(19)日本国特許庁(JP)　(12)特 許 公 報(B2)　(11)特許番号
特許第4157441号
(P4157441)
(45)発行日 平成20年10月1日(2008.10.1)　(24)登録日 平成20年7月18日(2008.7.18)

(51)Int.Cl.
C25F 7/00 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01)
C25F 3/06 (2006.01)
C25F 3/14 (2006.01)

F I
C25F 7/00 D
C25F 7/00 F
C25F 7/00 L
C25F 7/00 V
C22C 38/00 303U

請求項の数 14 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2003-207618 (P2003-207618)
(22)出願日 平成15年8月15日 (2003.8.15)
(65)公開番号 特開2004-131841 (P2004-131841A)
(43)公開日 平成16年4月30日 (2004.4.30)
審査請求日 平成17年9月14日 (2005.9.14)
(31)優先権主張番号 特願2002-236913 (P2002-236913)
(32)優先日 平成14年8月15日 (2002.8.15)
(33)優先権主張国 日本国(JP)

(73)特許権者 000006655
新日本製鐵株式会社
東京都千代田区大手町２丁目６番３号
(74)代理人 100068423
弁理士 矢葺 知之
(74)代理人 100080171
弁理士 津波古 繁夫
(72)発明者 古賀 重信
千葉県富津市新富２０－１ 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内
(72)発明者 野村 成彦
千葉県富津市新富２０－１ 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】低鉄損一方向性珪素鋼板の間接通電式連続電解エッチング方法及び間接通電式連続電解エッチング装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

低鉄損一方向性珪素鋼板の片面または両面をエッチング面とし、少なくとも該エッチング面にエッチングパターンを付与したエッチングマスクが形成された金属帯に、間接通電式電解エッチングにより連続的に溝加工する、金属帯の間接通電式連続電解エッチング方法であって、

前記金属帯のエッチング面と相対向して、複数個の電極を、前記金属帯の進行方向に、順次、Ａ系、Ｂ系、Ａ系、Ｂ系、・・・と配設し、

前記金属帯と前記電極群の間に電解液を充填して、Ａ系とＢ系の電極の間で、（Ｉ）時間Ｍ＝３～１０msecの間にＡ系電極が陰極となる電圧印加と、（II）時間Ｎ＝４Ｍ～２０Ｍ msecの間にＡ系電極が陽極となる電圧印加と

を交互に繰り返し、矩形状の溝を形成することを特徴とする、低鉄損一方向性珪素鋼板の間接通電式連続電解エッチング方法。

【請求項２】

前記（Ｉ）の電圧印加から前記（II）の電圧印加への移行の際に時間αmsec（α＞０）間、および／または、前記（II）の電圧印加から前記（Ｉ）の電圧印加への移行の際に時間βmsec（β＞０）間、前記Ａ系電極とＢ系電極の間に電圧を印加しない時間の区間を挿むことを特徴とする、請求項１に記載の低鉄損一方向性珪素鋼板の間接通電式連続電解エッチング方法。

【請求項３】

前記低鉄損一方向性珪素鋼板の進行方向に配設された電極のうちの最後の電極を、前記Ｂ系電極とすることを特徴とする、請求項１または請求項２に記載の低鉄損一方向性珪素鋼板の間接通電式連続電解エッチング方法。

【請求項４】

前記複数個の電極として、前記低鉄損一方向性珪素鋼板の進行方向に、金属帯の片面当たり、最小単位のＡ系、Ｂ系の順で、一対、計２電極となる電極群を用いることを特徴とする、請求項１または請求項２に記載の低鉄損一方向性珪素鋼板の間接通電式連続電解エッチング方法。

【請求項５】

前記（Ｉ）の電圧印加の時の単位時間あたりの通電量［Ａ／ｄｍ^2］を、前記（II）の電圧印加のときの通電量［Ｃ／ｄｍ^2］以下とすることを特徴とする、請求項１ないし請求項４のいずれか１項に記載の低鉄損一方向性珪素鋼板の間接通電式連続電解エッチング方法。

【請求項６】

前記（Ｉ）の電圧印加の時の単位時間あたりの通電量を、１０Ａ／ｄｍ^{2}以上とすることを特徴とする、請求項１ないし請求項５のいずれか１項に記載の低鉄損一方向性珪素鋼板の間接通電式連続電解エッチング方法。

【請求項７】

前記低鉄損一方向性珪素鋼板を、仕上焼鈍された絶縁皮膜を表面に有する方向性珪素鋼板とし、該絶縁皮膜を前記エッチングマスクとして使用することを特徴とする、請求項1ないし請求項６のいずれか１項に記載の低鉄損一方向性珪素鋼板の間接通電式連続電解エッチング方法。

【請求項８】

前記低鉄損一方向性珪素鋼板を、冷間圧延された方向性珪素鋼板とすることを特徴とする、請求項1ないし請求項６のいずれか１項に記載の低鉄損一方向性珪素鋼板の間接通電式連続電解エッチング方法。

【請求項９】

前記低鉄損一方向性珪素鋼板を、表面にフォルステライト皮膜と該皮膜上に表面張力付与型の絶縁皮膜を有する方向性珪素鋼板とすることを特徴とする、請求項７に記載の低鉄損一方向性珪素鋼板の間接通電式連続電解エッチング方法。

【請求項１０】

前記低鉄損一方向性珪素鋼板を、地鉄表面に表面張力付与型の絶縁皮膜を有する方向性珪素鋼板とすることを特徴とする、請求項７に記載の低鉄損一方向性珪素鋼板の間接通電式連続電解エッチング方法。

【請求項１１】

低鉄損一方向性珪素鋼板の片面または両面をエッチング面とし、少なくとも該エッチング面にエッチングパターンを付与したエッチングマスクが形成された金属帯に、間接通電式電解エッチングにより連続的に溝加工する、金属帯の間接通電式連続電解エッチング装置であって、

