

(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
2024年3月7日(07.03.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/048751 A1

(51) 国際特許分類:

C23C 22/00 (2006.01) C21D 8/12 (2006.01)
C01B 35/12 (2006.01) C21D 9/46 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/031942

(22) 国際出願日: 2023年8月31日(31.08.2023)

(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 2022-137911 2022年8月31日(31.08.2022) 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: 山縣 龍太郎 (YAMAGATA Ryutaro); 〒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). 高橋 貴文 (TAKAHASHI Takafumi); 〒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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: MIXED POWDER, MGO PARTICLES, METHOD FOR PRODUCING GRAIN-ORIENTED ELECTRICAL STEEL SHEET, METHOD FOR PRODUCING MGO PARTICLES, AND METHOD FOR PRODUCING MIXED POWDER

(54) 発明の名称: 混合粉末、MgO粒子、方向性電磁鋼板の製造方法、MgO粒子の製造方法、及び混合粉末の製造方法

(57) Abstract: A mixed powder for an annealing separating agent having MgO as a main ingredient, wherein the mixed powder contains Al and B, the content of Al in the entire mixed powder is 0.0007 to 0.050 mass%, the content of B in the entire mixed powder is 0.005 to 0.040 mass%, B contains 3-fold coordinated boron, the average particle diameter of the mixed powder is 0.08 to 9.0 μm, and following equation (1) is satisfied. Equation (1): $0.06 \leq [Al]/[BO_3] < 5.00$. In the equation (1), [Al] represents the content (mass%) of Al in the mixed powder, and $[BO_3]$ represents the content (mass%) of 3-fold coordinated boron in the mixed powder.

(57) 要約: この混合粉末は、MgOを主剤とする焼鈍分離剤用の混合粉末であって、前記混合粉末はAl及びBを含有し、前記混合粉末の全体に含まれるAl含有量が0.0007質量%以上0.050質量%以下であり、前記混合粉末の全体に含まれるB含有量が0.005質量%以上0.040質量%以下であり、前記Bは3配位ホウ素を含有し、前記混合粉末の平均粒径が0.08μm以上9.0μm以下であり、下記(1)式を満足する。 $0.06 \leq [Al]/[BO_3] < 5.00$ (1)式 前記(1)式中、[Al]は混合粉末中のAl含有量(質量%)、 $[BO_3]$ は混合粉末中の前記3配位ホウ素の含有量(質量%)である。

WO 2024/048751 A1

明 細 書

発明の名称：

混合粉末、MgO粒子、方向性電磁鋼板の製造方法、MgO粒子の製造方法、及び混合粉末の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、混合粉末、MgO粒子、方向性電磁鋼板の製造方法、MgO粒子の製造方法、及び混合粉末の製造方法に関する。本願は、2022年08月31日に、日本に出願された特願2022-137911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、軟磁性材料であり、主に、変圧器の鉄心材料として用いられる。そのため、方向性電磁鋼板には、高磁化特性及び低鉄損という磁気特性が要求される。鉄損とは、鉄心を交流磁場で励磁した場合に、熱エネルギーとして消費される電力損失であり、省エネルギーの観点から、鉄損はできるだけ低いことが求められる。

[0003] 方向性電磁鋼板の製造では、一般に、所定の成分組成に調整した鋼スラブに、熱間圧延、熱延板焼鈍、冷間圧延、脱炭焼鈍、及び仕上焼鈍の各工程を含む製造方法が適用される。これらの工程のうち、仕上焼鈍工程では、コイル状に巻き取られた鋼板を、高温で長時間焼鈍することで、結晶方位を磁気特性に良好なGoss方位へ集積させる（方位集積度を高める）。その際、コイルの焼付きを防止するため、焼鈍分離剤が塗布される。

[0004] コイルに塗布される焼鈍分離剤としては、酸化マグネシウム（MgO）を主成分とする焼鈍分離剤が用いられることが多い。その理由は、MgOを主成分とする焼鈍分離剤を用いると、仕上焼鈍時に、鋼板の表面の二酸化ケイ素（SiO₂）とMgOとが反応して、鋼板表面に張力を作用させ、また鋼板に絶縁性を付与する役割を果たすフォルステライト（Mg₂SiO₄）系被膜（一次被膜）を形成することができるからである。すなわち、MgOを主成

分とする焼鈍分離剤を用いることで、仕上焼鈍時の焼付き防止だけでなく、方向性電磁鋼板の磁気特性の向上を図ることができるからである。

[0005] 上述のとおり、方向性電磁鋼板の製造において、焼鈍分離剤によって、方向性電磁鋼板の特性は変化し得る。そのため、近年、焼鈍分離剤に含まれる酸化マグネシウムに含有される微量成分についての研究が行われている。更に、微量成分の含有量だけでなく、焼鈍分離剤用酸化マグネシウム中の、微量成分元素を含む化合物の構造についても検討が行われている。

[0006] 例えば、特許文献1には、ホウ素を0.04質量%以上0.30質量%以下含有し、酸化マグネシウムを主成分とする焼鈍分離剤用粉末であって、前記ホウ素中の3配位ホウ素の割合が70%以上95%以下であることを特徴とする、焼鈍分離剤用粉末が開示されている。

[0007] 特許文献2には、水酸化マグネシウム及び炭酸マグネシウムのいずれか一方又は両方と、ホウ素とを含む原料を焼成し、その後、焼成物の湿度調節により3配位ホウ素比率を調整することを特徴とする、焼鈍分離剤用粉末の製造方法であって、該焼鈍分離剤用粉末に含有されるホウ素中の3配位ホウ素の割合が、70%以上95%以下である、焼鈍分離剤用粉末の製造方法が開示されている。

[0008] 特許文献1及び2は、いずれも、1)不純物の純化には高温(1100℃以上)での被膜反応挙動が影響している、2)高温での被膜反応挙動には3配位の存在形態のホウ素が影響を及ぼしている、3)4配位の存在形態のホウ素は、不純物の純化に寄与しないばかりか、高温焼鈍時に鋼板へ侵入して Fe_2B を形成し、繰り返し曲げ劣化の原因を作る、という知見に基づいて、3配位ホウ素の割合が規定されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：日本国特開2017-128772号公報

特許文献2：日本国特開2020-15982号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 特許文献 1、2 には、焼鈍分離剤用粉末における、ホウ素量や 3 配位ホウ素比率を制御することによって、高温下での反応性の不足に起因する被膜外観不良や鋼中からの不純物の純化不良の問題を解決することができるとされている。しかしながら、本発明者らが検討した結果、MgO 中のホウ素の含有量を高めた場合、磁気特性及び被膜特性（外観、被膜張力）は改善されることがあるが、過剰にホウ素の含有量を高めると鋼板中にホウ素が侵入しすぎ、被膜欠陥が生じることがあることが分かった。そのため、特許文献 1、2 の技術では、被膜欠陥の生成を抑制した外観特性の向上については十分とは言えなかった。

[0011] 本発明は、上記問題に鑑みなされたものであり、本発明は、ホウ素の適用による被膜欠陥の生成を抑え、外観特性が良好な方向性電磁鋼板を製造するための、混合粉末、MgO 粒子、方向性電磁鋼板の製造方法、MgO 粒子の製造方法、及び混合粉末の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 二次再結晶時に存在する析出物（インヒビタ）は、Goss 方位以外の結晶粒の成長を抑制する。そのため、析出物の分解は遅い方がよい。3 配位ホウ素は低温で反応性が高く、被膜特性及び磁気特性を高める効果を有する。しかしながら、本発明者らにより、3 配位ホウ素の割合が高すぎると低温での析出物の分解が促進され、Goss 方位以外の方位の結晶粒が成長しやすくなることが分かった。また、本発明者らにより、低温での反応性が小さいインヒビタとしての Al 化合物の割合を大きくすることで、低温での Al 化合物が維持され、Goss 方位の結晶粒をより一層優先的に成長させることができることが分かった。

一方で、析出物が残存していると、磁気特性が劣化することがある。例えば、ホウ素量が過剰であるとホウ素の窒化物が生成して磁気特性が劣化することがある。また、Al の量が過剰であると Al を除去できず Al により磁気特性が劣化することがある。

本発明者らは、上記の知見から、3配位ホウ素量とAl量に適切な範囲が有ることを見出した。更に、反応性についてはB含有量及び粒径も影響することを見出し、本発明者らが鋭意検討した結果、本発明をするに至った。

[0013] 上記知見に基づき完成された本発明の要旨は、以下の通りである。

[1] 本発明の一態様に係る混合粉末は、MgOを主剤とする焼鈍分離剤用の混合粉末であって、上記混合粉末はAl及びBを含有し、上記混合粉末の全体に含まれるAl含有量が0.0007質量%以上0.050質量%以下であり、上記混合粉末の全体に含まれるB含有量が0.005質量%以上0.040質量%以下であり、上記Bは3配位ホウ素を含有し、上記混合粉末の平均粒径が0.08μm以上9.0μm以下であり、下記(1)式を満足する。

$$0.06 \leq [\text{Al}] / [\text{BO}_3] < 5.00 \quad \dots (1) \text{式}$$

上記(1)式中、[Al]は混合粉末中のAl含有量(質量%)、[BO₃]は混合粉末中の上記3配位ホウ素の含有量(質量%)である。

[2] 上記[1]に記載の混合粉末では、上記Bのうちの上記3配位ホウ素の割合が5質量%以上70質量%未満であることが好ましい。

[3] 上記[1]又は[2]に記載の混合粉末は、Cl:0.0005質量%以上0.0300質量%以下、及び、Ti:0.25質量%以上5.00質量%以下からなる群から選択される1種又は2種以上を含有することが好ましい。

[4] 上記[1]～[3]のいずれかに記載の混合粉末は、Clを0.0005質量%以上0.0300質量%以下含有することが好ましい。

[5] 上記[1]～[4]のいずれかに記載の混合粉末は、Tiを0.25質量%以上5.00質量%以下含有することが好ましい。

[6] 上記[1]～[5]のいずれかに記載の混合粉末は、MgOを主体とするMgO粒子と、Bを含有するB含有粒子と、Alを含有するAl含有粒子と、を含有してもよい。

