



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I834484 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：112102893

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 01 月 27 日

(51)Int. Cl. : C22C38/00 (2006.01)

H01F1/16 (2006.01)

(30)優先權：2022/02/02 日本

2022-015255

(71)申請人：日商杰富意鋼鐵股份有限公司(日本) JFE STEEL CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：財前善彰 ZAIZEN, YOSHIAKI (JP)；西山武志 NISHIYAMA, TAKESHI (JP)；中川暢子 NAKAGAWA, NOBUKO (JP)；大久保智幸 OKUBO, TOMOYUKI (JP)；青山朋弘 AOYAMA, TOMOHIRO (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

(56)參考文獻：

TW 202024352

TW 202035709

TW 202138582

審查人員：馮俊璋

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：6 共 40 頁

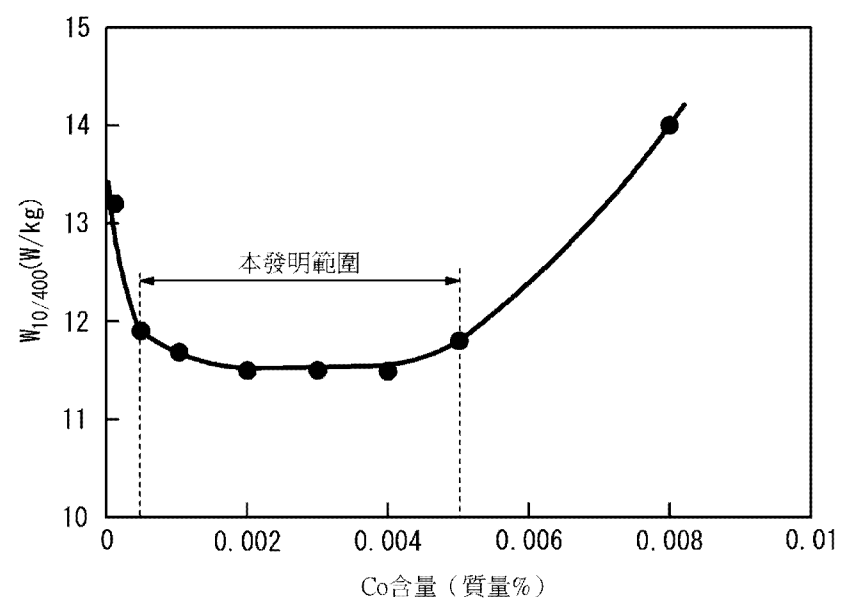
(54)名稱

無方向性電磁鋼板及其製造方法

(57)摘要

本發明提供一種高頻低鐵損的無方向性電磁鋼板，其不大量添加會使磁通密度降低的 Cr 等合金元素，且不進行會使生產性降低的板厚減小。一種無方向性電磁鋼板，具有包含 0.0005 質量% ~ 0.0050 質量% 的 Co 的規定的成分組成，在至少一個表面，在自所述表面至板厚的 1/20 深度的範圍內，以 AlN 的形式存在的 N 的量為 0.003 質量% 以下，在所述表面具有含有 Al 及 Si 中的一者或兩者、厚度為 10 nm 以上且小於 80 nm 的氧化物層。

指定代表圖：



【圖1】



公告本

I834484

【發明摘要】

【中文發明名稱】無方向性電磁鋼板及其製造方法

【中文】

本發明提供一種高頻低鐵損的無方向性電磁鋼板，其不大量添加會使磁通密度降低的 Cr 等合金元素，且不進行會使生產性降低的板厚減小。一種無方向性電磁鋼板，具有包含 0.0005 質量% ~ 0.0050 質量% 的 Co 的規定的成分組成，在至少一個表面，在自所述表面至板厚的 1/20 深度的範圍內，以 AlN 的形式存在的 N 的量為 0.003 質量% 以下，在所述表面具有含有 Al 及 Si 中的一者或兩者、厚度為 10 nm 以上且小於 80 nm 的氧化物層。

【指定代表圖】圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 無方向性電磁鋼板及其製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種無方向性電磁鋼板（non-oriented electrical steel sheet）及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 近年來，出於對全球變暖等環境的考慮而要求節能化，在汽車領域中，正在推進對併用引擎與馬達的混合動力電動汽車（混合動力車輛（hybrid electric vehicle，HEV）、僅由電動馬達驅動的電動汽車（electric vehicle，EV）及燃料電池車（燃料電池電動汽車（fuel cell electric vehicle，FCEV））等的開發。該些車輛中使用的馬達為了提高效率，一般是以有利於高速旋轉的高頻區域受到驅動。在此種 HEV 或 EV 的驅動馬達的鐵芯材料中大量使用了無方向性電磁鋼板，為了達成馬達的高效率化，對無方向性電磁鋼板強烈要求高頻區域下的低鐵損化。

【0003】 先前，無方向性電磁鋼板的低鐵損化主要是藉由添加 Si 或 Al 等合金元素以提高電阻率、或使板厚變薄以減少渦電流損失等來進行。但是，若為了達成低鐵損化而大量添加合金元素，則飽和磁通密度降低。磁通密度的降低會招致馬達的銅損增加，因此導致馬達效率的降低。另外，為了使無方向性電磁鋼板的板厚變薄，需要在製造過程中使熱軋鋼板的板厚變薄、或提高冷軋的

軋縮率，因此生產性降低。

【0004】 因此認為，若可開發出兼具高磁通密度與高頻區域下的低鐵損、且生產性優異的無方向性電磁鋼板，則會大大有助於電氣設備的高效率化。

【0005】 作為達成高頻區域下的低鐵損的方法，例如在專利文獻 1 中揭示了一種藉由添加 1.5 質量%~20 質量%的 Cr 來提高鋼的電阻率、達成高頻區域下的低鐵損的方法。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0006】 專利文獻 1：日本專利特開平 11-343544 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】 但是，Cr 是會使飽和磁通密度降低的元素，因此在需要添加大量 Cr 的專利文獻 1 所揭示的技術中，無法兼顧高磁通密度與高頻低鐵損。

【0008】 本發明是鑒於上述實際情況而成者，其目的在於提供一種無方向性電磁鋼板，所述無方向性電磁鋼板可在不大量添加會使磁通密度降低的 Cr 等合金元素、不進行會使生產性降低的板厚減小的情況下減少高頻區域下的鐵損。

[解決課題之手段]

【0009】 本發明者等人為解決上述課題，著眼於無方向性電磁鋼板的表面狀態對磁特性帶來的影響而反覆進行了努力研究。其結

第2頁，共 33 頁(發明說明書)

果發現，藉由在將鋼中所含的 Co 的含量控制為規定的範圍的基礎上，對冷軋後、且最終退火（final annealing）前的鋼板進行酸處理而將表層的氮量控制為規定的範圍，可在不招致磁通密度降低的情況下減少鐵損。

【0010】 本發明是基於上述見解而完成者，且其主旨如以下所述。

【0011】 1.一種無方向性電磁鋼板，具有以質量%計含有

C：0.0050%以下、

Si：2.0%～6.5%、

Mn：0.05%～2.0%、

P：0.10%以下、

S：0.0050%以下、

Al：0.3%～3.0%、

N：0.0050%以下、

Co：0.0005%～0.0050%、

Ti：0.0030%以下、

Nb：0.0030%以下、及

O：0.0050%以下、且

剩餘部分包含 Fe 及不可避免的雜質的成分組成，

在至少一個表面，在自所述表面至板厚的 1/20 深度的範圍內，以 AlN 的形式存在的 N 的量為 0.003 質量%以下，

在所述表面具有含有 Al 及 Si 中的一者或兩者、厚度為 10 nm 以上且小於 80 nm 的氧化物層。

【0012】 2.如所述 1 所述的無方向性電磁鋼板，其中，所述氧化物層中的 Si 濃度為 12 原子%以上。

【0013】 3.如所述 1 或 2 所述的無方向性電磁鋼板，其中，所述成分組成進一步以質量%計含有下述 A 群組～F 群組內的一群組以上。

A 群組是 Sn：0.005%～0.20%、及 Sb：0.005%～0.20%中的一者或兩者

B 群組是合計為 0.0005%～0.020%的選自由 Ca、Mg、及稀土金屬（rare earth metals，REM）所組成的群組中的至少一個

C 群組是合計為 0.03%～1.0%的選自由 Cu、Cr、及 Ni 所組成的群組中的至少一個

D 群組是合計為 0.0005%～0.01%的 Ge 及 Ga 中的一者或兩者

E 群組是 Zn：0.001%～0.05%

F 群組是合計為 0.001%～0.05%的 Mo 及 W 中的一者或兩者

【0014】 4.一種無方向性電磁鋼板的製造方法，對鋼素材實施一次冷軋或隔著中間退火的兩次以上的冷軋而製成冷軋鋼板，並

對所述冷軋鋼板實施最終退火來製造無方向性電磁鋼板，所述鋼素材具有以質量%計含有

C：0.0050%以下、

Si：2.0%～6.5%、

Mn：0.05%～2.0%、

P：0.10%以下、

S：0.0050%以下、

Al：0.3%～3.0%、

N：0.0050%以下、

Co：0.0005%～0.0050%、

Ti：0.0030%以下、

Nb：0.0030%以下、及

O：0.0050%以下、且

剩餘部分包含 Fe 及不可避免的雜質的成分組成，

所述無方向性電磁鋼板的製造方法在所述冷軋後、且所述最終退火前，使用以合計濃度 3 重量%～30 重量%包含選自由鹽酸、磷酸、硫酸、及硝酸所組成的群組中的至少一個的酸，對鋼板表面實施 1 sec～60 sec 的酸處理。

