	20	0.00	0.00	1.50	-	-	317	0.12	0.31	0.21	0.012	0.06	0.002	31	1.924	0.742	比較例
40	20	0.00	1.79	1.50	-	-	317	0.14	0.32	0.70	0.015	0.08	0.002	56	1.921	0.755	比較例
41	22	1.55	0.00	1.50	1.40	0.93	341	0.19	0.34	0.21	0.021	2.40	0.011	58	1.924	0.738	比較例
42	22	0.11	0.29	1.50	1.20	0.80	325	0.12	0.14	0.38	0.011	1.56	0.006	14	1.932	0.738	比較例
43	25	1.47	1.12	1.5	1.4	0.93	251	0.12	0.34	0.32	0.011	1.21	0.005	10	1.955	0.671	比較例
44	25	1.60	2.24	1.52	1.52	1.00	238	0.42	0.39	0.51	0.014	1.08	0.008	87	1.954	0.688	比較例

[0141] <実施例2>

脱炭焼鈍後の鋼板に塗布する水性スラリーを、MgO、Y群元素含有化合物

物、Ca群元素含有化合物及びTi群含有化合物を各群元素含有量が表5のようになるよう水と混合して調整した。この際、化合物種及び各群元素の含有量(CY、CC、CT)を変化させた。

[0142] [表5]

試験 番号	銅板 番号	焼鈍分離剤中の添加剤												R1 (μm)	R2 (μm)	R2/R1	Ca含有 粒子数 億個/ cm^3
		CaSO ₄ 含有量 (質量%)	SrCO ₃ 含有量 (質量%)	BaSO ₄ 含有量 (質量%)	CC (体積 百分率)	Y ₂ O ₃ 含有量 (質量%)	La ₂ O ₃ 含有量 (質量%)	CeO ₂ 含有量 (質量%)	CY (体積 百分率)	TiO ₂ 含有量 (質量%)	ZrO ₂ 含有量 (質量%)	HfO ₂ 含有量 (質量%)	CT (体積 百分率)				
45	20	1.40	0.00	0.00	0.72	0.00	1.40	0.00	0.78	2.50	0.00	0.00	2.03	0.60	0.80	1.33	267
46	20	0.00	0.00	4.20	1.76	0.00	0.00	1.50	0.76	0.00	2.50	0.00	1.61	1.50	0.80	0.53	284
47	20	0.00	1.50	0.00	0.66	3.50	0.00	0.00	2.55	0.00	0.00	2.50	0.94	1.50	0.80	0.53	341
48	20	0.00	4.50	0.00	1.98	0.00	4.50	0.00	2.52	2.50	0.00	1.20	2.48	1.50	0.80	0.53	295
49	20	0.00	0.00	1.30	0.54	1.20	0.00	0.00	0.87	0.00	0.00	5.00	1.89	1.50	0.80	0.53	316
50	22	4.20	0.00	0.00	2.17	0.00	1.40	0.00	0.78	0.00	7.00	0.00	4.50	1.50	1.40	0.93	348
51	22	0.00	1.20	0.00	0.53	0.00	0.00	5.30	2.68	5.00	0.00	0.00	4.05	1.50	1.28	0.85	255
52	22	0.00	4.20	0.00	1.84	0.00	4.90	0.00	2.75	2.00	5.00	0.00	4.83	1.50	1.28	0.85	267
53	22	0.40	1.80	0.00	1.00	0.00	0.00	3.20	1.62	0.00	1.40	1.20	1.35	1.50	1.28	0.85	314
54	23	0.00	0.00	3.30	1.38	0.00	4.20	1.80	3.26	6.00	0.00	0.00	4.86	1.50	1.23	0.82	329
55	23	0.20	0.50	0.70	0.62	0.00	1.20	0.00	0.67	0.00	0.00	4.00	1.51	1.50	1.29	0.86	381
56	23	0.00	4.20	0.00	1.84	0.20	0.50	0.10	0.48	1.80	1.40	0.00	2.36	1.50	1.28	0.85	264
57	23	1.20	1.40	1.50	1.86	0.00	1.50	0.50	1.09	0.00	2.00	0.00	1.29	1.50	1.29	0.86	311
58	24	0.50	0.00	0.60	0.51	2.50	0.60	1.50	2.91	0.00	0.00	1.50	0.57	1.50	1.13	0.75	296
59	24	0.20	0.60	0.90	0.74	1.20	0.20	0.00	0.99	5.00	3.00	0.00	5.98	1.50	0.67	0.45	268
60	24	3.20	0.00	1.20	2.16	0.80	1.20	0.20	1.36	0.00	4.00	2.00	3.32	1.50	1.40	0.93	277
61	24	0.80	0.70	0.40	0.89	1.80	1.20	0.00	1.98	3.20	0.00	0.00	2.59	1.50	1.40	0.93	316
62	20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	8.00	0.00	5.14	1.20	—	—	299
63	20	3.20	0.00	0.00	1.65	3.00	0.00	0.00	2.18	2.50	0.00	1.50	2.59	1.50	0.20	0.13	291
64	20	0.00	2.90	0.00	1.27	0.00	0.00	4.20	2.12	5.30	0.00	0.00	4.29	0.40	1.50	3.75	362
65	20	1.80	2.50	2.00	2.86	1.00	2.00	0.00	1.85	0.00	1.50	3.20	2.17	1.50	1.40	0.93	554
66	22	0.00	0.00	4.50	1.88	3.50	0.00	2.50	3.81	0.00	0.00	4.50	1.70	1.50	1.40	0.93	281
67	22	0.50	0.20	0.00	0.35	0.00	0.00	3.50	1.77	2.80	3.20	0.00	4.32	1.50	1.40	0.93	341
68	22	2.50	0.90	0.00	1.69	0.20	0.40	0.00	0.37	0.00	1.50	1.80	1.64	1.50	1.40	0.93	336
69	22	0.00	0.30	0.60	0.38	1.50	2.00	0.00	2.21	4.60	1.20	3.00	5.63	1.50	1.40	0.93	289
70	23	3.50	0.00	0.00	1.81	0.20	0.00	0.40	0.35	0.00	0.00	6.00	2.26	1.50	1.40	0.93	269
71	23	1.50	0.00	1.50	1.40	2.60	0.00	3.20	3.51	11.00	0.00	0.00	8.91	1.50	1.40	0.93	300
72	23	3.00	2.00	0.00	2.43	1.20	1.20	1.20	2.15	5.50	0.00	5.50	6.53	1.50	1.40	0.93	437
73	24	1.50	0.00	1.50	1.40	2.60	0.00	3.20	3.51	6.00	0.00	0.00	4.86	0.20	0.07	0.36	361
74	24	3.00	2.00	0.00	2.43	1.20	1.20	1.20	2.15	0.00	2.00	5.50	3.36	1.50	1.68	1.12	328
75	24	1.50	0.00	1.50	1.40	2.60	0.00	3.20	3.51	4.20	0.00	3.00	4.53	0.06	0.17	2.79	377
76	24	3.00	2.00	0.00	2.43	1.20	1.20	1.20	2.15	5.50	0.00	0.00	4.46	1.80	1.20	0.67	312
77	25	0.40	1.80	0.00	1.00	0.00	0.00	3.20	1.62	0.00	1.40	1.20	1.35	1.50	1.28	0.85	344
78	23	1.20	1.40	1.50	1.86	0.00	1.50	0.50	1.09	0.00	2.00	0.00	1.29	1.50	1.32	0.88	242