[0014] [7] また、本発明の別の態様に係るMgO粒子は、Al及びBを含有し

、A I 含有量が0.0007質量%以上0.0500質量%以下であり、B 含有量が0.005質量%以上0.040質量%以下であり、上記Bは3配位ホウ素を含有し、平均粒径が0.08 μ m以上9.0 μ m以下であり、下記(1)式を満足する。

$$0.06 \leq [A I] / [B O_3] < 5.00 \quad \cdots (1) \text{ 式}$$

上記(1)式中、[A I]はMgO粒子中のA I 含有量(質量%)、[B O₃]はMgO粒子中の上記3配位ホウ素の含有量(質量%)である。

[0015] [8] また、本発明の更に別の態様に係る方向性電磁鋼板の製造方法では、上記[1]～[6]のいずれかに記載の混合粉末又は上記[7]に記載のMgO粒子を含有する焼鈍分離剤を使用する。

[0016] [9] また、本発明の更に別の態様に係るMgO粒子の製造方法は、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、及び炭酸マグネシウムからなる群から選択される1種又は2種以上を含有するMg含有原料粒子と、Bを含有するB含有原料粒子と、A Iを含有するA I 含有原料粒子と、を含有する原料粉末を、大気又は窒素雰囲気中で700℃以上1100℃以下の温度で焼成する。

[10] 上記[9]に記載のMgO粒子の製造方法では、上記原料粉末の質量に対する3配位ホウ素の含有量が、0.010質量%以上0.040質量%以下であってもよい。

[0017] [11] また、本発明の更に別の態様に係るMgO粒子の製造方法は、B及びA Iを含有する、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、及び炭酸マグネシウムからなる群から選択される1種又は2種以上、を含有する原料粒子を、大気又は窒素雰囲気中で700℃以上1100℃以下の温度で焼成する。

[12] 上記[11]に記載のMgO粒子の製造方法では、上記原料粒子の質量に対する3配位ホウ素の含有量が、0.010質量%以上0.040質量%以下であってもよい。

[0018] [13] また、本発明の更に別の態様に係る混合粉末の製造方法は、水酸

化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、及び炭酸マグネシウムからなる群から選択される１種又は２種以上を含有するMg含有原料粒子と、Bを含有するB含有原料粒子と、Alを含有するAl含有原料粒子と、を含有する原料粉末を、大気又は窒素雰囲気中で700℃以上1100℃以下の温度で焼成する。

[14] 上記[13]に記載の混合粉末の製造方法では、上記原料粉末の質量に対する3配位ホウ素の含有量が、0.010質量%以上0.040質量%以下であってもよい。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、ホウ素の適用による被膜欠陥の生成を抑え、外観特性が良好な方向性電磁鋼板を製造するための、混合粉末、MgO粒子、方向性電磁鋼板の製造方法、MgO粒子の製造方法、及び混合粉末の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0020] <混合粉末>

本発明の一実施形態に係る混合粉末は、MgOを主剤とする焼鈍分離剤用の混合粉末であって、前記混合粉末はAl及びBを含有し、混合粉末の全体に含まれるAl含有量が0.0007質量%以上0.050質量%以下であり、前記混合粉末の全体に含まれるB含有量が0.005質量%以上0.040質量%以下であり、前記Bは3配位ホウ素を含有し、前記混合粉末の平均粒径が0.08μm以上9.0μm以下であり、下記(1)式を満足する。

$$0.06 \leq [\text{Al}] / [\text{BO}_3] < 5.00 \quad \cdots (1) \text{ 式}$$

前記(1)式中、[Al]は混合粉末中のAl含有量(質量%)、[BO₃]は混合粉末中の前記3配位ホウ素の含有量(質量%)である。以下に詳細に説明する。

[0021] 本実施形態に係る混合粉末は、MgOを主剤とする。混合粉末は、例えば、50.0質量%以上のMgOを含有する。混合粉末におけるMgOの割合

は、好ましくは、80.0質量%以上であり、より好ましくは90.0質量%以上である。

混合粉末はMgO粒子を含むが、混合粉末に含まれるMgO粒子には、後述する本発明の一実施形態に係るMgO粒子に限られず、例えば、混合粉末のMgOの割合が50.0質量%以上となるようなMgO粒子を用いることができる。

[0022] [Al含有量が0.0007質量%以上0.050質量%以下]

混合粉末は、Alを含有する。混合粉末の全体に含まれるAl含有量が0.0007質量%未満であると、窒素を固定するAl量が減少し、被膜の外観が劣化する。一方、混合粉末の全体に含まれるAl含有量が0.050質量%超であると、磁気特性が劣化する。したがって、混合粉末の全体に含まれるAl含有量は、0.0007質量%以上0.050質量%以下である。混合粉末の全体に含まれるAl含有量は、0.003質量%以上、0.004質量%以上、又は0.005質量%以上であってもよい。また、混合粉末の全体に含まれるAl含有量は、0.045質量%以下、0.040質量%以下、又は0.030質量%以下であってもよい。

混合粉末は、例えば、Alを含有するAl含有粒子を含む。Al含有粒子には、Al化合物が含まれ、Al化合物としては、例えば、 Al_2O_3 、AlN、 $Al(OH)_3$ 、 $AlO(OH)$ などが挙げられる。

[0023] 本実施形態に係る混合粉末は、ホウ素（B）を含有する。混合粉末は、例えば、Bを含有するB含有粒子を含む。B含有粒子には、純ホウ素及びB化合物のうちの少なくともいずれかが含まれてよく、B化合物としては、例えば、 $Na_2B_4O_7$ 、ホウ砂、ホウ酸カルシウム、ホウ酸マグネシウムなどが挙げられる。

[0024] [B含有量が0.005質量%以上0.040質量%以下]

混合粉末は0.005質量%以上0.040質量%以下のホウ素（B）を含有する。B含有量が0.005質量%未満であると、ホウ素が不足することで、被膜の構造が強化されず、鋼板からガスが放出される時に被膜の破壊

が生じるため、方向性電磁鋼板の外観が劣化する。また、B含有量が0.005質量%未満であると、ホウ素が不足することで被膜の厚さが不均一となるため、方向性電磁鋼板の被膜張力が劣化する。B含有量は、好ましくは、0.008質量%以上であり、より好ましくは、0.010質量%以上である。

一方、混合粉末に含まれるB含有量が0.040質量%超であると、内部酸化層の耐熱性が高まりすぎ、鋼板中の窒素など、仕上げ焼鈍時の温度でガスとなるガス元素の雰囲気中への透過が阻害されすぎること、ガス圧が高まりすぎたのち、被膜の破壊をともなってガスが放出されることで方向性電磁鋼板の外観が劣化する。そのため、混合粉末におけるB含有量を0.040質量%以下とする。B含有量は、好ましくは、0.035質量%以下であり、より好ましくは、0.030質量%以下である。

[0025] 混合粉末のA I 含有量及びB含有量は、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）を用いた定量分析を行うことによって求める。ICP-MSでの定量分析に際しては、混合粉末を塩酸と硝酸の混酸に溶かして実施する。この際、溶残りの残渣があれば、残渣を回収し、アルカリ溶液に溶かして分析を行う。

[0026] $[0.06 \leq [A I] / [B O_3] < 5.00]$

混合粉末に含有されるホウ素は、3配位ホウ素（ $B O_3$ ）及び4配位ホウ素（ $B O_4$ ）の状態で存在する。3配位ホウ素とは、ホウ素原子の周りに酸素が3つ配位した、三配位構造をとるホウ素であり、4配位ホウ素とは、ホウ素原子の周りに酸素が4つ配位した、四配位構造をとるホウ素である。3配位ホウ素以外のホウ素は4配位ホウ素として存在する。

3配位ホウ素と4配位ホウ素の反応について調査した結果、3配位ホウ素と4配位ホウ素とでは、被膜欠陥や外観特性に及ぼす影響が異なることが分かった。具体的には、3配位ホウ素は4配位ホウ素よりも被膜形成を促進しつつ、析出物の分解により大きな影響を及ぼす。また、3配位ホウ素の量が多すぎると、被膜形成と析出物の分解の反応が低温に集中して起こりすぎて

、ガス放出による被膜破壊が発生することが分かった。そのため、析出物の分解のタイミングをずらすことで、被膜破壊を防ぎつつ、良好な被膜を形成させることができることが分かった。粒径が小さいほど、また3配位ホウ素率が高いほど、低温で被膜が形成することによる析出物分解が促進される。

混合粉末に含有される3配位ホウ素含有量と混合粉末に含有されるAl含有量とが下記(1)式を満たすことで、方向性電磁鋼板の二次再結晶を改善しつつ、純化への悪影響を抑制することができる。

[0027] $0.06 \leq [Al] / [BO_3] < 5.00 \dots (1) \text{式}$

前記(1)式中、 $[Al]$ は混合粉末中のAl含有量(質量%)、 $[BO_3]$ は混合粉末中の前記3配位ホウ素の含有量(質量%)である。

[0028] $[Al] / [BO_3]$ が0.06未満であると、二次再結晶時の比較的低温の段階において窒素を固定するAl量が不足するため、 BO_3 による被膜のガス放出抑制効果が強くなりすぎ、低温の段階でガス放出に伴う被膜が破壊されやすくなるため、鋼板の表面の酸化膜が不均一な外観を呈し、方向性電磁鋼板の外観が劣化する。 $[Al] / [BO_3]$ は、好ましくは、0.08以上であり、より好ましくは、0.15以上である。

一方、 $[Al] / [BO_3]$ が5.00以上であると、BNの形成が少ないため、Al窒化物が多く形成し、二次再結晶時の比較的高温の段階に至るまでAl窒化物が維持される。これらの窒化物は高温で分解し、窒化物の分解により生じた窒素が、 BO_3 が少ないことによる強度が小さい被膜を破壊して放出されるため、方向性電磁鋼板の外観が劣化する。 $[Al] / [BO_3]$ は、好ましくは、4.5以下であり、より好ましくは、4.0以下である。

[0029] 混合粉末中の3配位ホウ素の含有量 $[BO_3]$ は、ICP-MSで定量されたB含有量に、後述する方法で求められたBのうちの3配位ホウ素の割合を乗ずることで求められる

