

(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10月17日(17.10.2024)



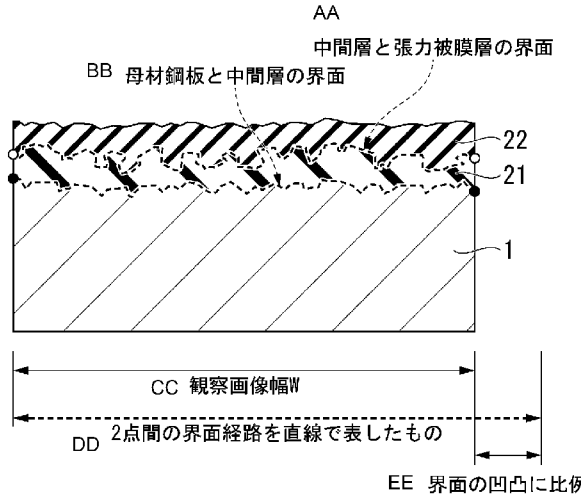
(10) 国際公開番号

WO 2024/214818 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 22/00 (2006.01) C22C 38/00 (2006.01)
C21D 8/12 (2006.01) C22C 38/60 (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/014841
- (22) 国際出願日: 2024年4月12日(12.04.2024)
- (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 2023-064826 2023年4月12日(12.04.2023) 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: 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). 高谷真介 (TAKATANI Shinsuke); 〒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). 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). 小ヶ倉 勇樹 (KOGAKURA Yuuki); 〒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).

(54) Title: GRAIN-ORIENTED ELECTRICAL STEEL SHEET AND METHOD FOR FORMING INSULATING COATING FILM

(54) 発明の名称: 方向性電磁鋼板および絶縁被膜の形成方法



- AA Interface between intermediate layer and tension coating layer
BB Interface between base steel sheet and intermediate layer
CC Observation image width W
DD Interfacial path between two points expressed by straight line
EE Proportional to roughness of interface

(57) Abstract: This grain-oriented electrical steel sheet has a base steel sheet and an insulating coating film that is formed on the surface of the base steel sheet. The insulating coating film has: an intermediate layer that is formed on the base steel sheet side and contains a crystalline metal phosphate salt; and a tension coating layer that is formed on the surface side of the insulating coating film. In a cross-section of the intermediate layer along the thickness direction, when the interface between the base steel sheet and the intermediate layer is observed at a magnification of 5,000 times with a scanning

(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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

electronic microscope, the ratio of the interface length L to the observation image width W is 100.0% to 120.0%.

(57) 要約: この方向性電磁鋼板は、母材鋼板と、母材鋼板の表面に形成された絶縁被膜と、を有し、絶縁被膜が、母材鋼板側に形成され、結晶性リン酸金属塩を含む中間層と、絶縁被膜の表面側に形成された張力被膜層と、を有し、中間層の厚み方向に沿った断面において、母材鋼板と中間層の界面を走査型電子顕微鏡によって5000倍で観察した際、観察画像幅Wに対する界面長Lの比率が100.0~120.0%である。

明 細 書

発明の名称： 方向性電磁鋼板および絶縁被膜の形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、方向性電磁鋼板および絶縁被膜の形成方法に関する。

本願は、2023年4月12日に、日本に出願された特願2023-064826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、据付けから廃棄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。そのため、交流で磁化される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、(a) $\{110\} \langle 001 \rangle$ 方位（ゴス方位）への集積を高める、(b) Si等の固溶元素の含有量を多くして鋼板の電気抵抗を高める、又は、(c) 電磁鋼板の板厚を薄くする、との観点から、これまで、多くの技術が開発されてきた。

[0004] また、鋼板に張力を付与することが、鉄損の低減に有効である。鋼板より熱膨張係数が小さい材質の被膜を、高温で、鋼板表面に形成することが、鉄損低減のための有効な手段である。電磁鋼板の仕上げ焼鈍工程で、鋼板表面の酸化物と焼鈍分離剤が反応して生成する、被膜密着性に優れるフォルステライト系被膜（無機質系被膜）は、鋼板に張力を付与することができる被膜である。

[0005] また、例えば、特許文献1に開示の、コロイド状シリカとリン酸塩とを主体とするコーティング液を、鋼板表面に焼き付けて絶縁被膜を形成する方法は、鋼板への張力付与の効果が大きいので、鉄損の低減に有効な方法である。それ故、仕上げ焼鈍工程で生成したフォルステライト系被膜を残し、その上に、リン酸塩を主体とする絶縁コーティングを施すことが、一般的な方向性電磁鋼板の製造方法となっている。

[0006] しかしながら、近年、トランスの小型化及び高性能化の要求が高まっており、トランスの小型化のために、磁束密度の高い場合であっても鉄損が良好であるような、高磁場鉄損に優れることが、方向性電磁鋼板に求められている。同時に、近年、フォルステライト系被膜が磁壁の移動を妨げ、鉄損に悪影響を及ぼすことが明らかになった。方向性電磁鋼板において、磁区は、交流磁場の下で磁壁が移動して変化する。この磁壁の移動が円滑かつ迅速であることが、鉄損の低減に効果的であるが、フォルステライト系被膜は、それ自身が非磁性体であるとともに、鋼板／被膜界面に凹凸構造を有し、この凹凸構造が磁壁の移動を妨げるので、鉄損に悪影響を及ぼすと考えられる。

そのため、高磁場鉄損を改善する手段として、無機質系被膜を、研磨などの機械的手段、又は酸洗などの化学的手段を用いて除去する方法が研究されている。他にも、高温仕上げ焼鈍における無機質系被膜の生成を防止したりすることにより、無機質系被膜を有しない方向性電磁鋼板を製造する技術や、鋼板表面を鏡面状態とする技術（換言すれば、鋼板表面を磁氣的に平滑化する技術）が研究されている。

[0007] 無機質系被膜の生成防止技術として、例えば特許文献2には、通常の仕上げ焼鈍後に酸洗して表面形成物を除去した後、化学研磨又は電解研磨により鋼板表面を鏡面状態とする技術が開示されている。このような公知の方法により得られた、無機質系被膜を有しない方向性電磁鋼板の表面に対して、張力付与絶縁被膜を形成することにより、更に優れた鉄損改善効果が得られることが判明している。また、張力付与絶縁被膜によれば、鉄損改善以外にも、耐蝕性、耐熱性、すべり性といった種々の特性が付与できる。

[0008] しかしながら、無機質系被膜には、絶縁性を発現する効果と共に、張力被膜（張力付与絶縁被膜）を形成する際に密着性を確保する中間層としての効果がある。すなわち、無機質系被膜は、鋼板中に深く入り込んだ状態で形成されることから、金属である鋼板との密着性に優れている。そのため、コロイド状シリカやリン酸塩などを主成分とする張力付与型の被膜（張力被膜）を、無機質系被膜の表面に形成した場合に、被膜密着性に優れる。

一方、一般に、金属と酸化物との結合は困難であるため、無機質系被膜が存在しない場合には、張力被膜と鋼板表面との間で、十分な密着性を確保することが困難であった。

そのため、無機質系被膜を有しない方向性電磁鋼板に対し、張力被膜を形成する場合、無機質系被膜の中間層としての役割を代替する層を設けることが検討されている。

[0009] 例えば特許文献3には、無機質系被膜を有しない方向性電磁鋼板を弱還元性雰囲気中で焼鈍し、ケイ素鋼板中に必然的に含有されているシリコンを選択的に熱酸化させることにより、鋼板表面に SiO_2 層を形成した後、張力付与型絶縁被膜を形成する技術が開示されている。また、特許文献4には、無機質系被膜を有しない方向性電磁鋼板を、ケイ酸塩水溶液中で陽極電解処理することにより鋼板表面に SiO_2 層を形成した後、張力付与型絶縁被膜を形成する技術が開示されている。

[0010] しかしながら、上記特許文献3に開示されている技術は、弱還元性雰囲気中で焼鈍を実施するために、雰囲気制御が可能な焼鈍設備を準備する必要があり、処理コストに問題がある。また、上記特許文献4に開示されている技術において、ケイ酸塩水溶液中で陽極電解処理を実施することにより、張力付与型絶縁被膜と十分な密着性を保持する SiO_2 層を鋼板表面に得るためには、新たな電解処理設備を準備する必要があり、処理コストに問題がある。

[0011] これに対し、特許文献5には、母材鋼板と、母材鋼板の表面に形成された絶縁被膜と、を有し、絶縁被膜が、母材鋼板側に形成され、結晶性リン酸金属塩を含む中間層と、前記絶縁被膜の表面側に形成された張力被膜層と、を有する、方向性電磁鋼板が開示されている。この方向性電磁鋼板では、中間層を、化成処理で形成することができる。

[0012] また、特許文献6には、一方向性珪素鋼板の製造方法に関し、張力付与性絶縁皮膜の形成に先立ち、二次再結晶済みの一方向性珪素鋼板に対し、鋼板片面当たり $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下のリン酸亜鉛を主体とする皮膜を形成させる方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0013] 特許文献1：日本国特開昭48-039338号公報
特許文献2：日本国特開昭49-96920号公報
特許文献3：日本国特開平6-184762号公報
特許文献4：日本国特開平11-209891号公報
特許文献5：国際公開第2022/215710号
特許文献6：日本国特開2005-139481号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0014] しかしながら、特許文献5、6に記載のような従来の技術について本発明者らが検討した結果、従来の方法によって得られた方向性電磁鋼板において、リン酸金属塩を主体とする被膜（中間層）によって密着性を向上させると、磁気特性が低下する場合があることが分かった。この点についてさらに検討した結果、磁気特性が劣化する原因は、中間層形成時、すなわち化成処理時に、リン酸塩結晶の析出と同時に母材表面がエッチングされて、母材と中間層の間の界面に凹凸構造が形成され、その結果、母材中の磁束の流れが抑制されるためであることが分かった。

