(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年7月16日(16.07.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/145317 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 22/00 (2006.01) *C23C 26/00* (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01) *H01F 1/147* (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) *C22C 38/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/000341

(22) 国際出願日： 2020年1月8日(08.01.2020)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2019-000926 2019年1月8日(08.01.2019) JP

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

(72) 発明者: 高橋 史明 (**TAKAHASHI, Fumiaki**); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目６番１号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (**AOKI, Atsushi** et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目５番１号 虎ノ門３７森ビル青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

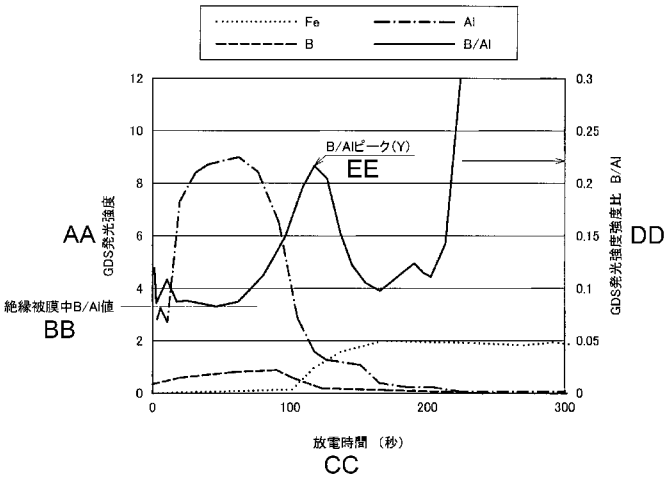
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) **Title:** GRAIN-ORIENTED ELECTRICAL STEEL SHEET AND METHOD FOR MANUFACTURING GRAIN-ORIENTED ELECTRICAL 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1



AA GDS light emission intensity
BB Value of B/Al in insulation coating film
CC Discharge time (seconds)
DD Intensity ratio of GDS light emission intensity
EE B/Al peak (Y)

(57) **Abstract:** Provided are a grain-oriented electrical steel sheet having an aluminum borate coating film whereby greater tension can be applied than in the prior art, and a method for manufacturing a grain-oriented electrical steel sheet. A grain-oriented electrical steel sheet pertaining to the present invention has a steel sheet, and an insulation coating film comprising an oxide including aluminum and boron, provided on the steel sheet, the oxide including a crystalline oxide, and the maximum value of the light emission intensity ratio of boron to aluminum at the boundary between the insulation coating film and the steel sheet, measured by glow discharge emission spectroscopy, being 2.5 to 4.0 times the light emission intensity ratio of boron to aluminum in the insulation coating film.

WO 2020/145317 A1

[続葉有]

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)）

(57) 要約：従来よりも大きな張力付与が可能なホウ酸アルミニウム被膜を有する方向性電磁鋼板および方向性電磁鋼板の製造方法を提供する。 本発明に係る方向性電磁鋼板は、鋼板と、前記鋼板上に設けられた、アルミニウムとホウ素とを含む酸化物からなる絶縁被膜と、を有し、前記酸化物は、結晶質酸化物を含み、グロー放電発光分光分析法によって測定される、前記絶縁被膜と前記鋼板との界面におけるアルミニウムに対するホウ素の発光強度比の最大値は、前記絶縁被膜におけるアルミニウムに対するホウ素の発光強度比の２．５倍以上４．０倍以下である。

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。

背景技術

[0002] 方向性電磁鋼板は、｛１１０｝＜００１＞を主方位とする結晶組織を有し、変圧器の鉄心材料として多用されており、特にエネルギーロスを少なくするために鉄損の小さい材料が求められている。

[0003] 特許文献１には、方向性電磁鋼板の鉄損を低減する手段として、仕上げ焼鈍後の鋼板表面にレーザービームを照射して局部的な歪を与え、それによって磁区を細分化する方法が開示されている。

特許文献２には、鉄心加工後の歪取り焼鈍（応力除去焼鈍）を施した後もその効果が消失しない磁区細分化手段が開示されている。

[0004] 一方で、鉄及び珪素を含有する鉄合金は結晶磁気異方性が大きいため、外部張力を付加すると磁区の細分化が起こり、鉄損の主要素である渦電流損失を低下させることができる。特に、５％以下の珪素を含有する方向性電磁鋼板の鉄損の低減には鋼板に張力を付与することが有効であることが知られている。この張力は、表面に形成された被膜によって付与される。

[0005] 方向性電磁鋼板には、仕上げ焼鈍工程で鋼板表面の酸化物と焼鈍分離剤とが反応して生成するフォルステライトを主体とする一次被膜、及び特許文献３等に開示されたコロイド状シリカとリン酸塩とを主体とするコーティング液を焼き付けることによって生成する非晶質を主とする二次被膜の２層の被膜によって、板厚０．２３ｍｍの場合で１０ＭＰａ程度の張力が付与されている。

[0006] これに対して、特許文献４では、ホウ酸アルミニウム結晶を主とする被膜を表面に有する方向性電磁鋼板が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開昭５５－０１８５６６号公報

特許文献2：特開昭６２－８６１７５号公報

特許文献3：特開昭４８－３９３３８号公報

特許文献4：特開平６－６５７５４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献３に開示されるような従来被膜の場合、被膜量を多くすることによりさらに大きな張力付与が可能で、張力向上による鉄損改善の可能性は残されているものの、付与張力向上のために現状以上に被膜を厚くすることは、占積率の低下をもたらすため好ましくない。このため、占積率低下を引き起こすことなく、密着性に優れ、薄くて鋼板に大きな張力が付与できる被膜が望まれている。

