

(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
2023年10月26日(26.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/204267 A1

(51) 国際特許分類:

C21D 8/12 (2006.01) C22C 38/60 (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01) H01F 1/147 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) C23C 22/00 (2006.01)
C22C 38/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/015731

(22) 国際出願日: 2023年4月20日(20.04.2023)

(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 2022-070072 2022年4月21日(21.04.2022) 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: 片岡 隆史 (KATAOKA Takashi);
〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1

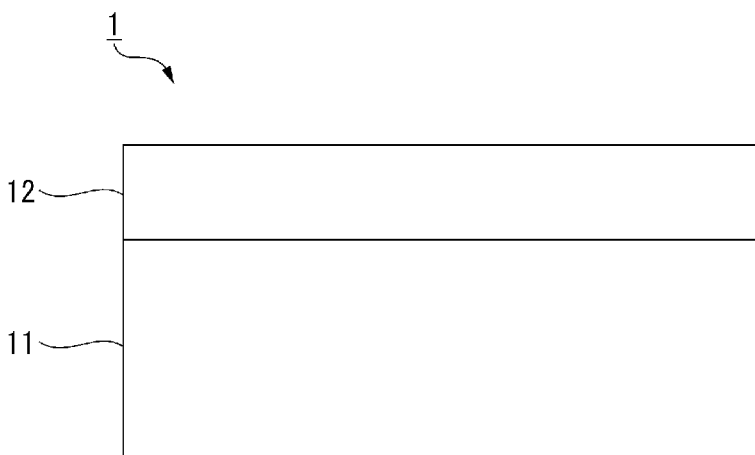
号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 平山 貴啓 (HIRAYAMA Takaaki); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 菊月 まゆ子 (KIKUZUKI Mayuko); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 谷口 俊介 (TANIGUCHI Shunsuke); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 竹田 和年 (TAKEDA Kazutoshi); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 松沼 泰史, 外 (MATSUNUMA Yasushi 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

(54) Title: GRAIN-ORIENTED ELECTROMAGNETIC STEEL SHEET AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 方向性電磁鋼板およびその製造方法



(57) Abstract: This grain-oriented electromagnetic steel sheet comprises a base steel sheet and an insulating coating film disposed directly on the base steel sheet. When this grain-oriented electromagnetic steel sheet is cut along a direction parallel with the sheet thickness direction and perpendicular to the sheet width direction and the cut surface is examined, the average determined Fe content I_{base} of an inner-layer region of the base steel sheet and the average determined Fe content $I_{coating}$ of an inner-layer region of the insulating coating film satisfy $0.010 \leq I_{coating}/I_{base} \leq 0.50$.

(57) 要約: この方向性電磁鋼板は、母材鋼板と、この母材鋼板上に接して配された絶縁被膜とを有する。この方向性電磁鋼板を切断方向が板厚方向と平行かつ板幅方向と垂直な切断面で見たと、母材鋼板内層領域の平均 Fe 定量値 I_{base} と、絶縁被膜内層領域の平均 Fe 定量値 $I_{coating}$ とが、 $0.010 \leq I_{coating}/I_{base} \leq 0.50$ を満足する。

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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： 方向性電磁鋼板およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、方向性電磁鋼板に関する。特に、本発明は、フォスフェイト被膜に頼ることなく被膜密着性に優れる方向性電磁鋼板およびその製造方法に関する。

本願は、2022年4月21日に、日本に出願された特願2022-070072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、主として変圧器に使用される。変圧器は据え付けられてから廃棄されるまでの長期間にわたり、連続的に励磁され、エネルギー損失を発生し続けることから、交流で磁化された際のエネルギー損失、即ち、鉄損が、変圧器の性能を決定する主要な指標となる。

[0003] 方向性電磁鋼板の鉄損を低減するため、今まで、多くの手法が提案されてきた。例えば、鋼板組織に関して、ゴス方位と呼ばれる $\{110\} \langle 001 \rangle$ 方位への集積を高める手法、鋼板に関して、電気抵抗を高めるS i等の固溶元素含有量を高める手法、鋼板の板厚を薄くする手法等である。

[0004] また、鋼板に張力を付与することが、鉄損の低減に有効な手法であることが知られている。そのため、通常、鉄損を低下させることを目的として、方向性電磁鋼板の表面には、被膜が形成されている。この被膜は、方向性電磁鋼板に張力を付与することにより、鋼板単板としての鉄損を低下させる。この被膜はさらに、方向性電磁鋼板を積層して使用する際に、鋼板間の電氣的絶縁性を確保することにより、鉄心としての鉄損を低下させる。

[0005] 被膜が形成された方向性電磁鋼板としては、母材鋼板の表面に、Mgを含有する酸化被膜であるフォスフェイト被膜が形成されて、さらに、そのフォスフェイト被膜の表面上に絶縁被膜が形成されたものがある。つまり、この場合、母材鋼板上の被膜は、フォスフェイト被膜と、絶縁被膜とを含

む。フォルステライト被膜及び絶縁被膜の各々は、絶縁性機能及び母材鋼板への張力付与機能の両方の機能を担っている。

[0006] フォルステライト被膜は、鋼板に二次再結晶を生じさせる仕上焼鈍にて、マグネシア (MgO) を主成分とする焼鈍分離剤と脱炭焼鈍時に母材鋼板上に形成された酸化珪素 (SiO_2) とが、 $900\sim1200^{\circ}C$ で20時間以上施される熱処理中に反応することにより、形成される。

[0007] 絶縁被膜は、仕上焼鈍後の鋼板に、例えば、リン酸塩、及びコロイダルシリカを含むコーティング溶液を塗布し、 $350^{\circ}C\sim1150^{\circ}C$ で5秒以上焼き付け乾燥することにより、形成される。

[0008] これらの被膜が絶縁性及び母材鋼板への張力付与という機能を発揮するためには、被膜と母材鋼板との間に高い密着性が必要となる。

[0009] 従来、上記密着性は、主として、母材鋼板とフォルステライト被膜との界面の凹凸によるアンカー効果によって確保されてきた。しかしながら、近年、この界面の凹凸が、方向性電磁鋼板が磁化される際の磁壁移動の障害になり、低鉄損化を妨げる要因になることが明らかになった。

[0010] そこで、鉄損をさらに低下させるために、母材鋼板上にフォルステライト被膜を存在させずに、母材鋼板の表面を平滑にした状態で絶縁被膜を形成する技術が、例えば、特許文献1～3に提案されている。

[0011] 特許文献1に開示された技術では、形成したフォルステライト被膜を酸洗等により除去し、母材鋼板表面を化学研磨又は電解研磨で平滑にする。特許文献2に開示された技術では、アルミナ (Al_2O_3) を含む焼鈍分離剤を用いて、フォルステライト被膜の形成自体を抑制して、母材鋼板表面を平滑にする。特許文献3に開示された技術では、ビスマス塩化物を含む焼鈍分離剤を用いて、フォルステライト被膜の形成自体を抑制して、母材鋼板表面を平滑にする。

[0012] これらの技術は、母材鋼板表面を平滑にすることができるが、絶縁被膜を形成した後の被膜密着性が得にくいという課題を有する。被膜密着性が得られないと、母材鋼板へ張力付与することが難しく、且つ積層した鋼板間の電

氣的絶縁性を確保することが難しい。

[0013] そこで、母材鋼板表面を平滑にした上で、被膜密着性を向上させる技術が、例えば、特許文献4～6に提案されている。

[0014] 特許文献4に開示された技術では、アルミナを含む焼鈍分離剤を用いて仕上焼鈍を行い、熱履歴および酸素分圧を制御する酸化膜形成焼鈍を行い、その後、絶縁被膜を形成する。特許文献4では、母材鋼板上に外部酸化型SiO₂の中間酸化膜層が形成され、中間酸化膜層上に絶縁被膜が形成される。特許文献4では、この中間酸化膜層中にMnなどの元素を固溶させることで被膜密着性の向上を試みている。

[0015] 特許文献5に開示された技術では、ビスマス塩化物などを含む焼鈍分離剤を用いて仕上焼鈍を行い、酸洗処理を行い、酸素濃度および露点を制御する加熱処理を行い、その後、絶縁被膜を形成する。特許文献5では、母材鋼板表面にエッチピットの凹凸が形成され、母材鋼板上にシリカ含有酸化物層と鉄系酸化物層とが形成され、鉄系酸化物層上に絶縁被膜が形成される。特許文献5では、母材鋼板表面のエッチピットの凹凸によって被膜密着性の向上を試みている。

[0016] 特許文献6に開示された技術では、ビスマス塩化物などを含む焼鈍分離剤を用いて仕上焼鈍を行い、その後、金属化合物を含む絶縁被膜と金属化合物を含まない絶縁被膜とを形成する。特許文献6では、母材鋼板上に中間層が形成され、中間層上に絶縁被膜が形成される。特許文献6では、製造工程のそれぞれを最適に制御することで被膜密着性の向上を試みている。

先行技術文献

特許文献

[0017] 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06-049534号公報

特許文献3：日本国特開平07-054155号公報

特許文献4：国際公開第2020/012666号

特許文献5：国際公開第2020/149345号

特許文献6：国際公開第2020／149325号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0018] 上述したように、方向性電磁鋼板の鉄損を低減するためには、フォルステライト被膜を存在させずに、方向性電磁鋼板の母材鋼板の表面を平滑にすることが有効である。しかし、この技術は、鉄損低減のために必要な被膜密着性が得にくいという課題を有する。
- [0019] 特許文献4～6に開示される技術では、フォルステライト被膜に頼ることなく被膜密着性の向上を試みている。これらの技術でも、被膜密着性がある程度は向上するが、特許文献4～6とは異なる技術によって被膜密着性を向上できれば、工業的に選択肢が増えるので好ましい。
- [0020] 本発明は、上記の課題に鑑みてなされた。本発明は、フォルステライト被膜に頼ることなく被膜密着性に優れる方向性電磁鋼板およびそ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

- [0021] 本発明の要旨は、次のとおりである。
- [0022] (1) 本発明の一態様に係る方向性電磁鋼板は、
母材鋼板と、前記母材鋼板上に接して配された絶縁被膜とを有し、
前記母材鋼板は、化学組成として、質量%で、
Si : 3.0～4.0%、
Mn : 0.010～0.50%、
を含み、残部がFe及び不純物であり、
切断方向が板厚方向と平行かつ板幅方向に垂直な切断面で見ても、前記母材鋼板と前記絶縁被膜との界面から前記母材鋼板側へ前記板厚方向に向かって100～200nmの範囲を母材鋼板内層領域とし、前記界面から前記絶縁被膜側へ前記板厚方向に向かって50～150nmの範囲を絶縁被膜内層領域とし、前記母材鋼板内層領域の平均Fe定量値を質量%で I_{base} とし、前記絶縁被膜内層領域の平均Fe定量値を質量%で $I_{coating}$ としたとき、

前記 I_{base} と前記 $I_{coating}$ とが、 $0.010 \leq I_{coating} / I_{base} \leq 0.50$ を満足する。

(2) 上記(1)に記載の方向性電磁鋼板では、
前記母材鋼板は、前記化学組成として、質量%で、さらに、

C : 0.010%以下、

N : 0.010%以下、

酸可溶性Al : 0.020%以下、

P : 0.040%以下、

S及びSeの合計 : 0.010%以下、

Sn : 0.50%以下、

Cu : 0.50%以下、

Cr : 0.50%以下、

Sb : 0.50%以下、

Mo : 0.10%以下、

Bi : 0.10%以下、

を含んでもよい。

(3) 上記(1)または(2)に記載の方向性電磁鋼板では、
板面上で互いに離隔する10カ所の観察箇所にて前記切断面の観察を行ったとき、前記 I_{base} と前記 $I_{coating}$ とが、 $0.010 \leq I_{coating} / I_{base} \leq 0.50$ を満足する観察箇所が、5カ所以上であってもよい。

(4) 上記(1)から(3)の何れか1つに記載の方向性電磁鋼板の製造方法は、

熱延工程と、熱延鋼板焼鈍工程と、冷延工程と、脱炭焼鈍工程と、仕上焼鈍工程と、熱酸化焼鈍工程と、絶縁被膜形成工程と、を含み、

前記仕上焼鈍工程では、

前記脱炭焼鈍工程後の鋼板に、固形分換算で、アルミナが20～99.5質量%であり、ビスマス塩化物が0.5～20質量%であり、残部がマグネシア及び不純物である焼鈍分離剤を塗布して乾燥させた後に、仕上焼鈍を

実施し、

前記熱酸化焼鈍工程では、

昇温過程として、前記仕上焼鈍工程後の鋼板を、酸素濃度が1.0～2.5体積%である雰囲気中、室温から600～1000℃の温度範囲まで制御加熱し、

均熱過程として、前記昇温過程後の鋼板を、酸素濃度が1.0体積%未満であり且つ酸素ポテンシャル P_{H_2O}/P_{H_2} が0.0001～1.0である雰囲気中、800～1100℃の温度範囲で5～200秒間均熱し、

前記絶縁被膜形成工程では、

前記熱酸化焼鈍工程後の鋼板に、絶縁被膜形成液を塗布し、酸素ポテンシャル P_{H_2O}/P_{H_2} が0.10～1.0である雰囲気中、700～1000℃の温度範囲で5～200秒間均熱する。

(5) 上記(4)に記載の方向性電磁鋼板の製造方法では、

前記熱酸化焼鈍工程で、

第1表面処理として、前記仕上焼鈍工程後の鋼板を、塩酸、硫酸、硝酸、及び、リン酸の少なくとも1種を含有し、合計の酸濃度が1～20質量%であり、液温が50～90℃である第1処理液に、3～60秒間浸漬し、

加熱処理として、前記第1表面処理後の鋼板に、前記加熱および前記均熱を行ってもよい。

(6) 上記(4)または(5)に記載の方向性電磁鋼板の製造方法では、

前記熱酸化焼鈍工程で、

第2表面処理として、前記加熱および前記均熱後の鋼板を、塩酸、硫酸、硝酸、及び、リン酸の少なくとも1種を含有し、合計の酸濃度が1～10質量%であり、液温が50～90℃である第2処理液に、3～60秒間浸漬してもよい。

発明の効果

[0023] 本発明の上記態様によれば、フォーステライト被膜に頼ることなく被膜密着性に優れる方向性電磁鋼板およびその製造方法を提供することができる。

この方向性電磁鋼板では、フォルステライト被膜が存在しないために母材鋼板の表面が平滑であり、母材鋼板と絶縁被膜とが好ましく制御されているため被膜密着性に優れる。そのため、鉄損特性を好ましく向上させることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明の一実施形態に係る方向性電磁鋼板を示す断面模式図である。