- [0015] そこで、本発明は、張力被膜の密着性と磁気特性に優れ、かつ、トランス（コア）の占積率を低下させない方向性電磁鋼板および絶縁被膜の形成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

- [0016] 本発明者らは、母材鋼板と張力被膜層との密着性を高める中間層としてリン酸金属塩を含む層を設ける際に、化成処理液における金属イオン、リン酸イオンおよび硝酸イオンの比率を特定の範囲内に調整することにより中間層と母材の界面を平滑化でき、結果、張力被膜の密着性と磁気特性に優れ、かつ、トランス（コア）の占積率を低下させない方向性電磁鋼板を得ることが

できることを見出した。

[0017] 本発明は上記の知見に鑑みてなされた。本発明に係る一態様の要旨は以下の通りである。

[0018] [1] 本発明の一態様に係る方向性電磁鋼板は、母材鋼板と、前記母材鋼板の表面に形成された絶縁被膜と、を有し、

前記絶縁被膜が、

前記母材鋼板側に形成され、結晶性リン酸金属塩を含む中間層と、

前記絶縁被膜の表面側に形成された張力被膜層と、を有し、

前記中間層の厚み方向に沿った断面において、前記母材鋼板と前記中間層の界面を走査型電子顕微鏡によって5000倍で観察した際、観察画像幅Wに対する界面長Lの比率が100.0～120.0%である。

[2] 上記[1]に記載の方向性電磁鋼板においては、前記張力被膜層が、リン酸金属塩とシリカを含んでもよい。

[3] 本発明の一態様に係る絶縁被膜の形成方法は、上記[1]に記載の方向性電磁鋼板が備える前記絶縁被膜を形成する方法であって、

鋼板に、 Al_2O_3 を10～100質量%を含む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、

前記仕上げ焼鈍工程後の前記鋼板に対し、余剰の前記焼鈍分離剤を除去する焼鈍分離剤除去工程と、

前記焼鈍分離剤除去工程後の前記鋼板に、0.1から5質量%の硫酸、塩素酸、硝酸、リン酸から選択される1種の無機酸で1秒から20秒の条件で酸洗を行う酸洗工程と、

前記酸洗工程後の前記鋼板を、リン酸金属塩と酸化剤と鉄イオンを含む処理液に浸漬する浸漬工程と、

前記浸漬工程後の前記鋼板を前記処理液から引き上げ、余剰の前記処理液を除去した後、乾燥させる乾燥工程と、

前記乾燥工程後の前記鋼板に、リン酸金属塩とコロイダルシリカとを含み

、かつ、リン酸金属塩とコロイダルシリカの合計濃度が固形分で10～40質量%であるコーティング液を塗布し、乾燥させ、その後、板温が700～950℃の状態では10～120秒間保持する、張力被膜層形成工程と、を備え、

前記処理液が、

金属イオン濃度：1.0～10.0g/L、

リン酸イオン濃度：2.0～25.0g/L、

硝酸イオン濃度が2.0～40.0g/L、

鉄イオン濃度が1.0～20.0g/L、

であり、

金属イオン濃度に対するリン酸イオン濃度の比が1.5～5.0、

リン酸イオン濃度に対する硝酸イオン濃度の比が0.5～10.0である。

[4] 上記[3]に記載の絶縁被膜の形成方法は、前記浸漬工程において、前記酸洗工程後の前記鋼板を、液温が20～85℃の前記処理液に2～60秒間浸漬してもよい。

[5] 上記[3]に記載の絶縁被膜の形成方法において、前記硝酸イオン濃度が2.0～25.0g/Lであってもよい。

発明の効果

[0019] 本発明の一態様によれば、張力被膜の密着性と磁気特性に優れ、かつ、トランス（コア）の占積率を低下させない方向性電磁鋼板および絶縁被膜の形成方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本実施形態に係る方向性電磁鋼板の断面図の一例である。

[図2]本実施形態に係る凹凸指数の求め方を説明するための模式図である。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明の一実施形態に係る方向性電磁鋼板（本実施形態に係る方向性電磁鋼板）及び本実施形態に係る方向性電磁鋼板が備える絶縁被膜の形成方法を

含む、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法について説明する。

まず、本実施形態に係る方向性電磁鋼板について説明する。

[0022] 本実施形態に係る方向性電磁鋼板100は、図1に示すように、母材鋼板1と、母材鋼板1の表面に形成された絶縁被膜2と、を有する。

[0023] 本実施形態に係る方向性電磁鋼板100では、母材鋼板1の表面に、実質、フォステライト系被膜を有さない。つまり、本実施形態では、母材鋼板1の表面に、意図してフォステライト系被膜を形成するものではないが、フォステライト系被膜の被膜量が 1 g/m^2 以下であれば、その存在は許容される（その場合、母材鋼板1と絶縁被膜2との間の一部に存在する）。すなわち、本実施形態に係る方向性電磁鋼板100では、母材鋼板1の表面に、 $0\sim 1\text{ g/m}^2$ のフォステライト系被膜を有していてもよい。

[0024] 絶縁被膜2は、絶縁被膜2の表面側（すなわち方向性電磁鋼板100の表面側）に形成された張力被膜層22と、母材鋼板1側に形成され、結晶性リン酸金属塩を含む中間層21と、を有する。

[0025] 中間層21は、中間層の厚み方向に沿った断面において、前記母材鋼板と前記中間層の界面を走査型電子顕微鏡によって5000倍で観察した際、観察画像幅Wに対する界面長Lの比率（凹凸指数）が100～120%である。

以下、方向性電磁鋼板100の各構成についてそれぞれ説明する。

[0026] <母材鋼板>

（化学組成）

本実施形態に係る方向性電磁鋼板100は、母材鋼板1の表面に形成された絶縁被膜2の構造に大きな特徴があり、方向性電磁鋼板100が備える母材鋼板1は、その化学組成については限定されない。しかしながら、方向性電磁鋼板として一般に求められる特性を得るため、化学成分として、以下を含むことが好ましい。本実施形態において、化学成分に係る%は、断りが無い限り質量%である。

[0027] C : 0.010%以下

C（炭素）は、製造工程における脱炭焼鈍工程の完了までの工程での鋼板の組織制御に有効な元素である。しかしながら、C含有量が0.010%を超えると、製品板である方向性電磁鋼板の磁気特性が低下する。従って、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の母材鋼板において、C含有量は、0.010%以下とすることが好ましい。C含有量は、より好ましくは0.005%以下である。C含有量は、低ければ低いほうが好ましいが、C含有量を0.0001%未満に低減しても、組織制御の効果は飽和し、製造コストが嵩むだけとなる。従って、C含有量は、0.0001%以上としてもよい。

[0028] Si : 2.50~4.00%

Si（珪素）は、方向性電磁鋼板の電気抵抗を高めて、鉄損特性を改善する元素である。Si含有量が2.50%未満では、十分な渦電流損低減効果が得られない。そのため、Si含有量は2.50%以上とすることが好ましい。Si含有量は、より好ましくは2.70%以上、さらに好ましくは3.00%以上である。

一方、Si含有量が4.00%を超えると、方向性電磁鋼板が脆化し、通板性が顕著に劣化する。また、方向性電磁鋼板の加工性が低下し、圧延時に鋼板が破断しうる。このため、Si含有量は4.00%以下とすることが好ましい。Si含有量は、より好ましくは3.80%以下、さらに好ましくは3.70%以下である。

[0029] Mn : 0.01~0.50%

Mn（マンガン）は、製造工程中に、Sと結合して、MnSを形成する元素である。この析出物は、インヒビター（正常結晶粒成長の抑制剤）として機能し、鋼において、二次再結晶を発現させる。Mnは、更に、鋼の熱間加工性も高める元素である。Mn含有量が0.01%未満である場合には、上記のような効果を十分に得ることができない。そのため、Mn含有量は、0.01%以上とすることが好ましい。Mn含有量は、より好ましくは0.02%以上である。

一方、Mn含有量が0.50%を超えると、二次再結晶が発現せずに、鋼

の磁気特性が低下する。従って、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の母材鋼板において、Mn含有量は、0.50%以下とすることが好ましい。Mn含有量は、より好ましくは0.20%以下、さらに好ましくは0.10%以下である。

[0030] N : 0.010%以下

N (窒素) は、製造工程においてAlと結合して、インヒビターとして機能するAlNを形成する元素である。しかしながら、N含有量が0.010%を超えると、方向性電磁鋼板中にインヒビターが過剰に残存して、磁気特性が低下する。従って、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の母材鋼板において、N含有量は、0.010%以下とすることが好ましい。N含有量は、より好ましくは0.008%以下である。

一方、N含有量の下限値は、特に規定するものではないが、0.001%未満に低減しても、製造コストが嵩むだけとなる。従って、N含有量は、0.001%以上としてもよい。

[0031] sol. Al : 0.020%以下

sol. Al (酸可溶性アルミニウム) は、方向性電磁鋼板の製造工程中において、Nと結合して、インヒビターとして機能するAlNを形成する元素である。しかしながら、母材鋼板のsol. Al含有量が0.020%を超えると、母材鋼板中にインヒビターが過剰に残存して、磁気特性が低下する。従って、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の母材鋼板において、sol. Al含有量は、0.020%以下とすることが好ましい。sol. Al含有量は、より好ましくは0.010%以下であり、さらに好ましくは0.001%未満である。sol. Al含有量の下限値は、特に規定するものではないが、0.0001%未満に低減しても、製造コストが嵩むだけとなる。従って、sol. Al含有量は、0.0001%以上としてもよい。