[0030] $[B \text{のうちの} 3 \text{配位ホウ素の割合}]$ が5質量%以上70質量%未満]

混合粉末は、混合粉末中のBの含有量に対し5質量%以上70質量%未満の3配位ホウ素を含有することが好ましい。Bのうちの3配位ホウ素の割合

が5質量%以上であると、磁気特性及び被膜特性を向上させることができる。Bのうちの3配位ホウ素の割合は、より好ましくは、8質量%以上である。

一方、Bのうちの3配位ホウ素の割合が70質量%以上であると、反応性が高くなりすぎ、析出物の分解が促進され、Goss方位以外の方位へ結晶粒が成長しやすくなることがある。その結果、磁気特性が低下することがある。Bのうちの3配位ホウ素の割合は、より好ましくは、50質量%以下である。なお、3配位ホウ素は、主に前述したB含有粒子に含まれるが、MgO粒子、Al含有粒子に含まれていてもよい。

[0031] 混合粉末に含有されるBのうちの、3配位ホウ素が占める割合は、以下の方法で求める。NMR (Nuclear Magnetic Resonance; 核磁気共鳴) で測定を行い、得られたスペクトルにおいて、27 ppm以下、6 ppm以上の範囲にあるピークを3配位ホウ素、6 ppm未満、-6 ppm以上の範囲にあるピークを4配位ホウ素として、3配位ホウ素のピークの積分面積を、3配位ホウ素のピークの積分面積と4配位ホウ素のピークの積分面積の合計積分面積で除した値をBのうちの3配位ホウ素の割合とする。

[0032] 混合粉末におけるAl含有量は、上述した方法でICP-MSによって定量分析する。

[0033] [Cl: 0.0005質量%以上0.0300質量%以下]

Cl (塩素) は、脱炭焼鈍後の鋼板の表面に形成したSiO₂との反応性を高める元素である。本実施形態に係る混合粉末がClを0.0005質量%以上含有することで、さらに被膜特性が改善するので好ましい。Cl含有量は、より好ましくは、0.0008質量%以上である。

一方、Cl含有量が0.0300質量%を超えると、その酸化物溶解効果の強さから、脱硫を抑制しすぎる可能性がある。Cl含有量が0.0300質量%以下であれば、脱硫を十分に抑制することができる。よって、Cl含有量は、好ましくは、0.0300質量%以下である。Cl含有量は、より

好ましくは、0.0250質量%以下である。

[0034] [Ca、Sr、及びBaからなる群から選択される1種以上を合計で、0.02質量%以上4.00質量%以下]

Ca（カルシウム）、Sr（ストロンチウム）、及びBa（バリウム）は、Clと同様に、SiO₂との反応性を高める元素である。そのため、Ca、Sr、及びBaからなる群から選択される1種以上を合計で、0.02質量%以上含有することで、さらに密着性が改善するので好ましい。

一方、Ca、Sr、及びBaからなる群から選択される1種以上の合計の含有量が4.00質量%を超えると、その硫化傾向の強さから、鋼板の脱硫が引き起こされる場合がある。Ca、Sr、及びBaからなる群から選択される1種以上の合計の含有量が4.00質量%以下であれば、脱硫を十分に抑制することができる。よって、Ca、Sr、及びBaからなる群から選択される1種以上の合計の含有量は、好ましくは、4.00質量%以下である。

[0035] Caは、Ca化合物として、混合粉末に含有され得る。Ca化合物としては、例えば、硫酸カルシウム、半水石膏、焼石膏、石膏が挙げられる。Srは、Sr化合物として、混合粉末に含有され得る。Sr化合物としては、例えば、硫酸ストロンチウムが挙げられる。Baは、Ba化合物として、混合粉末に含有され得る。Ba化合物としては、例えば、硫酸バリウムが挙げられる。Cl、Sr、及びBaは、それぞれを主に含有する粒子として混合粉末に含有されてもよいし、混合粉末を構成する前述した粒子に含有されてもよい。

[0036] [Ti：0.25質量%以上5質量%以下]

Ti（チタン）は、酸化物として、あるいは、仕上焼鈍の初期に酸化物となった後、高温における焼鈍雰囲気中の酸素分圧をTiO₂の分解酸素分圧程度に調整して、被膜の形成量の増加を助ける元素である。本実施形態に係る混合粉末がTiを0.25質量%以上含有することで、上記効果を得ることができる。Ti含有量は、より好ましくは、0.5質量%以上である。

一方、Ti含有量が5質量%以下であれば、過剰な酸素放出による磁気特性の劣化を抑えることができる。よって、Ti含有量は、好ましくは、5質量%以下である。Ti含有量は、より好ましくは、4質量%以下である。

Tiは、例えば、TiO₂、チタン酸塩、ホウ化チタン、窒化チタン、BaTiO₃として、混合粉末に含有され得る。Tiは、それぞれの化合物を主に含有する粒子として混合粉末に含有されてもよいし、混合粉末を構成する前述した粒子に含有されてもよい。

[0037] Cl、Ca、Sr、Ba、及びTiの含有量は、上述した方法でICP-MSによって定量分析する。

[0038] [不純物]

本実施形態に係る混合粉末における上記以外の成分は、MgO、及び不純物である。不純物としては、例えば、Fe、Siなどが挙げられる。不純物元素の各含有量が0.5質量%以下、又は合計量で1.0質量%以下であれば、方向性電磁鋼板の磁気特性又は被膜特性への影響が小さい。

[0039] [混合粉末の平均粒径]

混合粉末の平均粒径は、体積基準の円相当平均粒径で0.08μm以上、9.0μm以下である。混合粉末の平均粒径が0.08μm未満であると、焼鈍分離剤として、鋼板同士の焼き付きを防止することができず、被膜の形成が不完全となり、磁気特性が劣化する。また、混合粉末の平均粒径が0.08μm未満であると、被膜の形成が不完全となり、外観が劣化する。また、混合粉末の平均粒径が0.08μm未満であると、被膜の形成が不完全となり、被膜張力が劣化する。混合粉末の平均粒径は、好ましくは、0.2μm以上である。一方、混合粉末の平均粒径が9.0μm超であると、鋼板との反応性が低いため、被膜の形成が不十分となる。混合粉末の平均粒径は、好ましくは、7.0μm以下であり、より好ましくは、6.0μm以下である。

[0040] 混合粉末の平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（HORIBA株式会社製、（装置名）LA-920）にて、体積頻度の粒度分布を測定し

、円相当径での平均粒径を混合粉末の平均粒径とする。屈折率を1.74とし、純水中で超音波による分散処理を施して混合粉末の平均粒径の測定を実施する。

[0041] <混合粉末の製造方法>

前述した本実施形態に係る混合粉末は、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、及び炭酸マグネシウムからなる群から選択される1種又は2種以上を含有するMg含有原料粒子と、Bを含有するB含有原料粒子と、Alを含有するAl含有原料粒子と、を含有する原料粉末を、大気又は窒素雰囲気中で700℃以上1100℃以下の温度で焼成することで製造される。

[0042] B含有原料粒子には、Mg含有原料粒子、ホウ素、ホウ酸、ホウ化マグネシウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ砂などが含まれる。B含有原料粒子には、例えば、0.01質量%以上のBが含まれる。

[0043] Al含有原料粒子には、Mg含有原料粒子、 Al_2O_3 、 AlN 、 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 、 $Al(OH)_3$ 、 $AlO(OH)$ などが含まれる。Al含有原料粒子には、例えば、0.01質量%以上のAlが含まれる。

[0044] 原料粉末を構成する、Mg含有原料粒子、Al含有原料粒子、及びB含有原料粒子の各粒径は、例えば、前述した混合粉末の平均粒径が得られる粒径であってもよいし、それより大きい粒径であってもよい。原料粉末の粒径が混合粉末の平均粒径より大きい場合、公知の方法により焼成して得られた混合粉末を粉砕又は分級すればよい。Mg含有原料粒子、Al含有原料粒子、及びB含有原料粒子の各粒径は、例えば、 $0.08\mu m$ 以上、又は $0.10\mu m$ 以上であってよい。また、Mg含有原料粒子、Al含有原料粒子、及びB含有原料粒子の各粒径は、例えば、 $15\mu m$ 以下、又は $10\mu m$ 以下であってよい。

[0045] また、原料粉末には、適宜、Cl、Ca、Sr、Ba、及びTiが含まれてもよい。これらの元素が原料粉末に含まれる場合は、一つの粒子にこれらの元素の一種以上が含まれていればよい。

[0046] 原料粉末中のAl含有量は、0.0007質量%以上0.050質量%以

下であることが好ましい。原料粒子の A l 含有量が 0.0007 質量%以上 0.050 質量%以下であれば、製造された混合粉末の A l 含有量を 0.0007 質量%以上 0.050 質量%以下とすることができる。原料粉末中の A l 含有量は、0.003 質量%以上、0.004 質量%以上、又は 0.005 質量%以上であってもよい。また、原料粉末中の A l 含有量は、0.045 質量%以下、0.040 質量%以下、又は 0.030 質量%以下であってもよい。ただし、原料粉末中に焼成により揮発する成分が含まれている場合には、その成分量を考慮して、原料粉末中の A l 含有量を調整する。

A l は、上述した A l 含有原料粒子に主に含有されるが、原料粉末を構成する他の粒子、例えば、M g 含有原料粒子、B 含有原料粒子、T i 含有粒子等に含有されてもよい。

[0047] 原料粉末中の B 含有量は、0.005 質量%以上 0.040 質量%以下であることが好ましい。原料粒子の B 含有量が 0.005 質量%以上 0.040 質量%以下であれば、製造された混合粉末の B 含有量を 0.005 質量%以上 0.040 質量%以下とすることができる。B 含有量は、より好ましくは、0.006 質量%以上であり、さらに好ましくは、0.008 質量%以上である。また、B 含有量は、より好ましくは、0.036 質量%以下であり、さらに好ましくは、0.032 質量%以下である。ただし、原料粉末中に焼成により揮発する成分が含まれている場合には、その成分量を考慮して、原料粉末中の B 含有量を調整する。

