



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 120202316 A

(43) 申请公布日 2025.06.24

(21) 申请号 202380080254.6

(22) 申请日 2023.11.21

(30) 优先权数据

2022-186528 2022.11.22 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.05.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/041721 2023.11.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/111568 JA 2024.05.30

(71) 申请人 杰富意钢铁株式会社

地址 日本

(72) 发明人 山田拓弥 渡边诚 寺岛敬

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219

专利代理师 满凤 金龙河

(51) Int.Cl.

*G22C 38/00* (2006.01)

*G21D 8/12* (2006.01)

*G21D 9/46* (2006.01)

*G22C 38/04* (2006.01)

*G22C 38/60* (2006.01)

*H01F 1/147* (2006.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

取向性电磁钢板及其制造方法

(57) 摘要

在对具有规定的成分组成的钢原材进行热轧、冷轧、兼作一次再结晶退火的脱碳退火,将退火分离剂涂布于钢板表面,进行最终退火,然后进行平坦化退火而制造取向性电磁钢板时,在上述最终退火后的钢板表面电沉积陶瓷、优选由选自Mg、Al、Si、Ti、Cr、Zr和Y中的一种以上金属元素的碳化物、氮化物和氧化物中的任意一种构成的陶瓷、或者由上述碳化物、氮化物和氧化物中的两种以上的复合体构成的陶瓷而形成陶瓷覆膜,对钢板赋予优选为5~40MPa的覆膜张力,由此得到具有均匀性和密合性优良并且能够对钢板表面赋予高张力的覆膜的低铁损的取向性电磁钢板。

1. 一种取向性电磁钢板,其特征在于,在最终退火后的钢板表面具有由选自Mg、Al、Si、Ti、Cr、Zr和Y中的一种以上金属元素的碳化物、氮化物和氧化物中的任意一种构成的陶瓷、或者由所述碳化物、氮化物和氧化物中的两种以上的复合体构成的陶瓷的电沉积覆膜。

2. 根据权利要求1所述的取向性电磁钢板,其特征在于,所述陶瓷的电沉积覆膜对钢板赋予的拉应力在5~40MPa的范围内。

3. 根据权利要求1或2所述的取向性电磁钢板,其特征在于,不具有镁橄榄石覆膜。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的取向性电磁钢板,其特征在于,具有含有C:0.0050质量%以下、Si:2.0~5.0质量%和Mn:0.01~0.5质量%、且余量由Fe和不可避免的杂质构成的成分组成。

5. 根据权利要求4所述的取向性电磁钢板,其特征在于,在所述成分组成的基础上还含有B:0.0001~0.005质量%、P:0.005~0.1质量%、Ti:0.001~0.01质量%、Cr:0.01~0.5质量%、Ni:0.01~1.5质量%、Cu:0.01~0.5质量%、Nb:0.002~0.08质量%、Mo:0.005~0.1质量%、Sn:0.005~0.5质量%、Sb:0.005~0.5质量%和Bi:0.001~0.05质量%中的至少一种。

6. 一种取向性电磁钢板的制造方法,其中,对具有规定的成分组成的钢原材进行热轧、冷轧、兼作一次再结晶退火的脱碳退火,将退火分离剂涂布于钢板表面,进行最终退火,然后进行平坦化退火,所述取向性电磁钢板的制造方法的特征在于,

在所述最终退火后的钢板表面电沉积由选自Mg、Al、Si、Ti、Cr、Zr和Y中的一种以上金属元素的碳化物、氮化物和氧化物中的任意一种构成的陶瓷、或者由所述碳化物、氮化物和氧化物中的两种以上的复合体构成的陶瓷而形成陶瓷的电沉积覆膜。

7. 根据权利要求6所述的取向性电磁钢板的制造方法,其特征在于,将所述陶瓷的电沉积覆膜对钢板赋予的拉应力设定在5~40MPa的范围内。

8. 根据权利要求6或7所述的取向性电磁钢板的制造方法,其特征在于,在不具有镁橄榄石覆膜的最终退火后的钢板表面电沉积陶瓷。

9. 根据权利要求6~8中任一项所述的取向性电磁钢板的制造方法,其特征在于,所述钢原材具有含有C:0.01~0.1质量%、Si:2.0~5.0质量%和Mn:0.01~0.5质量%、还含有下述A和B组中的至少一组抑制剂形成成分、余量由Fe和不可避免的杂质构成的成分组成,