（ａ）電解エッチング槽と、

（ｂ）前記金属帯の、少なくともエッチング面と相対向する側に、前記金属帯の進行方向に、順次、Ａ系、Ｂ系、Ａ系、Ｂ系、・・・と複数個の電極が配設され、かつ、前記電解エッチング槽の電解液に浸漬される電極群と、

（ｃ）前記金属帯の同一面に相対向し、かつ、互いに隣接するＡ系とＢ系の電極の間に配設された非導電性材料の遮蔽板と、

（ｄ）Ａ系とＢ系の電極の間で、（Ｉ）時間Ｍ＝３～１０msecの間にＡ系電極が陰極となる電圧制御と、（II）時間Ｎ＝４Ｍ～２０Mmsecの間にＡ系電極が陽極となる電圧制御と、（III）所定の時間、Ａ系電極に電圧を印加しない電圧制御とを任意に組み合わせた電圧制御を行う電源装置と、

を有し、矩形状の溝を形成することを特徴とする、低鉄損一方向性珪素鋼板の間接通電式

連続電解エッチング装置。

【請求項１２】

前記低鉄損一方向性珪素鋼板の進行方向に配設された電極のうちの最後の電極を、前記Ｂ系電極とすることを特徴とする、請求項１１に記載の低鉄損一方向性珪素鋼板の間接通電式連続電解エッチング装置。

【請求項１３】

前記複数個の電極として、前記低鉄損一方向性珪素鋼板の進行方向に、金属帯の片面当たり、最小単位のＡ系、Ｂ系の順で、一対、計２電極となる電極群が配設されていることを特徴とする、請求項１１に記載の低鉄損一方向性珪素鋼板の間接通電式連続電解エッチング装置。

【請求項１４】

前記（Ｉ）の電圧印加の時の単位時間あたりの通電量［Ａ／ｄｍ^{2}］を、前記（II）の電圧印加のときの通電量［Ｃ／ｄｍ^{2}］以下に制御する機能を有することを特徴とする請求項１１ないし請求項１３のいずれか１項に記載の低鉄損一方向性珪素鋼板の間接通電式連続電解エッチング装置。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属帯の間接通電式連続電解エッチング方法および間接通電式連続電解エッチング装置に関し、特に、電源トランスの鉄心等に利用される歪取り焼鈍後に鉄損が劣化し難い低鉄損一方向性珪素鋼板の製造に好適な、金属帯の間接通電式連続電解エッチング方法および間接通電式連続電解エッチング装置に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

鋼帯などの金属帯に、電気絶縁性のエッチングマスク（エッチングレジスト）を選択的に（エッチングパターンを付与して）形成し、電解エッチングにより連続して溝加工することにより、金属帯の材料特性を改善する従来技術の例としては、特許文献１や特許文献２等で開示されている、変圧器その他の電気機器の鉄心としての用途に好適な低鉄損方向性電磁鋼板の製造方法の発明の例がある。

連続式の電解エッチングには、間接通電方式か、または直接通電方式が検討されてきたが、例えば、特許文献３で開示されている直接通電式電解エッチング装置の発明で認識された課題のように、間接通電方式では、短絡電流が流れ、正確なエッチング量の制御を行うことが困難であることから、従来、工業的には、連続式の電解エッチッグに間接通電方式が採用されることはなかった。

【０００３】

従来の金属帯の直接通電式連続電解エッチング装置の概略を、特許文献３で開示されている発明を例にして、以下に説明する。すなわち、当該装置は、図７に示すように、片面に電気絶縁性のエッチングレジストが施された金属帯の電解エッチング装置であって、電解エッチング槽２と、陽極であるコンダクターロール１６と、当該コンダクターロール１６と金属帯１を介在して相接するように配設されたバックアップロール１７と、電解エッチング槽２の電解液３に浸漬された陰極１５と、金属帯１を電解液３に浸漬するための浸漬用ロール１３とを有し、金属帯１のエッチングレジスト面が下向きに通板され、当該金属帯１のエッチングレジスト面側と相対向して陰極１５が上向きに、かつ当該エッチングレジスト面と陰極間距離が所定間隔となるように配設され、コンダクターロール１６が金属帯１のエッチングレジストが施されていない面に、バックアップロール１７が金属帯１のエッチングレジスト面にそれぞれ当接されるように配設されている。陽極と陰極は整流電源７に接続され、金属帯１への直接通電により、電解エッチングが施される。また、コンダクターロール１６は、電解エッチング槽２の電解液３の外側に配設され、短絡電流の発生が防止されている。

【０００４】

ところで、電解エッチングとは異なるものの隣接技術分野である電解酸洗の技術分野では、間接通電式での金属帯の連続処理方法が工業的に実用化されている。その中で、特に特許文献４には、図８に示すように、電解槽２内における陽極１８と陰極１５の間に非導電性材料６を配設することで漏れ電流を有利に低減できる効果を奏する鉄鋼材料の電解酸洗装置の発明が開示されている。

【０００５】

【特許文献１】

特開昭６３－０４２３３２号公報

【特許文献２】

特公平０８－００６１４０号公報

【特許文献３】

特開平１０－２０４６９９号公報

【特許文献４】

特開平０６－２２０６９９号公報

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

上記従来技術の直接通電式の連続電解エッチングでは、コンダクターロールから金属帯へ直接通電する方法であるため、金属帯のコンダクターロールが当接する側の片面は、当然のことながら電気伝導性（導電性）を維持しておく必要がある。このような従来技術では、エッチングパターンを形成した電気絶縁性のエッチングレジストを施して電解エッチングを行うことができるのは、一度の処理では、金属帯のコンダクターロールが当接しない側の片面だけとならざるを得ないため、金属帯の両面に電解エッチングを施す必要がある場合には、片面ずつ計２回の処理工程を経る必要があることになり、製造コストが増大するだけでなく生産性が悪いという問題があった。