B は、上述した B 含有原料粒子に主に含有されるが、原料粉末を構成する他の粒子、例えば、M g 含有原料粒子、A l 含有原料粒子、T i 含有粒子等に含有されてもよい。

原料粉末中の A l 含有量及び B 含有量は、上述した方法で ICP-MS によって定量分析する。

[0048] 原料粉末の質量に対する 3 配位ホウ素の含有量は、0.005 質量%以上 0.040 質量%以下であることが好ましく、0.010 質量%以上 0.030 質量%以下であることがより好ましい。また、原料粉末の B 含有量に対

する3配位ホウ素の含有量は、5%以上70%以下であることが好ましい。
原料粉末の質量に対する3配位ホウ素の含有量又はB含有量に対する3配位ホウ素の含有量が上記範囲にあれば、焼成した後の混合粉末における3配位ホウ素が前記(1)式をより確実に満足する。

原料粉末中の3配位ホウ素の含有量 $[BO_3]$ は、ICP-MSで定量されたB含有量に、先に述べた方法で求められたBのうちの3配位ホウ素の割合を乗ずることで求められる。

[0049] 原料粉末は、大気雰囲気又は窒素雰囲気で、700℃以上1100℃以下の温度で焼成される。

焼成雰囲気が、大気雰囲気又は窒素雰囲気以外であると経済的に不利となるので、好ましくない。

また、焼成温度が700℃未満では、焼成が不十分となる。したがって、焼成温度を700℃以上とする。焼成温度は、好ましくは720℃以上、より好ましくは750℃以上である。一方、焼成温度を1100℃以下にすることで、焼成された3配位ホウ素の化学構造が安定化されながら、粒径を大きく変化させることなく混合粉末中の3配位ホウ素の割合を高めることができる。したがって、焼成温度は1100℃以下とする。焼成温度は、好ましくは1080℃以下、より好ましくは1040℃以下である。

[0050] 焼成時間は、例えば、5分以上120分以下とすることができる。焼成ムラ解消の観点から、焼成時間は、好ましくは8分以上であり、より好ましくは10分以上である。一方、経済性の観点から、焼成時間は、好ましくは80分以下であり、より好ましくは60分以下である。

ここまで、混合粉末の製造方法を説明した。

[0051] 上記の混合粉末の製造方法では、Mg源となる粒子、B源となる粒子、Al源となる粒子は、それぞれ異なることを前提として、原料粉末が、Mg含有原料粒子と、B含有原料粒子と、Al含有原料粒子を含む態様を説明した。しかしながら、かかる態様に限られず、Mg源となるMg含有原料粒子がB源及び／又はAl源となるように、B及び／又はAlを含有してもよいし

、その他の元素を含有してもよい。B含有原料粒子がA Iを含有してもよいし、その他の元素を含有してもよい。

[0052] また、前述した本実施形態に係る混合粉末は、MgO粒子と、A I含有粒子と、3配位ホウ素を含有するB含有粒子とを、MgOが主剤となり、B含有量が0.005質量%以上0.040質量%以下となり、平均粒径が0.08 μ m以上9.0 μ m以下となり、かつ上記(1)式を満足するように混合することで製造されてもよい。

[0053] <MgO粒子>

本発明の一実施形態に係るMgO粒子は、A I及びBを含有し、A I含有量が0.0007質量%以上0.050質量%以下であり、B含有量が0.005質量%以上0.040質量%以下であり、前記Bは3配位ホウ素を含有し、平均粒径が0.08 μ m以上9.0 μ m以下であり、下記(1)式を満足する。

$$0.06 \leq [A I] / [B O_3] < 5.00 \quad \cdots (1) \text{式}$$

前記(1)式中、[A I]はMgO粒子中のA I含有量(質量%)、[B O₃]はMgO粒子中の前記3配位ホウ素の含有量(質量%)である。

本実施形態に係るMgO粒子の上記特徴は、前述した混合粉末の特徴と同様であるため、ここでの詳細な説明は省略する。また、本実施形態に係るMgO粒子では、混合粉末と同様に、Bのうちの前記3配位ホウ素の割合が5質量%以上70質量%未満であることが好ましい。また、MgO粒子は、混合粉末と同様に、C Iを0.0005質量%以上0.0300質量%以下含有することが好ましい。また、MgO粒子は、混合粉末と同様に、Tiを0.25質量%以上5.0質量%以下含有することが好ましい。ただし、MgO粒子が上記成分を含有するとは、MgO粉末を構成するMgO粒子内に上記成分を含有することを指し、MgO粒子以外の粒子が単独で存在するものではないことを指している。

[0054] <MgO粒子の製造方法>

前述したMgO粒子は、以下の(1)又は(11)の製造方法によって製

造される。

(I)

水酸化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)、塩基性炭酸マグネシウム ($m\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、及び炭酸マグネシウム ($\text{Mg}(\text{CO}_3)$) からなる群から選択される1種又は2種以上を含有するMg含有原料粒子と、Bを含有するB含有原料粒子と、Alを含有するAl含有原料粒子と、を含有する原料粉末を、大気又は窒素雰囲気中で700℃以上1100℃以下の温度で焼成する。

(II)

B及びAlを含有する、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、及び炭酸マグネシウムからなる群から選択される1種又は2種以上、を含有する原料粒子を、大気又は窒素雰囲気中で700℃以上1100℃以下の温度で焼成する。

以下に、各製造方法について説明する。

[0055] [製造方法(I)]

(I)の製造方法は、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、及び炭酸マグネシウム) からなる群から選択される1種又は2種以上を含有するMg含有原料粒子と、Bを含有するB含有原料粒子と、Alを含有するAl含有原料粒子と、を含有する原料粉末を、大気又は窒素雰囲気中で700℃以上1100℃以下の温度で焼成してMgO粒子を製造する方法である。原料粉末中に焼成により揮発する成分が含まれている場合には、その成分量を考慮して、Al含有量及びB含有量を調整する。本製造方法は、基本的に上述した混合粉末の製造方法と同様である。しかしながら、上述した混合粉末の製造方法では、MgO粒子中に不純物として固溶又は含有されない、B、Al以外の酸化物等を混合し焼成を行う場合があるという点で、本製造方法と上述した混合粉末の製造方法とは異なる。

[0056] [製造方法(II)]

(II)の製造方法では、B及びAlを含有する、水酸化マグネシウム、

塩基性炭酸マグネシウム、及び炭酸マグネシウムからなる群から選択される 1 種又は 2 種以上、を含有する原料粒子が、大気又は窒素雰囲気中で 700℃以上 1100℃以下の温度で焼成される。原料粉末中に焼成により揮発する成分が含まれている場合には、その成分量を考慮して、A1 含有量及び B 含有量を調整する。

[0057] 水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、及び炭酸マグネシウムの少なくともいずれかを含有する原料粒子は、B 及び A1 を含有する。A1 含有量は、0.0007 質量%以上 0.050 質量%以下である。原料粒子の A1 含有量が 0.0007 質量%以上 0.050 質量%以下であれば、製造された MgO 粒子の A1 含有量を 0.001 質量%以上 0.050 質量%以下とすることができる。原料粒子の A1 含有量は、0.003 質量%以上、0.004 質量%以上、又は 0.005 質量%以上であってもよい。また、原料粒子の A1 含有量は、0.045 質量%以下、0.040 質量%以下、又は 0.030 質量%以下であってもよい。

[0058] B 含有量は、0.005 質量%以上 0.040 質量%以下であることが好ましい。原料粒子の B 含有量が 0.005 質量%以上 0.040 質量%以下であれば、製造された MgO 粒子の B 含有量を 0.005 質量%以上 0.040 質量%以下とすることができる。B 含有量は、より好ましくは、0.008 質量%以上であり、さらに好ましくは、0.010 質量%以上である。また、B 含有量は、より好ましくは、0.035 質量%以下であり、さらに好ましくは、0.030 質量%以下である。

[0059] 原料粒子における B 含有量に対する 3 配位ホウ素の含有量は、5%以上 70%以下であることが好ましい。B 含有量に対する 3 配位ホウ素の含有量が上記範囲にあれば、後述する焼成条件で焼成した後の MgO 粒子における 3 配位ホウ素が前記 (1) 式を満足する。

[0060] 原料粒子は、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、及び炭酸マグネシウムの各粒径は、例えば、前述した MgO 粒子の平均粒径が得られる粒径であってもよいし、それより大きい粒径であってもよい。原料粒子の粒

径がMgO粒子の平均粒径より大きい場合、公知の方法により焼成して得られたMgO粒子を粉砕すればよい。水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、及び炭酸マグネシウムの各粒径は、例えば、 $0.05\mu\text{m}$ 以上、又は $0.08\mu\text{m}$ 以上であってもよい。また、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、及び炭酸マグネシウムの各粒径は、例えば、 $12\mu\text{m}$ 以下、又は $10\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

[0061] 原料粒子は、大気雰囲気又は窒素雰囲気で、 700°C 以上 1100°C 以下の温度で焼成される。焼成雰囲気、焼成温度、及び焼成時間については、前記の原料粉末の焼成条件と同様であるため、ここでの詳細な説明は省略する。

[0062] <方向性電磁鋼板の製造方法>

本発明の一実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法は、前記のMgO粒子又は混合粉末を焼鈍分離剤として使用して製造される。本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法は、例えば、鋼スラブを、熱間圧延して熱延板を得る熱間圧延工程と、前記熱延板に焼鈍を行う熱延板焼鈍工程と、前記熱延板焼鈍工程後の前記熱延板に、冷間圧延を行い冷延板を得る、冷間圧延工程と、前記冷延板に対して脱炭焼鈍を行う脱炭焼鈍工程と、脱炭焼鈍工程後の前記冷延板に、前記MgO粒子又は混合粉末を含有する焼鈍分離剤を塗布し、乾燥させた後、仕上げ焼鈍を行う、仕上げ焼鈍工程と、を含む製造方法によれば、方向性電磁鋼板を製造することができる。