- [0143] 表6に結果を示す。一次被膜残存率が90%以上であれば、一次被膜の母鋼板に対する密着性に優れると判断した。本発明の規定を満たすものは、良好な特性が得られることがわかる。また、磁束密度 B_8 が1.92以上かつ、レーザ照射後の鉄損 $W_{17}/50$ が0.85以下であれば、磁気特性に優れると判断した。本発明の規定を満たすものは、良好な特性が得られることがわかる。表5を参照して、試験番号45～61では、化学組成が適切であり、かつ、焼鈍分離剤中の条件(CC、CY、R1、R2、 $R2/R1$)が適切であった。その結果、嵌入酸化物層(2)の面積率 $S1/S0$ が0.15以上であり、嵌入A1領域A5である領域 $S5/S3$ が0.33以上であり、距離H5が0.4以上であり、A1濃化領域の数密度D3が0.020以上となり、本発明の範囲内であった。その結果、これらの試験番号の方向性電磁鋼板において、磁束密度 B_8 が1.92 T以上であり、優れた磁気特性が得られた。さらに、一次被膜残存率が90%以上であり、優れた密着性を示した。
- [0144] 一方、試験番号62では、CC、CYがいずれも少なすぎ、結果、一次被膜の形態の発達が十分に得られなかった。その結果、 $S1/S0$ が0.15未満、 $S5/S3$ が0.33未満、H5が0.40未満、D3が0.020未満となり、一次被膜残存率が42%と、被膜密着性が劣位であった。
- [0145] 試験番号63では、 $R2/R1$ が小さすぎ、Caに対するMgの供給が滞った。その結果、 $S5/S3$ が基準値を下回った。その結果、一次被膜残存率が72%であり、被膜密着性が劣位であった。
- [0146] 試験番号64では、 $R2/R1$ が大きすぎ、Mgに対するCaの供給が滞った。その結果、D3が基準値を下回った。その結果、一次被膜残存率が71%であり、被膜密着性が劣位であった。
- [0147] 試験番号65では、Ca群元素の合計含有量CCが多すぎ、一次被膜の形態が発達しすぎて、D3が0.180個/ μm^2 を超えた。その結果、鉄損 $W_{17}/50$ が0.853 W/kgであり、磁気特性が劣位となった。
- [0148] 試験番号66では、Y群元素の合計含有量CYが多すぎ、一次被膜の厚み

