

(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  
2019年1月17日(17.01.2019)



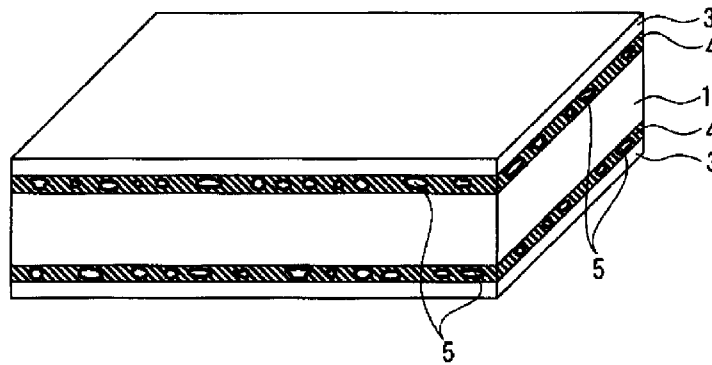
(10) 国際公開番号  
**WO 2019/013347 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C23C 22/00* (2006.01)    *C22C 38/00* (2006.01)  
*H01F 1/147* (2006.01)    *C22C 38/60* (2006.01)  
*C21D 9/46* (2006.01)
- (21) 国際出願番号:                    PCT/JP2018/026611
- (22) 国際出願日:                    2018年7月13日(13.07.2018)
- (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 2017-137419    2017年7月13日(13.07.2017) JP
- (71) 出願人: 新日鐵住金株式会社 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 竹林 聖記 (TAKEBAYASHI Seiki); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 中村 修一 (NAKAMURA Shuichi); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 藤井 浩康 (FUJII Hiroyasu); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 牛神 義行 (USHIGAMI Yoshiyuki); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP).

(54) Title: ORIENTED ELECTROMAGNETIC STEEL SHEET, AND MANUFACTURING METHOD OF ORIENTED ELECTROMAGNETIC STEEL SHEET

(54) 発明の名称: 方向性電磁鋼板、及び方向性電磁鋼板の製造方法

[図3]



(57) Abstract: This oriented electromagnetic steel sheet comprises a steel sheet 1, an intermediate layer 4 arranged on the steel sheet and containing Si and O, and an insulation film 3 arranged on the intermediate layer, wherein the intermediate layer 4 contains metal phosphide 5, the thickness of the intermediate layer 4 is greater than or equal to 4 nm, and, in a cross-section of the intermediate layer 4, the amount of the metal phosphide 5 is 1-30% in cross-sectional area percentage.

(57) 要約: 本発明の一態様に係る方向性電磁鋼板は、鋼板1と、鋼板の上に配されたSi及びOを含む中間層4と、中間層4の上に配された絶縁被膜3とを有する方向性電磁鋼板であって、中間層4が金属燐化物5を含有し、中間層4の層厚が4nm以上であり、金属燐化物5の存在量が、中間層4の断面における断面面積率で1~30%である。



WO 2019/013347 A1

(74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI Sumio et al.);  
〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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))

## 明 細 書

### 発明の名称： 方向性電磁鋼板、及び方向性電磁鋼板の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、方向性電磁鋼板、及び方向性電磁鋼板の製造方法に関する。

本願は、2017年7月13日に、日本に出願された特願2017-137419号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

### 背景技術

[0002] 方向性電磁鋼板は、軟磁性材料であり、主に、変圧器の鉄心材料として用いられるので、高磁化特性及び低鉄損という磁気特性が要求される。磁化特性は、鉄心を励磁したときに誘起される磁束密度である。磁束密度が高いほど、鉄心を小型化できるので、磁化特性が高い方が、変圧器の製造コストの点で有利である。

[0003] 磁化特性を高くするためには、鋼板面に平行に{110}面が揃い、かつ、圧延方向に〈100〉軸が揃った結晶方位（ゴス方位）に結晶粒を揃えた集合組織を形成する必要がある。結晶方位をゴス方位に集積するために、AlN、MnS、及び、MnSe等のインヒビターを微細に析出させて、二次再結晶を制御することが、通常、行われている。

[0004] 鉄損は、鉄心を交流磁場で励磁した場合に、熱エネルギーとして消費される電力損失であり、省エネルギーの観点で、できるだけ低いことが求められる。鉄損の高低には、磁化率、板厚、被膜張力、不純物量、電気抵抗率、結晶粒径等が影響する。電磁鋼板に関し、様々な技術が開発されている現在においても、磁気特性の向上のため、鉄損を低減する研究開発が絶え間なく継続されている。

[0005] 方向性電磁鋼板に要求されるもう一つの特性として、鋼板表面に形成される被膜の特性がある。通常、方向性電磁鋼板においては、図1に示すように、鋼板1の上に $Mg_2SiO_4$ （フォルステライト）を主体とするフォルステライト被膜2が形成され、フォルステライト被膜2の上に絶縁被膜3が形成

されている。フォルステライト被膜と絶縁被膜は、鋼板表面を電氣的に絶縁し、また、鋼板に張力を付与して鉄損を低減する機能を有する。

[0006] なお、フォルステライト被膜には $Mg_2SiO_4$ の他に、鋼板や焼鈍分離剤中に含まれる不純物や添加物、及びそれらの反応生成物も微量に含まれる。

[0007] 絶縁被膜が、絶縁性や所要の張力を発揮するためには、絶縁被膜が鋼板から剥離してはならず、絶縁被膜には高い被膜密着性が要求されるが、鋼板に付与する張力と被膜密着性の両方を同時に高めることは容易ではなく、鋼板に付与する張力と被膜密着性を同時に高める研究開発も絶え間なく継続されている。

[0008] 方向性電磁鋼板は、通常、次の手順で製造される。Siを2.0~4.0質量%含有する珪素鋼スラブを熱間圧延して熱延鋼板とし、必要に応じて、熱延鋼板に焼鈍を施し、次いで、1回又は中間焼鈍を挟む2回以上の冷間圧延に供し、最終板厚の鋼板に仕上げる。その後、最終板厚の鋼板に、湿潤水素雰囲気中で脱炭焼鈍を施して、脱炭に加え、一次再結晶を促進するとともに、鋼板表面に酸化層を形成する。

[0009] 酸化層を有する鋼板に、 $MgO$ （マグネシア）を主成分とする焼鈍分離剤を塗布して乾燥し、乾燥後、コイル状に巻き取る。次いで、コイル状の鋼板に仕上げ焼鈍を施し、二次再結晶を促進して、結晶粒をゴス方位に集積させ、さらに、焼鈍分離剤中の $MgO$ と酸化層中の $SiO_2$ （酸化珪素、又は、シリカ）を反応させて、鋼板表面に、 $Mg_2SiO_4$ を主体とする無機質のフォルステライト被膜を形成する。

[0010] 次いで、フォルステライト被膜を有する鋼板に純化焼鈍を施して、鋼板中の不純物を外方に拡散させて除去する。さらに、鋼板に平坦化焼鈍を施し、鋼板表面に、リン酸塩とコロイド状シリカを主体とする絶縁被膜を形成する。このとき、鋼板と絶縁被膜との間に、熱膨張率の差から張力が付与される。

[0011]  $Mg_2SiO_4$ を主体とするフォルステライト被膜（図1中「2」）と鋼板（図1中「1」）の界面は、通常、不均一な凹凸状をなしており（図1、参

照)、この界面の凹凸状が、張力による鉄損低減効果を僅かながら減殺している。界面を平滑化することによって鉄損を低減するために、以下のような開発が実施されてきた。

- [0012] 特許文献1には、フォルステライト被膜を酸洗等の手段で除去し、鋼板表面を化学研磨又は電界研磨で平滑にする製造方法が開示されている。しかし、特許文献1の製造方法においては、地鉄表面に絶縁被膜が密着し難いという問題があった。
- [0013] そこで、平滑に仕上げた鋼板表面に対する絶縁被膜の被膜密着性を高めるため、図2に示すように、鋼板と絶縁被膜の間に中間層4(又は、下地被膜)を形成することが提案された。特許文献2に開示された燐酸塩またはアルカリ金属珪酸塩の水溶液を塗布して形成された下地被膜も被膜密着性に効果があるが、更に効果のある方法として、特許文献3には、絶縁被膜の形成前に、鋼板を特定の雰囲気中で焼鈍して、鋼板表面に、外部酸化型のシリカ層を中間層として形成する方法が開示されている。
- [0014] さらに、特許文献4には、絶縁被膜の形成前に、鋼板表面に、 $100\text{ mg/m}^2$ 以下の外部酸化型シリカ層を中間層として形成する方法が開示されている。また、特許文献5には、絶縁被膜が硼酸化合物とアルミナゾルを主体とする結晶質の絶縁被膜である場合に、シリカ層などの非晶質の外部酸化膜を中間層として形成する方法が開示されている。
- [0015] これらの外部酸化型のシリカ層は、鋼板表面に中間層として形成され、平滑界面の下地として機能し、絶縁被膜の被膜密着性の向上に、一定の効果を発揮している。しかし、外部酸化型のシリカ層の上に形成した絶縁被膜の密着性を安定的に確保するために、更なる開発が進められた。
- [0016] 特許文献6には、表面を平滑にした鋼板に、酸化性雰囲気中で熱処理を施し、鋼板表面に、 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ (ファイヤライト)又は $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ (クネベライト)の結晶質の中間層を形成し、その上に絶縁被膜を形成する方法が開示されている。
- [0017] しかし、鋼板表面に、 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ 又は $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ を形成す

る酸化性雰囲気では、鋼板表層中のSiが酸化して、SiO<sub>2</sub>等の酸化物が析出してしまい、鉄損特性が劣化するという問題がある。

[0018] また、結晶構造の相違に起因して、中間層と絶縁被膜との密着性は安定的でないという問題もある。

[0019] さらに、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>又は(Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>を主体とする中間層が鋼板表面に付与する張力は、SiO<sub>2</sub>を主体とする中間層が鋼板表面に付与する張力ほどには大きくないという問題もある。

[0020] 特許文献7には、平滑な鋼板表面に、ゾルーゲル法により、中間層として、0.1~0.5 μm厚のゲル膜を形成し、この中間層の上に、絶縁被膜を形成する方法が開示されている。しかしながら、開示された成膜条件は、一般的なゾルーゲル法の範囲であり、被膜密着性を強固に確保できるものではない。

[0021] 特許文献8には、平滑な鋼板表面に、珪酸塩水溶液中の陽極電界処理で、珪酸質被膜を中間層として形成し、その後、絶縁被膜を形成する方法が開示されている。

[0022] 特許文献9には、平滑な鋼板表面に、TiO<sub>2</sub>などの酸化物(Al、Si、Ti、Cr、Yから選ばれる1種以上の酸化物)が層状又は島状に存在し、その上に、シリカ層が存在し、さらに、その上に、絶縁被膜が存在する電磁鋼板が開示されている。

[0023] これらのような中間層を形成することにより、被膜密着性を改善することができるが、電解処理設備やドライコーティングなどの大型設備を新たに必要とするので、敷地確保や経済的な問題が残っている。

[0024] 特許文献10には、張力付与性絶縁被膜と鋼板との界面に、膜厚が2~500 nmでシリカを主体とする外部酸化膜に加え、シリカを主体とする粒状外部酸化物を有する一方向性珪素鋼板が開示され、また、特許文献11には、同じくシリカを主体とする外部酸化型酸化膜に断面面積率にして30%以下の空洞を有する一方向性珪素鋼板が開示されている。

[0025] 特許文献12には、平滑な鋼板表面に、膜厚が2~500 nmで、断面面

積率30%以下の金属鉄を含有する、SiO<sub>2</sub>主体の外部酸化膜を中間層として形成し、この中間層の上に絶縁被膜を形成する方法が開示されている。

[0026] 特許文献13には、平滑な鋼板表面に、膜厚が0.005~1μmで、体積分率で1~70%の金属鉄や鉄含有酸化物を含有する、ガラス質の酸化珪素を主体とする中間層を形成し、この中間層の上に絶縁被膜を形成する方法が開示されている。