また、金属帯の片面だけの電解エッチングの場合でも、処理前の金属帯の両面が何らかの前処理で既に電気絶縁性の皮膜に覆われていて、その皮膜は製品上除去できないか除去することが経済的に大きな負担となる場合には、上記従来技術そのものが電解エッチングに適用できないという問題があった。

【０００７】

以上のような問題は、電解エッチングを直接通電式から間接通電式に変更することにより解決できる可能性があるが、間接通電式の電解エッチングは、工業的に前例がない技術であるだけに、電解エッチング条件や電解エッチング後の品質（溝形状等）の安定性等、不明な事項が多く、技術的には未完成なものと言わざるを得ない。

【０００８】

そこで、本発明は、上記の従来技術の問題点を有利に解決するために、従来、工業的に実用化されていなかった間接通電式の連続電解エッチング技術を採用するとともに、従来の間接通電式連続電解エッチングの問題点をも有利に解決して、エッチングにより形成される溝の形状を安定させ、溝の幅、溝の深さをより均一とし、特に、電源トランスの鉄心等に利用される歪取り焼鈍後に鉄損が劣化し難い低鉄損一方向性珪素鋼板の製造に好適な、金属帯の間接通電式連続電解エッチング方法および間接通電式連続電解エッチング装置を提供することを目的とするものである。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

まず、本発明に至るまでの予備的な検討について説明する。

すなわち、金属帯の間接通電式連続電解エッチングについて基礎的なデータを収集するために、上記特許文献４に記載の「電解酸洗」に関する発明に類似の、片側の表面にエッチングマスクが選択的に（エッチングパターンを付与して）形成され、残る片側の表面にエッチングマスクが全面的に形成された金属帯に、「電解エッチング」により連続して溝加工する予備実験を行った。

【００１０】

図５は、実験装置の概略を長手方向垂直断面図で示すものである。主たる構成は、連続して通板される片側の表面にエッチングマスクが選択的に（エッチングパターンを付与して）形成された金属帯１のエッチング面と相対向して金属帯１の進行方向に、電極ａ４′、電極ｂ５′を順次設置し、金属帯１と電極ａ４′、電極ｂ５′の間に電解液３を充填し、電極ａ４′と電極ｂ５′の間に、直流電源装置７を配置している。直流電源装置７と電極ａ４′の間には、開閉器９が設置されており、この開閉器９を閉にすることにより、電極ａ４′と電極ｂ５′の間で、電極ａ４′が陽極となる電圧印加を行う。また、開閉器９を開とすることにより、電圧印加を中断する。また、金属帯１の搬送ロールとして、電解槽２の入出側には、リンガーロール１１、１２が設置され、電解液３の槽外への流出を抑制している。槽内には、シンクロール１３、１４が設置され、電極ａ４′、電極ｂ５′と金属帯１の距離を一定に保持している。

【００１１】

図６に、従来の金属帯の電解酸洗の場合の電圧印加の例に倣った、図５の実験装置における電極ａ４′と電極ｂ５′の間の電極ａ４′に対する電圧印加の例を示す。この電圧印加により、電解電流が、電極ａ４′より、同電極に相対する電解液３、金属帯１のエッチングパターン部を通って金属帯１へ流れ、さらには電極ｂ５′に相対する金属帯１のエッチングパターン部、電解液３を経て電極ｂ５′へと流れる。

【００１２】

なお、電極ａ４′と電極ｂ５′の間の電解槽２内には、電解液３を介して、電極ａ４′から電極ｂ５′へ、直接、電流が流れることを抑制する目的で、非電導性材料からなる遮蔽板６が設置されている。また、電極ａ４′は、いわゆるアノード（陽極）であり電極自身がエッチングされることのないようにＰｔ系の不溶性電極を採用し、一方、電極ｂ５′は、いわゆるカソード（陰極）でありＳＵＳ３１６からなる電極を採用した。

【００１３】

以上のような、図５の実験装置を用いて、本発明者らは、電極ａ電極ｂ間で電極ａに、図６に示した電圧印加を行い、エッチングマスクが選択的に（エッチングパターンを付与して）形成された金属帯１の電解エッチングによる溝加工を行って、その溝の形状（幾何学形状、溝の幅、溝の深さ）を観察した。

なお、実験に用いた金属帯１は、仕上焼鈍された方向性珪素鋼板であり、その両側の表面には仕上焼鈍中に生成したフォルステライト（Mg_2SiO_4）皮膜と、さらにその皮膜上に張力付与型皮膜（燐酸系の絶縁皮膜）が塗布後、焼き付けられて形成されている。そして、その片側の表面には、レーザ光線によりフォルステライト皮膜と張力付与型皮膜を選択的に除去して地鉄を露出させたエッチングパターンが形成されている。なお、この張力付与型皮膜は、電気絶縁性皮膜であるため、エッチングマスクとして利用することができる。また、電解液３は、ＮａＣｌの水溶液を用いた。

【００１４】

図４に、本発明の目標とする電解エッチングで形成される溝形状（イ）と、本実験の電解エッチングで形成された溝形状の観察結果例（ロ）～（ニ）を示す。

観察された電解エッチングの溝形状は、（ロ）傾斜型、（ハ）幅拡がり型、（ニ）局部エッチング型と分類できるように、幾何学形状が非常に不安定であり、溝の幅、溝の深さも大きく変動しやすいことが判明した。

そこで、本発明者らは、金属帯の鋼種を変更し、あるいは、電解条件（ＮａＣｌ濃度、電解液温度、溝部の実効電流密度）を変更して、諸々の条件における溝の形状を調査したが、溝の形状を安定させ、溝の深さ、溝の幅のばらつきを大幅に減少させることはできなかった。