が厚くなりすぎ、H 5 が $4.0 \mu\text{m}$ を超えた。その結果、磁束密度 B 8 が 1.911 T であり、磁気特性が劣位となった。

[0149] 試験番号 6 7 及び 6 9 では、C a 群元素の合計含有量 C C が少なすぎ、一次被膜の形態が発達せず、S 1 / S 0 が 1.5 未満、S 5 / S 3 が 0.33 未満かつ D 3 が 0.020 未満となった。その結果、一次被膜残存率が、それぞれ 82% 及び 78% であり、被膜密着性が劣位となった。

[0150] 試験番号 6 8 及び 7 0 では、Y 群元素の合計含有量 C Y が少なすぎ、一次被膜の厚みが薄くなり、H 5 が $0.40 \mu\text{m}$ 未満となった。その結果、一次被膜残存率が、それぞれ 69% と 71% であり、被膜密着性が劣位となった。

[0151] 試験番号 7 1 及び 7 2 では、T i 群元素の合計体積比率 C T が多すぎ、D 3 が $0.180 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ を超えた。その結果、鉄損 W 1 7 / 5 0 がそれぞれ、0.861、 $0.855 \text{ W} / \text{kg}$ であり、磁気特性が劣位となった。

[0152] 試験番号 7 3 では、R 2 が小さすぎ、C a 群元素と M g の供給が偏り、S 1 / S 0 が 0.15 未満となった。その結果、一次被膜残存率が 69% であり、被膜密着性が劣位であった。

[0153] 試験番号 7 4 では、R 2 が大きすぎ、C a 群元素と M g の供給が偏り、C a 群元素の結果、S 1 / S 0 が 0.15 未満となった。その結果、一次被膜残存率が 78% であり、被膜密着性が劣位であった。

[0154] 試験番号 7 5 では、R 1 が小さすぎ、板同士の焼き付きが起こった。

[0155] 試験番号 7 6 では、R 1 が大きすぎ、被膜への M g 供給が滞った。その結果、S 1 / S 0、S 5 / S 3、H 5 及び D 3 がいずれも基準値を下回った。その結果、一次被膜残存率が 84% であり、被膜密着性が劣位であった。

[0156] 試験番号 7 7 では、鋼中の任意元素、鋼成分の B i、T e、P b が多すぎた。結果、一次被膜の劣化が著しくなり、焼鈍分離剤への添加剤による被膜形態発達の効果が不足した。その結果、S 1 / S 0 が 0.15 未満、H 5 が $0.40 \mu\text{m}$ 未満、D 3 が 0.020 未満となり、一次被膜残存率が 10% と、被膜密着性が劣位であった。

試験番号78では、Ca群元素含有粒子の数密度が低すぎた。その結果、S5が0.33未満となり、一次被膜残存率が84%と、被膜密着性が劣位であった。

[0157] [表6]