[0027] また、特許文献14には、平滑な鋼板表面に、膜厚が2~500nmで、金属系酸化物(Si-Mn-Cr酸化物、Si-Mn-Cr-Al-Ti酸化物、Fe酸化物)を、断面面積率で50%以下含有する、SiO<sub>2</sub>主体の外部酸化型酸化膜を中間層として形成し、この中間層の上に絶縁被膜を形成する方法が開示されている。

[0028] このように、SiO<sub>2</sub>主体の中間層が、粒状外部酸化物、空洞、金属鉄、鉄含有酸化物、又は、金属系酸化物を含有すると、絶縁被膜の被膜密着性が向上するが、更なる向上が期待されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0029] 特許文献1：日本国特開昭49-096920号公報  
特許文献2：日本国特開平05-279747号公報  
特許文献3：日本国特開平06-184762号公報  
特許文献4：日本国特開平09-078252号公報  
特許文献5：日本国特開平07-278833号公報  
特許文献6：日本国特開平08-191010号公報  
特許文献7：日本国特開平03-130376号公報  
特許文献8：日本国特開平11-209891号公報  
特許文献9：日本国特開2004-315880号公報  
特許文献10：日本国特開2002-322566号公報  
特許文献11：日本国特開2002-363763号公報  
特許文献12：日本国特開2003-313644号公報

特許文献13：日本国特開2003-171773号公報

特許文献14：日本国特開2002-348643号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0030] 通常、フォルステライト被膜を有さない方向性電磁鋼板の被膜構造は、「鋼板－中間層－絶縁被膜」の三層構造であり、鋼板と絶縁被膜の間の界面形態は、マクロ的には均一で平滑である（図2、参照）。各層の熱膨張率の差によって熱処理後に各層間に面張力が働き、鋼板に張力を付与することができる一方で、各層間が剥離し易くなる。

[0031] そこで、本発明は、方向性電磁鋼板の全面に、斑がなくかつ優れた絶縁被膜の被膜密着性を確保し得る酸化珪素主体の中間層（即ち、Si及びOを含む中間層）を形成することを課題とし、該課題を解決する方向性電磁鋼板、及びこれの製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0032] 従来は、絶縁被膜の被膜密着性を均一にするため、平滑に仕上げた鋼板表面に、酸化珪素主体の中間層を、より均一かつ平滑に形成することが常法であるが、本発明者らは、常法に拘らず、上記課題を解決する手法について鋭意研究した。

[0033] その結果、フォルステライト被膜を製造後除去した方向性電磁鋼板の表面に、又は、フォルステライト被膜の生成を阻害して製造した方向性電磁鋼板の表面に、金属燐化物を含有する酸化珪素主体の中間層を形成した三層の被膜構造において、斑がなくかつ優れた絶縁被膜の被膜密着性を確保できることを見いだした。

[0034] 本発明は、上記知見に基づいてなされたもので、その要旨は、以下の通りである。

（1）本発明の一態様に係る方向性電磁鋼板は、鋼板と、前記鋼板の上に配されたSi及びOを含む中間層と、前記中間層の上に配された絶縁被膜とを有する方向性電磁鋼板であって、前記中間層が金属燐化物を含有し、前記中

間層の層厚が4 nm以上であり、前記金属燐化物の存在量が、前記中間層の断面における断面面積率で1～30%である。

(2) 上記(1)に記載の方向性電磁鋼板では、前記金属燐化物が、 $Fe_3P$ 、 $Fe_2P$ 、及び、 $FeP$ の1種又は2種以上のFe燐化物であってもよい。

(3) 上記(1)又は(2)に記載の方向性電磁鋼板では、前記中間層が、前記金属燐化物に加えて $\alpha$ 鉄及び/又は珪酸鉄を含有してもよい。

(4) 上記(1)～(3)のいずれか1項に記載の方向性電磁鋼板では、前記金属燐化物、及び、 $\alpha$ 鉄及び/又は珪酸鉄の合計の存在量が、前記中間層の断面における断面面積率で1～30%であってもよい。

(5) 上記(1)～(4)のいずれか1項に記載の方向性電磁鋼板では、前記中間層の層厚が400 nm未満であってもよい。

(6) 上記(1)～(5)のいずれか1項に記載の方向性電磁鋼板では、前記絶縁被膜の膜厚が0.1～10  $\mu$ mであってもよい。

(7) 上記(1)～(6)のいずれか1項に記載の方向性電磁鋼板では、前記鋼板の表面粗度が、算術平均粗さRaで0.5  $\mu$ m以下であってもよい。

(8) 本発明の別の態様に係る方向性電磁鋼板の製造方法は、上記(1)～(7)のいずれか1項に記載の方向性電磁鋼板の製造方法であって、鋼片を熱間圧延して熱延鋼板を得る工程と、前記熱延鋼板を冷間圧延して冷延鋼板を得る工程と、前記冷延鋼板を脱炭焼鈍して、前記冷延鋼板の表面に酸化層を形成する工程と、前記酸化層を有する前記冷延鋼板の表面に焼鈍分離剤を塗布する工程と、前記焼鈍分離剤を乾燥させてから、前記冷延鋼板を巻き取る工程と、巻き取られた前記冷延鋼板を仕上げ焼鈍する工程と、第一の溶液を塗布する工程と、前記第一の溶液が塗布された前記冷延鋼板をさらに焼鈍して、金属燐化物を含む中間層を形成する工程と、前記中間層の表面に第二の溶液を塗布する工程と、前記第二の溶液が塗布された前記冷延鋼板に焼き付けをする工程と、を備え、前記第一の溶液が、燐酸と金属化合物とを含み、前記燐酸と前記金属化合物との質量比が2:1～1:2であり、前記中間層を形成するための焼鈍において、焼鈍温度を600～1150℃とし、焼

鈍時間を10～600秒とし、焼鈍雰囲気における露点を $-20\sim 2^{\circ}\text{C}$ とし、前記焼鈍雰囲気における水素量及び窒素量の比率を75%：25%とし、前記金属燐化物の存在量が、前記中間層の断面における断面面積率で1～30%となるように前記第一の溶液の塗布量を制御する。

(9) 上記(8)に記載の方向性電磁鋼板の製造方法は、さらに、前記第一の溶液を塗布する前に、前記仕上げ焼鈍によって生じた無機鋇物質被膜を除去する工程を備えてもよく、前記焼鈍分離剤がマグネシアを主成分としてもよい。

(10) 上記(8)又は(9)に記載の方向性電磁鋼板の製造方法は、さらに、前記冷間圧延の前に、前記熱延鋼板を焼鈍する工程を備えてもよい。

### 発明の効果

[0035] 本発明によれば、鋼板表面の全面に、金属燐化物、その他、適宜、 $\alpha$ 鉄及び／又は珪酸鉄を含有し、斑がなくかつ優れた絶縁被膜の被膜密着性を確保し得る酸化珪素主体の中間層を備える方向性電磁鋼板、及びこれの製造方法を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0036] [図1]従来の方向性電磁鋼板の被膜構造を模式的に示す図である。  
[図2]従来の方向性電磁鋼板の別の被膜構造を模式的に示す図である。  
[図3]本発明の方向性電磁鋼板の被膜構造を模式的に示す図である。  
[図4]本発明の方向性電磁鋼板の製造方法を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0037] 本発明の一態様に係る被膜密着性に優れた方向性電磁鋼板（以下「本実施形態に係る電磁鋼板」ということがある。）は、鋼板表面に形成した酸化珪素主体の中間層（即ち、Si及びOを含む中間層）の上に、絶縁被膜を形成した方向性電磁鋼板であり、具体的には、表面にフォスフェイト被膜のない方向性電磁鋼板の表面上に、酸化珪素主体の中間層を有し、該中間層の上に、燐酸塩とコロイド状シリカを主体とする絶縁被膜を有する方向性電磁鋼板において、上記中間層が金属燐化物を含有し、上記中間層の層厚が4 nm

以上であり、上記金属燐化物の存在量が、上記中間層の断面における断面面積率で1～30%であることを特徴とする。換言すると、本実施形態に係る電磁鋼板は、鋼板1と、鋼板1の上に配されたSi及びOを含む中間層4と、中間層4の上に配された絶縁被膜3とを有し、ここで中間層4が金属燐化物5を含有し、中間層4の層厚が4nm以上であり、金属燐化物5の存在量が、中間層4の断面における断面面積率で1～30%である。

[0038] ここで、表面にフォスフェイト被膜のない方向性電磁鋼板は、フォスフェイト被膜を製造後除去した方向性電磁鋼板、又は、フォスフェイト被膜の生成を抑制して製造した方向性電磁鋼板である。

[0039] 以下、本実施形態に係る電磁鋼板について説明する。

[0040] 図3に、本実施形態に係る電磁鋼板の被膜構造を模式的に示す。図3に示すように、鋼板1の表面に、金属燐化物5を含有する酸化珪素主体の中間層4が形成され、その上に、絶縁被膜3が形成されている。酸化珪素主体の中間層4は、金属燐化物5の他、 $\alpha$ 鉄及び/又は珪酸鉄を含有してもよい。以下、詳細に説明する。

[0041] 絶縁被膜

絶縁被膜は、酸化珪素主体の中間層の上に、燐酸塩とコロイド状シリカ( $\text{SiO}_2$ )を主体とする溶液を塗布して焼き付けて形成する絶縁被膜である。この絶縁被膜は、鋼板に高い面張力を付与することができる。

[0042] しかし、絶縁被膜の膜厚が0.1 $\mu\text{m}$ 未満であると、鋼板に所要の面張力を付与することが困難になるので、絶縁被膜の膜厚は0.1 $\mu\text{m}$ 以上が好ましい。より好ましくは0.5 $\mu\text{m}$ 以上、0.8 $\mu\text{m}$ 以上、1.0 $\mu\text{m}$ 以上、又は2.0 $\mu\text{m}$ 以上である。一方、絶縁被膜の膜厚が10 $\mu\text{m}$ を超えると、絶縁被膜の形成段階で、絶縁被膜にクラックが発生する恐れがあるので、絶縁被膜の膜厚は10 $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。より好ましくは5 $\mu\text{m}$ 以下、4.5 $\mu\text{m}$ 以下、4.2 $\mu\text{m}$ 以下、又は4.0 $\mu\text{m}$ 以下である。

[0043] なお、絶縁被膜には、必要に応じ、レーザー、プラズマ、機械的方法、エッチング、その他の手法で、局所的な微小歪を加える磁区細分化処理を施し

てもよい。

[0044] 酸化珪素主体の中間層

本実施形態に係る中間層は、Si及びOを含み、さらに金属燐化物を含む。本実施形態に係る中間層は、さらに不純物を含んでもよい。このような中間層を、本実施形態では、酸化珪素主体の中間層と称する。上記三層構造の被膜構造（図2、参照）において、酸化珪素主体の中間層は、鋼板と絶縁被膜を密着させる機能を有するが、鋼板の全面に、酸化珪素主体の中間層を、斑のない均一な密着力で強固に密着させて形成することは、従来から容易でなかった。

[0045] そこで、本発明者らは、中間層を、酸化珪素単体の中間層ではなく、酸化珪素と結晶質の物質とが複合する中間層とすれば、結晶質の物質の存在で、中間層と鋼板が、斑のない均一な密着力で強固に密着するのではないかと発想し、鋼板表面に、種々の結晶質の物質を含有する酸化珪素主体の中間層を形成し、該中間層と鋼板の密着性を試験した。

[0046] その結果、金属燐化物を含有する酸化珪素主体の中間層が、鋼板の全面に、強固に密着することを見いだした。この理由は、酸化珪素主体の中間層に存在する金属燐化物の形状が不規則であることにより、該中間層の柔軟性が向上したからであると考えられる。

[0047] 通常は、方向性電磁鋼板においては、図1に示すように、鋼板1の上に $Mg_2SiO_4$ （フォルステライト）を主体とするフォルステライト被膜2が形成され、フォルステライト被膜2と鋼板1との界面は、不均一な凹凸状をなしている（図1、参照）。表面粗度によって評価される、この界面の凹凸形状が鋼板と絶縁被膜との密着性に大きく寄与しており、表面粗度を高めることが密着性向上のために必要であるとされている。しかし、本実施形態に係る方向性電磁鋼板では、酸化珪素主体の中間層の柔軟性の向上が、鋼板表面との密着性の向上に大きく影響すると考えられるので、該中間層を形成する鋼板の表面粗度は、特に特定の範囲に制限されない。発明の課題である密着性向上という観点では、表面粗さが大きい方が好ましいが、鋼板に大きい張