【0015】 5.如所述 4 所述的無方向性電磁鋼板的製造方法，其中，在所述冷軋之前，對所述鋼素材進行熱軋而製成熱軋鋼板，

對所述熱軋鋼板實施熱軋板退火而製成熱軋退火板，

將所述熱軋退火板供於所述冷軋。

【0016】 6.如所述 4 或 5 所述的無方向性電磁鋼板的製造方法，其中，所述成分組成進一步以質量%計含有下述 A 群組～F 群組內的一群組以上。

A 群組是 Sn：0.005%～0.20%、及 Sb：0.005%～0.20%中的一者或兩者

B 群組是合計為 0.0005%~0.020%的選自由 Ca、Mg、及 REM 所組成的群組中的至少一個

C 群組是合計為 0.03%~1.0%的選自由 Cu、Cr、及 Ni 所組成的群組中的至少一個

D 群組是合計為 0.0005%~0.01%的 Ge 及 Ga 中的一者或兩者

E 群組是 Zn：0.001%~0.05%

F 群組是合計為 0.001%~0.05%的 Mo 及 W 中的一者或兩者
[發明的效果]

【0017】 藉由本發明，可提供一種在不招致磁通密度的降低或生產性的降低的情況下減少高頻區域下的鐵損的無方向性電磁鋼板。即，在本發明中，藉由添加微量的 Co、且利用酸處理來控制表層的氮量，可實現高頻低鐵損，因此不需要大量添加會使磁通密度降低的 Cr 等合金元素。另外，即使不進行作為生產性降低的原因的板厚減少，亦可達成優異的磁特性。

【圖式簡單說明】

【0018】

圖 1 是表示 Co 含量與高頻鐵損 ($W_{10/400}$) 的相關性的圖表。

圖 2 是表示表層氮化量與高頻鐵損 ($W_{10/400}$) 的相關性的圖表。

圖 3 是表示酸濃度與高頻鐵損 ($W_{10/400}$) 的相關性的圖表。

圖 4 是表示酸濃度與表層氮化量的相關性的圖表。

圖 5 是表示酸處理時間與高頻鐵損 ($W_{10/400}$) 的相關性的圖表。

圖 6 是表示酸處理時間與表層氮化量的相關性的圖表。

【實施方式】

【0019】 首先，對成為本發明的開發契機的實驗進行說明。再者，在本說明書中，只要無特別說明，則作為含量單位的「%」是指「質量%」。另外，酸的濃度單位設為「重量%」。

【0020】 < 實驗 1 >

按照以下流程製作 Co 含量不同的多個無方向性電磁鋼板，並對所獲得的無方向性電磁鋼板在高頻區域下的鐵損進行評價。

【0021】 利用真空爐，對含有 C：0.0024%、Si：3.3%、Mn：0.8%、P：0.01%、S：0.0018%、Al：0.7%、N：0.0021%、Ti：0.0011%、Nb：0.007%及 O：0.0020%、以及 0.0001%~0.01%範圍的 Co、且剩餘部分具有 Fe 及不可避免的雜質的鋼進行熔煉，並進行鑄造而製成鋼錠。對所述鋼錠進行熱軋而製成板厚 2.0 mm 的熱軋鋼板，對所述熱軋鋼板實施 950°C×30 sec 的熱軋板退火而製成熱軋退火板。對所述熱軋退火板進行酸洗後進行冷軋，獲得最終板厚 0.25 mm 的冷軋鋼板。

【0022】 對所獲得的冷軋鋼板實施將該冷軋鋼板在 10%的鹽酸中浸漬 10 秒鐘的酸處理。然後，在以體積%比計 H₂：N₂=15：85 的氣氛下，進行 1000°C×10 sec 的最終退火，獲得無方向性電磁鋼板。

【0023】 自按照所述流程而獲得的無方向性電磁鋼板的軋製方向

(L 方向) 及寬度方向 (C 方向) 切出寬度 30 mm×長度 180 mm 的試驗片，對所述試驗片的高頻鐵損進行評價。具體而言，藉由愛普斯坦 (Epstein) 試驗，測定所述試驗片在最大磁通密度：1.0 T、頻率 400 Hz 下的 (L+C) 方向上的鐵損 $W_{10/400}$ 。將 Co 含量與所測定的 $W_{10/400}$ 的相關性示於圖 1。

【0024】 如根據圖 1 所示的結果可知般，當 Co 含量在 0.0005%~0.0050% 的範圍內時鐵損顯著降低。

【0025】 為了調查藉由該 Co 的微量添加而鐵損降低的原因，利用掃描電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM) 對所述實驗中製作的無方向性電磁鋼板的軋製方向剖面進行觀察。其結果，在 Co 含量自 0.0005%~0.0050% 的範圍偏離的無方向性電磁鋼板中，在鋼板的自表面至板厚的 1/20 深度的範圍 (以下，有時稱為表層部) 確認到微細的 AlN 的析出。另一方面，在 Co 含量為 0.0005%~0.0050% 的範圍內的無方向性電磁鋼板中，在所述表層部幾乎未析出 AlN。

【0026】 一般而言，在無方向性電磁鋼板的製造過程中，在最終退火時，氣氛中的氮會向鋼板內部擴散，結果在表層部形成 AlN 等氮化物 (有時將如此般析出了氮化物的表層部稱為氮化層)。但是，根據所述實驗結果認為，在 Co 含量為 0.0005%~0.0050% 的範圍內的無方向性電磁鋼板中，由於某種原因而表層部中的氮化物 (AlN) 的量減少，其結果，鐵損降低。

【0027】 因此，在該無方向性電磁鋼板的自表面至板厚的 1/20 深

度的範圍中，藉由電解提取對以 AlN 的形式存在的 N 的濃度（以下，稱為「表層氮化量」）進行分析。將所測定的表層氮化量的值與 $W_{10/400}$ 的相關性示於圖 2。

【0028】 如根據圖 2 所示的結果可知般，在表層氮化量與鐵損之間存在強相關性，特別是當表層氮化量為 0.003% 以下時鐵損大幅降低。根據該情況可確認，如上所述，藉由減少 AlN 的量而鐵損降低。而且，所述表層氮化量為 0.003% 以下的鋼板的 Co 含量均為 0.0005% ~ 0.0050% 的範圍內。

【0029】 進而，針對確認到鐵損降低的無方向性電磁鋼板，利用穿透型電子顯微鏡（transmission electron microscope, TEM）對表面進行了觀察，結果表明，在表面形成了含有 Al 及 Si 中的一者或兩者、厚度為 10 nm 以上且小於 80 nm 的氧化物層（oxide layer）。

【0030】 根據以上的實驗結果可認為，在添加了微量的 Co、且在最終退火前進行了酸處理的鋼板中鐵損降低的原因在於：藉由酸處理而產生的氧化物層與所添加的 Co 抑制了最終退火時的氮化。換言之，可認為所述氧化物層作為氮化抑制層發揮了功能。

【0031】 < 實驗 2 >

接著，為了評價酸處理條件對無方向性電磁鋼板的磁特性帶來的影響，在各種條件下進行酸處理並測定所獲得的無方向性電磁鋼板的高頻鐵損。

【0032】 具體而言，首先利用真空爐，對含有 C：0.0025%、Si：3.5%、Mn：0.5%、P：0.01%、S：0.0021%、Al：0.9%、N：0.0022%、

Ti：0.0011%、Nb：0.0007%、O：0.0020%及Co：0.0023%、且剩餘部分具有Fe及不可避免的雜質的鋼進行熔煉，並進行鑄造而製成鋼錠。對所述鋼錠進行熱軋而製成板厚1.8 mm的熱軋鋼板，對所述熱軋鋼板實施 $980^{\circ}\text{C} \times 30 \text{ sec}$ 的熱軋板退火而製成熱軋退火板。對所述熱軋退火板進行酸洗後進行冷軋，獲得最終板厚0.20 mm的冷軋鋼板。

【0033】對所獲得的冷軋鋼板依次實施酸處理與最終退火，製成無方向性電磁鋼板。所述酸處理是藉由將鋼板在鹽酸中浸漬10秒鐘來實施，此時，使所使用的鹽酸的濃度在1%~50%的範圍內變化。另外，所述最終退火是在以體積%比計 $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 20 : 80$ 的氣氛下以 $1030^{\circ}\text{C} \times 10 \text{ sec}$ 的條件實施。

【0034】自按照所述流程而獲得的無方向性電磁鋼板的軋製方向（L方向）及寬度方向（C方向）切出寬度30 mm×長度180 mm的試驗片，對所述試驗片的高頻鐵損（ $W_{10/400}$ ）進行評價。具體而言，藉由愛普斯坦試驗，測定所述試驗片在最大磁通密度：1.0 T、頻率400 Hz下的（L+C）方向上的鐵損 $W_{10/400}$ 。另外，在無方向性電磁鋼板的自表面至板厚的1/20深度的範圍中，藉由電解提取來測定以AIN的形式存在的N的濃度。將測定結果示於圖3、圖4。

【0035】 < 實驗 3 >

進而，將酸處理中的鹽酸的濃度設為20%，且使酸處理時間（浸漬時間）在0.5 sec~100 sec的範圍內變化，除上述方面以外，

按照與所述實驗 2 相同的流程製作無方向性電磁鋼板，並測定高頻鐵損 ($W_{10/400}$) 及表層氮化量。將測定結果示於圖 5、圖 6。

【0036】 如根據圖 3~圖 6 所示的結果可知般，在酸濃度為 3%~30%且酸處理時間為 1 sec~60 sec 的範圍內，確認到高頻鐵損的顯著降低。與此相對，當酸濃度小於 3%或酸處理時間小於 1 sec 時，儘管進行了酸處理，但仍保持鐵損高的狀態。認為其原因在於：在酸濃度低的情況下及酸處理時間短的情況下，在鋼板表面未形成充分的氧化物層，其結果，在最終退火時抑制氮化的效果變得不充分。另外，在酸濃度超過 30%或酸處理時間超過 60 sec 的情況下，亦保持鐵損高的狀態。認為其原因在於：在酸濃度高的情況下及酸處理時間長的情況下，在酸處理時過度進行氧化膜 (oxide film) 的形成，由於該氧化膜，反而加劇了最終退火時的氮化。

【0037】 本發明是基於上述見解者。以下，對本發明的實施方式進行具體說明。再者，本發明並不限定於所述實施方式。

【0038】 [成分組成]