試験 番号	鋼板 番号	焼鈍分離剤中の添加剤					一次被膜の形態				評価			一次被膜中の成分		備考
		CC (体積百分率)	CV (体積百分率)	CT (体積百分率)	R1 (μm)	R2 (μm)	R2/R1	Ca含有粒子数 個/ cm^2	S1/S0	S5/S3	H5	D3	一次被膜 残存率	被膜 密度 B8	被膜 W17/S0	
45	20	0.72	0.78	2.03	0.60	0.80	1.33	267	0.18	0.35	0.78	0.065	100	1.924	0.741	0.0185 発明例
46	20	1.76	0.76	1.61	1.50	0.80	0.53	284	0.19	0.42	1.00	0.142	95	1.924	0.784	0.0802 発明例
47	20	0.66	2.55	0.94	1.50	0.80	0.53	341	0.24	0.38	3.78	0.081	97	1.922	0.769	0.0409 発明例
48	20	1.98	2.52	2.48	1.50	0.80	0.53	295	0.25	0.44	3.85	0.130	96	1.928	0.777	0.0923 発明例
49	20	0.54	0.87	1.89	1.50	0.80	0.53	316	0.23	0.36	0.96	0.077	98	1.928	0.744	0.0296 発明例
50	22	2.17	0.78	4.50	1.50	1.40	0.93	348	0.31	0.36	0.74	0.165	95	1.931	0.789	0.1300 発明例
51	22	0.53	2.68	4.05	1.50	1.28	0.85	255	0.28	0.36	2.63	0.133	97	1.924	0.805	0.0337 発明例
52	22	1.84	2.75	4.83	1.50	1.28	0.85	267	0.27	0.41	2.84	0.172	98	1.930	0.786	0.0764 発明例
53	22	1.00	1.62	1.35	1.50	1.28	0.85	314	0.31	0.39	0.89	0.076	99	1.928	0.746	0.0544 発明例
54	23	1.38	3.26	4.86	1.50	1.23	0.82	329	0.36	0.39	3.40	0.123	97	1.924	0.798	0.0907 発明例
55	23	0.62	0.67	1.51	1.50	1.29	0.86	381	0.38	0.35	0.84	0.099	95	1.926	0.763	0.0270 発明例
56	23	1.84	0.48	2.36	1.50	1.28	0.85	264	0.34	0.35	1.50	0.128	100	1.923	0.779	0.1202 発明例
57	23	1.86	1.09	1.29	1.50	1.29	0.86	311	0.36	0.39	1.01	0.112	98	1.924	0.793	0.1302 発明例
58	24	0.51	2.91	0.57	1.50	1.13	0.75	296	0.39	0.37	3.38	0.083	95	1.925	0.758	0.0273 発明例
59	24	0.74	0.99	5.98	1.50	0.67	0.45	268	0.35	0.36	1.16	0.070	97	1.927	0.741	0.0236 発明例
60	24	2.16	1.36	3.32	1.50	1.40	0.93	277	0.34	0.34	1.01	0.162	98	1.928	0.805	0.1424 発明例
61	24	0.89	1.98	2.59	1.50	1.40	0.93	316	0.36	0.33	2.86	0.056	99	1.930	0.722	0.0580 発明例
62	20	0.00	0.00	5.14	1.20	-	-	299	0.12	0.28	0.35	0.019	42	1.923	0.747	0.0000 比較例
63	20	1.65	2.18	2.59	1.50	0.20	0.13	291	0.28	0.22	1.86	0.120	72	1.924	0.784	0.1043 比較例
64	20	1.27	2.12	4.29	0.40	1.50	3.75	362	0.24	0.37	1.49	0.018	71	1.932	0.724	0.0788 比較例
65	20	2.86	1.85	2.17	1.50	1.40	0.93	554	0.28	0.41	2.26	0.192	92	1.921	0.853	0.1696 比較例
66	22	1.88	3.81	1.70	1.50	1.40	0.93	281	0.26	0.48	4.16	0.047	93	1.911	0.769	0.1303 比較例
67	22	0.35	1.77	4.32	1.50	1.40	0.93	341	0.14	0.22	1.64	0.016	82	1.928	0.730	0.0073 比較例
68	22	1.69	0.37	1.64	1.50	1.40	0.93	336	0.24	0.39	0.54	0.039	69	1.929	0.697	0.0357 比較例
69	22	0.38	2.21	5.63	1.50	1.40	0.93	289	0.09	0.22	1.59	0.014	78	1.924	0.755	0.0077 比較例
70	23	1.81	0.35	2.26	1.50	1.40	0.93	269	0.22	0.38	0.42	0.038	71	1.930	0.696	0.1127 比較例
71	23	1.40	3.51	8.91	1.50	1.40	0.93	300	0.26	0.42	1.25	0.205	98	1.932	0.861	0.0566 比較例
72	23	2.43	2.15	6.53	1.50	1.40	0.93	437	0.18	0.44	3.36	0.188	99	1.922	0.855	0.0730 比較例
73	24	1.40	3.51	4.86	0.20	0.07	0.36	361	0.13	0.42	2.56	0.082	69	1.924	0.754	0.0579 比較例
74	24	2.43	2.15	3.36	1.50	1.68	1.12	328	0.14	0.44	1.50	0.130	78	1.932	0.760	0.0923 比較例
75	24	1.40	3.51	4.53	0.06	0.17	2.79	377	-	-	-	-	-	-	-	- 比較例
76	24	2.43	2.15	4.46	1.80	1.20	0.67	312	0.12	0.24	0.26	0.011	84	1.928	0.738	0.0710 比較例
77	25	1.00	1.62	1.35	1.50	1.28	0.85	344	0.08	0.26	0.22	0.008	10	1.958	0.660	0.0990 比較例
78	23	1.86	1.09	1.29	1.50	1.32	0.88	242	0.28	0.44	1.20	0.009	84	1.944	0.721	0.0180 比較例

表 6

[0158] 以上、本発明の実施の形態を説明した。しかしながら、上述した実施の形態は本発明を実施するための例示に過ぎない。したがって、本発明は上述した実施の形態に限定されることなく、その趣旨を逸脱しない範囲内で上述した実施の形態を適宜変更して実施することができる。

符号の説明

- [0159]
- | | |
|-----|---------------------------------|
| 1 | 表面酸化物層 |
| 2 | 嵌入酸化物層 |
| 3 | 最深嵌入位置 |
| A 0 | 全ての観察領域 |
| A 1 | 嵌入酸化物領域 |
| A 2 | 表面酸化物層領域 |
| A 3 | A l (アルミニウム) 濃化領域 |
| A 4 | C a 群元素濃化領域 |
| A 5 | 嵌入酸化物領域内に存在する A l (アルミニウム) 濃化領域 |

請求の範囲

[請求項1]