【００１５】

本発明者らは、さらに、鋭意検討を重ねるうちに、電解エッチングで形成される溝のなかの物質移動、とりわけ、電解液の淀み（溶解沈殿物）に着目し、効果的に淀みを減少させ、物質移動を円滑に行わしめることにより、エッチングで形成される溝の形状を安定させ、溝の幅、溝の深さをより均一にできるのではないかという発想を得て、確認実験を行っ

た。その結果、電解液の淀み（溶解沈殿物）を減少させる手段として、電解エッチング中に、形成される溝の表面に極短期間の間H_2ガスを周期的に発生させることが極めて有効であることを見出し、本発明を完成したものである。

【００１６】

すなわち、本発明の要旨とするところは、以下のとおりである。

（１）　低鉄損一方向性珪素鋼板の片面または両面をエッチング面とし、少なくとも該エッチング面にエッチングパターンを付与したエッチングマスクが形成された金属帯に、間接通電式電解エッチングにより連続的に溝加工する、金属帯の間接通電式連続電解エッチング方法であって、前記金属帯のエッチング面と相対向して、複数個の電極を、前記金属帯の進行方向に、順次、Ａ系、Ｂ系、Ａ系、Ｂ系、・・・と配設し、前記金属帯と前記電極群の間に電解液を充填して、Ａ系とＢ系の電極の間で、（Ｉ）時間Ｍ＝３～１０msecの間にＡ系電極が陰極となる電圧印加と、（II）時間Ｎ＝４Ｍ～２０Mmsecの間にＡ系電極が陽極となる電圧印加とを交互に繰り返し、矩形状の溝を形成することを特徴とする、低鉄損一方向性珪素鋼板の間接通電式連続電解エッチング方法。

（２）　前記（Ｉ）の電圧印加から前記（II）の電圧印加への移行の際に時間αmsec（α＞０）間、および／または、前記（II）の電圧印加から前記（Ｉ）の電圧印加への移行の際に時間βmsec（β＞０）間、前記Ａ系電極とＢ系電極の間に電圧を印加しない時間の区間を挿むことを特徴とする、上記（１）に記載の低鉄損一方向性珪素鋼板の間接通電式連続電解エッチング方法。

（３）　前記低鉄損一方向性珪素鋼板の進行方向に配設された電極のうちの最後の電極を、前記Ｂ系電極とすることを特徴とする、上記（１）または（２）に記載の低鉄損一方向性珪素鋼板の間接通電式連続電解エッチング方法。

（４）　前記複数個の電極として、前記低鉄損一方向性珪素鋼板の進行方向に、金属帯の片面当たり、最小単位のＡ系、Ｂ系の順で、一対、計２電極となる電極群を用いることを特徴とする、上記（１）または（２）に記載の低鉄損一方向性珪素鋼板の間接通電式連続電解エッチング方法。

（５）　前記（Ｉ）の電圧印加の時の単位時間あたりの通電量［Ａ／ｄｍ^2］を、前記（II）の電圧印加のときの通電量［Ｃ／ｄｍ^2］以下とすることを特徴とする、上記（１）ないし（４）のいずれか１項に記載の低鉄損一方向性珪素鋼板の間接通電式連続電解エッチング方法。

（６）　前記（Ｉ）の電圧印加の時の単位時間あたりの通電量を、１０Ａ／ｄｍ２以上とすることを特徴とする、上記（１）ないし（５）のいずれか１項に記載の低鉄損一方向性珪素鋼板の間接通電式連続電解エッチング方法。

（７）　前記低鉄損一方向性珪素鋼板を、仕上焼鈍された絶縁皮膜を表面に有する方向性珪素鋼板とし、該絶縁皮膜を前記エッチングマスクとして使用することを特徴とする、上記（１）ないし（６）のいずれか１項に記載の低鉄損一方向性珪素鋼板の間接通電式連続電解エッチング方法。

（８）　前記低鉄損一方向性珪素鋼板を、冷間圧延された方向性珪素鋼板とすることを特徴とする、上記（１）ないし（６）のいずれか１項に記載の低鉄損一方向性珪素鋼板の間接通電式連続電解エッチング方法。

（９）　前記低鉄損一方向性珪素鋼板を、表面にフォルステライト皮膜と該皮膜上に表面張力付与型の絶縁皮膜を有する方向性珪素鋼板とすることを特徴とする、上記（７）に記載の低鉄損一方向性珪素鋼板の間接通電式連続電解エッチング方法。

（１０）　前記低鉄損一方向性珪素鋼板を、地鉄表面に表面張力付与型の絶縁皮膜を有する方向性珪素鋼板とすることを特徴とする、上記（７）に記載の低鉄損一方向性珪素鋼板の間接通電式連続電解エッチング方法。

（１１）　冷間圧延された方向性珪素鋼板の片面または両面をエッチング面とし、少なくとも該エッチング面にエッチングパターンを付与したエッチングマスクが形成された金属帯に、間接通電式電解エッチングにより連続的に溝加工する、金属帯の間接通電式連続電解エッチング装置であって、（ａ）電解エッチング槽と、（ｂ）前記金属帯の、少なくと

もエッチング面と相対向する側に、前記金属帯の進行方向に、順次、Ａ系、Ｂ系、Ａ系、Ｂ系、・・・と複数個の電極が配設され、かつ、前記電解エッチング槽の電解液に浸漬される電極群と、（ｃ）前記金属帯の同一面に相対向し、かつ、互いに隣接するＡ系とＢ系の電極の間に配設された非導電性材料の遮蔽板と、（ｄ）Ａ系とＢ系の電極の間で、（Ｉ）時間Ｍ＝３～１０msecの間にＡ系電極が陰極となる電圧制御と、（II）時間Ｎ＝４Ｍ～２０Ｍmsecの間にＡ系電極が陽極となる電圧制御と、（III）所定の時間、Ａ系電極に電圧を印加しない電圧制御とを任意に組み合わせた電圧制御を行う電源装置と、を有し、矩形状の溝を形成することを特徴とする、低鉄損一方向性珪素鋼板の間接通電式連続電解エッチング装置。