[図2]本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法を示す流れ図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下に、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただ、本発明は本実施形態に開示の構成のみに制限されることなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。また、下記する数値限定範囲には、下限値及び上限値がその範囲に含まれる。「超」または「未満」と示す数値は、その値が数値範囲に含まれない。

[0026] 上述したように、フォルステライト被膜を存在させずに方向性電磁鋼板の母材鋼板の表面を平滑にすれば、方向性電磁鋼板が磁化される際の磁壁移動が容易となり鉄損特性が向上する。しかし、この技術は、鉄損低減のために必要な被膜密着性が得にくいという課題を有する。

[0027] 本発明者らは、鋭意検討した結果、フォルステライト被膜に頼ることなく被膜密着性に優れる方向性電磁鋼板を見出した。以下、本実施形態に係る方向性電磁鋼板を詳しく説明する。

[0028] 図1は、本実施形態に係る方向性電磁鋼板を示す断面模式図である。図1に示すように、本実施形態に係る方向性電磁鋼板1は、切断方向が板厚方向と平行かつ板幅方向と垂直な切断面で見たととき、母材鋼板11と、母材鋼板11上に接して配された絶縁被膜12とを有する。なお、絶縁被膜12が母材鋼板11上に接して配される層構造は、フォルステライト被膜が存在しないことを意味し、且つ母材鋼板11が平滑な表面（冷延鋼板と同等な平滑表面）を有することを意味する。また、本実施形態に係る方向性電磁鋼板1は、上記切断面で見ても、母材鋼板11と絶縁被膜12との界面から母材鋼板1

1 側へ板厚方向に向かって100～200nmの範囲を母材鋼板内層領域とし、上記界面から絶縁被膜12側へ板厚方向に向かって50～150nmの範囲を絶縁被膜内層領域とし、上記母材鋼板内層領域の平均Fe定量値を質量%で I_{base} とし、上記絶縁被膜内層領域の平均Fe定量値を質量%で $I_{coating}$ としたとき、上記 I_{base} と上記 $I_{coating}$ とが、 $0.010 \leq I_{coating} / I_{base} \leq 0.50$ を満足する。

[0029] 上述したように、鉄損特性を向上させるためには、母材鋼板の表面を平滑にして磁壁移動を容易にすることが有効であり、並びに、母材鋼板と絶縁被膜とを密着させて、母材鋼板に張力を付与し且つ鋼板間の電氣的絶縁性を確保することが有効である。本実施形態に係る方向性電磁鋼板では、絶縁被膜が母材鋼板上に接して配されること（フォルステライト被膜が存在しないこと）によって、母材鋼板の表面平滑性を確保し、また、上記した母材鋼板内層領域の平均Fe定量値と絶縁被膜内層領域の平均Fe定量値とを制御することによって、母材鋼板と絶縁被膜との密着性を確保する。そのため、本実施形態に係る方向性電磁鋼板は、鉄損特性に優れる。

[0030] 上記の母材鋼板および絶縁被膜は、切断方向が板厚方向と平行かつ板幅方向と垂直な切断面を観察して、存在有無を確認すればよい。例えば、上記の切断面を、透過電子顕微鏡（TEM）で観察すればよい。

[0031] 具体的には、まず初めに、切断方向が板厚方向と平行かつ板幅方向と垂直となるように試験片をFIB（Focused Ion Beam）加工によって切り出し、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TEMで観察する。観察視野中に各層が入らない場合には、連続した複数視野にて断面構造を観察する。例えば、 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 以上の視野、好ましくは $10\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ 程度の視野にて観察すればよい。また、加速電圧200kVの条件とすればよい。一視野のみでの観察の場合、鋼板の平均的な情報が得られ難いため、無作為に選んだ互いに離隔する10カ所を観察して判断すればよい。

[0032] 断面構造中の各層を特定するために、TEMに備え付けられたEDS（E

energy Dispersive X-ray Spectroscopy)を用いて、板厚方向に沿って線分析を行い、各層の化学組成の定量分析を行う。定量分析する元素は、Fe、P、Si、O、Mgの5元素とする。

[0033] 上記したTEM-EDSの定量分析結果から、板厚方向で最も深い位置に存在している層状の領域であり、且つ測定ノイズを除いてFe含有量が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、その他の被膜であると判断する。

[0034] 上記の母材鋼板である領域を判断する際には、各層中に含まれる析出物、介在物、および空孔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母材鋼板であると判断する。例えば、線分析の走査線上に析出物、介在物、および空孔などが存在することが明視野像や暗視野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判断する。なお、析出物、介在物、および空孔は、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。なお、母材鋼板を特定する際には、線分析の走査線上に析出物、介在物、および空孔が含まれない位置にて特定することが好ましい。

[0035] 上記で特定した母材鋼板を除く領域に関して、TEM-EDSの定量分析結果から、測定ノイズを除いて、Fe含有量が80原子%未満、P含有量が5原子%以上、O含有量が30原子%以上となる領域を絶縁被膜（リン酸系被膜）であると判断する。なお、リン酸系被膜を特定するための判断元素である上記3つの元素以外に、リン酸系被膜には、リン酸塩に由来するアルミニウム、マグネシウム、ニッケルなどが含まれてもよい。また、コロイダルシリカに由来するシリコンが含まれていてもよい。

[0036] 上記のリン酸系被膜である領域を判断する際には、各被膜中に含まれる析出物、介在物、および空孔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リン酸系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、介在物、および空孔などが存在することが明視野像

や暗視野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判断する。なお、析出物、介在物、および空孔は、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。なお、リン酸系被膜を特定する際には、線分析の走査線上に析出物、介在物、および空孔が含まれない位置にて特定することが好ましい。

[0037] 本実施形態に係る方向性電磁鋼板は、フォスフェイト被膜や外部酸化膜などの中間セラミクス層を有さないので、上記の方法で層構造を特定したとき、母材鋼板と、母材鋼板上に接して配された絶縁被膜とが確認される。例えば、母材鋼板は厚さが0.17～0.29 mmであり、絶縁被膜は厚さが0.5～10 μ mである。

[0038] ただ、電磁鋼板が中間セラミクス層としてフォスフェイト被膜を有する場合には、上記の方法で特定した母材鋼板と、絶縁被膜（リン酸系被膜）との間に、フォスフェイト被膜が確認される。このフォスフェイト被膜は、例えば、被膜全体の平均として、Fe含有量が平均で80原子%未満、P含有量が平均で5原子%未満、Si含有量が平均で5原子%以上、O含有量が平均で30原子%以上、Mg含有量が平均で10原子%以上を満足する。なお、フォスフェイト被膜の定量分析結果は、フォスフェイト被膜に含まれる析出物、介在物、および空孔などの分析結果を含まない、母相としての定量分析結果である。なお、フォスフェイト被膜を特定する際には、線分析の走査線上に析出物、介在物、および空孔が含まれない位置にて特定することが好ましい。一般に、フォスフェイト被膜は厚さが0.1～10 μ mである。

[0039] 同様に、電磁鋼板が中間セラミクス層として外部酸化膜を有する場合には、上記の方法で特定した母材鋼板と、絶縁被膜（リン酸系被膜）との間に、外部酸化膜が確認される。この外部酸化膜は、例えば、酸化膜全体の平均として、Fe含有量が平均で80原子%未満、P含有量が平均で5原子%未満、Si含有量が平均で20原子%以上、O含有量が平均で30原子%以上、

Mg含有量が平均で10原子%未満を満足する。なお、外部酸化膜の定量分析結果は、外部酸化膜に含まれる析出物、介在物、および空孔などの分析結果を含まない、母相としての定量分析結果である。なお、外部酸化膜を特定する際には、線分析の走査線上に析出物、介在物、および空孔が含まれない位置にて特定することが好ましい。一般に、外部酸化膜は厚さが2～500nmである。

[0040] 本実施形態に係る方向性電磁鋼板では、上記で特定した母材鋼板および絶縁被膜が次の特徴を満足する。

[0041] 具体的には、上記切断面で母材鋼板と絶縁被膜との界面を基準として、母材鋼板側へ板厚方向に向かって100～200nmの範囲である母材鋼板内層領域の平均Fe定量値（質量%） I_{base} と、絶縁被膜側へ板厚方向に向かって50～150nmの範囲である絶縁被膜内層領域の平均Fe定量値（質量%） $I_{coating}$ とが、 $0.010 \leq I_{coating} / I_{base} \leq 0.50$ を満足すれば、母材鋼板と絶縁被膜との密着性が向上する。この技術的理由は、次のように推察される。

[0042] 一般に、絶縁被膜にはFeが含まれない。例えば、従来の方向性電磁鋼板では、 $I_{coating} / I_{base}$ が0.010未満となる。一方、本実施形態に係る方向性電磁鋼板では、熱酸化焼鈍の昇温過程および均熱過程の雰囲気を最適に制御し、且つ絶縁被膜の形成時の雰囲気を最適に制御することによって、 $I_{coating} / I_{base}$ を0.010～0.50に作り込む。

[0043] 本実施形態に係る方向性電磁鋼板では、 $I_{coating} / I_{base}$ を上記のように制御することによって、絶縁被膜の界面近傍に含まれるFeと、母材鋼板の界面近傍に含まれるFeとが、化学的相互作用することで被膜密着性が高まると考えられる。そのため、本実施形態に係る方向性電磁鋼板では、従来技術とは異なって、絶縁被膜の界面近傍に含まれるFeを高め、その上で、絶縁被膜内層領域の平均Fe定量値と、母材鋼板内層領域の平均Fe定量値とを、複合的に制御することが重要となる。

[0044] なお、本実施形態に係る方向性電磁鋼板では、絶縁被膜内層領域に含まれ

るFeは、Fe-AI合金層を形成していると考えられる。しかし、 $I_{\text{coating}}/I_{\text{base}}$ が上記条件を満足すれば被膜密着性が向上するので、本実施形態に係る方向性電磁鋼板では、絶縁被膜内層領域に含まれるFeの存在形態は、特に限定されない。

[0045] 上記のように、 $I_{\text{coating}}/I_{\text{base}}$ は、0.010以上であれば、被膜密着性が向上する。 $I_{\text{coating}}/I_{\text{base}}$ は、0.05以上であることが好ましく、0.10以上であることがさらに好ましい。一方、 $I_{\text{coating}}/I_{\text{base}}$ が、0.50超であれば、被膜内にFeが過剰に濃化することにより、Fe酸化物等の介在物を形成し、被膜剥離の起点となり得る。その結果、被膜密着性が低下する。そのため、 $I_{\text{coating}}/I_{\text{base}}$ は、0.50以下とする。 $I_{\text{coating}}/I_{\text{base}}$ は、0.45以下であることが好ましく、0.40以下であることが好ましく、0.35以下であることがさらに好ましい。

[0046] 上記した母材鋼板内層領域の平均Fe定量値、および絶縁被膜内層領域の平均Fe定量値は、次のように確認すればよい。例えば、上記と同様に、TEMに備え付けられたEDSを用いて、板厚方向に沿って線分析を行い、母材鋼板内層領域および絶縁被膜内層領域の定量分析を行う。定量分析する元素は、Fe、P、Si、O、Mgの5元素とする。

[0047] 具体的には、上記した方法で特定した母材鋼板と絶縁被膜との界面を基準とし、且つ上記した線分析の定量分析結果に基づいて、母材鋼板側へ板厚方向に向かって100～200nmの範囲である母材鋼板内層領域の平均Fe定量値（質量%） I_{base} と、絶縁被膜側へ板厚方向に向かって50～150nmの範囲である絶縁被膜内層領域の平均Fe定量値（質量%） I_{coating} とを、求めればよい。測定長さは、例えば1000nmとし、線分析のステップ幅を5nmまたは10nmとすればよい。線分析の起点（0nm）を母材鋼板としたとき、絶縁被膜と母材鋼板との界面は100～500nmに含まれることが好ましい。

[0048] また、本実施形態に係る方向性電磁鋼板では、板面上で互いに離隔する10カ所の観察箇所にて上記した切断面の観察を行ったとき、 $I_{\text{coating}}/I_{\text{b}}$

I_{base} の値が0.010～0.50となる観察箇所が、5カ所以上であることが好ましい。この条件を満足するとき、 $I_{coating}/I_{base}$ の特徴が、方向性電磁鋼板の板面に対して、広範囲で制御されていることとなり、その結果、被膜密着性が好ましく向上する。

[0049] $I_{coating}/I_{base}$ の値が0.010～0.50となる観察箇所は、8カ所以上であることが好ましい。 $I_{coating}/I_{base}$ の値が0.010～0.50となる観察箇所の上限は、特に制限されず、大きいほど好ましいので10カ所であってもよい。 $I_{coating}/I_{base}$ の値が0.010～0.50となる観察箇所は、9カ所以下であってもよい。

[0050] また、本実施形態に係る方向性電磁鋼板では、方向性電磁鋼板を、直径20mmの円筒に巻き付け、180°曲げた時の被膜残存面積率が、85%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましく、95%以上であることがより好ましい。被膜残存面積率の上限は、特に限定されないが、例えば100%であればよい。

[0051] 上記の被膜残存面積率は、試験片を、直径20mmの円筒に巻き付け、180°曲げた時の被膜残存率で評価すればよい。円筒に接触した鋼板面積に対する被膜の残存面の面積率を算出し、ロールに接触した鋼板面積は、計算で求めればよい。残存面の面積は、試験後の鋼板の写真を撮影し、写真画像に対して画像解析を行うことによって求めればよい。

[0052] また、本実施形態に係る方向性電磁鋼板では、母材鋼板が、化学組成として、基本元素を含み、必要に応じて選択元素を含み、残部がFe及び不純物からなる。

[0053] 例えば、母材鋼板は、化学組成として、質量%で、

Si : 3.0～4.0%、

Mn : 0.010～0.50%、

C : 0～0.010%、

N : 0～0.010%、

酸可溶性Al : 0～0.020%、

P : 0 ~ 0.040%、
S 及び S e の合計 : 0 ~ 0.010%、
S n : 0 ~ 0.50%、
C u : 0 ~ 0.50%、
C r : 0 ~ 0.50%、
S b : 0 ~ 0.50%、
M o : 0 ~ 0.10%、
B i : 0 ~ 0.10%、

