

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6920439号
(P6920439)

(45) 発行日 令和3年8月18日(2021.8.18)

(24) 登録日 令和3年7月28日(2021.7.28)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 3 C 22/00 (2006.01)
 C 2 2 C 38/00 (2006.01)
 C 2 2 C 38/60 (2006.01)
 C 2 1 D 8/12 (2006.01)
 C 2 3 C 8/26 (2006.01)

C 2 3 C 22/00 A
 C 2 2 C 38/00 3 0 3 U
 C 2 2 C 38/60
 C 2 1 D 8/12 B
 C 2 3 C 8/26

請求項の数 7 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-533578 (P2019-533578)
 (86) (22) 出願日 平成29年12月20日(2017.12.20)
 (65) 公表番号 特表2020-511591 (P2020-511591A)
 (43) 公表日 令和2年4月16日(2020.4.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2017/015123
 (87) 国際公開番号 W02018/117637
 (87) 国際公開日 平成30年6月28日(2018.6.28)
 審査請求日 令和1年6月20日(2019.6.20)
 (31) 優先権主張番号 10-2016-0176105
 (32) 優先日 平成28年12月21日(2016.12.21)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 韓国 (KR)

前置審査

(73) 特許権者 592000691
 ポスコ
 POSCO
 大韓民国 キョンサンブクード ポハン
 シ ナムグ ドンヘアンロー 6261
 (コエドンドン)
 (74) 代理人 110000051
 特許業務法人共生国際特許事務所
 (72) 発明者 ハン, ミン ス
 大韓民国, 37859 キョンサンブク
 ド ポハンシ ナムグ ドンヘアン
 ロー 6261 (コエドンドン) ポス
 コ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 方向性電磁鋼板用焼鈍分離剤組成物、および方向性電磁鋼板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化マグネシウムおよび水酸化マグネシウムのうち1種以上を100質量部、
 水酸化アルミニウムを5～200質量部および
 ホウ素化合物を0.1～20質量部を含み、
 前記水酸化アルミニウムの平均粒度は5～100 μm であることを特徴とする方向性電
 磁鋼板用焼鈍分離剤組成物。

【請求項 2】

前記ホウ素化合物は、三酸化ホウ酸およびホウ酸のうち1種以上を含むことを特徴とす
 る請求項1に記載の方向性電磁鋼板用焼鈍分離剤組成物。

【請求項 3】

前記焼鈍分離剤組成物は、セラミック粉末を1～10質量部さらに含むことを特徴とす
 る請求項1または請求項2に記載の方向性電磁鋼板用焼鈍分離剤組成物。

【請求項 4】

前記セラミック粉末は、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 および ZrO_2 の中から選ば
 れる1種以上であることを特徴とする請求項3に記載の方向性電磁鋼板用焼鈍分離剤組
 成物。

【請求項 5】

前記焼鈍分離剤組成物は、溶媒50～500質量部をさらに含むことを特徴とする請求
 項1乃至請求項4の何れか1項に記載の方向性電磁鋼板用焼鈍分離剤組成物。

10

20

【請求項 6】

鋼スラブを準備する段階、
前記鋼スラブを加熱する段階、
前記加熱した鋼スラブを熱間圧延して熱延板を製造する段階、
前記熱延板を冷間圧延して冷延板を製造する段階、
前記冷延板を 1 次再結晶焼鈍する段階、
前記 1 次再結晶焼鈍した鋼板の表面上に焼鈍分離剤を塗布する段階、および
前記焼鈍分離剤が塗布された鋼板を 2 次再結晶焼鈍する段階を含み、
前記焼鈍分離剤は、酸化マグネシウムおよび水酸化マグネシウムのうち 1 種以上を 10
0 質量部、水酸化アルミニウムを 5 ～ 200 質量部およびホウ素化合物を 0.1 ～ 20 質
量部を含み、
前記水酸化アルミニウムの平均粒度は 5 ～ 100 μm であることを特徴とする方向性電
磁鋼板の製造方法。

【請求項 7】

前記冷延板を 1 次再結晶焼鈍する段階は、
前記冷延板を同時に脱炭焼鈍および窒化焼鈍する段階または脱炭焼鈍以後に窒化焼鈍す
る段階を含むことを特徴とする請求項 6 に記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、方向性電磁鋼板用焼鈍分離剤組成物、および方向性電磁鋼板の製造方法に係
り、より詳しくは、密着性および被膜張力に優れ素材の鉄損を改善できる方向性電磁鋼板
用焼鈍分離剤組成物、および方向性電磁鋼板の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

方向性電磁鋼板とは、鋼板に Si 成分を含有させたものであり、結晶粒の方位が $\{110\}$
 $\langle 001 \rangle$ 方向に整列した集合組織を有しており、圧延方向にきわめて優れた磁気的特
性を有する鋼板をいう。

最近、高磁束密度級の方向性電磁鋼板が商用化されるにつれ鉄損が少ない材料が求められ
ている。電磁鋼板において鉄損改善は、四つの技術的方法から接近できるが、第一に、方
向性電磁鋼板の磁化容易軸を含んでいる $\{110\} \langle 001 \rangle$ 結晶粒方位を圧延方向に正
確に配向する方法、第二に、材料の薄物化、第三に、化学的、物理的方法によりマグネチ
ックドメインを微細化する磁区微細化方法、そして第四に、表面処理およびコーティング
などのような化学的プロセスによる表面物性の改善または表面張力の付与などがある。

特に、表面物性の改善または表面張力の付与については、1 次被膜および絶縁被膜を形成
する方式が提案されている。

【0003】

1 次被膜として、電磁鋼板素材の 1 次再結晶焼鈍過程で素材表面に生成される酸化ケイ素
(SiO_2) と焼鈍分離剤として使用される酸化マグネシウム (MgO) の反応からなる
フォスファイト ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) 層が知られている。このように高温焼鈍中に形
成された 1 次被膜は、外観に欠陥がない均一な色相を有する必要がある、機能的にはコイ
ル状態で板と板との間の融着を防止し、素材と 1 次被膜との間の熱膨張係数差によって素
材に引張応力を付与することによって、素材の鉄損を改善する効果をもたらすことができ
る。