對在本發明中將無方向性電磁鋼板的成分組成限定為所述範圍的理由進行說明。

【0039】 C：0.0050%以下

C 是因磁時效而使鐵損劣化的有害元素。即，若 C 含量過剩，則隨著時間的經過，C 形成碳化物而析出，鐵損變高。因此，C 含量限制為 0.0050%以下。較佳為 0.0040%以下。另一方面，C 含

量的下限並無特別限定，但就抑制精煉步驟中的脫碳成本的觀點而言，較佳為將 C 含量設為 0.0001% 以上。

【0040】 Si：2.0%～6.5%

Si 是具有提高鋼的電阻率、減少鐵損的效果的元素。另外，Si 亦具有藉由固溶強化來提高鋼的強度的效果。為了獲得該些效果，Si 含量設為 2.0% 以上、較佳為 2.5% 以上。另一方面，若 Si 含量超過 6.5%，則在製造時容易產生板坯破裂，生產性降低。因此，Si 含量設為 6.5% 以下、較佳為 6.0% 以下。

【0041】 Mn：0.05%～2.0%

Mn 與 Si 一樣是具有提高鋼的電阻率、減少鐵損的效果的元素。另外，Mn 亦具有形成硫化物來改善熱脆性的效果。為了獲得該些效果，Mn 含量設為 0.05% 以上、較佳為 0.1% 以上。另一方面，若 Mn 含量超過 2.0%，則在製造時容易產生板坯破裂，生產性降低。因此，Mn 含量設為 2.0% 以下、較佳為 1.5% 以下。

【0042】 P：0.10% 以下

過剩地添加 P 會招致冷軋性變差。因此，P 含量設為 0.10% 以下、較佳為 0.05% 以下。另一方面，P 含量的下限並無特別限定，可為 0%。但是，P 是提高電阻率、減少渦電流損失的效果大的元素，因此只要為所述範圍內，則可任意地添加。就減少渦電流損失的觀點而言，較佳為將 P 含量設為 0.001% 以上，更佳為設為 0.003% 以上。

【0043】 S：0.0050% 以下

S 成為硫化物而形成析出物或夾雜物，使製造性（熱軋性）及無方向性電磁鋼板的磁特性降低。因此，S 含量設為 0.0050% 以下、較佳為 0.0030% 以下。另一方面，S 含量越低越佳，因此下限並無特別限定，可為 0%。但是，過度的減少會招致製造成本的上升，因此 S 含量較佳設為 0.0001% 以上，更佳設為 0.0005% 以上。

【0044】 Al：0.3%～3.0%

Al 與 Si 一樣是具有提高鋼的電阻率、減少鐵損的效果的元素。但是，若 Al 含量超過 3.0%，則鋼會脆化，在製造時容易產生板坯破裂。因此，Al 含量設為 3.0% 以下、較佳為 2.0% 以下、更佳為 1.5% 以下。另一方面，Al 若小於 0.3%，則會形成微細的氮化物而析出，鐵損反而增大。因此，Al 含量設為 0.3% 以上、較佳為 0.4% 以上。

【0045】 N：0.0050% 以下

N 是形成氮化物而使磁特性劣化的有害元素。因此，N 含量設為 0.0050% 以下、較佳為 0.0040% 以下。另一方面，N 含量越低越佳，因此下限並無特別限定，可為 0%。但是，過度的減少會招致製造成本的上升，因此 N 含量較佳設為 0.0005% 以上，更佳設為 0.0010% 以上。

【0046】 Co：0.0005%～0.0050%

Co 是如上所述般具有抑制最終退火時鋼板表層的氮化的效果的元素。因此，Co 含量設為 0.0005% 以上、較佳為 0.001% 以上。另一方面，若 Co 含量超過 0.0050%，則在酸處理時進行氧化膜的

形成，結果加劇了最終退火時的氮化。因此，Co 含量設為 0.0050% 以下、較佳為 0.0040% 以下。

【0047】 Ti：0.0030% 以下

Ti 是形成微細的碳氮化物而析出、使鐵損增加的有害元素。特別是若 Ti 含量超過 0.0030%，則 Ti 的不良影響變得顯著。因此，Ti 含量設為 0.0030% 以下、較佳為 0.0020% 以下。另一方面，Ti 含量越低越佳，因此下限並無特別限定，可為 0%。但是，過度的減少會招致製造成本的上升，因此 Ti 含量較佳設為 0.0001% 以上，更佳設為 0.0005% 以上。

【0048】 Nb：0.0030% 以下

Nb 是形成微細的碳氮化物而析出、使鐵損增加的有害元素。特別是若 Nb 含量超過 0.0030%，則 Nb 的不良影響變得顯著。因此，Nb 含量設為 0.0030% 以下、較佳為 0.0020% 以下。另一方面，Nb 含量越低越佳，因此下限並無特別限定，可為 0%。但是，過度的減少會招致製造成本的上升，因此 Nb 含量較佳設為 0.0001% 以上，更佳設為 0.0005% 以上。

【0049】 O：0.0050% 以下

O 是形成氧化物、使磁特性劣化的有害元素。因此，O 含量限制為 0.0050% 以下。較佳為 0.0040% 以下。另一方面，O 含量越低越佳，因此下限並無特別限定，可為 0%。但是，過度的減少會招致製造成本的上升，因此 O 含量較佳設為 0.0005% 以上，更佳設為 0.0010% 以上。

【0050】 本發明一實施方式中的無方向性電磁鋼板具有包含以上成分、以及作為剩餘部分的 Fe 及不可避免的雜質的成分組成。

【0051】 (A 群組)

所述成分組成可任意地以下述含量進一步包含 Sn 及 Sb 中的一者或兩者。

【0052】 Sn：0.005%～0.20%

Sn 是具有改善再結晶纖維、改善磁通密度及鐵損的效果的元素。在添加 Sn 的情況下，為了獲得所述效果而將 Sn 含量設為 0.005% 以上。另一方面，若 Sn 含量超過 0.20%，則效果飽和。因此，Sn 含量設為 0.20% 以下。

【0053】 Sb：0.005%～0.20%

Sb 與 Sn 一樣是具有改善再結晶纖維、改善磁通密度及鐵損的效果的元素。在添加 Sb 的情況下，為了獲得所述效果而將 Sb 含量設為 0.005% 以上。另一方面，若 Sb 含量超過 0.20%，則效果飽和。因此，Sb 含量設為 0.20% 以下。

【0054】 (B 群組)

所述成分組成可任意地以下述含量進一步包含選自由 Ca、Mg、及 REM (稀土金屬) 所組成的群組中的至少一個。

【0055】 Ca、Mg、REM：合計 0.0005%～0.020%

Ca、Mg、及 REM 是具有形成穩定的硫化物、改善晶粒生長性的效果的成分。在添加選自由 Ca、Mg、及 REM 所組成的群組中的至少一個的情況下，為了獲得所述效果而將 Ca、Mg、及 REM

的合計含量設為 0.0005%以上。另一方面，若所述合計含量超過 0.020%，則效果飽和。因此，所述合計含量設為 0.020%以下。

【0056】（C 群組）

所述成分組成可任意地以下述含量進一步包含選自由 Cu、Cr、及 Ni 所組成的群組中的至少一個。

【0057】 Cu、Cr、Ni：合計 0.03%~1.0%

Cu、Cr、及 Ni 是具有提高鋼的電阻率、進一步減少鐵損的效果的元素。在添加 Cu、Cr、Ni 中的至少一個的情況下，為了獲得所述效果而將 Cu、Cr、及 Ni 的合計含量設為 0.03%以上。另一方面，過度的添加會使磁通密度降低。因此，所述合計含量設為 1.0%以下。

【0058】（D 群組）

所述成分組成可任意地以下述含量進一步包含 Ge 及 Ga 中的一者或兩者。

【0059】 Ge、Ga：合計 0.0005%~0.01%

Ge 及 Ga 是具有改善織構的效果的元素。在添加 Ge 及 Ga 中的一者或兩者的情況下，為了獲得所述效果而將 Ge 及 Ga 的合計含量設為 0.0005%以上、較佳為 0.0020%以上。另一方面，若所述合計含量超過 0.01%，則所述效果飽和，且僅合金成本上升。因此，所述合計含量設為 0.01%以下、較佳為 0.0050%以下。

【0060】（E 群組）

所述成分組成可任意地以下述含量進一步包含 Zn。

【0061】 Zn：0.001%～0.05%

Zn 是具有抑制最終退火時的氮化的效果的元素。在添加 Zn 的情況下，將 Zn 含量設為 0.001%以上、較佳為 0.002%以上。另一方面，若 Zn 含量超過 0.05%，則 Zn 形成硫化物，鐵損反而增加。因此，Zn 含量設為 0.05%以下、較佳為 0.01%以下。

【0062】 (F 群組)

所述成分組成可任意地以下述含量進一步包含 Mo 及 W 中的一者或兩者。

【0063】 Mo、W：合計 0.001%～0.05%

Mo 及 W 是具有提高高溫強度的效果的元素，藉由添加 Mo 及 W 中的一者或兩者，可抑制無方向性電磁鋼板的表面缺陷（結疤）。本發明的鋼板為高合金鋼，表面容易被氧化，因此由表面破裂引起的結疤的發生率高。因此，可藉由添加 Mo 及 W 中的一者或兩者來抑制所述破裂。在添加 Mo 及 W 中的一者或兩者的情況下，為了充分獲得所述效果，將 Mo 及 W 的合計含量設為 0.001%以上、較佳為 0.005%以上。另一方面，若所述合計含量超過 0.05%，則所述效果飽和，且合金成本上升。因此，將所述合計含量設為 0.05%以下、較佳為 0.020%以下。

【0064】 [氮化物]

表層氮化量：0.003%以下

如在所述實驗中所確認般，在表層氮化量與高頻鐵損之間存在強的相關性，當表層氮化量為 0.003%以下時鐵損大幅降低。因

此，在本發明中，將無方向性電磁鋼板的至少一面的表層氮化量設為 0.003% 以下。另一方面，就減少高頻鐵損的觀點而言，表層氮化量越低越佳，因此表層氮化量的下限並無特別限定，可為 0%。但是，就製造上的觀點而言，表層氮化量可為 0.0001% 以上，亦可為 0.0005% 以上。再者，此處所謂「表層氮化量」是指在無方向性電磁鋼板的自表面至板厚的 1/20 深度的範圍中以 AlN 的形式存在的 N 的量。所述表層氮化量可藉由電解提取分析來測定，更具體而言，可藉由實施例中記載的方法來測定。另外，較佳為無方向性電磁鋼板的兩個面的表層氮化量滿足上述條件。

