(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
2014 年 8 月 21 日(21.08.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/125840 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 8/38 (2006.01) *C23C 8/50* (2006.01)
C21D 8/12 (2006.01) *H01F 1/16* (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/000818

(22) 国際出願日: 2014 年 2 月 18 日(18.02.2014)

(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 2013-029380 2013 年 2 月 18 日(18.02.2013) JP
特願 2013-029358 2013 年 2 月 18 日(18.02.2013) JP

(71) 出願人: ＪＦＥスチール株式会社 (JFE STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目２番３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 松田 広志 (MATSUDA, Hiroshi); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目２番３号 ＪＦＥスチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 高橋 秀行 (TAKAHASHI, Hideyuki); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目２番３号 ＪＦＥスチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 山口 広 (YAMAGUCHI, Hiroi); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目２番３号 ＪＦＥスチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 新垣之啓 (SHINGAKI, Yukihiro); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目２番３号 ＪＦＥスチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 早川 康之 (HAYAKAWA, Yasuyuki); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目２番３号 ＪＦＥスチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 寺島 敬 (TERASHIMA, Takashi); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目２番３号 ＪＦＥスチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉村 憲司 (SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目２番１号 霞が関コモンゲート西館３６階 Tokyo (JP).

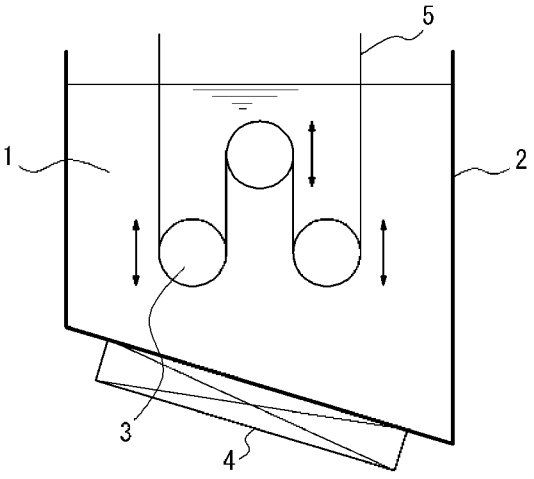
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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.

[続葉有]

(54) **Title**: NITRIDING METHOD FOR ORIENTED ELECTROMAGNETIC STEEL PLATES AND NITRIDING DEVICE

(54) 発明の名称 : 方向性電磁鋼板の窒化処理方法および窒化処理装置

FIG. 2



(57) **Abstract**: Provided is an extremely useful nitriding method for oriented electromagnetic steel plates that obtains excellent magnetic characteristics having no variation by, in a stage after cold rolling and before a secondary recrystallization annealing stage during production of oriented electromagnetic steel plates, immersing a strip in a molten salt bath, thereby continuously nitriding the strip, and uniformly dispersing an inhibitor-forming element along the entire length and entire width of the strip as a result.

(57) 要約: 方向性電磁鋼板の製造工程中、冷間圧延後、二次再結晶焼鈍前の段階において、ストリップを溶融塩浴に浸漬させることにより、該ストリップに対し連続的に窒化処理を施し、もってインヒビター形成元素をストリップの全長・全幅にわたって均一に分散させることにより、バラツキのない優れた磁気特性を得る上で極めて有用な方向性電磁鋼板の窒化処理方法を提供する。

WO 2014/125840 A1

(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, 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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 方向性電磁鋼板の窒化処理方法および窒化処理装置

技術分野

[0001] 本発明は、方向性電磁鋼板に対して窒化処理を施すのに好適な方向性電磁鋼板の窒化処理方法および窒化処理装置に関するものである。

背景技術

[0002] 方向性電磁鋼板は、変圧器や発電機の鉄心材料として用いられる軟磁性材料で、その磁化特性に優れていること、特に鉄損が低いことが求められている。この鋼板は、鉄の磁化容易軸である＜００１＞方位が鋼板の圧延方向に高度に揃った集合組織を有している。そして、かような集合組織は、方向性電磁鋼板の製造工程中、二次再結晶焼鈍の際にゴス（Goss）方位と称される（１１０）〔００１〕方位の結晶粒を優先的に巨大成長させる、いわゆる二次再結晶を通じて形成される。

[0003] 従来、このような方向性電磁鋼板は、4.5mass％以下のSiと、MnＳ，MnSe，AlＮなどのインヒビター成分を含有するスラブを、1300℃以上に加熱して、インヒビター成分を一旦固溶させたのち、熱間圧延し、必要に応じて熱延板焼鈍を施したのち、１回または中間焼鈍を挟む２回以上の冷間圧延によって最終板厚とし、ついで湿潤水素雰囲気中で一次再結晶焼鈍を施して、一次再結晶および脱炭を行い、ついでマグネシア（ＭｇＯ）を主剤とする焼鈍分離剤を塗布してから、二次再結晶およびインヒビター成分の純化のために1200℃で５ｈ程度の最終仕上焼鈍を行うことによって製造されてきた（例えば、特許文献１、特許文献２、特許文献３）。

[0004] しかしながら、スラブの高温加熱は、加熱を実現する上で設備コストが嵩むだけでなく、熱延時に生成するスケール量も増大するため歩留りが低下し、さらには設備のメンテナンスが煩雑になる等の問題があり、近年の製造コスト低減の要求に応えることができないという問題があった。

[0005] このため、スラブにインヒビター成分を含有させずに二次再結晶を発現さ

せる技術について、種々開発が進められてきた。例えば、スラブにインヒビター成分を含有させない場合であっても、一次再結晶焼鈍後、二次再結晶完了前に、地鉄中のＳ量を増加させることによって、安定して二次再結晶を発現させることができる技術（「増硫法」）が提案されている（特許文献４）。

[0006] また、脱炭焼鈍の前または後に、ガス窒化を施すことにより、スラブにインヒビター成分を含有させない場合であっても、一次再結晶焼鈍後、二次再結晶完了前にインヒビターを強化し、安定して二次再結晶を発現させることができる技術（特許文献５）や、窒化ゾーンの前に鋼板表面の酸化層に還元作用を与えるための還元帯を設置する技術（特許文献６）が提案されている。