[0009] ある被膜が高張力被膜となるためには、被膜のヤング率が高く、かつ熱膨張係数が小さいことが求められる。一般に、結晶は非晶質よりもヤング率が高い。特許文献４に記載されるホウ酸アルミニウムからなる被膜は主たる構成物が結晶であるためシリカとリン酸塩からなる従来の非晶質の被膜よりもヤング率が高い。熱膨張係数も十分に低いため、ヤング率の効果と相まって、特許文献３に開示されたような被膜よりも高い張力を得ることが可能である。

[0010] しかしながら、より一層大きな張力を付与可能な被膜が求められている。ホウ酸アルミニウムによる高張力被膜を実現するためには、被膜中にホウ酸アルミニウム結晶を十分に生成する必要がある。張力被膜がすべてホウ酸アルミニウム結晶から構成されていれば理想的であるが、実際には焼き付け時における表面からの元素の蒸散等により、被膜内での元素の不均一性が生じることは不可避である。元素分布が適当ではないとホウ酸アルミニウムが十分に形成されず、高い張力が得られないと考えられるが、これまで元素分布と張力の関係は明らかではなかった。

[0011] 本発明は、従来よりも大きな張力付与が可能なホウ酸アルミニウム被膜を有する方向性電磁鋼板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する。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、ホウ酸アルミニウム被膜でより高い張力を得るために、被膜内での元素分布と張力の関係を明らかにし、高い張力が得られる条件を明確にする必要があると考えた。そして鋭意検討の結果、被膜と鋼板との界面付近のホウ素量が多いと高い張力が得られることを知見した。

本発明は上記の知見に基づきなされたものであって、その要旨は以下のとおりである。

[0013] （１） 鋼板と、

前記鋼板上に設けられた、アルミニウムとホウ素とを含む酸化物からなる絶縁被膜と、を有し、

前記酸化物は、結晶質酸化物を含み、

グロー放電発光分光分析法によって測定される、前記絶縁被膜と前記鋼板との界面におけるアルミニウムに対するホウ素の発光強度比の最大値は、前記絶縁被膜におけるアルミニウムに対するホウ素の発光強度比の２．５倍以上４．０倍以下である、方向性電磁鋼板。

（２）Al_2O_3／B_2O_3換算の質量比が１．８～２．６のホウ素源およびアルミニウム源を含む塗布液を鋼板表面に塗布することと、

露点が０～４０℃で水素を０～２５体積％含む不活性ガス雰囲気中で、前記鋼板を４５０～６００℃の範囲にある所定の温度まで、平均の昇温速度を２～５℃／秒で加熱したのち、２００℃以下まで冷却速度１０℃／秒以上の冷却速度で冷却することと、

前記鋼板を、７５０℃まで昇温速度を平均で１０～１００℃/秒で昇温し、７５０～１０００℃の温度域で２０～１２０秒の間熱処理することと、を有する、方向性電磁鋼板の製造方法。

発明の効果

[0014] 以上説明したように本発明によれば、絶縁被膜と鋼板との界面付近のホウ素量を制御することで、従来よりも大きな張力付与が可能なホウ酸アルミニウム被膜を有する方向性電磁鋼板を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の一実施形態における方向性電磁鋼板の一例における絶縁被膜および鋼板のグロー放電発光分光分析チャートである。

発明を実施するための形態

[0016] 以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。

[0017] ＜１．方向性電磁鋼板＞

以下、本実施形態に係る方向性電磁鋼板について説明する。本実施形態に係る方向性電磁鋼板は、鋼板（母材鋼板）と、鋼板上に設けられた、アルミニウムとホウ素とを含む酸化物からなる絶縁被膜と、を有する。

[0018] 本実施形態において使用可能な鋼板（母材鋼板）については、二次再結品が完了しているものであれば特に制限はない。母材鋼板として一般的に用いられる鋼板は、例えば仕上げ焼鈍（二次再結品焼鈍）時に形成されたフォルステライト質の一次被膜を有する鋼板が本実施形態において使用可能な鋼板である。

[0019] 上述したように、鋼板の表面上にはアルミニウムとホウ素とを含む酸化物からなる絶縁被膜が設けられている。そして、絶縁被膜の酸化物は、結晶質酸化物を含み、グロー放電発光分光分析法（Ｇｒｏｗ　Ｄｉｓｃｈａｒｇｅ　ｏｐｔｉｃａｌ　ｅｍｉｓｓｉｏｎ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ：ＧＤＳ）によって測定される、絶縁被膜と鋼板との界面におけるアルミニウムに対するホウ素の発光強度比Ｂ／ＡＩの最大値は、絶縁被膜におけるアルミニウムに対するホウ素の発光強度比Ｂ／ＡＩの２．５倍以上４．０倍以下である。これにより、方向性電磁鋼板の張力が向上する。以下、本発明者の着想とともに、詳細に説明する。

[0020] 本発明者は、絶縁被膜の特性の向上について調査及び検討を行った。その

結果、絶縁被膜（張力被膜）と鋼板との界面付近のホウ素量を制御することで高い張力を有した方向性電磁鋼板が得られることを見出した。具体的には、絶縁被膜中のアルミニウムに対するホウ素の発光強度比について、絶縁被膜と鋼板の界面での最大値が絶縁被膜中の値の２．５倍以上４倍以下である場合に高い張力を発現する絶縁被膜を有する方向性電磁鋼板が得られることを見出した。