（１２）　前記低鉄損一方向性珪素鋼板の進行方向に配設された電極のうちの最後の電極を、前記Ｂ系電極とすることを特徴とする、上記（１１）に記載の低鉄損一方向性珪素鋼板の間接通電式連続電解エッチング装置。

（１３）　前記複数個の電極として、前記低鉄損一方向性珪素鋼板の進行方向に、金属帯の片面当たり、最小単位のＡ系、Ｂ系の順で、一対、計２電極となる電極群が配設されていることを特徴とする、上記（１１）に記載の低鉄損一方向性珪素鋼板の間接通電式連続電解エッチング装置。

（１４）　前記（Ｉ）の電圧印加の時の単位時間あたりの通電量［Ａ／ｄｍ^2］を、前記（II）の電圧印加のときの通電量［Ｃ／ｄｍ^2］以下に制御する機能を有することを特徴とする上記（１１）ないし（１３）のいずれか１項に記載の低鉄損一方向性珪素鋼板の間接通電式連続電解エッチング装置。

【００１７】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照しながら、本発明の実施の形態を説明する。

図１に、金属帯の片面または両面をエッチング面とし、少なくとも該エッチング面にエッチングパターンを付与したエッチングマスクが形成された金属帯に、間接通電式連続電解エッチングにより溝加工する設備の構成図を、長手方向垂直断面図で模式的に示す。

主たる構成は、連続して通板される片側の表面にエッチングマスクが選択的に形成された金属帯１のエッチング面と相対向して金属帯１の進行方向に、電極Ａ４、電極Ｂ５を順次設置し、金属帯１と電極Ａ４、電極Ｂ５の間に電解液３を充填し、電極Ａ４と電極Ｂ５の間に、直流電源装置７、８を配置している。直流電源装置７、８と電極Ａ４の間には、それぞれ、開閉器９、１０が設置されており、また、直流電源装置７、８と電極Ｂ５の間には、それぞれ、開閉器９′、１０′が設置されている。開閉器９、９′を閉にし、開閉器１０、１０′を開にすることにより、電極Ａ４と電極Ｂ５の間で電極Ａ４に正の電圧を印加し、また、開閉器９、９′を開にし、開閉器１０、１０′を閉とすることにより、電極Ａ４と電極Ｂ５の間で電極Ａ４に負の電圧を印加する。なお、開閉器９、９′１０、１０′をすべて、開とすることにより、電圧印加を中断する。

なお、電極Ａ４から電極Ｂ５へ、あるいは、電極Ｂ５から電極Ａ４へ、電解液３を介して直接電流が流れる漏れ電流を抑制する目的で、電極Ａ４と電極Ｂ５の間の電解槽２内に非導電性材料からなる遮蔽板６が設置されている。

【００１８】

図２に、本発明による電極Ａと電極Ｂの間の電極Ａへの電圧印加例を示す。

通常、電極Ａ４と電極Ｂ５との間で電極Ａ４に正の電圧印加または負の電圧印加をそれぞれ行うことにより、所定の電解電流が流れるよう調整されている。例えば、電極Ａ４への電圧印加が正の電圧印加（電極Ａが陽極となる）の場合は、所定の電解電流が、電極Ａ４より、同電極に相対する電解液３、金属帯１のエッチングパターン部（陰極となる）を通って金属帯１へ流れ、さらには電極Ｂ５に相対する金属帯１のエッチングパターン部（陽極となる）、電解液３を経て電極Ｂ５（陰極となる）へと流れる。この電解電流により、電極Ｂ５に相対する側の金属帯１のエッチングパターン部では、陽極反応

$Me \rightarrow Me^{+} + e^{-}$（金属帯が鋼帯の場合、$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$）

により電解エッチングが進行することになる。逆に、電極Ａ４への電圧印加が負の電圧印

加（電極Ａが陰極となる）の場合は、上記の場合と逆向きに所定の電流が流れることになるが、上記の電極Ｂ５（陽極となる）に相対する側の金属帯１のエッチングパターン部（陰極となる）では、陰極反応（電子受容反応）

$2H^{+}+2e^{-}\rightarrow H_2\uparrow$

により発生したH_2ガスにより、電解エッチング中に発生したエッチングパターン部近傍の電解液の淀み（溶解沈殿物）を減少させることができる。

【００１９】

なお、本発明では、電極Ａ４も電極Ｂ５も、ともに陽極になる場合と陰極になる場合があることから、陽極の場合に電極自身が電解エッチングされることのないように例えばＰｔ系等の不溶性材料から製作するのがよい。

また、金属帯を高速で電解エッチング処理する手段として、電解槽のなかの電極配置を電極Ａ、電極Ｂ、電極Ａ、電極Ｂ・・・・・・、電極Ａ、電極Ｂと複数設置することが有効である。さらに、電解槽を複数設置することも有効である。なお、本明細書では、複数の電極Ａまたは電極Ｂを総称してＡ系電極またはＢ系電極といい、単に電極Ａまたは電極Ｂということもある。

【００２０】

図２で示す電圧印加のパターンについて、Ａ系とＢ系の電極の間で、（Ｉ）時間Ｍ＝３～１０msecの間にＡ系電極が陰極となる電圧印加と、（II）時間Ｎ＝４Ｍ～２０Ｍmsecの間にＡ系電極が陽極となる電圧印加とを、交互に繰り返すことが必要である。