さらに、このようなガス窒化工程においてストリップ全体にわたり均一に窒化するために、ノズルまたはスプレーで供給する窒化ガスを鋼板中央部と鋼板両端部で分割して調整する方法が提案されている（特許文献７）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：米国特許第1965559号明細書

特許文献2：特公昭40－15644号公報

特許文献3：特公昭51－13469号公報

特許文献4：特許4321120号公報

特許文献5：特許2771634号公報

特許文献6：特開平03－122227号公報

特許文献7：特許3940205号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、上掲した特許文献４に開示された技術では、コイル加熱時の温度や雰囲気ムラにより、コイル内での増硫量が変化して二次再結晶挙動

に差が生じる結果、磁気特性にバラツキが生じる場合があった。

また、特許文献５～７に開示された技術では、窒化性ガスを鋼板に吹付けて窒化する方法であるため、炉内温度の時間的・位置的な不均一や熱による配管中での窒化性ガスの分解量の違いなどにより、窒化増量がストリップの部所によって異なる場合があり、結果的に二次再結晶が不均一となり磁気特性の悪化につながる場合があった。

[0009] 本発明は、上記の現状に鑑み開発されたもので、方向性電磁鋼板の製造に際し、スラブにインヒビター成分を含有させない場合であっても、二次再結晶前に適切な窒化処理を施して、インヒビター形成元素をストリップの全長・全幅にわたって均一に分散させることにより、バラツキのない優れた磁気特性を得る上で極めて有用な方向性電磁鋼板の窒化処理方法を、その実施に用いて好適な窒化処理装置と共に提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] さて、発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた。

その結果、ストリップ（鋼板）に対して窒化を行う場合、

(1) 気相からの反応による窒素添加では、処理時の温度や表面の反応性などに大きく影響を受けるため、バラツキの発生が避けられない、

(2) この点、窒化処理自体を液相からの反応とする、具体的には溶融塩中で行うことにより、バラツキを生じさせる原因となる上述した因子の影響を最小限に止めることができ、その結果、優れた磁気特性が全ストリップ内で安定して得られる

との知見を得た。

[0011] なお、この溶融塩を用いた窒化処理は、自動車部品などの表層硬化のためにバッチ処理で利用されている。しかしながら、方向性電磁鋼板は、それらの部品の表層硬化に比べて必要窒化量は著しく少なく、また最適窒化量の範囲は極めて狭いために、浸漬時間を高精度で制御する必要がある。

浸漬時間の精密制御としては、本来、バッチ処理の方が有利であるが、方向性電磁鋼板の場合、窒化処理を、総重量が数トンから数十トンに及ぶスト

リップに対して連続的に行う必要がある。また、ストリップを連続して通板させる場合には、ストリップの厚さや必要窒化量によって窒化量を変更させたり、通板中に通板速度を変更させる必要が生じるため、それらに対する対応が必要となる。

[0012] 発明者らは、このような溶融塩浴処理を連続したストリップの処理に活用する場合に問題となる、必要浸漬時間や通板速度の変化に簡便かつ的確に対応することができる方法としては、

(3) 溶融塩浴の内部に設置するシンクロールを移動可能として、溶融塩浴中におけるストリップの移動距離を調整する方法が有利である、

(4) また、溶融塩中で窒化を行う場合は、通電よって窒化量を制御することができ、しかもこの通電を利用する場合には、窒化に要する時間の短縮化を図ることができる

との知見を得た。

本発明は、上記の知見に基づいて完成されたものである。

[0013] すなわち、本発明の要旨構成は次のとおりである。

１．方向性電磁鋼板の製造工程中、冷間圧延後、二次再結晶焼鈍前の段階において、ストリップを溶融塩浴に浸漬させることにより、該ストリップに対し連続的に窒化処理を施す方向性電磁鋼板の窒化処理方法。

[0014] ２．前記溶融塩浴の内部に、上下移動または水平移動が可能なシンクロールを設置し、このシンクロールを移動させることにより、ストリップの溶融塩浴内における浸漬時間を調整可能とする前記１に記載の方向性電磁鋼板の窒化処理方法。

[0015] ３．前記ストリップの溶融塩浴浸漬に際し、溶融塩浴の温度を400～700℃、浸漬時間を５～1000ｓとする前記１または２に記載の方向性電磁鋼板の窒化処理方法。

[0016] ４．方向性電磁鋼板の製造工程中、冷間圧延後、二次再結晶焼鈍前の段階において、ストリップを、電解質の溶融塩浴に浸漬させつつ、該ストリップと対極との間に電圧を印加して電解処理することにより、該ストリップに対し

連続的に窒化処理を施す方向性電磁鋼板の窒化処理方法。

[0017] ５．前記電解処理における電流密度を変更することにより、ストリップに対する窒化量を調整する前記４に記載の方向性電磁鋼板の窒化処理方法。

[0018] ６．前記ストリップの溶融塩浴浸漬に際し、溶融塩浴の温度を300～700℃、浸漬時間を３～300ｓとする前記４または５に記載の方向性電磁鋼板の窒化処理方法。

[0019] ７．前記１乃至３のいずれかに記載の方向性電磁鋼板の窒化処理方法を実施するための装置であって、溶融塩浴を保持する容器と、溶融塩浴を加熱し所定の温度に保持するための加熱・温度調整装置と、溶融塩浴内を通板するストリップを支持するシンクロールを有する方向性電磁鋼板の窒化処理装置。

[0020] ８．前記７において、溶融塩浴内に配置したシンクロールを上下移動または水平移動可能として、ストリップの溶融塩浴内における浸漬距離を変更可能とした方向性電磁鋼板の窒化処理装置。

[0021] ９．前記７または８において、溶融塩浴内に上下移動または水平移動が可能なシンクロールを複数個配置し、各シンクロールを移動させることによりストリップの溶融塩浴内における浸漬距離を変更可能とした方向性電磁鋼板の窒化処理装置。

[0022] 10．前記７乃至９のいずれかにおいて、溶融塩浴内に上下移動または水平移動が可能なシンクロールを複数個配置すると共に、溶融塩浴外にも上下移動または水平移動が可能なデフレクターロールを複数個配置し、ストリップをこれらシンクロールとデフレクターロール間を掛け回すことにより、溶融塩浴内における浸漬距離を変更可能とした方向性電磁鋼板の窒化処理装置。