[0021] 絶縁被膜の深さ方向の組成を測定する方法は種々あるが、ホウ酸アルミニウムを含む絶縁被膜は、成分としてホウ素、アルミニウム、酸素からなるためこれらを簡便に測定できるグロー放電発光分光分析法による方法が適当である。具体的には、絶縁被膜内の元素分布を定量化するために測定結果を以下のように処理する。

[0022] ＡｌとＢについてＧＤＳでスパッタ時間に対する発光強度の変化を測定したのち、両者の発光強度の比Ｂ／Ａｌ（以下Ｂ／Ａｌ値）のスパッタ時間依存性を得るが、図１に示したように、絶縁被膜と鋼板界面付近（以下界面）にあるＢ／Ａｌ値の最大値（以下Ｂ／Ａｌピーク）が高いと高張力が得られることが明らかとなった。ここで、図１におけるＧＤＳチャートにおいて、界面とは鉄（Ｆｅ）の発光強度が０近傍から一定値に立ち上がるまでの間と定義する。図１において、鉄の発光強度が０近傍の領域は絶縁被膜中の分析値であり、また鉄の発光強度が０ではない値でほぼ一定となっている領域は、鋼板の中の分析値である。したがって、図１に示した例において、鉄の発光強度が０近傍（ゼロ近傍とは、後述一定値の５％以下の強度の部分）から立ち上がる放電時間約１００秒から、鉄の発光強度がほぼ２で一定値（ここで、「一定値」とは、鋼板中の鉄発光強度値で、１秒平均の値について、その前の１秒平均の値からの変化が０．０５％以下である領域の値をいう）となる約１５０秒までの間が、被膜成分から鋼板成分に組成が変化する界面に対応する発光強度である。本発明で定義するＢ／Ａｌピークは、この領域で最も高い値を示すピークである。したがって、図１において放電時間１２０秒付近にあるＢ／Ａｌピーク（Ｙ）としたピークが本発明で定義するＢ／Ａ

Ｉピークであり、放電時間１０秒付近あるいは１９０秒付近にあるピークは本発明で定義するＢ／ＡＩピークには該当しない。Ｆｅ、Ｂ、ＡＩの発光強度を得るためのグロー放電発光分光分析法の測定条件の一例を表１に示す。

[0023] [表1]

表１　ＧＤＳ測定条件

装置名	Rigaku製　GDA750 Analyser
RF出力	30W
Correction Factor for Quantification	1
Tune/Load Capacitor Positions	Tune C1:561, Load C2:160, Automated Matching
Ar圧力	3hPa
データ間隔	0.04秒間隔、データレート10%
分析領域	4mmφ
測定元素毎の感度（PMTレベル）	Fe（Fe2）：2、B：2、Al：2
各元素で測定した発光線	Fe：271.903nm、B:208.959nm、Al：396.152nm
フォトマル電流	光電子倍増管0～150nAの電流に変換

[0024] ＧＤＳにおいて、各元素の発光強度の比は、スパッタされた試料の部分のこれら元素の組成比に相関する値を表す。したがって、絶縁被膜から測定されるＢ／ＡＩ値、および絶縁被膜と鋼板との界面付近のＢ／ＡＩピークの比を測定、算出することにより、絶縁被膜と比較した絶縁被膜と鋼板との界面付近のホウ素量を相対的に観察することが可能である。

[0025] 本発明では、張力付与特性に優れたホウ酸アルミニウム被膜（絶縁被膜）を有した方向性電磁鋼板を得るために、上記のようにして測定したホウ素の発光強度をアルミニウムの発光強度で割った値（発光強度）について、絶縁被膜中のＢ／ＡＩ値をＸとし、Ｂ／ＡＩピークの最大値の値をＹとしたとき、Ｙ／Ｘを２．５以上４．０以下とする。ここで、Ｘの値は、絶縁被膜中のＢ／ＡＩの値のうち、１秒平均のＢ／ＡＩ値について、その前の１秒平均の値からの変化が０．００１以下である領域全体の平均値である。

[0026] Ｙ／Ｘが２．５以上４．０以下であるということは、界面でのＢ／ＡＩ値が絶縁被膜中のＢ／ＡＩ値より大きいことを意味し、これはすなわちＡＩの量を基準とすると、界面でのＢの量は絶縁被膜中のＢの量より相対的に多いことを意味する。Ｙ／Ｘの値が適当であると張力が高くなる理由は明らかでは

ないが、被膜張力が高い絶縁被膜の鋼板との界面ではホウ酸アルミニウム結晶の生成が多く起こっていると推定され、このため高張力が発現していると考えられる。この理由は以下のように推定している。

[0027] 酸化ホウ素は融点が低いため、絶縁被膜中でホウ酸量が多い部分は溶融した酸化ホウ素が元素の拡散を速めていると考えられる。元素の拡散が速いとホウ酸アルミニウムを形成しやすくなると推定され、絶縁被膜焼き付け時に低温からホウ酸アルミニウム結晶が生成し、結果的にホウ酸アルミニウム結晶が多くなると考えられる。上記のような機構でホウ酸アルミニウム結晶が多くなると、被膜張力が高くなるものと考えられる。本発明では界面でのホウ酸の量を確保するためにＢの量に着目し、同じく絶縁被膜中に存在するＡＩの量で規格化したＢ／ＡＩ値を規定し、その値について絶縁被膜中の値に対してその下限を２．５倍とした。ただし、Ｂ／ＡＩピークが高すぎると、界面未反応のホウ素が多くなり湿潤雰囲気下では鋼板表面に水分が到達しやすくなり、錆の発生等問題が生じる場合がある。また、Ｂ／ＡＩピークが高すぎる場合にはかえって被膜張力が低下する場合がある。この原因は、Ｂが界面に集積しすぎると絶縁被膜中でのホウ素の存在が不均一となり、絶縁被膜の一部ではホウ酸アルミニウム結晶の形成が十分ではなくなって被膜張力が低下するためと推定される。このようなことから本発明では被膜中のＢ／ＡＩに対するＢ／ＡＩピークの値に上限を設けており、その値を４．０倍とするとよい結果が得られる。

