

(43) 国際公開日
2007 年 11 月 29 日 (29.11.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/136115 A1

(51) 国際特許分類:

C23C 22/00 (2006.01) C22C 38/02 (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01) H01F 1/16 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) H01F 1/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/060649

(22) 国際出願日: 2007 年 5 月 18 日 (18.05.2007)

(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2006-140689 2006 年 5 月 19 日 (19.05.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 竹田和年

(TAKEDA, Kazutoshi) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP). 高橋史明 (TAKAHASHI, Fumiaki) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP). 山崎修一 (YAMAZAKI, Syuuichi) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP). 藤井浩康 (FUJII, Hiroyasu) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP). 安藤文和 (ANDOU, Fumikazu) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP).

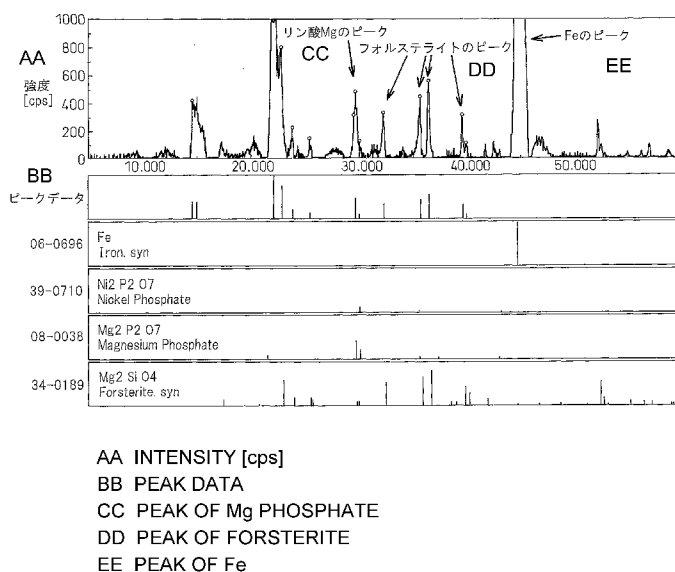
(74) 代理人: 青木篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,

[続葉有]

(54) Title: DIRECTIONAL ELECTROMAGNETIC STEEL SHEET HAVING HIGH TENSION INSULATING COATING FILM AND METHOD FOR PROCESSING THE INSULATING COATING FILM

(54) 発明の名称: 高張力絶縁被膜を有する方向性電磁鋼板及びその絶縁被膜処理方法



(57) Abstract: Disclosed is a directional electromagnetic steel sheet having a high-tension insulating coating film which contains no chromium. This directional electromagnetic steel sheet is characterized in that an insulating coating film is formed on the surface of a steel sheet and the coating film contains a phosphate and a colloidal silica as the main components, while containing a crystalline magnesium phosphate which is dispersed all over the film uniformly.

(57) 要約: 鋼板の表面に、りん酸塩とコロイド状シリカを主成分として含有し、かつ、結晶性のりん酸マグネシウムを、全面に、均一に分散して含有する絶縁被膜を形成したことを特徴とするクロムを含有しない高張力絶縁被膜を有する方向性電磁鋼板。

WO 2007/136115 A1



KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

高張力絶縁被膜を有する方向性電磁鋼板及びその絶縁被膜処理方法

技術分野

本発明は、クロムを含有しない高張力絶縁被膜を有する方向性電磁鋼板と、クロムを含有しない高張力絶縁被膜を形成する絶縁被膜処理方法に関する。

背景技術

方向性電磁鋼板の表面には、冷間圧延、脱炭焼鈍を経て高温仕上げ焼鈍中に形成される１次被膜と呼ばれるフォルステライト被膜と、仕上げ焼鈍の後に、フラットニングと同時に、りん酸塩などを主成分とする処理液を塗布して焼き付けて形成するりん酸塩被膜の２層からなる絶縁被膜が形成されている。

フォルステライト被膜は、鋼板とりん酸塩被膜の密着性の向上に重要な役割を果たしている。

りん酸塩被膜は、方向性電磁鋼板に、高度の電気絶縁性を付与し、かつ、渦電流損を低減して鉄損を改善するために必要な被膜であるが、上記被膜には、絶縁性以外に、密着性、耐熱性、すべり性、耐蝕性という、種々の特性が要求される。

方向性電磁鋼板を加工し、トランスなどの鉄芯を製造する際、被膜の密着性、耐熱性、すべり性が劣っていると、歪取り焼鈍の時に被膜が剥離して、被膜本来の性能が発現しなかったり、また、円滑に鋼板を積層することができず、作業性が悪化したりする。

絶縁被膜により、電磁鋼板の表面に張力を付与すると、磁壁の移動が容易となり、その結果、鉄損が改善され、磁気特性が向上する

が、張力付与は、トランスの騒音の主原因の一つである磁気歪みの低減にも有効である。

特公昭 53-28375 号公報には、仕上げ焼鈍後に、鋼板表面に生成したフォルステライト被膜の上に、りん酸塩、クロム酸塩、コロイド状シリカを主成分とする絶縁被膜処理液を塗布し、焼き付けて、高張力の絶縁被膜を形成し、鉄損と磁気歪みを低減する方法が開示されている。

また、特開昭 61-41778 号公報には、粒径 $8\ \mu\text{m}$ 以下の超微粒子のコロイド状シリカ、第一りん酸塩、クロム酸塩を特定割合で含有する処理液を塗布し、焼き付けることにより、絶縁被膜の張力を高張力に保持し、更に、被膜の潤滑性を高める方法が開示されている。

更に、特開平 11-71683 号公報には、りん酸塩、クロム酸塩、及び、ガラス転移点が $950\sim 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ のコロイド状シリカを主成分とする高張力絶縁被膜を有する方向性電磁鋼板に関する技術が開示されている。

上記公報開示の技術によれば、各種の被膜特性が格段に向上し、また、被膜張力も向上するが、絶縁被膜には、クロム化合物であるクロム酸塩が配合されている。

近年、環境問題がクローズアップされ、鉛、クロム、カドミウム等の化合物の使用が禁止又は制限されるので、クロム化合物を使用しない技術が求められる。

上記技術として、特公昭 57-9631 号公報には、コロイド状シリカを SiO_2 で 20 重量部、りん酸アルミを 10～120 重量部、ほう酸を 2～10 重量部、及び、 Mg 、 Al 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Zn の硫酸塩の 1 種又は 2 種を 4～40 重量部含有する処理液を、 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上で焼き付けて絶縁被膜を形成する方法が開示され

ている。

更に、特開 2 0 0 0 - 1 7 8 7 6 0 号公報には、C a、M n、F e、Z n、C o、N i、C u、B 及び A l から選ばれる有機酸塩として、蟻酸塩、酢酸塩、蔞酸塩、酒石酸塩、乳酸塩、クエン酸塩、コハク酸塩、及び、サリチル酸塩から選ばれる有機酸塩の 1 種又は 2 種以上を含有することを特徴とする方向性電磁鋼板用表面処理剤に関する技術が開示されている。