- A组:S:0.005~0.03质量%和Se:0.005~0.03质量%中的至少一种;
- B组:Al:0.010~0.04质量%和N:0.005~0.01质量%。

10. 根据权利要求6~8中任一项所述的取向性电磁钢板的制造方法,其特征在于,所述钢原材具有含有C:0.01~0.1质量%、Si:2.0~5.0质量%和Mn:0.01~0.5质量%、还含有S:小于0.005质量%、Se:小于0.005质量%、Al:小于0.010质量%和N:小于0.005质量%、余量由Fe和不可避免的杂质构成的成分组成。

11. 根据权利要求9或10所述的取向性电磁钢板的制造方法,其特征在于,所述钢原材在所述成分组成的基础上还含有B:0.0001~0.005质量%、P:0.005~0.1质量%、Ti:0.001~0.01质量%、Cr:0.01~0.5质量%、Ni:0.01~1.5质量%、Cu:0.01~0.5质量%、Nb:0.002~0.08质量%、Mo:0.005~0.1质量%、Sn:0.005~0.5质量%、Sb:0.005~0.5质量%和Bi:0.001~0.05质量%中的至少一种。

## 取向性电磁钢板及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及取向性电磁钢板及其制造方法,具体而言,涉及铁损极低的取向性电磁钢板及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 取向性电磁钢板是主要被用于变压器等的铁芯的软磁性材料,作为其磁特性,特别强烈要求为低铁损。作为降低铁损的方法之一,有对钢板表面赋予覆膜张力的方法。在此,上述覆膜张力是指由于钢板与在其表面上形成的覆膜的热特性的差异而从覆膜对钢板赋予的拉应力。具体而言,该覆膜张力利用了如下情况:在钢板表面上在高温下形成热膨胀率比钢板低的覆膜后,冷却至室温时,钢板收缩,但覆膜不那么收缩,因此对钢板施加拉应力。因此,越是形成与钢板相比热膨胀率低、杨氏模量高的覆膜,越能够提高对钢板表面赋予的覆膜张力。

[0003] 作为赋予覆膜张力的具体方法,通常有如下方法:最终退火后,在钢板表面涂布由磷酸盐和二氧化硅构成的试剂后,将其在高温下进行烘烤而形成覆膜。例如,在专利文献1中提出了形成由磷酸铝和二氧化硅构成的覆膜的方法,在专利文献2中提出了形成由磷酸镁和二氧化硅构成的覆膜的方法。

[0004] 另外,作为其他方法,提出了着眼于由于陶瓷的热膨胀率低、杨氏模量高因此容易形成有利于赋予高张力的覆膜的技术。例如,在专利文献3中提出了使用PVD法、CVD法在钢板表面上蒸镀陶瓷而形成陶瓷覆膜的方法,在专利文献4中提出了使用溶胶凝胶法在钢板表面上涂布溶胶后将其在高温下进行烘烤而形成陶瓷覆膜的方法。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特公昭53-028375号公报

[0008] 专利文献2:日本特公昭56-052117号公报

[0009] 专利文献3:日本特公昭63-054767号公报

[0010] 专利文献4:日本特开平02-243770号公报

### 发明内容

[0011] 发明所要解决的问题

[0012] 但是,对于上述专利文献1和2的方法而言,虽然能够通过增加覆膜的厚度来提高覆膜张力,但另一方面会导致占空系数的降低,因此实际上通过该方法增大覆膜张力存在极限。另外,对于上述专利文献3的方法而言,成膜速度慢,而且在覆膜形成时需要减压,因此存在制造性差、制造成本升高的问题。另外,对于上述专利文献4的方法而言,除了成膜速度慢以外,还需要反复进行涂布和烘烤,因此仍然存在制造性差的问题。

[0013] 本发明是鉴于现有技术所存在的上述问题而完成的,其目的在于提供具有均匀性和密合性优良并且能够对钢板赋予高张力的覆膜的低铁损的取向性电磁钢板,并且提出能

能够在短时间内形成上述覆膜的取向性电磁钢板的制造方法。

[0014] 用于解决问题的方法

[0015] 为了解决上述问题,发明人着眼于在最终退火后的钢板表面形成覆膜的方法而反复进行了深入研究。其结果发现,如果是在钢板表面电沉积陶瓷的方法,则能够在短时间内形成均匀性和密合性优良并且能够赋予高张力的覆膜,能够廉价且生产率良好地制造铁损极低的取向性电磁钢板,从而开发出本发明。