力を付与して鉄損の低減を図る点で、算術平均粗さ（ $R_a$ ）で $0.5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.3\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。本実施形態に係る方向性電磁鋼板では、たとえ鋼板表面が平滑であったとしても、本実施形態に係る中間層は絶縁被膜の密着性を確保することが出来る。

[0048] 鋼板の板厚も、特に特定の範囲に制限されないが、鉄損をより低減するため、板厚は $0.35\text{mm}$ 以下が好ましく、 $0.30\text{mm}$ 以下がより好ましい。

[0049] 金属燐化物を含有する酸化珪素主体の中間層（以下「本実施形態に係る中間層」ということがある。）において、酸化珪素は $\text{SiO}_x$ （ $x=1.0\sim 2.0$ ）が好ましい。 $x=1.5\sim 2.0$ であれば、酸化珪素がより安定するので、より好ましい。本実施形態に係る中間層を形成する酸化焼鈍を十分に行えば、 $x\approx 2.0$ の $\text{SiO}_x$ を形成することができる。

[0050] 通常の温度（ $1150^\circ\text{C}$ 以下）で酸化焼鈍を行えば、熱応力に耐える高い強度を有するとともに、弾性率が比較的小さくて、熱応力を容易に緩和できる、緻密な材質特性を有する本実施形態に係る中間層を鋼板表面に形成することができる。

[0051] 鋼板は、高濃度の $\text{Si}$ （例えば、 $0.80\sim 4.00$ 質量%）を含有しているので、本実施形態に係る中間層との間に強い化学親和力が発現し、本実施形態に係る中間層と鋼板が強固に密着する。

[0052] 本実施形態に係る中間層の層厚が薄いと、熱応力緩和効果が十分に発現しないので、本実施形態に係る中間層の層厚は $4\text{nm}$ 以上とする。好ましくは $5\text{nm}$ 以上、 $10\text{nm}$ 以上、 $20\text{nm}$ 以上、又は $50\text{nm}$ 以上である。一方、本実施形態に係る中間層の上限は、層厚が均一で、かつ、ボイドやクラック等の欠陥がない限りで制限はないが、層厚が厚すぎると、層厚が不均一になったり、また、ボイドやクラック等の欠陥が入る恐れがあるので、本実施形態に係る中間層の層厚は $400\text{nm}$ 未満が好ましい。より好ましくは $300\text{nm}$ 以下、 $250\text{nm}$ 以下、 $200\text{nm}$ 以下、又は $100\text{nm}$ 以下である。

- [0053] 本実施形態に係る中間層が含有する金属燐化物は、 $Fe_3P$ 、 $Fe_2P$ 、及び、 $FeP$ の1種又は2種以上の $Fe$ 燐化物が好ましい。 $Fe$ は、鋼板の構成元素であるので、金属燐化物の中でも、 $Fe_3P$ 、 $Fe_2P$ 、及び、 $FeP$ が、本実施形態に係る中間層と鋼板の密着性の向上に大きく寄与していると考えられる。
- [0054] 本実施形態に係る中間層に存在する金属燐化物の存在量は、金属燐化物を含めた中間層全体の断面積に対する金属燐化物の合計の断面積の比（以下「断面面積率」ということがある。）で表示する。
- [0055] 金属燐化物の断面面積率が小さい（存在量が少ない）と、金属燐化物が中間層の柔軟性の向上に寄与せず、鋼板に対する所要の密着力が得られないので、上記断面面積率は1%以上が好ましい。より好ましくは2%以上、5%以上、10%以上、又は15%以上である。
- [0056] 一方、金属燐化物の断面面積率が大きい（存在量が多い）と、酸化珪素の割合が小さくなり、中間層と絶縁被膜の密着性が低下するので、上記断面面積率は30%以下が好ましい。より好ましくは27%以下、25%以下、20%以下、又は18%以下である。
- [0057] 本実施形態に係る中間層は、金属燐化物の他、 $\alpha$ 鉄及び／又は珪酸鉄を含有してもよい。 $\alpha$ 鉄は、フェライト相の鉄であり、鋼板の主たる構成元素である。珪酸鉄は、鋼板を酸化焼鈍すると生成する、結晶質の $Fe_2SiO_4$ （ファイヤライト）であり、 $FeSiO_3$ （フェロシライト）を微量含んでいてもよい。
- [0058] 鋼板の主たる構成元素の $\alpha$ 鉄、及び／又は、鋼板と化学的に親和する珪酸鉄が、酸化珪素主体の中間層に存在することにより、該中間層の熱感受性が鋼板の熱感受性に近づいて、上記中間層の柔軟性が向上し、上記中間層と鋼板の密着性が向上すると考えられる。ただし、中間層が $\alpha$ 鉄及び／又は珪酸鉄を含む場合であっても、中間層では上述の通り金属燐化物の存在量が断面面積率で1～30%でなければならない。
- [0059] 本実施形態に係る中間層に存在する“金属燐化物、及び、 $\alpha$ 鉄及び／又は

珪酸鉄”の存在量は、“金属燐化物、及び、 $\alpha$ 鉄及び／又は珪酸鉄”を含めた中間層全体の断面積に対する“金属燐化物、及び、 $\alpha$ 鉄及び／又は珪酸鉄”の合計の断面積の比（合計断面面積率）で表示する。

[0060] 中間層が $\alpha$ 鉄及び／又は珪酸鉄を含む場合であっても、中間層では上述の通り金属燐化物の存在量が断面面積率で1～30%でなければならない。また、 $\alpha$ 鉄及び／又は珪酸鉄は本実施形態に係る中間層の必須の構成要素ではない。従って、“金属燐化物、及び、 $\alpha$ 鉄及び／又は珪酸鉄”の合計断面面積率は1%以上である。より好ましくは、金属燐化物、及び、 $\alpha$ 鉄及び／又は珪酸鉄の合計断面面積率は2%以上、5%以上、10%以上、又は15%以上である。

[0061] 一方、“金属燐化物、及び、 $\alpha$ 鉄及び／又は珪酸鉄”の合計断面面積が大きい（存在量が多い）と、中間層における酸化珪素の割合が小さくなり、該中間層と絶縁被膜の密着性が低下するので、上記合計断面面積率は30%以下が好ましい。より好ましくは27%以下、25%以下、20%以下、又は18%以下である。

[0062] 本実施形態に係る中間層に存在する“金属燐化物、及び、 $\alpha$ 鉄及び／又は珪酸鉄”の粒径（円相当径の平均値）が小さいと、熱応力を緩和する作用効果が小さくなるので、上記粒径は1nm以上が好ましい。より好ましくは3nm以上である。

[0063] 一方、“金属燐化物、及び、 $\alpha$ 鉄及び／又は珪酸鉄”の粒径が大きいと、“金属燐化物、及び、 $\alpha$ 鉄及び／又は珪酸鉄”が、応力集中による破壊の起点となり得るので、上記粒径は、“金属燐化物、及び、 $\alpha$ 鉄及び／又は珪酸鉄”を含む酸化珪素主体の中間層の層厚の2/3以下が好ましい。より好ましくは該中間層の層厚の1/2以下である。

[0064] 本実施形態に係る電磁鋼板の特徴は、金属燐化物、その他、適宜、 $\alpha$ 鉄及び／又は珪酸鉄を含有する酸化珪素主体の中間層であり、製品鋼板の成分組成には直接関連しないので、本実施形態に係る電磁鋼板の成分組成は特に限定しないが、方向性電磁鋼板は各種工程を経て製造されるので、本実施形態

に係る電磁鋼板を製造するうえで好ましい素材鋼片（スラブ）および鋼板1（母材鋼板）の成分組成について説明する。以下、成分組成に係る％は、質量％を意味する。

[0065] 母材鋼板の成分組成

本実施形態に係る電磁鋼板の母材鋼板は、例えば、Si : 0.8~7.0％を含有し、C : 0.005％以下、N : 0.005％以下、S + Se : 0.005％以下、かつ酸可溶性Al : 0.005％以下に制限し、残部がFe及び不純物からなる。

[0066] Si : 0.8~7.0％

Si（シリコン）は、方向性電磁鋼板の電気抵抗を高めて鉄損を低下させる。Si含有量は好ましくは0.8％以上、又は2.0％以上である。一方、Si含有量が7.0％を超えると、母材鋼板の飽和磁束密度が低下してしまい、高い磁束密度で使用して鉄心を小型化することが難しくってしまう。以上の理由により、Si含有量は7.0％以下とすることが好ましい。

[0067] C : 0.005％以下

C（炭素）は、母材鋼板中で化合物を形成し、鉄損を劣化させるため、少ないほど好ましい。C含有量は、0.005％以下に制限することが好ましい。C含有量は、さらに好ましくは0.004％以下、又は0.003％以下である。Cは、少ないほど好ましいので、下限は0％を含むが、Cを0.0001％未満に低減すると、製造コストが大幅に上昇するので、製造上、0.0001％が実質的な下限である。

[0068] N : 0.005％以下

N（窒素）は、母材鋼板中で化合物を形成し、鉄損を劣化させるため、少ないほど好ましい。N含有量は、0.005％以下に制限することが好ましい。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は、少ないほど好ましいので、下限が0％であればよい。

[0069] S、Se : それぞれ0.005％以下

S (硫黄) 及びS e (セレン) は、母材鋼板中で化合物を形成し、鉄損を劣化させるため、少ないほど好ましい。S 及びS e それぞれの含有量を0.005%以下にすることが好ましく、さらに、S 及びS e の両方の合計も0.005%以下に制限することが好ましい。S 及びS e それぞれの含有量は、さらに好ましくは0.004%以下、又は0.003%以下である。少ないほど好ましいので、S 及びS e それぞれの含有量の下限は、それぞれ0%であればよい。

[0070] 酸可溶性Al : 0.005%以下

酸可溶性Al (酸可溶性アルミニウム) は、母材鋼板中で化合物を形成し、鉄損を劣化させるため、少ないほど好ましい。酸可溶性Al は0.005%以下であることが好ましい。酸可溶性Al はさらに好ましくは0.004%以下、又は0.003%以下である。酸可溶性Al は少ないほど好ましいので、下限が0%であればよい。

[0071] 上記した母材鋼板の成分組成の残部は、Fe 及び不純物からなる。なお、「不純物」とは、鋼を工業的に製造する際に、原料としての鉱石、スクラップ、または製造環境等から混入するものを指す。

[0072] また、本実施形態に係る電磁鋼板の母材鋼板は、特性を阻害しない範囲で、上記残部であるFeの一部に代えて選択元素として、例えば、Mn (マンガン)、Bi (ビスマス)、B (ボロン)、Ti (チタン)、Nb (ニオブ)、V (バナジウム)、Sn (スズ)、Sb (アンチモン)、Cr (クロム)、Cu (銅)、P (燐)、Ni (ニッケル)、Mo (モリブデン) から選択される少なくとも1種を含有してもよい。

[0073] 上記した選択元素の含有量は、例えば、以下とすればよい。なお、選択元素の下限は、特に制限されず、下限値が0%でもよい。また、これらの選択元素が不純物として含有されても、本実施形態に係る電磁鋼板の効果は損なわれない。

Mn : 0%以上かつ0.15%以下、

Bi : 0%以上かつ0.010%以下、

B : 0%以上かつ0.080%以下、  
Ti : 0%以上かつ0.015%以下、  
Nb : 0%以上かつ0.20%以下、  
V : 0%以上かつ0.15%以下、  
Sn : 0%以上かつ0.30%以下、  
Sb : 0%以上かつ0.30%以下、  
Cr : 0%以上かつ0.30%以下、  
Cu : 0%以上かつ0.40%以下、  
P : 0%以上かつ0.50%以下、  
Ni : 0%以上かつ1.00%以下、及び  
Mo : 0%以上かつ0.10%以下。