しかし、特公昭 5 7 - 9 6 3 1 号公報開示の方法には、硫酸塩中の硫酸イオンに起因する耐蝕性低下の問題があり、また、特開 2 0 0 0 - 1 7 8 7 6 0 号公報開示の技術には、有機酸塩中の有機酸による変色という液安定性に係る問題があり、更なる改善が必要である。

また、特開平 1 - 1 4 7 0 7 4 号公報には、りん酸塩とコロイダルシリカを主成分とする絶縁被膜中に、局所的に、結晶化度が大きい領域を形成した方向性けい素鋼板が開示されている。

特開平 1 - 1 4 7 0 7 4 号公報開示の方向性けい素鋼板の絶縁被膜は、該被膜中に、結晶化度が大きい領域が局所的に存在することにより、鋼板に効果的に張力を付加し、その結果、鉄損の低減を達成するものである。

しかし、上記公報において、絶縁被膜の密着性は評価されておらず、絶縁被膜の密着性は、従来レベルのままと推測され、この点で上記公報開示の絶縁被膜は、改善の余地を残すものである。

特許第 3 4 8 2 3 7 4 号公報には、第一層中のりん酸水素塩から遊離したりん酸を補助するため、第一層中に、遊離のりん酸を添加すること、及び、遊離のりん酸を過剰に添加し、第一層中のりん酸分が余剰となったとき、酸化クロムを併用すると、耐蝕性を高めるだけでなく、余剰りん酸による歪み取り焼鈍時の焼付き、いわゆる

、スティッキングを防止できることが開示されている。

しかし、上記公報に開示の技術は、ホウ酸アルミニウムを主成分とする第二層を必須とし、遊離のりん酸と第二層との化学的親和性に着目した技術であり、複数の層（第一層と第二層）からなる層状構造を不可欠とするので、工業的にコスト高になるという問題点を抱えている。

発明の開示

本発明は、方向性電磁鋼板の製造の最終工程で鋼板表面に形成する絶縁被膜の性状を改善することを目的とする。

即ち、本発明は、クロム化合物を含有しないにもかかわらず、密着性などの各種被膜特性が格段に優れた高張力絶縁被膜を有する方向性電磁鋼板を得ることを目的とする。

本発明の要旨は、以下のとおりである。

（１） 鋼板の表面に、りん酸塩とコロイド状シリカを主成分として含有し、かつ、結晶性のりん酸マグネシウムを、全面に、均一に分散して含有する絶縁被膜を形成したことを特徴とするクロムを含有しない高張力絶縁被膜を有する方向性電磁鋼板。

（２） 前記結晶性のりん酸マグネシウムが、単斜晶系のりん酸マグネシウム、及び、斜方晶系のりん酸マグネシウムの一方又は両方を含み、かつ、その付着量が、 $2 \sim 7 \text{ g/m}^2$ であることを特徴とする前記（１）に記載のクロムを含有しない高張力絶縁被膜を有する方向性電磁鋼板。

（３） 前記りん酸塩が、Ni、Co、Mn、Zn、Fe、Al、及び、Baのりん酸塩の１種又は２種以上からなることを特徴とする前記（１）又は（２）に記載のクロムを含有しない高張力絶縁被膜を有する方向性電磁鋼板。

(4) 前記鋼板が、C : 0.005%以下、Si : 2.5 ~ 7.0%を含有し、平均結晶粒径が1 ~ 10 mmで、(110) [001]の理想方位に対する結晶方位のズレが、圧延方向で、平均値で8°以下の方向性電磁鋼板であることを特徴とする前記(1) ~ (3)のいずれかに記載のクロムを含有しない高張力絶縁被膜を有する方向性電磁鋼板。

(5) 方向性電磁鋼板の表面に、りん酸塩100重量部に対し、コロイド状シリカ40 ~ 67重量部とりん酸を2 ~ 50重量部含有し、全固形分濃度が15 ~ 35%の処理剤を塗布し、乾燥後、焼き付けることを特徴とする方向性電磁鋼板の絶縁被膜処理方法。

(6) 前記りん酸塩が、Ni、Co、Mn、Zn、Fe、Al、及び、Baのりん酸塩の1種又は2種以上からなることを特徴とする前記(5)に記載の方向性電磁鋼板の絶縁被膜処理方法。

(7) 前記鋼板が、C : 0.005%以下、Si : 2.5 ~ 7.0%を含有し、平均結晶粒径が1 ~ 10 mmで、(110) [001]の理想方位に対する結晶方位のズレが、圧延方向で、平均値で8°以下の方向性電磁鋼板であることを特徴とする前記(5)又は(6)に記載の方向性電磁鋼板の絶縁被膜処理方法。

図面の簡単な説明

図1は、実施例1で形成した絶縁被膜のX線回折チャートを示す図である。

図2は、実施例2で形成した絶縁被膜のX線回折チャートを示す図である。

図3は、実施例3で形成した絶縁被膜のX線回折チャートを示す図である。

図4は、比較例1で形成した絶縁被膜のX線回折チャートを示す

図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明では、仕上げ焼鈍後の方向性電磁鋼板として、通常のフォールステライト被膜を有する方向性電磁鋼板を用いる。

仕上げ焼鈍後の方向性電磁鋼板を水洗し、余剰の焼鈍分離剤を除去し、次いで、硫酸浴などで酸洗処理をし、更に、水洗処理して、表面の洗浄と活性化を行い、その後、本発明の処理液を塗布し、乾燥し、焼き付けて、絶縁被膜を形成する。

本発明の絶縁被膜は、結晶性のりん酸マグネシウムを、被膜全面に、均一に分散して含有する。この点が本発明の特徴である。

結晶性のりん酸マグネシウムは、立方晶系や単斜晶系などの結晶状態で存在するりん酸マグネシウム、及び、りん酸水素マグネシウムであり、化学式で、 $Mg_2P_2O_7$ や、 $Mg_2P_2O_7 \cdot H_2O$ と表記されるもので、X線分光分析等により簡便に測定することが可能である。

本発明の絶縁被膜が含有するりん酸マグネシウム中のマグネシウムは、処理剤から供給されるのではなく、方向性電磁鋼板の表面に形成されている1次被膜と称するフォールステライト被膜から供給される。この点も、本発明の特徴である。

フォールステライト被膜は、主に、 Mg_2SiO_4 と表記される無機物から構成される塩基性化合物の被膜であり、鋼板表面に、微結晶が集合した状態で形成されている。

本発明は、このフォールステライト被膜と、りん酸塩とコロイダルシリカから構成される絶縁被膜との間に、結晶性のりん酸マグネシウムを、均一に分散して生成させて、被膜特性の改善を図るもので