[0032] S : 0.010%以下

S (硫黄) は、製造工程においてMnと結合して、インヒビターとして機能するMnSを形成する元素である。しかしながら、S含有量が0.010

%を超える場合には、残存するインヒビターにより、磁気特性が低下する。従って、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の母材鋼板において、S含有量は、0.010%以下とすることが好ましい。方向性電磁鋼板におけるS含有量は、なるべく低い方がより好ましい。例えば0.001%未満である。しかしながら、方向性電磁鋼板中のS含有量を0.0001%未満に低減しても、製造コストが嵩むだけとなる。従って、方向性電磁鋼板中のS含有量は、0.0001%以上であってもよい。

[0033] 残部：Fe及び不純物

本実施形態に係る方向性電磁鋼板の母材鋼板の化学組成は、上述の元素を含有し、残部は、Fe及び不純物であってもよい。しかしながら、磁気特性等を高めることを目的として、さらにSn、Cu、Se、Sbを以下に示す範囲で含有してもよい。またこれら以外の元素として、例えばW、Nb、Ti、Ni、Co、V、Cr、Moのいずれか1種類あるいは2種類以上を合計で1.0%以下含有しても、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の効果を阻害するものではない。

ここで、不純物とは、母材鋼板を工業的に製造する際に、原料としての鉱石、スクラップ、又は、製造環境などから混入するものであり、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の作用に悪影響を及ぼさない含有量で含有することを許容される元素を意味する。

[0034] Sn：0～0.50%

Sn（スズ）は、一次結晶組織制御を通じ、磁気特性改善に寄与する元素である。磁気特性改善効果を得るためには、Sn含有量を0.01%以上とすることが好ましい。Sn含有量は、より好ましくは0.02%以上、さらに好ましくは0.03%以上である。

一方、Sn含有量が0.50%を超える場合には、二次再結晶が不安定となり、磁気特性が劣化する。そのため、Sn含有量は0.50%以下とすることが好ましい。Sn含有量は、より好ましくは0.30%以下であり、さらに好ましくは0.10%以下である。

[0035] Cu : 0 ~ 0.50%

Cu (銅) は、二次再結晶組織におけるGoss方位占有率の増加に寄与する元素である。上記効果を得るためには、Cu含有量を0.01%以上とすることが好ましい。Cu含有量は、より好ましくは0.02%以上、さらに好ましくは0.03%以上である。

一方、Cu含有量が0.50%を超える場合には、熱間圧延中に鋼板が脆化する。そのため、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の母材鋼板では、Cu含有量を0.50%以下とすることが好ましい。Cu含有量は、より好ましくは0.30%以下、さらに好ましくは0.10%以下である。

[0036] Se : 0 ~ 0.020%

Se (セレン) は、磁気特性改善効果を有する元素である。Seを含有させる場合は、磁気特性改善効果を良好に発揮するべく、Se含有量を0.001%以上とすることが好ましい。Se含有量は、より好ましくは0.003%以上であり、さらに好ましくは0.006%以上である。

一方、Se含有量が0.020%を超えると、被膜の密着性が劣化する。従って、Se含有量を0.020%以下とすることが好ましい。Se含有量は、より好ましくは0.015%以下、さらに好ましくは0.010%以下である。

[0037] Sb : 0 ~ 0.50%

Sb (アンチモン) は、磁気特性改善効果を有する元素である。Sbを含有させる場合は、磁気特性改善効果を良好に発揮するべく、Sb含有量を0.005%以上とすることが好ましい。Sb含有量は、より好ましくは0.01%以上であり、さらに好ましくは0.02%以上である。

一方、Sb含有量が0.50%を超えると、被膜の密着性が顕著に劣化する。従って、Sb含有量を0.50%以下とすることが好ましい。Sb含有量は、より好ましくは0.30%以下であり、さらに好ましくは0.10%以下である。

[0038] 上述の通り、本実施形態に方向性電磁鋼板の母材鋼板の化学組成は、上述

の元素を含有し、残部がFe及び不純物からなることが例示される。

[0039] 本実施形態に係る方向性電磁鋼板の母材鋼板の化学組成は、公知のICP発光分光分析法を用いて測定することが可能である。ただし、測定の際には、表面に絶縁被膜が形成されている場合には、これを剥離してから測定する。剥離方法としては、高濃度アルカリ液（例えば85℃に加熱した30%水酸化ナトリウム溶液）に20分以上浸漬することにより、剥離させることが可能である。剥離したかどうかは目視で判定することが可能である。小試料の場合には、表面研削で剥離させてもよい。

[0040] <絶縁被膜>

本実施形態に係る方向性電磁鋼板100は、母材鋼板1の表面に絶縁被膜2が形成されている。

また、この絶縁被膜2は、母材鋼板1側から順に、中間層21と張力被膜層22が積層された構造を有する。

[0041] (中間層)

上述したように、一般に、方向性電磁鋼板は、仕上げ焼鈍工程で生成したフォスフェイト系被膜と、その上に形成された絶縁被膜（張力絶縁被膜）とを有する。しかしながら、近年このフォスフェイト系被膜が、磁壁の移動を妨げ、鉄損に悪影響を及ぼすことが明らかになったことで、更なる磁気特性向上のため、フォスフェイト系被膜のない方向性電磁鋼板について検討されている。しかしながら、フォスフェイト系被膜が存在しない場合には、張力絶縁被膜と母材鋼板表面との間で、十分な密着性を確保することが難しい。

[0042] 本実施形態に係る方向性電磁鋼板100では、結晶性リン酸金属塩を含む中間層21を、母材鋼板1と張力被膜層2との間に形成することで、中間層21を介して、母材鋼板1と張力被膜層22との密着性を向上させる。これは、中間層21が結晶性リン酸金属塩を含むと、その上に形成される張力被膜（形成後は張力被膜層22となる）もリン酸金属塩を含むので、親和性が高く、中間層と張力被膜層との密着性に優れるためである。また、中間層1

を、後述するように、リン酸金属塩を含む処理液に浸漬して形成する場合、母材鋼板 1 の表面に化学反応を利用して形成することができ、中間層 2 1 と母材鋼板 1 との密着性も確保できる。

[0043] 中間層 2 1 が結晶性リン酸金属塩を含むものでない場合、上記の効果は得られない。中間層 2 1 における結晶性リン酸金属塩の割合は、80質量%以上が好ましく、100質量%でもよい。リン酸金属塩としては、密着性の点で、リン酸亜鉛、リン酸マンガン、リン酸亜鉛カルシウム、リン酸鉄マンガンのいずれか1種とすることが好ましい。

中間層 2 1 には、リン酸金属塩の残部として、酸化物や、母材鋼板 1 から拡散した Fe、Si などの元素が含まれる場合がある。

[0044] ここで、本発明者らが、リン酸金属塩を用いた中間層 2 1 の密着性と磁気特性について検討したところ、リン酸金属塩を主体とする中間層によって母材と絶縁被膜との密着性を向上させようとする、方向性電磁鋼板の磁気特性が低下する場合があることが分かった。この点についてさらに検討した結果、磁気特性が劣化する原因は、中間層の形成時、すなわち化成処理時に、リン酸塩結晶の析出と同時に母材鋼板の表面がエッチングされて、母材鋼板と中間層の間の界面に凹凸構造が形成され、その結果、母材鋼板中を流れる磁束の流れが阻害されるためであることが分かった。

[0045] また、本発明者の検討の結果、凹凸指数は占積率にも影響を与えることが分かった。凹凸指数は、中間層形成時における化成処理液が鋼板の表面をエッチングするため大きくなるが、同時に、中間層 2 1 の表面側の微細な凹凸も大きくなる。そのため、中間層 2 1 の上方に形成される張力被膜層 2 2 の微細な凹凸も大きくなり、結果的に占積率が低下してしまう。

[0046] そこで、本実施形態に係る方向性電磁鋼板では、母材鋼板 1 と中間層 2 1 との界面の凹凸の程度（凹凸度合い）を低減することで、良好な密着性および占積率を確保しつつ、磁気特性の劣化を抑制させる。具体的に、本実施形態に係る方向性電磁鋼板では、中間層 2 1 の厚み方向に沿った断面において、母材鋼板 1 と中間層 2 1 の界面を走査型電子顕微鏡（SEM）によって5

000倍で観察した際、観察画像幅Wに対する界面長Lの比率（凹凸指数）であるL/Wが100.0～120.0%である。

[0047] 図2は、凹凸指数L/Wの求め方を説明するための概略図であり、中間層21の厚み方向に沿った断面模式図である。

まず、図2に示すように、SEMによって断面を5000倍で観察し、母材鋼板1と中間層21との界面を含む観察画像を得る。そして、観察画像において母材鋼板1と中間層21との界面の両端部を直線で結んだ2点間距離を観察画像幅Wとし、界面の両端部を実際の界面経路（つまり実際の界面をなぞった曲線路）を界面長Lと設定し、凹凸指数L/W（%）を求める。この凹凸指数L/Wは界面の凹凸の度合いの指標であり、凹凸指数L/Wが小さいと凹凸の度合いが小さく、界面の平滑化に優れると言える。なお、SEMによる観察倍率によって、観察される凹凸の程度が変わってくる。そのため、SEMによる観察倍率は界面の観察に適した範囲とし、本実施形態では5000倍とする。

なお、方向性電磁鋼板の断面のうち、凹凸指数L/Wを測定するための観察画像を得る断面は、方向性電磁鋼板の表面に、表面疵や微細加工が施されていない平坦な部分から選択し、また、凹凸指数L/Wを算出する際には、3か所の観察画像から測定された数値の平均値を用いる。

[0048] 観察画像幅Wおよび界面長Lは、電子顕微鏡による断面画像に対し、株式会社ニレコ社製のアプリケーションシステム「ルーゼックスAP」等を使用することにより簡便に求めることができる。

[0049] 本実施形態において、凹凸指数L/Wは100.0～120.0%である。凹凸指数L/Wが120.0%を超えると、界面における凹凸度合いが大きくなり、磁気特性が劣化するおそれがある。そのため、凹凸指数は120.0%以下である。好ましくは120.0%未満、より好ましくは118.0%以下、さらに好ましくは115.0%以下、よりさらに好ましくは110.0%以下である。凹凸指数L/Wの下限は100.0%である。凹凸指数L/Wが100.0%の場合とは、観察画像幅Wと界面長Lが一致する場