[0074] 素材鋼片（スラブ）の好ましい成分組成

Cは一次再結晶集合組織を制御するうえで有効な元素であるので、その含有量を0.005%以上とすることが好ましい。C含有量は、より好ましくは0.02%、より好ましくは0.04%、更に好ましくは0.05%以上である。Cが0.085%を超えると、脱炭工程で脱炭が十分に進行せず、所要の磁気特性が得られないので、Cは0.085%以下が好ましい。より好ましくは0.065%以下である。

[0075] Siが0.80%未満であると、仕上げ焼鈍時にオーステナイト変態が生じ、結晶粒のゴス方位への集積が阻害されるので、Siは0.80%以上が好ましい。一方、4.00%を超えると、鋼板が硬化して加工性が劣化し、冷間圧延が困難になるので温間圧延などの設備対応をする必要がある。加工性の観点からは、Siは4.00%以下が好ましい。より好ましくは3.80%以下である。

[0076] Mnが0.03%未満であると、靱性が低下し、熱延時に割れが発生し易くなるので、Mnは0.03%以上が好ましい。より好ましくは0.06%以上である。一方、0.15%を超えると、MnS及び／又はMnSeが多量にかつ不均一に生成して、二次再結晶が安定して進行しないので、Mnは

0.15%以下が好ましい。より好ましくは0.13%以下である。

[0077] 酸可溶性Alが0.010%未満であると、インヒビターとして機能するAlNの析出量が不足し、二次再結晶が安定して十分に進行しないので、酸可溶性Alは0.010%以上が好ましい。より好ましくは0.015%以上である。一方、0.065%を超えると、AlNが粗大化して、インヒビターとしての機能が低下するので、酸可溶性Alは0.065%以下が好ましい。より好ましくは0.060%以下である。

[0078] Nが0.004%未満であると、インヒビターとして機能するAlNの析出量が不足し、二次再結晶が安定して十分に進行しないので、Nは0.004%以上が好ましい。より好ましくは0.006%以上である。一方、0.015%を超えると、熱延時に窒化物が多量にかつ不均一に析出し、再結晶の進行を妨げるので、Nは0.015%以下が好ましい。より好ましくは0.013%以下である。

[0079] S及びSeの一方又は両方の合計が0.005%未満であると、インヒビターとして機能するMnS及び／又はMnSeの析出量が不足し、二次再結晶が十分に安定して進行しないので、S及びSeの一方又は両方の合計は0.005%以上が好ましい。より好ましくは0.007%以上である。一方、0.050%を超えると、仕上げ焼鈍時、純化が不十分となり、鉄損特性が低下するので、S及びSeの一方又は両方の合計は0.050%以下が好ましい。より好ましくは0.045%以下である。

[0080] 上記した化学成分の残部は、Fe及び不純物である。不純物とは、鋼材を工業的に製造する際に、鉱石若しくはスクラップ等のような原料、又は製造工程の種々の要因によって混入する成分であって、本発明に悪影響を与えない範囲で許容されるものを意味する。さらに、素材鋼片は、本実施形態に係る電磁鋼板の特性を阻害しない範囲で、他の元素、例えば、P、Cu、Ni、Sn、及び、Sbの1種又は2種以上を含有してもよい。

[0081] Pは、母材鋼板の抵抗率を高めて、鉄損の低減に寄与する元素であるが、0.50%を超えると、硬さが上昇しすぎて圧延性が低下するので、0.5

0%以下が好ましい。より好ましくは0.35%以下である。

[0082] Cuは、インヒビターとして機能する微細なCuSやCuSeを形成し、磁気特性の向上に寄与する元素であるが、0.40%を超えると、磁気特性の向上効果が飽和するとともに、熱延時、表面疵の原因になるので、0.40%以下が好ましい。より好ましくは0.35%以下である。

[0083] Niは、母材鋼板の電気抵抗率を高めて、鉄損の低減に寄与する元素であるが、1.00%を超えると、二次再結晶が不安定になるので、Niは1.00%以下が好ましい。より好ましくは0.75%以下である。

[0084] SnとSbは、粒界に偏析し、脱炭焼鈍時、酸化の程度を調整する作用をなす元素であるが、0.30%を超えると、脱炭焼鈍時、脱炭が進行し難くなるので、SnとSbは、いずれも、0.30%以下が好ましい。より好ましくは、いずれの元素も0.25%以下である。

[0085] また、上記素材鋼片は、インヒビターを形成する元素として、Cr、Mo、V、Bi、Nb、Tiの1種又は2種以上を、補助的に含有してもよい。これら元素の下限は、特に制限されず、それぞれ0%であればよい。また、これら元素の上限は、それぞれ0.30%、0.10%、0.15%、0.010%、0.20%、又は0.0150%であればよい。

[0086] 次に、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の構成を特定するための手段について以下に説明する。また、便宜上、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の構成要素ではない要素の評価方法もあわせて説明する。

[0087] 絶縁被膜を形成した方向性電磁鋼板から試験片を切り出し、試験片の被膜構造を、走査電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope）又は透過電子顕微鏡（TEM：Transmission Electron Microscope）で観察する。

[0088] 具体的には、まず初めに、切断方向が板厚方向と平行となるように試験片を切り出し（詳細には、切断面が板厚方向と平行かつ圧延方向と垂直となるように試験片を切り出し）、この切断面の断面構造を、観察視野中に各層が入る倍率にてSEMで観察する。例えば、反射電子組成像（COMP像）で

観察すれば、断面構造が何層から構成されているかを類推できる。例えば、COMP像において、鋼板は淡色、中間層は濃色、絶縁被膜は中間色として判別できる。

[0089] 断面構造中の各層を特定するために、SEM-EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) を用いて、板厚方向に沿って線分析を行い、各層の化学成分の定量分析を行う。定量分析する元素は、Fe、P、Si、O、Mgの5元素とする。

[0090] 上記したCOMP像での観察結果およびSEM-EDSの定量分析結果から、Fe含有量が測定ノイズを除いて80原子%以上となる領域であり、且つこの領域に対応する線分析の走査線上の線分(厚さ)が300nm以上であるならば、この領域を母材鋼板であると判断し、この母材鋼板を除く領域を、中間層および絶縁被膜であると判断する。なお、「測定ノイズ」とは、線分析結果を示すグラフにおけるノイズのことである。

[0091] 上記で特定した母材鋼板を除く領域に関して、COMP像での観察結果およびSEM-EDSの定量分析結果から、Fe含有量が測定ノイズを除いて80原子%未満、P含有量が測定ノイズを除いて5原子%以上、Si含有量が測定ノイズを除いて20原子%未満、O含有量が測定ノイズを除いて50原子%以上、Mg含有量が測定ノイズを除いて10原子%以下、となる領域であり、且つこの領域に対応する線分析の走査線上の線分(厚さ)が300nm以上であるならば、この領域を絶縁被膜であると判断する。

[0092] なお、上記の絶縁被膜である領域を判断する際には、絶縁被膜中に含まれる析出物や介在物などを判断の対象に入れず、母相として上記の定量分析結果を満足する領域を絶縁被膜であると判断する。例えば、線分析の走査線上に析出物や介在物などが存在することがCOMP像や線分析結果から確認されれば、この領域を対象に入れないで母相としての定量分析結果によって絶縁被膜であるか否かを判断する。なお、析出物や介在物は、COMP像ではコントラストによって母相と区別でき、定量分析結果では構成元素の存在量によって母相と区別できる。

- [0093] 上記で特定した母材鋼板および絶縁被膜を除く領域であり、且つこの領域に対応する線分析の走査線上の線分（厚さ）が300nm以上であるならば、この領域を中間層であると判断する。
- [0094] 上記のCOMP像観察およびSEM-EDS定量分析による各層の特定および厚さの測定を、観察視野を変えて5カ所以上で実施する。計5カ所以上で求めた中間層および絶縁被膜の厚さについて、最大値および最小値を除いた値から平均値を求めて、この平均値を中間層の平均厚さ、および絶縁被膜の平均厚さとする。
- [0095] なお、上記した5カ所以上の観察視野の少なくとも1つに、線分析の走査線上の線分（厚さ）が300nm未満となる層が存在するならば、該当する層をTEMにて詳細に観察し、TEMによって該当する層の特定および厚さの測定を行う。
- [0096] TEMを用いて詳細に観察すべき層を含む試験片を、切断方向が板厚方向と平行となるように切り出し（詳細には、切断面が板厚方向と平行かつ圧延方向と垂直となるように試験片を切り出し）、この切断面の断面構造を、観察視野中に該当する層が入る倍率にてSTEM（Scanning-TEM）で観察（明視野像）する。
- [0097] 断面構造中の各層を特定するために、TEM-EDSを用いて、板厚方向に沿って線分析を行い、各層の化学成分の定量分析を行う。定量分析する元素は、Fe、P、Si、O、Mgの5元素とする。
- [0098] 上記したTEMでの明視野像観察結果およびTEM-EDSの定量分析結果から、各層を特定して、各層の厚さの測定を行う。
- [0099] Fe含有量が測定ノイズを除いて80原子%以上となる領域を母材鋼板であると判断し、この母材鋼板を除く領域を、中間層および絶縁被膜であると判断する。
- [0100] 上記で特定した母材鋼板を除く領域に関して、COMP像での観察結果およびTEM-EDSの定量分析結果から、Fe含有量が測定ノイズを除いて80原子%未満、P含有量が測定ノイズを除いて5原子%以上、Si含有量

が測定ノイズを除いて20原子%未満、O含有量が測定ノイズを除いて50原子%以上、Mg含有量が測定ノイズを除いて10原子%以下となる領域を絶縁被膜であると判断する。なお、上記の絶縁被膜である領域を判断する際には、絶縁被膜中に含まれる析出物や介在物などを判断の対象に入れず、母相として上記の定量分析結果を満足する領域を絶縁被膜であると判断する。

[0101] 上記で特定した母材鋼板および絶縁被膜を除く領域を中間層であると判断する。

[0102] 上記で特定した中間層および絶縁被膜について、上記線分析の走査線上にて線分（厚さ）を測定する。なお、各層の厚さが5nm以下であるときは、空間分解能の観点から球面収差補正機能を有するTEMを用いることが好ましい。また、各層の厚さが5nm以下であるときは、板厚方向に沿って2nm間隔で点分析を行い、各層の線分（厚さ）を測定し、この線分を各層の厚さとして採用してもよい。

[0103] 上記のTEMでの観察・測定を、観察視野を変えて5カ所以上で実施し、計5カ所以上で求めた測定結果について、最大値および最小値を除いた値から平均値を求めて、この平均値を該当する層の平均厚さとして採用する。

[0104] なお、上記した母材鋼板、中間層、および絶縁被膜に含まれるFe、P、Si、O、Mgなどの含有量は、母材鋼板、中間層、および絶縁被膜を特定するための判断基準である。本実施形態に係る電磁鋼板の母材鋼板、中間層、および絶縁被膜の化学成分は、特に限定されない。

[0105] 次に、上記で特定した中間層中に金属燐化物が存在するか否かを確認する。

[0106] 上記した特定結果に基づき、中間層を含む試験片を、切断方向が板厚方向と平行となるように切り出し（詳細には、切断面が板厚方向と平行かつ圧延方向と垂直となるように試験片を切り出し）、この切断面の断面構造を、観察視野中に中間層が入る倍率にてTEMで観察する。

[0107] 任意の計5カ所以上の明視野像にて中間層中に存在する析出物相を確認し、この析出物相に対して電子線回折による結晶構造の解析から結晶質相の同

定を行うとともに、TEM-EDSによる点分析により、その成分元素の確認を行う。

具体的には、上記の対象とする析出物相に対して、対象の析出物相のみからの情報が得られるように電子線を絞って電子線回折を行い、電子線回折パターンから対象とする結晶質相の結晶構造を同定する。この同定は、ICDD (International Centre for Diffraction Data) のPDF (Powder Diffraction File) を用いて行えばよい。電子線回折結果から、基本的に結晶質相が、 $\text{Fe}_3\text{P}$ 、 $\text{Fe}_2\text{P}$ 、 $\text{FeP}$ 、 $\text{FeP}_2$ 、および $\text{Fe}$ 、 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ であるか否かを判断できる。