ある。

りん酸マグネシウムは、様々な結晶系で生成するが、本発明では、単斜晶系、斜方晶系、及び、六方晶系が好適である。中でも、特に、単斜晶系が好適である。

この理由は明らかではないが、次のように、推定される。

方向性電磁鋼板の表面に形成されるフォルステライトは、主に、斜方晶系に属するものであり、フォルステライトの表面に、りん酸マグネシウムを形成する場合、いわゆる、鑄型効果により、同一の結晶系が形成され易いが、絶縁被膜が、比較的短時間のうちに形成される場合、りん酸マグネシウムは、対称性の低い単斜晶系を取り易い。

本発明の絶縁被膜に使用するりん酸塩は、オルトリン酸塩、メタりん酸塩、ピロりん酸塩が好適である。ウルトラりん酸塩、トリりん酸塩、トリポリりん酸塩でもよいが、その他のりん酸塩は、耐水性が低く、絶縁被膜の耐蝕性が劣化することがあるので、注意が必要である。

りん酸塩の金属の種類は、N i、C o、M n、Z n、F e、B a、A lの中から選ばれる1種又は2種以上が好適である。絶縁被膜処理剤に添加する化合物は、上記金属のりん酸水素塩、炭酸塩、酸化物、水酸化物が好適である。特に、酸化物の場合、溶解度が低いので、必ずしも完全溶解させる必要はなく、エマルジョンやコロイドのような分散体や懸濁状態でも問題ない。

本発明では、上記りん酸塩以外に、防錆剤、防腐剤、光沢剤等の成膜助剤、また、珪酸塩、リチウム塩のような添加剤を、絶縁被膜に含有させてもよい。このような添加剤として、りん酸塩を用いてもよく、更に、りん酸塩として、りん酸マグネシウムを添加してもよい。

ただし、本発明においては、結晶性のりん酸マグネシウムが形成されることが必須であり、単に、りん酸マグネシウムを添加するだけでは、本発明の効果は得られない。

結晶性のりん酸マグネシウムが形成されていることは、X線回折装置を用いて絶縁被膜を分析して確認することができる。絶縁被膜は、数 μm 程度の薄膜であるので、簡易式のX線回折装置では、結晶性のりん酸マグネシウムを検出できない場合があるが、通常のX線回折装置、例えば、リガク(株)社製RINT-2000等で検出が可能であり、特に強力なX線源を持つ装置でなくてもよい。

本発明では、使用する絶縁被膜処理剤が、りん酸塩とコロイド状シリカだけでなく、りん酸を、特定量含有することが特徴である。

本発明で使用するりん酸の種類や銘柄は、特に限定されるものではないが、オルトリン酸、メタりん酸、ポリりん酸が好ましい。りん酸塩との組合せによっては、ホスホン酸塩や酸性りん酸塩を用いることができる。

本発明で言う酸性りん酸塩は、りん酸と、苛性ソーダなどのアルカリ性物質から構成されるもので、液性が酸性領域にあり、焼付け処理時の加熱により、アルカリ性物質が昇華又は安定化して、りん酸だけが生成するものであり、本発明で使用するりん酸の代わりにすることができる。

具体的には、酸性を呈する第1りん酸ナトリウム等が使用可能なものである。ほぼ中性領域にある第2りん酸ナトリウムは、使用するりん酸塩との組合せにより使用できる場合があるが、水に溶けてアルカリ性を呈する第3りん酸ナトリウム等は、使用することができない。

りん酸の添加量は、りん酸塩100重量部に対し、2～50重量部に限定される。この理由は、添加量が、2重量部未満では、本発

明の効果が十分に発現せず、耐蝕性が劣化する恐れがあり、50重量部超では、処理液の安定性が劣るからである。

本発明で使用する絶縁被膜処理剤は、pH 1～4の範囲のものが好適である。この理由は、pHが1未満では、酸性度が高過ぎて、鋼板を腐食し耐蝕性が劣化する恐れがあり、4超では、フォルステライトとの反応性が低くなり過ぎて、耐吸湿性が劣化するからである。pHの更に好適な範囲は、1～2である。

pHの調整は、りん酸の修理と添加量だけで行ってもよいが、硫酸などの無機酸、クエン酸等の有機酸、又は、酒石酸、酒石酸ナトリウムなどの緩衝溶液を用いて行ってもよい。

本発明で使用するコロイド状シリカは、特に、粒径が限定されるものではないが、5～50 nmのものが好適であり、更に、粒径10～30 nmのものが、より好適である。

処理剤がpH 1～4の酸性領域にあるので、添加するコロイド状シリカは、酸性タイプのものが好適であり、特に、表面にAl処理を施したものが好適である。

絶縁被膜の形成量は、 $2 \sim 7 \text{ g/m}^2$ に限定する。形成量が 2 g/m^2 未満では、高張力を得るのが困難であり、また、絶縁性、耐蝕性等も低下するし、一方、 7 g/m^2 を超えると、占積率が低下する。

次に、絶縁被膜処理方法における限定理由について述べる。

本発明で使用する処理剤のコロイド状シリカとりん酸塩との配合割合は、固形分換算で、りん酸塩100重量部に対し、コロイド状シリカ40～67重量部に限定される。

配合割合が40重量部未満では、コロイド状シリカの割合が少な過ぎて、張力効果が劣り、67重量部超では、りん酸塩のバインダーとしての効果が少なく、造膜性が劣化する。

りん酸の配合割合は、りん酸塩 100 重量部に対し、2～50 重量部に限定される。配合割合が、2 重量部未満では、本発明の効果が得られず、密着性や造膜性が劣り、50 重量部超では、りん酸が多過ぎて、吸湿性が劣化する。

本発明では、処理剤の塗布、焼付けの間に、添加したりん酸が、フォスファイトと化学反応を起こし、りん酸マグネシウムを生成する必要があるので、処理剤中の固形分濃度は 15～35% に限定される。

固形分濃度が 15% 未満では、りん酸とフォスファイトとの反応性が劣り、35% 超では、りん酸濃度が高過ぎて、鋼板の腐食が生じ、耐蝕性が劣化する。好適には、20～25% である。

上記絶縁被膜処理を、特開平 7-268567 号公報に開示されている技術を用いて製造した、C: 0.005% 以下、Si: 2.5～7.0% を含有し、平均結晶粒径が 1～10 μm で、(110)[001] の理想方位に対する結晶方位のズレが、圧延方向で、平均値で 8° 以下の方向性電磁鋼板に施すと、更に鉄損を低減する効果が得られる。

本発明の作用効果について、詳細は明らかなでないが、次のように推定される。

一般に、りん酸とクロム酸は化学反応により結合して難溶性の化合物を生成するので、りん酸塩とクロム酸塩、及び、コロイド状シリカから構成される従来の方向性電磁鋼板用絶縁被膜においては、クロム酸化合物がりん酸と反応して難溶性化合物が生成して、不溶態化し、絶縁被膜の耐水性が向上する。