[0016] 基于上述见解的本发明是一种取向性电磁钢板,其特征在于,在最终退火后的钢板表面具有由选自Mg、Al、Si、Ti、Cr、Zr和Y中的一种以上金属元素的碳化物、氮化物和氧化物中的任意一种构成的陶瓷、或者由上述碳化物、氮化物和氧化物中的两种以上的复合体构成的陶瓷的电沉积覆膜。

[0017] 本发明的上述取向性电磁钢板的特征在于,上述陶瓷的电沉积覆膜对钢板赋予的拉应力在5~40MPa的范围内。

[0018] 另外,本发明的上述取向性电磁钢板的特征在于,不具有镁橄榄石覆膜。

[0019] 另外,本发明的上述取向性电磁钢板的特征在于,具有含有C:0.0050质量%以下、Si:2.0~5.0质量%和Mn:0.01~0.5质量%、且余量由Fe和不可避免的杂质构成的成分组成。

[0020] 另外,本发明的上述取向性电磁钢板的特征在于,在上述成分组成的基础上还含有B:0.0001~0.005质量%、Ti:0.001~0.01质量%、P:0.005~0.1质量%、Cr:0.01~0.5质量%、Ni:0.01~1.5质量%、Cu:0.01~0.5质量%、Nb:0.002~0.08质量%、Mo:0.005~0.1质量%、Sn:0.005~0.5质量%、Sb:0.005~0.5质量%和Bi:0.001~0.05质量%中的至少一种。

[0021] 另外,本发明提出了一种取向性电磁钢板的制造方法,其中,对具有规定的成分组成的钢原材进行热轧、冷轧、兼作一次再结晶退火的脱碳退火,将退火分离剂涂布于钢板表面,进行最终退火,然后进行平坦化退火,所述取向性电磁钢板的制造方法的特征在于,在上述最终退火后的钢板表面电沉积由选自Mg、Al、Si、Ti、Cr、Zr和Y中的一种以上金属元素的碳化物、氮化物和氧化物中的任意一种构成的陶瓷、或者由上述碳化物、氮化物和氧化物中的两种以上的复合体构成的陶瓷而形成陶瓷的电沉积覆膜。

[0022] 另外,本发明的上述取向性电磁钢板的制造方法的特征在于,将上述陶瓷的电沉积覆膜对钢板赋予的拉应力设定在5~40MPa的范围内。

[0023] 另外,本发明的上述取向性电磁钢板的制造方法的特征在于,在不具有镁橄榄石覆膜的最终退火后的钢板表面电沉积陶瓷。

[0024] 另外,本发明的上述取向性电磁钢板的制造方法中使用的上述钢原材的特征在于,具有含有C:0.01~0.1质量%、Si:2.0~5.0质量%和Mn:0.01~0.5质量%、还含有下述A和B组中的至少一组抑制剂形成成分、余量由Fe和不可避免的杂质构成的成分组成。

[0025] • A组:S:0.005~0.03质量%和Se:0.005~0.03质量%中的至少一种;

[0026] • B组:Al:0.010~0.04质量%和N:0.005~0.01质量%。

[0027] 另外,本发明的上述取向性电磁钢板的制造方法中使用的上述钢原材的特征在于,具有含有C:0.01~0.1质量%、Si:2.0~5.0质量%和Mn:0.01~0.5质量%,还含有S:小于0.005质量%、Se:小于0.005质量%、Al:小于0.010质量%和N:小于0.005质量%、余量由Fe和不可避免的杂质构成的成分组成。

[0028] 另外,本发明的上述取向性电磁钢板的制造方法中使用的上述钢原材的特征在

于,在上述成分组成的基础上还含有B:0.0001~0.005质量%、Ti:0.001~0.01质量%、P:0.005~0.1质量%、Cr:0.01~0.5质量%、Ni:0.01~1.5质量%、Cu:0.01~0.5质量%、Nb:0.002~0.08质量%、Mo:0.005~0.1质量%、Sn:0.005~0.5质量%、Sb:0.005~0.5质量%和Bi:0.001~0.05质量%中的至少一种。

[0029] 发明效果

[0030] 根据本发明,通过在最终退火后的钢板表面电沉积陶瓷,能够在短时间内形成均匀性和密合性优良并且能够赋予高张力的覆膜,因此能够廉价且生产率良好地制造铁损极低的取向性电磁钢板。