合であり、つまり、凹凸度合いがゼロで界面が平滑である場合である。

[0050] 中間層 2 1 の厚みは、1.0～9.0 μm であることが好ましい。中間層 2 1 の平均厚みが 1.0 μm 未満では、中間層 2 1 を介した、母材鋼板 1 と絶縁被膜 2 との密着性の向上効果が十分得られない場合がある。一方、中間層 2 1 の平均厚みが、9.0 μm 超であると、磁気特性が劣化する場合がある。

[0051] 中間層 2 1 の厚みは、以下の方法で求めることができる。

走査電子顕微鏡 (SEM) とエネルギー分散型元素分析装置を用いて測定することにより中間層 2 1 の厚みを求めることが可能である。即ち、母材鋼板 1 と絶縁被膜層 2 からなる試料を切断し、研磨した断面を 5000 倍の走査型電子顕微鏡で観察することにより、絶縁被膜層 2 の厚みを計測する。この時、エネルギー分散型元素分析装置を用いて、絶縁被膜層 2 中で Si を含有する部分が張力被膜層 2 2、Si を含有しない部分を中間層 2 1 として、算出することで中間層 2 1 の厚みを求めることが可能である。測定には 5 か所以上の地点について測定し、平均したものを中間層 2 1 の厚みとする。

[0052] 中間層 2 1 は、その上に形成される張力被膜層 2 2 とは別のタイミングで形成されるが、中間層 2 1 と張力被膜層 2 2 とは、ともに絶縁被膜 2 として効果を奏する。

[0053] 中間層 2 1 における、結晶性リン酸金属塩の、リン酸金属塩の質量割合、リン酸金属塩の種類については、中間層 2 1 の厚み方向に沿った断面を、走査電子顕微鏡 (SEM) とエネルギー分散型元素分析装置を用いて測定することにより求めることができる。中間層 2 1 のリン酸金属塩が結晶性リン酸金属塩であるかは、X線結晶構造解析法によって判断できる。

[0054] なお、母材鋼板 1 と、絶縁被膜 2 については、リンの有無で判断が判別可能である。絶縁被膜 2 のうち、中間層 2 1 と張力被膜層 2 2 とはシリコンの有無で判別することが可能である。

[0055] (張力被膜層)

本実施形態に係る方向性電磁鋼板 100 では、中間層 2 1 の表面に張力被

膜を形成することで、絶縁被膜 2 の表面側に、張力被膜層 2 2 を有する。

張力被膜層 2 2 は、方向性電磁鋼板の絶縁被膜として用いられるものであれば、特に限定されるものではないが、中間層 2 1 との密着性（中間層 2 1 を介した母材鋼板 1 との密着性）の観点から、リン酸金属塩を含むことが好ましい。特に、張力被膜層 2 2 は、リン酸アルミニウムとシリカを主成分とする組成であることが好ましい。

[0056] 張力被膜層 2 2 は、シリカの含有量が 20.0 質量%以上となるように、リン酸金属塩とシリカ（コーティング液のコロイダルシリカに由来）とを含むことが好ましい。一方、張力被膜層 2 2 のシリカ含有量は、60.0 質量%超であると、粉化の原因となるので、60.0 質量%以下とすることが好ましい。また、リン酸金属塩とシリカとを合計で 70.0 質量%以上含むことが好ましい。リン酸金属塩とシリカ以外の残部としては、アルミナや窒化珪素等のセラミック微粒子を含む場合がある。リン酸金属塩としては、耐熱性の観点から、リン酸アルミニウムが好ましい。

[0057] 張力被膜層 2 2 の厚みは限定されないが、絶縁被膜 2（中間層 2 1 + 張力被膜層 2 2）としての平均厚みは、中間層 2 1 の平均厚みを上記範囲とした場合、2.0~20.0 μm とすることが好ましい。絶縁被膜 2 の平均厚みが、2.0 μm 未満では、十分な被膜張力が得られない。また、リン酸の溶出が多くなる。この場合、ベトツキや耐蝕性低下の原因となり、被膜剥離の原因となる場合もある。また、絶縁被膜 2 の厚みが、20.0 μm 超では、占積率が低下して磁気特性が劣化したり、ひび割れなどが原因となって密着性が低下したり、耐蝕性が低下したりする。

[0058] 張力被膜層 2 2 において、リン酸金属塩の質量割合、リン酸金属塩の種類については、厚み方向に沿った断面において、中間層 2 1 と同様の要領で求めることができる。

上述の通り、張力被膜層 2 2 と中間層 2 1 とは、シリカの含有量が異なることで見分けることができる。

[0059] 張力被膜層 2 2 の厚みは、中間層 2 1 と同様の要領で求めることができる

。張力被膜層 2 2 の厚みと中間層 2 1 の厚みとを合計したものが、絶縁被膜 2 の厚みとなる。

[0060] <方向性電磁鋼板の製造方法>

以下に説明される製造条件を満たす製造方法によれば、本実施形態に係る方向性電磁鋼板を好適に製造することができる。ただし当然ながら、本実施形態に係る方向性電磁鋼板は特に製造方法に限定されない。すなわち、上述した構成を有する方向性電磁鋼板は、その製造条件に関わらず、本実施形態に係る方向性電磁鋼板とみなされる。

[0061] 本実施形態に係る方向性電磁鋼板は、以下の工程を含む製造方法によって製造できる。

(I) 所定の化学組成を有する鋼片を、熱間圧延して熱延板を得る熱間圧延工程と、

(I I) 前記熱延板に焼鈍を行う熱延板焼鈍工程と、

(I I I) 前記熱延板焼鈍工程後の前記熱延板に、冷間圧延を行い、鋼板（冷延板）を得る、冷間圧延工程と、

(I V) 前記冷間圧延工程後の鋼板に対して脱炭焼鈍を行う脱炭焼鈍工程と、

、

(V) 鋼板に、 Al_2O_3 を10～100質量%を含む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、

(V I I) 前記仕上げ焼鈍工程後の前記鋼板に対し、余剰の前記焼鈍分離剤を除去する焼鈍分離剤除去工程と、

(V I I I) 前記焼鈍分離剤除去工程後の前記鋼板に、0.1から5質量%の硫酸、塩素酸、硝酸、リン酸から選択される1種の無機酸で1秒から20秒の条件で酸洗を行う酸洗工程と、

(I X) 前記酸洗工程後の前記鋼板を、液温が20～85℃で、リン酸金属塩と硝酸と鉄イオンを含む処理液に5～150秒間浸漬する浸漬工程と、(

X) 前記浸漬工程後の前記鋼板を前記処理液から引き上げ、余剰の前記処理液を除去した後、乾燥させる乾燥工程と、

(X1) 前記乾燥工程後の前記鋼板に、リン酸金属塩とコロイダルシリカとを含み、かつ、リン酸金属塩とコロイダルシリカの合計濃度が固形分で10.0~40.0質量%であるコーティング液を塗布し、乾燥させ、その後、板温が700~950℃の状態です10~120秒間保持する、張力被膜層形成工程。

[0062] なお、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法においては、浸漬工程において、処理液が下記条件を満足する。

- (A) 金属イオン濃度：1.0~10.0 g/L、
- (B) リン酸イオン濃度：2.0~25.0 g/L、
- (C) 硝酸イオン濃度が2.0~40.0 g/L、
- (D) 鉄イオン濃度が1.0~20.0 g/L、
- (E) 金属イオン濃度に対するリン酸イオン濃度の比が1.5~5.0、
- (F) リン酸イオン濃度に対する硝酸イオン濃度の比が0.5~10.0。

[0063] また、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法は、さらに、

(X11) 前記脱炭焼鈍工程と前記仕上げ焼鈍工程との間に、前記鋼板に窒化処理を行う、窒化処理工程と、

(X111) 張力被膜層形成工程の後に、前記鋼板の磁区制御を行う磁区細分化工程と、

のいずれかまたは両方を含んでもよい。

このうち、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造において、特徴的なのは、絶縁被膜の形成に主に関連する(V)仕上げ焼鈍工程~(X1)張力被膜層形成工程の工程(これらをまとめて絶縁被膜形成工程という場合もある)であり、その他の工程または記載のない条件は公知の条件を採用できる。

以下、これらの工程について、説明する。

[0064] [熱間圧延工程]

熱間圧延工程では、所定の化学組成を有するスラブなどの鋼片を、加熱した後に熱間圧延し、熱延板を得る。鋼片の加熱温度は、1100~1450℃の範囲内とすることが好ましい。加熱温度は、より好ましくは1300~

1400℃である。

[0065] 鋼片の化学組成は、最終的に得たい方向性電磁鋼板の化学組成に応じて変更すればよいが、例えば質量%で、C：0.01～0.20%、Si：2.50～4.00%、sol. Al：0.01～0.040%、Mn：0.01～0.50%、N：0.020%以下、S：0.005～0.040%、Cu：0～0.50%、Sn：0～0.50%、Se：0～0.020%、Sb：0～0.50%及びを含有し、残部がFe及び不純物からなる化学組成を例示できる。

[0066] 熱間圧延条件については、特に限定されず、求められる特性に基づいて適宜設定すればよい。熱延板の板厚は、例えば、2.0mm以上3.0mm以下の範囲内であることが好ましい。

[0067] [熱延板焼鈍工程]

熱延板焼鈍工程は、熱間圧延工程を経て製造された熱延板を焼鈍する工程である。このような焼鈍処理を施すことで、鋼板組織に再結晶が生じ、良好な磁気特性を実現することが可能となるので好ましい。