本発明者らは、検討を重ねた結果、クロム酸がなくても、りん酸塩とは別に、更に余剰のりん酸を添加すると、絶縁被膜の耐水性と造膜性を向上させることが可能であることを見出した。

即ち、りん酸の配合量と固形分濃度を、特定範囲に限定すると、りん酸とフォスフェイトが反応して、りん酸マグネシウムが生成し、耐水性の高い絶縁被膜が形成される。

りん酸マグネシウムは、フォスフェイトに由来するマグネシウムと、処理剤に由来するりん酸の反応で生成するので、フォスフェイトと処理剤の間に存在し、形成された絶縁被膜とフォスフェイトの密着性を向上させる作用をなすと推定される。

本発明によれば、鋼板の表面に付与する被膜張力が大きく、密着性、耐蝕性が良好な、クロムを含有しない高張力絶縁被膜を有し、磁気特性が良好な方向性電磁鋼板を得ることができる。

実施例

次に、本発明を、実施例に基づいてより具体的に説明する。

(1) 実施例 1 ～ 3 及び比較例 1

最終仕上げ焼鈍後の、厚さ 0.23 mm の方向性電磁鋼板のコイルから、幅 7 cm × 長さ 30 cm の試料鋼片を切り出し、水洗と軽酸洗で、表面に残存する焼鈍分離剤を除去し、ガラス被膜を残した後、該鋼片に歪取り焼鈍を施した。

次に、試料鋼片に、表 1 に示す配合割合のりん酸溶液（絶縁被膜処理剤）を、塗布量が 4 g/m^2 になるよう塗布し、焼き付け、その後、X線回折で、結晶性りん酸マグネシウムの生成を確認した。

表 2 に、被膜特性と磁気特性の評価結果を示す。

比較例 1 では、結晶性のりん酸マグネシウムが観察されず、密着性及び耐蝕性が劣っている。

図 1 に、実施例 1 の X線回折チャートを示し、図 2 に、実施例 2 の X線回折チャートを示し、図 3 に、実施例 3 の X線回折チャートを示し、図 4 に、比較例 1 の X線回折チャートを示す。

実施例 1、2、及び、3 で用いた絶縁被膜処理剤には、りん酸マグネシウムが含有されていないにもかかわらず、X線回折チャートでは、りん酸マグネシウムのピークが出現しており、結晶性りん酸マグネシウムが生成していることが確認された。

また、比較例 1 では、りん酸塩として、りん酸マグネシウムを含有するにもかかわらず、X線回折チャートでは、りん酸マグネシウムのピークが出現しておらず、結晶性りん酸マグネシウムは得られていない。

表 1

	りん酸塩	コロイド状 シリカ	りん酸	pH	全固形分
	100重量部	重量部	種類：重量部	—	(%)
実施例 1	りん酸Ni	52	オルトリン酸:10	2.0	21
実施例 2	りん酸Ni	47	オルトリン酸:26	1.8	21
実施例 3	りん酸Al:Ni=40:60	47	オルトリン酸:5	2.1	26
比較例 1	りん酸Al:Mg=50:50	52	—	4.2	21

表 2

	被膜特性			磁気特性		備考
	密着性 (mm)	耐蝕性 (評点)	被膜張力 (gf/mm ²)	B8 (T)	W17/50 (W/kg)	りん酸マグネシウムの結晶系
実施例 1	0	10	0.88	1.94	0.72	斜方晶系
実施例 2	0	10	0.84	1.93	0.74	結晶系不明
実施例 3	0	10	0.87	1.93	0.76	単斜晶系
比較例 1	20	7	0.74	1.92	0.81	—

(2) 実施例 4 ~ 10 及び比較例 2 ~ 8

最終仕上げ焼鈍後の、厚さ 0.23 mm の方向性電磁鋼板のコイルから、幅 7 cm × 長さ 30 cm の試料鋼片を切り出し、水洗と軽酸洗で、表面に残存する焼鈍分離剤を除去し、ガラス被膜を残した後、該鋼片に歪取り焼鈍を施した。

次に、試料鋼片に、表 3 に示す配合割合のりん酸塩溶液（絶縁被

膜処理剤) を、塗布量が 4 g/m^2 になるよう塗布し、焼き付け、その後、被膜特性と磁気特性を評価した。

実施例 1 ～ 3 と同様の方法で、結晶性りん酸マグネシウムの有無を確認した。結果を、表 4 に示す。

比較例 2 では、コロイド状シリカの配合量が少な過ぎるため、被膜張力が劣り、比較例 3 では、逆に、コロイド状シリカの配合量が多過ぎるため、密着性が劣化している。

比較例 4 では、りん酸の配合量が少な過ぎるため、本発明の効果が得られず、耐蝕性が劣り、比較例 5 では、りん酸の配合量が多過ぎるため、べとつきが発生して、耐蝕性が非常に悪くなっている。

比較例 6 では、りん酸が無添加で、処理液の pH が高過ぎるため、本発明の効果が得られず、密着性に劣り、比較例 7 では、処理液の固形分が少な過ぎるため、やはり、本発明の効果が得られず、密着性が低い。

比較例 8 では、逆に、処理液の固形分が高過ぎて、鋼板の腐食が発生し、ムラが発生するとともに、耐蝕性が劣化している。

表 3

	りん酸塩	コロイド状 シリカ	りん酸	pH	全固形分
	100重量部	重量部	種類：重量部	—	(%)
実施例 4	りん酸Al	52	オルトリン酸：3	1.5	30
実施例 5	りん酸Co	62	オルトリン酸：25	1.1	25
実施例 6	りん酸Ni	52	オルトリン酸：40	1.2	26
実施例 7	りん酸Al：Ni＝50：50	52	オルトリン酸：15	1.8	21
実施例 8	りん酸Al：Co＝50：50	45	ピロりん酸：15	2.3	18
実施例 9	りん酸Al	47	オルトリン酸：5	2.5	21
実施例 10	りん酸Al：Ba＝80：20	42	オルトリン酸：12	1.9	20
比較例 2	りん酸Ni	35	オルトリン酸：20	1.2	24
比較例 3	りん酸Al：Ni＝50：50	78	オルトリン酸：30	1.3	24
比較例 4	りん酸Mn：Ni＝75：25	52	オルトリン酸：1	2.2	24
比較例 5	りん酸Al：Zn＝85：15	47	オルトリン酸：55	0.74	18
比較例 6	りん酸Al	52	添加無	4.1	18
比較例 7	りん酸Al：Ba＝50：50	47	オルトリン酸：25	3.2	8
比較例 8	りん酸Al：Fe＝70：30	47	オルトリン酸：15	2.1	43