[0023] 11．前記４乃至６のいずれかに記載の方向性電磁鋼板の窒化処理方法を実施するための装置であって、溶融塩浴を保持する容器と、溶融塩浴を加熱し所定の温度に保持するための加熱・温度調整装置と、溶融塩浴内を通板するストリップを支持するシンクロールと、溶融塩浴内を通板するストリップに対して電圧を印加するための電極を有する方向性電磁鋼板の窒化処理装置。

[0024] 12．前記11において、上記シンクロールを、ストリップに対して電圧を印加

する電極を兼ねた電極ロールとし、これに対向させて溶融塩浴内に対極を設けた方向性電磁鋼板の窒化処理装置。

[0025] 13. 前記11において、ストリップに対して電圧を印加する対極を、溶融塩内を通板するストリップの両側に設置した方向性電磁鋼板の窒化処理装置。

[0026] 14. 前記13において、ストリップへの給電を溶融塩浴外に設置した電極ロールを介して行う方向性電磁鋼板の窒化処理装置。

発明の効果

[0027] 本発明によれば、窒化処理のバラツキを抑えて全ストリップ内で均一な窒化量を安定して確保できるので、優れた磁気特性をストリップの全長・全幅にわたり安定して得ることができ、また必要浸漬時間や通板速度の変化に対しても、簡便かつ的確に対応することができるので、その産業的利用価値は極めて大きい。

また、とくに通電よって窒化量を制御する場合は、生産効率に直接影響する窒化時間の短縮も可能である。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]第１の実施態様の実施に用いて好適な窒化処理装置の一例（シンクロール１個）を示した図である。

[図2]第１の実施態様の実施に用いて好適な窒化処理装置の別例（シンクロール３個）を示した図である。

[図3]第１の実施態様の実施に用いて好適な窒化処理装置の別例（シンクロール４個）を示した図である。

[図4]第１の実施態様の実施に用いて好適な窒化処理装置の別例（シンクロール２個とデフレクターロール２個）を示した図である。

[図5]第２の実施態様の実施に用いて好適な窒化処理装置の一例（シンクロールが半浸漬ロール）を示した図である。

[図6]第２の実施態様の実施に用いて好適な窒化処理装置の別例（シンクロールが完全浸漬ロール）を示した図である。

[図7]第２の実施態様の実施に用いて好適な窒化処理装置の別例（溶融塩浴外

に電極ロールを配置）を示した図である。

発明を実施するための形態

[0029] 以下、本発明を具体的に説明する。

本発明において、ストリップを溶融塩浴に単に浸漬させて窒化処理を施す場合を第１の実施態様と、またストリップを溶融塩浴に浸漬させつつ、電解処理を行って窒化処理を施す場合を第２の実施態様と呼ぶものとし、以下、各実施態様をそれぞれ個別に説明する。

[0030] 第１の実施態様

図１に、第１の実施態様の実施に用いて好適な窒化処理装置の一例を示す。図中、符号１は溶融塩浴、２は溶融塩浴１を収容した容器、３はシンクロール、４は加熱・温度調整装置、そして５がストリップ（鋼板）である。

[0031] 本発明において、溶融塩浴（電解質の溶融塩浴）としては、シアン酸塩を主成分とする塩浴、例えばシアン酸アルカリとシアン化アルカリと炭酸アルカリの混合塩浴や、シアン酸アルカリとシアヌル酸アルカリと炭酸アルカリの混合塩浴などが有利に適合するが、これだけに限るものではなく、ストリップに対して窒化が可能な塩浴（電解質の塩浴）であればいずれもが使用可能である。

また、容器２内の溶融塩浴１は、加熱・温度調整装置４によって所望の温度に加熱・保持することができる。なお、図１では、加熱・温度調整装置を、容器２の外側底部に設置した例を示したが、その設置位置は、この位置に限定されるものではなく、容器２の内外の適切な位置に必要な数だけ配置すれば良い。

[0032] そして、かかる溶融塩浴１内に、シンクロール３を介してストリップ５を浸漬させることによって、安定した通板の下でストリップ５の表面に対して窒化を施すのである。

ここに、溶融塩浴の温度は400～700℃程度、また浸漬時間は５～1000ｓ程度とするのが好ましい。

さらに、上記の窒化処理による窒化量は、50ppm以上3000ppm以下とするこ

とが好ましい。というのは、窒化量が50ppm未満では、その効果は十分に得られず、一方3000ppmを超えると窒化珪素などの析出量が過多となって二次再結晶が生じ難くなるからである。好ましい窒化量は150ppm以上1000ppm以下の範囲である。

[0033] また、本実施態様では、溶融塩浴１内に浸漬して設けたシンクロール３を少なくとも上下移動または水平移動可能（図１では上下移動）とすることにより、ストリップ５の溶融塩浴内における浸漬距離、ひいては浸漬時間を調整することができる。

従って、通板中に通板速度の変更が必要となった場合には、シンクロールを適宜、上下方向または水平方向に移動させて、ストリップの浸漬距離を調整することにより、浸漬時間を一定に保つことができ、またストリップ毎に浸漬時間を変更することが必要となった場合においても容易に対応が可能である。

なお、シンクロールの移動は、上下方向または水平方向に限るものではなく、斜め方向などその他の方向に移動させてもよいことは言うまでもない。

[0034] 図１は、シンクロール３を溶融塩浴１内に一個配置した場合であるが、このシンクロール３は、図２や図３に示すように、溶融塩浴内に複数個配置することもでき、かかるシンクロール３を浴内で適宜移動させることにより、通板速度を変更させる必要が生じた場合においても浸漬時間を一定とすることが可能な範囲を拡大することができ、浸漬浴の大きさを拡大することなく適切な対応が可能となり、ランニングコストの抑制が可能となる。

[0035] また、図４は、溶融塩浴内にシンクロール３を配置すると共に、溶融塩浴外にデフレクターロール６を配置した場合であり、ストリップ５を溶融塩浴内のシンクロール３と隣接する溶融塩浴外のデフレクターロール６間を掛け回すことによっても、浸漬時間の調整が可能である。

実際の設備では、必要な浸漬時間やその調整量などに応じて、これらの手法を適宜選択して適用すればよい。

[0036] 第２の実施態様

図５に、第２の実施態様の実施に用いて好適な窒化処理装置の一例を示す。図中、符号１は溶融塩浴、２は溶融塩浴１を収容した容器、３はシンクロール、４は加熱・温度調整装置、５はストリップ（鋼板）、そして７が対極である。