[0028] Ｙ／Ｘは、上述した範囲内であればよいが、絶縁被膜の鋼板との界面におけるホウ酸アルミニウム結晶をより多くし、被膜張力をより一層大きくするために、好ましくは２．６以上、より好ましくは２．７以上である。また、Ｙ／Ｘは、絶縁被膜の鋼板との界面における過剰なホウ素を抑制し、被膜張力の低下を抑制するために、好ましくは３．８以下、より好ましくは３．５以下である。

[0029] 本実施形態に係る方向性電磁鋼板の絶縁被膜は、厚すぎる場合には方向性電磁鋼板に占める母材鋼板の占積率が低下するため目的に応じてできるだけ

薄いものが良く、母材鋼板厚さに対して５％以下の厚さが好ましい。より好ましく２は％以下である。なおこの被膜厚さは、鋼板両面の合計の厚さであり、母材鋼板板厚０．２３ｍｍの場合で例示すると、好ましい５％以下とはで両面合計で１１．５μｍ以下で、片面あたりの５．７５μｍ以下である。同様に、より好ましい２％以下は、両面合計で４．６μｍ以下で、片面あたり２．３μｍ以下である。また、張力付与の観点からは、極端に薄くては十分な効果が得られず、鋼板片面あたり０．１μｍ以上が好ましい。なお、鋼板板厚は特に制限されるものではなく、一例として０．１０ｍｍ以上０．３５ｍｍ以下としてもよい。

[0030] ＜２．方向性電磁鋼板の製造方法＞

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。本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法は、Al_2O_3／B_2O_3換算の質量比が１．８～２．６のホウ素源およびアルミニウム源を含む塗布液を鋼板表面に塗布することと、露点が０～４０℃で水素を０～２５体積％含む不活性ガス雰囲気中で、前記鋼板を４５０～６００℃の範囲にある所定の温度まで、平均の昇温速度を２～５℃／秒で加熱した後、２００℃以下まで冷却速度１０℃／秒以上の冷却速度で冷却することと、前記鋼板を、７５０℃まで昇温速度を平均で１０～１００℃/秒で昇温し、７５０～１０００℃の温度域で２０～１２０秒の間熱処理することと、を有する。

[0031] 本発明者は、上述したような絶縁被膜を実現する手段について、プロセス条件を詳細に検討した。プロセス検討の結果、上述の条件を満たす絶縁被膜を形成するためには、方向性電磁鋼板の母材鋼板に酸化アルミニウムと酸化ホウ素の質量比率Al_2O_3／B_2O_3が、１．８～２．６となる塗布液を塗布したのち、塗布後の乾燥及び、焼き付け温度を含む熱処理の温度および雰囲気条件を限定するとよいことが明らかになった。このプロセスは、（ｉ）塗布液乾燥後ホウ酸アルミニウム結晶化前の昇温中におけるホウ素の拡散、（ｉｉ）ホウ酸アルミニウム結晶の核生成、（ｉｉｉ）ホウ酸アルミニウム結晶成長からなる。

以下、上記のプロセス（ｉ）～（ｉｉｉ）との対応を言及しつつ、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法について詳細に説明する。

[0032] まず、各工程に先立ち、絶縁被膜を形成する母材鋼板を準備する。母材鋼板としては、上述したような鋼板を準備すればよいが、具体的には、従来公知の方法で仕上げ焼鈍を行って、表面にフォルステライト質の一次被膜が形成された鋼板を準備すればよい。

[0033] 次に、このような母材鋼板に対し、絶縁被膜を形成するための塗布液を塗布する。塗布液は、Al_2O_3／B_2O_3換算の質量比が１．８～２．６のホウ素源およびアルミニウム源を含む。

[0034] ホウ素源としては、H_3BO_3で表されるオルトホウ酸が作業性、価格等の点から最も好ましいが、HBO_2で表されるメタホウ酸、B_2O_3で表される酸化ホウ素、あるいはこれらの混合物も用いることができる。

[0035] アルミニウム源としては、酸化アルミニウムや酸化アルミニウム前駆体化合物が挙げられる。酸化アルミニウム前駆体化合物としては、例えば、ベーマイトのような$Al_2O_3 \cdot mH_2O$で表記される酸化アルミニウムの水和物、水酸化アルミニウム等や、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウムをはじめとする各種のアルミニウム塩類等が好適に用いられる。

[0036] また、塗布液中におけるホウ素源およびアルミニウム源は、Al_2O_3／B_2O_3換算の質量比が１．８～２．６となるように含まれる。これにより、適切な組成比で上記絶縁被膜を形成することができる。これに対し、上記質量比が１．８未満である場合、絶縁被膜中のホウ素量が多くなりすぎる結果、ホウ素が界面に集積しすぎ、絶縁被膜中でのホウ素の存在が不均一となり、絶縁被膜の一部ではホウ酸アルミニウム結晶の形成が十分ではなくなって被膜張力が低下する場合がある。また、上記質量比が２．６を超えると、アルミニウム源が多くなりすぎる結果、絶縁被膜と母材鋼板との界面付近におけるホウ素が十分な量とならず、生成するホウ酸アルミニウム結晶が少なくなり、被膜張力が高くならない。