を含み、残部が F e 及び不純物からなればよい。

[0054] また、母材鋼板は、化学組成として、質量%で、

S n : 0.0050 ~ 0.50%、
C u : 0.010 ~ 0.50%、
C r : 0.010 ~ 0.50%、
S b : 0.010 ~ 0.50%、
M o : 0.0050 ~ 0.10%、
B i : 0.00050 ~ 0.10%、

からなる群から選択される少なくとも1種を含有してもよい。

[0055] S i : 3.0 ~ 4.0 質量%

S i (シリコン) は、母材鋼板にとって基本元素である。S i 含有量が3.0%未満であると、渦電流損を十分に低減できないため、良好な磁気特性が得られない。そのため、S i 含有量は3.0%以上とする。S i 含有量は、好ましくは3.10%以上、より好ましくは3.20%以上である。一方で、S i 含有量が4.0%を超えると、鋼板が脆化し、製造に際して通板性が顕著に劣化するので、S i 含有量は4.0%以下とする。S i 含有量は、好ましくは3.70%以下、より好ましくは3.60%以下、より好ましくは3.50%以下である。

[0056] M n : 0.010 ~ 0.50 質量%

M n (マンガン) は、母材鋼板にとって基本元素である。M n 含有量が0

、0.10%未満であると、インヒビターとして機能するMnSやMnSeが形成しにくく、二次再結晶が十分に進行せず、良好な磁気特性が得られない。そのため、Mn含有量は0.10%以上とする。Mn含有量は、好ましくは0.30%以上、より好ましくは0.50%以上である。一方で、Mn含有量が0.50%を超えると、二次再結晶焼鈍時に鋼が相変態し、二次再結晶が十分に進行せず、良好な磁気特性が得られないので、Mn含有量は0.50%以下とする。Mn含有量は、好ましくは0.20%以下、より好ましくは0.15%以下、より好ましくは0.10%以下である。

[0057] C : 0～0.010質量%

C（炭素）は、母材鋼板にとって選択元素である。Cは鋼片（スラブ）に含有されるが、仕上焼鈍後の母材鋼板にCが過剰に残留すると、良好な鉄損特性が得られないことがある。そのため、母材鋼板のC含有量は0.010%以下であればよい。C含有量は、好ましくは0.0050%以下、より好ましくは0.0030%以下である。一方で、母材鋼板のC含有量の下限値は、特に制限されず、0%であればよい。ただ、C含有量を0%にすることは工業的に容易ではないので、C含有量を、0%超としてもよく、0.00010%以上としてもよい。

[0058] N : 0～0.010質量%

N（窒素）は、母材鋼板にとって選択元素である。Nは鋼片（スラブ）に含有されるが、仕上焼鈍後の母材鋼板にNが過剰に残留すると、磁気特性に悪影響を及ぼすことがある。そのため、母材鋼板のN含有量は0.010%以下であればよい。N含有量は、好ましくは0.0090%以下、より好ましくは0.0080%以下である。一方で、母材鋼板のN含有量の下限値は、特に制限されず、0%であればよい。ただ、Nは、AlNを形成して二次再結晶時のインヒビターとしての効果を有するので、N含有量を、0%超としてもよく、0.00010%以上としてもよい。

[0059] 酸可溶性Al : 0～0.020質量%

酸可溶性Al（アルミニウム）（sol. Al）は、母材鋼板にとって選

択元素である。酸可溶性A Iは鋼片（スラブ）に含有されるが、仕上焼鈍後の母材鋼板に酸可溶性A Iが過剰に残留すると、磁気特性に悪影響を及ぼすことがある。そのため、母材鋼板の酸可溶性A I含有量は0.020%以下であればよい。酸可溶性A I含有量は、好ましくは0.0150%以下、より好ましくは0.010%以下である。一方で、母材鋼板の酸可溶性A I含有量の下限値は、特に制限されず、0%であればよい。ただ、酸可溶性A Iは、A I Nを形成して二次再結晶時のインヒビターとしての効果を有するので、酸可溶性A I含有量を、0%超としてもよく、0.00010%以上としてもよい。

[0060] P : 0~0.040質量%

P（磷）は、母材鋼板にとって選択元素である。P含有量が0.040%を超えれば、鋼板の加工性が顕著に低下することがある。そのため、P含有量は0.040%以下であればよい。P含有量は、好ましくは0.030%以下、より好ましくは0.020%以下である。一方で、P含有量の下限値は、特に制限されず、0%であればよい。ただ、Pは、集合組織を改善し、鋼板の磁気特性を改善する効果を有するので、P含有量を、0%超としてもよく、0.0020%以上としてもよい。

[0061] S及びS eの合計 : 0~0.010質量%

S（硫黄）及びS e（セレン）は、母材鋼板にとって選択元素である。S及びS eは鋼片（スラブ）に含有されるが、仕上焼鈍後の母材鋼板にS及びS eが過剰に残留すると、磁気特性に悪影響を及ぼすことがある。そのため、母材鋼板のS及びS eの合計含有量は0.010%以下であればよい。一方で、母材鋼板のS及びS eの合計含有量の下限値は、特に制限されず、0%であればよい。ただ、S及びS eは、M n SやM n S eを形成して二次再結晶時のインヒビターとしての効果を有するので、S及びS eの合計含有量を、0%超としてもよく、0.0050%以上としてもよい。

[0062] S n : 0~0.50質量%

S n（スズ）は、母材鋼板にとって選択元素である。S n含有量が0.5

0%を超えると、二次再結晶が不安定となり、磁気特性に悪影響を及ぼすことがある。そのため、S n含有量は0.50%以下であればよい。S n含有量は、好ましくは0.30%以下、より好ましくは0.150%以下である。一方で、S n含有量の下限値は、特に制限されず、0%であればよい。ただ、S nは、G o s s方位の集積度を高めて、磁気特性を改善させる効果を有するので、S n含有量は、0%超としてもよく、0.0050%以上としてもよい。

[0063] C u : 0~0.50質量%

C u (銅)は、母材鋼板にとって選択元素である。C u含有量が0.50%を超えると、熱間圧延中、鋼板が脆化することがある。そのため、C u含有量は0.50%以下であればよい。C u含有量は、好ましくは0.30%以下、より好ましくは0.10%以下である。一方で、C u含有量の下限値は、特に制限されず、0%であればよい。ただ、C uは、G o s s方位の集積度を高めて、磁気特性を改善させる効果を有するので、C u含有量は、0%超としてもよく、0.010%以上としてもよい。

[0064] C r : 0~0.50質量%

C r (クロム)は、母材鋼板にとって選択元素である。C r含有量が0.50%を超えると、C r酸化物を形成し、磁気特性に悪影響を及ぼすことがある。そのため、C r含有量は0.50%以下であればよい。C r含有量は、好ましくは0.30%以下、より好ましくは0.10%以下である。一方で、C r含有量の下限値は、特に制限されず、0%であればよい。ただ、C rは、G o s s方位の集積度を高めて、磁気特性を改善させる効果を有するので、C r含有量は、0%超としてもよく、0.010%以上としてもよい。

[0065] S b : 0~0.50質量%

S b (アンチモン)は、母材鋼板にとって選択元素である。S b含有量が0.50%を超えると、磁気特性に悪影響を及ぼすことがある。そのため、S b含有量は0.50%以下であればよい。S b含有量は、好ましくは0.

30%以下、より好ましくは0.10%以下である。一方で、Sb含有量の下限値は、特に制限されず、0%であればよい。ただ、Sbは、インヒビターとして機能して二次再結晶を安定化する効果を有するので、Sb含有量は、0%超としてもよく、0.010%以上としてもよい。

[0066] Mo : 0~0.10質量%

Mo（モリブデン）は、母材鋼板にとって選択元素である。Mo含有量が0.10%を超えると、鋼板の圧延性に問題が生じることがある。そのため、Mo含有量は0.10%以下であればよい。Mo含有量は、好ましくは0.08%以下、より好ましくは0.05%以下である。一方で、Mo含有量の下限値は、特に制限されず、0%であればよい。ただ、Moは、Goss方位の集積度を高めて、磁気特性を改善させる効果を有するので、Mo含有量は、0%超としてもよく、0.0050%以上としてもよい。

[0067] Bi : 0~0.10質量%

Bi（ビスマス）は、母材鋼板にとって選択元素である。Bi含有量が0.10%を超えると、冷延時の通板性が劣化することがある。また、仕上焼鈍時の純化が不十分でBiが過剰に残留すると、磁気特性に悪影響を及ぼすことがある。そのため、Bi含有量は0.10%以下であればよい。Bi含有量は、好ましくは0.050%以下、より好ましくは0.020%以下、より好ましくは0.0010%以下である。一方で、Bi含有量の下限値は、特に制限されず、0%であればよい。ただ、Biは、磁気特性を向上させる効果を有するので、Bi含有量は、0%超としてもよく、0.00050%以上としてもよい。

[0068] 本実施形態に係る方向性電磁鋼板の母材鋼板は、不純物を含有してもよい。なお、「不純物」とは、鋼を工業的に製造する際に、原料としての鉱石やスクラップから、または製造環境等から混入するものを指す。

[0069] 上記した母材鋼板の化学組成は、一般的な分析方法によって測定すればよい。例えば、ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)

y) を用いて測定すればよい。なお、酸可溶性 A I は、試料を酸で加熱分解した後の濾液を用いて I C P - A E S によって測定すればよい。また、C および S は燃焼 - 赤外線吸収法を用い、N は不活性ガス融解 - 熱伝導度法を用い、O は不活性ガス融解 - 非分散型赤外線吸収法を用いて測定すればよい。

[0070] なお、上記の化学組成は、母材鋼板の成分である。測定試料となる方向性電磁鋼板が、表面に絶縁被膜等を有している場合は、被膜等を下記の方法で除去してから化学組成を測定する。

[0071] 例えば、絶縁被膜の除去方法として、被膜を有する方向性電磁鋼板を、高温のアルカリ溶液に浸漬すればよい。具体的には、 $\text{NaOH} : 30 \sim 50$ 質量% + $\text{H}_2\text{O} : 50 \sim 70$ 質量% の水酸化ナトリウム水溶液に、 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ で $5 \sim 10$ 分間、浸漬した後に、水洗して乾燥することで、方向性電磁鋼板から絶縁被膜を除去できる。なお、絶縁被膜の厚さに応じて、上記の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬する時間を変えればよい。

[0072] また、本実施形態に係る方向性電磁鋼板はフォスフェイト被膜を有さないが、フォスフェイト被膜を除去したい場合には、上記方法で絶縁被膜を除去した電磁鋼板を、高温の塩酸に浸漬すればよい。具体的には、溶解したいフォスフェイト被膜を除去するために好ましい塩酸の濃度を予め調べ、この濃度の塩酸（例えば $30 \sim 40$ 質量% 塩酸）に、 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ で $1 \sim 5$ 分間、浸漬した後に、水洗して乾燥させることで、フォスフェイト被膜が除去できる。通常は、絶縁被膜の除去にはアルカリ溶液を用い、フォスフェイト被膜の除去には塩酸を用いるように、処理液を使い分けて各被膜を除去する。

[0073] 次に、本実施形態に係る方向性電磁鋼板を製造する方法を説明する。なお、本実施形態に係る方向性電磁鋼板を製造する方法は、下記の方法に限定されない。下記の製造方法は、本実施形態に係る方向性電磁鋼板を製造するための一つの例である。

[0074] 図 2 は、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法を例示する流れ図である。本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法は、所定の化学組成を有

するスラブ（鋼片）を熱間圧延して熱延鋼板を得る熱延工程と、熱延鋼板を焼鈍して熱延焼鈍板を得る熱延鋼板焼鈍工程と、熱延焼鈍板に一回の冷間圧延または焼鈍を介した複数の冷間圧延を施して冷延鋼板を得る冷延工程と、冷延鋼板に脱炭焼鈍を施して脱炭焼鈍板を得る脱炭焼鈍工程と、脱炭焼鈍板に焼鈍分離剤を塗布した後に仕上焼鈍を施して仕上焼鈍板を得る仕上焼鈍工程と、仕上焼鈍板に熱酸化焼鈍を施して熱酸化焼鈍板を得る熱酸化焼鈍工程と、熱酸化焼鈍板に絶縁被膜形成液を塗布した後に熱処理を施して熱酸化焼鈍板の表面上に絶縁被膜を形成する絶縁被膜形成工程と、を主に含む。

[0075] 具体的には、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法は、

熱延工程と、熱延鋼板焼鈍工程と、冷延工程と、脱炭焼鈍工程と、仕上焼鈍工程と、熱酸化焼鈍工程と、絶縁被膜形成工程と、を含み、

上記仕上焼鈍工程では、

上記脱炭焼鈍工程後の鋼板に、固形分換算で、アルミナが20～99.5質量%であり、ビスマス塩化物が0.5～20質量%であり、残部がマグネシア及び不純物である焼鈍分離剤を塗布して乾燥させた後に、仕上焼鈍を実施し、

上記熱酸化焼鈍工程では、

昇温過程として、上記仕上焼鈍工程後の鋼板を、酸素濃度が1.0～25体積%である雰囲気中、室温から600～1000℃の温度範囲まで制御加熱し、

均熱過程として、上記昇温過程後の鋼板を、酸素濃度が1.0体積%未満であり且つ酸素ポテンシャル P_{H_2O}/P_{H_2} が0.0001～10である雰囲気中、800～1100℃の温度範囲で5～200秒間均熱し、

上記絶縁被膜形成工程では、

上記熱酸化焼鈍工程後の鋼板に、絶縁被膜形成液を塗布し、酸素ポテンシャル P_{H_2O}/P_{H_2} が0.10～10である雰囲気中、700～1000℃の温度範囲で5～200秒間均熱する。

[0076] 上記の各工程について、詳細に説明する。なお、以下の説明で、各工程の

条件が記載されていない場合、公知の条件を適宜適応すればよい。

[0077] 熱延工程

熱延工程では、所定の化学組成を有する鋼片（例えば、スラブ等の鋼塊）を熱間圧延する。例えば、熱延工程に供するスラブ（鋼片）は、化学組成として、質量%で、

Si : 3.0～4.0%、
Mn : 0.010～0.50%、
C : 0.020～0.20%、
N : 0.0020～0.020%、
酸可溶性Al : 0.010～0.050%、
P : 0～0.040%、
S及びSeの合計 : 0.0010～0.040%、
Sn : 0～0.50%、
Cu : 0～0.50%、
Cr : 0～0.50%、
Sb : 0～0.50%、
Mo : 0～0.10%、
Bi : 0～0.10%、