この例では、シンクロール３を、図示したとおり、ロールの下半分が溶融塩浴１内に浸漬した半浸漬ロール３ａとしている。また、この半浸漬ロール３ａは、ストリップに対して電圧を印加する電極を兼ねた電極ロールとしても機能させる。

[0037] 本実施態様においても、好適な溶融塩浴は、第１の実施態様の場合と同じである。

また、容器２内の溶融塩浴１を、加熱・温度調整装置４によって所望の温度に加熱・保持する点でも第１の実施態様の場合と同じである。

[0038] そして、かかる溶融塩浴１内に、半浸漬ロール３ａを介してストリップ５を浸漬させ、その間に半浸漬ロール３ａ（電極ロール）とこの半浸漬ロール３ａに対向して設けた対極との間に電圧を印加して電解処理を施すことにより、安定した通板の下でかつ短時間のうちにストリップ５の表面に対して窒化を施すのである。

なお、図５に示した窒化処理装置では、ストリップの片面のみしか窒化処理ができないので、ストリップの両面に窒化を施す場合には、もう一対の窒化処理装置が必要となる。

[0039] ここに、溶融塩浴の温度は300～700℃程度とするのが好ましい。特に好ましくは400～600℃の範囲である。また、浸漬時間は３～300ｓ程度とするのが好ましい。特に好ましくは３～100ｓの範囲である。窒化に際し、浸漬処理だけでなく、電解処理も併用するこの発明では、かような電解処理を行わない場合に比べて窒化時間を１／２程度まで短縮することが可能である。

[0040] また、上記の窒化処理による窒化量を、50ppm以上3000ppm以下とすることが好ましいことは、第１の実施態様において説明した場合と同じである。

[0041] さらに、本実施態様では、通板中に通板速度の変更が必要となった場合や

ストリップ毎に窒化量を変更することが必要となった場合には、印加電圧、すなわち電流密度を変更することにより、簡便かつ迅速な対応が可能である。

ここに、上記した必要窒化量を得るには、通電時における電流密度は１～20A/dm^{2}程度とすることが好ましく、この範囲内で電極寿命や窒化効率などを勘案して適宜電流密度を調整すれば良い。

[0042] 図５は、シンクロール３を半浸漬ロール３ａとした場合であるが、図６は、このシンクロール３を完全浸漬ロール３ｂとし、この完全浸漬ロール３ｂを介して溶融塩内に導入・排出されるストリップ５に対し、その両側に電圧を印加する対極７を設けて、ストリップ５の両面に電解処理による窒化を施す場合である。なお、この例でも、完全浸漬ロール３ｂが電極ロールを兼ねている。

この場合は、ストリップ５の両側に対極７が配置されていて、ストリップの両面を一度に均一に処理できるので、より短時間での窒化が可能となる。

[0043] また、図７は、ストリップ５への給電を溶融塩浴外に設置した電極ロール８から行うようにしたものである。この通電方式によれば、溶融塩浴１内での電極ロール８－ストリップ５間の通電状態安定化などを考慮する必要がなくなるため、浸漬した電極ロールを用いる場合と比べて管理が容易になり、かつコストの低減も可能となる。

[0044] なお、上記の例では、ストリップに対して窒化処理を施す場合について主に説明したが、本発明の処理方法および処理装置は、窒化処理だけでなく、浸炭・窒化処理や浸硫・窒化処理を施す場合にも適用することができる。

また、本発明の装置は、窒化処理などを連続的に行う独立した設備としてもよいが、他の処理を施す工程ラインに取り付けても良く、連続ラインであれば効率面を含めて最適な箇所に取り付けていればよい。

[0045] さらに、本発明において、被処理材であるストリップについては特に制限はなく、方向性電磁鋼ストリップであれば、従来から公知のストリップいずれもが適合する。

また、本発明では、方向性電磁鋼ストリップの製造工程中、溶融塩浴を用いた窒化処理工程以外の工程については特に制限はなく、従来から公知の製造工程をいずれも適用することができる。

実施例

[0046] 実施例１（第１の実施態様）

Siを3.3質量％含有する方向性電磁鋼板用の連鋳スラブを、スラブ加熱後、熱間圧延により板厚：2.5mmの熱延板とし、ついで熱延板焼鈍後、冷間圧延により板厚：0.22mmの最終板厚とし、ついで一次再結晶焼鈍を施したストリップに対して、表１に示す条件で、溶融塩浴を用いた窒化処理を施した。

かくして得られた窒化処理後のストリップの表裏面それぞれについて窒化量を測定し、表裏面における窒化量の差を調査した。なお、窒化量の測定は、50mm×30mmの窒化量測定用サンプルを切出し、測定面の反対側を板厚中央部まで研削・研磨したのち、化学分析により行った。

得られた結果を表１に併記する。

[0047]

[表1]

表1

No.	窒化条件			窒化量(ppm)			窒化量の表裏面差(%)
	塩浴の種類	浴温(℃)	浸漬時間(s)	表面X	裏面Y	表裏面差|X−Y|	
1	シアン酸アルカリ+シアン化アルカリ+炭酸アルカリ	480	180	162	155	7	4.4
2	シアン酸アルカリ+シアン化アルカリ+炭酸アルカリ	480	600	919	946	27	2.9
3	シアン酸アルカリ+シアン化アルカリ+炭酸アルカリ	520	180	268	261	7	2.6
4	シアン酸アルカリ+シアン化アルカリ+炭酸アルカリ	520	300	382	368	14	3.7
5	シアン酸アルカリ+シアン化アルカリ+炭酸アルカリ	560	30	86	83	3	3.6
6	シアン酸アルカリ+シアン化アルカリ+炭酸アルカリ	560	180	449	478	29	6.3
7	シアン酸アルカリ+シアヌル酸アルカリ+炭酸アルカリ	560	60	129	122	7	5.6
8	シアン酸アルカリ+シアヌル酸アルカリ+炭酸アルカリ	560	300	410	418	8	1.9
9	シアン酸アルカリ+シアヌル酸アルカリ+炭酸アルカリ	620	60	442	421	21	4.9
10	シアン酸アルカリ+シアヌル酸アルカリ+炭酸アルカリ	620	600	1160	1135	25	2.2
11	シアン酸アルカリ+シアヌル酸アルカリ+炭酸アルカリ	620	1200	2545	2505	40	1.6