表 4

	被膜特性			磁気特性		備考	りん酸 マグネシウム
	密着性 (mm)	耐蝕性 (評点)	被膜張力 (gf/mm ²)	B8 (T)	W17/50 (W/kg)	表面外観等	結晶系
実施例 4	0	10	0.86	1.93	0.77	光沢あり美麗	斜方晶系
実施例 5	0	10	0.98	1.93	0.76	若干紫色で美麗	斜方晶系
実施例 6	0	9	0.83	1.92	0.78	平滑で均一な色調	斜方晶系
実施例 7	0	10	0.89	1.93	0.77	黒っぽく光沢有り	単斜晶系
実施例 8	0	10	0.86	1.93	0.79	紫がかった黒灰色	斜方晶系
実施例 9	0	10	0.91	1.91	0.79	明灰白色で美麗	単斜晶系
実施例 10	0	9	0.83	1.91	0.80	均一な色調	単斜晶系
比較例 2	10	10	0.36	1.91	0.91	黒色でむらがある	—
比較例 3	30	8	0.76	1.92	0.84	灰白色で光沢無し	—
比較例 4	10	4	0.78	1.92	0.85	黒っぽい	—
比較例 5	0	4	0.71	1.91	0.92	ベトツキが発生	—
比較例 6	20	7	0.81	1.91	0.82	光沢無く発粉発生	—
比較例 7	30	5	0.74	1.93	0.83	外観は問題なし	—
比較例 8	10	3	0.46	1.90	0.89	不均一で光沢無し	—

(3) 実施例 11 ~ 15 及び比較例 9 ~ 12

特開平 7 - 268567 号公報に開示の技術を用いて、Si : 3 . 25 % を含有する溶鋼を鑄造し、スラブを加熱した後、熱間圧延を行い、1100℃で5分間、熱延板を焼鈍し、その後、冷間圧延により、板厚を0.22mmにした。

この鋼板を、加熱速度400℃/秒で850℃まで昇温し、その後、脱炭焼鈍し、次いで、焼鈍分離剤を塗布し、1200℃×20時間の仕上げ焼鈍を行った。

このようにして得られた、平均粒径7.5mmで、結晶方位が(110)[001]の理想方位より、平均で6.5°ズレている方向性電磁鋼板のコイルから、実施例1~3と同様の操作で、試料鋼片を準備した。

次に、試料鋼片に、表 5 に配合割合を示すりん酸塩溶液（絶縁被膜処理剤）を、塗布量が 4 g/m^2 になるよう塗布し、焼き付け、その後、実施例 1 ～ 3 と同様の方法で、結晶性りん酸マグネシウムの有無を確認し、かつ、被膜特性と磁気特性を評価した。結果を、表 6 に示す。

比較例 9 では、処理液の pH が低過ぎて、鋼板に腐食が発生し、耐蝕性が劣化し、比較例 10 では、コロイダルシリカの添加が多過ぎるため、また、比較例 11 では、りん酸が無添加であるため、本発明の効果が発揮されず、いずれも、密着性が劣っている。

比較例 12 では、焼付け時にりん酸を放出し、酸性領域に入らないりん酸化合物であったため、本発明の効果が得られず、密着性が劣っている。

表 5

	りん酸塩	コロイド状 シリカ	りん酸	pH	全固形分
	100重量部	重量部	種類：重量部	—	(%)
実施例11	りん酸Mn:Zn=50:50	52	第1りん酸ソーダ :5	3.4	18
実施例12	りん酸Co:Zn=75:25	47	ポリりん酸:25	1.2	25
実施例13	りん酸Co:Ni=50:50	52	酸性メタりん酸 ソーダ:3	3.2	21
実施例14	りん酸Al:Ni=57:43	52	オルトリん酸:20	2.4	21
実施例15	りん酸Ba:Ni=5:95	47	ピロりん酸:15	1.7	30
比較例9	りん酸Ni:Ba=65:35	47	2りん酸:72	0.7	40
比較例10	りん酸Ca:Mg=50:50	70	オルトリん酸:20	3.2	20
比較例11	りん酸Ca:Ni=30:70	52	無添加	5.6	12
比較例12	りん酸Al:Ni=50:50	47	第2りん酸ソーダ :15	5.1	21

表 6

	被膜特性			磁気特性		備考	りん酸 マグネシウム
	密着性 (mm)	耐蝕性 (評点)	被膜張力 (gf/mm ²)	B8 (T)	W17/50 (W/kg)	表面外観等	結晶系
実施例11	0	10	0.85	1.94	0.69	均一な色調で美麗	単斜晶系
実施例12	0	10	0.93	1.95	0.70	光沢があり平滑	斜方晶系
実施例13	0	9	0.91	1.94	0.70	均一な色調	斜方晶系
実施例14	0	10	0.97	1.95	0.67	均一で光沢有り	単斜晶系
実施例15	0	10	0.90	1.93	0.73	均一で美麗	斜方晶系
比較例9	10	3	0.67	1.92	0.81	鋼板に腐食発生	—
比較例10	20	9	0.74	1.94	0.76	白濁し光沢無し	—
比較例11	20	5	0.80	1.93	0.77	ザラザラした表面	—
比較例12	20	9	0.45	1.94	0.80	光沢無く白っぽい	—

なお、上記実施例、及び、比較例における密着性、耐蝕性、及び、被膜張力の評価方法は、以下のとおりである。

(1) 密着性

セロテープ（登録商標）を鋼板表面に貼り付けた後、直径が10 mm、20 mm、及び、30 mmの円筒に巻き付け、セロテープ（登録商標）を剥がした時に被膜が付着しない最小径（mm）で評価した。

(2) 耐蝕性

35℃の5%塩水を噴霧し、5時間経過後、目視による10点評価法で評価した。7点以上で合格とした。

(3) 被膜張力

鋼板の片面をマスキングテープでカバーした後、アルカリ処理で被膜を剥離し、鋼板の曲がり具合から、被膜張力を算出した。

以上の試験の結果、りん酸塩100重量部に、コロイド状シリカ40～67重量部、りん酸2～50重量部を添加し、全固形分濃度

を 15 ～ 30 % とした絶縁被膜処理剤を使用して形成した、結晶性のリン酸マグネシウムを含有する絶縁被膜は、比較例の絶縁被膜に比べ、高張力で、かつ、密着性、及び、耐蝕性に優れ、磁気特性の改善効果が顕著なものであることが解る。

以上のとおり、本発明によれば、被膜張力が大きく、かつ、密着性、及び、耐蝕性が優れたクロムを含有しない絶縁被膜を有する、磁気特性に優れた方向性電磁鋼板を得ることができる。

産業上の利用可能性

前述したように、本発明によれば、鋼板の表面に付与する被膜張力が大きく、かつ、密着性、及び、耐蝕性が良好なクロムを含有しない高張力絶縁被膜を有する、磁気特性に優れた方向性電磁鋼板を得ることができる。