上記（Ｉ）のＡ系電極を陰極、Ｂ系電極を陽極とする場合、Ｍを電圧印加時間（msec）とするとき、Ｍが３msec未満の時間の電圧印加では、エッチングで形成された溝部の表面でのH_2ガスの発生が溝の中の電解液（沈殿物）の淀みを除去するのに充分でなく、一方、Ｍが１０msec超の時間の電圧印加では、電解エッチングの電流効率の低下を招くことから、時間Ｍ＝３～１０msecと規定した。

【００２１】

また、上記（II）のＡ系電極を陽極、Ｂ系電極を陰極とする場合、Ｎを電圧印加時間（msec）とするとき、Ｎが４Ｍmsec未満の電圧印加では、電解エッチングの電流効率の低下を招き、一方、Ｎが２０Ｍmsec超の電圧印加では、電解エッチングで形成された溝の中の淀み（沈殿物）が大きくなりすぎ、溝のなかの電解液（沈殿物）の淀みを除去するのが困難になることから、時間Ｎ＝４Ｍ～２０Ｍmsecと規定した。

【００２２】

図９の装置は、図１の装置の（Ｉ）の電圧印加を行う直流電源装置８と開閉器１０′の間に、抵抗１９を設置したものである。この抵抗１９を増加・減少させることにより、（Ｉ）の電圧印加のときの、電極Ｂ５より、同電極に相対する電解液３、金属帯１のエッチングパターン部（陰極となる）を通って金属帯１へ流れ、さらには電極Ａ４に相対する金属帯１のエッチングパターン部（陽極となる）、電解液３を経て電極Ａ４（陰極となる）へと流れる電流を減少・増大させることができる。

【００２３】

ここで、電極Ａ、電極Ｂを複数設置するとき、あるいは、電解槽を複数設置するときの電極の配置について説明する。一般的にいえば、金属帯の進行方向の最後の電極は、電解液中の物質の陰極反応による金属帯（陰極）への付着を防止する（金属帯のエッチングパターン部を陽極にする）観点から、陰極であることが望ましい。本発明では、電極Ａと電極Ｂとは、陽極と陰極とに交互に切り替えて使用されるが、上記（Ｉ）、（II）の電圧印加での時間配分は常にＮ＞Ｍであるため、Ｂ系電極が主として陰極となる。そこで、金属帯の進行方向の最後の電極は、上記の電解液中の物質の金属帯への付着を防止する観点から、主として陰極となるＢ系とすることが望ましい。

【００２４】

また、前記（Ｉ）の電圧印加から前記（II）の電圧印加への移行の際に時間αmsec（α＞０）間、および／または、前記（II）の電圧印加から前記（Ｉ）の電圧印加への移行の際に時間βmsec（β＞０）間、前記Ａ系電極とＢ系電極の間に電圧を印加しない時間の区間

を挿むことも電解エッチングを安定して行うことに有効である。実際の電解エッチング設備では、電解電源装置と電極Ａ、電極Ｂとの間、あるいは、電極Ａ、電極Ｂと金属帯との間にそれぞれ電気的な、いわゆるＬＣ回路が形成され、印加電圧の陽極、陰極の切替のときに生じる時間遅れが問題となる場合があるからである。このＬＣ回路による時間遅れの問題は、設備規模が大きくなるほど顕在化することになる。このような問題を解決するための本発明による電極Ａと電極Ｂの間の電極Ａへの電圧印加例を、図３に示す。
ただし、αまたはβが１０msec超となる長い電圧印加しない時間を採用すると、電解エッチング速度の低下、あるいは、電解エッチング設備（電解槽）の長大化を招くので好ましくなく、また、αまたはβが１msec未満では、上記のＬＣ回路による時間遅れの問題の有効な解決手段とはなりえないため、αまたはβは１～１０msecの範囲にするのが望ましい。

【００２５】
本発明者らは、図１に示した設備の電極Ａ電極Ｂ間で電極Ａに、図３に示した電圧印加を行い、エッチングパターンを付与したエッチングマスクが形成された金属帯の電解エッチングによる溝加工を行って、その溝の形状（幾何学形状、溝の幅、溝の深さ）を観察した。その結果、本発明による電解エッチングで形成された溝の形状は非常に安定化し、全て、図４の（イ）のような凹型の形状となり、溝の幅、溝の深さもより均一となり、バラツキは大幅に改善されていることを確認した。

【００２６】
なお、実験に用いた金属帯１は、仕上焼鈍された方向性珪素鋼板であり、その両側の表面には仕上焼鈍中に生成したフォルステライト（Mg_2SiO_4）皮膜と、さらにその皮膜上に張力付与型皮膜（燐酸系の絶縁皮膜）が塗布後、焼き付けられて形成されている。そして、その片側の表面には、レーザ光線によりフォルステライト皮膜と張力付与型皮膜を選択的に除去して地鉄を露出させたエッチングパターンが形成されている。なお、この張力付与型皮膜は、電気絶縁性皮膜であるため、エッチングマスクとして利用することができる。また、電解液３は、ＮａＣｌの水溶液を用いた。

【００２７】
　また、前記（Ｉ）の電圧印加の時の単位時間あたりの通電量（電流密度）を、前記（II）の電圧印加のときの通電量以下とすることも、電解エッチングを効率的に行うことに有効である。前記（Ｉ）の電圧印加の時の単位時間あたりの通電量が前記（II）の電圧印加のときの通電量を超えると、電解エッチング速度の低下、あるいは、電解エッチング設備（電解槽）の長大化を招くので好ましくないからである。
　一方、前記（Ｉ）の電圧印加の時の単位時間あたりの通電量を、$10A/dm^2$以上とすることも、電解エッチングを安定して行うことに有効である。$10A/dm^2$未満では、発生H_2ガスの噴出力が小さく、電解エッチングで形成された溝の中の淀みを除去する効率が悪くなり好ましくないからである。
　図１０は、上記のように単位時間あたりの通電量を制御する際の、電極Ａと電極Ｂの間の電極Ａへの電圧印加例を示すものである。ここでは、電解エッチングの電気回路の電気抵抗が変化しない場合は、単位時間あたりの通電量の制御は電圧制御で代替できることを前提としている。図９の装置は、可変抵抗１９を調整して電圧制御することにより単位時間あたりの通電量を制御している例である。