最近、低鉄損方向性電磁鋼板に対する要求が高くなるにつれ 1 次被膜の高張力化が求めら
れ、実際に高張力絶縁被膜が最終製品の磁気的特性を大きく改善させるように、張力被膜
の特性向上のために様々な工程因子の制御技法が試みられている。

【0004】

通常、1 次被膜と 2 次絶縁または張力コーティングによって、素材に印加される張力は、
概ね 1.0 kgf/mm^2 以上であり、この時、それぞれが占める張力比重は、概ね 50

／50と知られている。したがって、フォルステライトによる被膜張力は、 0.5 kg f / mm^2 程度であり、仮に1次被膜による被膜張力を現在に対して改善すれば素材の鉄損改善はもちろん変圧器の効率も改善することができる。

これに対し、焼鈍分離剤にハロゲン化合物を導入して高張力の被膜を得る方法が提案された。また、カオリナイトが主成分である焼鈍分離剤を適用して熱膨張係数が低いムライト被膜を形成する技術や、希土類元素であるCe、La、Pr、Nd、Sc、Yなどを導入して界面接着力を強化する方法が提案されている。しかし、このような方法が提示している焼鈍分離剤添加剤は非常に高価であり、また実際の生産工程に適用されるには作業性が顕著に劣る問題を有している。特にカオリナイトのような物質は、焼鈍分離剤として使用するためにスラリーに製造したときその塗布性が劣るため、焼鈍分離剤の役割としては非常に不十分である。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、方向性電磁鋼板用焼鈍分離剤組成物、および方向性電磁鋼板の製造方法を提供すること、具体的には密着性および被膜張力に優れ素材の鉄損を改善できる方向性電磁鋼板用焼鈍分離剤組成物、および方向性電磁鋼板の製造方法を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

20

本発明の一実施例による方向性電磁鋼板用焼鈍分離剤組成物は、酸化マグネシウムおよび水酸化マグネシウムのうち1種以上を100質量部、水酸化アルミニウムを5～200質量部およびホウ素化合物を0.1～20質量部含むことを特徴とする。

【0007】

前記ホウ素化合物は、三酸化ホウ酸およびホウ酸のうち1種以上を含むことを特徴とする。

【0008】

前記セラミック粉末を1～10質量部さらに含むことを特徴とする。

【0009】

前記セラミック粉末は、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 および ZrO_2 の中から1種以上選ばれることを特徴とする。

30

【0010】

溶媒50～500質量部さらに含むことを特徴とする。

【0011】

また、本発明の方向性電磁鋼板は、方向性電磁鋼板の基材の一面または両面にAl-Si-Mg複合物およびAl-B化合物を含む被膜が形成されることを特徴とする。

【0012】

前記被膜は、Alを0.1～40質量%、Mgを40～85質量%、Siを0.1～40質量%、Oを10～55質量%、Bを0.01～20質量%含み、残部がFeからなることを特徴とする。

40

【0013】

前記被膜は、Mg-Si複合物、Al-Mg複合物またはAl-Si複合物をさらに含むことを特徴とする。

【0014】

前記Al-B化合物は、 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ および $\text{Al}_8\text{B}_4\text{O}_{33}$ のうち1種以上を含むことを特徴とする。

【0015】

前記被膜および基材の界面から基材の内部に酸化層が形成されることを特徴とする。

【0016】

前記酸化層は、酸化アルミニウムおよびAl-B化合物を含むことを特徴とする。

50

【0017】

鋼板の厚さ方向の断面に対し、前記酸化アルミニウムの平均粒径は、5～100 μmであり、Al-B化合物の平均粒径は、0.1～10 μmであることを特徴とする。

【0018】

鋼板の厚さ方向の断面に対し、前記酸化層の面積に対する酸化アルミニウムおよびAl-B化合物の占有面積は0.1～50%であることを特徴とする。

【0019】

前記方向性電磁鋼板の基材は、シリコン(Si)：2.0～7.0質量%、アルミニウム(Al)：0.020～0.040質量%、マンガン(Mn)：0.01～0.20質量%、リン(P)：0.01～0.15質量%、炭素(C)：0%超0.01質量%以下、N：0.005～0.05質量%およびアンチモン(Sb)、スズ(Sn)、またはこれらの組み合わせを0.01～0.15質量%含み、残部はFeおよびその他不可避不純物からなることを特徴とする。

10

【0020】

また、本発明による方向性電磁鋼板の製造方法は、鋼スラブを準備する段階、鋼スラブを加熱する段階、加熱した鋼スラブを熱間圧延して熱延板を製造する段階、熱延板を冷間圧延して冷延板を製造する段階、冷延板を脱炭焼鈍および窒化焼鈍する段階、脱炭焼鈍および窒化焼鈍した鋼板の表面上に焼鈍分離剤を塗布する段階、および焼鈍分離剤が塗布された鋼板を高温焼鈍する段階を含み、

前記焼鈍分離剤は、酸化マグネシウムおよび水酸化マグネシウムのうち1種以上を100質量部、水酸化アルミニウムを5～200質量部およびホウ素化合物を0.1～20質量部含むことを特徴とする。

20

【0021】

前記冷延板を1次再結晶焼鈍する段階は、冷延板を同時に脱炭焼鈍および窒化焼鈍する段階または脱炭焼鈍以後に窒化焼鈍する段階を含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、鉄損および磁束密度に優れ、被膜の密着性および絶縁性に優れた方向性電磁鋼板およびその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