【0065】 [氧化物層]

本發明的無方向性電磁鋼板在至少一個表面具有氧化物層，所述氧化物層含有 Al 及 Si 中的一者或兩者、厚度為 10 nm 以上且小於 80 nm。所述氧化物層如後所述，藉由在最終退火前進行酸處理而形成。

【0066】 所述氧化物層可包含 Al 氧化物，亦可包含 Si 氧化物，另外，亦可包含 Al 氧化物與 Si 氧化物。所述氧化物層進而可任意地包含其他元素，例如可包含選自 Fe、Co、及 Mn 中的至少一個。在所述氧化物層含有 Fe 的情況下，該氧化物層中的 Fe 濃度並無特別限定，較佳為以相對於 Al 及 Si 的合計濃度的比例計而小於 100 質量%。

【0067】 氧化物層的厚度：10 nm 以上且小於 80 nm

就抑制氮化的觀點而言，所述氧化物層的厚度設為 10 nm 以

上。另一方面，在氧化物層過厚的情況下，反而會加劇氮化，而且鋼板的佔積率降低。因此，氧化物層的厚度設為小於 80 nm。所述氧化物層的厚度可藉由掃描穿透電子顯微鏡-能量分散式 X 射線光譜法（scanning transmission electron microscope-X-ray energy dispersive spectroscopy，STEM-EDS）來測定，更具體而言，可藉由實施例中記載的方法來測定。

【0068】 所述氧化物層中所含的 Si 的濃度並無特別限定，可為任意的濃度。但是，若氧化物層中的 Si 濃度為 12 原子%以上，則可減少應力消除退火後的鐵損。其原因在於：在氧化物層包含 12 原子%以上的 Si 的情況下，當應力消除退火時 Al 優先被氧化而形成緻密的被膜，發揮優異的氮化抑制效果。因此，氧化物層中的 Si 濃度較佳為 12 原子%以上。另一方面，關於氧化物層中的 Si 濃度的上限亦無特別限定，較佳為 40 原子%以下。氧化物層中的 Si 濃度可藉由 STEM-EDS 來測定，更具體而言，可藉由實施例中記載的方法來測定。

【0069】 所述氧化物層可為非晶質，亦可為結晶相，另外亦可為非晶質與結晶質的複合氧化物。所述氧化物層中所含的結晶相相對於非晶質相及結晶相的合計的比例較佳為 0%以上且 30%以下，更佳為 0%以上且 10%以下。

【0070】 [製造方法]

接下來，對本發明一實施方式中的無方向性電磁鋼板的製造方法進行說明。

【0071】 在本發明一實施方式中，可藉由對具有所述成分組成的鋼素材（板坯（slab））依次實施下述（1）～（3）的處理，來製造無方向性電磁鋼板。

- （1）冷軋
- （2）酸處理
- （3）最終退火

【0072】 另外，在本發明的另一實施方式中，可在所述冷軋之前進行熱軋及熱軋板退火。換言之，在所述另一實施方式中，可藉由對具有所述成分組成的鋼素材（板坯）依次實施下述（1）～（5）的處理，來製造無方向性電磁鋼板。

- （1）熱軋
- （2）熱軋板退火
- （3）冷軋
- （4）酸處理
- （5）最終退火

【0073】 [鋼素材]

作為所述鋼素材，只要是具有所述成分組成的材料，則可使用任意的鋼素材。作為所述鋼素材，典型而言可使用鋼板坯。

【0074】 所述鋼素材的製造方法並無特別限定，可藉由任意的方法來製造。例如，可藉由使用了轉爐、電爐、真空脫氣裝置等的精煉製程對鋼進行熔煉，繼而藉由連續鑄造法或鑄錠-開坯法製成鋼素材。再者，亦可將藉由直接鑄造法製造的厚度為 100 mm 以下

的薄鑄片用作所述鋼素材。

【0075】 [熱軋]

在進行熱軋的情況下，對所述鋼素材進行熱軋而製成熱軋鋼板。所述熱軋的條件並無特別限定，可在通常已知的條件下實施。

【0076】 典型而言，在利用加熱爐等對鋼素材進行再加熱後進行軋製，但亦可將所鑄造的鋼素材不進行再加熱而立即供於熱軋。

【0077】 在不進行熱軋的情況下，可將鋼素材直接供於冷軋。在省略熱軋的情況下，較佳為使用薄鑄片作為所述鋼素材。

【0078】 [熱軋板退火]

在進行熱軋的情況下，對所獲得的熱軋鋼板實施熱軋板退火而製成熱軋退火板。所述熱軋板退火的條件亦無特別限定。但是，當均熱溫度小於 800°C 時，熱軋板退火的效果小，有時無法獲得充分的磁特性改善效果。因此，所述熱軋板退火中的均熱溫度較佳設為 800°C 以上，更佳設為 850°C 以上。另一方面，若均熱溫度高於 1100°C，則製造成本增加，而且晶粒粗大化，因此在後續的冷軋中容易產生脆性破壞（斷裂）。因此，所述均熱溫度較佳設為 1100°C 以下，更佳設為 1000°C 以下。

【0079】 另外，就確保生產性的觀點而言，所述熱軋板退火中的均熱時間較佳設為 3 min 以下，更佳設為 1 min 以下。另一方面，關於所述均熱時間的下限，亦無特別限定，較佳設為 1 sec 以上，更佳設為 5 sec 以上。

【0080】 [冷軋]

接著，進行冷軋。在實施了熱軋及熱軋板退火的情況下，對所述熱軋退火板實施冷軋，製成具有最終板厚的冷軋鋼板。另一方面，在不實施熱軋及熱軋板退火的情況下，對鋼素材直接實施冷軋，製成具有最終板厚的冷軋鋼板。所述冷軋可僅進行一次，亦可進行兩次以上。在進行兩次以上冷軋的情況下，在冷軋之間實施中間退火。所述冷軋的條件並無特別限定，可在通常已知的條件下實施。

【0081】 所述冷軋中的最終板厚、即最終獲得的無方向性電磁鋼板的板厚並無特別限定，可設為任意的厚度。但是，若過厚則鐵損增大，因此最終板厚較佳設為 0.35 mm 以下。另一方面，關於板厚的下限，亦無特別限定，較佳設為 0.1 mm 以上。

【0082】 [酸處理]

在所述冷軋後、且接下來的最終退火前，對鋼板表面實施酸處理。藉由所述酸處理而形成氧化物層，藉此可抑制接下來的最終退火中的氫化。在所述酸處理中，需要使用以合計濃度 3% 以上包含包括鹽酸、磷酸、硫酸、及硝酸的至少一個的酸。特別是為了使氧化物層中的 Si 濃度成為 12 原子% 以上，所述酸的合計濃度較佳設為 5% 以上。另一方面，若所述酸的濃度過高，則使用後的酸的處理變得困難。因此，就容易處理廢液的觀點而言，將所述酸的合計濃度設為 30% 以下、較佳為 25% 以下。

【0083】 另外，所述酸處理時間設為 1 sec ~ 60 sec。特別是為了使氧化物層中的 Si 濃度成為 12 原子% 以上，較佳為將酸處理時間

設為 2 sec 以上。另一方面，就生產性的觀點而言，較佳為將酸處理時間設為 20 sec 以下。

【0084】 關於酸處理的方法，並無特別限定，可藉由任意的的方法進行。例如，可將鋼板浸漬於酸中，亦可向鋼板的表面噴塗所述酸。

【0085】 [最終退火]

繼而，對所述酸處理之後的鋼板實施最終退火。所述最終退火的條件並無特別限定，可在通常已知的條件下實施。但是，就使結晶粒徑粗大化來進一步減少鐵損的觀點而言，所述最終退火中的均熱溫度較佳設為 900°C ~ 1200°C，更佳設為 1000°C ~ 1100°C。就同樣的理由而言，所述最終退火中的均熱時間較佳設為 1 sec ~ 120 sec，更佳設為 5 sec ~ 60 sec。

【0086】 可藉由以上方法製造無方向性電磁鋼板。再者，在進行了所述最終退火後，亦可任意地在無方向性電磁鋼板的表面形成絕緣被膜。絕緣被膜的 formed 可在通常已知的條件下進行。

[實施例]

【0087】 為了確認本發明的效果，按照以下流程製作無方向性電磁鋼板並對其磁特性進行評價。

【0088】 對具有表 1 ~ 表 3 所示的成分組成的鋼板坯在 1120°C 下進行 30 min 加熱後進行熱軋，製成板厚 1.9 mm 的熱軋鋼板。繼而，對所述熱軋鋼板在 950°C × 30 sec 的條件下實施熱軋板退火，製成熱軋退火板。對所述熱軋退火板進行酸洗後進行冷軋，製成

表 4~表 6 所示的最終板厚的冷軋鋼板。

【0089】 對所述冷軋鋼板在表 4~表 6 所示的條件下實施酸處理，繼而進行最終退火，製成無方向性電磁鋼板。所述最終退火是在以體積%比計 $H_2 : N_2 = 20 : 80$ 的氣氛下以 $1000^\circ C \times 15 \text{ sec}$ 的條件實施。

【0090】 再者，在 Mn 量過剩的比較例 No.14 中，由於在熱軋時產生了板坯破裂而中斷了製造。同樣地，在 Al 量過剩的比較例 No.15、及 Si 量過剩的比較例 No.18 中，亦由於在熱軋時產生了板坯破裂而中斷了製造。另外，在 P 量過剩的比較例 No.21 中，由於在冷軋時產生了破裂而中斷了製造。

【0091】 （表層氮化量）

接著，自所獲得的無方向性電磁鋼板中採取試驗片並進行電解提取分析，在該無方向性電磁鋼板的自其中一個表面至板厚的 $1/20$ 深度的範圍中，測定以 AlN 的形式存在的 N 的量（表層氮化量）。