### 具体实施方式

[0031] 首先,对成为开发本发明的契机的实验进行说明。

[0032] 对具有含有C:0.07质量%、Si:3.4质量%、Mn:0.07质量%、S:0.002质量%、Al:0.023质量%和N:0.008质量%、且余量由Fe和不可避免的杂质构成的成分组成的钢原材进行热轧而制成热轧板。接着,对上述热轧板实施热轧板退火后,进行夹有中间退火的两次冷轧而制成最终板厚0.23mm的冷轧板。接着,对上述冷轧板实施兼作一次再结晶退火的脱碳退火,在钢板表面涂布以MgO为主体的退火分离剂后,实施最终退火,制成具有镁橄榄石覆膜的最终退火板。

[0033] 接着,在上述最终退火后的钢板表面,在10质量%原硅酸钠溶液中,在表1所示的各种条件下形成二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)的电沉积覆膜。

[0034] 接着,在850°C×60s的条件下对上述钢板实施平坦化退火而烘烤覆膜后,从该钢板裁取试验片,评价覆膜特性(膜厚、均匀性、密合性和覆膜张力)和磁特性(磁通密度B<sub>8</sub>、铁损W<sub>17/50</sub>)。在此,覆膜的膜厚通过用SEM观察覆膜截面来测定。另外,关于覆膜的均匀性,目视观察钢板表面,如果均匀则评价为○,如果稍不均匀则评价为△,如果不均匀则评价为×。另外,关于覆膜的密合性,将钢板卷绕于各种直径的圆棒,以覆膜不剥离的最小直径(以下称为“弯曲剥离直径”)进行评价。另外,关于覆膜张力,测定除去单面的覆膜后的钢板的翘曲量,由下述(1)式算出。

[0035] 覆膜张力(MPa)=钢板的杨氏模量(GPa)×钢板的板厚(mm)×钢板的翘曲量(mm)÷(钢板的长度(mm))<sup>2</sup>×10<sup>3</sup> …(1)

[0036] (需要说明的是,上述钢板的杨氏模量使用132GPa。)

[0037] 进而,磁特性依据JIS C 2556(1996)进行测定。

[表1]

条件	覆膜形成方法	电沉积条件		覆膜特性				磁特性		备注
		电流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	通电时间 (s)	膜厚 ( $\mu$ m)	覆膜外观 的评价*	弯曲剥离直径 (mm)	覆膜张力 (MPa)	磁通密度 B <sub>8</sub> (T)	铁损 W <sub>17/50</sub> (W/kg)	
1	电沉积	2	20	0.62	○	20	3.95	1.918	0.805	比较例
2	电沉积	2	30	0.86	○	20	5.45	1.920	0.753	发明例
3	电沉积	2	60	1.76	○	20	11.08	1.924	0.723	发明例
4	电沉积	4	20	1.20	○	20	7.55	1.921	0.743	发明例
5	电沉积	4	30	1.75	○	20	10.96	1.921	0.731	发明例
6	电沉积	4	60	3.46	○	20	21.69	1.923	0.699	发明例
7	电沉积	8	20	2.32	○	20	14.63	1.924	0.713	发明例
8	电沉积	8	30	3.41	○	20	21.35	1.924	0.698	发明例
9	电沉积	8	40	3.98	○	20	25.30	1.925	0.697	发明例
10	电沉积	8	45	5.12	○	20	31.50	1.924	0.692	发明例
11	电沉积	8	50	6.01	○	25	36.50	1.923	0.682	发明例
12	电沉积	8	60	6.82	×	40	42.76	1.914	0.804	比较例

\*: 目视观察, 如果均匀则评价为○, 如果稍不均匀则评价为△, 如果不均匀则评价为×

[0038] 将上述测定的结果一并记于表1中。根据表1, 通过增大电流密度或者延长通电时间, 覆膜的厚度增大, 并且覆膜张力也增大, 铁损降低。但是, 如果覆膜薄、覆膜张力过小, 则铁损的降低效果不充分。相反, 如果覆膜厚、覆膜张力过大, 则反而密合性劣化, 铁损也劣化。由这些结果可知, 在钢板表面电沉积二氧化硅而形成覆膜的方法不仅生产率优良, 而且对于提高覆膜特性、磁特性也是极有效的手段。

[0039] 此外, 发明人对于上述二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)以外的陶瓷也与上述同样地形成电沉积覆膜, 进行了确认其效果的实验。其结果确认到, 如果是由选自Mg、Al、Si、Ti、Cr、Zr和Y中的一种以上金属元素的碳化物、氮化物和氧化物中的任意一种构成的陶瓷、或者由上述碳化物、氮化物和氧化物中的两种以上的复合体构成的陶瓷的电沉积覆膜, 则能够得到同样的效果。本发明是基于上述新见解而开发的。