30

【0023】

【図1】本発明の一実施例による方向性電磁鋼板の側断面図である。

【図2A】実施例5で製造した方向性電磁鋼板の被膜の集束イオンビーム・走査電子顕微鏡(FIB-SEM)分析結果である。

【図2B】実施例5で製造した方向性電磁鋼板の被膜の集束イオンビーム・走査電子顕微鏡(FIB-SEM)分析結果である。

【図2C】実施例5で製造した方向性電磁鋼板の被膜の集束イオンビーム・走査電子顕微鏡(FIB-SEM)分析結果である。

【図2D】実施例5で製造した方向性電磁鋼板の被膜の集束イオンビーム・走査電子顕微鏡(FIB-SEM)分析結果である。

40

【図2E】実施例5で製造した方向性電磁鋼板の被膜の集束イオンビーム・走査電子顕微鏡(FIB-SEM)分析結果である。

【図3】実施例5で製造した方向性電磁鋼板の断面の走査電子顕微鏡(SEM)観察写真である。

【図4】実施例5で製造した方向性電磁鋼板の断面の電子プローブ微小分析法(EPMA)分析結果である。

【図5】比較例で製造した方向性電磁鋼板の断面の走査電子顕微鏡(SEM)観察写真である。

【図6】比較例で製造した方向性電磁鋼板の断面の電子プローブ微小分析法(EPMA)分析結果である。

50

【発明を実施するための形態】

【0024】

第1、第2および第3等の用語は、多様な部分、成分、領域、層および／またはセクションを説明するために使用されるが、これらに限定されない。これらの用語は、ある部分、成分、領域、層またはセクションを他の部分、成分、領域、層またはセクションと区別するためにのみ使用される。したがって、以下で叙述する第1の部分、成分、領域、層またはセクションは、本発明の範囲を逸脱しない範囲内で第2の部分、成分、領域、層またはセクションとして言及される。

ここで使用される専門用語は、単に特定の実施例に言及するためのものであり、本発明を限定することを意図しない。ここで使用される単数形は、文言がこれと明確に反対の意味を示さない限り複数形も含む。明細書で使用される「含む」の意味は、特定の特性、領域、定数、段階、動作、要素および／または成分を具体化し、他の特性、領域、定数、段階、動作、要素および／または成分の存在や付加を除外するものではない。

【0025】

ある部分が他の部分「上に」または「の上に」あると言及する場合、これは他の部分のすぐ上にまたは上方にあるか、その間に他の部分が伴うことができる。対照的に、ある部分が他の部分の「すぐ上に」あると言及する場合、その間に他の部分が介在しない。

また、本発明において1 ppmは、0.0001%を意味する。

本発明の一実施例において追加成分をさらに含むことの意味は、追加成分の追加量分だけ残部に代替して含むことを意味する。

特に定義していないが、ここに使われる技術用語および科学用語を含むすべての用語は、本発明が属する技術分野における通常の知識を有する者が一般的に理解する意味と同じ意味を持つ。普通使用される辞書に定義された用語は、関連技術文献と現在開示されている内容に合う意味を持つものと追加解釈され、定義されていない限り理想的や公式的過ぎる意味に解釈されない。

以下、本発明の実施例について本発明が属する技術分野における通常の知識を有する者が容易に実施できるように詳しく説明する。しかし、本発明は、様々に相異なる形態で具現され得、ここで説明する実施例に限定されない。

【0026】

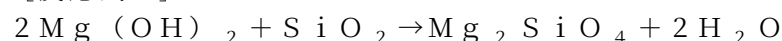
本発明の方向性電磁鋼板用焼鈍分離剤組成物は、酸化マグネシウム(MgO)および水酸化マグネシウム(Mg(OH)₂)のうち1種以上を100質量部、水酸化アルミニウム(Al(OH)₃)を5～200質量部およびホウ素化合物を0.1～20質量部含む。ここで質量部とは、各成分に対する相対的に含まれる質量を意味する。

本発明の一実施例による方向性電磁鋼板用焼鈍分離剤組成物は、従来の焼鈍分離剤組成物の成分の一つである酸化マグネシウム(MgO)の他に活性物質である水酸化アルミニウム(Al(OH)₃)を添加することによって、基材表面に形成されているシリカと一部は反応してAl-Si-Mgの複合物を形成し、一部は基材内の酸化層に拡散して被膜の接着力を向上させて被膜による張力を向上させる効果がある。また、このような効果は、究極的に素材の鉄損を減少させる役割をして電力損失が少ない高効率変圧器を製造することができる。

【0027】

方向性電磁鋼板の製造工程で冷延板が1次再結晶のために湿潤雰囲気中に制御されている加熱炉を通過するとき鋼中の酸素親和度が最も高いSiが炉内の水蒸気から供給される酸素と反応して表面にSiO₂が形成される。以後に酸素が鋼中から浸透することによってFe系酸化物が生成される。このように形成されたSiO₂は焼鈍分離剤内の酸化マグネシウムまたは水酸化マグネシウムと下記反応式1のような化学反応によりフォーステライト(Mg₂SiO₄)層を形成する。

[反応式1]



すなわち、1次再結晶焼鈍を経た電磁鋼板は、焼鈍分離剤として酸化マグネシウムスラリ

ーを塗布した後2次再結晶焼鈍、すなわち高温焼鈍を経るが、この時、熱によって膨張した素材は、冷却時再び収縮しようとすることに對し、すでに表面に生成されたフォルステライト層は、素材の収縮を妨害する。

【0028】

フォルステライト被膜の熱膨張係数が素材に比べて非常に少ないとき圧延方向における残留応力 (Residual stress) ・ σ_{RD} は、次のような数1で表される。

【数1】

$$\sigma_{RD} = 2E_c \delta (\alpha_{Si-Fe} - \alpha_c) \Delta T (1 - \nu_{RD})$$

10

ここで、

ΔT = 2次再結晶焼鈍温度と常温温度との差 (°C)、

α_{Si-Fe} = 素材の熱膨張係数、

α_c = 1次被膜の熱膨張係数、

E_c = 1次被膜弾性 (Young's Modulus) の平均値、

δ = 素材とコーティング層の厚さ比、

ν_{RD} = 圧延方向におけるポアソン比 (Poisson's ratio) を示す。

【数1】から1次被膜による引張応力向上係数としては、1次被膜の厚さまたは基材と被膜との間の熱膨張係数の差が挙げられ、被膜の厚さを向上させると占積率が良くなるので、基材とコーティング剤との間の熱膨張係数差を大きくすることによって引張応力を高めることができる。しかし、焼鈍分離剤が酸化マグネシウムに制限されているため、熱膨張係数差を大きくするか、被膜弾性 (Young's Modulus) 値を上げて被膜張力を向上させるのに限界がある。