【0092】 （氧化物層的厚度）

另外，在所獲得的無方向性電磁鋼板表面形成了含有 Al 及 Si 中的一者或兩者的氧化物層。藉由掃描穿透電子顯微鏡-能量分散式 X 射線光譜法（STEM-EDS）測定所述氧化物層的厚度。具體而言，以 0.5 nm 間隔進行 EDS 圖（map）測定，獲得元素分析圖。在所述元素分析圖中，將存在於鋼板表面的、O 濃度為 15 原子%以上的層狀區域視為氧化物層而求出其厚度。

【0093】（氧化物層中的 Si 濃度）

藉由 STEM-EDS 來測定氧化物層中的 Si 濃度。具體而言，根據所述 STEM-EDS 測定中所獲得的元素分析圖，求出氧化物層中的 Si 濃度的平均值。

【0094】 另外，自所獲得的無方向性電磁鋼板中分別採取試樣，並自軋製方向（L 方向）及寬度方向（C 方向）切出寬度 30 mm×長度 180 mm 的試驗片，藉由愛普斯坦試驗測定（L+C）方向上的鐵損 $W_{10/400}$ 。再者，在本實施例中，在測定出的鐵損 $W_{10/400}$ 低於利用下述（1）式求出的鐵損基準值（W/kg）的情況下，判斷為高頻鐵損良好。

$$\text{鐵損基準值 (W/kg)} = 21.8 \times t + 7.5 \dots (1)$$

此處，t：無方向性電磁鋼板的板厚（mm）

【0095】 將測定結果一併記載於表 4～表 6 中。根據該結果可知，滿足本發明條件的無方向性電磁鋼板在優異高頻區域下的鐵損均減少。藉由本發明，在不大量添加會招致磁通密度降低的合金元素的情況下實現高頻區域下的鐵損減少，因此本發明的無方向性電磁鋼板可適宜地用作混合動力電動汽車或電動汽車、高速發電機、空調壓縮機、吸塵器、機床等的馬達鐵芯用材料。

【0096】 [表 1]

表 1

No.	成分組成 (質量%) *													其他
	C	Si	Mn	P	S	Al	Co	Ti	Nb	O	N	其他		
1	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0021	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	Sn : 0.03		
2	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0021	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	Sn : 0.03		
3	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0021	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	Sn : 0.03		
4	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0021	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	Sn : 0.03		
5	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0002	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	Sn : 0.03		
6	0.0025	1.9	0.5	0.01	0.0019	0.6	0.0029	0.0013	0.0011	0.0025	0.0024	-		
7	0.0025	3.8	0.5	0.01	0.0019	0.6	0.0029	0.0013	0.0011	0.0025	0.0024	-		
8	0.0025	3.8	0.5	0.01	0.0019	0.6	0.0029	0.0013	0.0011	0.0025	0.0024	-		
9	0.0025	3.8	0.5	0.01	0.0019	0.6	0.0029	0.0013	0.0011	0.0025	0.0024	-		
10	0.0025	3.8	0.5	0.01	0.0019	0.6	0.0029	0.0013	0.0011	0.0025	0.0024	-		
11	0.0025	3.8	0.5	0.01	0.0019	0.6	0.0029	0.0013	0.0011	0.0025	0.0024	-		
12	0.0028	3.2	0.8	0.01	0.0024	1.2	0.0024	0.0008	0.0012	0.0021	0.0019	Sn : 0.03		
13	0.0028	3.2	0.8	0.01	0.0024	1.8	0.0024	0.0008	0.0012	0.0021	0.0020	Sn : 0.03		
14	0.0029	3.5	2.5	0.01	0.0024	0.5	0.0021	0.0008	0.0011	0.0021	0.0028	-		
15	0.0025	3.3	0.1	0.01	0.0024	3.5	0.0015	0.0008	0.0011	0.0021	0.0021	-		
16	0.0019	4.2	0.3	0.01	0.0015	0.3	0.0026	0.0014	0.0012	0.0019	0.0027	Sb : 0.01		
17	0.0019	5.6	0.3	0.01	0.0015	0.3	0.0027	0.0014	0.0012	0.0019	0.0027	-		
18	0.0022	7.2	0.2	0.01	0.0024	0.3	0.0038	0.0008	0.0011	0.0021	0.0028	-		
19	0.0021	4.0	0.4	0.01	0.0026	0.6	0.0032	0.0011	0.0013	0.0028	0.0024	Sn : 0.03		
20	0.0021	4.0	0.4	0.01	0.0026	0.6	0.0032	0.0011	0.0013	0.0028	0.0024	Sn : 0.03		
21	0.0026	3.2	0.1	0.25	0.0026	1.5	0.0025	0.0011	0.0013	0.0028	0.0024	Sn : 0.06		
22	0.0024	3.4	1.2	0.01	0.0019	0.9	0.0024	0.0016	0.0014	0.0027	0.0021	Sn : 0.03		
23	0.0024	3.3	1.8	0.01	0.0019	0.7	0.0024	0.0016	0.0014	0.0027	0.0021	Sn : 0.03		

*剩餘部分為 Fe 及不可避免的雜質

【0097】 [表 2]

表 2

No.	成分組成 (質量%) *													
	C	Si	Mn	P	S	Al	Co	Ti	Nb	O	N	其他		
24	0.0018	3.5	0.2	0.01	0.0015	0.9	0.0021	0.0012	0.0009	0.0027	0.0021	Sb : 0.05		
25	0.0017	3.6	0.5	0.01	0.0024	0.8	0.0027	0.0016	0.0014	0.0027	0.0021	Ca : 0.0034		
26	0.0017	3.6	0.5	0.01	0.0026	0.8	0.0027	0.0016	0.0014	0.0027	0.0021	Mg : 0.0025		
27	0.0017	3.6	0.5	0.01	0.0027	0.8	0.0027	0.0016	0.0014	0.0027	0.0021	REM : 0.0072		
28	0.0025	3.3	0.6	0.01	0.0059	0.9	0.0019	0.0018	0.0013	0.0029	0.0026	Sn : 0.04		
29	0.0025	3.8	0.2	0.01	0.0015	0.5	0.0021	0.0041	0.0013	0.0029	0.0026	Sn : 0.04		
30	0.0025	3.8	0.2	0.01	0.0015	0.5	0.0021	0.0007	0.0038	0.0029	0.0026	Sn : 0.04		
31	0.0025	3.8	0.2	0.01	0.0015	0.5	0.0021	0.0007	0.0011	0.0064	0.0026	Sn : 0.04		
32	0.0025	3.8	0.2	0.01	0.0015	0.5	0.0021	0.0007	0.0011	0.0021	0.0065	Sn : 0.04		
33	0.0021	4.1	0.5	0.01	0.0023	0.7	0.0024	0.0012	0.0013	0.0023	0.0022	Sn : 0.03		
34	0.0021	4.1	0.5	0.01	0.0023	0.7	0.0024	0.0012	0.0013	0.0023	0.0022	Sn : 0.03		
35	0.0021	4.1	0.5	0.01	0.0023	0.7	0.0024	0.0012	0.0013	0.0023	0.0022	Sn : 0.03		
36	0.0026	3.4	0.9	0.01	0.0026	1.4	0.0019	0.0018	0.0012	0.0021	0.0023	Sn : 0.03		
37	0.0026	3.4	0.9	0.01	0.0026	1.4	0.0019	0.0018	0.0012	0.0021	0.0023	Sn : 0.03		
38	0.0026	3.4	0.9	0.01	0.0026	1.4	0.0019	0.0018	0.0012	0.0021	0.0023	Sn : 0.03		
39	0.0025	3.7	0.8	0.01	0.0021	0.8	0.0021	0.0013	0.0013	0.0032	0.0031	Sn : 0.03、Ca : 0.0029		
40	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0021	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	Sn : 0.03		
41	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0021	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	Sn : 0.03		
42	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0021	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	Sn : 0.03		
43	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0021	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	Sn : 0.03		
44	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0021	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	Sn : 0.03		
45	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0021	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	Sn : 0.03		

*剩餘部分為 Fe 及不可避免的雜質

【0098】 [表 3]

表 3

No.	成分組成 (質量%) *												
	C	Si	Mn	P	S	Al	Co	Ti	Nb	O	N	其他	
46	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0021	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	Sn : 0.03、Cu : 0.30	
47	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0021	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	Sn : 0.03、Cu : 0.50	
48	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0021	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	Sn : 0.03、Cr : 0.10	
49	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0021	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	Sn : 0.03、Cr : 0.30	
50	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0021	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	Sn : 0.03、Cr : 0.90	
51	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0021	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	Sn : 0.03、Ni : 0.04	
52	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0021	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	Sn : 0.03、Ni : 0.50	
53	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0021	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	Sn : 0.03、Ni : 0.80	
54	0.0025	3.5	0.4	0.01	0.0019	0.8	0.0021	0.0011	0.0009	0.0024	0.0027	Sn : 0.03、Cu : 0.30、Cr : 0.10、Ni : 0.10	
55	0.0028	3.2	0.8	0.01	0.0024	1.2	0.0024	0.0008	0.0012	0.0021	0.0019	Sn : 0.03、Zn : 0.0015	
56	0.0028	3.2	0.8	0.01	0.0024	1.2	0.0024	0.0008	0.0012	0.0021	0.0019	Sn : 0.03、Zn : 0.0045	
57	0.0028	3.2	0.8	0.01	0.0024	1.2	0.0024	0.0008	0.0012	0.0021	0.0019	Sn : 0.03、Zn : 0.021	
58	0.0028	3.2	0.8	0.01	0.0024	1.2	0.0024	0.0008	0.0012	0.0021	0.0019	Sn : 0.03、Mo : 0.0029	
59	0.0028	3.2	0.8	0.01	0.0024	1.2	0.0024	0.0008	0.0012	0.0021	0.0019	Sn : 0.03、Mo : 0.0300	
60	0.0028	3.2	0.8	0.01	0.0024	1.2	0.0024	0.0008	0.0012	0.0021	0.0019	Sn : 0.03、Zn : 0.0068、Mo : 0.0050	
61	0.0028	3.2	0.8	0.01	0.0024	1.2	0.0024	0.0008	0.0012	0.0021	0.0019	Sn : 0.03、W : 0.0011	
62	0.0028	3.2	0.8	0.01	0.0024	1.2	0.0024	0.0008	0.0012	0.0021	0.0019	Sn : 0.03、W : 0.014	
63	0.0028	3.2	0.8	0.01	0.0024	1.2	0.0024	0.0008	0.0012	0.0021	0.0019	Sn : 0.03、W : 0.036	
64	0.0024	3.4	1.2	0.01	0.0019	0.9	0.0024	0.0016	0.0014	0.0027	0.0021	Sn : 0.03、Ga : 0.0012	
65	0.0024	3.4	1.2	0.01	0.0019	0.9	0.0024	0.0016	0.0014	0.0027	0.0021	Sn : 0.03、Ge : 0.0024	
66	0.0024	3.4	1.2	0.01	0.0019	0.9	0.0024	0.0016	0.0014	0.0027	0.0021	Sn : 0.03、Ga : 0.0034、Ge : 0.0042	
67	0.0024	3.4	1.2	0.01	0.0019	0.9	0.0024	0.0016	0.0014	0.0027	0.0021	Sn : 0.03、Ga : 0.0067	
68	0.0024	3.4	1.2	0.01	0.0019	0.9	0.0024	0.0016	0.0014	0.0027	0.0021	Sn : 0.03、Ge : 0.081	
69	0.0024	3.4	1.2	0.01	0.0019	0.9	0.0024	0.0016	0.0014	0.0027	0.0021	Sn : 0.03、Ga : 0.0008、Ge : 0.0007	