[0040] 接着, 对用于制造本发明的取向性电磁钢钢板的钢原材(钢坯)的成分组成进行说明。

[0041] C: 0.01 ~ 0.1质量%

[0042] C是对改善一次再结晶织构有效的成分, 小于0.01质量%时, 不能充分地得到上述效果。另一方面, 超过0.1质量%时, 难以通过脱碳退火脱碳至不发生磁时效的水平。因此, C优选设定为0.01 ~ 0.1质量%的范围。更优选为0.02 ~ 0.08质量%的范围。

[0043] Si: 2.0 ~ 5.0质量%

[0044] Si是对提高钢的电阻率、改善磁特性有效的成分, 但小于2.0质量%时, 不能充分地得到上述效果。另一方面, 超过5.0质量%时, 钢发生硬化/脆化而变得难以冷轧。因此, Si优选设定为2.0 ~ 5.0质量%的范围。更优选为2.5 ~ 4.5质量%的范围。

[0045] Mn: 0.01 ~ 0.5质量%

[0046] Mn与Si同样, 具有提高钢的电阻率、改善磁特性的效果。另外, 也是对改善热轧性有效的成分。但是, Mn含量小于0.01质量%时, 不能充分地得到上述效果, 另一方面, 超过0.5

质量%时,二次再结晶后诱发 $\gamma$ 相变,使得磁特性劣化。因此,Mn优选设定为0.01~0.5质量%的范围。更优选为0.01~0.2质量%的范围。

[0048] 另外,用于制造本发明的取向性电磁钢板的钢原材(钢坯)的上述必须成分以外,在为了发生二次再结晶而使用MnS、MnSe和AlN等抑制剂的情况下与不使用这样的抑制剂的情况下不同。

[0049] 例如,在活用抑制剂来表现二次再结晶的情况下,使用MnS和/或MnSe作为抑制剂时,优选除了上述Mn以外还含有S:0.005~0.03质量%和Se:0.005~0.03质量%中的至少一种。另外,使用AlN作为抑制剂时,优选含有Al:0.010~0.04质量%和N:0.005~0.01质量%。需要说明的是,上述抑制剂可以单独使用,也可以组合使用两种以上抑制剂。

[0050] 另一方面,在不使用抑制剂来发生二次再结晶的情况下,优选尽可能地减少上述抑制剂形成成分。具体而言,优选S:小于0.005质量%、Se:小于0.005质量%、Al:小于0.010质量%和N:小于0.005质量%。

[0051] 需要说明的是,本发明中使用的上述钢原材中,上述成分以外的余量实质上为Fe和不可避免的杂质。但是,以改善磁特性为目的,也可以在上述成分的基础上还含有B:0.0001~0.005质量%、Ti:0.001~0.01质量%、P:0.005~0.1质量%、Cr:0.01~0.5质量%、Ni:0.01~1.5质量%、Cu:0.01~0.5质量%、Nb:0.002~0.08质量%、Mo:0.005~0.1质量%、Sn:0.005~0.5质量%、Sb:0.005~0.5质量%和Bi:0.001~0.05质量%中的至少一种。

[0052] 接着,对本发明的取向性电磁钢板的制造方法进行说明。

[0053] 首先,将调整成适合于本发明的上述成分组成的钢通过通常公知的精炼工艺熔炼后,通过通常公知的铸锭-开坯轧制法或连铸法制造钢原材(钢坯)。需要说明的是,也可以通过直接铸造法制造100mm以下的薄铸片。

[0054] 接着,将上述钢坯再加热至规定温度后,进行热轧而制成热轧板。需要说明的是,在不含有抑制剂形成成分的情况下,连续铸造后,可以不对钢坯进行再加热而直接供于热轧。

[0055] 接着,对于上述热轧板,根据需要实施热轧板退火。在实施热轧板退火的情况下,优选将退火温度设定为800~1150°C的范围。低于800°C时,残留因热轧形成的带状组织,不能得到晶粒均匀的一次再结晶组织,阻碍二次再结晶晶粒的生长,因此有可能不能充分地得到热轧板退火的效果。另一方面,超过1150°C时,热轧板退火后的粒径变得过大,仍然难以得到晶粒均匀的一次再结晶组织。