[0068] 熱延板焼鈍を行う場合、公知の方法に従い、熱間圧延工程を経て製造された熱延板を焼鈍すればよい。焼鈍に際して熱延板を加熱する手段については、特に限定されるものではなく、公知の加熱方式を採用することが可能である。また、焼鈍条件についても、特に限定されるものではない。例えば、熱延板に対して、900～1200℃の温度域で10秒～5分間の焼鈍を行うことができる。

[0069] [冷間圧延工程]

冷間圧延工程では、熱延板焼鈍工程後の熱延板に対して、冷間圧延を実施し、鋼板（冷延板）を得る。冷間圧延は、一回の（間に焼鈍を含まない一連の）冷間圧延でもよく、冷間圧延工程の最終パスの前に、冷延を中断し少なくとも1回または2回以上の中間焼鈍を実施して、中間焼鈍をはさむ複数回の冷間圧延を施してもよい。

[0070] 中間焼鈍を行う場合、1000～1200℃の温度で5～180秒間保持

することが好ましい。焼鈍雰囲気は特には限定されない。中間焼鈍の回数は製造コストを考慮すると3回以内が好ましい。

また、冷間圧延工程の前に、熱延板の表面に対して酸洗を施してもよい。

[0071] 本実施形態に係る冷間圧延工程では、公知の方法に従い、熱延板焼鈍工程後の熱延板を冷間圧延し、鋼板とすればよい。例えば、最終圧下率は、80～95%の範囲内とすることができる。最終圧下率が80%以上であれば、 $\{110\} \langle 001 \rangle$ 方位が圧延方向に高い集積度をもつGoss核を得ることができるので、好ましい。一方、最終圧下率が95%を超える場合には、後に行う仕上げ焼鈍工程において、二次再結晶が不安定となる可能性が高くなるため、好ましくない。

最終圧下率とは、冷間圧延の累積圧下率であり、中間焼鈍を行う場合には、最終中間焼鈍後の冷間圧延の累積圧下率である。

[0072] [脱炭焼鈍工程]

脱炭焼鈍工程では、得られた鋼板に対して脱炭焼鈍を行う。脱炭焼鈍では、鋼板を一次再結晶させるとともに、磁気特性に悪影響を及ぼすCを鋼板から除去することができれば、脱炭焼鈍条件は限定されないが、例えば、焼鈍雰囲気（炉内雰囲気）における酸化度（ $\text{PH}_2\text{O} / \text{PH}_2$ ）を0.3～0.6として、焼鈍温度800～900℃で、10～600秒間保持を行うことが例示される。

[0073] [窒化処理工程]

脱炭焼鈍工程と後述する仕上げ焼鈍工程との間に、窒化処理を行ってもよい。

窒化処理工程では、例えば脱炭焼鈍工程後の鋼板を窒化処理雰囲気（水素、窒素、及びアンモニア等の窒化能を有するガスを含有する雰囲気）内で700～850℃程度に維持することで窒化処理を行う。AlNをインヒビターとして活用する場合、窒化処理によって窒化処理工程後の鋼板のN含有量を40ppm以上とすることが好ましい。一方、窒化処理工程後の鋼板のN含有量が1000ppm超となった場合、仕上げ焼鈍において二次再結晶完

了後も鋼板内に過剰にAlNが存在する。このようなAlNは鉄損劣化の原因となる。このため、窒化処理工程後の鋼板のN含有量は1000ppm以下とすることが好ましい。

[0074] [仕上げ焼鈍工程]

仕上げ焼鈍工程では、脱炭焼鈍工程後の、またはさらに窒化処理が行われた（窒化処理工程後の）、鋼板に対してAl₂O₃を10～100質量%を含む焼鈍分離剤を塗布し、乾燥させた後、仕上げ焼鈍を行う。

[0075] 従来の方向性電磁鋼板の製造方法では、MgOを主体とする焼鈍分離剤を塗布して仕上げ焼鈍を行うことで、鋼板（冷延板）の表面にフォスフェイト系被膜を形成していた。

これに対し、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法では、フォスフェイト系被膜がほとんど形成されないように、Al₂O₃を含む焼鈍分離剤を用いる。

[0076] 一方で、Al₂O₃の割合は100質量%でもよいが、鋼板表面にAl₂O₃が焼付くことを防止する観点で、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法において、焼鈍分離剤には、MgOを含むことが好ましい。MgOは0%でもよいが、上記効果を得る場合、MgOの割合は、5質量%以上とすることが好ましい。MgOを含む場合、MgOの割合は、10質量%以上のAl₂O₃を確保するため、90質量%以下とする。MgOの割合は、好ましくは、50質量%以下である。

[0077] また、本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法において、焼鈍分離剤には、さらに塩化物を含有させてもよい。焼鈍分離剤が塩化物を含むことで、フォスフェイト系被膜がより形成されにくくなるという効果が得られる。塩化物の含有量は特に限定せず、0%でもよいが、上記効果を得る場合、0.5～10質量%が好ましい。塩化物としては、例えば、塩化ビスマス、塩化カルシウム、塩化コバルト、塩化鉄、塩化ニッケル等が有効である。

[0078] 仕上げ焼鈍条件は限定されないが、例えば、1150～1250℃の温度で10～60時間保持する条件を採用することができる。

[0079] [焼鈍分離剤除去工程]

焼鈍分離剤除去工程では、仕上げ焼鈍工程後の鋼板に対し、余剰の焼鈍分離剤を除去する。例えば水洗を行うことで余剰の焼鈍分離剤を除去することができる。

[0080] [酸洗工程]

酸洗工程では、焼鈍分離剤除去工程後の鋼板に、0.1～10質量%で、かつ30～85℃に加熱した硫酸、リン酸、硝酸、塩素酸から選択される1種の無機酸で、1～20秒間の条件で酸洗を行う。当該条件で酸洗を行うことにより、フォルステライト系被膜を十分に除去でき、かつ残存している場合には、MgOを除去できる、という効果が得られる。ただし、本実施形態の酸洗工程では、いわゆる酸洗ピットは形成し難い。

[0081] [浸漬工程]

[乾燥工程]

浸漬工程では、酸洗工程後の鋼板を、リン酸金属塩と硝酸を含む処理液に5～150秒間浸漬させ、乾燥工程では、浸漬工程後の鋼板を処理液から引き上げ、余剰の前記処理液を除去した後、乾燥させる。これにより、母材鋼板の表面に中間層が形成される。

[0082] 浸漬工程において、処理液は、下記条件(A)～(F)を満足するよう調整する。

[0083] (A) 金属イオン濃度：1.0～10.0g/L

(B) リン酸イオン濃度：2.0～25.0g/L

処理液には、リン酸金属塩と、酸化剤として硝酸が含まれる。リン酸金属としては、リン酸亜鉛、リン酸マンガン、リン酸亜鉛カルシウム、リン酸鉄マンガンが挙げられるが、凹凸指数の制御性の観点から、リン酸亜鉛が好ましい。

処理液中における金属イオン濃度およびリン酸イオン濃度は、それぞれ1.0～10.0g/L、2.0～25.0g/Lとする。金属イオン濃度が1.0g/L未満の場合、リン酸塩の析出速度が相対的に遅くなって鋼板表

面がエッチングされることとなり、界面の凹凸度合いが大きくなり、凹凸指数 L/W が増大し、磁気特性が劣化するおそれがある。リン酸イオン濃度が 2.0 g/L 未満の場合も同様に、界面の凹凸度合いが大きくなり、凹凸指数 L/W が増大し、磁気特性が劣化するおそれがある。そのため、金属イオン濃度およびリン酸イオン濃度は、それぞれ 1.0 g/L 以上、 2.0 g/L 以上であることが好ましい。

一方で、金属イオン濃度が 10.0 g/L 超の場合、処理液の pH が上昇するとともにやはりリン酸金属塩の析出速度が低下し、界面の凹凸度合いが大きくなり、凹凸指数 L/W が増大し、磁気特性が劣化するおそれがある。リン酸イオン濃度が 25.0 g/L 超の場合も同様に、界面の凹凸度合いが大きくなり、凹凸指数 L/W が増大し、磁気特性が劣化するおそれがある。そのため、金属イオン濃度およびリン酸イオン濃度は、それぞれ 10.0 g/L 以下、 25.0 g/L 以下であることが好ましい。

[0084] (C) 硝酸イオン濃度： $2.0\sim 40.0\text{ g/L}$

上記の通り、本実施形態に係る処理液中には、酸化剤として硝酸が添加される。酸化剤として硝酸を用いることで、水素ガスの発生を防止して緻密な中間層を効率よく形成することができる。ただし、処理液中への硝酸の添加量が過度に多いと、鋼板表面が過度に酸化され、リン酸塩の析出速度が低下し、結果、界面の凹凸度合いが大きくなって凹凸指数 L/W が増大し、磁気特性が劣化するおそれがある。そのため、硝酸イオン濃度は、 40.0 g/L 以下とすることが好ましい。より好ましくは 25.0 g/L 以下である。一方、処理液中への硝酸の添加量が過度に少ないと、水素ガス発生が抑制できず、部分的にリン酸塩の析出が少な過ぎる領域が形成されてしまい、結果、界面の凹凸度合いが大きくなり、凹凸指数 L/W が増大し、磁気特性が劣化するおそれがある。よって、酸イオン濃度は、 2.0 g/L 以上とすることが好ましい。

[0085] (D) 鉄イオン濃度： $1.0\sim 20.0\text{ g/L}$

処理液中に鉄イオンが適正に存在することで、リン酸金属塩処理液のエッ

チング作用を抑制し、鋼板表面を溶解させる速度を低下させる働きがあると推察される。このような作用を得るためには、 1.0 g/L 以上とすることが望ましい。一方、処理液中に過剰に鉄イオンが存在すると生成する中間層中に鉄が析出し、密着性が低下したりすることから 20.0 g/L 以下とすることが好ましい。