質量%で、

C : 0.0050%以下、

Si : 2.5~4.5%、

Mn : 0.02~0.20%、

S及びSeからなる群から選択される1種以上の元素：合計で0.005%以下、

sol. Al : 0.010%以下、及び

N : 0.010%以下、

を含有し、残部はFe及び不純物からなる化学組成を有する母材鋼板と、

前記母材鋼板の表面上に形成されており、 Mg_2SiO_4 を主成分として含有する一次被膜とを備え、

前記母材鋼板の板厚方向において、前記一次被膜側から前記母材鋼板側に向かう方向を正としたときの前記母材鋼板側の前記一次被膜の表面の高さ及び前記一次被膜中の成分情報を鋼板表面に平行な面に投影して展開した特性X線強度及び高さ相関分布図において、

前記一次被膜の表面高さの中央値を H_0 として、 $H_0 + 0.2\mu m$ より前記母材鋼板側に存在する前記一次被膜を「嵌入酸化物層領域」と、 $H_0 + 0.2\mu m$ より前記一次被膜側に存在する前記一次被膜を「表面酸化物層領域」と規定し、かつ、

Alの特性X線強度の最大値を特定し、該Alの特性X線強度の最大値の20%以上のAlの特性X線強度が得られる領域を「Al濃化領域」としたとき、

前記一次被膜が、

(1) 前記Al濃化領域の数密度 D_3 : 0.020~0.180個/ μm^2 、

(2) (前記嵌入酸化物層領域でありかつ前記Al濃化領域であ

る領域の合計面積 S_5) / (前記 A I 濃化領域の合計面積 S_3) $\geq 33\%$ 、

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

(4) (前記嵌入酸化物層領域の合計面積 S_1) / (観察面積 S_0) $\geq 15\%$ 、

の条件を満足することを特徴とする方向性電磁鋼板。

[請求項2]

前記一次被膜が Y、L a、C e からなる群から選択される 1 種以上の元素、及び、C a、S r、B a からなる群から選択される 1 種以上の元素を含有し、かつ、

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

前記一次被膜が

(5) 前記一次被膜中の Mg_2SiO_4 の含有量に対する、前記 Y、L a、C e からなる群から選択される 1 種以上の元素の合計含有量の割合 : $0.1 \sim 6.0$ 質量%、

(6) 前記一次被膜中の Mg_2SiO_4 の含有量に対する、前記 C a、S r、B a からなる群から選択される 1 種以上の元素の合計含有量の割合 : $0.1 \sim 6.0$ 質量%、

(7) 前記 C a 群元素濃化領域の数密度 $D_4 : 0.008$ 個 / μm^2 以上、

の条件を満足することを特徴とする、請求項 1 に記載の方向性電磁鋼

板。

[請求項3]

MgOを主成分とする焼鈍分離剤であって、

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

前記MgOの含有量に対する、Mg、Y、La、Ce、Ca、Sr、Baの含有量の割合（質量％）をそれぞれ[Mg]、[Y]、[La]、[Ce]、[Ca]、[Sr]、[Ba]と表したとき、

(8) $(0.253[Y] + 0.180[La] + 0.170[Ce]) / 0.454[Mg] : 0.40 \sim 3.60$ 、

(9) $(0.353[Ca] + 0.252[Sr] + 0.195[Ba]) / 0.454[Mg] : 0.20 \sim 2.20$ 、

を満たし、

さらに、

(10) 前記MgOの平均粒径R1 : $0.08 \sim 1.50 \mu\text{m}$ 、

(11) 前記Ca群元素濃化領域における前記Ca、Sr、Baからなる群から選択される1種以上の元素を含有する粒子の平均粒径R2 : $0.08 \sim 1.50 \mu\text{m}$ 、

(12) $(\text{前記平均粒径R2}) / (\text{前記平均粒径R1}) : 0.3 \sim 3.0$ 、

(13) Ca群元素を含有する粒子の数密度 ≥ 250 億個/cm³、

の条件を満足することを特徴とする焼鈍分離剤。

[請求項4]

前記Y、La、Ceからなる群から選択される1種以上の元素を含有する粒子が、さらに酸素を含有することを特徴とする、請求項3に記載の焼鈍分離剤。

[請求項5]

Ti、Zr、Hfからなる群から選択される1種以上の元素をさらに含有することを特徴とする請求項3に記載の焼鈍分離剤。

[請求項6]

質量%で、

C : 0.100%以下、

Si : 2.5~4.5%、

Mn : 0.02~0.20%、

S及びSeからなる群から選択される1種以上の元素：合計で0.005~0.070%、

sol. Al : 0.005~0.050%、及び、

N : 0.001~0.030%、

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

前記熱延鋼板に対して80%以上の冷延率で冷間圧延を実施して冷延鋼板を製造する工程と、

前記冷延鋼板に対して脱炭焼鈍を実施して脱炭焼鈍板を製造する工程と、

前記脱炭焼鈍板の表面に、水性スラリーを塗布し乾燥する工程と、

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

前記水性スラリーが、前記請求項3~5のいずれか一項に記載の焼鈍分離剤を含むことを特徴とする、方向性電磁鋼板の製造方法。

[請求項7]