を含み、残部がFe及び不純物からなればよい。

[0078] また、上記したスラブ（鋼片）は、化学組成として、質量%で、

Sn : 0.0050～0.50%、
Cu : 0.010～0.50%、
Cr : 0.010～0.50%、
Sb : 0.010～0.50%、
Mo : 0.0050～0.10%、
Bi : 0.00050～0.10%、

からなる群から選択される少なくとも1種を含有してもよい。

[0079] Si : 3.0～4.0質量%

Si（シリコン）は、鋼片（スラブ）にとって基本元素である。Si含有量が3.0%未満であると、渦電流損を十分に低減できないため、良好な磁気特性が得られない。そのため、Si含有量は3.0%以上とする。Si含有量は、好ましくは3.10%以上、より好ましくは3.20%以上である。一方で、Si含有量が4.0%を超えると、鋼板が脆化し、製造に際して通板性が顕著に劣化するので、Si含有量は4.0%以下とする。Si含有量は、好ましくは3.70%以下、より好ましくは3.60%以下、より好ましくは3.50%以下である。

[0080] Mn : 0.010~0.50質量%

Mn（マンガン）は、鋼片（スラブ）にとって基本元素である。Mn含有量が0.010%未満であると、インヒビターとして機能するMnSやMnSeが形成しにくく、二次再結晶が十分に進行せず、良好な磁気特性が得られない。そのため、Mn含有量は0.010%以上とする。Mn含有量は、好ましくは0.030%以上、より好ましくは0.050%以上である。一方で、Mn含有量が0.50%を超えると、二次再結晶焼鈍時に鋼が相変態し、二次再結晶が十分に進行せず、良好な磁気特性が得られないので、Mn含有量は0.50%以下とする。Mn含有量は、好ましくは0.20%以下、より好ましくは0.15%以下、より好ましくは0.10%以下である。

[0081] C : 0.020~0.20質量%

C（炭素）は、鋼片（スラブ）にとって基本元素である。Cは二次再結晶におけるGoss方位の集積度を高める目的で含まれる。磁気特性改善に必要なC含有量は、スラブとして、0.020%以上、好ましくは0.040%以上である。しかし、最終製品にCが過剰に残留すると、鉄損劣化の因子となり得る。そのため、脱炭焼鈍工程にて脱炭処理する必要があるが、スラブとしてCが0.20%を超えて含有される場合、脱炭処理が困難となる。C含有量は、スラブとして、0.20%以下、好ましくは0.15%以下、より好ましくは0.10%以下である。

[0082] N : 0.0020~0.020質量%

N（窒素）は、鋼片（スラブ）にとって基本元素である。Nは、インヒビターであるA I Nを形成し、二次再結晶時にG o s s方位の集積度を高めるために必要な元素である。

インヒビター形成に必要なN含有量は、スラブとして、0.0020%以上、好ましくは0.0040%以上、より好ましくは0.0060%以上である。一方、スラブとして、N含有量が0.020%を超えると、冷延時に鋼板中にブリスター（空孔）が生じるうえに、鋼板の強度が上昇し、製造時の通板性が悪化することがある。N含有量は、スラブとして、0.020%以下、好ましくは0.015%以下、より好ましくは0.010%以下である。NはCと同様に、最終製品に過剰に残留すると、磁性劣化の原因と成り得る。そのため、Nは仕上焼鈍時に純化する必要がある。

[0083] 酸可溶性A I : 0.010~0.050質量%

酸可溶性A I（アルミニウム）（s o l. A I）は、鋼片（スラブ）にとって基本元素である。酸可溶性A Iは、インヒビターであるA I Nを形成し、磁気特性を高めるために必要な元素である。酸可溶性A Iの含有量は、スラブとして、0.010%以上、好ましくは0.015以上、より好ましくは0.020%以上である。一方、スラブに酸可溶性A Iが過剰に含まれる場合、脆化が顕著になることがある。酸可溶性A Iの含有量は、スラブとして、0.050%以下、好ましくは0.040%以下、より好ましくは0.030%以下である。Nと同様に、酸可溶性A Iは仕上焼鈍時に母材鋼板から純化する必要がある。

[0084] P : 0~0.040質量%

P（燐）は、鋼片（スラブ）にとって選択元素である。P含有量が0.040%を超えれば、鋼板の加工性が顕著に低下することがある。そのため、P含有量は0.040%以下であればよい。P含有量は、好ましくは0.030%以下、より好ましくは0.020%以下である。一方で、P含有量の下限値は、特に制限されず、0%であればよい。ただ、Pは、集合組織を改善し、鋼板の磁気特性を改善する効果を有するので、P含有量を、0%超と

してもよく、0.0020%以上としてもよい。

[0085] S及びSeの合計：0.0010～0.040質量%

S（硫黄）及びSe（セレン）は、鋼片（スラブ）にとって基本元素である。S及びSeは、インヒビターであるMnSを形成する元素である。S及びSeの合計含有量は、スラブとして、0.0010%以上、好ましくは0.010%以上、より好ましくは0.020%以上である。一方、スラブとして、S及びSeの合計含有量が0.040%を超えると、熱間脆性の原因となり、熱間圧延が困難になることがある。S及びSeの合計含有量は、スラブとして、0.040%以下、好ましくは0.0350%以下、より好ましくは0.030%以下である。S及びSeも最終製品に過剰に残留すると、磁性劣化の原因と成り得る。そのため、S及びSeも仕上焼鈍時に母材鋼板から純化する必要がある。

[0086] Sn：0～0.50質量%

Sn（スズ）は、鋼片（スラブ）にとって選択元素である。Sn含有量が0.50%を超えると、二次再結晶が不安定となり、磁気特性に悪影響を及ぼすことがある。そのため、Sn含有量は0.50%以下であればよい。Sn含有量は、好ましくは0.30%以下、より好ましくは0.150%以下である。一方で、Sn含有量の下限値は、特に制限されず、0%であればよい。ただ、Snは、Goss方位の集積度を高めて、磁気特性を改善させる効果を有するので、Sn含有量は、0%超としてもよく、0.0050%以上としてもよい。

[0087] Cu：0～0.50質量%

Cu（銅）は、鋼片（スラブ）にとって選択元素である。Cu含有量が0.50%を超えると、熱間圧延中、鋼板が脆化することがある。そのため、Cu含有量は0.50%以下であればよい。Cu含有量は、好ましくは0.30%以下、より好ましくは0.10%以下である。一方で、Cu含有量の下限値は、特に制限されず、0%であればよい。ただ、Cuは、Goss方位の集積度を高めて、磁気特性を改善させる効果を有するので、Cu含有量

は、0%超としてもよく、0.010%以上としてもよい。

[0088] Cr : 0~0.50質量%

Cr (クロム) は、鋼片 (スラブ) にとって選択元素である。Cr 含有量が0.50%を超えると、Cr 酸化物を形成し、磁気特性に悪影響を及ぼすことがある。そのため、Cr 含有量は0.50%以下であればよい。Cr 含有量は、好ましくは0.30%以下、より好ましくは0.10%以下である。一方で、Cr 含有量の下限値は、特に制限されず、0%であればよい。ただ、Cr は、Goss 方位の集積度を高めて、磁気特性を改善させる効果を有するので、Cr 含有量は、0%超としてもよく、0.010%以上としてもよい。

[0089] Sb : 0~0.50質量%

Sb (アンチモン) は、鋼片 (スラブ) にとって選択元素である。Sb 含有量が0.50%を超えると、磁気特性に悪影響を及ぼすことがある。そのため、Sb 含有量は0.50%以下であればよい。Sb 含有量は、好ましくは0.30%以下、より好ましくは0.10%以下である。一方で、Sb 含有量の下限値は、特に制限されず、0%であればよい。ただ、Sb は、インヒビターとして機能して二次再結晶を安定化する効果を有するので、Sb 含有量は、0%超としてもよく、0.010%以上としてもよい。

[0090] Mo : 0~0.10質量%

Mo (モリブデン) は、鋼片 (スラブ) にとって選択元素である。Mo 含有量が0.10%を超えると、鋼板の圧延性に問題が生じることがある。そのため、Mo 含有量は0.10%以下であればよい。Mo 含有量は、好ましくは0.08%以下、より好ましくは0.05%以下である。一方で、Mo 含有量の下限値は、特に制限されず、0%であればよい。ただ、Mo は、Goss 方位の集積度を高めて、磁気特性を改善させる効果を有するので、Mo 含有量は、0%超としてもよく、0.0050%以上としてもよい。

[0091] Bi : 0~0.10質量%

Bi (ビスマス) は、鋼片 (スラブ) にとって選択元素である。Bi 含有

量が0.10%を超えると、冷延時の通板性が劣化することがある。また、仕上焼鈍時の純化が不十分でB i が過剰に残留すると、磁気特性に悪影響を及ぼすことがある。そのため、B i 含有量は0.10%以下であればよい。B i 含有量は、好ましくは0.050%以下、より好ましくは0.020%以下、より好ましくは0.0010%以下である。一方で、B i 含有量の下限値は、特に制限されず、0%であればよい。ただ、B i は、磁気特性を向上させる効果を有するので、B i 含有量は、0%超としてもよく、0.00050%以上としてもよい。

[0092] 熱延工程に供する鋼片（スラブ）は、不純物を含有してもよい。なお、「不純物」とは、鋼を工業的に製造する際に、原料としての鉱石やスクラップから、または製造環境等から混入するものを指す。また、熱延工程に供する鋼片（スラブ）の化学組成は、上記した母材鋼板の化学組成と同様の方法で測定すればよい。

[0093] 熱延工程では、まず、鋼片を加熱処理する。加熱温度は、例えば1200℃以上1600℃以下とすればよい。加熱温度の下限は1280℃であることが好ましく、加熱温度の上限は1500℃であることが好ましい。次いで加熱された鋼片を熱間圧延する。熱間圧延後の熱延鋼板の板厚は、例えば、2.0mm以上3.0mm以下の範囲であることが好ましい。

[0094] 熱延鋼板焼鈍工程

熱延鋼板焼鈍工程では、熱延工程で得られた熱延鋼板を焼鈍する。この熱延鋼板焼鈍によって、鋼板中で再結晶が生じ、最終的に良好な磁気特性を実現することが可能となる。熱延鋼板焼鈍の条件は、特に限定されないが、例えば、熱延鋼板に対して900～1200℃の温度域で10秒～5分間の焼鈍を行えばよい。また、熱延鋼板焼鈍後であって、冷間圧延前に、熱延焼鈍板の表面を酸洗してもよい。

[0095] 冷延工程

冷延工程では、熱延鋼板焼鈍工程後の熱延焼鈍板に1回の冷間圧延または中間焼鈍を間に挟んだ複数回の冷間圧延を施す。なお、熱延焼鈍板は熱延鋼

板焼鈍によって鋼板形状が良好であるため、1回目の冷間圧延で鋼板が破断する可能性を軽減することができる。また、冷間圧延の間に中間焼鈍を行う場合、中間焼鈍の加熱方式は、特に限定されない。また、冷間圧延は中間焼鈍を挟んで3回以上に分けて行ってもよいが、製造コストが増大するため、1回または2回の冷間圧延とすることが好ましい。

[0096] 冷間圧延での最終の冷延圧下率（中間焼鈍を行わない累積冷間圧延率、または中間焼鈍を行った後の累積冷間圧延率）は、例えば、80%以上95%以下の範囲とすればよい。最終の冷延圧下率を上記範囲内とすることにより、最終的に $\{110\} \langle 001 \rangle$ 方位への集積度を高めることができるとともに、二次再結晶が不安定化することを抑制することができる。なお、冷間圧延が施された冷延鋼板の板厚は、通常、最終的に製造される方向性電磁鋼板の母材鋼板の板厚（最終板厚）となる。冷間圧延後の冷延鋼板の板厚は、例えば、0.17mm以上0.29mm以下の範囲であることが好ましい。

[0097] 脱炭焼鈍工程

脱炭焼鈍工程では、冷延工程で得られた冷延鋼板を脱炭焼鈍する。この脱炭焼鈍によって、冷間圧延鋼板中に含まれるCが除去されて、一次再結晶が生じる。脱炭焼鈍は、冷間圧延鋼板中に含まれるCを除去するために湿潤雰囲気中で行うことが好ましく、例えば、湿潤雰囲気中、700～1000℃の温度域で10秒～10分間の焼鈍を行えばよい。

[0098] また、脱炭焼鈍後で且つ焼鈍分離剤を塗布する前に、窒化処理を実施してもよい。窒化処理では、脱炭焼鈍後の脱炭焼鈍鋼板に対して、窒化処理を実施して、窒化処理鋼板を製造する。例えば、水素、窒素、及びアンモニア等の窒化能を有するガスを含む雰囲気中、700～850℃の温度域で10～60秒間の焼鈍を行えばよい。

[0099] 仕上焼鈍工程

仕上焼鈍工程では、脱炭焼鈍工程で得られた脱炭焼鈍板に焼鈍分離剤を塗布して仕上焼鈍を施す。仕上焼鈍は、鋼板をコイル状に巻いた状態で長時間焼鈍を行えばよい。仕上焼鈍時にコイル状に巻いた鋼板が焼付くことを防止

するために、仕上焼鈍前に焼鈍分離剤を脱炭焼鈍板に塗布して乾燥させる。

[0100] 焼鈍分離剤は、マグネシア (MgO) とアルミナ (Al_2O_3) とビスマス塩化物を含有する。この焼鈍分離剤中、固形分換算で、アルミナが20～99.5質量%であり、ビスマス塩化物が0.5～20質量%であり、残部がマグネシア及び不純物である。上記のビスマス塩化物は、オキシ塩化ビスマス ($BiOCl$) や三塩化ビスマス ($BiCl_3$) などであればよい。

[0101] 仕上焼鈍の焼鈍条件は特に限定されず、公知の条件を適宜採用すればよい。例えば、仕上焼鈍では、焼鈍分離剤を塗布して乾燥した脱炭焼鈍板を、1000℃以上1300℃以下の温度域で、10時間以上60時間以下保持すればよい。仕上焼鈍時の雰囲気は、例えば窒素雰囲気または窒素と水素との混合雰囲気とすればよい。また、仕上焼鈍後に、仕上焼鈍板の表面を水洗して除粉を行ってもよい。