20

【0029】

本発明の一実施例では純粋なフォルステライトが持つ物性的な限界点を克服するために素材表面に存在するシリカと反応できるアルミニウム系添加剤を導入することによって、Al-Si-Mg複合相を誘導し、熱膨張係数を低くすると同時に一部は、酸化層の内部に拡散して酸化層と基材との界面に存在することによって接着性を向上させるように誘導した。

30

前述したように、既存の1次被膜は、Mg-Siの反応により形成されるフォルステライトであり、熱膨張係数は、概ね $11 \times 10^{-6} / K$ 程度で母材との熱膨張係数差が概ね2.0を超えない。反面、熱膨張係数が低いAl-Si複合相としてはムライト (Mullite) があり、Al-Si-Mg複合相としてはコーディエライト (Cordierite) がある。それぞれの複合相と素材との熱膨張係数差は、概ね7.0~11.0程度であり、これに對し、被膜弾性 (Young's Modulus) は、通常のフォルステライトに對して若干低い。

【0030】

本発明の一実施例では、前述したようにアルミニウム系添加剤が一部は基材表面に存在するシリカと反応し、一部は基材内部の酸化層内に拡散して入り、酸化アルミニウム形態で存在しながら被膜張力を向上させる。

40

また、本発明の一実施例では、ホウ素化合物をさらに添加する。ホウ素化合物は、被膜で水酸化アルミニウムと反応してAl-B化合物を形成し、一部は基材内部の酸化層内に拡散して入り、アルミニウムと反応してAl-B化合物を形成する。このように形成されたAl-B化合物は、被膜では熱膨張係数を低くし、酸化層では酸化層と基材との接着性を向上させる。

【0031】

以下、本発明の一実施例による焼鈍分離剤組成物を各成分別に具体的に説明する。

本発明の一実施例において、焼鈍分離剤組成物は、酸化マグネシウムおよび水酸化マグネ

50

シウムのうち1種以上を100質量部含む。本発明の一実施例において、焼鈍分離剤組成物は、方向性電磁鋼板の基材の表面に容易に塗布するためにスラリー形態で存在する。スラリーの溶媒として水を含む場合、酸化マグネシウムは水に容易に溶解し、水酸化マグネシウム形態で存在する。したがって、酸化マグネシウムと水酸化マグネシウムを一つの成分として取り扱う。酸化マグネシウムおよび水酸化マグネシウムのうち1種以上を100質量部を含むことの意味は、酸化マグネシウムを単独で含む場合、酸化マグネシウムを100質量部含む、水酸化マグネシウムを単独で含む場合、水酸化マグネシウムを100質量部含む、酸化マグネシウムおよび水酸化マグネシウムを同時に含む場合、その含量で100質量部含むことを意味する。

【0032】

酸化マグネシウムの活性化度は、400～3000秒である。酸化マグネシウムの活性化度が過度に大きい場合には、2次再結晶焼鈍後の表面にスピネル系酸化物 ($MgO \cdot Al_2O_3$) を残す問題が発生する。酸化マグネシウムの活性化度が過度に小さい場合には酸化層と反応しないため被膜を形成できないこともある。したがって、前述した範囲に酸化マグネシウムの活性化度を調節することができる。この時、活性化度とは、 MgO 粉末が他成分と化学反応を起こすことができる能力を意味する。活性化度は、 MgO が一定量のクエン酸溶液を完全に中和させるのにかかる時間で測定される。活性化度が高いと中和にかかる時間が短く、活性化度が低いと逆に長いといえる。具体的には30℃温度で1%のフェノールフタレイン試薬を2ml添加した0.4Nのクエン酸溶液100mlに、 MgO 2gを投入して攪拌するとき、溶液が白色からピンク色に変わるまでかかる時間で測定される。

【0033】

本発明の一実施例において、焼鈍分離剤組成物は、水酸化アルミニウムを5～200質量部含む。本発明の一実施例ではアルミニウム成分系で反応性ヒドロキシ基 ($-OH$) を有する水酸化アルミニウム ($Al(OH)_3$) を焼鈍分離剤組成物に導入する。水酸化アルミニウムの場合、酸化マグネシウムに対して原子の大きさが小さいためスラリー形態で塗布され、2次再結晶焼鈍で酸化マグネシウムと競争的に素材表面に存在する酸化層に拡散する。このような場合、一部は、拡散過程中に素材表面酸化物の相当部分を構成しているシリカと反応して縮合反応による $Al-Si$ 形態の複合材料を形成すると予想され、一部は、 $Mg-Si$ 酸化物とも反応して $Al-Si-Mg$ の複合材料を形成する。

また、水酸化アルミニウムの一部は、基材と酸化層の界面まで浸透して酸化アルミニウム形態で存在する。このような酸化アルミニウム (Al_2O_3) は、具体的には α -アルミニウムオキシドである。無定形の水酸化アルミニウムが約1100℃で γ 相からほとんど α 相に相転移が起きるからである。

【0034】

したがって、本発明の一実施例では酸化／水酸化マグネシウムを主成分として構成された焼鈍分離剤内に反応型水酸化アルミニウム ($Al(OH)_3$) を導入して、一部は、酸化／水酸化マグネシウムとともに $Al-Si-Mg$ 三元系複合物を作って通常の $Mg-Si$ 二元系フォスフェイト被膜に対して熱膨張係数を低くすると同時に、一部は素材と酸化層の界面まで浸透して酸化アルミニウム形態で存在しながら被膜弾性および基材と被膜との間の界面接着力を強化して被膜による誘導された張力を最大化することができる。

前述した酸化マグネシウムおよび水酸化マグネシウムとは異なり、水酸化アルミニウムの場合、水にほとんど溶解せず、通常の条件では酸化アルミニウム (Al_2O_3) に変形されない。酸化アルミニウム (Al_2O_3) の場合、化学的にも非常に安定した状態でスラリー内にほとんど沈むため均一相を形成することが困難な問題があり、また、化学的活性化 $Site$ が存在しないため、 $Al-Mg$ の複合物または $Al-Si-Mg$ 複合物をなすことが難しい面がある。これに対し、水酸化アルミニウムは、スラリー内で混合性が非常に優れ、化学的な活性基 ($-OH$) を持っており、シリコン酸化物または酸化／水酸化マグネシウムと反応を起こし、 $Al-Mg$ の複合物または $Al-Si-Mg$ 複合物をなすことが容易である。