【００２８】
本発明に使用する電解電源装置は、上記の直流電源装置と開閉器による切替システムに限定されるものではなく、上記に記述の電圧印加サイクルをとれるものであれば、方式を問わない。いわゆる、６相半波整流波形の、トランジスター方式でも、インバータ方式でも有効である。また、抵抗も必ずしも単独に設置する必要はなく、上記に記述の（Ｉ）の電圧印加のときの通電量を制御できるものであれば、方式は問わず、勿論、直流電源方式と組み合わせたものでかまわない。

【００２９】
本発明は、金属帯の片面または両面をエッチング面とし、少なくとも該エッチング面にエ

ッチングパターンを付与したエッチングマスクが形成された金属帯に、連続して、間接通電式の電解エッチングにより安定して溝加工する場合のすべてに対して有効である。金属帯の片面のみをエッチング面とする場合の残る片側の面は、エッチングマスクを全面的に形成してもよいし、形成しなくてもよい。

【００３０】

なお、本明細書では、金属帯の片側の表面を電解エッチングする装置は図１、図９で例示したとおりであるが、金属帯の両側の表面を電解エッチングする装置は、図１、図９で例示した装置において、電極部と電源装置部を図８の装置のように金属帯の上面側と下面側の両側に配設するだけであるため、本発明例としての図示を省略している。

【００３１】

本発明による効果は、特に、表面にエッチングマスクが形成された仕上焼鈍された珪素鋼板に電解エッチングを施した「歪取り焼鈍による鉄損劣化がない耐歪取り焼鈍低鉄損一方向性珪素鋼板」について顕著である。これは、このような珪素鋼板では、電解エッチングで形成される溝形状のバラツキがそのまま磁性のバラツキとなって問題が顕在化するからである。

もちろん、張力付与型皮膜（燐酸系の絶縁皮膜）が塗膜され、その片側の表面にエッチングマスクが選択的に形成された、フォルステライト（$\mathrm{Mg_2SiO_4}$）を有しない方向性珪素鋼板でもその効果は有効である。

【００３２】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

（実施例１）

電解エッチング前の金属帯は、下記条件下で、最終板厚まで冷間圧延し、脱炭焼鈍後、ＭｇＯからなる焼鈍分離材を両側の表面に塗布・乾燥し、更に、仕上焼鈍し、仕上焼鈍中に両表面に生成したフォルステライト（$\mathrm{Mg_2SiO_4}$）皮膜の上に張力付与型皮膜（燐酸系の絶縁皮膜）を塗布した後、焼き付けた方向性珪素鋼板であり、その片側の表面には、さらに、レーザ光線によりフォルステライト皮膜と張力付与型皮膜を選択的に除去して地鉄を露出させたエッチングパターンが形成されている方向性珪素鋼板である。なお、この張力付与型皮膜は、電気絶縁性皮膜であるため、エッチングマスクとして利用することとした。

【００３３】

上記のような前処理が施された方向性珪素鋼板に、図１または図５に示す間接通電式連続電解エッチング装置を用いて、電解エッチング処理を施した。

[方向性珪素鋼板]　板厚　０．２２mm、板幅　１０００mm

[エッチングマスク]　鋼帯長手方向に直角な方向（鋼帯幅方向）に、
３mmピッチ、幅０．２mmのエッチングパターンを有する。

[電解液]　組成５００ｇ－ＮａＣｌ／ｌ、液温　６０℃

[目標溝深さ]　０．０２mm

[電解電流]　３５０Ｃ／$\mathrm{dm^2}$（Ａ・ｓ／$\mathrm{dm^2}$）

電解エッチング後、鋼帯の幅方向における電解エッチングで形成された溝の形状パターン、溝の深さのばらつきを評価した。

【００３４】

表１に、図１または図５に示す装置に、図２、図３、図６いずれかの電圧印加をしたときの試験条件と結果を示す。

Ｎｏ．１～５に示される本発明例では、溝の形状は、全て凹型（イ）であり安定しており、その結果、溝の深さのバラツキ（％）（（溝の深さの標準偏差）／（溝の深さの平均値）×１００）は、極めて小さいことが分かる。なお、本発明例のＮｏ．５では、ＬＣ回路による時間遅れの問題を回避するための特別な回路構成を採用したが、この回路構成は公知技術に基づくものであるため詳細な説明は省略する。

【００３５】

一方、電極Ａへの負の電圧印加時間が短い比較例のＮｏ．１１、および、正の電圧印加時間／負の電圧印加時間の比率が２０を超える比較例のＮｏ．１２、１３では、溝の形状は、一部凹型（イ）が認められるものの、依然として、溝の形状が、傾斜型（ロ）、幅拡がり型（ハ）、局部エッチング型（ニ）が混在しており、その結果、溝の深さのバラツキは大きく、満足できる品質ではなかった。

また、従来の電圧印加法による比較例のＮｏ．１４は、溝の形状は、凹型（イ）は認められず、傾斜型（ロ）、幅拡がり型（ハ）、局部エッチング型（ニ）が混在しており、その結果、溝の深さのばらつきは更に大きいものであった。

【００３６】

【表１】

No.	電極AとBとの間の電極Aへの電圧印加			無電圧印加の時間		溝の形状				溝の深さのバラツキ (%)	備考
	負の印加時間 (msec)	正の印加時間 (msec)	パターン	α (msec)	β (msec)	イ (%)	ロ (%)	ハ (%)	ニ (%)		
1	3	12	図3	3	3	100	0	0	0	8.0	本発明例
2	3	60	図3	3	7	100	0	0	0	7.8	〃
3	10	40	図3	7	10	100	0	0	0	7.6	〃
4	10	200	図3	10	10	100	0	0	0	8.2	〃
5	7	100	図2	0	0	100	0	0	0	8.1	〃
11	1	12	図3	3	3	50	20	10	20	10.3	比較例
12	3	120	図3	3	7	60	10	10	20	10.0	〃
13	10	300	図3	7	10	25	25	25	25	10.5	〃
14	なし	連続	図6	—	—	0	30	40	30	11.5	〃