[0102] この仕上焼鈍により、鋼板にて二次再結晶が起こり、結晶方位が $\{110\} \langle 001 \rangle$ 方位に配向する。この二次再結晶組織は、圧延方向に磁化容易軸が揃っており、結晶粒が粗大である。この二次再結晶組織に起因して、優れた磁気特性が得られる。なお、本実施形態では、焼鈍分離剤がビスマス塩化物を含有するため、フォルステライト被膜の形成が抑制されて、仕上焼鈍板の表面が平滑になる。

[0103] また、仕上焼鈍時の雰囲気を水素雰囲気に変更し純化处理を行ってもよい。この純化处理により、鋼板に鋼組成として含まれるAl、N、S、Seなどの元素が系外へ排出されて、鋼板が純化される。

[0104] 熱酸化焼鈍工程

熱酸化焼鈍工程では、仕上焼鈍工程で得られた仕上焼鈍板に熱酸化焼鈍（加熱処理）を施す。また、加熱処理の前に、第1表面処理を行ってもよく、加熱処理の後に、第2表面処理を行ってもよい。

[0105] 第1表面処理

仕上焼鈍工程で得られた仕上焼鈍板に、必要に応じて、第1表面処理を行ってもよい。第1表面処理では、酸洗条件を特に指定しないが、例えば、仕

上焼鈍板を、特定濃度の酸（第1処理液）に浸漬させればよい。第1処理液は、塩酸、硫酸、硝酸、及び、リン酸の少なくとも1種を含有し、合計の酸濃度が1～20質量%であり、液温が50～90℃であればよい。この第1処理液を用いて、仕上焼鈍板を3～60秒間表面処理すればよい。

[0106] 第1表面処理では、仕上焼鈍板の表面を活性な表面状態にするが、一方で、仕上焼鈍板の表面にエッチピットを作らない条件で表面処理を行うことが好ましい。そのために、上記の各条件を複合的に且つ不可分に制御すればよい。例えば、上記条件のうちの何らかの条件について酸洗強度を高めるならば、上記条件のうちの他の条件について酸洗強度を弱めるように変更することで、表面の活性状態と表面の平滑状態とを両立させればよい。当業者ならば、酸洗挙動を含めた表面制御を実行できるので、上記の各条件が酸洗強度に与える影響を考慮すれば、上記の各条件を組み合わせることで表面状態を制御することが可能である。

[0107] なお、第1処理液の合計酸濃度が1質量%未満であると、仕上焼鈍板の表面を活性な表面状態とすることが難しい。一方で、第1処理液の合計酸濃度が20質量%超であると、仕上焼鈍板の表面にエッチピットが形成されやすい。同様に、第1処理液の液温が50℃未満であると、活性な表面状態が得られず、また第1処理液の液温が90℃超であると、エッチピットが形成されやすい。同様に、第1表面処理の処理時間が3秒未満であると、活性な表面状態が得られず、また第1表面処理の処理時間が60秒超であると、エッチピットが形成されやすい。

[0108] 加熱処理

加熱処理では、仕上焼鈍工程後の仕上焼鈍板、または第1表面処理後の仕上焼鈍板に熱酸化焼鈍を施す。この加熱処理では、仕上焼鈍板を室温から昇温し、800～1100℃の温度範囲内で熱処理を実施するが、室温から600～1000℃の温度範囲内の昇温制御温度までの昇温過程と、800～1100℃の温度範囲内の均熱温度での均熱過程とを、それぞれ個別に制御する。

- [0109] 昇温過程では、鋼板を、酸素濃度が1.0～25体積%である雰囲気中、室温から600～1000℃の温度範囲まで制御加熱する。昇温条件を上記条件に制御することで、最終的に、母材鋼板内層領域の平均Fe定量値 I_{base} と絶縁被膜内層領域の平均Fe定量値 $I_{coating}$ とを好ましく制御することができる。
- [0110] 酸素濃度が1.0体積%未満であると、 $I_{coating}/I_{base}$ を上記範囲内に制御できない。そのため、酸素濃度は、1.0体積%以上とする。酸素濃度は、3体積%以上であることが好ましく、5体積%以上であることがより好ましい。一方で、酸素濃度が25体積%超であっても、 $I_{coating}/I_{base}$ を上記範囲内に制御できない。そのため、酸素濃度は、25体積%以下とする。酸素濃度は、18体積%以下であることが好ましく、16体積%以下であることがより好ましい。例えば、昇温過程の雰囲気は、大気であればよい。
- [0111] 同様に、昇温制御温度が600℃未満であると、 $I_{coating}/I_{base}$ を上記範囲内に制御できない。そのため、昇温制御温度は、600℃以上とする。昇温制御温度は、650℃以上であることが好ましく、700℃以上であることがより好ましい。一方で、昇温制御温度が1000℃超であっても、 $I_{coating}/I_{base}$ を上記範囲内に制御できない。そのため、昇温制御温度は、1000℃以下とする。昇温到達温度は、950℃以下であることが好ましく、900℃以下であることがより好ましい。
- [0112] 昇温過程での昇温速度は特に制限されないが、昇温速度が10℃/秒以上であることが好ましく、また昇温速度が100℃/秒以下であることが好ましい。
- [0113] 均熱過程では、鋼板を、酸素濃度が1.0体積%未満であり且つ酸素ポテンシャル PH_2O/PH_2 が0.0001～10である雰囲気中、800～1100℃の温度範囲で5～200秒間均熱する。均熱条件を上記条件に制御することで、最終的に、母材鋼板内層領域の平均Fe定量値 I_{base} と絶縁被膜内層領域の平均Fe定量値 $I_{coating}$ とを好ましく制御することができる。

。

[0114] 酸素濃度が1.0体積%以上であると、 $I_{\text{coating}}/I_{\text{base}}$ を上記範囲内に制御できない。そのため、酸素濃度は、1.0体積%未満とする。酸素濃度は、0.5体積%以下であることが好ましく、0.1体積%以下であることがより好ましい。一方で、酸素濃度の下限は、特に制限されず、小さいほど好ましい。しかし、酸素濃度を0体積%にすることは工業的に難しいので、酸素濃度は 1.0×10^{-20} 体積%以上としてもよい。酸素濃度は、 1.0×10^{-19} 体積%以上であることが好ましく、 1.0×10^{-18} 体積%以上であることがより好ましい。

[0115] 同様に、酸素ポテンシャル P_{H_2O}/P_{H_2} が10以上であると、 $I_{\text{coating}}/I_{\text{base}}$ を上記範囲内に制御できない。そのため、酸素ポテンシャル P_{H_2O}/P_{H_2} は、10以下とする。酸素ポテンシャル P_{H_2O}/P_{H_2} は、0.25以下であることが好ましく、0.10以下であることがより好ましい。一方で、酸素ポテンシャル P_{H_2O}/P_{H_2} の下限は、特に制限されず、例えば0であってもよい。ただ、実際そのような雰囲気を得るのは難しいので、0.0001を実質的な下限としてもよい。酸素ポテンシャル P_{H_2O}/P_{H_2} は、0.0010以上であることが好ましく、0.0050以上であることがより好ましい。酸素ポテンシャル P_{H_2O}/P_{H_2} は、焼鈍雰囲気中の水素分圧 P_{H_2} と、水蒸気分圧 P_{H_2O} との比によって定義できる。また、酸素ポテンシャル P_{H_2O}/P_{H_2} は、焼鈍雰囲気における水素濃度と露点より導出することが可能である。

[0116] 同様に、均熱温度が800℃未満であると、 $I_{\text{coating}}/I_{\text{base}}$ を上記範囲内に制御できない。そのため、均熱温度は、800℃以上とする。均熱温度は、830℃以上であることが好ましく、860℃以上であることがより好ましい。一方で、均熱温度が1100℃超であっても、 $I_{\text{coating}}/I_{\text{base}}$ を上記範囲内に制御できない。そのため、均熱温度は、1100℃以下とする。均熱温度は、1050℃以下であることが好ましく、1000℃以下であることがより好ましい。

[0117] 同様に、均熱時間が5秒未満であると、 $I_{\text{coating}}/I_{\text{base}}$ を上記範囲内に制御できない。そのため、均熱時間は、5秒以上とする。均熱時間は、10秒以上であることが好ましく、15秒以上であることがより好ましい。一方で、均熱時間が200秒超であっても、 $I_{\text{coating}}/I_{\text{base}}$ を上記範囲内に制御できない。そのため、均熱時間は、200秒以下とする。均熱時間は、150秒以下であることが好ましく、100秒以下であることがより好ましい。

[0118] なお、昇温過程の昇温制御温度と、均熱過程の均熱温度とが異なる場合、昇温制御温度から均熱温度までの昇温条件または降温条件は特に限定されない。例えば、昇温制御温度に到達後、均熱過程と同じ雰囲気中で均熱温度まで昇温または降温すればよい。

[0119] 第2表面処理

加熱処理後の熱酸化焼鈍板に、必要に応じて、第2表面処理を行ってもよい。第2表面処理では、酸洗条件を特に指定しないが、例えば、熱酸化焼鈍板を、特定濃度の酸（第2処理液）に浸漬させればよい。第2処理液は、塩酸、硫酸、硝酸、及び、リン酸の少なくとも1種を含有し、合計の酸濃度が1～10質量%であり、液温が50～90℃であればよい。この第2処理液を用いて、熱酸化焼鈍板を3～60秒間表面処理すればよい。

[0120] 第2表面処理では、熱酸化焼鈍板の表面の残留酸化物などを酸洗するが、一方で、熱酸化焼鈍板の表面にエッチピットを作らない条件で表面処理を行うことが好ましい。そのために、上記の各条件を複合的に且つ不可分に制御すればよい。例えば、上記条件のうちの何らかの条件について酸洗強度を高めるならば、上記条件のうちの他の条件について酸洗強度を弱めるように変更することで、酸化物の酸洗と表面の平滑状態とを両立させればよい。当業者ならば、酸洗挙動を含めた表面制御を実行できるので、上記の各条件が酸洗強度に与える影響を考慮すれば、上記の各条件を組み合わせることで表面状態を制御することが可能である。

[0121] なお、第2処理液の合計酸濃度が1質量%未満であると、熱酸化焼鈍板の

表面の残留酸化物を酸洗することが難しい。一方で、第2処理液の合計酸濃度が10質量%超であると、熱酸化焼鈍板の表面にエッチピットが形成されやすい。同様に、第2処理液の液温が50℃未満であると、残留酸化物の酸洗が難しく、また第2処理液の液温が90℃超であると、エッチピットが形成されやすい。同様に、第2表面処理の処理時間が3秒未満であると、残留酸化物の酸洗が難しく、また第2表面処理の処理時間が60秒超であると、エッチピットが形成されやすい。

[0122] 絶縁被膜形成工程

絶縁被膜形成工程では、熱酸化焼鈍工程後の熱酸化焼鈍板に絶縁被膜形成液を塗布して熱処理する。この熱処理によって、熱酸化焼鈍板の表面上に絶縁被膜が形成される。例えば、絶縁被膜形成液は、コロイダルシリカ及びリン酸塩を含有すればよい。絶縁被膜形成液には、クロムが含まれないことが好ましい。

[0123] この絶縁被膜は、方向性電磁鋼板に張力を付与することにより、鋼板単板としての鉄損を低下させるとともに、方向性電磁鋼板を積層して使用する際に、鋼板間の電氣的絶縁性を確保することにより、鉄心としての鉄損を低下させる。

[0124] 絶縁被膜は、熱酸化焼鈍板の表面に、リン酸塩またはコロイダルシリカの少なくとも一方を主成分とする絶縁被膜形成液を塗布し、酸素ポテンシャル P_{H_2O}/P_{H_2} が0.10～1.0である雰囲気中、700～1000℃の温度範囲で5～200秒間均熱する。

[0125] リン酸塩として、Ca、Al、Sr等のリン酸塩が好ましく、中でも、リン酸アルミニウム塩がより好ましい。コロイダルシリカは、特に、特定の性状のコロイダルシリカに限定されない。粒子サイズも、特に、特定の粒子サイズに限定されないが、200nm（数平均粒径）以下が好ましい。例えば5～30nmであればよい。粒子サイズが200nmを超えると、塗布液中で沈降する場合がある。

[0126] 酸素ポテンシャル P_{H_2O}/P_{H_2} が1.0超であると、 $I_{\text{coating}}/I_{\text{base}}$

が上記範囲内に制御できない。そのため、酸素ポテンシャル P_{H_2O}/P_{H_2} は、1.0 以下とする。酸素ポテンシャル P_{H_2O}/P_{H_2} は、7.5 以下であることが好ましく、5.0 以下であることがより好ましい。一方で、酸素ポテンシャル P_{H_2O}/P_{H_2} が 0.10 未満であっても、 $I_{coating}/I_{base}$ が上記範囲内に制御できない。そのため、酸素ポテンシャル P_{H_2O}/P_{H_2} は、0.10 以上とする。酸素ポテンシャル P_{H_2O}/P_{H_2} は、0.3 以上であることが好ましく、0.5 以上であることがより好ましい。

[0127] 同様に、均熱温度が 700℃ 未満であると、 $I_{coating}/I_{base}$ が上記範囲内に制御できない。そのため、均熱温度は 700℃ 以上とする。均熱温度は、750℃ 以上であることが好ましく、800℃ 以上であることがより好ましい。一方で、均熱温度が 1000℃ 超であっても、 $I_{coating}/I_{base}$ が上記範囲内に制御できない。そのため、均熱温度は、1000℃ 以下とする。均熱温度は、950℃ 以下であることが好ましく、900℃ 以下であることがより好ましい。

[0128] 同様に、均熱時間が 5 秒未満であると、 $I_{coating}/I_{base}$ が上記範囲内に制御できない。そのため、均熱時間は、5 秒以上とする。均熱時間は、10 秒以上であることが好ましく、15 秒以上であることがより好ましい。一方で、均熱時間が 200 秒超であっても、 $I_{coating}/I_{base}$ が上記範囲内に制御できない。そのため、均熱時間は、200 秒以下とする。均熱時間は、150 秒以下であることが好ましく、100 秒以下であることがより好ましい。

[0129] 本実施形態では、焼鈍分離剤に Bi 塩化物を含ませ、熱酸化焼鈍工程で昇温条件と均熱条件とを好ましく制御し、且つ絶縁被膜形成工程で熱処理条件を好ましく制御することで、母材鋼板内層領域の平均 Fe 定量値および絶縁被膜内層領域の平均 Fe 定量値が好ましく制御される。その結果、フォルスライト被膜が存在せずに絶縁被膜が母材鋼板上に接して配されるにもかかわらず（母材鋼板が冷間圧延後の平滑表面を維持している）、母材鋼板と絶縁被膜とが好ましく密着する。