*剩餘部分為 Fe 及不可避免的雜質

【0099】 [表 4]

表 4

No.	最終板厚 (mm)	酸處理				測定結果				備註
		酸	酸濃度 (重量%)	酸處理時間 (sec)	表層氮化量 (質量%)	氧化物層		鐵損基準值 (W/kg)	W _{10/400} (W/kg)	
						厚度 (nm)	Si 濃度 (原子%)			
1	0.25	磷酸	10	5	0.0019	30	32	13.0	11.4	發明例
2	0.25	鹽酸	10	5	0.0018	40	32	13.0	11.3	發明例
3	0.25	硫酸	10	5	0.0015	35	32	13.0	11.2	發明例
4	0.25	硝酸	10	5	0.0014	25	32	13.0	11.1	發明例
5	0.25	磷酸	10	5	0.0054	30	12	13.0	13.9	比較例
6	0.25	磷酸	10	5	0.0019	40	12	13.0	14.3	比較例
7	0.30	硝酸+鹽酸	20	3	0.0015	20	35	14.0	11.0	發明例
8	0.30	鹽酸+磷酸	15	15	0.0021	70	33	14.0	11.3	發明例
9	0.30	鹽酸	2	10	0.0058	5	3	14.0	15.0	比較例
10	0.30	鹽酸	8	80	0.0049	115	7	14.0	14.2	比較例
11	0.30	硝酸+鹽酸+磷酸	15	5	0.0015	25	33	14.0	12.2	發明例
12	0.27	硫酸+鹽酸+磷酸	25	25	0.0018	75	34	13.4	11.8	發明例
13	0.25	硝酸	20	5	0.0016	40	33	13.0	11.3	發明例
14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
16	0.25	磷酸	25	5	0.0019	55	38	13.0	10.9	發明例
17	0.25	磷酸	25	5	0.0018	50	38	13.0	10.0	發明例
18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
19	0.35	硝酸	15	10	0.0008	60	23	15.1	12.6	發明例
20	0.20	硝酸	15	20	0.0015	70	23	11.9	9.1	發明例
21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
22	0.25	鹽酸	5	30	0.0021	50	5	13.0	11.4	發明例
23	0.25	鹽酸	5	30	0.0020	50	5	13.0	11.2	發明例

【0100】 [表 5]

表 5

No.	最終板厚 (mm)	酸處理			測定結果			備註		
		酸	酸濃度 (重量%)	酸處理時間 (sec)	表層氮化量 (質量%)	氧化物層			W _{10/400} (W/kg)	
						厚度 (nm)	Si 濃度 (原子%)			鐵損基準值 (W/kg)
24	0.27	磷酸	3	50	0.0025	70	3	13.4	11.7	發明例
25	0.25	硝酸+鹽酸	8	20	0.0021	50	7	13.0	11.1	發明例
26	0.25	硫酸	10	15	0.0015	45	22	13.0	11.0	發明例
27	0.25	硫酸	10	15	0.0015	45	22	13.0	11.0	發明例
28	0.25	鹽酸+磷酸	20	5	0.0024	30	15	13.0	14.4	比較例
29	0.25	鹽酸+磷酸	20	5	0.0021	30	15	13.0	15.2	比較例
30	0.25	鹽酸+磷酸	20	5	0.0022	30	15	13.0	15.1	比較例
31	0.25	鹽酸+磷酸	20	5	0.0021	30	15	13.0	14.8	比較例
32	0.25	鹽酸+磷酸	20	5	0.0054	30	15	13.0	16.5	比較例
33	0.20	鹽酸+硝酸	15	4	0.0019	35	33	11.9	9.3	發明例
34	0.25	鹽酸+硝酸	15	4	0.0018	35	33	13.0	10.5	發明例
35	0.30	鹽酸+硝酸	15	4	0.0018	35	33	14.0	11.9	發明例
36	0.15	硫酸+磷酸	25	2	0.0013	40	34	10.8	8.8	發明例
37	0.20	硫酸+磷酸	25	2	0.0012	40	34	11.9	9.5	發明例
38	0.25	硫酸+磷酸	25	2	0.0012	40	34	13.0	10.7	發明例
39	0.25	硫酸+磷酸	25	2	0.0012	40	34	13.0	10.9	發明例
40	0.25	硝酸	3	1	0.0023	15	2	13.0	12.2	發明例
41	0.25	硝酸	3	60	0.0022	35	3	13.0	12.1	發明例
42	0.25	硝酸	30	1	0.0021	40	24	13.0	12.0	發明例
43	0.25	硝酸	30	60	0.0021	75	30	13.0	12.0	發明例
44	0.25	鹽酸	20	70	0.0048	85	14	13.0	14.5	比較例
45	0.25	鹽酸	20	90	0.0049	95	13	13.0	14.7	比較例

【0101】 [表 6]

表 6

No.	最終板厚 (mm)	酸處理				測定結果				備註
		酸	酸濃度 (重量%)	酸處理時間 (sec)	表層氮化量 (質量%)	氧化物層		鐵損基準值 (W/kg)	W _{10/400} (W/kg)	
						厚度 (nm)	Si 濃度 (原子%)			
46	0.25	硫酸	10	5	0.0015	35	22	13.0	11.1	發明例
47	0.25	硫酸	10	5	0.0015	35	22	13.0	11.0	發明例
48	0.25	硫酸	10	5	0.0015	35	22	13.0	11.1	發明例
49	0.25	硫酸	10	5	0.0015	35	22	13.0	11.1	發明例
50	0.25	硫酸	10	5	0.0015	35	22	13.0	11.0	發明例
51	0.25	硫酸	10	5	0.0015	35	22	13.0	11.1	發明例
52	0.25	硫酸	10	5	0.0015	35	22	13.0	11.0	發明例
53	0.25	硫酸	10	5	0.0015	35	22	13.0	11.0	發明例
54	0.25	硫酸	10	5	0.0015	35	22	13.0	11.0	發明例
55	0.27	硫酸+鹽酸+磷酸	25	25	0.0017	75	34	13.4	11.7	發明例
56	0.27	硫酸+鹽酸+磷酸	25	25	0.0016	75	34	13.4	11.6	發明例
57	0.27	硫酸+鹽酸+磷酸	25	25	0.0015	75	34	13.4	11.5	發明例
58	0.27	硫酸+鹽酸+磷酸	25	25	0.0017	75	34	13.4	11.7	發明例
59	0.27	硫酸+鹽酸+磷酸	25	25	0.0017	75	34	13.4	11.7	發明例
60	0.27	硫酸+鹽酸+磷酸	25	25	0.0016	75	34	13.4	11.7	發明例
61	0.27	硫酸+鹽酸+磷酸	25	25	0.0017	75	34	13.4	11.7	發明例
62	0.27	硫酸+鹽酸+磷酸	25	25	0.0017	75	34	13.4	11.7	發明例
63	0.27	硫酸+鹽酸+磷酸	25	25	0.0017	75	34	13.4	11.6	發明例
64	0.25	鹽酸	5	30	0.0021	50	16	13.0	11.3	發明例
65	0.25	鹽酸	5	30	0.0021	50	16	13.0	11.2	發明例
66	0.25	鹽酸	5	30	0.0021	50	16	13.0	11.2	發明例
67	0.25	鹽酸	5	30	0.0021	50	16	13.0	11.2	發明例
68	0.25	鹽酸	5	30	0.0021	50	16	13.0	11.2	發明例
69	0.25	鹽酸	5	30	0.0021	50	16	13.0	11.3	發明例