上記質量比は、好ましくは１．９以上２．４以下、より好ましくは２．０

以上２．２以下である。

[0037] これらの原料を分散媒に分散させて塗布液としてのスラリーを作製する。分散媒は水が最も良いが、他の工程で特に支障がなければ有機溶媒、あるいはこれらの混合物が使用できる。スラリーの固形分濃度は、その作業性等に応じて適宜選択され特に限定されない。

[0038] また、このスラリーのうち酸化アルミニウム前駆体として、いわゆるゾルと呼ばれる微粒子分散系を用いることにより薄くて均一、かつ、密着性の良い絶縁被膜が得られる場合がある。これは、鋼板の表面に非金属物質が存在せず、鋼板の金属面上に直接絶縁被膜を形成するような場合に特に顕著である。

[0039] 塗布液にゾルを用いる場合には、酸化アルミニウム前駆体として上述のベーマイトゾル、及び／又はアルミナゾルと呼ばれているものが作業性、あるいは価格等の点から特に適している。

なお、塗布液は、本発明の奏する効果を阻害しない範囲において、上述した以外の成分を含んでいてもよい。

[0040] 得られたスラリー（塗布液）は、ロールコーター等のコーター、ディップ法、スプレー吹き付けあるいは電気泳動等、従来公知の方法によって仕上げ焼鈍が完了した方向性電磁鋼板表面に塗布される。

[0041] なお、塗布（コーティング）前の塗布液は、ホウ酸の析出や過度な水分の蒸発を防ぐため、例えば２０℃以上４０℃以下の温度に保つとよい。塗布液の温度が低すぎると、ホウ素源の種類や濃度によっては、塗布液中でホウ酸の析出が起こり、温度が高すぎると水分が少なくなりやすく、正常な塗布ができなくなり、いずれの場合も目的とする被膜が得られなくなる場合がある。

[0042] 次に、露点が０～４０℃で水素を０～２５体積％含む不活性ガス雰囲気中で、鋼板を４５０～６００℃の範囲にある所定の温度まで、平均の昇温速度を２～５℃／秒で加熱する。このような室温から４５０～６００℃の間の所定の温度までの温度域では、塗布液の加熱、乾燥、及び乾燥終了後に母材鋼

板上に形成されたホウ素化合物とアルミニウム化合物との混合物からなる膜状物質の加熱が行われる。

[0043] ４５０～６００℃の範囲にある所定の温度までの昇温速度を２～５℃／秒に限定するのは、上記プロセス（ｉ）に関し、ホウ素の拡散を十分に行うためである。昇温速度が速すぎるとホウ素の拡散が十分でなくなり、目標とする水溶性成分の組成、量が得られないことに加え、塗布液の乾燥時に突沸による被膜欠陥が生じやすくなる。一方、遅すぎるとホウ素の蒸散が進み過ぎる結果、狙った組成の絶縁被膜が得られなくなる。

[0044] なお、上記鋼板の加熱における到達温度は、４５０℃以上６００℃以下であるものであればよいが、好ましくは４８０℃以上５３０℃以下である。これにより、ホウ素の蒸散を抑制したうえで十分にホウ素を拡散させることができるとともに、不要な結晶の生成を抑制することができる。

[0045] また、加熱時における雰囲気中の不活性ガスとしては、例えば、窒素や、ヘリウム、アルゴン、キセノン等の希ガスが挙げられる。このうち、コストを抑制するためにも、窒素が好ましい。

また、加熱時における雰囲気は、水素を０～２５体積％含む。これにより、鋼板と絶縁被膜の間の酸化を抑制し、密着性を確保することができる。これに対し、水素の含有量が２５体積％を超えても、特に問題はないが、コストがかかりすぎる観点から好ましくない。

[0046] また、加熱時における雰囲気の露点は、０℃以上４０℃以下である。上記露点が０℃未満の場合、絶縁被膜の張力を十分に確保できない。また、上記露点が４０℃を超えると鋼板と絶縁被膜界面の酸化が生じやすく、密着性が劣化する場合があるという問題が生じる。加熱時における雰囲気の露点は、好ましくは、１０℃以上３０℃以下である。

[0047] 次に、鋼板を、上述した昇温速度で加熱後、２００℃以下まで冷却速度１０℃／秒以上の冷却速度で冷却する。理由は明らかではないが、上述したプロセス（ｉｉ）に関し、このような冷却処理により、ホウ酸アルミニウム結晶の核生成が促進されると推測される。冷却温度が２００℃以下ではない場

合、あるいは冷却速度が１０℃／秒未満の場合は十分な被膜張力が得られない。冷却温度は、２００℃以下であればよいが、コスト、所要時間の観点から、過度に低温とすることは好ましくなく、好ましくは１００℃以上２００℃以下である。また、冷却速度は、１０℃／秒以上であればよいが速すぎると均一な冷却が困難になることから好ましくは１０℃／秒以上１５０℃／秒以下である。なお、通常、上述した昇温速度での加熱後直ちに冷却が行われる。

[0048] 次に、鋼板を、７５０℃まで昇温速度を平均で１０～１００℃／秒で昇温し、７５０～１０００℃の温度域で２０～１２０秒の間熱処理する。以上のようにして塗布後の鋼板を乾操後、７５０℃以上で焼き付けることによって表面に絶縁被膜としての酸化物被膜を形成する。