前記Feの一部に代えて、さらにBi、Te及びPbからなる群から選択される1種以上の元素を、合計で0.030%以下含有する、請求項6に記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

[請求項8]

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

[請求項9]

質量%で、

C : 0.100%以下、

Si : 2.5~4.5%、

Mn : 0.02 ~ 0.20 %、

S 及び S e からなる群から選択される 1 種以上の元素 : 合計で 0.005 ~ 0.070 %、

sol. Al : 0.005 ~ 0.050 %、及び、

N : 0.001 ~ 0.030 %、

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

前記熱延鋼板に対して 80 % 以上の冷延率で冷間圧延を実施して冷延鋼板を製造する工程と、

前記冷延鋼板に対して脱炭焼鈍を実施して脱炭焼鈍板を製造する工程と、

前記脱炭焼鈍板の表面に、水性スラリーを塗布し乾燥する工程とを備え、

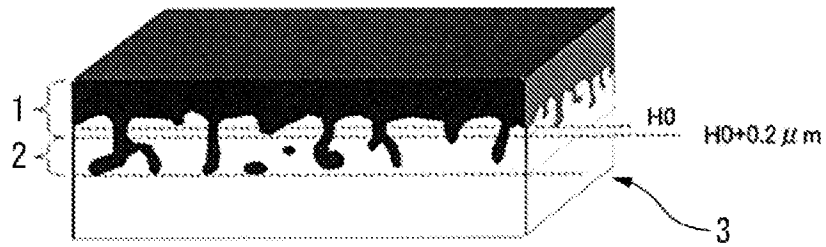
前記水性スラリーが、前記請求項 3 ~ 5 のいずれか一項に記載の焼鈍分離剤を含むことを特徴とする、方向性電磁鋼板を製造するための仕上焼鈍用鋼板の製造方法。

[請求項10] 前記 Fe の一部に代えて、さらに Bi, Te 及び Pb からなる群から選択される 1 種以上の元素を、合計で 0.030 % 以下含有する、請求項 9 に記載の仕上げ焼鈍用鋼板の製造方法。

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

[図1]

図1



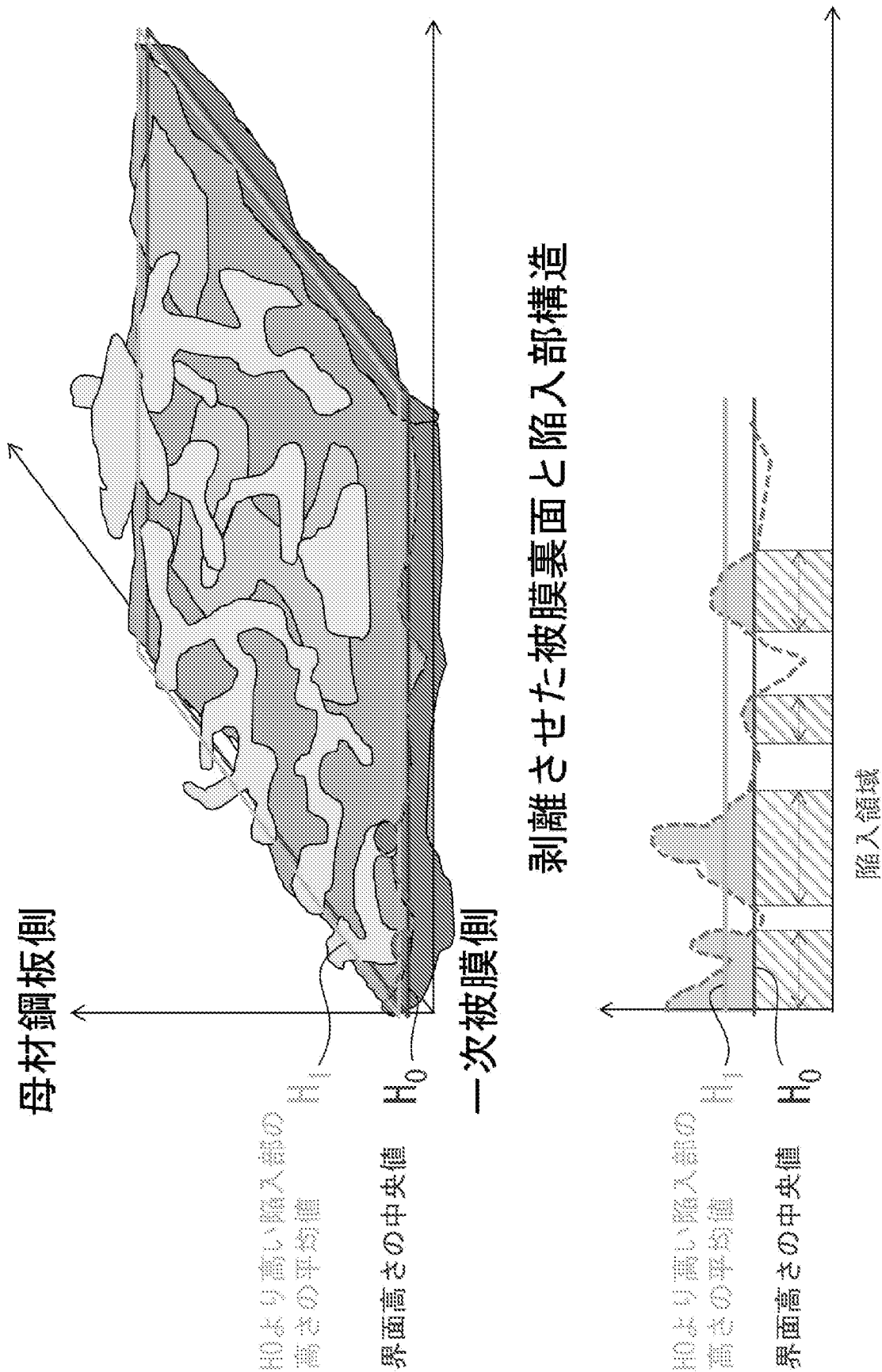
[図2]