[0063] 本実施形態においては、仕上焼鈍前に塗布する焼鈍分離剤として、上述した本実施形態に係る混合粉末と水とを混合してスラリー状にした焼鈍分離剤を用いる。混合粉末にTiが含まれていない場合には、さらにTiを混合してもよい。この焼鈍分離剤を用いることで、被膜の外観に優れ、被膜密着性に優れた方向性電磁鋼板を製造することができる。

上記製造方法において、鋼スラブの化学組成や、各工程の条件について、用いる焼鈍分離剤以外は、公知の方向性電磁鋼板の製造条件を適用することができる。

[0064] 焼鈍分離剤は、 MgO 粒子と TiO_2 粒子とを混合した混合粉末と水とを混合してスラリー状にする場合（水性スラリーとする場合）、混合粉末の質量を100%としたときの TiO_2 の割合を、 Ti 含有量換算で、0.25～5.0質量%として混合することが好ましい。

実施例

[0065] 次に本発明の実施例を示すが、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、以下の実施例で用いた条件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。

[0066] <実施例1>

表1に示す MgO 粒子又は表2に示す MgO 粒子と TiO_2 粒子の混合粉末を用いて方向性電磁鋼板を作製した。具体的には、一次再結晶焼鈍後の冷延鋼板に対して、表1の MgO 粒子又は表2に示す混合粉末を含有する焼鈍分離剤の水性スラリーを塗布した。水性スラリーは、 MgO 粉末又は混合粉末と、水とを混合して調製した。水性スラリー中の固形分（ MgO 粒子又は混合粉末）の含有量は20質量%とした。水性スラリーが表面に塗布された冷延鋼板に対して、いずれの試験番号においても300℃にて30秒焼付け処理を実施して、水性スラリーを乾燥し、固形分が焼き付けられた。焼付け後、仕上げ焼鈍処理を実施した。仕上げ焼鈍処理では、いずれの試験番号においても、1200℃で20時間保持した。以上の製造工程により、母材鋼板とフォスフェイト（ Mg_2SiO_4 ）等の複合酸化物を含むガラス被膜とを有する長手方向長さ300mm、板幅方向長さ60mm、板厚0.23mmの方向性電磁鋼板を製造した。なお、表1に示す「 BO_3 率」は、Bのうちの3配位ホウ素の割合を示している。

[0067] MgO 粒子及び混合粉末のB含有量、Al含有量、及びC含有量は、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）を用いて測定された。詳細には、 MgO 粒子又は混合粉末を塩酸と硝酸の混酸に溶かした溶液を用いた。残

渣が残った場合には、残渣を回収し、アルカリ溶液に溶かして分析を行った。また、Bのうちの3配位ホウ素が占める割合は、以下の方法で求めた。NMRで測定を行い、得られたスペクトルにおいて、27 ppm以下、6 ppm以上の範囲にあるピークを3配位ホウ素、6 ppm未満、-6 ppm以上の範囲にあるピークを4配位ホウ素として、3配位ホウ素のピークの積分面積を、3配位ホウ素のピークの積分面積と4配位ホウ素のピークの積分面積の合計積分面積で除した値をBのうちの3配位ホウ素の割合とした。MgO粒子及び混合粉末の B_2O_3 含有量 $[\text{B}_2\text{O}_3]$ は、ICP-MSで定量されたB含有量に、Bのうちの3配位ホウ素の割合を乗ずることで求めた。

[0068] 得られた方向性電磁鋼板について、以下の要領で、磁気特性(B₈)、外観及び被膜張力の評価を行った。

[0069] [磁気特性]

次の方法により、各方向性電磁鋼板の磁気特性を評価した。

具体的には、圧延方向長さ300 mm×幅60 mmのサンプルに対して、800 A/mの磁場を付与して、磁束密度B₈を求めた。B₈が1.92 T以上である場合を磁気特性が良好であると判断した。

[0070] [外観]

各方向性電磁鋼板の圧延方向長さ中央の位置から切り出した圧延方向長さ50 mm×幅60 mmのサンプルに対し、色調を評価し、その後、公知の絶縁被膜を形成して、被膜欠陥を評価した。各方向性電磁鋼板の絶縁被膜形成前の一次被膜の色調が均一であり、かつ、絶縁被膜形成後に被膜欠陥(穴及び発錆び)がない場合に、外観に優れると判断した。具体的には、以下のよう

A: 絶縁被膜形成前の色調が均一であり、かつ、絶縁被膜形成後の被膜欠陥最大面積が2 mm²未満である

B: 絶縁被膜形成前の色調が均一であり、かつ、絶縁被膜形成後の被膜欠陥の最大面積が2 mm²以上4 mm²未満である

C: 絶縁被膜形成前の色調が均一であり、かつ、絶縁被膜形成後の被膜欠

陥の最大面積が 4 mm^2 以上 6 mm^2 未満である

D：絶縁被膜形成前の色調に色むらがある、又は、絶縁被膜形成後の被膜欠陥の最大面積が 6 mm^2 以上である

評価が A 又は B を合格と判断した。

[0071] [被膜張力]

圧延方向長さ 300 mm × 幅 60 mm のサンプルに対して、片面のみ、一次被膜を酸洗で除去したのち、鋼板の湾曲の曲率半径から被膜張力を求めた。曲率半径からの被膜張力の求め方は、公知の手段によればよく、例えば、独立行政法人新エネルギー産業技術総合開発機構研究評価委員会「変圧器の電力損失削減のための革新的磁性材料の開発 事後評価報告書」(平成18年2月)に開示されている手段を用いた。

被膜張力が、 350 g/mm^2 以上であれば、被膜張力に優れると判断した。表1、2に結果を示す。

[0072]

[表1]

No.	MgO粒子						方向性電磁鋼板				備考
	化学成分(残部は、Mg、O及び不純物である。)						B8 [T]	外観	被膜張力 [g/mm ²]		
	平均粒径										
	B	B ₂ O ₃ 率	Al	Cl	[Al]/[B ₂ O ₃]						
質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	[μm]						
1	0.020	72	0.0300	0.0005	2.08	0.05	1.91	D	290	比較例	
2	0.020	72	0.0300	0.0005	2.08	9.80	1.90	D	321	比較例	
3	0.020	72	0.0300	0.0005	2.08	0.20	1.92	A	376	本発明例	
4	0.020	72	0.0300	0.0005	2.08	1.50	1.94	A	470	本発明例	
5	0.020	72	0.0300	0.0005	2.08	3.80	1.93	A	365	本発明例	
6	0.004	72	0.0100	0.0005	3.47	1.50	1.91	C	345	比較例	
7	0.045	85	0.0050	0.0005	0.13	1.50	1.92	C	370	比較例	
8	0.008	4	0.0007	0.0005	2.19	1.50	1.94	A	398	本発明例	
9	0.038	75	0.0110	0.0005	0.39	4.50	1.93	A	372	本発明例	
10	0.035	4	0.0090	0.0005	6.43	1.50	1.91	C	388	比較例	
11	0.033	88	0.0010	0.0005	0.03	1.50	1.91	C	372	比較例	
12	0.005	72	0.0170	0.0005	4.72	6.00	1.93	B	389	本発明例	
13	0.035	88	0.0020	0.0005	0.06	6.00	1.93	B	361	本発明例	
14	0.020	66	0.0170	0.0005	1.29	7.00	1.94	A	420	本発明例	
15	0.040	66	0.0480	0.0005	1.82	6.70	1.94	A	414	本発明例	
16	0.040	66	0.0520	0.0005	1.97	6.40	1.91	A	411	比較例	

[表2]

No.	MgO粒子				TiO ₂ 粒子	混合粉末							方向性電磁鋼板		備考			
	配合率	化学成分(残部は、Mg、O及び不純物である。)				配合率	平均粒径 [μm]	化学成分(残部は、Mg、O及び不純物である。)								B8 [T]	外観	被膜張力 [g/mm ²]
		質量%	B 質量%	B0 ₃ 率 質量%	Al 質量%			Cl 質量%	Ti 質量%	Cl 質量%	B0 ₃ 率 質量%	[Al]/[B0 ₃]						
												質量%	質量%					
														質量%				
17	97.00	0.021	44	0.0180	0.0005	質量%	3.00	2.00	0.020	0.0170	1.78	0.0005	44	1.93	1.94	A	400	本発明例
18	96.00	0.021	8	0.0050	0.0005	質量%	4.00	2.00	0.020	0.0050	2.38	0.0005	8	3.13	1.94	A	411	本発明例
19	95.00	0.021	44	0.0180	0.0295	質量%	5.00	2.00	0.020	0.0170	2.97	0.0280	44	1.93	1.96	A	358	本発明例
20	94.00	0.021	44	0.0180	0.0160	質量%	6.00	2.00	0.020	0.0170	3.57	0.0150	44	1.93	1.95	A	372	本発明例
21	93.00	0.022	44	0.0180	0.0022	質量%	7.00	2.00	0.020	0.0170	4.16	0.0020	44	1.93	1.96	A	399	本発明例
22	92.00	0.022	44	0.0050	0.0163	質量%	8.00	2.00	0.020	0.0050	4.76	0.0150	44	0.57	1.93	A	488	本発明例
23	99.50	0.020	44	0.0050	0.0133	質量%	0.50	2.00	0.020	0.0050	0.30	0.0132	44	0.57	1.93	A	488	本発明例
24	99.50	0.039	95	0.0020	0.0168	質量%	0.50	2.00	0.039	0.0020	0.30	0.0167	95	0.05	1.91	C	322	比較例
25	99.50	0.035	88	0.0020	0.0189	質量%	0.50	2.00	0.035	0.0020	0.30	0.0188	88	0.06	1.91	B	405	本発明例
26	99.50	0.020	15	0.0141	0.0223	質量%	0.50	2.00	0.020	0.0140	0.30	0.0222	15	4.67	1.93	B	411	本発明例
27	99.50	0.020	14	0.0161	0.0125	質量%	0.50	2.00	0.020	0.0160	0.30	0.0124	14	5.71	1.91	C	428	比較例
28	99.50	0.022	60	0.0006	0.0168	質量%	0.50	2.00	0.022	0.0006	0.30	0.0167	60	0.08	1.91	C	355	比較例
29	99.50	0.039	95	0.0533	0.0168	質量%	0.50	2.00	0.039	0.0530	0.30	0.0167	95	1.43	1.89	A	395	比較例