【0102】 【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種無方向性電磁鋼板，具有以質量%計含有

C：0.0050%以下、

Si：2.0%～6.5%、

Mn：0.05%～2.0%、

P：0.10%以下、

S：0.0050%以下、

Al：0.3%～3.0%、

N：0.0050%以下、

Co：0.0005%～0.0050%、

Ti：0.0030%以下、

Nb：0.0030%以下、及

O：0.0050%以下、且

剩餘部分包含 Fe 及不可避免的雜質的成分組成，

在至少一個表面，在自所述表面至板厚的 1/20 深度的範圍內，以 AlN 的形式存在的 N 的量為 0.003 質量%以下，

在所述表面具有含有 Al 及 Si 中的一者或兩者、厚度為 10 nm 以上且小於 80 nm 的氧化物層。

【請求項2】 如請求項 1 所述的無方向性電磁鋼板，其中，所述氧化物層中的 Si 濃度為 12 原子%以上。

【請求項3】 如請求項 1 或請求項 2 所述的無方向性電磁鋼板，其中，所述成分組成進一步以質量%計含有下述 A 群組～F 群組內

的一群組以上，

A 群組是 Sn：0.005%～0.20%、及 Sb：0.005%～0.20%中的一者或兩者

B 群組是合計為 0.0005%～0.020%的選自由 Ca、Mg、及稀土金屬所組成的群組中的至少一個

C 群組是合計為 0.03%～1.0%的選自由 Cu、Cr、及 Ni 所組成的群組中的至少一個

D 群組是合計為 0.0005%～0.01%的 Ge 及 Ga 中的一者或兩者

E 群組是 Zn：0.001%～0.05%

F 群組是合計為 0.001%～0.05%的 Mo 及 W 中的一者或兩者。

【請求項4】 一種無方向性電磁鋼板的製造方法，對鋼素材實施一次冷軋或隔著中間退火的兩次以上的冷軋而製成冷軋鋼板，並

對所述冷軋鋼板實施最終退火來製造無方向性電磁鋼板，所述鋼素材具有以質量%計含有

C：0.0050%以下、

Si：2.0%～6.5%、

Mn：0.05%～2.0%、

P：0.10%以下、

S：0.0050%以下、

Al：0.3%～3.0%、

N：0.0050%以下、

Co : 0.0005% ~ 0.0050%、

Ti : 0.0030%以下、

Nb : 0.0030%以下、及

O : 0.0050%以下、且

剩餘部分包含 Fe 及不可避免的雜質的成分組成，

所述無方向性電磁鋼板的製造方法在所述冷軋後、且所述最終退火前，使用以合計濃度 3 重量% ~ 30 重量%包含選自由鹽酸、磷酸、硫酸、及硝酸所組成的群組中的至少一個的酸，對鋼板表面實施 1 sec ~ 60 sec 的酸處理。

【請求項5】 如請求項 4 所述的無方向性電磁鋼板的製造方法，其中，在所述冷軋之前，對所述鋼素材進行熱軋而製成熱軋鋼板，對所述熱軋鋼板實施熱軋板退火而製成熱軋退火板，將所述熱軋退火板供於所述冷軋。

【請求項6】 如請求項 4 或請求項 5 所述的無方向性電磁鋼板的製造方法，其中，所述成分組成進一步以質量%計含有下述 A 群組 ~ F 群組內的一群組以上，

A 群組是 Sn : 0.005% ~ 0.20%、及 Sb : 0.005% ~ 0.20%中的一者或兩者

B 群組是合計為 0.0005% ~ 0.020%的選自由 Ca、Mg、及稀土金屬所組成的群組中的至少一個

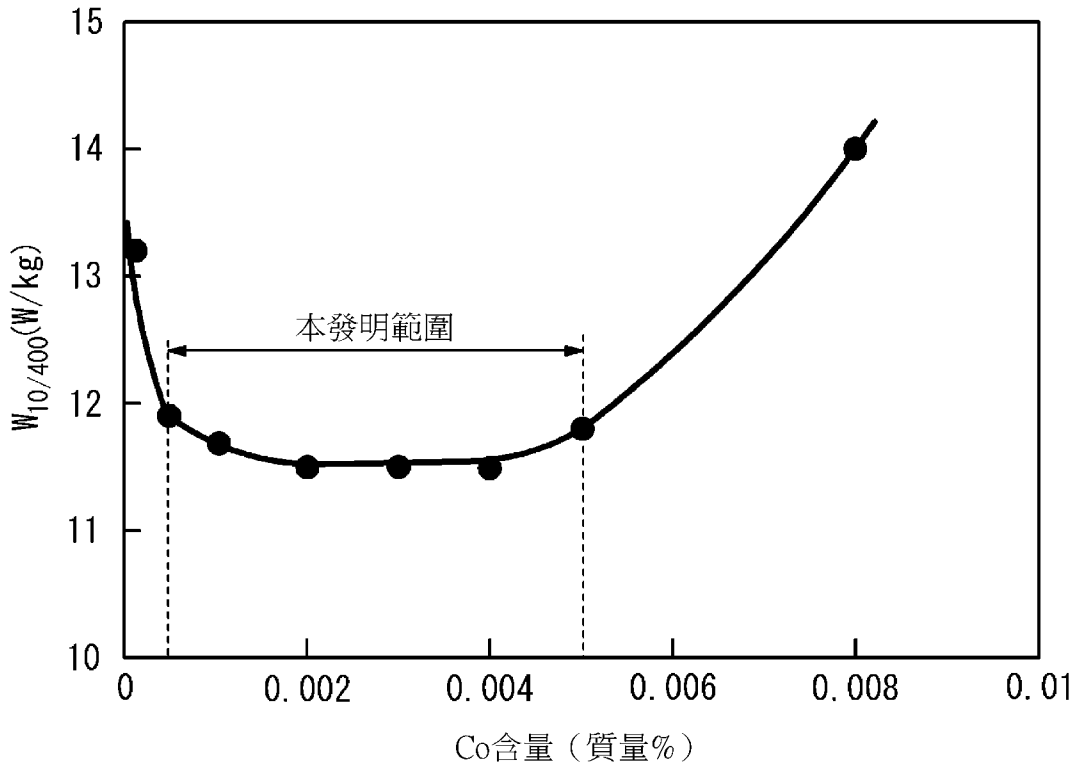
C 群組是合計為 0.03% ~ 1.0%的選自由 Cu、Cr、及 Ni 所組成的群組中的至少一個