【0035】

水酸化アルミニウムは、酸化マグネシウムおよび水酸化マグネシウムのうち1種以上100質量部に対し、5～200質量部含まれる。水酸化アルミニウムが過度に少なく含まれると、前述した水酸化アルミニウムの添加による効果を十分に得ることが難しい。水酸化アルミニウムが過度に多く含まれると、焼鈍分離剤組成物の塗布性が悪くなる。したがって、前述した範囲で水酸化アルミニウムを含ませる。より具体的には水酸化アルミニウムを10～100質量部含む。さらに具体的には水酸化アルミニウムを20～50質量部含む。

水酸化アルミニウムの平均粒度は5～100 μm である。平均粒度が過度に小さい場合には主に拡散が起き、反応によるAl-Si-Mgのような三相系形態の複合物を形成することが難しい。平均粒度が過度に大きい場合には基材への拡散が難しいため被膜張力の向上効果が顕著に劣る。

10

【0036】

本発明の一実施例において、焼鈍分離剤組成物は、水酸化アルミニウムは酸化マグネシウムおよび水酸化マグネシウムのうち1種以上100質量部に対し、ホウ素化合物を0.1～20質量部含む。ホウ素化合物は、三酸化ホウ酸(B_2O_3)およびホウ酸(H_3BO_3)のうち1種以上を含む。ホウ素化合物は、被膜で水酸化アルミニウムと反応してAl-B化合物を形成し、一部は基材内部の酸化層内に拡散して入り、アルミニウムと反応してAl-B化合物を形成する。このように形成されたAl-B化合物は、被膜では熱膨張係数を低くし、酸化層では酸化層と基材との接着性を向上させる。究極的には方向性電磁

20

鋼板の磁性をより向上させる。ホウ素化合物が過度に少なく添加されれば、前述したホウ素化合物添加による効果を十分に得ることは難しい。ホウ素化合物を過度に多く添加すると、焼鈍分離剤内でホウ素化合物間に凝集して塗布するのに問題が発生する。したがって、前述した範囲でホウ素化合物を含む。より具体的にはホウ素化合物を1～10質量部含む。

【0037】

方向性電磁鋼板用焼鈍分離剤組成物は、セラミック粉末を酸化マグネシウムおよび水酸化マグネシウムのうち1種以上100質量部に対し、1～10質量部さらに含む。セラミック粉末は、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 および ZrO_2 の中から選ばれる1種以上である。セラミック粉末を適正量さらに含む場合、被膜の絶縁特性がさらに向上することができる。具体的にはセラミック粉末として、 TiO_2 をさらに含む。

30

焼鈍分離剤組成物は、固形物の均等な分散および容易な塗布のために溶媒をさらに含む。溶媒としては、水、アルコールなどを使用し得、酸化マグネシウムおよび水酸化マグネシウムのうち1種以上100質量部に対して50～500質量部含む。このように焼鈍分離剤組成物はスラリー形態である。

本発明の方向性電磁鋼板100は、方向性電磁鋼板の基材10の一面または両面にAl-Si-Mg複合物およびAl-B化合物を含む被膜20が形成される。図1は本発明の方向性電磁鋼板の側断面図を示す。図1では方向性電磁鋼板の基材10の上面に被膜20が形成された場合を示す。

【0038】

40

前述したように、被膜20は、焼鈍分離剤組成物内に適正量の酸化／水酸化マグネシウムおよび水酸化アルミニウムが添加され、Al-Si-Mg複合物およびAl-B化合物を含む。Al-Si-Mg複合物およびAl-B化合物を含むことによって、従来のフォーステライトのみを含む場合に比べて、熱膨張係数を低くし、被膜張力を向上させる。これについては前述したので、重複する説明は省略する。

被膜20は前述したAl-Si-Mg複合物およびAl-B化合物の他にもMg-Si複合物、Al-Mg複合物またはAl-Si複合物をさらに含む。

Al-B化合物はアルミニウムホウ素酸化物すなわち、 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ および $\text{Al}_8\text{B}_4\text{O}_{33}$ のうち1種以上を含む。

被膜20内の元素組成は、Alを0.1～40質量%、Mgを40～85質量%、Siを

50

0.1～40質量%、Oを10～55質量%、Bを0.01～20質量%およびFeを残部として含む。前述したAl、Mg、Si、Fe、B元素の組成は、基材内の成分および焼鈍分離剤成分に由来する。Oの場合、熱処理過程で浸透する。その他の炭素(C)等の不純物成分をさらに含む。

【0039】

被膜20は、厚さが0.1～10μmである。被膜20の厚さが過度に薄いと、被膜張力の付与能が低下して鉄損が劣る問題が生じる。被膜20の厚さが過度に厚いと、被膜20の密着性が劣り、剥離が起きる。したがって、被膜20の厚さを前述した範囲に調節する。より具体的には被膜20の厚さは0.8～6μmである。

図1に示すように、被膜20および基材10の界面から基材10の内部に酸化層11が形成される。酸化層11は、Oを0.01～0.2質量%含む層であり、Oをこれより少なく含む残りの基材10とは区分される。

前述したように、本発明の一実施例では、焼鈍分離剤組成物に水酸化アルミニウムおよびホウ素化合物を添加することによって、酸化層11にアルミニウムおよびホウ素を拡散させて酸化層11内に酸化アルミニウムおよびAl-B化合物を形成させる。酸化アルミニウムおよびAl-B化合物は、基材10と被膜20の接着力を向上させて被膜20による張力を向上させる。酸化層11内の酸化アルミニウムおよびAl-B化合物に対しては前述したので、重複する説明は省略する。この時、Al-B化合物は、アルミニウムホウ素酸化物すなわち、 $Al_4B_2O_9$ および $Al_8B_4O_{33}$ のうち1種以上を含む。