[0130] 絶縁被膜形成後、必要に応じて、形状矯正のための平坦化焼鈍を施しても良い。鋼板に対して平坦化焼鈍を行うことで、更に鉄損を低減させることが可能となる。

[0131] 磁区制御工程

本実施形態では、絶縁被膜形成工程前または絶縁被膜形成工程後に、必要に応じて、磁区制御処理を行ってもよい。磁区制御処理を行うことで、方向性電磁鋼板の鉄損をより低減させることができる。

[0132] 磁区制御処理を絶縁被膜形成工程前に行う場合には、圧延方向に交差する方向に延びる線状、または点状の溝部を、圧延方向に沿って所定間隔で形成すればよい。また、磁区制御処理を絶縁被膜形成工程後に行う場合には、圧延方向に交差する方向に延びる線状、または点状の応力歪部を、圧延方向に沿って所定間隔で形成すればよい。磁区制御処理によって、 180° 磁区の幅が狭くなる（ 180° 磁区が細分化される）。

[0133] 溝部を形成する場合には、歯車などによる機械的溝形成法、電解エッチングによって溝を形成する化学的溝形成法、および、レーザ照射による熱的溝形成法などが適用できる。また、応力歪部を形成する場合には、レーザビーム照射、電子線照射などが適用できる。

実施例

[0134] 次に、実施例により本発明の一態様の効果を更に具体的に詳細に説明するが、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。

[0135] 表1に示す化学組成のスラブ（鋼片）を 1350°C に加熱して熱間圧延に供し、板厚 2.3 mm の熱延鋼板とし、この熱延鋼板に 1100°C で120秒間の焼鈍を施し、酸洗した。その後、一回の冷間圧延又は中間焼鈍を挟む複数回の冷間圧延を施して、最終板厚の冷延鋼板とした。この冷延鋼板に、湿潤水素雰囲気中、 830°C で140秒の脱炭焼鈍を施した。なお、脱炭焼

鈍後、表中に示す試験N o. 23～N o. 29は、窒化処理を行った。

[0136] 得られた脱炭焼鈍板に、表3～表6に示す焼鈍分離剤を塗布して乾燥させた。なお、表中で、アルミナおよびビスマス塩化物は固形分換算の含有量を表し、残部はマグネシアおよび不純物であることを表す。その後、1200℃で20時間保持する仕上げ焼鈍を行った。仕上焼鈍雰囲気は、窒素と水素との混合雰囲気とし、その後、水素雰囲気とした。仕上焼鈍後に鋼板を水洗して、余剰の焼鈍分離剤を取り除いた。

[0137] 得られた仕上焼鈍板に、熱酸化焼鈍として、表3～表10に示す条件の加熱処理（昇温過程および均熱過程）を行った。必要に応じて、表3～表10に示すように、第1表面処理や第2表面処理も行った。なお、表中で「昇温制御温度」は、昇温過程で制御を行った温度域の高温側温度を表す。また、熱酸化焼鈍工程で、昇温制御温度と均熱温度とが異なる場合、昇温制御温度に到達後、均熱過程と同じ雰囲気中で均熱温度まで昇温または降温した。

[0138] 得られた熱酸化焼鈍板の表面にコロイダルシリカ及びリン酸塩を含有する絶縁被膜形成液を塗布し、表7～表10に示す条件で絶縁被膜を形成して方向性電磁鋼板を製造した。絶縁被膜の目付量は4～6 g/m²とした。得られた方向性電磁鋼板に、レーザビームを照射する磁区制御処理を行った。

[0139] 得られた方向性電磁鋼板N o. 1～N o. 54について、上記の方法に基づいて、母材鋼板の化学組成、母材鋼板内層領域の平均Fe定量値、および絶縁被膜内層領域の平均Fe定量値などを確認した。中間セラミクス層「有り」の材料については評価不要とした。また、得られた方向性電磁鋼板N o. 1～N o. 54について、被膜密着性および磁気特性を評価した。

[0140] 被膜密着性は、試験片を、直径20mmの円筒に巻き付け、180°曲げた時の被膜残存面積率で評価した。円筒に接触した鋼板面積に対する被膜の残存面の面積率を算出した。ロールに接触した鋼板面積は、計算で求めた。残存面の面積は、試験後の鋼板の写真を撮影し、写真画像に対して画像解析を行うことによって求めた。被膜残存面積率が95%以上の場合をExcellent (EX)、90%以上95%未満の場合をVery Good (V

G)、85%以上90%未満の場合をGood (G)、85%未満の場合をPoorと評価した。被膜残存面積率が85%以上の場合を合格と判断した。

[0141] 鉄損特性は、試験片を、単板磁気特性試験法 (SST: Single Sheet Tester) に準じて評価した。交流周波数: 50 Hz、励磁磁束密度: 1.7 Tの条件で、鋼板の単位重量 (1 kg) あたりの電力損失として定義される鉄損 $W_{17}/50$ (W/kg) を測定した。鉄損 $W_{17}/50$ が $0.75 W/kg$ 未満の場合を合格と判断した。なお、磁束密度は、試験片に $800 A/m$ の磁場を付与して、圧延方向の磁束密度 B_8 (T) を測定した。

[0142] 表1～表14に、製造条件、製造結果、評価結果を示す。なお、表中で化学組成の「-」は、合金元素を意図的に添加していないことを示し、表中で化学組成以外の「-」は、未実施や該当無しであることを示す。

[0143] また、表中の層構造で中間セラミクス層が「無」は、中間セラミクス層であるフォスフェイト被膜等が存在せず、絶縁被膜が母材鋼板上に接して配され、母材鋼板が平滑な表面を有することを意味する。また、中間セラミクス層が「有」は、磁気特性に対して悪影響を及ぼすフォスフェイト被膜等の中間セラミクス層が存在することを示している。中間セラミクス層は磁性劣化をもたらす。また、表中の「 $I_{coating}/I_{base}$ 」は、母材鋼板内層領域の平均Fe定量値 I_{base} と、絶縁被膜内層領域の平均Fe定量値 $I_{coating}$ との比を表す。また、表中の「10視野中存在頻度」は、板面上で互いに離隔する10カ所の観察箇所にて切断面の観察を行ったときに、「 $I_{coating}/I_{base}$ 」が $0.010 \sim 0.50$ となる箇所数を表す。

[0144] 試験No. 1～No. 54のうちで本発明例は、フォスフェイト被膜に頼ることなく被膜密着性および鉄損特性に優れた。一方、試験No. 1～No. 54のうちで比較例は、表面平滑性、被膜密着性、または鉄損特性に優れなかった。

[0145]

[表1]

鋼種	製造条件												
	鋼片（スラブ）の化学組成（単位：質量％、残部：Feおよび不純物）												
	Si	Mn	C	N	sol.Al	P	S + Se	Sn	Cu	Cr	Sb	Mo	Bi
a	3.25	0.05	0.03	0.005	0.03	0.01	0.020	—	—	—	—	—	—
b	3.25	0.10	0.03	0.006	0.02	0.01	0.020	—	—	—	—	—	—
c	3.30	0.15	0.06	0.008	0.02	0.02	0.024	—	—	—	—	—	—
d	3.30	0.10	0.08	0.011	0.03	0.02	0.025	0.10	0.10	0.05	—	0.01	0.035
e	3.40	0.08	0.09	0.009	0.03	0.01	0.023	—	0.15	0.06	—	—	0.008
f	3.40	0.15	0.09	0.012	0.04	0.02	0.020	0.15	0.25	—	0.02	0.03	0.005
g	3.45	0.07	0.07	0.008	0.02	0.01	0.023	—	0.02	0.05	—	—	0.008
h	3.55	0.08	0.07	0.008	0.02	0.01	0.022	—	0.02	0.05	—	—	0.008
i	3.63	0.08	0.08	0.008	0.02	0.01	0.022	—	0.08	0.06	—	—	0.007
j	3.25	0.07	0.07	0.008	0.02	0.01	0.023	—	0.02	0.05	—	—	0.005
k	3.35	0.08	0.07	0.008	0.02	0.01	0.022	—	0.02	0.05	—	—	0.005
l	3.40	0.08	0.08	0.008	0.02	0.01	0.022	—	0.08	0.06	—	—	0.005

[表2]

鋼種	製造結果												
	方向性電磁鋼板の母材鋼板の化学組成（単位：質量%、残部：Feおよび不純物）												
	Si	Mn	C	N	sol. Al	P	S + Se	Sn	Cu	Cr	Sb	Mo	Bi
a	3.15	0.04	<0.002	<0.002	<0.001	0.01	<0.002	—	—	—	—	—	—
b	3.15	0.09	<0.002	<0.002	<0.001	0.01	<0.002	—	—	—	—	—	—
c	3.17	0.13	<0.002	<0.002	<0.001	0.02	<0.002	—	—	—	—	—	—
d	3.18	0.09	<0.002	<0.002	<0.001	0.02	<0.002	0.10	0.10	0.05	—	0.01	<0.002
e	3.22	0.06	<0.002	<0.002	<0.001	0.01	<0.002	—	0.15	0.06	—	—	<0.002
f	3.30	0.10	<0.002	<0.002	<0.001	0.02	<0.002	0.15	0.25	—	0.02	0.03	<0.002
g	3.31	0.07	<0.002	<0.002	<0.001	0.01	<0.002	—	0.02	0.05	—	—	<0.002
h	3.45	0.08	<0.002	<0.002	<0.001	0.01	<0.002	—	0.02	0.05	—	—	<0.002
i	3.51	0.08	<0.002	<0.002	<0.001	0.01	<0.002	—	0.08	0.06	—	—	<0.002
j	3.25	0.07	<0.002	<0.002	<0.001	0.01	<0.002	—	0.02	0.05	—	—	<0.002
k	3.35	0.08	<0.002	<0.002	<0.001	0.01	<0.002	—	0.02	0.05	—	—	<0.002
l	3.40	0.08	<0.002	<0.002	<0.001	0.01	<0.002	—	0.08	0.06	—	—	<0.002

[表3]

No.	鋼種	製造条件													
		冷延 鋼板厚	仕上焼鈍			熱酸化焼鈍									
			焼鈍分離剤			第 1 表面処理									
			アルミナ 固形分 換算 mass%	種類	ビスマス塩化物 固形分 換算 mass%	残部 mass%	第 1 処理液			処理 時間 sec.	雰囲気 酸素 濃度 vol%	昇温過程			
		mm							酸種類	酸濃度 mass%	温度 °C				
1	a	0.23	80	BiOCl	5	15	—	—	—	—	—	—	2	600	昇温 制御 温度 °C
2	a	0.23	80	BiOCl	5	15	—	—	—	—	—	—	20	980	
3	b	0.23	80	BiOCl	5	15	硫酸	5	80	5	25	80	5	680	
4	b	0.20	80	BiOCl	5	15	硫酸	5	80	5	25	80	5	680	
5	c	0.20	80	BiOCl	5	15	—	—	—	—	—	—	17	930	
6	d	0.20	90	BiOCl	5	5	—	—	—	—	—	—	17	930	
7	e	0.20	90	BiOCl	5	5	硫酸	5	80	5	15	80	14	820	
8	f	0.20	90	BiOCl	5	5	硫酸	9	85	20	20	85	14	820	
9	a	0.23	90	BiOCl	5	5	硫酸	10	60	5	5	60	0.5	800	
10	a	0.23	70	BiOCl	10	20	硫酸	10	60	5	5	60	20	550	
11	b	0.23	70	BiOCl	10	20	硫酸	10	60	5	5	60	20	1050	
12	b	0.23	70	BiOCl	10	20	硫酸	10	60	5	5	60	20	750	
13	c	0.23	70	BiOCl	10	20	硫酸	10	60	5	5	60	20	750	
14	d	0.23	50	BiOCl	10	40	硫酸	10	70	10	10	70	15	850	

[表4]

No.	鋼種	製造条件												
		仕上焼鈍					熱酸化焼鈍							
		冷延 鋼板厚	焼鈍分離剤				第 1 表面処理							
			アルミナ				残部	第 1 処理液			処理 時間	昇温過程		
			固形分 換算	種類	固形分 換算	酸種類		酸濃度	温度					
mm	mass%	mass%	mass%	mass%	mass%	mass%	mass%	mass%	sec.	vo l %	°C			
15	e	0.23	50		BiOCl	10	40	硫酸	10	70	10	15	850	
16	f	0.23	50		BiOCl	10	40	硫酸	10	70	10	15	850	
17	a	0.23	50		BiOCl	10	40	硫酸	10	70	10	15	850	
18	a	0.23	60		BiOCl	15	25	硫酸	15	75	15	10	900	
19	b	0.23	60		BiOCl	15	25	硫酸	15	75	15	10	900	
20	b	0.23	60		BiOCl	15	25	硫酸	15	75	15	10	900	
21	c	0.23	60		BiOCl	5	35	硫酸	15	75	15	10	900	
22	d	0.23	60		BiOCl	5	35	硫酸	15	75	15	10	900	
23	a	0.23	18		BiOCl	10	72	—	—	—	—	20	850	
24	a	0.23	23		BiOCl	10	67	—	—	—	—	20	850	
25	b	0.23	50		BiOCl	10	40	—	—	—	—	20	850	
26	b	0.23	95		BiOCl	5	0	—	—	—	—	20	840	
27	c	0.23	100		—	0	0	—	—	—	—	20	840	
28	c	0.23	10		—	0	90	—	—	—	—	20	840	

[表5]

No.	鋼種	製造条件											
		冷延 鋼板					仕上焼鈍					熱酸化焼鈍	
		板厚	mm	焼鈍分離剤			残部	第 1 表面处理			処理 時間 sec.	昇温過程	
				アルミナ 固形分 換算 mass%	ピスマス塩化物			酸種類	酸濃度 mass%	温度 °C			
					種類	固形分 換算 mass%							
29	d	0.23	60	BiOCl	0.3	39.7	—	—	—	15	800		
30	e	0.23	60	BiOCl	0.7	39.3	—	—	—	15	800		
31	f	0.23	60	BiOCl	5	35	—	—	—	15	800		
32	a	0.23	60	BiOCl	18	22	—	—	—	15	800		
33	a	0.23	60	BiOCl	22	18	—	—	—	20	980		
34	b	0.23	60	BiCl ₃	10	30	—	—	—	20	980		
35	b	0.23	60	BiOCl	5	35	—	—	—	20	980		
36	c	0.23	60	BiOCl	5	35	—	—	—	20	980		
37	c	0.23	60	BiOCl	5	35	—	—	—	20	980		
38	a	0.23	60	BiOCl	5	35	—	—	—	20	980		
39	a	0.23	60	BiOCl	5	35	—	—	—	—	—		
40	a	0.19	90	BiCl ₃	10	0	塩酸	10	60	25	880		
41	b	0.19	90	BiCl ₃	10	0	硝酸	3	70	20	820		
42	c	0.19	80	BiCl ₃	10	10	リン酸	10	60	15	840		