[0074] No. 1 の例では、平均粒径が小さ過ぎたため、被膜形成が不均一となり

、方向性電磁鋼板のB 8、外観、及び被膜張力がいずれも劣位となった。

N o. 2の例では、平均粒径が大き過ぎたため、被膜形成量が過少となり

、方向性電磁鋼板のB 8、外観、及び被膜張力がいずれも劣位となった。

N o. 6の例では、B含有量が過少であったため、B 8、外観、及び被膜張力が劣位となった。

N o. 7の例では、B含有量が過多であったため、方向性電磁鋼板の外観が劣位となった。

N o. 10、11、24、27の例では、 $[Al] / [BO_3]$ 値が上記（1）式の範囲外であり、方向性電磁鋼板のB 8及び外観が劣位となった。

N o. 16、29の例では、Alが0.050質量%超となり、方向性電磁鋼板のB 8が劣位となった。

N o. 28の例では、Alが0.001質量%未満となり、方向性電磁鋼板のB 8及び外観が劣位となった。

N o. 3～5、8、9、12～15、17～23、25、26の例では、平均粒径が $0.08\mu m$ 以上 $9.0\mu m$ 以下の範囲にあり、Al含有量が0.0007質量%以上0.050質量%以下であり、B含有量が0.005質量%以上0.040質量%以下であり、 $[Al] / [BO_3]$ 値が上記（1）式の範囲内であり、磁気特性、外観及び被膜張力が優れた方向性電磁鋼板が得られた。N o. 3～5、8、9、14、15、17～23は $[Al] / [BO_3]$ 値が、0.15～4.00以内であったため、外観特性が特に優れた。

[0075] <実施例2>

表3に示す配合率で、MgO粒子と、TiO₂粒子と、B化合物粒子又はAl化合物粒子の少なくともいずれかと、を含有する混合粉末を用い、方向性電磁鋼板を製造した。具体的には、一次再結晶焼鈍後の冷延鋼板に対して、表3の混合粉末を含有する焼鈍分離剤の水性スラリーを塗布した。水性スラリーは、表3の混合粉末と、水とを混合して調製した。水性スラリー中の固形分（混合粉末）の含有量は20質量%とした。水性スラリーが表面に塗布

された冷延鋼板に対して、いずれの例においても300℃にて30秒焼付け処理を実施して、水性スラリーを乾燥、固形分が焼き付けられた。焼付け後、仕上げ焼鈍処理を実施した。仕上げ焼鈍処理では、いずれの例においても、1200℃で20時間保持した。以上の製造工程により、表3に示す、母材鋼板とフォステライト（ Mg_2SiO_4 ）等の複合酸化物を含むガラス被膜とを有する、長手方向長さ300mm、板幅方向長さ60mm、板厚0.23mmの方向性電磁鋼板を製造した。

[0076]

[表3]

No.	MgO粒子					TiO ₂ 粒子	B化合物粒子			Al化合物粒子			混合粉末										
	配合率	化学成分(残部は、Mg、O及び不純物である。)				配合率	種類	配合率	種類	配合率	Al	平均粒径	化学成分(残部は、Mg、O及び不純物である。)										
		質量%	B	B ₂ O ₃ 率	Al								Cl	質量%	B	B ₂ O ₃ 率	Al	Ti	Cl	B ₂ O ₃ 率	[Al]/[B ₂ O ₃]		
																						質量%	質量%
30	97.920	0.005	72.000	0.0200	0.0005	2.000	Na ₂ B ₄ O ₇	0.080		21.49	50			0.06	0.022	0.0196	1.19	0.0005	55				1.62
31	97.920	0.005	72.000	0.0200	0.0005	2.000	Na ₂ B ₄ O ₇	0.080		21.49	50			9.70	0.022	0.0196	1.19	0.0005	55				1.62
32	97.920	0.010	72.000	0.0200	0.0005	2.000	Na ₂ B ₄ O ₇	0.080		21.49	50			0.20	0.027	0.0196	1.19	0.0005	58				1.25
33	97.940	0.010	72.000	0.0200	0.0005	2.000	BN	0.060		43.55	50			1.50	0.036	0.0196	1.19	0.0005	56				0.97
34	97.992	0.001	72.000	0.0200	0.0005	2.000	BN	0.008		43.55	95			3.80	0.004	0.0196	1.19	0.0005	90				4.88
35	96.950	0.020	72.000	0.0103	0.0005	3.000	BN	0.050		43.55	50			1.50	0.041	0.0100	1.78	0.0005	60				0.40
36	96.950	0.010	60.000	0.1500	0.0005	3.000	BN	0.050		43.55	90			1.50	0.031	0.1454	1.78	0.0005	81				5.72
37	96.950	0.010	4.000	0.0007	0.0005	3.000	BN	0.050		43.55	80			1.50	0.031	0.0007	1.78	0.0005	57				0.04
38	96.998	0.040	75.000	0.0003	0.0005	3.000						AlN	0.002	65.85	1.50	0.039	0.0016	1.78	0.0005	95			0.04
39	95.920	0.030	4.000	0.0200	0.0005	4.000						AlN	0.080	65.85	1.50	0.029	0.0719	2.38	0.0005	45			5.55
40	92.980	0.020	44.000	0.0183	0.0301	7.000	Na ₂ B ₄ O ₇	0.060		21.49	50			2.00	0.031	0.0276	4.16	0.0280	46				1.89

[0077] 混合粉末の、B含有量、Al含有量、Cl含有量、及びB₂O₃含有量、並び

にBのうちの3配位ホウ素が占める割合（ BO_3 率）は実施例1と同様の方法で測定された。また、得られた方向性電磁鋼板について、実施例1と同様の要領で、磁気特性（B8）、外観及び被膜張力の評価を行った。結果を表4に示す。

[0078] [表4]

No.	方向性電磁鋼板			備考
	B8 [T]	外観	被膜張力 [g/mm ²]	
30	1.90	D	277	比較例
31	1.90	D	311	比較例
32	1.92	A	376	本発明例
33	1.94	A	470	本発明例
34	1.91	C	345	比較例
35	1.93	C	370	比較例
36	1.91	C	388	比較例
37	1.91	C	372	比較例
38	1.91	C	372	比較例
39	1.91	C	388	比較例
40	1.96	A	358	本発明例

[0079] No. 30の例では、混合粉末の平均粒径が小さ過ぎたため、被膜形成が不均一となり、方向性電磁鋼板のB8、外観、及び被膜張力がいずれも劣位となった。

No. 31の例では、混合粉末の平均粒径が大き過ぎたため、被膜形成が不均一となり、方向性電磁鋼板のB8、外観、及び被膜張力がいずれも劣位となった。

No. 34の例では、混合粉末中のB含有量が過少であったため、方向性電磁鋼板のB8、外観及び被膜張力が劣位となった。

No. 35の例では、混合粉末中のB含有量が過多であり、方向性電磁鋼板の外観が劣位となった。

No. 36～39の例では、 $[\text{Al}] / [\text{BO}_3]$ 値が上記（1）式の範囲外であり、方向性電磁鋼板のB8及び外観が劣位となった。

No. 32、33、40の例では、平均粒径が $0.08 \mu\text{m}$ 以上 $9.0 \mu\text{m}$

m以下の範囲にあり、混合粉末の全体に含まれるAl含有量が0.0007質量%以上0.050質量%以下であり、B含有量が0.005質量%以上0.040質量%以下であり、 $[Al]/[BO_3]$ 値が上記(1)式の範囲内であり、方向性電磁鋼板の磁気特性、外観及び被膜張力が優れた方向性電磁鋼板が得られた。また、No. 32、33、40は $[Al]/[BO_3]$ 値が、0.15～4.00以内であったため、外観特性が特に優れた。

[0080] <実施例3>

表5に示す原料粉末及びTiO₂粒子を混合し、表5に示す条件で焼成して表6に示す混合粉末を作製した。作製された混合粉末を用いて、実施例1と同様の方法で方向性電磁鋼板を製造した。なお、以下では、TiO₂粒子を混合せずに焼成して得られた粉末をMgO粒子と呼称することがある。

原料粉末、MgO粒子及び混合粉末の、B含有量、Al含有量、Cl含有量、及びBO₃含有量、並びにBのうちの3配位ホウ素が占める割合(BO₃率)は実施例1と同様の方法で測定された。また、原料粉末の質量に対するBO₃含有量は、ICP-MSで定量されたB含有量に、Bのうちの3配位ホウ素の割合を乗ずることで求めた。製造された各方向性電磁鋼板について、実施例1と同様の要領で、磁気特性(B8)、外観及び被膜張力の評価を行った。結果を表6に示す。

[0081]

[表5]

No.	原料粒子						TiO ₂ 粒子	焼成条件				
	Mg含有原料粒子							配合率	雰囲気	温度	時間	
	原料種	原料粒子径	化学成分(残部は、Mg、O及び不純物である。)				原料粉末の質量に対するB ₂ O ₃ 含有量					
			B	Al	B ₂ O ₃ 率	[Al]/[B ₂ O ₃]						
			質量%	質量%	質量%		質量%	質量%		°C	分	
41	MgCO ₃	2.8	0.003	0.0030	50	2.00	0.002	100	0	大気	800	10
42	MgCO ₃	2.8	0.042	0.0420	50	2.00	0.021	100	0	大気	800	10
43	MgCO ₃	2.8	0.008	0.0220	50	5.50	0.004	100	0	大気	800	10
44	MgCO ₃	2.5	0.038	0.0004	50	0.02	0.019	100	0	大気	800	10
45	MgCO ₃	2.5	0.020	0.0040	50	0.40	0.010	100	0	大気	800	10
46	MgCO ₃	2.5	0.020	0.0040	50	0.40	0.010	95	5	大気	800	10
47	MgCO ₃	2.5	0.006	0.0040	85	0.78	0.005	95	5	大気	800	10
48	MgCO ₃	2.5	0.020	0.0010	50	0.10	0.010	95	5	大気	800	10
49	MgCO ₃	2.2	0.020	0.0020	50	0.20	0.010	95	5	大気	800	10
50	MgCO ₃	2.2	0.020	0.0010	50	0.10	0.010	95	5	大気	700	10
51	MgCO ₃	2.2	0.020	0.0020	50	0.20	0.010	95	5	大気	1100	10
52	MgCO ₃	2.2	0.020	0.0010	50	0.10	0.010	95	5	大気	680	10
53	MgCO ₃	2.2	0.020	0.0020	50	0.20	0.010	95	5	大気	1120	10
54	MgCO ₃	2.2	0.018	0.0040	66	0.34	0.012	95	5	窒素雰囲気	800	10
55	mMgCO ₃ ・Mg(OH) ₂ ・nH ₂ O	2.4	0.006	0.0040	35	1.90	0.012	95	5	大気	800	10
56	Mg(OH) ₂	2.5	0.025	0.0010	35	0.11	0.009	95	5	大気	800	10
57	MgCO ₃ +mMgCO ₃ ・Mg(OH) ₂ ・nH ₂ O+Mg(OH) ₂	2.2	0.011	0.0020	15	1.21	0.005	95	5	大気	800	10