なお、結晶質相が $\text{Fe}_3\text{P}$ であるかの同定は、PDF : No. 01-089-2712に基づいて行えばよい。結晶質相が $\text{Fe}_2\text{P}$ であるかの同定は、PDF : No. 01-078-6749に基づいて行えばよい。結晶質相が $\text{FeP}$ であるかの同定は、PDF : No. 03-065-2595に基づいて行えばよい。結晶質相が $\text{FeP}_2$ であるかの同定は、PDF : No. 01-089-2261に基づいて行えばよい。結晶質相を上記のPDFに基づいて同定する場合、面間隔の許容誤差 $\pm 5\%$ および面間角度の許容誤差 $\pm 3^\circ$ として同定を行えばよい。

また、TEM-EDSによる点分析の結果、対象とする結晶質相のP含有量が30原子%以上であり、且つP含有量と金属元素量との合計量が70原子%以上であれば、この結晶質相を金属燐化物であると確認できる。また、対象とする結晶質相のP含有量が30原子%未満であり、Fe含有量が70原子%以上であれば、この結晶質相を $\alpha$ 鉄であると確認できる。対象とする結晶質相のP含有量が30原子%未満であり、Fe含有量が10原子%以上であり、Si含有量が5原子%以上であれば、この結晶質相を珪酸鉄であると確認できる。

各箇所ですくなくとも5個以上、計25個以上の結晶質相の同定・確認を行う。

- [0108] また、上記で特定した中間層、および上記で特定した金属燐化物に基づいて、画像解析によって金属燐化物の面積分率を求める。具体的には、計5カ所以上の観察視野で電子線照射を行った領域内に存在する中間層の合計断面積と、この中間層内に存在する金属燐化物の合計断面積とから金属燐化物の面積分率を求める。例えば、金属燐化物の上記の合計断面積を、中間層の上記の合計断面積で割った値を、金属燐化物の平均面積分率として採用する。なお、画像解析を行うための画像の二値化は、上記の金属燐化物の同定結果に基づき、組織写真に対して手作業で中間層および金属燐化物の色付けを行って画像を二値化してもよい。
- [0109] また、上記で特定した金属燐化物に基づいて、画像解析によって金属燐化物の円相当直径を求める。計5カ所以上の観察視野のそれぞれで少なくとも5個以上の金属燐化物の円相当直径を求め、求めた円相当直径から最大値および最小値を除いて平均値を求めて、この平均値を金属燐化物の平均円相当直径として採用する。なお、画像解析を行うための画像の二値化は、上記の金属燐化物の同定結果に基づき、組織写真に対して手作業で金属燐化物の色付けを行って画像を二値化してもよい。
- [0110] 鋼板の表面粗度は、JIS B 0633:2001に基づき、触針式表面粗さ径を用いて測定することが出来る。ここで、中間層及び絶縁被膜が形成される前の材料鋼板を入手可能である場合は、その材料鋼板を測定対象とすればよい。一方、中間層及び絶縁被膜が形成された方向性電磁鋼板のみが入手可能である場合、公知の方法によって絶縁被膜を適宜除去してから上述の測定を実施すればよい。なお、中間層の層厚は小さいので、鋼板の表面粗度測定結果に影響を及ぼさないと考えられる。従って、中間層の除去は必須ではない。
- [0111] 絶縁被膜の被膜密着性は、曲げ密着性試験を行って評価する。80mm×80mmの平板状の試験片を、直径20mmの丸棒に方向性電磁鋼板を巻き付けた後、平らに伸ばし、この電磁鋼板から剥離していない絶縁被膜の面積を測定し、剥離していない面積を鋼板の面積で割った値を被膜残存面積率（

%)と定義して、絶縁被膜の被膜密着性を評価する。例えば、1mm方眼目盛付きの透明フィルムを試験片の上に載せて、剥離していない絶縁被膜の面積を測定することによって算出すればよい。

[0112] 次に、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法について説明する。本発明者らの知見によれば、以下に説明される本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法は、上述された本実施形態に係る方向性電磁鋼板を製造することが出来る。ただし、本実施形態に係る電磁鋼板の製造方法ではない製造方法によって得られた方向性電磁鋼板であっても、上述の要件を満たすものであれば、その全面に、斑がなくかつ優れた絶縁被膜の被膜密着性を確保し得る酸化珪素主体の中間層（即ち、Si及びOを含む中間層）が形成されている。従って、上述の要件を満たす方向性電磁鋼板は、その製造方法にかかわらず、本実施形態に係る方向性電磁鋼板である。

[0113] 本実施形態に係る電磁鋼板の製造方法（以下「本実施形態に係る製造方法」ということがある。）は、図4に示されるように、鋼片を熱間圧延して熱延鋼板を得る工程と、必要に応じ、熱延鋼板に焼鈍を施す工程と、熱延鋼板を冷間圧延して冷延鋼板を得る工程と、冷延鋼板を脱炭焼鈍して、冷延鋼板の表面に酸化層を形成する工程と、酸化層を有する冷延鋼板の表面に焼鈍分離剤を塗布する工程と、焼鈍分離剤を乾燥させてから、冷延鋼板を巻き取る工程と、巻き取られた冷延鋼板を仕上げ焼鈍する工程と、第一の溶液を塗布する工程と、第一の溶液が塗布された冷延鋼板をさらに焼鈍して、金属燐化物を含む中間層を形成する工程（熱酸化焼鈍）と、中間層の表面に第二の溶液を塗布する工程と、第二の溶液が塗布された冷延鋼板に焼き付けをする工程と、を備え、第一の溶液が、燐酸と金属化合物とを含み、燐酸と金属化合物との質量比が2：1～1：2であり、中間層を形成するための焼鈍において、焼鈍温度を600～1150℃とし、焼鈍時間を10～600秒とし、焼鈍雰囲気における露点を-20～2℃とし、焼鈍雰囲気における水素量及び窒素量の比率を75%：25%とし、金属燐化物の存在量が、中間層の断面における断面面積率で1～30%となるように第一の溶液の塗布量を制御

することを特徴とする。方向性電磁鋼板の製造方法は、第一の溶液を塗布する前に、仕上げ焼鈍によって生じた無機鋳物質被膜を除去する工程を備えてもよく、ここで焼鈍分離剤がマグネシアを主成分とするものであってもよい。このうち、(a) 仕上げ焼鈍で、鋼板表面に生成したフォスフェイト等の無機鋳物質の被膜を、酸洗、研削等の手段で除去した方向性電磁鋼板の表面に、又は、(b) 仕上げ焼鈍で、上記無機鋳物質の被膜の生成を抑制した方向性電磁鋼板の表面に、燐酸と、燐酸と反応して金属燐化物を生成する金属元素を含む化合物を含む溶液（第一の溶液）を塗布して焼鈍し、金属燐化物を含有する酸化珪素主体の中間層を形成し、該中間層の上に、燐酸塩とコロイド状シリカを主体とする溶液（第二の溶液）を塗布して焼き付けて絶縁被膜を形成する点が、本実施形態に係る電磁鋼板の製造方法において特に重要である。

[0114] フォスフェイト等の無機鋳物質の被膜を酸洗、研削等の手段で除去した方向性電磁鋼板、及び、上記無機鋳物質の酸化層の生成を抑制した方向性電磁鋼板は、例えば、次のようにして作製する。

[0115] Si を 2.0～4.0 質量% 含有する珪素鋼片を熱間圧延して熱延鋼板とし、必要に応じ、熱延鋼板に焼鈍を施し、その後、熱延鋼板又は焼鈍熱延鋼板に、1 回の冷間圧延、又は中間焼鈍を挟む 2 回以上の冷間圧延を施して、最終板厚の鋼板に仕上げ、次いで、該鋼板に脱炭焼鈍を施すとともに、一次再結晶を進行させる。脱炭焼鈍により、鋼板表面には酸化層が形成される。なお熱延鋼板の焼鈍（いわゆる熱延板焼鈍）は必須ではないが、製品特性向上のために実施してもよい。

[0116] 次に、酸化層を有する鋼板の表面にマグネシアを主成分とする焼鈍分離剤を塗布して乾燥し、乾燥後、コイル状に巻き取って、仕上げ焼鈍（二次再結晶）に供する。仕上げ焼鈍により、鋼板表面には、フォスフェイト ( $Mg_2SiO_4$ ) を主体とするフォスフェイト被膜が形成されるが、該被膜を、酸洗、研削等の手段で除去する。除去後、好ましくは、鋼板表面を化学研磨又は電界研磨で平滑に仕上げる。化学研磨又は電界研磨により、鋼板の表面粗

度を算術平均粗さ  $R_a$  で  $0.5 \mu\text{m}$  以下とした場合、方向性電磁鋼板の鉄損特性が著しく向上するので好ましい。

[0117] 焼鈍分離剤として、マグネシアの代わりにアルミナを主成分とする焼鈍分離剤を用いることができ、これを塗布して乾燥し、乾燥後、コイル状に巻き取って、仕上げ焼鈍（二次再結晶）に供する。仕上げ焼鈍により、フォルステライト等の無機鋳物質被膜の生成を抑制して方向性電磁鋼板を作製することができる。作製後、好ましくは、鋼板表面を化学研磨又は電界研磨で平滑に仕上げる。

[0118] フォルステライト等の無機鋳物質の被膜を除去した方向性電磁鋼板の表面に、又は、フォルステライト等の無機鋳物質の被膜の生成を抑制した方向性電磁鋼板の表面に、燐酸と、燐酸と反応して金属燐化物を形成する金属元素を含む化合物を含む溶液（第一の溶液）を塗布して焼鈍し、本実施形態に係る中間層を形成する。

[0119] 金属燐化物の金属の供給源（即ち金属元素を含む化合物）は、例えば塩化物、硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩、燐酸塩、金属単体などであるが、金属燐化物としては、鋼板との良好な密着性を確保する点で、 $\text{Fe}_3\text{P}$ 、 $\text{Fe}_2\text{P}$ 、及び、 $\text{FeP}$ の1種又は2種以上が好ましい。それ故、燐酸と反応して金属燐化物を生成する金属元素を含む化合物は、 $\text{Fe}$ を含む化合物が好ましい。燐酸との反応性を考慮すると、 $\text{FeCl}_3$ が好ましい。なお、金属燐化物中の燐の供給源として、有機燐酸や燐酸塩を用いた場合、金属燐化物量が不足するおそれがある。従って、第一の溶液は燐酸を含むものとする必要がある。

[0120] 塗布する第一の溶液における燐酸と、燐酸と反応して金属燐化物を形成する金属元素を含む化合物との比率は、質量比で  $2 : 1 \sim 1 : 2$ 、好ましくは  $1 : 1 \sim 1 : 1.5$  となるように調整する。燐酸と金属元素を含む化合物との比率を上記範囲内とすることで、絶縁被膜の密着性を十分に向上させることが出来る。燐酸が不足した場合、金属燐化物が中間層中に形成されない。

第一の溶液の塗布量は、目的とする中間層の厚さに応じて決定する。中間層における金属燐化物の量自体は、燐酸と、金属元素を含む化合物との塗布

量によって決まる。一方、中間層の厚さは、後述するように、焼鈍温度、焼鈍時間、また焼鈍雰囲気露点によって決まる。従って、化合物の塗布量及び焼鈍条件の両方によって、金属燐化物の中間層断面における断面面積率が決まることとなる。以上の理由から、第一の溶液の塗布量を中間層厚さに応じて決定する必要がある。例えば、中間層の厚みが4 nmとなる条件で焼鈍をする場合は、第一の溶液の塗布量を0.03~4 mg/m<sup>2</sup>とすればよい。中間層の厚みが400 nm弱となる条件で焼鈍をする場合は、第一の溶液の塗布量を3~400 mg/m<sup>2</sup>とすればよい。なお、第一の溶液の塗布量とは、燐酸と、金属元素を含む化合物との塗布量であり、これらの溶媒である水などの質量は第一の溶液の塗布量に含まれない。

[0121] 本実施形態に係る中間層を形成する焼鈍は、金属燐化物が生成する温度で、所要時間保持すればよく、特に、特定の温度及び保持時間に限定されないが、燐酸と、金属燐化物を生成する金属元素を含む化合物の反応を促進する観点で、焼鈍温度は600~1150℃が好ましい。金属燐化物を生成する元素を含む化合物がFeCl<sub>3</sub>の場合、焼鈍温度は700~1150℃が好ましい。また、焼鈍時間は10~600秒とすることが好ましい。