【0040】

鋼板の厚さ方向の断面に対し、酸化アルミニウムの平均粒径は5～100μmであり、Al-B化合物の平均粒径は0.1～10μmである。また、鋼板の厚さ方向の断面に対し、酸化層面積に対する酸化アルミニウムおよびAl-B化合物の占有面積は0.1～50%である。このように微細な酸化アルミニウムおよびAl-B化合物が酸化層11内に多量分布することによって、基材10と被膜20の接着力を向上させて被膜20による張力を向上させる。

本発明において、方向性電磁鋼板の基材10の成分とは関係なく焼鈍分離剤組成物および被膜20の効果が奏される。さらに方向性電磁鋼板の基材10の成分について説明すると、次のとおりである。

方向性電磁鋼板の基材は、シリコン(Si):2.0～7.0質量%、アルミニウム(Al):0.020～0.040質量%、マンガン(Mn):0.01～0.20質量%、リン(P)0.01～0.15質量%、炭素(C)0.01質量%以下(0%を除く)、N:0.005～0.05質量%およびアンチモン(Sb)、スズ(Sn)、またはこれらの組み合わせを0.01～0.15質量%含み、残部がFeおよびその他不可避不純物からなる。方向性電磁鋼板の基材10の各成分に対する説明は一般的に知られている内容と同様であるので、詳しい説明は省略する。

【0041】

本発明の一実施例による方向性電磁鋼板の製造方法は、鋼スラブを準備する段階、鋼スラブを加熱する段階、加熱した鋼スラブを熱間圧延して熱延板を製造する段階、熱延板を冷間圧延して冷延板を製造する段階、冷延板を1次再結晶焼鈍する段階、1次再結晶焼鈍した鋼板の表面上に焼鈍分離剤を塗布する段階、および焼鈍分離剤が塗布された鋼板を2次再結晶焼鈍する段階を含む。そのほかに、方向性電磁鋼板の製造方法は、他の段階をさらに含む。

まず段階(S10)では鋼スラブを準備する。鋼スラブの成分に対しては前述した方向性電磁鋼板の成分に対して具体的に説明したので、重複する説明は省略する。

次に鋼スラブを加熱する。この時、スラブ加熱は1,200℃以下で低温スラブ法で加熱する。

次に、加熱した鋼スラブを熱間圧延して熱延板を製造する。以後、製造した熱延板を熱延焼鈍する。

次に、熱延板を冷間圧延して冷延板を製造する。冷延板を製造する段階は、冷間圧延を1

10

20

30

40

50

回行うか、中間焼鈍を含む2回以上の冷間圧延を行う。

【0042】

次に、冷延板を1次再結晶焼鈍する。1次再結晶焼鈍過程で冷延板を同時に脱炭焼鈍および窒化焼鈍する段階を含むか、脱炭焼鈍以後、窒化焼鈍する段階を含む。

次に、1次再結晶焼鈍した鋼板の表面上に焼鈍分離剤を塗布する。焼鈍分離剤に対しては具体的に前述したので、重複する説明は省略する。

焼鈍分離剤の塗布量は、 $6 \sim 20 \text{ g/m}^2$ である。焼鈍分離剤の塗布量が過度に少ないと、被膜形成が円滑に行われず、焼鈍分離剤塗布量が過度に多いと、2次再結晶に影響を与え得る。したがって、焼鈍分離剤の塗布量を前述した範囲に調節する。

焼鈍分離剤を塗布した後、乾燥する段階をさらに含む。乾燥する温度は、 $300 \sim 700^\circ\text{C}$ である。温度が過度に低いと、焼鈍分離剤の乾燥が容易ではない。温度が過度に高いと、2次再結晶に影響を与える。したがって、焼鈍分離剤の乾燥温度を前述した範囲に調節する。

10

【0043】

次に、焼鈍分離剤が塗布された鋼板を2次再結晶焼鈍する。2次再結晶焼鈍中の焼鈍分離剤成分およびシリカ反応によって最表面には式1のようなMg-Siのフォーステライト、Al-Si、Al-Mg、Al-Si-Mgの複合物およびAl-B化合物を含む被膜20が形成される。また、基材10の内部に酸素、アルミニウム、ホウ素が浸透して酸化層11を形成する。

2次再結晶焼鈍は、 $700 \sim 950^\circ\text{C}$ の温度範囲では昇温速度を $18 \sim 75^\circ\text{C/hr}$ で行い、 $950 \sim 1200^\circ\text{C}$ の温度範囲では昇温速度を $10 \sim 15^\circ\text{C/hr}$ で行う。前述した範囲に昇温速度を調節することによって被膜20が円滑に形成される。また、 $700 \sim 1200^\circ\text{C}$ の昇温過程は、20～30体積%の窒素および70～80体積%の水素を含む雰囲気で行い、 1200°C に到達後には100体積%の水素を含む雰囲気で行う。前述した範囲で雰囲気を調節することによって被膜20が円滑に形成される。

20

【0044】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。しかし、このような実施例は、単に本発明を例示するためのものであり、本発明はここに限定されるものではない。

実施例

質量%で、Si：3.2%、C：0.055%、Mn：0.12%、Al：0.026%、N：0.0042%、S：0.0045%含み、Sn：0.04%、Sb：0.03%、P：0.03%を含み、残部がFeおよび不可避不純物からなる鋼スラブを製造した。スラブを 1150°C で220分間加熱した後2.8mmの厚さで熱間圧延して熱延板を製造した。

30

熱延板を 1120°C まで加熱した後 920°C で95秒間維持した後、水に急冷して酸洗した後、0.23mmの厚さで冷間圧延して冷延板を製造した。

冷延板を 875°C に維持した炉(Furnace)の中に投入した後、74体積%の水素と25体積%の窒素および1体積%の乾燥したアンモニアガス混合の雰囲気中に180秒間維持して同時脱炭、窒化処理した。