[表6]

No.	製造条件														
	鋼種	冷延 鋼板			仕上焼鈍			熱酸化焼鈍							
		板厚	焼鈍分離剤			残部	第 1 表面处理			昇温過程					
			アルミナ 固形分 換算 mass%	ビスマス塩化物			酸種類	酸濃度 mass%	温度 °C				処理 時間 sec.	雰囲気 酸素 濃度 vol%	昇温 制御 温度 °C
				種類	固形分 換算 mass%										
43	d	0.19	80	BiOCl	10	10	塩酸	12	60	10	15	890			
44	e	0.19	50	BiOCl	15	35	硝酸	7	70	20	20	870			
45	f	0.19	50	BiOCl	15	35	リン酸	15	70	15	25	830			
46	f	0.20	75	BiOCl	10	15	—	—	—	—	15	800			
47	a	0.23	90	BiOCl	5	5	硫酸	10	60	5	0.5	800			
48	g	0.23	60	BiOCl	0.7	39.3	—	—	—	—	20	650			
49	h	0.23	60	BiOCl	5	35	—	—	—	—	20	650			
50	i	0.23	60	BiOCl	18	22	—	—	—	—	20	650			
51	j	0.23	60	BiOCl	0.7	39.3	—	—	—	—	20	700			
52	k	0.23	60	BiOCl	5	35	—	—	—	—	20	700			
53	l	0.23	60	BiOCl	18	22	—	—	—	—	20	700			
54	l	0.23	60	BiOCl	18	22	—	—	—	—	20	700			

[表7]

No.	銅種	製造条件						絶縁被膜形成					
		熱酸化焼鈍											
		均熱過程						第2表面处理					
		雰囲気	均熱温度	均熱時間	第2表面处理液			雰囲気	均熱温度	均熱時間	絶縁被膜形成		
		酸素濃度 vol%	PH ₂ O ／PH ₂	°C	酸種類	酸濃度 mass%	温度 °C	処理時間 sec.	PH ₂ O ／PH ₂	°C	sec.		
1	a	<0.01	0.0005	800	5	—	—	—	0.20	720	5		
2	a	<0.01	0.3325	1100	200	—	—	—	8.00	980	180		
3	b	<0.01	0.0034	830	10	—	—	—	0.30	780	10		
4	b	<0.01	0.0034	840	10	—	—	—	0.30	780	10		
5	c	<0.01	0.1550	1020	120	硫酸	3	75	7.50	950	150		
6	d	<0.01	0.1550	1010	120	硫酸	5	80	7.50	950	150		
7	e	<0.01	0.0950	900	60	硫酸	1	70	1.45	820	30		
8	f	<0.01	0.0950	900	60	硫酸	3	75	0.65	880	30		
9	a	<0.01	0.0515	780	30	硫酸	5	60	2.55	850	30		
10	a	<0.01	0.0515	800	15	硫酸	5	60	2.55	850	30		
11	b	<0.01	0.0515	800	15	硫酸	5	60	2.55	850	30		
12	b	<0.01	0.0515	750	15	硫酸	5	60	2.55	850	30		
13	c	<0.01	0.0034	1120	15	硫酸	5	60	2.55	850	45		
14	d	<0.01	0.0034	900	3	硫酸	10	80	3.45	900	45		

[表8]

No.	鋼種	製造条件											
		熱酸化焼鈍						絶縁被膜形成					
		均熱過程						第2表面处理					
		雰囲気		均熱 温度 ℃	均熱 時間 sec.	第2处理液 酸種類	酸濃度 mass%	温度 ℃	处理 時間 sec.	雰囲気 PH ₂ O ／PH ₂	均熱 温度 ℃	均熱 時間 sec.	
		酸素 濃度 vol%	PH ₂ O ／PH ₂										
15	e	<0.01	0.0034	900	210	硫酸	10	80	20	3.45	900	45	
16	f	<0.01	12.7120	900	30	硫酸	10	80	20	3.45	900	45	
17	a	<0.01	0.0034	900	30	硫酸	10	80	20	3.45	650	45	
18	a	<0.01	0.0166	1000	50	硫酸	3	85	15	4.12	1010	80	
19	b	<0.01	0.0166	1000	50	硫酸	3	85	15	4.12	800	3	
20	b	<0.01	0.0166	1000	50	硫酸	3	85	15	4.12	800	210	
21	c	<0.01	0.0166	1000	50	硫酸	3	85	15	0.05	800	80	
22	d	<0.01	0.0166	1000	50	硫酸	3	85	15	15.66	800	80	
23	a	<0.01	0.3325	1100	150	—	—	—	—	1.45	980	180	
24	a	<0.01	0.3325	1100	150	—	—	—	—	1.45	980	180	
25	b	<0.01	0.3325	1100	200	—	—	—	—	1.45	980	180	
26	b	<0.01	0.3325	1100	200	—	—	—	—	1.45	980	180	
27	c	<0.01	0.3325	1100	200	—	—	—	—	1.45	980	180	
28	c	<0.01	0.3325	1100	170	—	—	—	—	1.45	980	180	

[表9]

No.	銅種	製造条件												
		熱酸化焼鈍					絶縁被膜形成							
		均熱過程					第2表面处理							
		雰囲気 酸素濃度 vol%		PH ₂ O ／PH ₂		均熱 温度 ℃	均熱 時間 sec.	第2处理液 酸種類		酸濃度 mass%	温度 ℃	处理 時間 sec.	雰囲気 PH ₂ O ／PH ₂	均熱 温度 ℃
29	d	<0.01	0.3325	1100	170	—	—	—	—	—	—	1.45	980	180
30	e	<0.01	0.3325	1100	170	—	—	—	—	—	—	1.45	980	180
31	f	<0.01	0.3325	1100	170	—	—	—	—	—	—	1.45	980	180
32	a	<0.01	0.3325	1100	5	—	—	—	—	—	—	2.55	980	180
33	a	<0.01	0.3325	1100	5	—	—	—	—	—	—	2.55	980	180
34	b	<0.01	0.3325	1100	5	—	—	—	—	—	—	2.55	980	180
35	b	<0.01	0.2500	880	30	—	—	—	—	—	—	2.55	980	180
36	c	<0.01	0.2500	880	30	—	—	—	—	—	—	2.55	980	180
37	c	<0.01	0.2500	880	30	—	—	—	—	—	—	2.55	980	180
38	a	<0.01	0.2500	880	30	—	—	—	—	—	—	2.55	980	180
39	a	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.55	980	180
40	a	<0.01	0.0050	900	20	—	—	—	—	—	—	0.40	790	20
41	b	<0.01	0.0050	900	20	—	—	—	—	—	—	0.40	790	20
42	c	<0.01	0.0070	900	20	—	—	—	—	—	—	0.30	790	20

[表10]

No.	鋼種	製造条件										
		熱酸化焼鈍										
		均熱過程					第2表面处理					
		雰囲気		均熱 温度 ℃	均熱 時間 sec.	第2处理液 酸種類	酸濃度 mass%	温度 ℃	处理 時間 sec.	雰囲気 PH ₂ O ／PH ₂	均熱 温度 ℃	均熱 時間 sec.
酸素 濃度 vol%	PH ₂ O ／PH ₂											
43	d	<0.01	0.0700	860	15	塩酸	5	70	5	1.43	840	30
44	e	<0.01	0.0800	860	15	硝酸	5	70	5	1.42	840	30
45	f	<0.01	0.0700	860	15	リン酸	5	60	10	0.67	840	30
46	f	1.2	0.2500	880	20	—	—	—	—	1.45	900	30
47	a	<0.01	0.0515	900	30	硫酸	5	60	10	2.55	850	30
48	g	<0.01	0.0169	880	10	—	—	—	—	1.46	850	10
49	h	<0.01	0.0169	880	10	—	—	—	—	1.46	850	10
50	i	<0.01	0.0169	880	15	—	—	—	—	1.46	850	20
51	j	<0.01	0.0169	880	10	—	—	—	—	1.46	850	10
52	k	<0.01	0.0169	880	10	—	—	—	—	1.46	850	10
53	l	<0.01	0.0169	880	15	—	—	—	—	1.46	850	20
54	l	<0.01	0.0169	880	15	—	—	—	—	1.46	850	20

[表11]

No.	鋼種	製造結果				評価結果				評価
		母材 鋼板	中間 セラミ クス層	絶縁 被膜	Icoating ／Ibase	10視野中 存在 頻度	磁束 密度 B 8	鉄損 W _{17/50} W/k g	被膜 密着性	
1	a	有り	無	有り	0.032	4	1.94	0.64	G	本発明例
2	a	有り	無	有り	0.040	4	1.94	0.65	G	本発明例
3	b	有り	無	有り	0.050	8	1.95	0.62	VG	本発明例
4	b	有り	無	有り	0.051	8	1.95	0.61	VG	本発明例
5	c	有り	無	有り	0.073	8	1.96	0.60	VG	本発明例
6	d	有り	無	有り	0.070	8	1.96	0.59	VG	本発明例
7	e	有り	無	有り	0.340	10	1.97	0.58	EX	本発明例
8	f	有り	無	有り	0.257	10	1.97	0.59	EX	本発明例
9	a	有り	無	有り	0.005	—	1.94	0.76	Poor	比較例
10	a	有り	無	有り	0.005	—	1.93	0.75	Poor	比較例
11	b	有り	無	有り	0.005	—	1.92	0.77	Poor	比較例
12	b	有り	無	有り	0.003	—	1.92	0.78	Poor	比較例
13	c	有り	無	有り	0.004	—	1.93	0.76	Poor	比較例
14	d	有り	無	有り	0.003	—	1.93	0.75	Poor	比較例

[表12]

No.	鋼種	製造結果				評価結果				評価
		層構造	中間セラミクス層	絶縁被膜	Icoating /Ibase	10視野中 存在 頻度	磁束 密度 B 8	鉄損 W _{17/50} W/k g	被膜 密着性	
15	e	有り	無	有り	0.002	—	1.94	0.77	Poor	比較例
16	f	有り	無	有り	0.590	—	1.95	0.76	Poor	比較例
17	a	有り	無	有り	0.517	—	1.93	0.75	Poor	比較例
18	a	有り	無	有り	0.632	—	1.92	0.75	Poor	比較例
19	b	有り	無	有り	0.001	—	1.95	0.76	Poor	比較例
20	b	有り	無	有り	0.673	—	1.93	0.75	Poor	比較例
21	c	有り	無	有り	0.003	—	1.92	0.76	Poor	比較例
22	d	有り	無	有り	0.842	—	1.93	0.77	Poor	比較例
23	a	有り	有り	有り	—	—	1.90	0.77	G	比較例
24	a	有り	無	有り	0.031	3	1.94	0.68	G	本発明例
25	b	有り	無	有り	0.034	2	1.93	0.69	G	本発明例
26	b	有り	無	有り	0.044	3	1.94	0.67	G	本発明例
27	c	有り	無	有り	0.005	—	1.90	0.82	Poor	比較例
28	c	有り	有り	有り	—	—	1.91	0.79	G	比較例

[表13]

No.	銅種	製造結果				評価結果				評価
		層構造	中間セラミクス層	絶縁被膜	Icoating /Ibase	10視野中 存在 頻度	磁束 密度 B 8	鉄損 $W_{17/50}$ W/k g	被膜 密着性	
29	d	有り	有り	有り	—	—	1.90	0.78	G	比較例
30	e	有り	無	有り	0.036	4	1.95	0.68	G	本発明例
31	f	有り	無	有り	0.028	3	1.94	0.68	G	本発明例
32	a	有り	無	有り	0.045	4	1.93	0.67	G	本発明例
33	a	有り	無	有り	0.003	—	1.84	1.01	Poor	比較例
34	b	有り	無	有り	0.043	4	1.93	0.67	G	本発明例
35	b	有り	無	有り	0.038	4	1.94	0.69	G	本発明例
36	c	有り	無	有り	0.028	4	1.94	0.66	G	本発明例
37	c	有り	無	有り	0.024	3	1.95	0.67	G	本発明例
38	a	有り	無	有り	0.039	4	1.93	0.68	G	本発明例
39	a	有り	無	有り	0.002	—	1.92	0.72	Poor	比較例
40	a	有り	無	有り	0.055	7	1.95	0.63	VG	本発明例
41	b	有り	無	有り	0.062	8	1.95	0.63	VG	本発明例
42	c	有り	無	有り	0.067	8	1.96	0.64	VG	本発明例

[表14]

No.	鋼種	製造結果				評価結果				評価
		層構造			Icoating ／Ibase	10視野中 存在 頻度	磁束 密度 B 8	鉄損 W _{17/50}	被膜 密着性	
		母材 鋼板	中間 セラミ クス層	絶縁 被膜						
43	d	有り	無	有り	0.254	10	1.97	0.61	EX	本発明例
44	e	有り	無	有り	0.318	10	1.97	0.60	EX	本発明例
45	f	有り	無	有り	0.327	10	1.96	0.60	EX	本発明例
46	f	有り	無	有り	0.584	—	1.91	0.75	Poor	比較例
47	a	有り	無	有り	0.008	—	1.94	0.77	Poor	比較例
48	g	有り	無	有り	0.036	6	1.96	0.64	G	本発明例
49	h	有り	無	有り	0.028	8	1.96	0.63	G	本発明例
50	i	有り	無	有り	0.045	6	1.95	0.65	G	本発明例
51	j	有り	無	有り	0.036	7	1.95	0.68	G	本発明例
52	k	有り	無	有り	0.028	5	1.94	0.66	G	本発明例
53	l	有り	無	有り	0.045	7	1.96	0.64	G	本発明例
54	l	有り	無	有り	0.045	8	1.97	0.64	G	本発明例