[0048] 同表に示したとおり、本発明に従い、溶融塩浴を用いて窒化処理を施した場合は、表裏面での窒化量の差が７％未満と極めて小さく、これにより窒化量のバラツキの小さなストリップが安定して得られることが分かる。

[0049] 実施例２（第２の実施態様）

Siを3.3質量％含有する方向性電磁鋼板用の連鋳スラブを、スラブ加熱後、熱間圧延により板厚：2.5mmの熱延板とし、ついで熱延板焼鈍後、冷間圧延に

より板厚：0.22mmの最終板厚とし、ついで一次再結晶焼鈍を施したストリップに対して、表２に示す条件で、溶融塩浴を用いた電解処理による窒化を施した。

かくして得られた窒化処理後のストリップの表裏面それぞれについて窒化量を測定し、表裏面における窒化量の差を調査した。なお、窒化量の測定は、50mm×30mmの窒化量測定用サンプルを切出し、測定面の反対側を板厚中央部まで研削・研磨したのち、化学分析により行った。

得られた結果を表２に併記する。

[0050] [表2]

表2

No.	窒化条件				窒化量(ppm)			窒化量の表裏面差(%)
	塩浴の種類	浴温(℃)	浸漬時間(s)	電流密度(A/dm^2)	表面X	裏面Y	表裏面差|X−Y|	
1	シアン酸アルカリ＋シアン化アルカリ＋炭酸アルカリ	520	10	5	198	193	5	2.6
2	シアン酸アルカリ＋シアン化アルカリ＋炭酸アルカリ	520	10	6	222	228	6	2.7
3	シアン酸アルカリ＋シアン化アルカリ＋炭酸アルカリ	560	5	5	126	121	5	4
4	シアン酸アルカリ＋シアン化アルカリ＋炭酸アルカリ	560	10	4.5	224	219	5	2.3
5	シアン酸アルカリ＋シアヌル酸アルカリ＋炭酸アルカリ	560	10	5	153	156	3	1.9
6	シアン酸アルカリ＋シアヌル酸アルカリ＋炭酸アルカリ	560	30	5	438	412	26	6.1

※ 電圧の印加はすべて鋼板が正極

[0051] 同表に示したとおり、本発明に従い、溶融塩浴を用いて窒化処理を施した場合は、表裏面での窒化量の差が７％未満と極めて小さく、これにより窒化量のバラツキの小さなストリップが安定して得られることが分かる。

符号の説明

[0052] １ 溶融塩浴

２ 容器

３　シンクロール

４　加熱・温度調整装置

５　ストリップ（鋼板）

６　デフレクターロール

７　対極

８　電極ロール

請求の範囲

[請求項1] 方向性電磁鋼板の製造工程中、冷間圧延後、二次再結晶焼鈍前の段階において、ストリップを溶融塩浴に浸漬させることにより、該ストリップに対し連続的に窒化処理を施す方向性電磁鋼板の窒化処理方法。

[請求項2] 前記溶融塩浴の内部に、上下移動または水平移動が可能なシンクロールを設置し、このシンクロールを移動させることにより、ストリップの溶融塩浴内における浸漬時間を調整可能とする請求項１に記載の方向性電磁鋼板の窒化処理方法。

[請求項3] 前記ストリップの溶融塩浴浸漬に際し、溶融塩浴の温度を400～700℃、浸漬時間を５～1000ｓとする請求項１または２に記載の方向性電磁鋼板の窒化処理方法。

[請求項4] 方向性電磁鋼板の製造工程中、冷間圧延後、二次再結晶焼鈍前の段階において、ストリップを、電解質の溶融塩浴に浸漬させつつ、該ストリップと対極との間に電圧を印加して電解処理することにより、該ストリップに対し連続的に窒化処理を施す方向性電磁鋼板の窒化処理方法。

[請求項5] 前記電解処理における電流密度を変更することにより、ストリップに対する窒化量を調整する請求項４に記載の方向性電磁鋼板の窒化処理方法。

[請求項6] 前記ストリップの溶融塩浴浸漬に際し、溶融塩浴の温度を300～700℃、浸漬時間を３～300ｓとする請求項４または５に記載の方向性電磁鋼板の窒化処理方法。

[請求項7] 請求項１乃至３のいずれかに記載の方向性電磁鋼板の窒化処理方法を実施するための装置であって、溶融塩浴を保持する容器と、溶融塩浴を加熱し所定の温度に保持するための加熱・温度調整装置と、溶融塩浴内を通板するストリップを支持するシンクロールを有する方向性電磁鋼板の窒化処理装置。

[請求項8] 請求項７において、溶融塩浴内に配置したシンクロールを上下移動または水平移動可能として、ストリップの溶融塩浴内における浸漬距離を変更可能とした方向性電磁鋼板の窒化処理装置。

[請求項9] 請求項７または８において、溶融塩浴内に上下移動または水平移動が可能なシンクロールを複数個配設し、各シンクロールを移動させることによりストリップの溶融塩浴内における浸漬距離を変更可能とした方向性電磁鋼板の窒化処理装置。

[請求項10] 請求項７乃至９のいずれかにおいて、溶融塩浴内に上下移動または水平移動が可能なシンクロールを複数個配置すると共に、溶融塩浴外にも上下移動または水平移動が可能なデフレクターロールを複数個配置し、ストリップをこれらシンクロールとデフレクターロール間を掛け回すことにより、溶融塩浴内における浸漬距離を変更可能とした方向性電磁鋼板の窒化処理装置。

[請求項11] 請求項４乃至６のいずれかに記載の方向性電磁鋼板の窒化処理方法を実施するための装置であって、溶融塩浴を保持する容器と、溶融塩浴を加熱し所定の温度に保持するための加熱・温度調整装置と、溶融塩浴内を通板するストリップを支持するシンクロールと、溶融塩浴内を通板するストリップに対して電圧を印加するための電極を有する方向性電磁鋼板の窒化処理装置。