[0122] 焼鈍雰囲気は、鋼板の内部が酸化しないように、還元性の雰囲気が好ましく、特に、水素を混合した窒素雰囲気が好ましい。例えば、水素：窒素が75%：25%で、露点が-20~2℃の雰囲気が好ましい。また、雰囲気を酸化ポテンシャルに着目して制御してもよい。この場合、焼鈍雰囲気は、酸素分圧(P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub>：水蒸気分圧と水素分圧の比率)が0.0016~0.0093の範囲となるようにすることが好ましい。

[0123] 本実施形態に係る中間層における金属燐化物の存在量は、本実施形態に係る中間層の断面における断面面積率で1~30%が好ましい。好ましくは5~25%である。本実施形態に係る中間層は、金属燐化物の他、α鉄及び/又は珪酸鉄を含有してもよい。α鉄は、鉄化合物の還元で生成し、珪酸鉄は、α鉄又は鉄化合物と酸化珪素の酸化還元反応で生成する。

[0124] 本実施形態に係る中間層が、金属燐化物の他、適宜、α鉄及び/又は珪酸

鉄を含有する場合も、これら物質の存在量は、本実施形態に係る中間層の断面における断面面積率で1～30%が好ましい。好ましくは5～25%である。

[0125] 本実施形態に係る中間層の層厚は、焼鈍温度、保持時間、及び、焼鈍雰囲気中の露点の一つ又は二つ以上を調整して調製する。本実施形態に係る中間層の厚さは、4～400nmが好ましい。より好ましくは5～300nmである。中間層の膜厚は、焼鈍温度を高くするほど、保持時間を長くするほど、また焼鈍雰囲気中の露点を高くするほど厚くなる。上述の温度範囲、及び雰囲気範囲の中で、膜厚の制御因子である焼鈍温度、保持時間、及び、焼鈍雰囲気中の露点の一つ又は二つ以上を調整して中間層の膜厚を所定の範囲内に調製する。

[0126] 焼鈍後の鋼板の冷却、即ち、本実施形態に係る中間層の冷却は、焼鈍雰囲気中の酸化度を低く維持し、金属燐化物が化学変化しないようにして行う。例えば、水素：窒素が75%：25%、露点が-50～-20℃の雰囲気で行う。

[0127] 本実施形態に係る中間層を形成する方法として、ゾルゲル法を用いてもよい。例えば、水-アルコール系溶媒に燐化合物を溶解したシリカゲルを、鋼板表面に塗布し、空気中で、200℃に加熱して乾燥し、乾燥後、還元雰囲気中で、300～1000℃で1分保持して空冷する。

[0128] 本実施形態に係る中間層が含有する金属燐化物、及び、 $\alpha$ 鉄及び／又は珪酸鉄の粒径は1nm以上が好ましい。より好ましくは3nm以上である。一方、上記粒径は、本実施形態に係る中間層の層厚の2/3以下が好ましい。より好ましくは本実施形態に係る中間層の層厚の1/2以下である。金属燐化物、及び、 $\alpha$ 鉄及び／又は珪酸鉄の粒径に影響する因子は現時点で明確ではないが、焼鈍温度を高くするほど、及び保持時間を長くするほど、大きくなる傾向が見られた。また、金属燐化物の粒径については、第一の溶液における燐酸と、燐酸と反応して金属燐化物を形成する金属元素を含む化合物との比率を低くする（即ち、化合物量に対する燐酸量の割合を小さくする）ほ

ど大きくなる傾向が見られた。これらの制御因子の一つ又は二つ以上を調整すれば好ましい粒径が得られると考えられる。

[0129] 本実施形態に係る中間層の上に、燐酸塩とコロイド状シリカを主体とする第二の溶液を塗布し、例えば、850℃で焼き付けて、燐酸系の絶縁被膜を形成する。絶縁被膜の膜厚の制御方法は、公知の方法を適宜用いることが出来る。例えば、絶縁被膜の膜厚は、燐酸塩及びコロイド状シリカを主体とする第二の溶液の塗布量を変更することによって、制御可能である。

[0130] 絶縁被膜の被膜密着性は、曲げ密着性試験を行って評価する。直径20mmの丸棒に方向性電磁鋼板を巻き付けた後、平らに巻き戻し、該鋼板から剥離していない絶縁被膜の面積を測定し、該面積の鋼板の面積に対する比：被膜残存面積率（%）を算出して、絶縁被膜の被膜密着性を評価する。

**実施例**

[0131] 次に、本発明の実施例について説明するが、実施例での条件は、本発明の実施可能性及び効果を確認するために採用した一条件例であり、本発明は、この一条件例に限定されるものではない。本発明は、本発明の要旨を逸脱せず、本発明の目的を達成する限りにおいて、種々の条件を採用し得るものである。なお、以下に説明される各実施例の評価は、上述された評価方法により実施された。

[0132] (実施例1)

表1に示す成分組成の珪素鋼片を1150℃で60分均熱して熱間圧延に供し、2.3mm厚の熱延鋼板とした。次いで、この熱延鋼板に、1120℃で200秒保持した後、直ちに、900℃に120秒保持して急冷する焼鈍を施し、酸洗後、冷間圧延に供し、最終板厚0.23mmの冷延鋼板とした。

[0133] [表1]

素材 鋼片	成分組成 (質量%)					
	Si	C	Al	Mn	S	N
A	3.20	0.061	0.029	0.090	0.006	0.008

- [0134] この冷延鋼板（以下「鋼板」）に、水素分圧：窒素分圧が75%：25%の雰囲気中で、850℃、180秒保持する脱炭焼鈍を施した。脱炭焼鈍後の鋼板に、水素、窒素、アンモニアの混合雰囲気中で、750℃、30秒保持する窒化焼鈍を施して、鋼板の窒素量を230ppmに調整した。
- [0135] 次いで、窒化焼鈍後の鋼板に、アルミナを主成分とする焼鈍分離剤を塗布し、その後、水素と窒素の混合雰囲気中で、15℃/時間の昇温速度で1200℃まで加熱して仕上げ焼鈍を行い、次いで、水素雰囲気中で、1200℃で20時間保持する純化焼鈍を行い、その後、自然冷却し、平滑な表面を有する方向性電磁鋼板を作製した。この方向性電磁鋼板の算術平均粗さRaは、0.21μmとされた。
- [0136] 作製した方向性電磁鋼板の平滑な表面に、表2に示す塗布物を含む水溶液を、水を除いた塗布物の量が、表2に示す塗布量となるように塗布し、水素：窒素が75%：25%で、露点が-20℃の雰囲気中で、8℃/秒の昇温速度で1000℃まで加熱し、加熱後、雰囲気中の露点を、直ちに-5℃に変更して60秒保持した。なお、表2に示す全ての塗布物における燐酸と金属元素を含む化合物との比率は、質量比で2：1～1：2の範囲内とした。保持後、雰囲気中の露点を、直ちに-50℃に変更して、自然冷却した。
- [0137] 加熱昇温時と自然冷却時は、酸化反応を抑制するため、雰囲気中の露点を低く設定した。特に、自然冷却時、雰囲気中の露点を低く保持して、酸化珪素主体の中間層の中の金属燐化物の化学変化を抑制した。等温保持中は、酸化珪素主体の中間層を形成するため、雰囲気中の露点を高く保持した。このようにして、方向性電磁鋼板の表面に、金属燐化物、及び、α鉄及び／又は珪酸鉄を含有する酸化珪素主体の中間層を形成した。形成した中間層の層厚を、表2に併せて示す。

[0138]

[表2]

試験片	塗布物	塗布量 (mg/m <sup>2</sup> )	中間層 の層厚 (nm)	中間層が 含有する 物質	物質の 合計断面 面積率(%)	被膜残 存面積 率(%)	備考
A1	なし	0	58	なし	0	81	比較例
A2	磷酸	4	63	なし	0	84	比較例
A3	FeCl <sub>3</sub>	4	67	Fe <sub>2</sub> P, FeP, α 鉄, Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	11	97	発明例
	磷酸	4					
A4	CoCl <sub>2</sub>	4	64	Co <sub>2</sub> P	10	87	発明例
	磷酸	4					
A5	NiCl <sub>2</sub>	4	66	Ni <sub>2</sub> P	8	89	発明例
	磷酸	4					
A6	CuCl <sub>2</sub>	4	65	Cu <sub>3</sub> P	9	88	発明例
	磷酸	4					
A21	FeCl <sub>3</sub>	4	65	Fe <sub>2</sub> P, FeP, α 鉄, Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	0.8	83	比較例
	リン酸 マグネシウム	4					
A22	FeCl <sub>3</sub>	4	68	Fe <sub>2</sub> P, FeP, α 鉄, Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	0.7	82	比較例
	リン酸 カルシウム	4					

[0139] 形成した中間層の表面に、リン酸マグネシウム、コロイド状シリカ、無水クロム酸を主体とする水溶液を塗布し、窒素雰囲気、850℃で30秒焼き付けて、絶縁被膜を形成した。

[0140] 絶縁被膜を形成した方向性電磁鋼板から試験片を切り出して、透過電子顕微鏡で断面を観察するとともに、中間層の厚さ、及び、中間層が含有する物質の合計断面面積率を測定した。エネルギー分散型X線分光法で、中間層の主体をなす物質と、中間層が含有する物質の元素比を特定し、さらに、電子線回折法で、中間層が含有する物質を同定した。結果を、表2に併せて示す。

[0141] 次に、絶縁被膜を形成した方向性電磁鋼板から、80mm×80mmの試験片を切り出して、直径20mmの丸棒に巻き付け、次いで、平らに巻き戻し、鋼板から剥離していない絶縁被膜の面積を測定して、被膜残存面積率を算出した。被膜残存面積率が85%以上である試料は、良好な密着性を有し、90%以上である試料は、一層良好な密着性を有すると判断された。結果を表2に併せて示す。

- [0142] 中間層の主体をなす物質は、酸化珪素である。試験片A3の中間層には、 $\text{Fe}_2\text{P}$ 、 $\text{FeP}$ 、 $\alpha$ 鉄、及び、 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ が存在していた。これらの物質は、塗布物 $\text{FeCl}_3$ の $\text{Fe}$ 、塗布物燐酸の $\text{P}$ 、及び、中間層の主体の酸化珪素の $\text{Si}$ と $\text{O}$ により形成されたと考えられる。なお、表2に開示された全ての試験片の金属燐化物の粒径（円相当径の平均値）は、1nm以上且つ中間層の層厚の2/3以下の範囲内であった。
- [0143] 中間層が、燐化物、 $\alpha$ 鉄、及び、 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ を含有しない試験片A1の被膜残存面積率は81%であるのに対し、中間層が、 $\text{Fe}_2\text{P}$ 、 $\text{FeP}$ 、 $\alpha$ 鉄、及び、 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ を含有する試験片A3の被膜残存面積率は97%である。このことから、酸化珪素主体の中間層が、 $\text{Fe}$ 燐化物を含有すると、絶縁被膜の被膜密着性が著しく向上することが解る。
- [0144] 酸化珪素主体の中間層が、 $\text{Co}_2\text{P}$ 、 $\text{Ni}_2\text{P}$ 、又は、 $\text{Cu}_3\text{P}$ を含む試験片A4～A6の被膜残存面積率は90%以下であり、 $\text{Co}_2\text{P}$ 、 $\text{Ni}_2\text{P}$ 、及び、 $\text{Cu}_3\text{P}$ は、 $\text{Fe}_2\text{P}$ や $\text{FeP}$ ほどには、絶縁被膜の被膜密着性の向上に寄与しないことが解る。しかし、試験片A2と比較すると、被膜密着性が向上しており、中間層が $\text{Co}_2\text{P}$ 、 $\text{Ni}_2\text{P}$ 、及び、 $\text{Cu}_3\text{P}$ を含有するものも、発明例である。
- [0145] (実施例2)
- 実施例1と同様に、平滑表面を有する方向性電磁鋼板を作製した。この方向性電磁鋼板の表面に、表3に示す塗布物を含む水溶液を、水を除いた塗布物の量が、表3に示す塗布量となるように塗布し、水素：窒素が75%：25%で、露点が $-20^\circ\text{C}$ の雰囲気中で、 $8^\circ\text{C}/\text{秒}$ の昇温速度で $1150^\circ\text{C}$ まで加熱した。なお、表3に示す全ての塗布物における燐酸と金属元素を含む化合物との比率は、質量比で2：1～1：2の範囲内とした。
- [0146] 加熱後、雰囲気露点を、直ちに $-3^\circ\text{C}$ に変更して、表3に示す保持時間保持し、保持後、雰囲気露点を、直ちに $-30^\circ\text{C}$ に変更して、鋼板の平滑表面に中間層を形成し、形成後、自然冷却した。
- [0147] 実施例1と同様に、上記中間層の上に絶縁被膜を形成し、中間層の主体を