産業上の利用可能性

[0159] 本発明の上記態様によれば、フォルステライト被膜に頼ることなく被膜密着性に優れる方向性電磁鋼板およびその製造方法を提供することができる。この方向性電磁鋼板では、フォルステライト被膜が存在しないために母材鋼板の表面が平滑であり、母材鋼板と絶縁被膜とが好ましく制御されているため被膜密着性に優れる。そのため、鉄損特性を好ましく向上させることが可能となる。従って、産業上の利用可能性が高い。

符号の説明

- [0160] 1 方向性電磁鋼板
 1 1 母材鋼板
 1 2 絶縁被膜

請求の範囲

[請求項1] 母材鋼板と、前記母材鋼板上に接して配された絶縁被膜とを有する方向性電磁鋼板において、

前記母材鋼板は、化学組成として、質量%で、

Si : 3.0 ~ 4.0 %、

Mn : 0.010 ~ 0.50 %、

を含み、残部がFe及び不純物であり、

切断方向が板厚方向と平行かつ板幅方向に垂直な切断面で見ても、前記母材鋼板と前記絶縁被膜との界面から前記母材鋼板側へ前記板厚方向に向かって100 ~ 200 nmの範囲を母材鋼板内層領域とし、前記界面から前記絶縁被膜側へ前記板厚方向に向かって50 ~ 150 nmの範囲を絶縁被膜内層領域とし、前記母材鋼板内層領域の平均Fe定量値を質量%で I_{base} とし、前記絶縁被膜内層領域の平均Fe定量値を質量%で $I_{coating}$ としたとき、

前記 I_{base} と前記 $I_{coating}$ とが、 $0.010 \leq I_{coating} / I_{base} \leq 0.50$ を満足する

ことを特徴とする方向性電磁鋼板。

[請求項2] 前記母材鋼板は、前記化学組成として、質量%で、さらに、

C : 0.010 %以下、

N : 0.010 %以下、

酸可溶性Al : 0.020 %以下、

P : 0.040 %以下、

S及びSeの合計 : 0.010 %以下、

Sn : 0.50 %以下、

Cu : 0.50 %以下、

Cr : 0.50 %以下、

Sb : 0.50 %以下、

Mo : 0.10 %以下、

B_i : 0.10%以下、

を含む

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]

板面上で互いに離隔する10カ所の観察箇所にて前記切断面の観察を行ったとき、前記 I_{base} と前記 $I_{coating}$ とが、 $0.010 \leq I_{coating} / I_{base} \leq 0.50$ を満足する観察箇所が、5カ所以上である

ことを特徴とする請求項1または請求項2に記載の方向性電磁鋼板。

[請求項4]

請求項1または請求項2に記載の方向性電磁鋼板の製造方法であって、

熱延工程と、熱延鋼板焼鈍工程と、冷延工程と、脱炭焼鈍工程と、仕上焼鈍工程と、熱酸化焼鈍工程と、絶縁被膜形成工程と、を含み、前記仕上焼鈍工程では、

前記脱炭焼鈍工程後の鋼板に、固形分換算で、アルミナが20～99.5質量%であり、ビスマス塩化物が0.5～20質量%であり、残部がマグネシア及び不純物である焼鈍分離剤を塗布して乾燥させた後に、仕上焼鈍を実施し、

前記熱酸化焼鈍工程では、

昇温過程として、前記仕上焼鈍工程後の鋼板を、酸素濃度が1.0～25体積%である雰囲気中、室温から600～1000℃の温度範囲まで制御加熱し、

均熱過程として、前記昇温過程後の鋼板を、酸素濃度が1.0体積%未満であり且つ酸素ポテンシャル P_{H_2O} / P_{H_2} が0.0001～1.0である雰囲気中、800～1100℃の温度範囲で5～200秒間均熱し、

前記絶縁被膜形成工程では、

前記熱酸化焼鈍工程後の鋼板に、絶縁被膜形成液を塗布し、酸素ポテンシャル P_{H_2O} / P_{H_2} が0.10～1.0である雰囲気中、7

00～1000℃の温度範囲で5～200秒間均熱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5]

前記熱酸化焼鈍工程で、

第1表面処理として、前記仕上焼鈍工程後の鋼板を、塩酸、硫酸、硝酸、及び、リン酸の少なくとも1種を含有し、合計の酸濃度が1～20質量%であり、液温が50～90℃である第1処理液に、3～60秒間浸漬し、

加熱処理として、前記第1表面処理後の鋼板に、前記加熱および前記均熱を行う

ことを特徴とする請求項4に記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

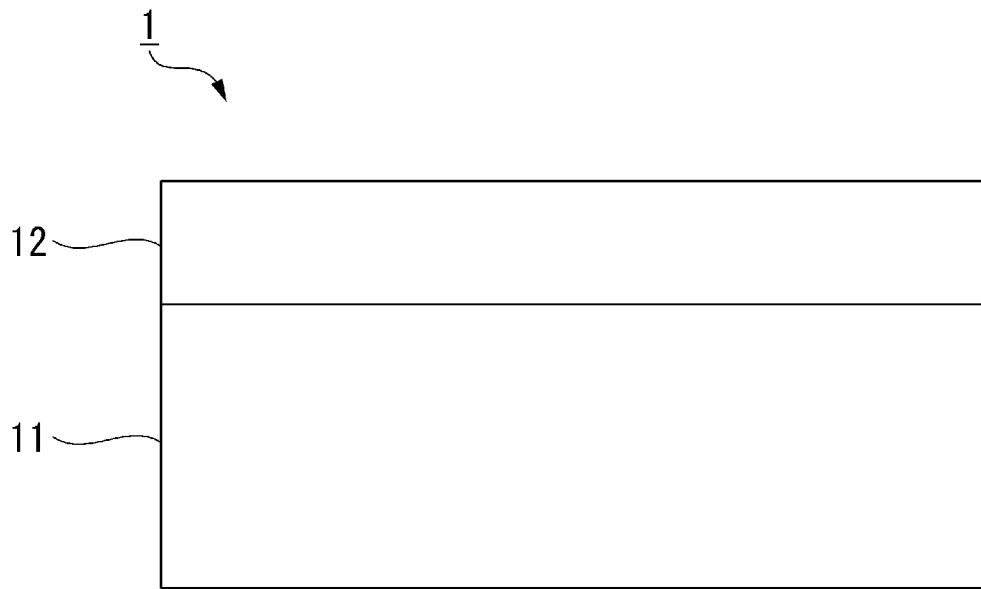
[請求項6]

前記熱酸化焼鈍工程で、

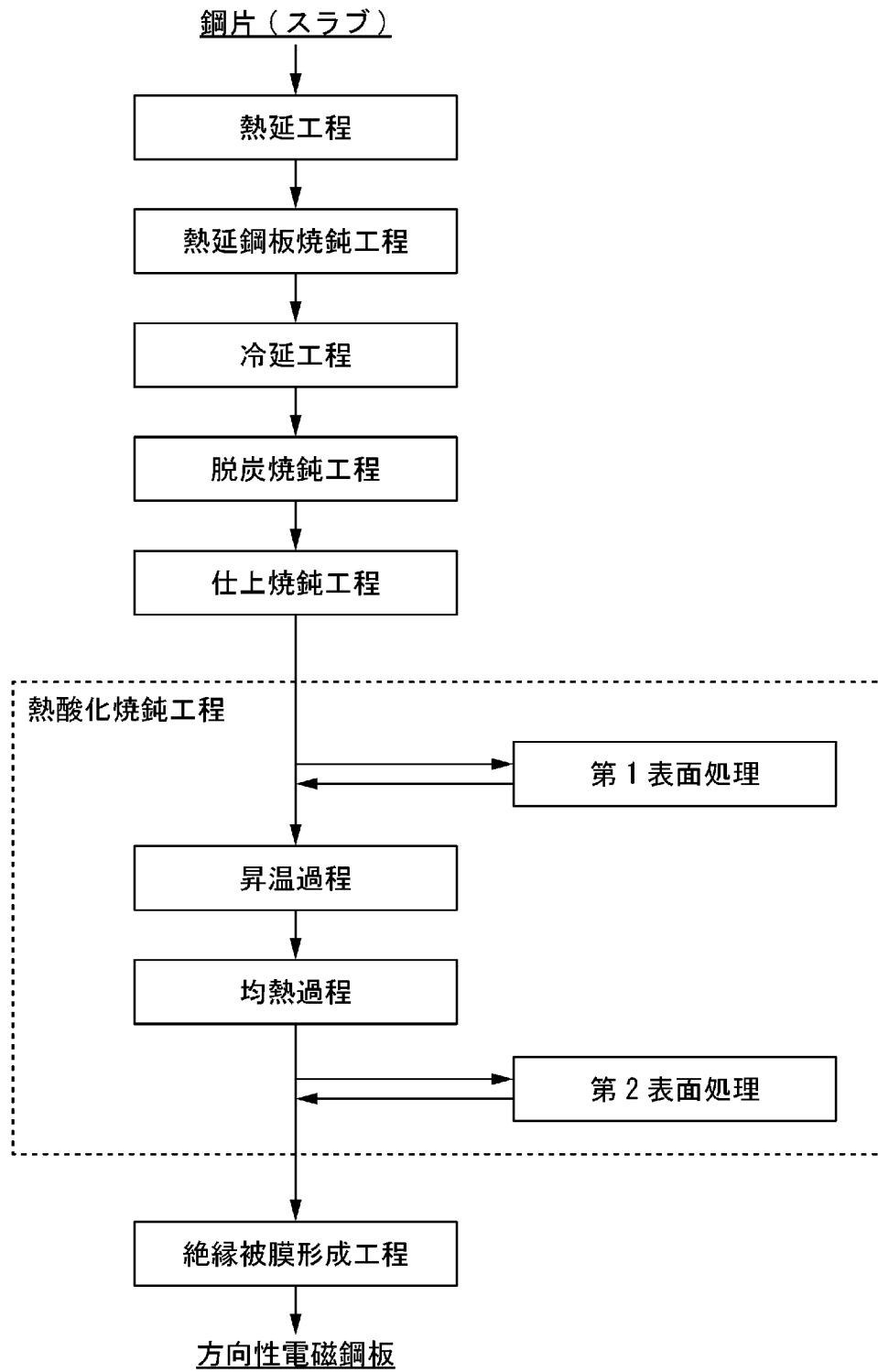
第2表面処理として、前記加熱および前記均熱後の鋼板を、塩酸、硫酸、硝酸、及び、リン酸の少なくとも1種を含有し、合計の酸濃度が1～10質量%であり、液温が50～90℃である第2処理液に、3～60秒間浸漬する

ことを特徴とする請求項4に記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/015731

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C21D 8/12(2006.01)i; **C21D 9/46**(2006.01)i; **C22C 38/00**(2006.01)i; **C22C 38/04**(2006.01)i; **C22C 38/60**(2006.01)i;
H01F 1/147(2006.01)i; **C23C 22/00**(2006.01)i

FI: C22C38/00 303U; C21D8/12 B; C23C22/00 A; C22C38/04; C22C38/60; H01F1/147 183; C21D9/46 501B

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)

C21D8/12; C21D9/46; C22C38/00-C22C38/60; H01F1/147; C23C22/00

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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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	JP 11-343579 A (KAWASAKI STEEL CORP.) 14 December 1999 (1999-12-14) claims, paragraphs [0032]-[0040], [0046]-[0052], [0054]-[0079]	1-3
A		4-6
A	JP 62-30302 A (KAWASAKI STEEL CORP.) 09 February 1987 (1987-02-09) entire text, all drawings	1-6
A	JP 2000-38615 A (NIPPON STEEL CORP.) 08 February 2000 (2000-02-08) entire text, all drawings	1-6
A	JP 2002-309380 A (NIPPON STEEL CORP.) 23 October 2002 (2002-10-23) entire text, all drawings	1-6
A	JP 9-78253 A (NIPPON STEEL CORP.) 25 March 1997 (1997-03-25) entire text, all drawings	1-6
A	KR 10-2019-0078229 A (POSCO) 04 July 2019 (2019-07-04) entire text, all drawings	1-6

☐ 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 July 2023

Date of mailing of the international search report

18 July 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/015731

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	11-343579	A	14 December 1999	(Family: none)	
JP	62-30302	A	09 February 1987	US 4713123 A entire text, all drawings WO 1986/004929 A1 EP 0215134 A1	
JP	2000-38615	A	08 February 2000	(Family: none)	
JP	2002-309380	A	23 October 2002	(Family: none)	
JP	9-78253	A	25 March 1997	(Family: none)	
KR	10-2019-0078229	A	04 July 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C21D 8/12(2006.01)i; C21D 9/46(2006.01)i; C22C 38/00(2006.01)i; C22C 38/04(2006.01)i; C22C 38/60(2006.01)i; H01F 1/147(2006.01)i; C23C 22/00(2006.01)i FI: C22C38/00 303U; C21D8/12 B; C23C22/00 A; C22C38/04; C22C38/60; H01F1/147 183; C21D9/46 501B		
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）） C21D8/12; C21D9/46; C22C38/00-C22C38/60; H01F1/147; C23C22/00		
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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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 11-343579 A（川崎製鉄株式会社）14.12.1999（1999-12-14） 特許請求の範囲, 0032-0040, 0046-0052, 0054-0079	1-3
A		4-6
A	JP 62-30302 A（川崎製鉄株式会社）09.02.1987（1987-02-09） 全文, 全図	1-6
A	JP 2000-38615 A（新日本製鐵株式会社）08.02.2000（2000-02-08） 全文, 全図	1-6
A	JP 2002-309380 A（新日本製鐵株式会社）23.10.2002（2002-10-23） 全文, 全図	1-6
A	JP 9-78253 A（新日本製鐵株式会社）25.03.1997（1997-03-25） 全文, 全図	1-6
A	KR 10-2019-0078229 A（POSCO）04.07.2019（2019-07-04） 全文, 全図	1-6
☐ 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、一般的な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 05.07.2023		国際調査報告の発送日 18.07.2023
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） 鈴木 葉子 4K 3557 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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/JP2023/015731

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	11-343579	A	14.12.1999	(ファミリーなし)	
JP	62-30302	A	09.02.1987	US 4713123 A	
				全文, 全図	
				WO 1986/004929 A1	
				EP 0215134 A1	
JP	2000-38615	A	08.02.2000	(ファミリーなし)	
JP	2002-309380	A	23.10.2002	(ファミリーなし)	
JP	9-78253	A	25.03.1997	(ファミリーなし)	
KR	10-2019-0078229	A	04.07.2019	(ファミリーなし)	