【0045】

40

焼鈍分離剤組成物として活性化度500秒の酸化マグネシウム100g、表1に整理した量の水酸化アルミニウムおよび三酸化ホウ素および酸化チタニウム5gからなる固体相混合物に水400gを混合して製造された焼鈍分離剤準備した。焼鈍分離剤 10 g/m^2 を塗布し、コイル状で2次再結晶焼鈍した。2次再結晶焼鈍時1次亀裂温度は 700°C 、2次亀裂温度は 1200°C とし、昇温区間の昇温条件は $700 \sim 950^\circ\text{C}$ の温度区間では 45°C/hr 、 $950 \sim 1200^\circ\text{C}$ の温度区間では 15°C/hr とした。一方、 1200°C での亀裂時間は15時間として処理した。2次再結晶焼鈍時の雰囲気は 1200°C までは25体積%の窒素および75体積%の水素混合の雰囲気とし、 1200°C に到達後には100体積%水素の雰囲気を維持した後炉冷した。

本発明に適用された焼鈍分離剤の成分を表1に整理した。表2は、表1と同様に製造した

50

焼鈍分離剤を試験片に塗布した後２次再結晶焼鈍後張力、密着性、鉄損、磁束密度、鉄損改善率を整理した。

【００４６】

被膜張力は、両面コーティングされた試験片の片面コーティングを除去した後に発生する試験片の曲率半径（H）を測定した後、その値を次の式に代入して求める。

【数２】

$$\delta_{Exp} = \frac{E_c}{1 - \nu_{RD}} \times \frac{T^2}{3t} \times \frac{2H}{I^2}$$

10

E_c = コーティング層の Young ' s Modulus

ν_{RD} = 圧延方向における poisson ' s ratio

T : コーティング前の厚さ

t : コーティング後の厚さ

I : 試験片の長さ

H : 曲率半径

また、密着性は、試験片を 10 ～ 100 mm の円弧に接して 180 ° 曲げるときに被膜剥離がない最小円弧直径で示したものである。

鉄損および磁束密度は、single sheet 測定法を用いて測定し、鉄損（ $W_{17/50}$ ）は周波数 50 Hz の磁場を 1.7 Tesla まで交流で磁化させた時に現れる電力損失を意味する。磁束密度（ B_8 ）は電磁鋼板の周囲を巻いた巻線に 800 A / m の大きさの電流量を流したとき、電磁鋼板に流れる磁束密度値を示す。

20

鉄損改善率は、MgO 焼鈍分離剤を用いた比較例を基準に（（比較例の鉄損－実施例の鉄損）／比較例の鉄損）× 100 で計算した。

【００４７】

【表 1】

試験片番 号	酸化 マグネシウム (g)	水酸化 アルミニウ ム(g)	三酸化 ホウ素(g)	酸化 チタニウム (g)	純水(g)	備考
1	100	10	0.5	5	400	実施例1
2	100	50	0.5	5	400	実施例2
3	100	150	0.5	5	400	実施例3
4	100	10	2	5	400	実施例4
5	100	50	2	5	400	実施例5
6	100	150	2	5	400	実施例6
7	100	10	10	5	400	実施例7
8	100	50	10	5	400	実施例8
9	100	150	10	5	400	実施例9
10	100	10	15	5	400	実施例10
11	100	50	15	5	400	実施例11
12	100	150	15	5	400	実施例12
13	100	-	-	5	250	比較例

【 0 0 4 8 】

【表 2】

試験片番号	被膜張力 (kgf/mm ²)	密着性 (mmφ)	磁氣的性質			備考
			鉄損 (W _{17/50} , W/kg)	改善率 (%)	磁束密度 (B ₅₀ , T)	
1	0.45	25	0.94	1.1	1.91	実施例1
2	0.43	25	0.95	0.0	1.91	実施例2
3	0.46	25	0.93	2.1	1.91	実施例3
4	0.85	25	0.88	7.4	1.91	実施例4
5	1.03	20	0.86	9.5	1.92	実施例5
6	0.95	20	0.85	10.5	1.93	実施例6
7	0.92	20	0.89	6.3	1.93	実施例7
8	1.01	20	0.83	12.6	1.93	実施例8
9	0.99	15	0.84	11.6	1.94	実施例9
10	0.93	15	0.92	3.2	1.94	実施例10
11	0.94	20	0.91	4.2	1.93	実施例11
12	0.91	20	0.92	3.2	1.93	実施例12
13	0.40	25	0.95	—	1.90	比較例

【0049】

表1および表2に示すように、水酸化アルミニウムおよび三酸化ホウ酸を焼鈍分離剤に添加した場合、そうではない場合に比べて被膜張力が向上し、窮極的には磁性が向上することを確認することができる。

図2 a～eでは実施例5で製造した方向性電磁鋼板の被膜に対する集束イオンビーム—走査電子顕微鏡（FIB—SEM）分析結果を示した。

図2 b、c、d、eは、それぞれ図2 aの2、3、6、7位置の分析結果である。

図2に示すように、被膜の中間にアルミニウム複合物のように見える断面が確認される。結局、焼鈍分離剤内に添加された水酸化アルミニウムが酸化マグネシウムとともにAl—Si—Mg三元系複合物を作って通常のフォスフェイト被膜に対して熱膨張係数を低くする役割をすることによって、究極的に磁性を向上させたことを確認することができる。

【0050】

図3および図4には実施例5で製造した方向性電磁鋼板の断面に対する走査電子顕微鏡（SEM）観察写真および電子プローブ微小分析法（EPMA）分析結果を示す。図5および図6には比較例で製造した方向性電磁鋼板の断面に対する走査電子顕微鏡（SEM）観察写真および電子プローブ微小分析法（EPMA）分析結果を示す。

図3および図4に示すように、焼鈍分離剤に水酸化アルミニウムおよび三酸化ホウ素を添加する場合、アルミニウム原子が酸化アルミニウムおよびアルミニウムホウ素酸化物形態で酸化層（白色点線の間の層）に多量分布していることを確認することができる。これは焼鈍分離剤内に添加された水酸化アルミニウムおよびアルミニウムホウ素酸化物が基材の