なす物質と、中間層が含有する物質を同定し、さらに、物質の合計断面面積率、及び、絶縁被膜の被膜残存面積率を計測した。結果を表3に示す。なお、表3に開示された全ての試験片の金属燐化物の粒径（円相当径の平均値）は、1 nm以上且つ中間層の層厚の2/3以下の範囲内であった。

[0148] [表3]

試験片	塗布物	塗布量 (mg/m <sup>2</sup> )	保持 時間 (秒)	中間層 の層厚 (nm)	中間層が 含有する物質	物質の合計 断面面積率 (%)	皮膜残存 面積率 (%)	備考
A 7	FeCl <sub>3</sub>	8	10	74	Fe <sub>2</sub> P、FeP、 α鉄、Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	13	93	発明例
	燐酸	8						
A 8	FeCl <sub>3</sub>	8	50	163	Fe <sub>2</sub> P、FeP、 α鉄、Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	7	94	発明例
	燐酸	8						
A 9	FeCl <sub>3</sub>	8	150	286	Fe <sub>2</sub> P、α鉄、 Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	4	91	発明例
	燐酸	8						
A 10	FeCl <sub>3</sub>	8	300	393	Fe <sub>2</sub> P、α鉄、 Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	3	90	発明例
	燐酸	8						
A 11	FeCl <sub>3</sub>	8	600	583	Fe <sub>2</sub> P、α鉄、 Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	2	87	発明例
	燐酸	8						

[0149] 中間層の主体をなす物質は、酸化珪素であった。中間層の厚さが583 nmと厚い試験片A 11の被膜残存面積率は90%以下であるのに対し、中間層の厚さが400 nm以下の試験片A 7～A 10の被膜残存面積率は90%以上である。このように、中間層の厚さは400 nm以下が好ましい。ただし、中間層の厚さが400 nm超である試験片A 11も、合否基準である85%を上回る被膜残存面積率を有していたので、発明例と判断された。

[0150] (実施例3)

実施例1と同様にして、平滑表面を有する方向性電磁鋼板を作製した。この方向性電磁鋼板の表面に、表4に示す塗布物を含む水溶液を、水を除いた塗布物の量が、表4に示す塗布量となるように塗布し、水素：窒素が75%：25%で、露点が-20℃の雰囲気、6℃/秒の昇温速度で700℃まで加熱した。なお、表4に示す全ての塗布物における燐酸と金属元素を含む化合物との比率は、質量比で2：1～1：2の範囲内とした。

[0151] 加熱後、雰囲気露点を、直ちに1℃に変更して、表4に示す保持時間保持し、保持後に、雰囲気露点を、直ちに-40℃に変更して、鋼板の平滑表面に中間層を形成し、形成後、自然冷却した。

[0152] 実施例1と同様にして、上記中間層の上に絶縁被膜を形成し、中間層の主体をなす物質と、中間層が含有する物質を同定し、さらに、物質の合計断面面積率、及び、絶縁被膜の被膜残存面積率を計測した。結果を表4に示す。なお、表4に開示された全ての試験片の金属燐化物の粒径（円相当径の平均値）は、1 nm以上且つ中間層の層厚の2/3以下の範囲内であった。

[0153] [表4]

試験片	塗布物	塗布量 (mg/m <sup>2</sup> )	保持 時間 (秒)	中間層 の層厚 (nm)	中間層が 含有する物質	物質の合計 断面面積率 (%)	皮膜残存 面積率 (%)	備考
A12	FeCl <sub>3</sub>	0.1	10	3	Fe <sub>2</sub> P、FeP	4	83	比較例
	燐酸	0.1						
A13	FeCl <sub>3</sub>	0.1	50	8	Fe <sub>2</sub> P、Fe <sub>3</sub> P	2	90	発明例
	燐酸	0.1						
A14	FeCl <sub>3</sub>	0.1	100	11	Fe <sub>2</sub> P、Fe <sub>3</sub> P	1.6	93	発明例
	燐酸	0.1						
A15	FeCl <sub>3</sub>	0.1	300	21	Fe <sub>2</sub> P、Fe <sub>3</sub> P	1.1	95	発明例
	燐酸	0.1						
A16	FeCl <sub>3</sub>	0.1	600	29	Fe <sub>2</sub> P、Fe <sub>3</sub> P	0.6	65	比較例
	燐酸	0.1						

[0154] 中間層の主体をなす物質は、酸化珪素であった。中間層が含有する物質は、Fe<sub>2</sub>P、Fe<sub>3</sub>P、及び/又は、FePであり、α鉄とFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>は検出できなかった。これは、中間層を形成するための焼鈍保持温度が700℃と低いため、α鉄とFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>が生成しなかったと考えられる。

[0155] 中間層の厚さが4 nm未満の試験片A12の被膜残存面積率は90%未満であるのに対し、中間層の厚さが8~21 nmの試験片A13~A15の被膜残存面積率は90%以上である。このように、中間層の厚さが4 nm以上であると、被膜密着性により優れた方向性電磁鋼板が得られることが解る。

[0156] また、中間層に存在する物質の合計断面面積率が0.6%の試料A16の被膜残存面積率は90%未満であるのに対して、中間層に存在する物質の合計断面面積率が1%以上である試料A13~A15の場合に、被膜残存面積率が90%以上となった。このように、中間層に存在する物質の合計断面面積率が1%以上であると、密着性により優れた方向性電磁鋼板が得られることが解る。

[0157] (実施例4)

表1に成分組成を示す珪素鋼片（スラブ）を1150℃で60分均熱して熱間圧延に供し、2.3mm厚の熱延鋼板とした。次いで、この熱延鋼板に、1120℃で200秒保持した後、直ちに、900℃に120秒に保持して急冷する焼鈍を施し、酸洗後、冷間圧延に供し、最終板厚0.27mmの冷延鋼板とした。

[0158] この冷延鋼板（以下「鋼板」）に、水素：窒素が75%：25%の雰囲気中で、850℃で180秒保持する脱炭焼鈍を施した。脱炭焼鈍後の鋼板に、水素、窒素、アンモニアの混合雰囲気中で、750℃で30秒保持する窒化焼鈍を施して、鋼板の窒素量を230ppmに調整した。

[0159] 次いで、窒化焼鈍後の鋼板に、マグネシアを主成分とする焼鈍分離剤を塗布し、その後、水素と窒素の混合雰囲気中で、15℃/時間の昇温速度で1200℃まで加熱して仕上げ焼鈍を施し、次いで、水素雰囲気中で、1200℃で20時間保持して純化焼鈍を施し、その後、純化焼鈍後の鋼板を自然冷却した。

[0160] 鋼板表面に形成されている、フォルステライトを主体とするフォルステライト被膜を酸洗で除去し、除去後、電界研磨を施して、平滑表面を有する方向性電磁鋼板を作製した。この方向性電磁鋼板の算術平均粗さRaは、0.14μmとされた。

[0161] この方向性電磁鋼板の表面に、表5に示す塗布物を含む水溶液を、水を除いた塗布物の量が、表5に示す塗布量となるように塗布し、水素：窒素が75%：25%で、露点が-20℃の雰囲気中で、6℃/秒の昇温速度で800℃まで加熱し、加熱後、雰囲気中の露点を、直ちに-1℃に変更して、表5に示す保持時間保持し、保持後、雰囲気中の露点を、直ちに-50℃に変更して、平滑表面に中間層を形成し、形成後、自然冷却した。なお、表5に示す全ての塗布物における燐酸と金属元素を含む化合物との比率は、質量比で2：1～1：2の範囲内とした。

[0162] 実施例1と同様に、上記中間層の上に絶縁被膜を形成し、中間層の主体をなす物質と、中間層が含有する物質を同定し、さらに、物質の合計断面面積

率、及び、絶縁被膜の被膜残存面積率を計測した。結果を表5に示す。なお、表5に開示された全ての試験片の金属燐化物の粒径（円相当径の平均値）は、1nm以上且つ中間層の層厚の2/3以下の範囲内であった。

[0163] [表5]

試験片	塗布物	塗布量 (mg/m <sup>2</sup> )	保持時間 (秒)	中間層の層厚 (nm)	中間層が含有する物質	物質の合計断面面積率 (%)	皮膜残存面積率 (%)	備考
A17	FeCl <sub>3</sub>	30	40	39	Fe <sub>2</sub> P、FeP、 $\alpha$ 鉄、Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	63	57	比較例
	燐酸	20						
A18	FeCl <sub>3</sub>	15	50	36	Fe <sub>2</sub> P、FeP、 $\alpha$ 鉄、Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	28	90	発明例
	燐酸	10						
A19	FeCl <sub>3</sub>	7	60	30	Fe <sub>2</sub> P、 $\alpha$ 鉄、Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	15	94	発明例
	燐酸	5						
A20	FeCl <sub>3</sub>	4	70	31	Fe <sub>2</sub> P、 $\alpha$ 鉄、Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	7	93	発明例
	燐酸	3						

[0164] 中間層の主体をなす物質は、酸化珪素であった。中間層が含有する物質の合計断面面積率が63%の試験片A17の被膜残存面積率は90%未満であるのに対し、中間層が含有する物質の合計断面面積率が30%以下の試験片A18～A20の被膜残存面積率は90%以上である。このように、中間層が含有する物質の合計断面面積率が30%以下であると、被膜密着性により優れた方向性電磁鋼板が得られることが解る。

産業上の利用可能性

[0165] 前述したように、本発明によれば、鋼板表面の全面に、金属燐化物、その他、適宜、 $\alpha$ 鉄及び/又は珪酸鉄を含有し、斑がなくかつ優れた絶縁被膜の被膜密着性を確保し得る酸化珪素主体の中間層を備える方向性電磁鋼板、及びこれの製造方法を提供することができる。よって、本発明は、電磁鋼板製造及び利用産業において利用可能性が高いものである。

符号の説明

- [0166] 1 鋼板
- 2 フォルステライト被膜
- 3 絶縁被膜
- 4 中間層
- 5 金属燐化物

## 請求の範囲

- [請求項1] 鋼板と、  
前記鋼板の上に配されたSi及びOを含む中間層と、  
前記中間層の上に配された絶縁被膜と  
を有する方向性電磁鋼板であって、  
前記中間層が金属燐化物を含有し、  
前記中間層の層厚が4nm以上であり、  
前記金属燐化物の存在量が、前記中間層の断面における断面面積率  
で1～30%である  
ことを特徴とする方向性電磁鋼板。
- [請求項2] 前記金属燐化物が、 $Fe_3P$ 、 $Fe_2P$ 、及び、 $FeP$ の1種又は  
2種以上のFe燐化物であることを特徴とする請求項1に記載の方向  
性電磁鋼板。
- [請求項3] 前記中間層が、前記金属燐化物に加えて $\alpha$ 鉄及び／又は珪酸鉄を  
含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の方向性電磁鋼板。
- [請求項4] 前記金属燐化物、及び、 $\alpha$ 鉄及び／又は珪酸鉄の合計の存在量が、  
前記中間層の断面における断面面積率で1～30%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。
- [請求項5] 前記中間層の層厚が400nm未満であることを特徴とする請求項  
1～4のいずれか1項に記載の方向性電磁鋼板。
- [請求項6] 前記絶縁被膜の膜厚が0.1～10 $\mu$ mであることを特徴とする請  
求項1～5のいずれか1項に記載の方向性電磁鋼板。
- [請求項7] 前記鋼板の表面粗度が、算術平均粗さRaで0.5 $\mu$ m以下である  
ことを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の方向性電磁鋼  
板。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の方向性電磁鋼板の製造方法で  
あって、  
鋼片を熱間圧延して熱延鋼板を得る工程と、