[表6]

No.	MgO粒子又は混合粉末							方向性電磁鋼板			備考
	平均 粒径	化学成分(残部は、Mg、O及び不純物である。)						B8 [T]	外 観	被膜張力 [g/mm ²]	
		B	Al	B ₂ O ₃ 率	[Al]/[B ₂ O ₃]	Cl	Ti				
41	3.40	<u>0.003</u>	0.0030	50	2.00	0.0005	0.00	1.93	C	345	比較例
42	3.40	<u>0.042</u>	0.0420	50	2.00	0.0005	0.00	1.92	C	370	比較例
43	3.40	0.008	0.0220	50	<u>5.50</u>	0.0005	0.00	1.91	C	410	比較例
44	3.40	0.038	<u>0.0004</u>	50	<u>0.02</u>	0.0005	0.00	1.91	C	372	比較例
45	3.40	0.020	0.0040	50	0.40	0.0005	0.00	1.94	A	398	本発明例
46	3.40	0.019	0.0038	50	0.40	0.0005	2.97	1.94	A	352	本発明例
47	3.40	0.006	0.0038	50	1.33	0.0005	2.97	1.92	A	362	本発明例
48	3.40	0.019	0.0010	50	0.10	0.0005	2.97	1.93	B	405	本発明例
49	3.40	0.019	0.0019	50	0.20	0.0005	2.97	1.95	A	392	本発明例
50	3.40	0.019	0.0010	66	0.08	0.0005	2.97	1.92	B	372	本発明例
51	3.40	0.019	0.0019	20	0.50	0.0005	2.97	1.93	A	352	本発明例
52	3.40	0.019	0.0010	主剤のMgOが得られなかった				比較例			比較例
53	<u>9.60</u>	0.019	0.0019	50	0.20	0.0005	2.97	1.94	C	344	比較例
54	3.40	0.017	0.0038	66	0.34	0.0005	2.97	1.93	A	380	本発明例
55	3.40	0.006	0.0040	35	1.90	0.0005	2.97	1.94	A	365	本発明例
56	3.40	0.024	0.0010	35	0.11	0.0005	2.97	1.92	B	373	本発明例
57	3.40	0.010	0.0019	15	1.21	0.0005	2.97	1.94	A	388	本発明例

[0083] No. 41の例は、得られたMgO粒子中のB含有量が0.005質量%未満となり、当該MgO粒子を使用して製造された方向性電磁鋼板の外観及び被膜張力が劣位であった。

No. 42の例は、得られたMgO粒子中のB含有量が0.040質量%超となり、当該MgO粒子を使用して製造された方向性電磁鋼板の外観が劣

位であった。

N o. 43、44の例は、得られたMgO粒子の $[Al] / [BO_3]$ 値が上記(1)式の範囲外となり、方向性電磁鋼板のB8及び外観が劣位となった。

N o. 45～51、54～57の例では、MgO粒子又は混合粉末の全体に含まれる、Al含有量が0.0007質量%以上0.050質量%以下であり、B含有量が0.005質量%以上0.040質量%以下であり、MgO粒子又は混合粉末の平均粒径が $0.08\mu m$ 以上 $9.0\mu m$ 以下であり、MgO粒子又は混合粉末の $[Al] / [BO_3]$ 値が上記(1)式の範囲内であり、方向性電磁鋼板の磁気特性、外観及び被膜張力が優れた方向性電磁鋼板が得られた。また、N o. 45～47、49、51、54、55、57は $[Al] / [BO_3]$ 値が、0.15～4.00以内であったため、外観特性が特に優れた。

N o. 52の例では、焼成温度が低すぎたため、原料粉末の焼成が不十分となり、主剤のMgOが得られなかった。

N o. 53の例では、焼成温度が高すぎたため、混合粉末の粒径が大きくなりすぎ、方向性電磁鋼板の外観及び被膜張力が劣位となった。

[0084] <実施例4>

表7に示す原料粉末を表7に示す条件で焼成して表8に示す混合粉末を作製した。作製された混合粉末を用いて、実施例2と同様の方法で方向性電磁鋼板を製造した。

原料粉末及び混合粉末の、B含有量、Al含有量、Cl含有量、及び BO_3 含有量、並びにBのうちの3配位ホウ素が占める割合(BO_3 率)は実施例1と同様の方法で測定された。また、原料粉末の質量に対する BO_3 含有量は、ICP-MSで定量されたB含有量に、Bのうちの3配位ホウ素の割合を乗ずることで求めた。また、製造された各方向性電磁鋼板について、実施例1と同様の要領で、磁気特性(B8)、外観及び被膜張力の評価を行った。結果を表8に示す。

[0085] [表7]

No.	原料粉末												焼成条件					
	Mg含有原料粒子						B含有原料粒子						TiO ₂ 粒子	原料粉末の 質量に対する BO ₃ 含有量	B 含有 量	雰囲気	温度	時間
	原料種	原料 粒子径 μm	B 質量%	Al 質量%	配合 率 質量%	B 化合物	配合 率 質量%	B 質量%	Al 化合物	配合 率 質量%	Al 質量%							
												配合 率 質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%
58	Mg(OH) ₂	2.5	0.0010	0.005	99.950	Na ₂ B ₄ O ₇	0.050	21.49				0.000	0.006	0.012	0.012	大気	900	10
59	Mg(OH) ₂	2.5	0.0010	0.005	94.930	Na ₂ B ₄ O ₇	0.050	21.49	Al ₂ O ₃	0.020	52.9	5.000	0.006	0.012	0.012	大気	900	10
60	Mg(OH) ₂	2.5	0.0080	0.005	94.990				Al ₂ O ₃	0.010	52.9	5.000	0.005	0.008	0.008	大気	900	10
61	Mg(OH) ₂	2.5	0.0008	0.001	99.820	Na ₂ B ₄ O ₇	0.180	21.49				0.000	0.026	0.039	0.039	大気	900	10
62	Mg(OH) ₂	2.5	0.0010	0.005	99.990				Al ₂ O ₃	0.010	52.9	0.000	0.001	0.001	0.001	大気	900	10
63	Mg(OH) ₂	2.5	0.0010	0.005	99.950	Na ₂ B ₄ O ₇	0.050	21.49				0.000	0.006	0.012	0.012	大気	700	10
64	Mg(OH) ₂	2.5	0.0010	0.005	99.950	Na ₂ B ₄ O ₇	0.005	21.49				0.000	0.006	0.012	0.012	大気	1100	10
65	Mg(OH) ₂	2.5	0.0010	0.005	99.950	Na ₂ B ₄ O ₇	0.050	21.49				0.000	0.006	0.012	0.012	大気	650	10
66	Mg(OH) ₂	2.5	0.0010	0.005	99.950	Na ₂ B ₄ O ₇	0.050	21.49				0.000	0.006	0.012	0.012	大気	1150	10
67	Mg(OH) ₂	2.5	0.0110	0.005	99.990			21.49	Al ₂ O ₃	0.010	52.9	0.000	0.005	0.011	0.011	窒素雰囲気	900	10
68	MgCO ₃	2.5	0.0080	0.004	99.980			21.49	Al ₂ O ₃	0.020	52.9	0.000	0.006	0.008	0.008	大気	900	10
69	mMgCO ₃ ・Mg(OH) ₂ ・nH ₂ O	2.5	0.0130	0.005	99.970			21.49	Al ₂ O ₃	0.030	52.9	0.000	0.006	0.013	0.013	大気	900	10
70	Mg(OH) ₂	2.5	0.0010	0.005	99.970	B ₂ O ₃	0.030	31.03				0.000	0.005	0.010	0.010	大気	900	10
71	Mg(OH) ₂	2.5	0.0010	0.005	99.996	B	0.004	100.00				0.000	0.008	0.005	0.005	大気	900	10
72	Mg(OH) ₂	2.5	0.0010	0.005	99.940	Na ₂ B ₄ O ₇	0.050	21.49	Al(OH) ₃	0.010	34.6	0.000	0.006	0.012	0.012	大気	900	10
73	Mg(OH) ₂	2.5	0.0010	0.005	99.942	Na ₂ B ₄ O ₇	0.050	21.49	AlO(OH)	0.008	45.0	0.000	0.006	0.012	0.012	大気	900	10
74	MgCO ₃ +mMgCO ₃ ・Mg(OH) ₂ ・nH ₂ O+Mg(OH) ₂	2.5	0.0140	0.004	99.950	Na ₂ B ₄ O ₇	0.050	21.49				0.000	0.012	0.025	0.025	大気	900	10

[0086]

[表8]