[0086] (E) 金属イオン濃度に対するリン酸イオン濃度の比： $1.5 \sim 5.0$

凹凸指数の最適の観点から、リン酸濃度と金属イオン濃度を上記範囲内とすることが有効であることは、上記の通りであるが、金属イオン濃度に対するリン酸イオン濃度の比も調整することが好ましい。具体的には、リン酸イオン濃度と金属イオン濃度の比率（リン酸イオン濃度／金属イオン濃度）は、 $1.5 \sim 5.0$ とする。リン酸イオン濃度と金属イオン濃度の比率が大きすぎると、エッチングが進行して鋼板が過度に凹凸化し占積率が劣位となるおそれがある。そのため金属イオン濃度に対するリン酸イオン濃度の比は 5.0 以下とすることが好ましい。一方、金属イオン濃度に対するリン酸イオン濃度の比が小さすぎると、pHが上昇してリン酸金属塩が析出しない、あるいは析出に非常に時間がかかるおそれがある。そのため、金属イオン濃度に対するリン酸イオン濃度の比率は 1.5 以上とすることが好ましい。

[0087] (F) リン酸イオン濃度に対する硝酸イオン濃度の比： $0.5 \sim 10.0$

また、析出速度の観点から、リン酸イオン濃度に対する硝酸イオン濃度の比率についても調整する。具体的には、リン酸イオン濃度に対する硝酸イオン濃度の比率（硝酸イオン濃度／リン酸イオン濃度）は $0.5 \sim 10.0$ とする。リン酸イオン濃度に対する硝酸イオン濃度の比が大きすぎると、鋼板のエッチングが過剰となるおそれがある。そのためリン酸イオン濃度に対する硝酸イオン濃度の比は 10.0 以下とすることが好ましい。一方、リン酸イオン濃度に対する硝酸イオン濃度の比が小さすぎると、リン酸金属塩の析出が抑制され、中間層の生成に時間がかかるおそれがある。そのため、硝酸濃度とリン酸イオン濃度の比率は 0.5 以上とすることが好ましい。

[0088] 処理液の液温は $20 \sim 85 \text{ }^\circ\text{C}$ とし、かつ浸漬時間は $5 \sim 150$ 秒とするこ

とが好ましい。液温が20℃未満である、または処理時間が5秒未満であると、中間層の生成が不十分となり、密着性が劣位となるおそれがある。一方、液温が85℃超または、処理時間が150秒超であると、中間層において、結晶性リン酸金属塩が部分的に過剰に析出する領域が発生したりして占積率が劣位となるおそれがある。

[0089] 乾燥工程において、乾燥させる際の温度が高いと、ボイドが発生し密着性が劣位となるおそれがあるので、乾燥時の温度は300℃以下とすることが好ましい。より好ましくは200℃以下である。乾燥させる際の温度は100℃以上が好ましい。

[0090] [張力被膜層形成工程]

張力被膜層形成工程では、乾燥工程後の鋼板に、リン酸金属塩とコロイダルシリカとを含み、濃度が10～40質量%のコーティング液を塗布し、乾燥させた後、加熱し、板温が700～950℃の状態ですら10～50秒間保持することで、中間層の表面に張力被膜層形成する。

[0091] 保持の際の板温が700℃未満であると、低張力となって磁気特性が劣位となる。そのため、板温は700℃以上とすることが好ましい。一方、板温が950℃超であると、鋼板の剛性が低下して変形しやすくなる。この場合、移送等によって鋼板に歪が入り磁気特性が劣位となる場合がある。そのため、板温は950℃以下とすることが好ましい。

[0092] また、保持時間が10秒未満であると、溶出性が劣位となる。そのため、保持時間は、10秒以上とする。一方、保持時間が50秒超であると、張力被膜層の密着性が劣位となるおそれがある。そのため、保持時間は50秒以下が好ましい。

[0093] コーティング液（絶縁被膜溶液）は、リン酸金属塩と、コロイダルシリカとが、固形分換算で、合計10～40質量%含まれるように調整する。

リン酸金属塩とコロイダルシリカの合計濃度が10質量%未満であると、塗布された処理液が流れ易く塗布量ムラとなるおそれがある。また、リン酸金属塩とコロイダルシリカの合計濃度が40質量%超であると、粘性が高過

ぎて模様や塗りムラの原因となるおそれがある。

[0094] リン酸金属塩としては、例えば、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、リン酸マグネシウム、リン酸ニッケル、リン酸銅、リン酸リチウム、リン酸コバルトなどから選択される1種又は2種以上の混合物が使用できる。中でも好ましくはリン酸アルミニウムである。

[0095] コーティング液には、追加元素として、バナジウム、タングステン、モリブデン、ジルコニウム等を含んでもよい。これらの元素を含有させる場合、例えば酸素酸としてコーティング液に添加することができる。

[0096] コロイダルシリカは、Sタイプ、Cタイプのものを用いることができる。コロイダルシリカのSタイプとは、シリカ溶液がアルカリ性のものを言い、Cタイプとはシリカ粒子表面にアルミニウム処理を行い、シリカ溶液がアルカリ性から中性のものを言う。Sタイプのコロイダルシリカは広く一般に使用されており、価格も比較的廉価であるが、酸性のリン酸金属塩溶液と混合する際に凝集して沈殿する恐れがあり注意が必要である。Cタイプのコロイダルシリカはリン酸金属塩溶液と混合しても安定で、沈殿の恐れは無いが処理工数が多い分比較的高価である。調製するコーティング液の安定性に応じて使い分けることが好ましい。

[0097] [磁区細分化工程]

本実施形態に係る方向性電磁鋼板の製造方法では、さらに、張力被膜層形成工程の後の上記鋼板に対し、磁区細分化を行う磁区細分化工程を含んでもよい。

磁区細分化処理を行うことで、方向性電磁鋼板の鉄損をより低減させることができる。

磁区細分化処理の方法として、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ることにより、180°磁区の幅を狭くする(180°磁区の細分化を行う)方法や、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や溝部を、圧延方向に沿って所定間隔で形成することにより、180°磁区の幅を狭くする(180°

磁区の細分化を行う)方法がある。

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。また、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。

応力歪部や溝部の形成によって絶縁被膜に損傷が発生して絶縁性等の特性が劣化するような場合には、再度絶縁被膜を形成して損傷を補修してもよい。

実施例

[0098] 質量%で、C : 0.08%、Si : 3.31%、sol. Al : 0.028%、N : 0.008%、Mn : 0.07%、S : 0.0005%未満を含み、残部がFe及び不純物であるスラブを鋳造した。

スラブを1350℃に加熱後、熱間圧延を行い、板厚が2.2mmの熱延板とした。

この熱延板を1100℃で10秒保持する条件で焼鈍した(熱延板焼鈍)。

その後、熱延板に冷間圧延を行い、板厚が0.22mmの冷延板とした。

この冷延板に、830℃で90秒保持する条件で脱炭焼鈍を行った。

[0099] 脱炭焼鈍後、MgOとAl₂O₃を95%、ピスマス塩化物であるBiCl₃を5%含有する焼鈍分離剤を塗布し、乾燥させた後、1200℃で20時間の仕上げ焼鈍を行った。

仕上げ焼鈍後、水洗して余剰の焼鈍分離剤を取り除いたところ、鋼板表面にはフォルステライト系被膜は形成されなかった。

この鋼板に対し、80℃の3質量%硫酸で10秒間軽酸洗を行った。

[0100] 軽酸洗後、表1に示す処理液を用いて中間層を形成した。なお、鉄イオンの供給源としては、スチールウールを用いて、表1の濃度となるよう処理液を調整した。浸漬条件は表1に示すとおりとした。得られた中間層は、表1に示す通りであった。

[0101] その後、表2に示すリン酸金属塩とコロイダルシリカを主成分とする絶縁被膜処理液を塗布し、塗布後850℃で20秒間の条件で乾燥し、鋼板表面に張力被膜層を形成した。

なお、表2中の「金属元素モル比」は、リン酸金属塩中に2種以上の金属元素が存在する際の金属元素同士の存在比率を示す。

絶縁被膜（中間層及び張力被膜層）の厚みは表2に示す通りであった。また、張力被膜層は、実質的にリン酸金属塩とシリカとからなっていた。

[0102] 得られた鋼板（方向性電磁鋼板）に、UA（照射エネルギー密度）が2.0Jで照射間隔が5.0mmピッチの条件で、レーザービームを照射して磁区細分化処理を行った。

磁区細分化処理後の鋼板の鉄損W17/50（1.7Tにおける50Hzのもとでの鉄損）をJIS C2556（2015）に準じた単板磁気特性測定法（Single Sheet Tester：SST）によって測定した。鉄損W17/50が0.68W/kg以下であれば、良好な磁気特性が確保できていると判断した。

また、以下の要領で占積率を測定した。

[0103] [占積率]

占積率はJIS C 2550-5（2020）に準拠した方法で測定した。試験片は幅30mm、長さ320mmのものを30枚使用した。サンプルの合計質量を測定後、1MPa加圧した状態で積層体を挟んでいる上下の当て板間を測定して算出した。

占積率が96.0%以上であれば、高い占積率が確保できていると判断した。

[0104] また、磁区細分化処理後の鋼板の被膜密着性、被膜張力、耐食性、耐溶出性を以下の方法で評価した。また、界面凹凸指数を以下の方法で求めた。結果を表2および表3に示す。

[0105] [界面凹凸指数]

まず、走査型電子顕微鏡を用いて、母材鋼板と中間層との界面を含む領域

を5000倍で観察し、観察画像を得る。そして、観察画像において母材鋼板と中間層との界面の両端部を直線で結んだ2点間距離を観察画像幅Wとし、この観察画像幅Wを求めた。さらに、実際の界面経路（つまり実際の界面をなぞった曲線路）を界面長Lと設定し、界面長Lを求め、凹凸指数 L/W を求めた。観察画像幅Wおよび界面長Lは、電子顕微鏡による断面画像に対し、株式会社ニレコ社製のアプリケーションシステム「ルーゼックスAP」を使用して求めた。