よって、本発明は、方向性電磁鋼板の用途を拡大し、産業上の利用可能性が大きいものである。

請 求 の 範 囲

1. 鋼板の表面に、りん酸塩とコロイド状シリカを主成分として含有し、かつ、結晶性のりん酸マグネシウムを、全面に、均一に分散して含有する絶縁被膜を形成したことを特徴とするクロムを含有しない高張力絶縁被膜を有する方向性電磁鋼板。

2. 前記結晶性のりん酸マグネシウムが、単斜晶系のりん酸マグネシウム、及び、斜方晶系のりん酸マグネシウムの一方又は両方を含み、かつ、その付着量が、 $2 \sim 7 \text{ g/m}^2$ であることを特徴とする請求の範囲1に記載のクロムを含有しない高張力絶縁被膜を有する方向性電磁鋼板。

3. 前記りん酸塩が、Ni、Co、Mn、Zn、Fe、Al、及び、Baのりん酸塩の1種又は2種以上からなることを特徴とする請求の範囲1又は2に記載のクロムを含有しない高張力絶縁被膜を有する方向性電磁鋼板。

4. 前記鋼板が、C：0.005%以下、Si：2.5～7.0%を含有し、平均結晶粒径が $1 \sim 10 \text{ mm}$ で、 $(110)[001]$ の理想方位に対する結晶方位のズレが、圧延方向で、平均値で 8° 以下の方向性電磁鋼板であることを特徴とする請求の範囲1～3のいずれかに記載のクロムを含有しない高張力絶縁被膜を有する方向性電磁鋼板。

5. 方向性電磁鋼板の表面に、りん酸塩100重量部に対し、コロイド状シリカ40～67重量部とりん酸を2～50重量部含有し、全固形分濃度が15～35%の処理剤を塗布し、乾燥後、焼き付けることを特徴とする方向性電磁鋼板の絶縁被膜処理方法。

6. 前記りん酸塩が、Ni、Co、Mn、Zn、Fe、Al、及び、Baのりん酸塩の1種又は2種以上からなることを特徴とする

請求の範囲 5 に記載の方向性電磁鋼板の絶縁被膜処理方法。

7. 前記鋼板が、C : 0.005 % 以下、Si : 2.5 ~ 7.0 % を含有し、平均結晶粒径が 1 ~ 10 mm で、(110) [001] の理想方位に対する結晶方位のズレが、圧延方向で、平均値で 8 ° 以下の方向性電磁鋼板であることを特徴とする請求の範囲 5 又は 6 に記載の方向性電磁鋼板の絶縁被膜処理方法。