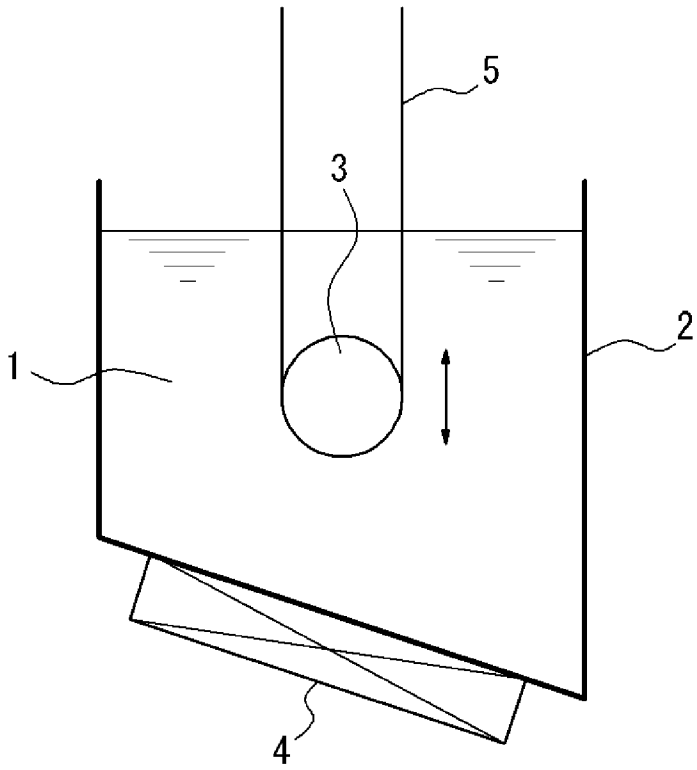
[請求項12] 請求項１１において、上記シンクロールを、ストリップに対して電圧を印加する電極を兼ねた電極ロールとし、これに対向させて溶融塩浴内に対極を設けた方向性電磁鋼板の窒化処理装置。

[請求項13] 請求項１１において、ストリップに対して電圧を印加する対極を、溶融塩内を通板するストリップの両側に設置した方向性電磁鋼板の窒化処理装置。

[請求項14] 請求項１３において、ストリップへの給電を溶融塩浴外に設置した電極ロールを介して行う方向性電磁鋼板の窒化処理装置。

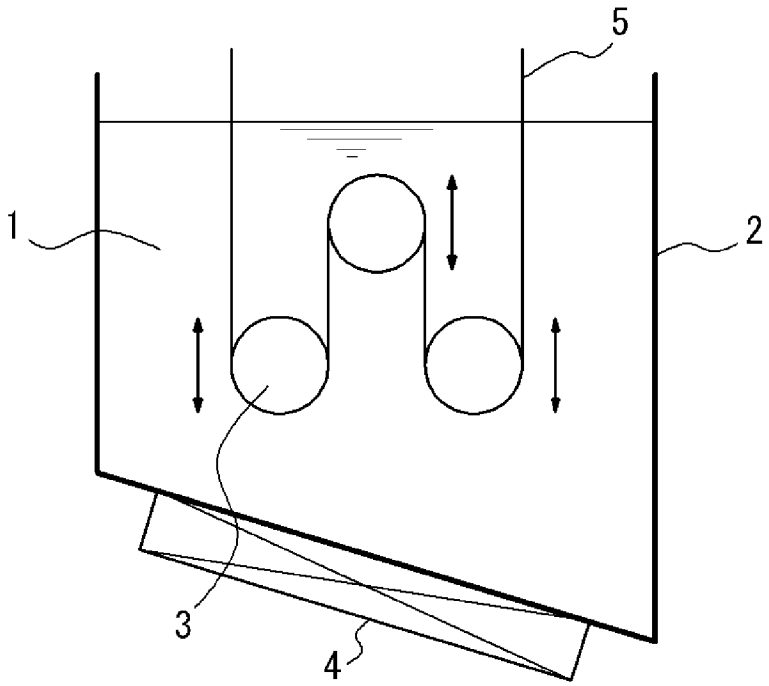
[図1]

FIG. 1



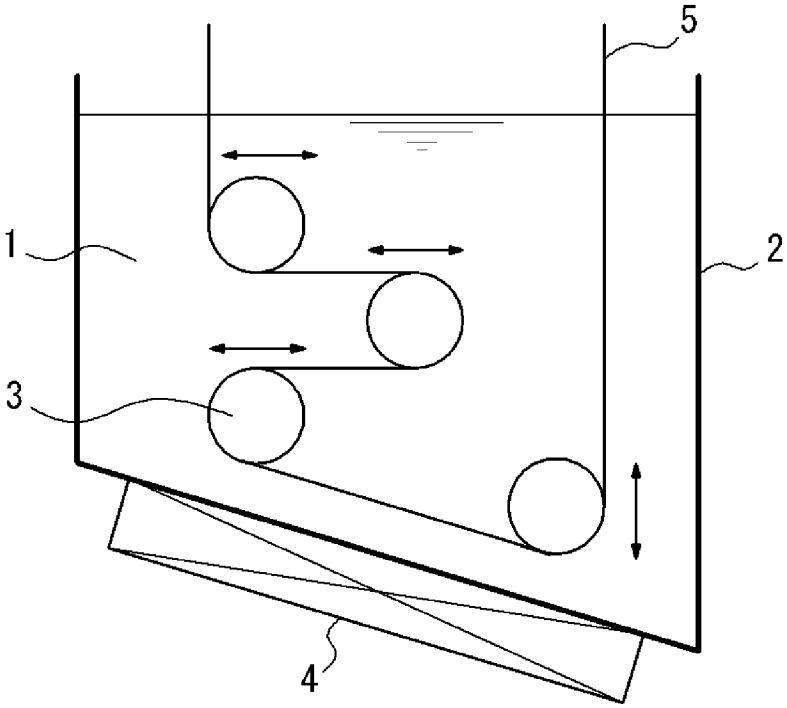
[図2]