[0106] [被膜密着性]

被膜の密着性は、鋼板から、幅30mm、長さ300mmのサンプルを採取し、このサンプルを、窒素気流中で、800℃で2時間の歪取り焼鈍を実施し、その後10mmφの円柱に巻き付け、巻戻す、曲げ密着試験を行った後の、被膜の剥離度合い（面積率）によって評価した。

評価基準を以下の通りとし、◎または○の場合に、被膜密着性に優れると判断した。

- ◎ : 剥離面積率 0～0.5%。
- : 剥離面積率 0.5%超、5.0%以下。
- △ : 剥離面積率 5.0%超。

[0107] [被膜張力]

被膜張力は、絶縁被膜の片面を剥離した時の湾曲状況から逆算して、計算した。得られた被膜張力が4.0MPa以上である場合に、十分な被膜張力を有すると判断した。

[0108] [耐食性]

耐食性は、JIS法の塩水噴霧試験（JIS Z2371：2015）に準じて35℃の霧囲気中で5%NaCl水溶液を7時間サンプルに自然降下させた。

その後、発錆面積を10点評価で行った。評価基準は、以下の通りである。耐蝕性に関し、評点5以上であれば耐食性に優れると判断した。

- 10 : 錆発生が無かった

- 9 : 錆発生が極少量 (面積率 0.10%以下)
- 8 : 錆の発生した面積率 = 0.10%超過 0.25%以下
- 7 : 錆の発生した面積率 = 0.25%超過 0.50%以下
- 6 : 錆の発生した面積率 = 0.50%超過 1.0%以下
- 5 : 錆の発生した面積率 = 1.0%超過 2.5%以下
- 4 : 錆の発生した面積率 = 2.5%超過 5.0%以下
- 3 : 錆の発生した面積率 = 5.0%超過 10%以下
- 2 : 錆の発生した面積率 = 10%超過 25%以下
- 1 : 錆の発生した面積率 = 25%超過 50%以下

[0109] [耐溶出性]

耐溶出性は、サンプルからリン酸が溶出することを抑制できるかどうかで評価した。

溶出量の測定方法は、サンプルを沸騰させた純水中で10分間煮沸し、純水中に溶出したリン酸の量を測定し、リン酸の量を煮沸された方向性電磁鋼板の絶縁被膜の面積で割ることで行った。純水中に溶出したリン酸の量の測定は、リン酸が溶出した純水（溶液）を冷却し、冷却後の溶液を純水で希釈したサンプルのリン酸濃度をICP-AESにて測定することで算出した。

溶出量が40mg/m²未満であれば、耐溶出性に優れるとした。

[0110]

[表1]

NO.	リン酸金属塩	イオン濃度 (g/L)			リン酸濃度と硝酸濃度の比率	処理条件 温度 × 時間 (°C) × (秒)	中間層		備考		
		金属イオン	リン酸イオン	硝酸イオン			鉄イオン	厚み (μm)		界面凹凸 指数	
1	リン酸亜鉛	1.4	3.5	10.0	3.0	2.5	2.9	40°C × 80秒	1.6	111.6	発明例
2	リン酸亜鉛	2.2	7.0	10.0	5.0	3.2	1.4	30°C × 50秒	2.1	106.4	発明例
3	リン酸マンガン	3.3	10.0	7.5	1.0	3.0	0.8	85°C × 8秒	4.5	101.7	発明例
4	リン酸マンガン	5.0	18.0	12.5	10.0	3.6	0.7	85°C × 10秒	3.5	109.3	発明例
5	リン酸亜鉛カルシウム	3.5	11.0	16.5	7.0	3.1	1.5	80°C × 12秒	2.6	103.1	発明例
6	リン酸亜鉛	2.4	6.0	36.0	13.0	2.5	6.0	40°C × 60秒	1.4	108.4	発明例
7	リン酸マンガン	4.5	20.0	12.0	7.0	4.4	0.6	85°C × 8秒	6.5	115.2	発明例
8	リン酸亜鉛	2.0	4.0	32.0	12.0	2.0	8.0	50°C × 30秒	2.6	103.6	発明例
9	リン酸マンガン	2.2	4.0	44.0	7.0	1.8	11.0	80°C × 40秒	0.6	124.5	比較例
10	リン酸マンガン	3.5	10.0	3.0	1.0	2.9	0.3	60°C × 90秒	10.4	120.5	比較例
11	リン酸亜鉛	4.5	26.0	15.0	6.0	5.8	0.6	40°C × 90秒	11.6	127.8	比較例
12	リン酸亜鉛	1.5	1.0	3.0	0.7	0.7	3.0	60°C × 120秒	5.1	131.4	比較例
13	リン酸亜鉛	15.5	22.0	15.0	2.0	1.4	0.7	75°C × 50秒	10.8	137.3	比較例
14	リン酸亜鉛	0.6	3.5	10.0	5.0	5.8	2.9	75°C × 120秒	1.6	130.8	比較例

[0111]

[表2]

No.	中間層 処理No.	絶縁皮膜処理液				張力被膜層		絶縁層 (μm)	備考
		リン酸塩(100重量部)	金属元素 モル比	コロイダル シリカ	重量部	シリカ含有量 (質量%)			
1	1	リン酸アルミ	-	Cタイプ	125	38.5	5.3	発明例	
2	2	リン酸亜鉛	-	Sタイプ	90	40.3	5.6	発明例	
3	3	リン酸アルミ/ジルコニウム	0.18	Sタイプ	80	37.5	9.3	発明例	
4	4	リン酸アルミ/銅	0.14	Sタイプ	55	29.2	8.1	発明例	
5	5	リン酸アルミ/リチウム	0.14	Sタイプ	80	37.5	6.7	発明例	
6	6	リン酸アルミ/バリウム	0.17	Sタイプ	80	37.5	6.1	発明例	
7	7	リン酸アルミ/モリブデン	0.17	Sタイプ	135	50.3	7.6	発明例	
8	8	リン酸アルミ/バナジウム	0.18	Sタイプ	60	31.0	5.3	発明例	
9	1	リン酸アルミ/タングステン	0.17	Sタイプ	100	42.9	7.3	発明例	
10	3	リン酸アルミ/ジルコニウム	0.18	Sタイプ	85	38.9	5.1	発明例	
11	9	リン酸アルミ	-	Cタイプ	80	28.6	10.4	比較例	
12	10	リン酸アルミ	-	Cタイプ	80	28.6	11.8	比較例	
13	11	リン酸アルミ	-	Cタイプ	80	28.6	13.5	比較例	
14	12	リン酸アルミ	-	Cタイプ	100	33.3	10.2	比較例	
15	13	リン酸アルミ	-	Cタイプ	120	37.5	11.4	比較例	
16	14	リン酸アルミ	-	Cタイプ	120	37.5	12.5	比較例	

[0112]

[表3]

No.	被膜密着性	被膜張力 (MPa)	耐食性	耐溶出性 (mg/m ²)	占積率 (%)	鉄損 (W17/50) (W/kg)	備考
2	○	7.3	8	2	97.3	0.63	発明例
3	◎	9.8	8	14	96.8	0.59	発明例
4	◎	10.2	8	8	97.1	0.62	発明例
5	○	7.5	8	18	97.3	0.64	発明例
6	○	6.9	7	28	97.6	0.65	発明例
7	◎	10.6	9	10	97	0.62	発明例
8	○	8.4	7	29	97.7	0.61	発明例
9	○	5.9	7	23	97.3	0.67	発明例
10	○	9.4	8	16	97.8	0.62	発明例
11	○	9.4	6	25	95.9	0.65	比較例
12	○	7.1	7	31	95.1	0.68	比較例
13	△	4.7	7	12	94.4	0.73	比較例
14	○	9.3	4	44	95.4	0.69	比較例
15	△	3.6	4	51	95.6	0.79	比較例
16	○	8.8	6	34	94.7	0.67	比較例

[0113] 表1～表3から分かるように、本発明例では被膜密着性をはじめ、各特性が極めて優れており、鉄損と占積率が改善されている。

一方、比較例では、被膜密着性、磁気特性、耐食性、耐溶出性、トランス(コア)の占積率の1つ以上が劣っていた。

符号の説明

[0114] 100 方向性電磁鋼板

- 1 母材鋼板
- 2 絶縁被膜
 - 2 1 中間層
 - 2 2 張力被膜層

産業上の利用可能性

[0115] 本発明の上記態様によれば、張力被膜の密着性と磁気特性に優れ、かつ、トランス（コア）の占積率を低下させない方向性電磁鋼板が得られる。したがって、得られる方向性電磁鋼板は、変圧器の鉄心材料に好適に適用できるため、産業上の利用可能性が高い。

請求の範囲

- [請求項1] 母材鋼板と、
前記母材鋼板の表面に形成された絶縁被膜と、
を有し、
前記絶縁被膜が、
前記母材鋼板側に形成され、結晶性リン酸金属塩を含む中間層と、
前記絶縁被膜の表面側に形成された張力被膜層と、を有し、
前記中間層の厚み方向に沿った断面において、前記母材鋼板と前記中間層の界面を走査型電子顕微鏡によって5000倍で観察した際、観察画像幅Wに対する界面長Lの比率が100.0～120.0%であることを特徴とする方向性電磁鋼板。
- [請求項2] 前記張力被膜層が、リン酸金属塩とシリカ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] 請求項1に記載の方向性電磁鋼板が備える前記絶縁被膜を形成する方法であって、
鋼板に、 Al_2O_3 を10～100質量%を含む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、
前記仕上げ焼鈍工程後の前記鋼板に対し、余剰の前記焼鈍分離剤を除去する焼鈍分離剤除去工程と、
前記焼鈍分離剤除去工程後の前記鋼板に、0.1から5質量%の硫酸、塩素酸、硝酸、リン酸から選択される1種の無機酸で1秒から20秒の条件で酸洗を行う酸洗工程と、
前記酸洗工程後の前記鋼板を、リン酸金属塩と酸化剤と鉄イオンを含む処理液に浸漬する浸漬工程と、
前記浸漬工程後の前記鋼板を前記処理液から引き上げ、余剰の前記処理液を除去した後、乾燥させる乾燥工程と、
前記乾燥工程後の前記鋼板に、リン酸金属塩とコロイダルシリカと