[0056] 上述热轧后或热轧板退火后的热轧板通过酸洗等进行脱氧化皮后,进行一次冷轧或夹有中间退火的两次以上冷轧,制成最终板厚的冷轧板。需要说明的是,在实施中间退火的情况下,优选将退火温度设定为900~1200°C的范围。退火温度低于900°C时,中间退火后的粒径过小而一次再结晶组织中的高斯核减少,磁特性有可能劣化。另一方面,超过1200°C时,中间退火后的粒径变得过大,难以得到晶粒均匀的一次再结晶组织。

[0057] 接着,对制成最终板厚的冷轧板实施兼作一次再结晶退火的脱碳退火。在此,上述脱碳退火的加热过程中的500~700°C间的升温速度优选设定为50°C/s以上。由此,一次再结晶组织中的高斯核的数量增多,能够改善磁特性。另外,脱碳退火时的温度优选设定为750~950°C的范围。低于750°C时,脱碳本身变得困难。另一方面,超过950°C时,一次再结晶晶粒的粒径变得过大,有可能阻碍二次再结晶。另外,对于脱碳退火时的气氛,优选将氧势

$P_{H_2O}/P_{H_2}$  设定为 0.3 ~ 0.6 的范围。 $P_{H_2O}/P_{H_2}$  小于 0.3 时,脱碳变得困难。另一方面,超过 0.6 时,在钢板表面生成过量的 FeO,覆膜特性有可能劣化。通过上述脱碳退火,钢中所含的 C 减少到不发生磁时效的 0.0050 质量% 以下。

[0058] 接着,对于上述脱碳退火后的钢板,在钢板表面涂布退火分离剂,然后,实施使其二次再结晶后进行纯化处理的最终退火。在此,在最终退火的升温中发生上述二次再结晶的情况下,优选以 2 ~ 50°C/s 的升温速度在 700 ~ 1100°C 的温度范围进行加热。另一方面,在保持于恒定温度而发生二次再结晶的情况下,优选在 700 ~ 1100°C 间的任一温度下保持 25 小时以上。另外,纯化处理优选在含  $H_2$  气氛下在 1120 ~ 1250°C 的温度下保持 2 ~ 50 小时。纯化处理的温度低于 1120°C、保持时间小于 2 小时时,纯化不充分。另一方面,纯化处理的温度超过 1250°C、保持时间超过 50 小时时,有可能卷材发生压曲变形、钢板形状劣化。通过实施上述纯化处理,添加在钢原材中的抑制剂形成成分减少到不可避免的杂质水平。

[0059] 在此,在本发明中最重要的是在上述最终退火后的钢板表面电沉积陶瓷而形成陶瓷覆膜。作为进行电沉积的陶瓷,需要为由选自 Mg、Al、Si、Ti、Cr、Zr 和 Y 中的一种以上金属元素的碳化物、氮化物和氧化物中的任意一种构成的陶瓷、或者由上述碳化物、氮化物和氧化物中的两种以上的复合体构成的陶瓷。这些陶瓷由于热膨胀率低、杨氏模量高,因此有利于形成对钢板赋予的拉应力大的覆膜。

[0060] 另外,上述陶瓷覆膜对钢板赋予的覆膜张力优选设定为 5 ~ 40MPa 的范围。覆膜张力小于 5MPa 时,不能充分地得到由覆膜张力带来的铁损降低效果。另一方面,覆膜张力超过 40MPa 时,在钢板与覆膜的界面产生的应力过强,覆膜的密合性反而劣化。更优选为 10 ~ 35MPa 的范围。

[0061] 另外,上述陶瓷覆膜的厚度只要在能够得到上述覆膜张力的范围内就没有特别规定。但是,膜厚超过 5 $\mu$ m 时,占空系数降低,变压器的磁特性降低,因此上限优选设定为 5 $\mu$ m。更优选为 3 $\mu$ m 以下。

[0062] 另外,为了进一步增大陶瓷覆膜的效果而进一步降低铁损,优选在最终退火后的钢板表面上、优选在从上述钢板表面除去镁橄榄石等玻璃质的覆膜而镜面化的钢板表面上电沉积陶瓷。关于镜面化的方法,没有特别限定。例如,可以使用化学或物理性地除去镁橄榄石覆膜的方法、在退火分离剂中添加氯化物而剥离镁橄榄石覆膜的方法、通过涂布以  $Al_2O_3$  等为主体的退火分离剂而不形成镁橄榄石覆膜的方法等。