D 群組是合計為 0.0005%~0.01%的 Ge 及 Ga 中的一者或兩者

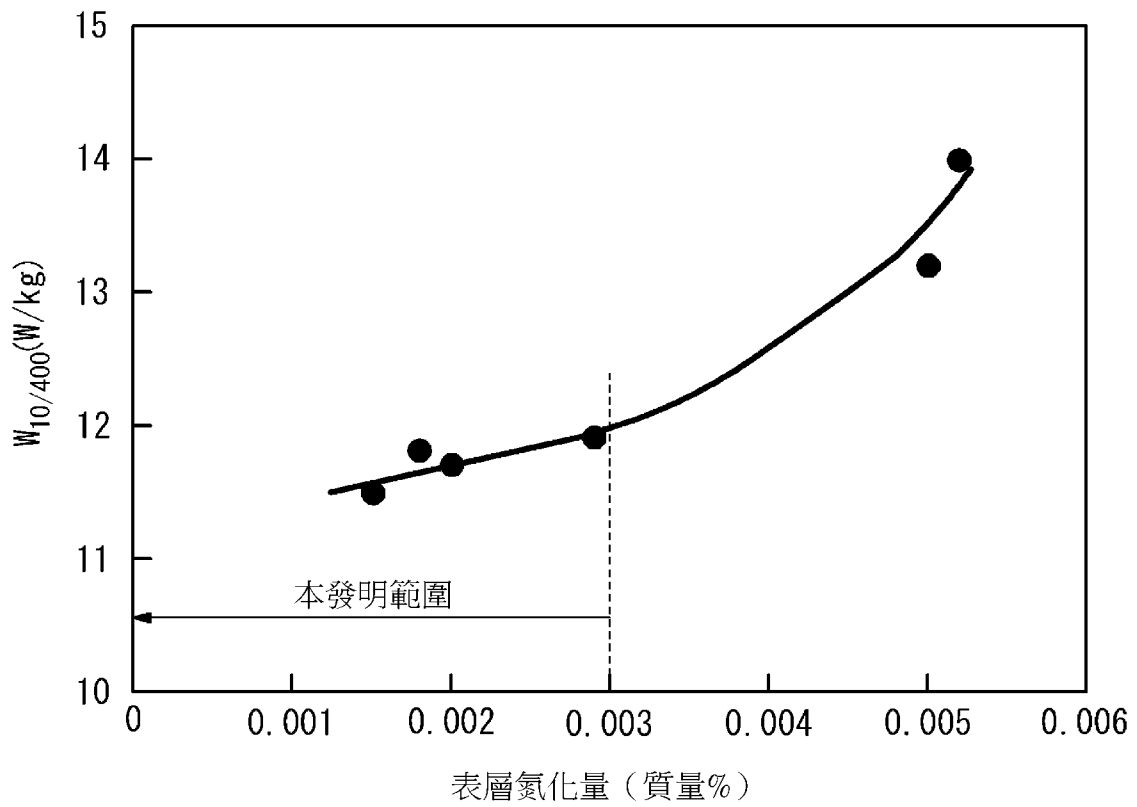
E 群組是 Zn : 0.001%~0.05%

F 群組是合計為 0.001%~0.05%的 Mo 及 W 中的一者或兩者。

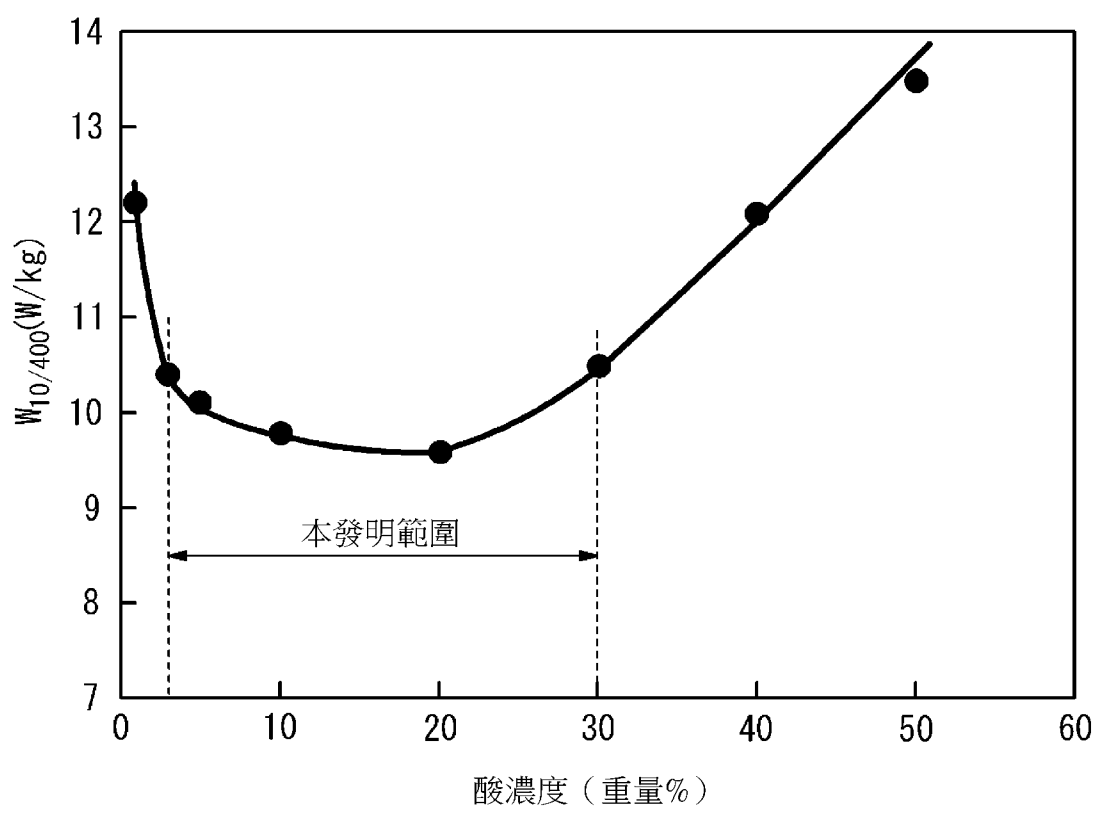
【發明圖式】



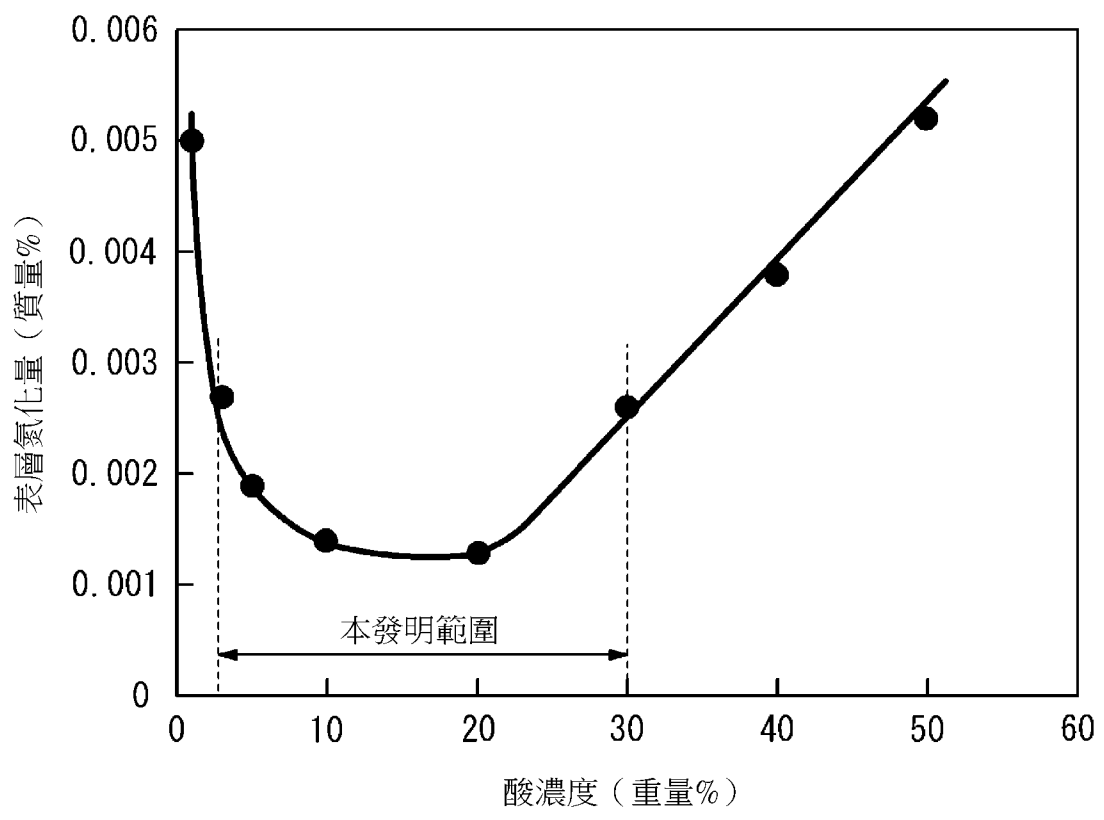
【圖1】



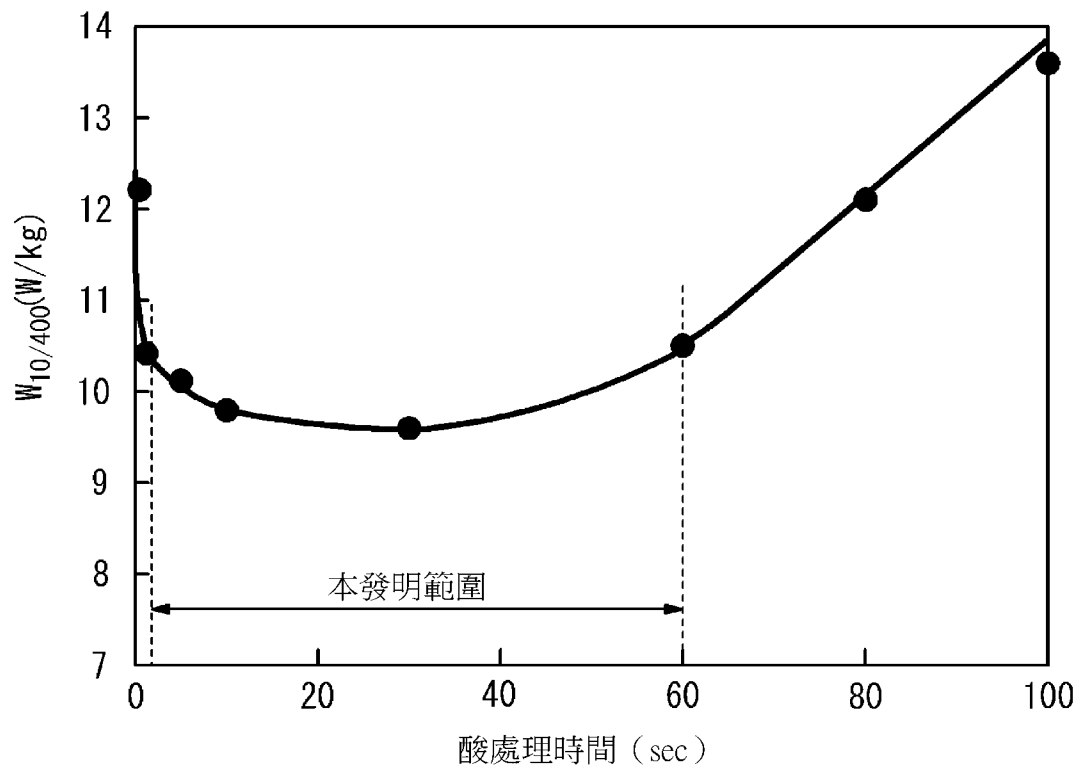
【圖2】



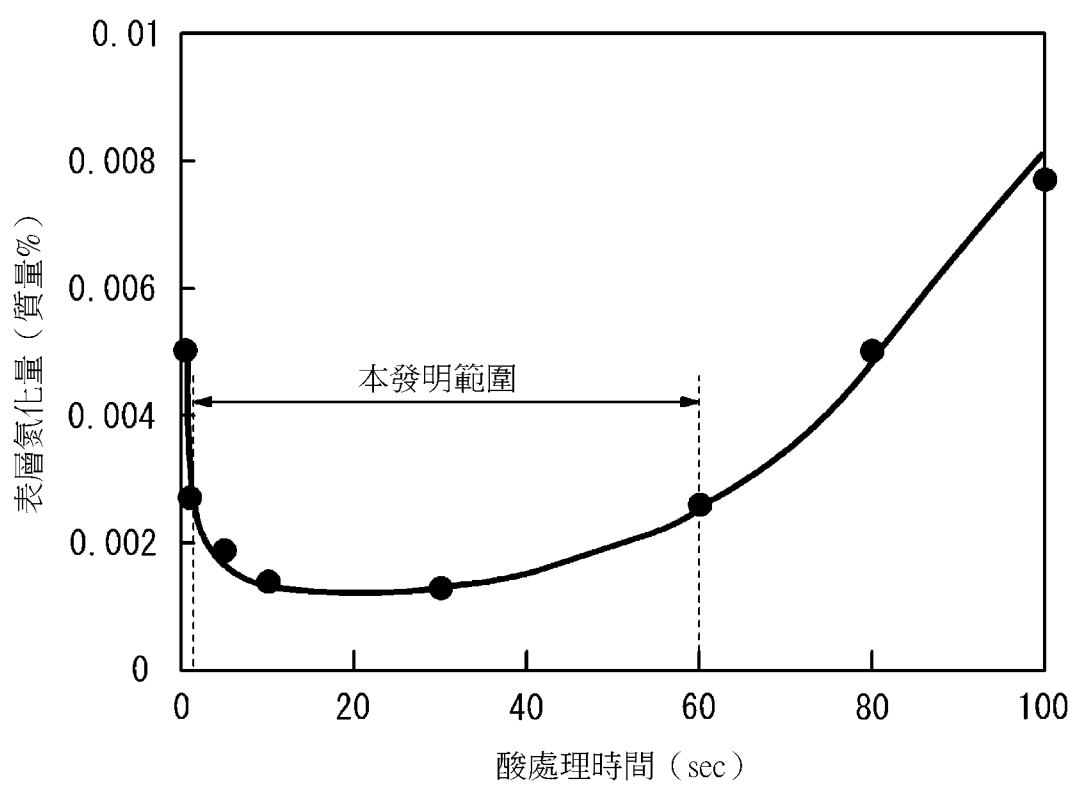
【圖3】



【圖4】



【圖5】



【圖6】