[0049] そして上述したように、鋼板を、７５０℃まで１０～１００℃/秒の平均昇温速度で昇温することにより、上述したプロセス（ｉ）に関し、ホウ素の蒸散を抑制することができる。すなわち、６００℃以上の温度域では、特にホウ素の蒸散が進みやすいため、上記のように比較的早い速度で鋼板の昇温を行う。昇温速度が遅いとホウ素の蒸散が進み、狙った組成の絶縁被膜が得られなくなる。昇温速度が速くても問題はないが、１００℃／秒を超えても、より低い昇温速度の場合と比較しても改善が見られないようになり、また急速な昇温は設備コストを押し上げる要因にもなりうることから、昇温速度の実質的な上限は１００℃／秒である。昇温速度は、好ましくは５０℃／秒以上８０℃／秒以下である。

[0050] ７５０～１０００℃の間で２０～１２０秒熱処理する必要があるのは、上述したプロセス（ｉｉｉ）に関し、７５０℃以上でホウ酸アルミニウムの結晶成長が起こり、結晶化が進行するためである。温度及び時間が上記の範囲に満たないと、ホウ酸アルミニウムの結晶化が十分に進行せず、十分な張力が得られなくなる。また、焼き付け温度（熱処理温度）が７５０℃未満の場合、塗布した前駆体が酸化物とならない場合があり、また焼き付け温度が低いため十分な張力が発現せず、好ましくない。

[0051] 熱処理温度は、上述した範囲内であればよいが、張力向上への効果とコストのバランスの観点から、好ましくは８００℃以上９５０℃以下である。また、熱処理時間は、上述した範囲内であればよいが、好ましくは５０秒以上９０秒以下である。

なお、７５０℃を越えて昇温を行う場合、７５０℃を超えた時点から次に７５０℃未満となるまでの時間を熱処理時間とする。

[0052] 焼き付け時（昇温および熱処理時）の雰囲気は、窒素等の不活性ガス雰囲気、窒素－水素混合雰囲気等の還元性雰囲気が好ましく、空気、あるいは酸素を過度に含む雰囲気は鋼板を過度に酸化させる可能性があり好ましくない。

[0053] 雰囲気ガスの露点については０～４０℃で良好な結果が得られる。

あるいは、焼き付け時の雰囲気は、塗布液の乾燥時における雰囲気と同一であってもよい。

[0054] 以上のようにして、上述したような絶縁被膜を有する、高い張力を有する方向性電磁鋼板が得られる。

実施例

[0055] 以下に本発明を実施例に基づいてより詳細に説明するが、以下に示す実施例は、本発明のあくまでも一例であって、本発明はかかる実施例にのみ限定されるものではない。

[0056] 実施例１

市販のホウ酸試薬及び、酸化アルミニウム（Al_2O_3）粉末（平均粒径：０．４μｍ）を表２に示した割合で混合した。なお、ホウ酸は酸化ホウ素（B_2O_3）相当に換算して秤量した。これに蒸留水を加えてスラリーを作製した。

[0057] 得られたスラリーを、Ｓｉを３．２％含有する厚さ０．２３ｍｍの仕上げ焼鈍が完了した一方向性珪素鋼板（フォルステライト質の一次被膜あり）に、焼き付け後の被膜質量で４．５ｇ／ｍ^{2}となるように塗布した。その後、表２に示す条件で乾燥、冷却後、７５０℃まで昇温し、この温度で均熱時間を

１００秒として焼き付け、絶縁被膜を形成した。乾燥時の鋼板の到達温度は５００℃とした。乾燥、冷却、昇温、焼き付け時の雰囲気は、水素を１０％含む窒素雰囲気で、露点は３０℃とした。

[0058] 絶縁被膜を形成した試料をＸ線回折で測定し、回折線より結晶質ホウ酸アルミニウムの存在を確認した。

絶縁被膜を形成した鋼板の片側の被膜を除去し、鋼板の曲りから被膜張力を算出した。この張力は、フォルステライト層を含まない、ホウ酸アルミニウム被膜のみの張力である。絶縁被膜の除去には水酸化ナトリウム水溶液を用いた。張力は１５ＭＰａ以上を高い張力と定義した。表２の結果から、実施例では、張力の高い絶縁被膜が得られていることがわかる。

[0059]

[表2]

試験番号	制御因子							特性	区分
	塗布液組成(重量ｇ)			500℃までの平均昇温速度(℃/秒)	冷却温度(℃)	冷却温度までの冷却速度(℃/秒)	750℃までの平均昇温速度(℃/秒)	被膜張力(MPa)	
	酸化アルミニウム(Al203)	ホウ酸(B203相当)	Al203/B203						
1	100	45.3	2.2	3	100	130	50	17	実施例
2	100	45.3	2.2	3	100	80	50	16	実施例
3	100	45.3	2.2	3	100	20	50	16	実施例
4	100	45.3	2.2	3	100	16	50	15	実施例
5	100	45.3	2.2	3	100	13	50	15	実施例
6	100	45.3	2.2	3	200	60	50	16	実施例
7	100	45.3	2.2	3	200	10	50	15	実施例
8	100	45.3	2.2	3	100	8	50	12	比較例
9	100	45.3	2.2	3	200	8	50	11	比較例
10	100	45.3	2.2	3	300	13	50	12	比較例
11	100	45.3	2.2	3	300	8	50	12	比較例
12	100	45.3	2.2	3	400	14	50	11	比較例
13	100	45.3	2.2	3	500	-	50	12	比較例
14	100	55.6	1.8	3	200	10	50	17	実施例
15	100	38.4	2.6	3	200	10	50	16	実施例
16	100	57.1	1.75	3	200	10	50	10	比較例
17	100	37.0	2.7	3	200	10	50	9	比較例
18	100	45.3	2.2	4	200	10	50	15	実施例
19	100	45.3	2.2	3	200	10	50	16	実施例
20	100	45.3	2.2	5	200	10	50	16	実施例
21	100	45.3	2.2	6	200	10	50	11	比較例
22	100	45.3	2.2	1	200	10	50	12	比較例
23	100	45.3	2.2	5	200	10	100	17	実施例
24	100	45.3	2.2	2	200	10	10	16	実施例
25	100	45.3	2.2	2	200	10	5	11	比較例