内部に浸透して形成されたものであることがわかる。実施例 5 で、酸化アルミニウムおよびアルミニウムホウ素酸化物の平均粒度は、それぞれ $50\ \mu\text{m}$ と $10\ \mu\text{m}$ であり、面積率は 5 % であることを確認した。

反面、図 5 および図 6 に示すように、焼鈍分離剤に水酸化アルミニウムを添加しない場合も、酸化アルミニウムが一部存在することを確認することができる。これは、基材自体に含まれたアルミニウムから由来したものであり、アルミニウム原子が相対的に少量分布したことを確認することができる。

【0051】

本発明は、実施例に限定されるものではなく互いに異なる多様な形態で製造され、本発明が属する技術分野における通常の知識を有する者は、本発明の技術的思想や必須の特徴を
10
変更せず他の具体的な形態で実施できることを理解することができるであろう。したがって、上記実施例はすべての面で例示的なものであり、限定的なものではなと理解しなければならぬ。

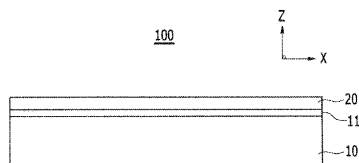
【符号の説明】

【0052】

- 100：方向性電磁鋼板
- 10：方向性電磁鋼板の基材
- 11：酸化層
- 20：被膜

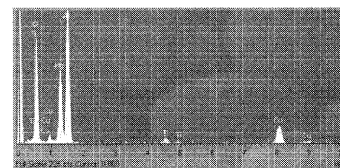
【図 1】

【図 1】



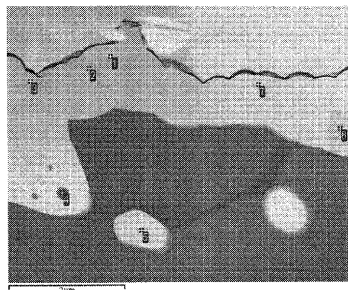
【図 2 c】

【図 2c】



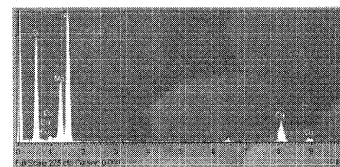
【図 2 a】

【図 2a】



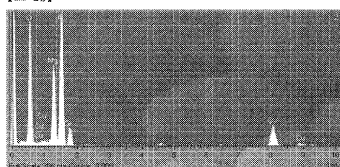
【図 2 d】

【図 2d】



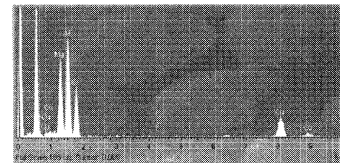
【図 2 b】

【図 2b】



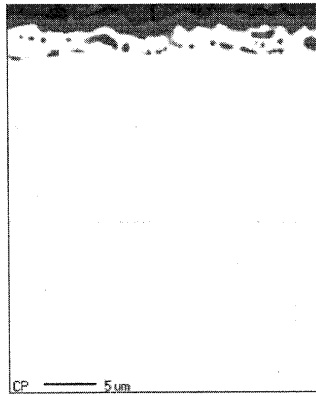
【図 2 e】

【図 2e】



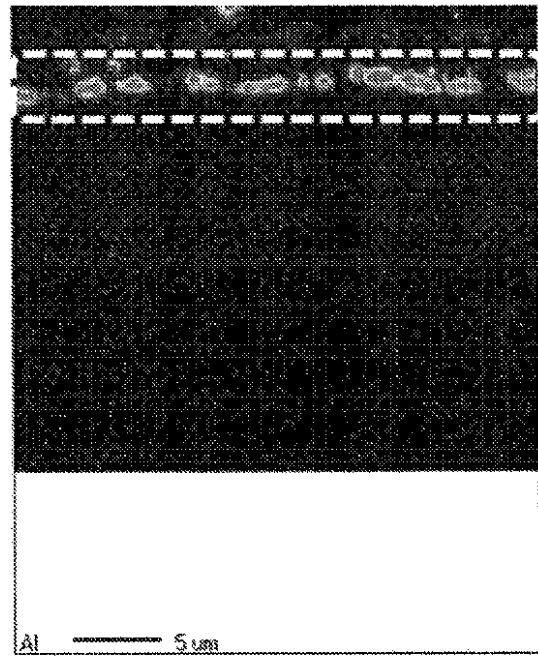
【図 3】

【図 3】



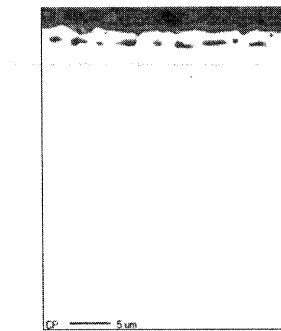
【図 4】

【図 4】



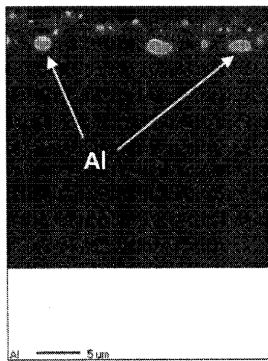
【図 5】

【図 5】



【図 6】

【図 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 F 1/147 (2006.01) H 0 1 F 1/147 1 8 3

(72)発明者 パク, ソン テ
大韓民国, 3 7 8 5 9 ギョンサンブクード ポハーンシ ナムーグ ドンヘアンーロ 6 2 6 1
(ゴエドンードン) ポスコ内

(72)発明者 パク, チャン ス
大韓民国, 3 7 8 5 9 ギョンサンブクード ポハーンシ ナムーグ ドンヘアンーロ 6 2 6 1
(ゴエドンードン) ポスコ内

(72)発明者 キム, ユン ス
大韓民国, 3 7 8 5 9 ギョンサンブクード ポハーンシ ナムーグ ドンヘアンーロ 6 2 6 1
(ゴエドンードン) ポスコ内

審査官 國方 康伸

(56)参考文献 特開昭55-073823 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 2 3 C 2 2 / 0 0 - 2 2 / 8 6
C 2 1 D 1 / 0 0 - 1 / 8 4
C 2 1 D 8 / 0 0 - 8 / 1 2