[0063] 另外,关于电沉积陶瓷的方法也没有特别限定,例如,在电沉积二氧化硅 ( $SiO_2$ ) 的情况下,可以在含有硅酸离子的溶液中进行电沉积,也可以在分散有二氧化硅粒子的溶液中进行电泳沉积。另外,在进行电泳沉积的情况下,分散介质可以使用水、有机溶剂,也可以将它们混合使用。另外,也可以在对钢板施加张力的同时进行电沉积。对于其他陶瓷也是同样。

[0064] 另外,电沉积通过增大电流密度、电压和通电时间能够容易地使膜厚变厚,因此是有利于形成覆膜的手段。适当的电沉积条件根据陶瓷的种类而变化,但从提高制造性的观点出发,优选提高电流密度和电压、缩短通电时间。

[0065] 另外,关于通电方法没有特别限制,例如,可以使用在通板方向上非接触地交替配置阳极和阴极而间接通电的方法,也可以使用利用通电辊直接通电的方法。

[0066] 接着,对于电沉积有上述陶瓷的钢板,然后实施矫正钢板形状的平坦化退火,对电

沉积的陶瓷进行烘烤而制成陶瓷覆膜。需要说明的是,覆膜的烘烤也可以在平坦化退火设备以外进行。在此,上述退火温度优选设定为800~1000°C的范围。退火温度低于800°C时,除了平坦化容易变得不充分以外,陶瓷覆膜的密合性也有可能变得不充分。另一方面,退火温度超过1000°C时,有可能钢板发生蠕变变形,磁特性反而劣化。

[0067] 对于上述平坦化退火后的钢板,然后根据需要实施磁畴细化处理,制成产品板。另外,可以根据需要在上述陶瓷覆膜上进一步形成通常公知的绝缘覆膜。但是,膜厚增大时,占空系数降低,因此优选与陶瓷覆膜一起设定为上述膜厚的范围(5 $\mu$ m以下)。

[0068] 实施例 1

[0069] 对具有含有C:0.03质量%、Si:3.4质量%、Mn:0.07质量%、S:0.003质量%、且余量由Fe和不可避免的杂质构成的成分组成的钢原材(钢坯)进行热轧而制成热轧板,对该热轧板实施热轧板退火。接着,对上述热轧板退火后的钢板进行冷轧而制成最终板厚0.23mm的冷轧板,实施兼作一次再结晶退火的脱碳退火后,在钢板表面涂布以MgO为主体的退火分离剂,实施最终退火。然后,进行盐酸酸洗而除去镁橄榄石覆膜,通过使用氢氟酸的化学研磨进行镜面化。接着,在分散有表2所示的各种陶瓷的水与乙醇的混合溶液中进行电泳沉积,在平坦化退火中在850°C $\times$ 60s的条件下进行烘烤而制成产品板。

[0070] 从由此得到的产品板截取试验片,评价覆膜特性(膜厚、均匀性、密合性和覆膜张力)和磁特性(磁通密度 $B_8$ 、铁损 $W_{17/50}$ )。需要说明的是,陶瓷覆膜的特性通过前述实验中说明的方法进行评价。另外,磁特性按照JIS C 2556(1996)进行测定。

[0071]

[表2]

条件	电沉积条件			覆膜特性				磁性		备注
	陶瓷覆膜的种类	电压 (V)	通电时间 (s)	膜厚 (μm)	覆膜外观的评价*	弯曲剥离直径 (mm)	覆膜张力 (MPa)	磁通密度 B8 (T)	铁损 W <sub>17/50</sub> (W/kg)	
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	60	1.08	○	20	18.91	1.942	0.605	发明例
2	SiC	2	60	0.91	○	20	26.35	1.944	0.579	发明例
3	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2	60	0.88	○	20	18.76	1.940	0.606	发明例
4	TiC	5	30	0.72	○	20	12.66	1.949	0.631	发明例
5	TiN	3	30	0.39	○	20	6.20	1.946	0.667	发明例
6	CrN	2	30	0.23	○	20	7.37	1.941	0.660	发明例
7	ZrC	3	30	0.29	○	20	5.21	1.943	0.674	发明例
8	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	60	0.86	○	20	5.97	1.945	0.669	发明例
9	2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>	3	60	1.32	○	20	16.59	1.942	0.614	发明例
10	2MgO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5SiO <sub>2</sub>	5	30	1.30	○	20	17.57	1.940	0.610	发明例
11	ZrC·TiN	3	60	1.02	○	20	19.55	1.941	0.607	发明例
12	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CrN	3	60	0.96	○	20	17.87	1.943	0.609	发明例
13	SiO <sub>2</sub> ·TiC	3	60	0.99	○	20	18.55	1.944	0.608	发明例