[0060] 実施例２

市販の酸化アルミニウム（Al_2O_3）粉末（平均粒径：０．４μｍ）１００ｇに対し、ホウ酸試薬を酸化ホウ素（B_2O_3）相当で４５．３ｇとし、これに蒸留水を加えてスラリーを作製した。Al_2O_3／B_2O_3は２．２である。

[0061] これを、Ｓｉを３．２％含有する厚さ０．２３ｍｍの仕上げ焼鈍が完了した一方向性珪素鋼板（フォルステライト質の一次被膜あり）に焼き付け後の被膜重量で４．５ｇ／m^2となるように塗布した。これを露点３０℃で水素を

１０体積％含む窒素雰囲気中で５００℃まで平均３℃／秒で昇温後、２００℃まで６０℃／秒で冷却したのち、均熱温度まで平均５０℃／秒で昇温し、表３に示す条件で焼き付け、絶縁被膜を形成した。

[0062] 実施例１と同様に、絶縁被膜を形成した鋼板の片側の被膜を除去し、鋼板の曲りから被膜張力を算出した。この張力は、フォルステライト層を含まない、ホウ酸アルミニウム被膜のみの張力である。絶縁被膜の除去には水酸化ナトリウム水溶液を用いた。張力は１５ＭＰａ以上を高い張力と定義した。表３の結果から、実施例では、高い被膜張力が得られていることがわかる。

[0063] [表3]

表３

試験番号	制御因子		特性		区分
	均熱温度（℃）	均熱時間（秒）	被膜中のB/Al値に対するB/Alピーク値の大きさ（倍）	被膜張力（MPa）	
26	750	120	3.4	15	実施例
27	750	20	3.2	15	実施例
28	900	100	2.9	16	実施例
29	900	70	3.1	16	実施例
30	900	20	3.2	17	実施例
31	1000	120	2.6	18	実施例
32	1000	20	2.9	18	実施例
33	750	140	2.1	10	比較例
34	700	120	2.3	8	比較例
35	700	20	2.3	7	比較例
36	750	10	2.4	10	比較例
37	1000	10	2.3	10	比較例
38	1000	140	2.2	11	比較例

[0064] 以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる例に限定されない。本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

請求の範囲

[請求項1] 鋼板と、

前記鋼板上に設けられた、アルミニウムとホウ素とを含む酸化物からなる絶縁被膜と、を有し、

前記酸化物は、結晶質酸化物を含み、

グロー放電発光分光分析法によって測定される、前記絶縁被膜と前記鋼板との界面におけるアルミニウムに対するホウ素の発光強度比の最大値は、前記絶縁被膜におけるアルミニウムに対するホウ素の発光強度比の２．５倍以上４．０倍以下である、方向性電磁鋼板。

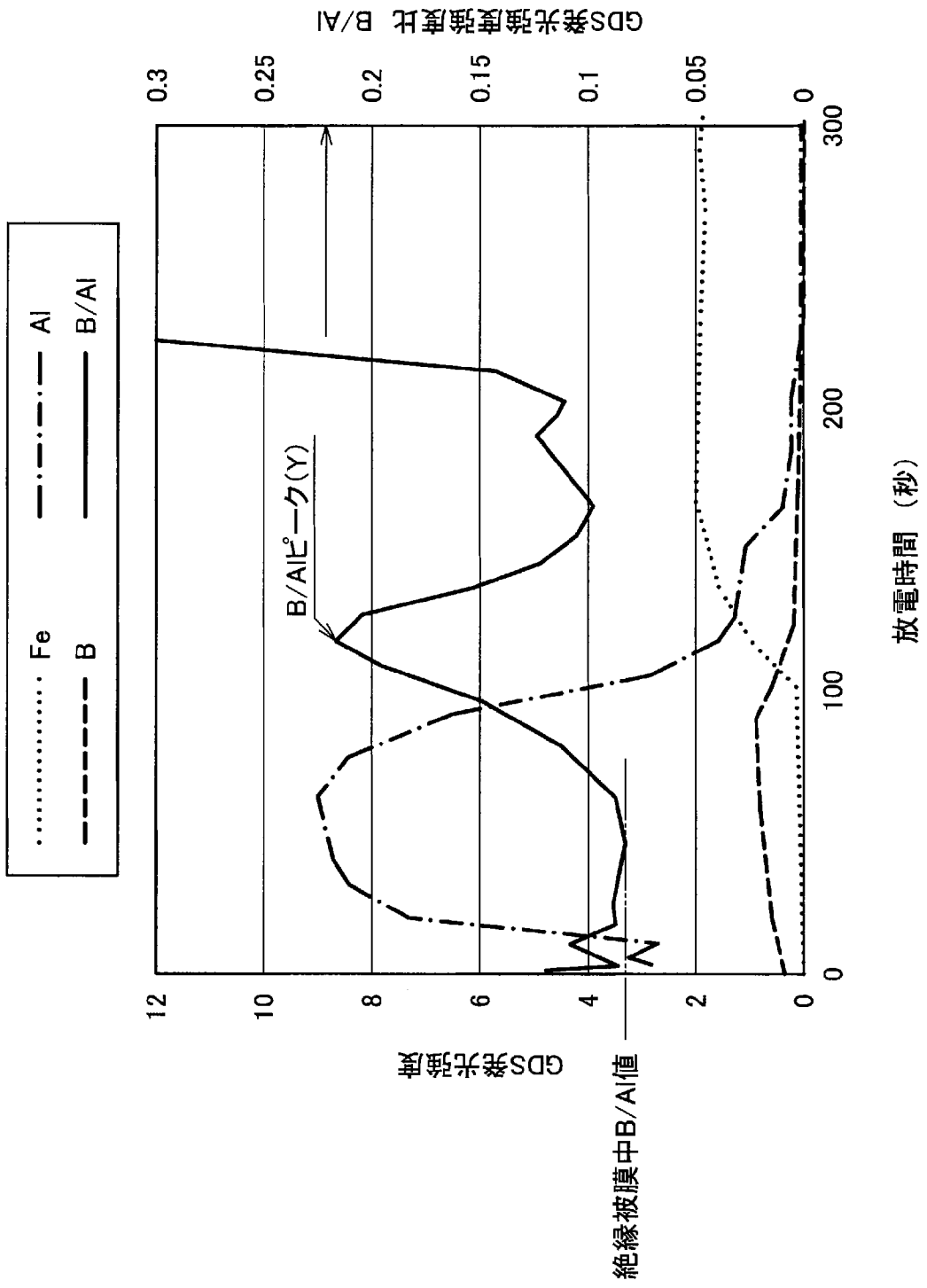
[請求項2] Al_2O_3／B_2O_3換算の質量比が１．８～２．６のホウ素源およびアルミニウム源を含む塗布液を鋼板表面に塗布することと、