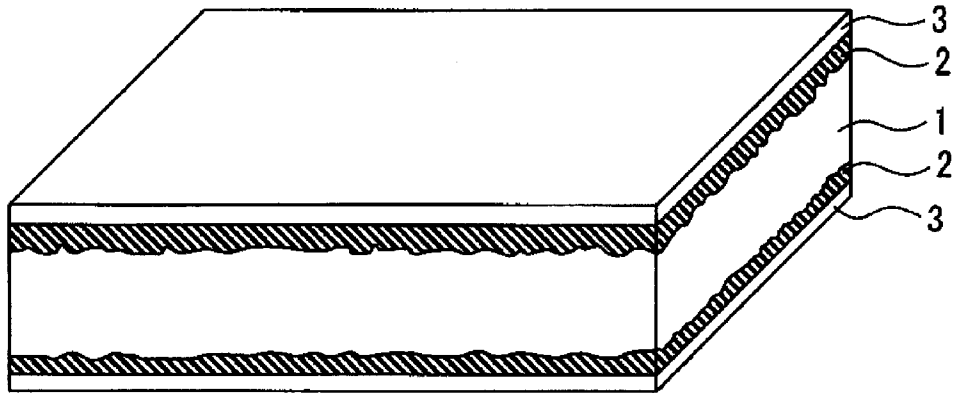
前記熱延鋼板を冷間圧延して冷延鋼板を得る工程と、  
前記冷延鋼板を脱炭焼鈍して、前記冷延鋼板の表面に酸化層を形成する工程と、  
前記酸化層を有する前記冷延鋼板の表面に焼鈍分離剤を塗布する工程と、  
前記焼鈍分離剤を乾燥させてから、前記冷延鋼板を巻き取る工程と、  
、  
巻き取られた前記冷延鋼板を仕上げ焼鈍する工程と、  
第一の溶液を塗布する工程と、  
前記第一の溶液が塗布された前記冷延鋼板をさらに焼鈍して、金属燐化物を含む中間層を形成する工程と、  
前記中間層の表面に第二の溶液を塗布する工程と、  
前記第二の溶液が塗布された前記冷延鋼板に焼き付けをする工程と、  
、  
を備え、  
前記第一の溶液が、燐酸と金属化合物とを含み、前記燐酸と前記金属化合物との質量比が2 : 1 ~ 1 : 2であり、  
前記中間層を形成するための焼鈍において、焼鈍温度を600 ~ 1150℃とし、焼鈍時間を10 ~ 600秒とし、焼鈍雰囲気における露点を-20 ~ 2℃とし、前記焼鈍雰囲気における水素量及び窒素量の比率を75% : 25%とし、  
前記金属燐化物の存在量が、前記中間層の断面における断面面積率で1 ~ 30%となるように前記第一の溶液の塗布量を制御することを特徴とする方向性電磁鋼板の製造方法。

## [請求項9]

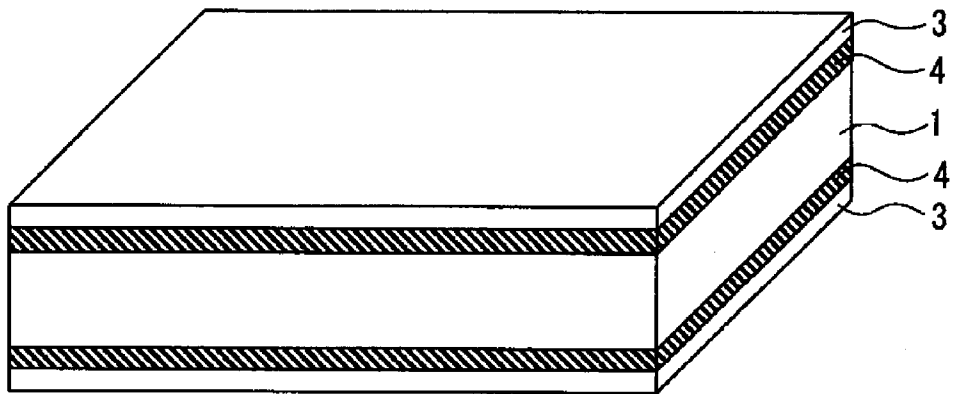
さらに、前記第一の溶液を塗布する前に、前記仕上げ焼鈍によって生じた無機鋳物質被膜を除去する工程を備え、  
前記焼鈍分離剤がマグネシアを主成分とすることを特徴とする請求項8に記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

[請求項10] さらに、前記冷間圧延の前に、前記熱延鋼板を焼鈍する工程を備えることを特徴とする請求項8又は9に記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

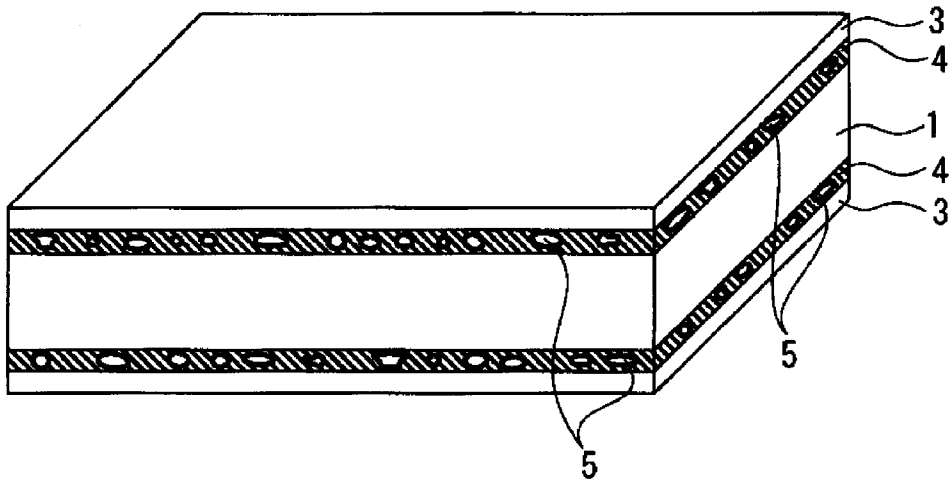
[図1]



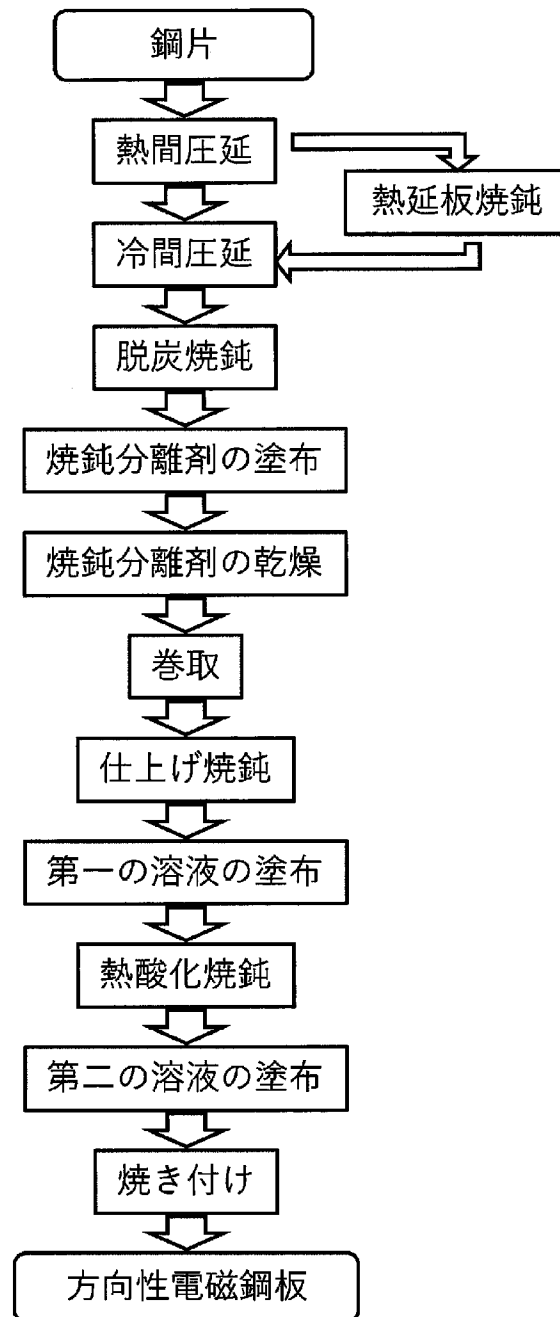
[図2]



[図3]



[図4]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/026611

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. C23C22/00(2006.01)i, H01F1/147(2006.01)i, C21D9/46(2006.01)n,  
C22C38/00(2006.01)n, C22C38/60(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C23C22/00, H01F1/147, C21D9/46, C22C38/00, C22C38/60

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 62-103374 A (KAWASAKI STEEL CORP.) 13 May 1987, entire text & US 4698272 A & US 4713123 A & WO 1986/004929 A1 & EP 215134 A1 & EP 193324 A2 & AU 5374786 A & CA 1297070 A & KR 10-1991-0006011 B & AU 570835 B	1-10
A	JP 62-218582 A (MORTON THIOKOL, INC.) 25 September 1987, entire text & EP 234669 A2 & NO 870036 A & BR 8700002 A & IL 81176 D & NO 870036 A0	1-10

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  
05 September 2018 (05.09.2018)

Date of mailing of the international search report  
25 September 2018 (25.09.2018)

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

Authorized officer

Telephone No.

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C23C22/00(2006.01)i, H01F1/147(2006.01)i, C21D9/46(2006.01)n, C22C38/00(2006.01)n, C22C38/60(2006.01)n</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C23C22/00, H01F1/147, C21D9/46, C22C38/00, C22C38/60</p>												
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2018年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2018年	日本国実用新案登録公報	1996-2018年	日本国登録実用新案公報	1994-2018年	
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2018年											
日本国実用新案登録公報	1996-2018年											
日本国登録実用新案公報	1994-2018年											
<p>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）</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 62-103374 A（川崎製鉄株式会社）1987.05.13, 全文 &amp; US 4698272 A &amp; US 4713123 A &amp; WO 1986/004929 A1 &amp; EP 215134 A1 &amp; EP 193324 A2 &amp; AU 5374786 A &amp; CA 1297070 A &amp; KR 10-1991-0006011 B &amp; AU 570835 B</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 62-218582 A（モートン サイオコール, インコーポレイテッド） 1987.09.25, 全文 &amp; EP 234669 A2 &amp; NO 870036 A &amp; BR 8700002 A &amp; IL 81176 D &amp; NO 870036 A0</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>				引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	JP 62-103374 A（川崎製鉄株式会社）1987.05.13, 全文 & US 4698272 A & US 4713123 A & WO 1986/004929 A1 & EP 215134 A1 & EP 193324 A2 & AU 5374786 A & CA 1297070 A & KR 10-1991-0006011 B & AU 570835 B	1-10	A	JP 62-218582 A（モートン サイオコール, インコーポレイテッド） 1987.09.25, 全文 & EP 234669 A2 & NO 870036 A & BR 8700002 A & IL 81176 D & NO 870036 A0	1-10
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 62-103374 A（川崎製鉄株式会社）1987.05.13, 全文 & US 4698272 A & US 4713123 A & WO 1986/004929 A1 & EP 215134 A1 & EP 193324 A2 & AU 5374786 A & CA 1297070 A & KR 10-1991-0006011 B & AU 570835 B	1-10										
A	JP 62-218582 A（モートン サイオコール, インコーポレイテッド） 1987.09.25, 全文 & EP 234669 A2 & NO 870036 A & BR 8700002 A & IL 81176 D & NO 870036 A0	1-10										
<p>☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。</p>		<p>☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p>05.09.2018</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>25.09.2018</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（ISA/J P）</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>國方 康伸</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3425</p>										
		4E	9442									