No.	混合粉末					方向性電磁鋼板					備考
	平均 粒徑	化学成分(殘部は、Mg、O及び不純物である。)						B8 [T]	外 観	被膜張力 [g/mm ²]	
		B 質量%	Al 質量%	B ₂ O ₃ 率 質量%	[Al]/[B ₂ O ₃]	Cl 質量%	Ti 質量%				
[μm]	2.8	0.012	0.005	50	0.85	0.0005	0.00	1.94	A	398	本発明例
58	2.8	0.012	0.005	50	0.85	0.0005	0.00	1.94	A	398	本発明例
59	2.8	0.012	0.015	50	2.62	0.0005	2.97	1.93	A	405	本発明例
60	2.8	0.008	0.010	50	2.64	0.0005	2.97	1.95	A	392	本発明例
61	2.8	0.039	0.001	66	0.04	0.0005	0.00	1.91	C	355	比較例
62	2.8	0.001	0.010	50	20.59	0.0005	0.00	1.91	C	366	比較例
63	2.5	0.012	0.005	50	0.85	0.0005	0.00	1.92	A	372	本発明例
64	5.5	0.012	0.005	50	0.85	0.0005	0.00	1.93	A	355	本発明例
65	2.2	0.012	0.005	主剤のMgOが得られなかった							比較例
66	9.2	0.012	0.005	50	0.85	0.0005	0.00	1.92	C	342	比較例
67	4.2	0.011	0.010	50	1.87	0.0005	0.00	1.94	A	392	本発明例
68	4.2	0.008	0.015	50	3.65	0.0005	0.00	1.93	A	388	本発明例
69	4.2	0.013	0.021	50	3.21	0.0005	0.00	1.94	A	372	本発明例
70	4.2	0.010	0.005	50	0.97	0.0005	0.00	1.94	A	362	本発明例
71	4.2	0.005	0.005	50	2.00	0.0005	0.00	1.94	A	365	本発明例
72	4.2	0.012	0.008	50	1.44	0.0005	0.00	1.94	A	370	本発明例
73	4.2	0.012	0.009	50	1.46	0.0005	0.00	1.93	A	399	本発明例
74	4.2	0.025	0.004	50	0.32	0.0005	0.00	1.92	A	382	本発明例

[0087] No. 58～60、63、64、67～74に示すように、B及びAlを含有する原料粉末を用いて製造された混合粉末では、混合粉末の全体に含まれるAl含有量が0.0007質量%以上0.050質量%以下であり、B含有量が0.005質量%以上0.040質量%以下であり、上記(1)式を満たすMgO粒子が得られた。その結果、方向性電磁鋼板の磁気特性、外

観及び被膜張力が優れた方向性電磁鋼板が得られた。また、No. 58～60、63、64、67～74は $[Al] / [BO_3]$ 値が、0.15～4.00以内であったため、外観特性が特に優れた。

No. 61、62の例では、得られた混合粉末の $[Al] / [BO_3]$ 値が上記(1)式の範囲外となり、方向性電磁鋼板のB8及び外観が劣位となった。

No. 65の例では、焼成温度が低すぎたため、原料粉末の焼成が不十分となり、主剤のMgOが得られなかった。

No. 66の例では、焼成温度が高すぎたため、混合粉末の粒径が大きくなりすぎ、方向性電磁鋼板の外観及び被膜張力が劣位となった。

請求の範囲

- [請求項1] MgOを主剤とする焼鈍分離剤用の混合粉末であって、
前記混合粉末はAl及びBを含有し、
前記混合粉末の全体に含まれるAl含有量が0.0007質量%以上0.050質量%以下であり、
前記混合粉末の全体に含まれるB含有量が0.005質量%以上0.040質量%以下であり、
前記Bは3配位ホウ素を含有し、
前記混合粉末の平均粒径が0.08 μ m以上9.0 μ m以下であり、
下記(1)式を満足する、混合粉末。
$$0.06 \leq [Al] / [BO_3] < 5.00 \quad \cdots (1) \text{式}$$

前記(1)式中、[Al]は混合粉末中のAl含有量(質量%)、
[BO₃]は混合粉末中の前記3配位ホウ素の含有量(質量%)である。
- [請求項2] 前記Bのうちの前記3配位ホウ素の割合が5質量%以上70質量%未満である、請求項1に記載の混合粉末。
- [請求項3] Cl: 0.0005質量%以上0.0300質量%以下、及び、Ti: 0.25質量%以上5.00質量%以下からなる群から選択される1種又は2種以上を含有する、請求項1又は2に記載の混合粉末。
- [請求項4] Clを0.0005質量%以上0.0300質量%以下含有する、請求項3に記載の混合粉末。
- [請求項5] Tiを0.25質量%以上5.00質量%以下含有する、請求項3に記載の混合粉末。
- [請求項6] 前記混合粉末は、MgOを主体とするMgO粒子と、Bを含有するB含有粒子と、Alを含有するAl含有粒子と、を含有する、請求項1又は2に記載の混合粉末。
- [請求項7] Al及びBを含有し、

A I 含有量が 0.0007 質量%以上 0.050 質量%以下であり、
、
B 含有量が 0.005 質量%以上 0.040 質量%以下であり、
前記 B は 3 配位ホウ素を含有し、
平均粒径が 0.08 μm 以上 9.0 μm 以下であり、
下記 (1) 式を満足する、MgO 粒子。
$$0.06 \leq [A I] / [B O_3] < 5.00 \quad \dots (1) \text{ 式}$$

前記 (1) 式中、[A I] は MgO 粒子中の A I 含有量 (質量%)
、[B O₃] は MgO 粒子中の前記 3 配位ホウ素の含有量 (質量%)
である。

[請求項8] 請求項 1 若しくは 2 に記載の混合粉末又は請求項 7 に記載の MgO 粒子を含有する焼鈍分離剤を使用する、方向性電磁鋼板の製造方法。

[請求項9] 水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、及び炭酸マグネシウムからなる群から選択される 1 種又は 2 種以上を含有する Mg 含有原料粒子と、B を含有する B 含有原料粒子と、A I を含有する A I 含有原料粒子と、を含有する原料粉末を、大気又は窒素雰囲気中で 700℃以上 1100℃以下の温度で焼成する、MgO 粒子の製造方法。

[請求項10] 前記原料粉末の質量に対する 3 配位ホウ素の含有量が、0.005 質量%以上 0.040 質量%以下である、請求項 9 に記載の MgO 粒子の製造方法。

[請求項11] B 及び A I を含有する、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、及び炭酸マグネシウムからなる群から選択される 1 種又は 2 種以上、を含有する原料粒子を、大気又は窒素雰囲気中で 700℃以上 1100℃以下の温度で焼成する、MgO 粒子の製造方法。

[請求項12] 前記原料粒子の質量に対する 3 配位ホウ素の含有量が、0.005 質量%以上 0.040 質量%以下である、請求項 11 に記載の MgO 粒子の製造方法。

[請求項13] 水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、及び炭酸マグネシ

ウムからなる群から選択される 1 種又は 2 種以上を含有する Mg 含有原料粒子と、B を含有する B 含有原料粒子と、Al を含有する Al 含有原料粒子と、を含有する原料粉末を、大気又は窒素雰囲気中で 700℃以上 1100℃以下の温度で焼成する、混合粉末の製造方法。

[請求項14] 前記原料粉末の質量に対する 3 配位ホウ素の含有量が、0.005 質量%以上 0.040 質量%以下である、請求項 13 に記載の混合粉末の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/031942

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C23C 22/00**(2006.01)i; **C01B 35/12**(2006.01)i; **C21D 8/12**(2006.01)i; **C21D 9/46**(2006.01)i

FI: C23C22/00 A; C21D8/12 B; C21D9/46 501B; C01B35/12 D

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C22/00; C01B35/12; C21D8/12; C21D9/46; C01F5/02-5/12

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 2004-176144 A (TATEHO CHEM IND CO., LTD.) 24 June 2004 (2004-06-24) paragraphs [0026]-[0029], [0033]	9
X	JP 57-34022 A (SHIN NIPPON KAGAKU KOGYO KK) 24 February 1982 (1982-02-24) p. 4, lower right column, line 1 to p. 5, upper left column, line 9	11
A	JP 2017-128773 A (JFE STEEL CORP.) 27 July 2017 (2017-07-27)	1-14
A	JP 2017-128772 A (JFE STEEL CORP.) 27 July 2017 (2017-07-27)	1-14
A	JP 3-75219 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 29 March 1991 (1991-03-29)	1-14
A	JP 1-177376 A (NIPPON STEEL CORP.) 13 July 1989 (1989-07-13)	1-14

☐ 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

19 October 2023

Date of mailing of the international search report

14 November 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/JP2023/031942

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2004-176144	A	24 June 2004	(Family: none)	
JP	57-34022	A	24 February 1982	(Family: none)	
JP	2017-128773	A	27 July 2017	(Family: none)	
JP	2017-128772	A	27 July 2017	(Family: none)	
JP	3-75219	A	29 March 1991	(Family: none)	
JP	1-177376	A	13 July 1989	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 22/00(2006.01)i; C01B 35/12(2006.01)i; C21D 8/12(2006.01)i; C21D 9/46(2006.01)i FI: C23C22/00 A; C21D8/12 B; C21D9/46 501B; C01B35/12 D		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C23C22/00; C01B35/12; C21D8/12; C21D9/46; C01F5/02-5/12 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 2004-176144 A（タテホ化学工業株式会社）24.06.2004（2004-06-24） 段落0026～0029、0033	9
X	JP 57-34022 A（新日本化学工業株式会社）24.02.1982（1982-02-24） 第4頁右下欄第1行～第5頁左上欄第9行	11
A	JP 2017-128773 A（JFEスチール株式会社）27.07.2017（2017-07-27）	1-14
A	JP 2017-128772 A（JFEスチール株式会社）27.07.2017（2017-07-27）	1-14
A	JP 3-75219 A（旭硝子株式会社）29.03.1991（1991-03-29）	1-14
A	JP 1-177376 A（新日本製鐵株式会社）13.07.1989（1989-07-13）	1-14
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “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 19.10.2023		国際調査報告の発送日 14.11.2023
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） ▲辻▼ 弘輔 4E 3239 電話番号 03-3581-1101 内線 3425

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/031942

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2004-176144	A	24.06.2004	(ファミリーなし)	
JP	57-34022	A	24.02.1982	(ファミリーなし)	
JP	2017-128773	A	27.07.2017	(ファミリーなし)	
JP	2017-128772	A	27.07.2017	(ファミリーなし)	
JP	3-75219	A	29.03.1991	(ファミリーなし)	
JP	1-177376	A	13.07.1989	(ファミリーなし)	