を含み、かつ、リン酸金属塩とコロイダルシリカの合計濃度が固形分で10～40質量%であるコーティング液を塗布し、乾燥させ、その後、板温が700～950℃の状態ですら10～120秒間保持する、張力被膜層形成工程と、

を備え、

前記処理液が、

金属イオン濃度：1.0～10.0g/L、

リン酸イオン濃度：2.0～25.0g/L、

硝酸イオン濃度が2.0～40.0g/L、

鉄イオン濃度が1.0～20.0g/L、

であり、

金属イオン濃度に対するリン酸イオン濃度の比が1.5～5.0

、

リン酸イオン濃度に対する硝酸イオン濃度の比が0.5～10.0であることを特徴とする絶縁被膜の形成方法。

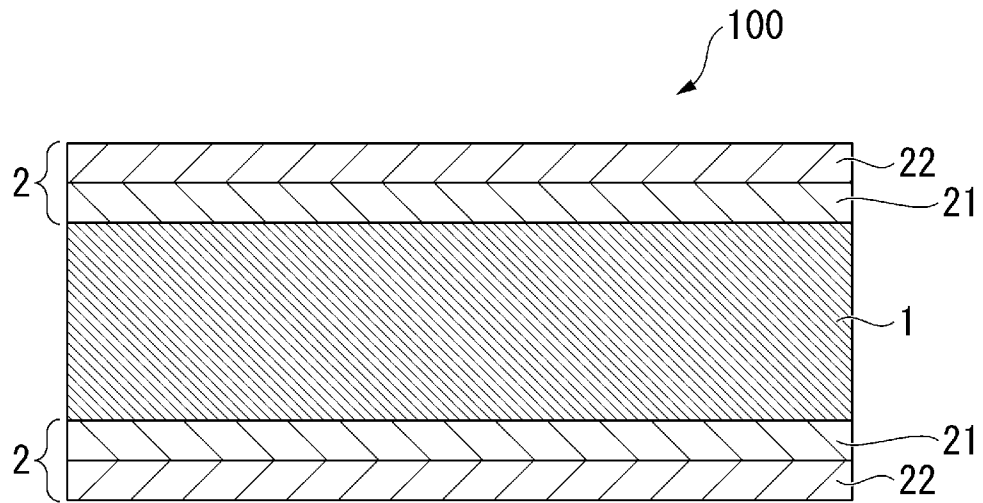
[請求項4]

前記浸漬工程において、前記酸洗工程後の前記鋼板を、液温が20～85℃の前記処理液に2～60秒間浸漬することを特徴とする請求項3に記載の絶縁被膜の形成方法。

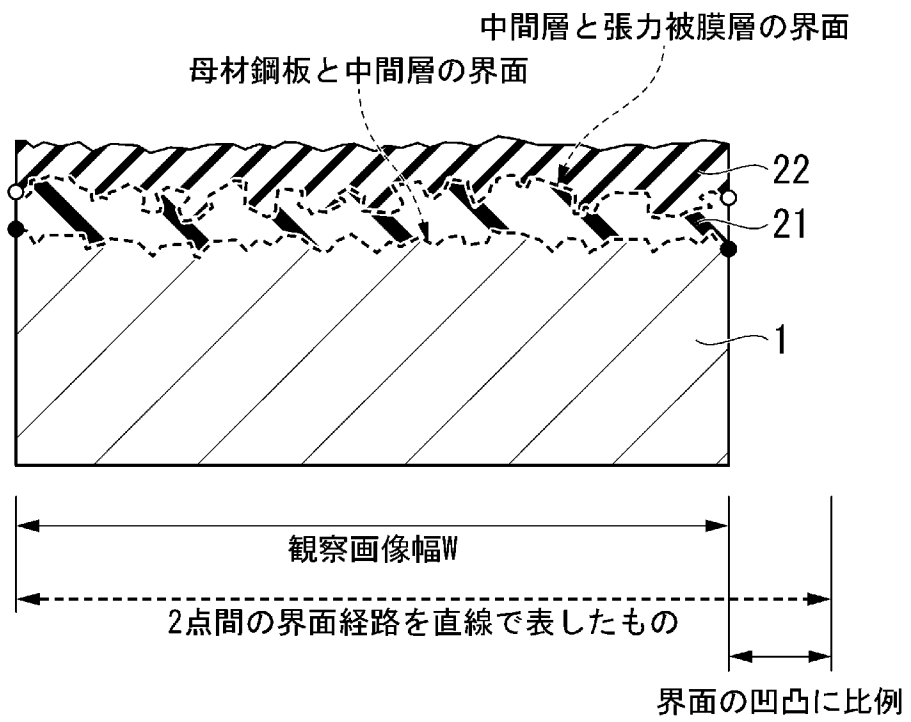
[請求項5]

前記硝酸イオン濃度が2.0～25.0g/Lであることを特徴とする請求項3に記載の絶縁被膜の形成方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/014841

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C23C 22/00</i>(2006.01)i; <i>C21D 8/12</i>(2006.01)i; <i>C21D 9/46</i>(2006.01)i; <i>C22C 38/00</i>(2006.01)i; <i>C22C 38/60</i>(2006.01)i FI: C23C22/00 B; C22C38/00 303U; C22C38/60; C21D9/46 501B; C21D8/12 B</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23C22/00; C21D8/12; C21D9/46; C22C38/00; C22C38/60		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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.
Y A	JP 2016-145419 A (JFE STEEL CORPORATION) 12 August 2016 (2016-08-12) claims, paragraphs [0003]-[0005], [0024], [0055]-[0063], fig. 3, 4	1, 2 3-5
Y A	WO 2022/215709 A1 (NIPPON STEEL CORPORATION) 13 October 2022 (2022-10-13) paragraphs [0006]-[0011], [0035]-[0044], [0057]-[0070], fig. 1	1, 2 3-5
A	WO 2019/013347 A1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 17 January 2019 (2019-01-17) paragraphs [0011]-[0028], [0044]-[0064], [0131]-[0164]	1-5
A	JP 60-240108 A (KAWASAKI SEITETSU KK) 29 November 1985 (1985-11-29) p. 4, upper right column, line 12 to p. 5, upper left column, line 10, fig. 3-5	1-5
A	JP 05-279747 A (NIPPON STEEL CORPORATION) 26 October 1993 (1993-10-26) paragraphs [0005], [0024]-[0032]	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 11 June 2024		Date of mailing of the international search report 25 June 2024
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/JP2024/014841

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2016-145419	A	12 August 2016	(Family: none)	
WO	2022/215709	A1	13 October 2022	EP 4321634	A1
				paragraphs [0007]-[0014], [0054]-[0079], [0123]-[0149], fig. 1	
				CN 117157427	A
				KR 10-2023-0151013	A
				BR 112023020231	A
WO	2019/013347	A1	17 January 2019	US 2020/0123626	A1
				paragraphs [0012]-[0029], [0072]-[0093], [0185]-[0213]	
				EP 3653752	A1
				KR 10-2020-0018669	A
				CN 110869531	A
				BR 112020000278	A
				RU 2730822	C
JP	60-240108	A	29 November 1985	(Family: none)	
JP	05-279747	A	26 October 1993	(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; C21D 8/12(2006.01)i; C21D 9/46(2006.01)i; C22C 38/00(2006.01)i; C22C 38/60(2006.01)i FI: C23C22/00 B; C22C38/00 303U; C22C38/60; C21D9/46 501B; C21D8/12 B		
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; C21D8/12; C21D9/46; C22C38/00; C22C38/60 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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
Y A	JP 2016-145419 A (JFEスチール株式会社) 12.08.2016 (2016-08-12) 特許請求の範囲, 段落[0003]-[0005], [0024], [0055]-[0063], 図3, 4	1, 2 3-5
Y A	WO 2022/215709 A1 (日本製鉄株式会社) 13.10.2022 (2022-10-13) 段落[0006]-[0011], [0035]-[0044], [0057]-[0070], 図1	1, 2 3-5
A	WO 2019/013347 A1 (新日鐵住金株式会社) 17.01.2019 (2019-01-17) 段落[0011]-[0028], [0044]-[0064], [0131]-[0164]	1-5
A	JP 60-240108 A (川崎製鉄株式会社) 29.11.1985 (1985-11-29) 第4頁右上欄第12行-第5頁左上欄第10行, 第3-5図	1-5
A	JP 05-279747 A (新日本製鐵株式会社) 26.10.1993 (1993-10-26) 段落[0005], [0024]-[0032]	1-5
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 11.06.2024	国際調査報告の発送日 25.06.2024	
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） 萩原 周治 4E 9835 電話番号 03-3581-1101 内線 3423	

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/JP2024/014841

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-145419 A	12.08.2016	(ファミリーなし)	
WO 2022/215709 A1	13.10.2022	EP 4321634 A1 段落[0007]-[0014], [0054]-[0079], [0123]- [0149], FIG. 1 CN 117157427 A KR 10-2023-0151013 A BR 112023020231 A	
WO 2019/013347 A1	17.01.2019	US 2020/0123626 A1 段落[0012]-[0029], [0072]-[0093], [0185]- [0213] EP 3653752 A1 KR 10-2020-0018669 A CN 110869531 A BR 112020000278 A RU 2730822 C	
JP 60-240108 A	29.11.1985	(ファミリーなし)	
JP 05-279747 A	26.10.1993	(ファミリーなし)	