FIG. 2



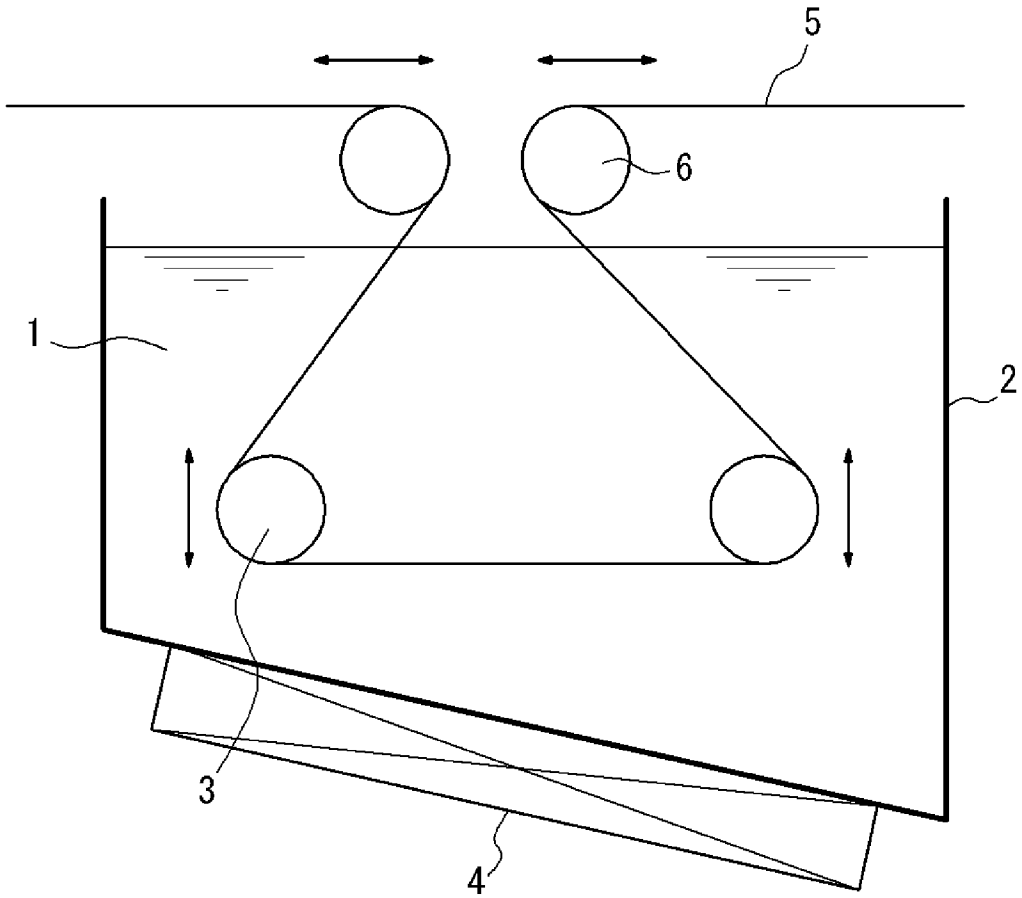
[図3]

FIG. 3



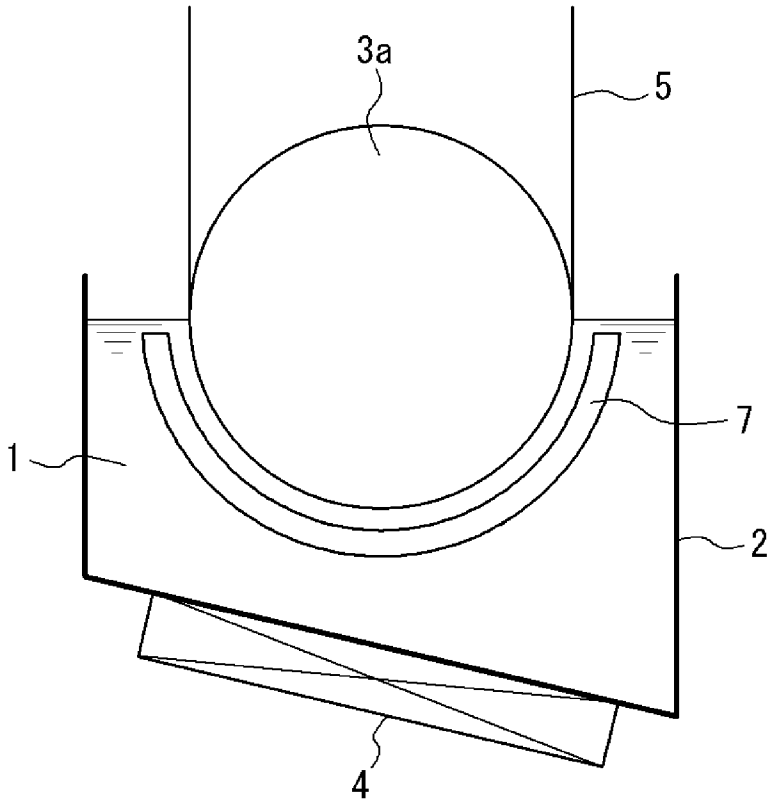
[図4]

FIG. 4



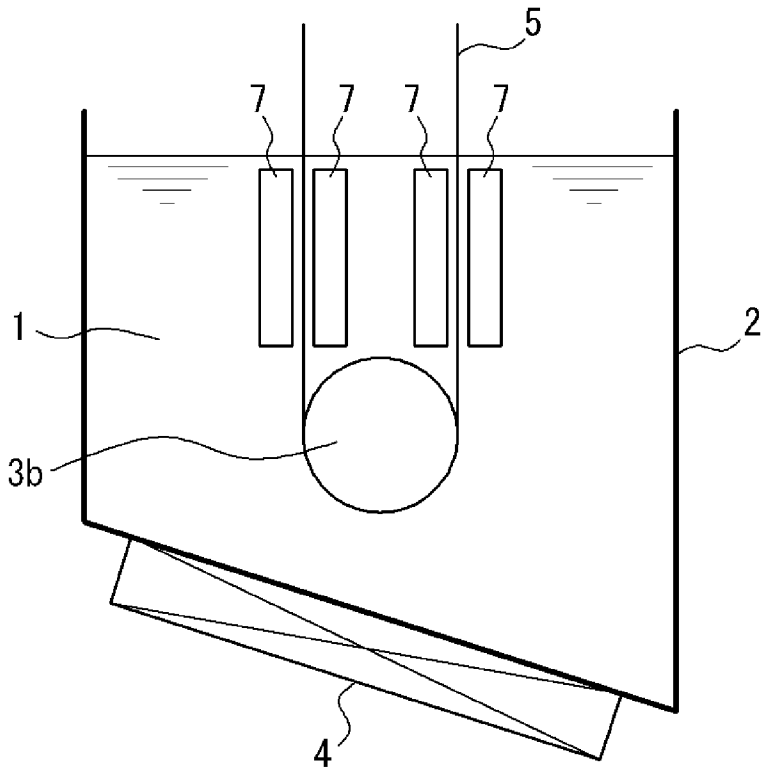
[図5]