図2

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

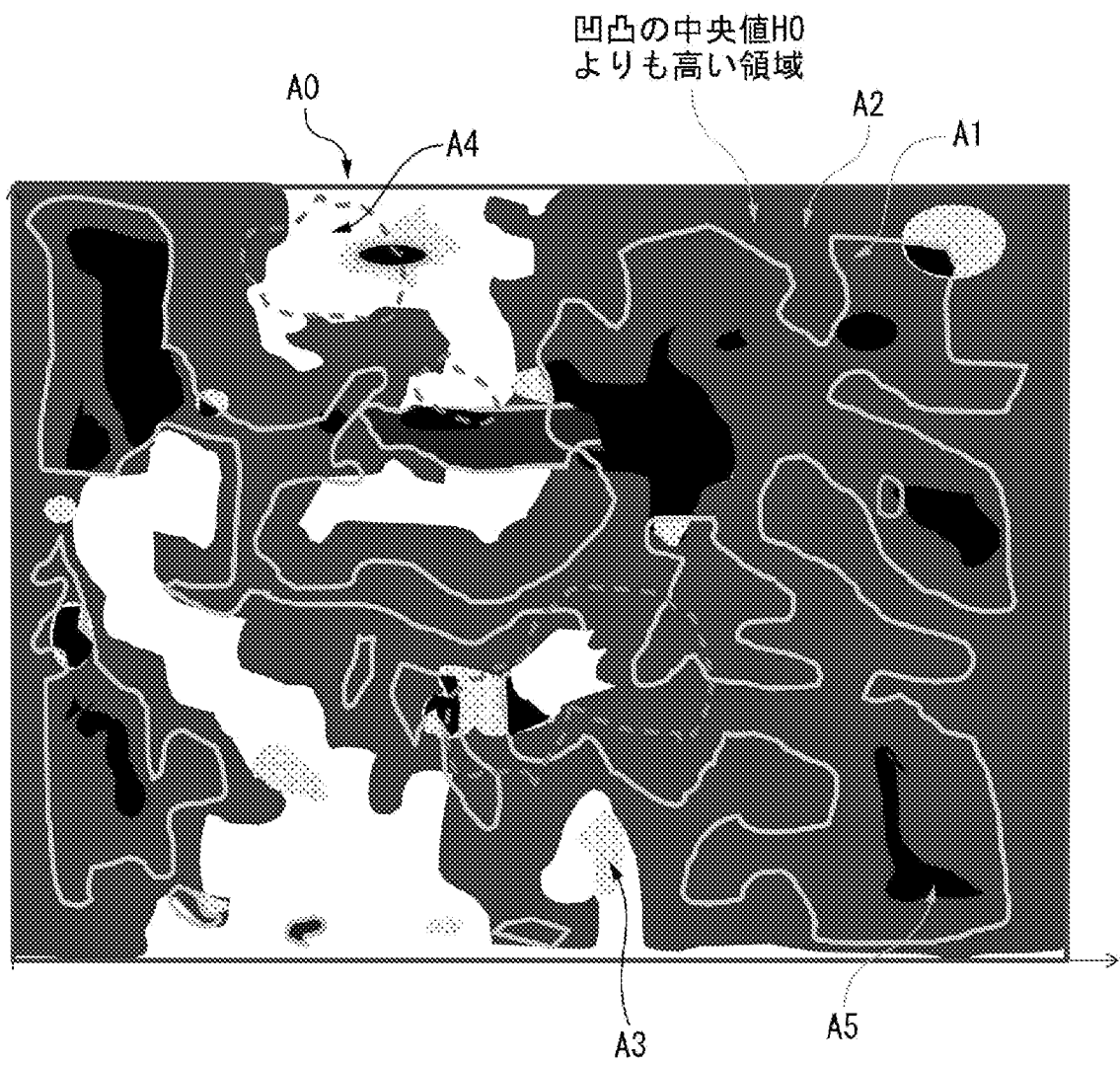
[図3]