Fig.1

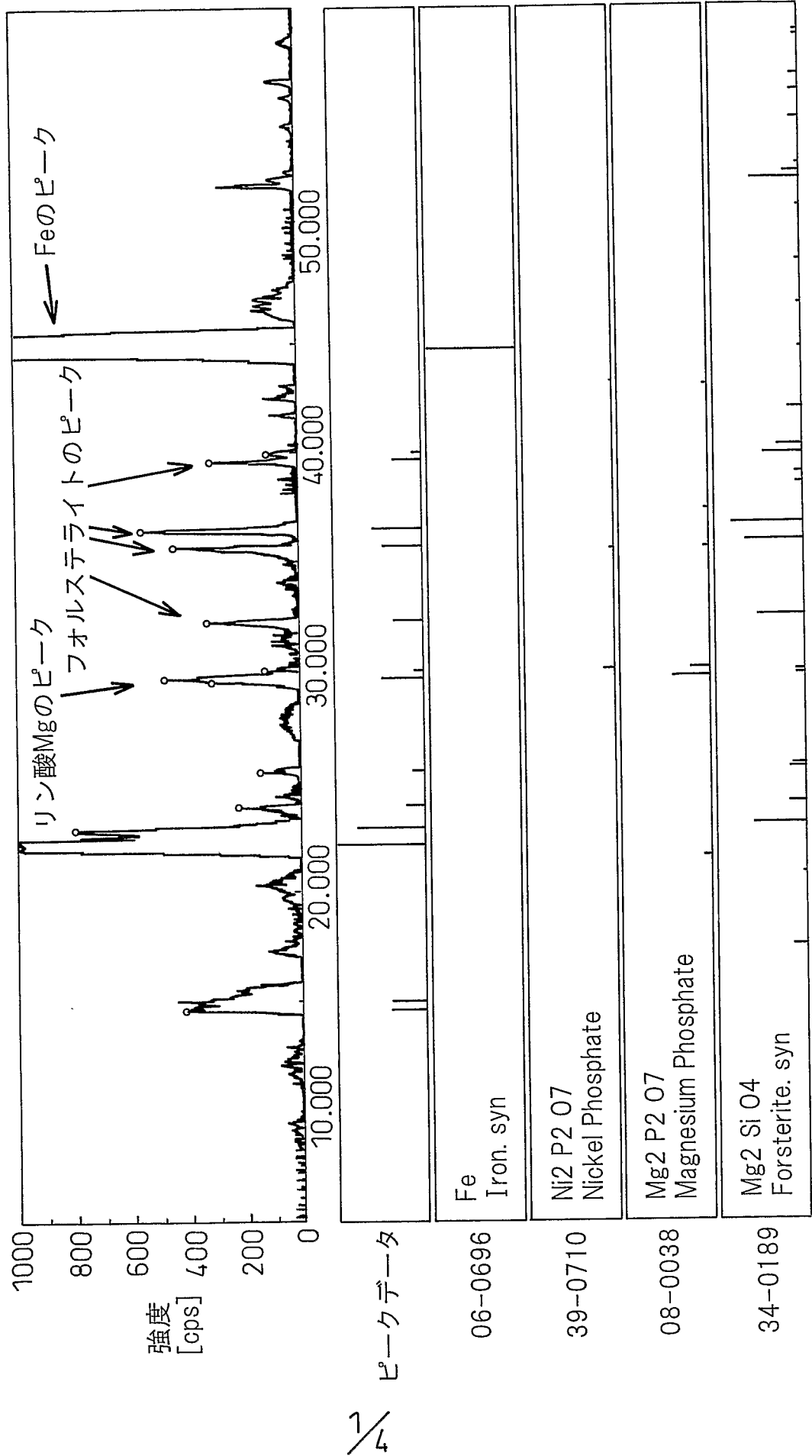


Fig.2

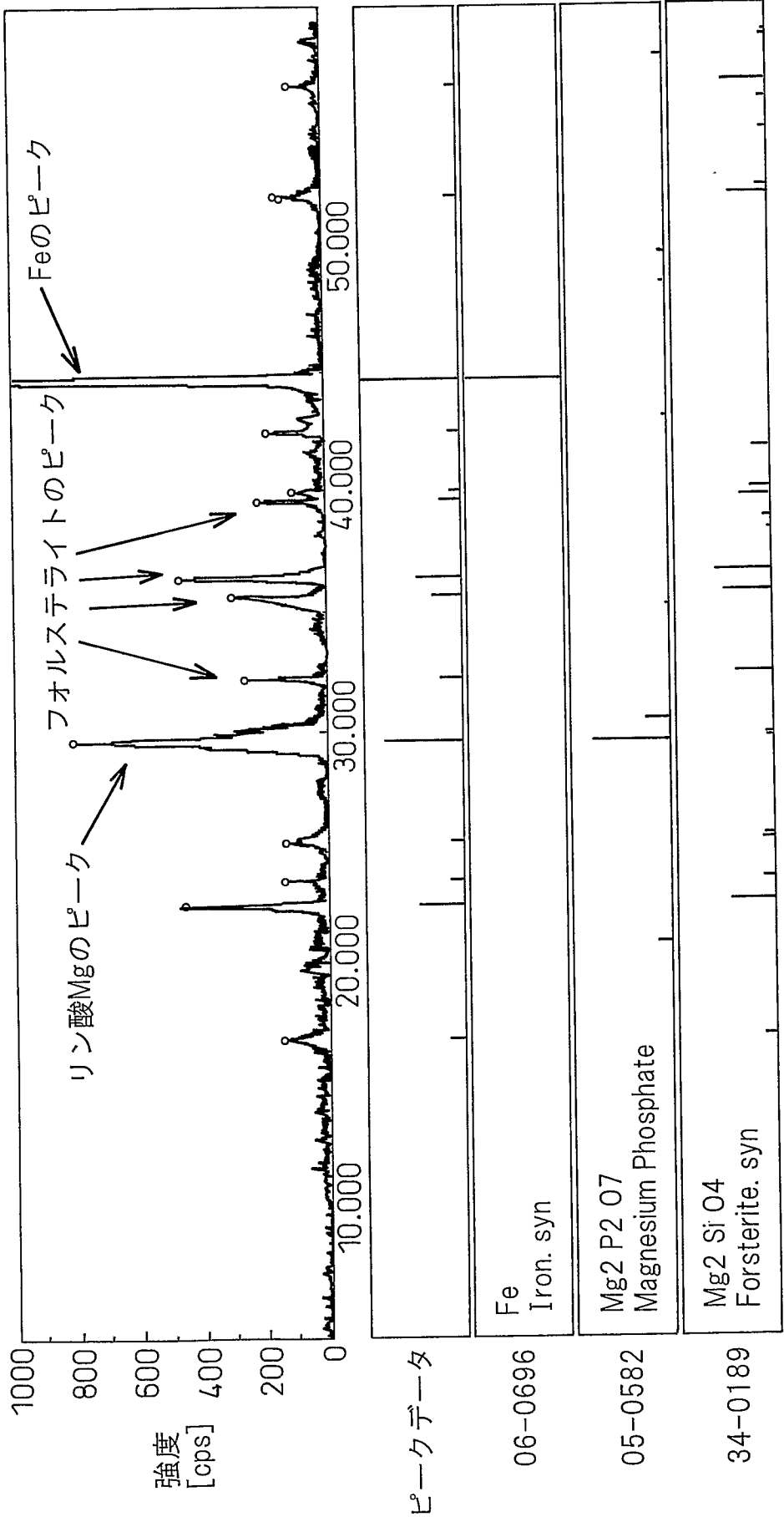


Fig.3

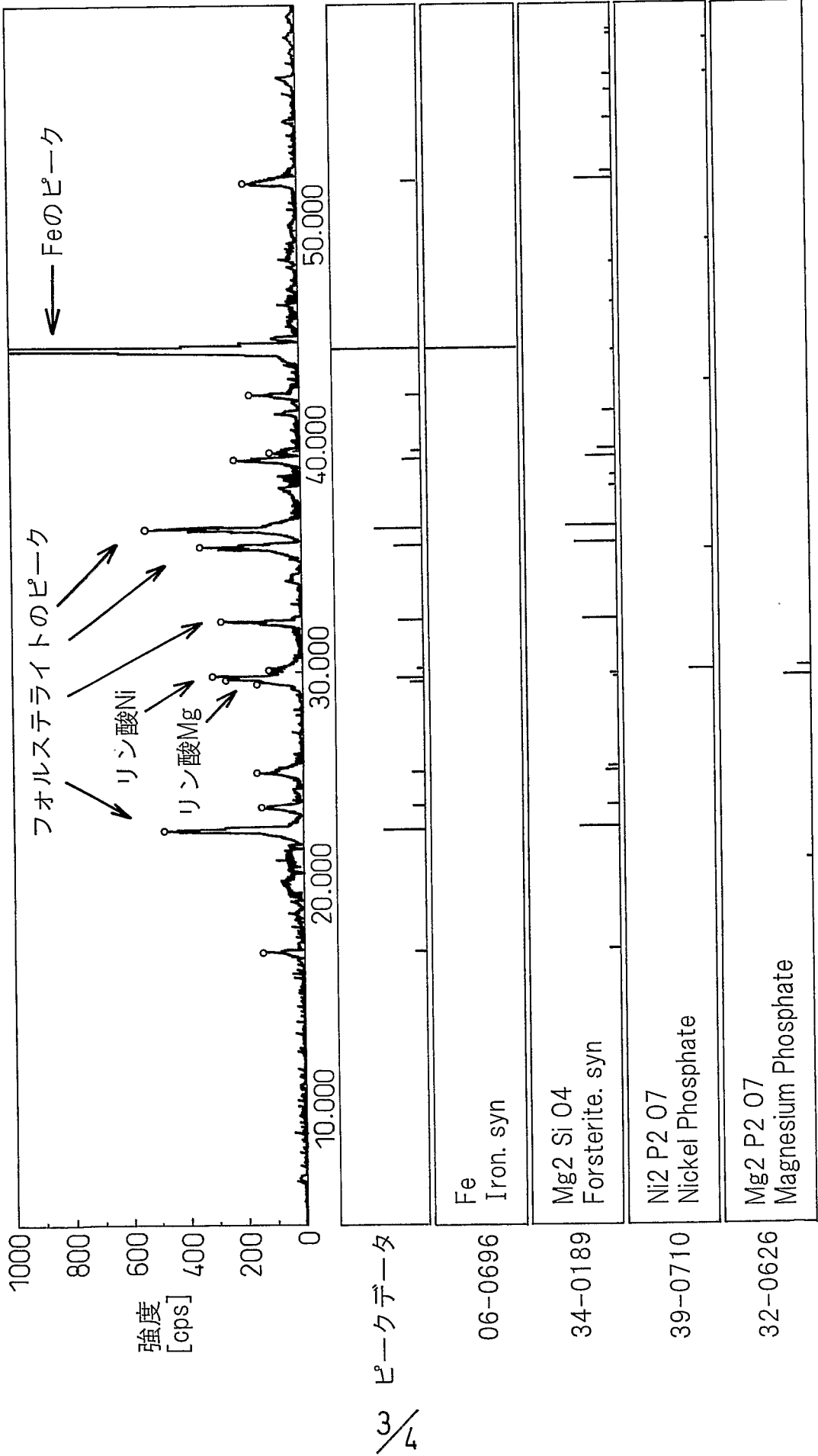
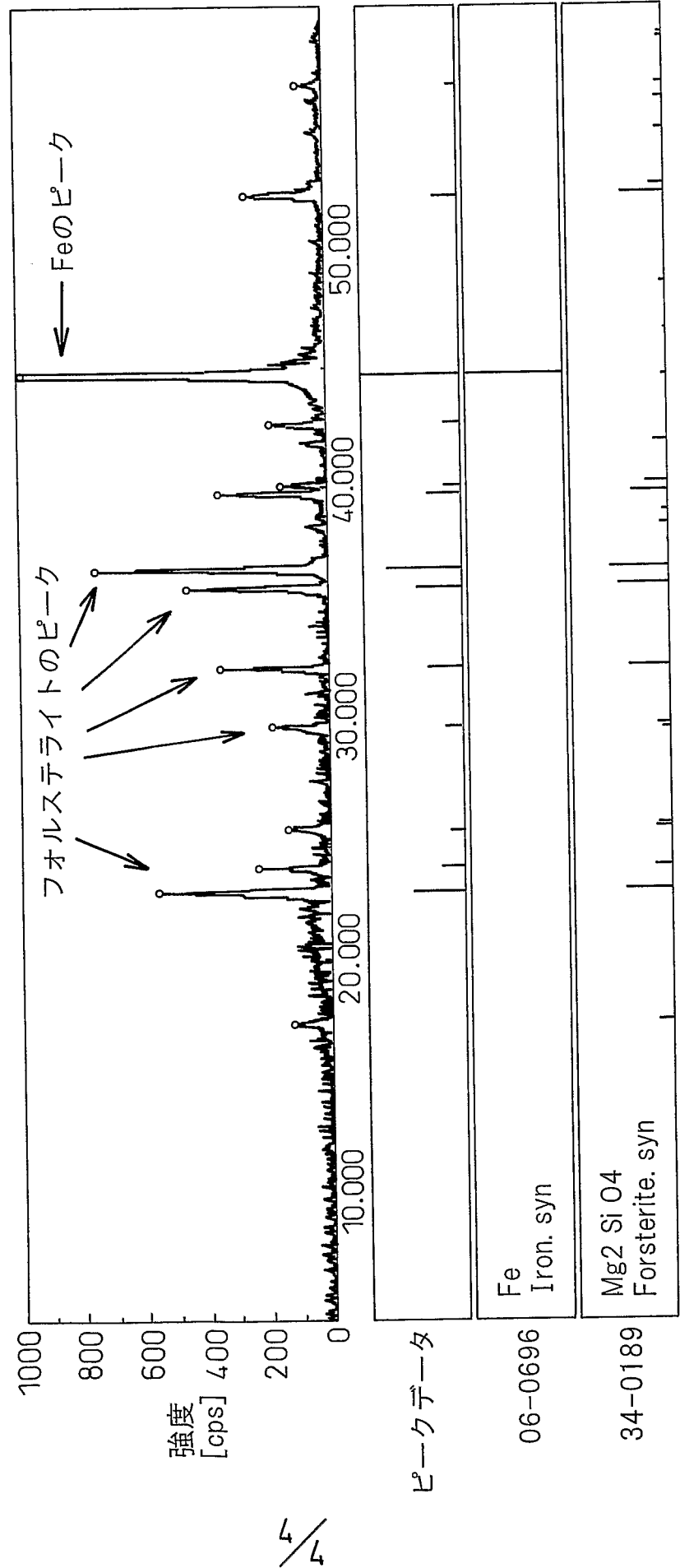


Fig.4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060649

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C22/00(2006.01)i, C21D9/46(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, C22C38/02(2006.01)i, H01F1/16(2006.01)i, H01F1/18(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C22/00, C21D9/46, C22C38/00, C22C38/02, H01F1/16, H01F1/18

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-180134 A (Kawasaki Steel Corp.), 26 June, 2002 (26.06.02), Column 4, lines 4 to 46 (Family: none)	5, 6 7
Y	JP 7-268567 A (Nippon Steel Corp.), 17 October, 1995 (17.10.95), Column 1, lines 1 to 8 (Family: none)	7
A	JP 2000-178760 A (Nippon Steel Corp.), 27 June, 2000 (27.06.00), Column 1, lines 1 to 8 (Family: none)	1-7

☒ 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
27 June, 2007 (27.06.07)

Date of mailing of the international search report
10 July, 2007 (10.07.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060649

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 1-147074 A (Kawasaki Steel Corp.), 08 June, 1989 (08.06.89), Page 1, lower left column, lines 1 to 14 (Family: none)	1-7
A	JP 54-143737 A (Kawasaki Steel Corp.), 09 November, 1979 (09.11.79), Page 1, lower left column, lines 1 to 15 (Family: none)	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060649