FIG. 5



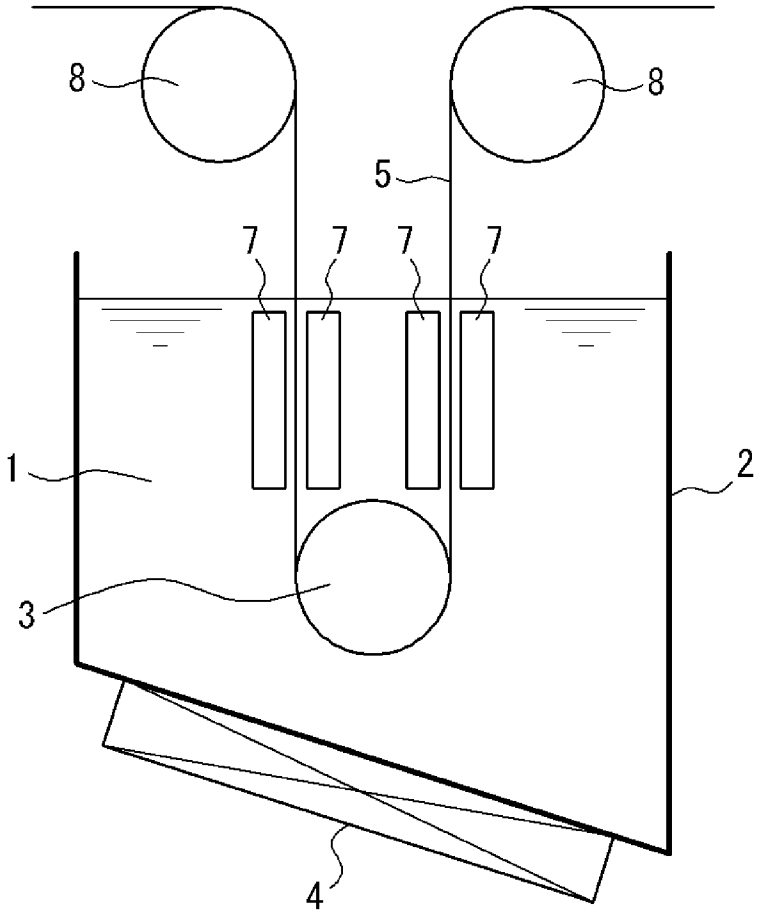
[図6]

FIG. 6



[図7]

FIG. 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/000818

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C8/38(2006.01)i, *C21D8/12*(2006.01)i, *C21D9/46*(2006.01)i, *C23C8/50*(2006.01)i, *H01F1/16*(2006.01)i

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)
C23C8/00-8/80, C21D8/12, C21D9/46, H01F1/16

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
X Y	JP 09-118964 A (Armco Inc.), 06 May 1997 (06.05.1997), claims; paragraphs [0001], [0037], [0061] & US 5643370 A & US 5779819 A & EP 743370 A2 & DE 69617092 D & DE 69617092 T & BR 9602240 A	1 2-14
Y	JP 03-277726 A (Nippon Stainless Steel Co., Ltd.), 09 December 1991 (09.12.1991), claims; page 2, upper left column to lower left column; fig. 1 (Family: none)	2,3,7-14

☒ 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 02 May, 2014 (02.05.14)	Date of mailing of the international search report 20 May, 2014 (20.05.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/000818

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	The Surface Finishing Society of Japan, Hyomen Gijutsu Binran, 1st edition, 1st print, The Nikkan Kogyo Shinbun, Ltd., 27 February 1998 (27.02.1998), pages 890 to 891	3
Y	JP 2005-314775 A (Iox Co., Ltd.), 10 November 2005 (10.11.2005), claims; paragraphs [0002], [0008], [0014], [0019], [0020], [0027] to [0047], [0072] to [0080] (Family: none)	4-14
Y	JP 2004-232005 A (Japan Science and Technology Agency), 19 August 2004 (19.08.2004), claims; paragraphs [0001] to [0005], [0021] to [0026] (Family: none)	4-14
Y	JP 2009-052104 A (the Doshisha), 12 March 2009 (12.03.2009), claims; paragraphs [0009] to [0012], [0022] to [0026] (Family: none)	4-14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０００８１８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C23C8/38(2006.01)i, C21D8/12(2006.01)i, C21D9/46(2006.01)i, C23C8/50(2006.01)i, H01F1/16(2006.01)i

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））

Int.Cl.　C23C8/00-8/80, C21D8/12, C21D9/46, H01F1/16

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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
X	JP 09-118964 A（アームコ・インコーポレイテッド）1997.05.06, 【特許請求の範囲】,【０００１】,【００３７】,【００６１】	1
Y	& US 5643370 A & US 5779819 A & EP 743370 A2 & DE 69617092 D & DE 69617092 T & BR 9602240 A	2-14
Y	JP 03-277726 A（日本ステンレス株式会社）1991.12.09, 特許請求の範囲，第２頁 左上欄－左下欄，第１図 （ファミリーなし）	2,3,7-14

☑　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
「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 ０２．０５．２０１４	国際調査報告の発送日 ２０．０５．２０１４
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｅ　３６３５ 祢屋　健太郎 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２５

C（続き）．　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
Y	（社）表面技術協会，表面技術便覧，初版　１刷，日刊工業新聞社，1998.02.27，p.890-891	3
Y	JP 2005-314775 A（株式会社イオックス）2005.11.10， 【特許請求の範囲】，【０００２】，【０００８】，【００１４】， 【００１９】，【００２０】，【００２７】－【００４７】， 【００７２】－【００８０】 （ファミリーなし）	4-14
Y	JP 2004-232005 A（独立行政法人　科学技術振興機構）2004.08.19， 【特許請求の範囲】，【０００１】－【０００５】， 【００２１】－【００２６】 （ファミリーなし）	4-14
Y	JP 2009-052104 A（学校法人同志社）2009.03.12， 【特許請求の範囲】，【０００９】－【００１２】， 【００２２】－【００２６】 （ファミリーなし）	4-14