図3



[図4]

図4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/000338

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C21D 8/12 (2006.01)i; C21D 9/46 (2006.01)i; C22C 38/00 (2006.01)i; C22C 38/60 (2006.01)i; H01F 1/147 (2006.01)i; C23C 22/00 (2006.01)i
FI: C22C38/00 303U; C22C38/60; C23C22/00 A; C21D8/12 B; C21D9/46 501A; H01F1/147 183

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)

C21D8/12; C21D9/46; C22C38/00-C22C38/60; H01F1/147; C23C22/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-66061 A (JFE STEEL CORPORATION) 26.04.2018 (2018-04-26) entire text, all drawings	1-11
A	JP 2017-133072 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 03.08.2017 (2017-08-03) entire text, all drawings	1-11
A	JP 6-220539 A (NIPPON STEEL CORP.) 09.08.1994 (1994-08-09) entire text, all drawings	1-11
A	WO 2006/126660 A1 (NIPPON STEEL CORP.) 30.11.2006 (2006-11-30) entire text	1-11
A	WO 2008/062853 A1 (NIPPON STEEL CORP.) 29.05.2008 (2008-05-29) entire text, all drawings	1-11
A	WO 2018/117673 A1 (POSCO) 28.06.2018 (2018-06-28) entire text, all drawings	1-11

☐ 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
09 March 2020 (09.03.2020)

Date of mailing of the international search report
17 March 2020 (17.03.2020)

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/JP2020/000338

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-66061 A	26 Apr. 2018	(Family: none)	
JP 2017-133072 A	03 Aug. 2017	(Family: none)	
JP 6-220539 A	09 Aug. 1994	(Family: none)	
WO 2006/126660 A1	30 Nov. 2006	US 2009/0047537 A1 entire text EP 1889927 A1 CN 101180411 A KR 10-2008-0010439 A	
WO 2008/062853 A1	29 May 2008	US 2010/0055481 A1 entire text, all drawings EP 2096185 A1 TW 200827453 A CN 101541991 A BR P !0719586 A2 KR 10-2009-0049611 A RU 2405842 C1	
WO 2018/117673 A1	28 Jun. 2018	US 2019/0323104 A1 entire text, all drawings EP 3561086 A1 KR 10-2018-0073336 A CN 110073011 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C21D 8/12(2006.01)i; C21D 9/46(2006.01)i; C22C 38/00(2006.01)i; C22C 38/60(2006.01)i; H01F 1/147(2006.01)i; C23C 22/00(2006.01)i FI: C22C38/00 303U; C22C38/60; C23C22/00 A; C21D8/12 B; C21D9/46 501A; H01F1/147 183		
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）） C21D8/12; C21D9/46; C22C38/00-C22C38/60; H01F1/147; C23C22/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020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 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2018-66061 A (JFEスチール株式会社) 26.04.2018 (2018-04-26) 全文, 全図	1-11
A	JP 2017-133072 A (新日鐵住金株式会社) 03.08.2017 (2017-08-03) 全文, 全図	1-11
A	JP 6-220539 A (新日本製鐵株式会社) 09.08.1994 (1994-08-09) 全文, 全図	1-11
A	WO 2006/126660 A1 (新日本製鐵株式会社) 30.11.2006 (2006-11-30) 全文	1-11
A	WO 2008/062853 A1 (新日本製鐵株式会社) 29.05.2008 (2008-05-29) 全文, 全図	1-11
A	WO 2018/117673 A1 (POSCO) 28.06.2018 (2018-06-28) 全文, 全図	1-11
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 09.03.2020		国際調査報告の発送日 17.03.2020
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） 鈴木 葉子 4K 3557 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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/JP2020/000338

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-66061	A	26.04.2018	(ファミリーなし)	
JP	2017-133072	A	03.08.2017	(ファミリーなし)	
JP	6-220539	A	09.08.1994	(ファミリーなし)	
WO	2006/126660	A1	30.11.2006	US 2009/0047537	A1
				全文	
				EP 1889927	A1
				CN 101180411	A
				KR 10-2008-0010439	A
WO	2008/062853	A1	29.05.2008	US 2010/0055481	A1
				全文, 全図	
				EP 2096185	A1
				TW 200827453	A
				CN 101541991	A
				BR PI0719586	A2
				KR 10-2009-0049611	A
				RU 2405842	C1
WO	2018/117673	A1	28.06.2018	US 2019/0323104	A1
				全文, 全図	
				EP 3561086	A1
				KR 10-2018-0073336	A
				CN 110073011	A