露点が０～４０℃で水素を０～２５体積%含む不活性ガス雰囲気中で、前記鋼板を４５０～６００℃の範囲にある所定の温度まで、平均の昇温速度を２～５℃／秒で加熱したのち、２００℃以下まで冷却速度１０℃／秒以上の冷却速度で冷却することと、

前記鋼板を、７５０℃まで昇温速度を平均で１０～１００℃/秒で昇温し、７５０～１０００℃の温度域で２０～１２０秒の間熱処理することと、を有する、方向性電磁鋼板の製造方法。

[図1]

図1


Fe
Al
B
B/Al
GDS発光強度
GDS発光強度比 B/Al
放電時間（秒）
絶縁被膜中B/Al値
B/Alピーク(Y)
0
2
4
6
8
10
12
0
0.05
0.1
0.15
0.2
0.25
0.3
0
100
200
300

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/000341

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C 22/00(2006.01)i; C21D 9/46(2006.01)i; C22C 38/00(2006.01)i; C23C 26/00(2006.01)i; H01F 1/147(2006.01)i; C22C 38/02(2006.01)n
FI: C23C22/00 A; C21D9/46 501B; C22C38/00 303U; C23C26/00 A; H01F1/147 183; C22C38/02
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C23C22/00; C21D9/46; C22C38/00; C23C26/00; H01F1/147; C22C38/02

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-272983 A (NIPPON STEEL CORP.) 21.10.1997 (1997-10-21)	1-2
A	JP 2001-152354 A (NIPPON STEEL CORP.) 05.06.2001 (2001-06-05)	1-2
A	JP 2002-309381 A (NIPPON STEEL CORP.) 23.10.2002 (2002-10-23)	1-2
P, A	JP 2019-137874 A (NIPPON STEEL CORP.) 22.08.2019 (2019-08-22)	1-2

☐ 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	Date of mailing of the international search report
03 March 2020 (03.03.2020)	17 March 2020 (17.03.2020)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/000341

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 9-272983 A	21 Oct. 1997	(Family: none)	
JP 2001-152354 A	05 Jun. 2001	US 6461741 B1 EP 1085108 A1	
JP 2002-309381 A	23 Oct. 2002	(Family: none)	
JP 2019-137874 A	22 Aug. 2019	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/000341

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C23C 22/00(2006.01)i; C21D 9/46(2006.01)i; C22C 38/00(2006.01)i; C23C 26/00(2006.01)i; H01F 1/147(2006.01)i; C22C 38/02(2006.01)n
FI: C23C22/00 A; C21D9/46 501B; C22C38/00 303U; C23C26/00 A; H01F1/147 183; C22C38/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C23C22/00; C21D9/46; C22C38/00; C23C26/00; H01F1/147; C22C38/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 9-272983 A (新日本製鐵株式会社) 21.10.1997 (1997-10-21)	1-2
A	JP 2001-152354 A (新日本製鐵株式会社) 05.06.2001 (2001-06-05)	1-2
A	JP 2002-309381 A (新日本製鐵株式会社) 23.10.2002 (2002-10-23)	1-2
P, A	JP 2019-137874 A (日本製鐵株式会社) 22.08.2019 (2019-08-22)	1-2

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
03.03.2020	17.03.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
萩原　周治 4E 1147
電話番号 03-3581-1101 内線 3425

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/000341

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 9-272983 A	21.10.1997	（ファミリーなし）	
JP 2001-152354 A	05.06.2001	US 6461741 B1	
		EP 1085108 A2	
JP 2002-309381 A	23.10.2002	（ファミリーなし）	
JP 2019-137874 A	22.08.2019	（ファミリーなし）	