\*: 目视观察, 如果均匀则评价为○, 如果稍不均匀则评价为△, 如果不均匀则评价为×

[0072] 将上述评价的结果一并记于表2中。由表2可知, 通过在满足本发明的条件下在最终退火后的钢板表面电沉积陶瓷, 能够在短时间内形成均匀性和密合性优良且能够赋予高张力的陶瓷覆膜, 因此能够廉价且生产率良好地制造铁损极低的取向性电磁钢板。

[0073] 实施例 2

[0074] 对具有含有表3所示的各种成分、且余量由Fe和不可避免的杂质构成的成分组成的钢原材(钢坯)进行热轧而制成热轧板,对该热轧板实施热轧板退火,进行冷轧而制成最终板厚0.23mm的冷轧板。接着,对上述冷轧板实施兼作一次再结晶退火的脱碳退火后,在钢板表面涂布以MgO为主体并含有氯化铈的退火分离剂,实施最终退火,制成不具有镁橄榄石覆膜的最终退火板。接着,在上述最终退火板上,在分散有氧化铝( $Al_2O_3$ )的水与乙醇的混合溶液中在 $5V \times 40$ 秒的条件下电泳沉积陶瓷覆膜后,在平坦化退火中在 $850^\circ C \times 60s$ 的条件下进行烘烤而制成产品板。

[0075] 从由此得到的产品板裁取试验片,评价覆膜特性(膜厚、均匀性、密合性和覆膜张力)和磁特性(磁通密度 $B_8$ 、铁损 $W_{17/50}$ )。需要说明的是,陶瓷覆膜的特性通过前述实验中说明的方法进行评价。另外,磁特性按照JIS C 2556(1996)进行测定。

[0076]

[表3]

No.	化学成分 (质量%)				膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	覆膜特性			磁特性		备注
	C	Si	Mn	其他		覆膜外观 (*)	弯曲剥离直径 (mm)	张力 (MPa)	磁通密度 $B_8$ (T)	铁损 $W_{17/50}$ (W/kg)	
1	0.06	2.9	0.08	N=0.007, Al=0.01, S=0.005, B=0.0001, Cu=0.08, Sn=0.03	1.15	○	20	20.13	1.943	0.600	发明例
2	0.07	3.3	0.06	N=0.004, Al=0.007, S=0.004, Nb=0.05, Sb=0.01, Bi=0.003	1.24	○	20	21.71	1.944	0.595	发明例
3	0.05	2.8	0.09	N=0.004, Al=0.006, S=0.003, Se=0.002, P=0.01, Ti=0.002, Cr=0.05	1.14	○	20	19.96	1.941	0.601	发明例
4	0.06	3.3	0.07	S=0.004, Se=0.001, B=0.0001, Ti=0.002, Ni=0.04, Nb=0.04	1.17	○	20	20.48	1.941	0.599	发明例
5	0.05	3.2	0.06	N=0.008, Al=0.02, S=0.005, Se=0.01, B=0.0004, Cu=0.06, Sn=0.01	1.22	○	20	21.36	1.942	0.596	发明例
6	0.06	3.0	0.06	S=0.003, Se=0.03, Cr=0.05, Nb=0.05, Sb=0.03, Bi=0.004	1.15	○	20	20.13	1.943	0.600	发明例
7	0.05	3.2	0.09	N=0.004, Al=0.007, S=0.004, Se=0.002, Cr=0.05, Ni=0.04, Mo=0.03	1.17	○	20	20.48	1.942	0.599	发明例
8	0.07	3.4	0.10	N=0.006, Al=0.02, S=0.003, Se=0.02, Mo=0.01, Bi=0.002	1.22	○	20	21.36	1.943	0.596	发明例
9	0.05	3.3	0.09	N=0.003, Al=0.005, P=0.05, Cu=0.06, Sn=0.03, Sb=0.03	1.24	○	20	21.71	1.943	0.595	发明例
10	0.07	3.4	0.06	N=0.009, Al=0.03, Se=0.01, P=0.01, Ti=0.001, Ni=0.04, Mo=0.03	1.22	○	20	21.36	1.941	0.596	发明例

\*: 目视观察, 如果均匀则评价为○, 如果稍不均匀则评价为△, 如果不均匀则评价为×

[0077] 将上述评价的结果一并记于表3中。根据表3可知, 即使使用原材成分大不相同的钢原材, 满足本发明的成分条件的钢板也能够得到良好的覆膜特性和磁特性。