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature common to claims 1-7, namely "a processing agent for directional electromagnetic steel sheets containing a colloidal silica, a phosphate and phosphoric acid", is not "a special technical feature", since it is disclosed in JP 2002-180134 A (Kawasaki Steel Corp.), 26 June, 2002 (26.06.02), column 4, lines 4-46.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C22/00(2006.01)i, C21D9/46(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, C22C38/02(2006.01)i,
H01F1/16(2006.01)i, H01F1/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C22/00, C21D9/46, C22C38/00, C22C38/02, H01F1/16, H01F1/18

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 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 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-180134 A(川崎製鉄株式会社)2002.06.26, 4 欄 4-46 行 (ファミリーなし)	5, 6 7
Y	JP 7-268567 A(新日本製鐵株式会社)1995.10.17, 1 欄 1-8 行 (ファミリーなし)	7
A	JP 2000-178760 A(新日本製鐵株式会社)2000.06.27, 1 欄 1-8 行 (ファミリーなし)	1-7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 0 6 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 7 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加 藤 幹

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

4 E

2 9 2 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 1-147074 A(川崎製鉄株式会社)1989. 06. 08, 1 頁左下欄 1-14 行 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 54-143737 A(川崎製鉄株式会社)1979. 11. 09, 1 頁左下欄 1-15 行 (ファミリーなし)	1-7

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1－7に共通する事項である「コロイド状シリカ、リン酸塩及びリン酸を含む方向性電磁鋼板用処理剤」は、JP 2002-180134 A(川崎製鉄株式会社)2002.06.26, 4欄4-46行に開示されているから、「特別な技術的特徴」ではない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。