【００３７】

（実施例２）

電解エッチング前の金属帯は、実施例１と同じである。

上記のような前処理が施された方向性珪素鋼板に、図9に示す間接通電式連続電解エッチング装置を用いて、電解エッチング処理を施した。

[方向性珪素鋼板]　板厚　０．２２mm、板幅　１０００mm

[エッチングマスク] 鋼帯長手方向に直角な方向（鋼帯幅方向）に、
3㎜ピッチ、幅０．２㎜のエッチングパターンを有する。
[電解液] 組成５００ｇ－ＮａＣｌ／ｌ、液温 ６０℃
[目標溝深さ] ０．０２㎜
[電解電流] （Ｉ）の電圧印加期間 ０．４～２５０Ａ／ｄｍ^2（エッチング部位）
（II）の電圧印加期間 ３５０Ｃ／ｄｍ^2（Ａ・ｓ／ｄｍ^2）

電解エッチング後、鋼帯の幅方向における電解エッチングで形成された溝の形状パターン、溝の深さのばらつきを評価した。

【００３８】

表２に、図９に示す装置に、図３、図１０のいずれかの電圧印加をしたときの試験条件と結果を示す。

本発明例のＮｏ．６は、前記（Ｉ）の電圧印加の時の時間単位あたりの通電量を、前記（II）の電圧印加の時の時間あたりの通電量と同じとしたものである。本発明例のＮｏ．７、８、比較例のＮｏ．１５、１６は、本発明例のＮｏ．６から、順次、前記（Ｉ）の電圧印加の時の時間単位あたりの通電量を、減少させて試験を行ったものである。ちなみに、本発明例のＮｏ．６の電圧印加は、図３の電圧印加に相当する。

Ｎｏ．６～8に示される本発明例では、溝の形状は、全て凹型（イ）であり安定しており、その結果、溝の深さのバラツキ（％）（（溝の深さの標準偏差）／（溝の深さの平均値）×１００）は、極めて小さいことが分かる。

一方、電圧印加（Ｉ）の単位時間あたりの通電量が低い比較例のＮｏ．１５、１６では、溝の形状は、一部凹型（イ）が認められるものの、依然として、溝の形状が、傾斜型（ロ）、幅拡がり型（ハ）、局部エッチング型（ニ）のものが混在しており、その結果、溝の深さのバラツキは大きく、満足できる品質ではなかった。

【００３９】

【表２】

No.	電極AとBとの間の電極Aへの電圧印加 負の印加時間(msec)	負の電流密度(A/dm^2)	正の印加時間(msec)	パターン	無電圧印加の時間(msec) α	β	溝の形状 イ(%)	ロ(%)	ハ(%)	ニ(%)	溝の深さのバラツキ(%)	備考
6	7	250	60	図3	7	7	100	0	0	0	7.6	本発明例
7	7	50	60	図10	7	7	100	0	0	0	7.8	〃
8	7	10	60	図10	7	10	100	0	0	0	7.6	〃
15	7	2	60	図10	7	10	70	10	10	10	9.8	比較例
16	7	0.4	60	図10	7	10	50	15	20	15	10.0	〃

【００４０】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、片面ずつの処理とならざるを得ない直接通電式電解エッチングで金属帯の両面を電解エッチングする場合の非効率の問題や、金属帯の両面にエッチングマスクを有する金属帯の電解エッチングは直接通電式電解エッチングでは処理できないという従来の問題点を有利に解決することができ、従来の間接通電式連続電解エッチングでの電解エッチング溝形状の問題点をも有利に解決して、電解エッチングにより形成される溝の形状を安定させ、溝の幅、溝の深さをより均一とし、特に、電源トランスの鉄心等に利用される歪取り焼鈍後に鉄損が劣化し難い低鉄損一方向性珪素鋼板の製造に好適な、金属帯の間接通電式連続電解エッチング方法および間接通電式連続電解エッチング装置を提供することができるため、その効果は絶大である。

【図面の簡単な説明】

【図１】　本発明に係る、少なくとも片側の表面にエッチングパターンを付与したエッチングマスクが形成された金属帯に、間接通電式電解エッチングにより連続して溝加工する

装置の長手方向垂直断面図による概略説明図である。

【図２】　本発明に係る、Ａ系電極とＢ系電極の間でのＡ系電極への電圧印加例を示す図である。

【図３】　本発明に係る、Ａ系電極とＢ系電極の間でのＡ系電極への電圧印加の別の例を示す図である。

【図４】　電解エッチングで形成される溝の断面形状のパターンを分類して示す図である。

【図５】　従来の金属帯に対する電解酸洗装置に類似のもので、本発明に至る予備実験に用いた装置であって、少なくとも片側の表面にエッチングパターンを付与したエッチングマスクが形成された金属帯に、間接通電式電解エッチングにより連続して溝加工する装置の長手方向垂直断面図による概略説明図である。

【図６】　従来の金属帯に対する電解酸洗で用いられる電圧印加に類似のもので、本発明の予備実験で用いた、図５の実験装置における電極ａと電極ｂの間の電極ａへの電圧印加例を示す図である。

【図７】　従来の金属帯の直接通電式連続電解エッチング装置の概略を、長手方向垂直断面図で説明する図である。

【図８】　従来の金属帯の間接通電式連続電解酸洗装置の概略を、長手方向垂直断面図で説明する図である。

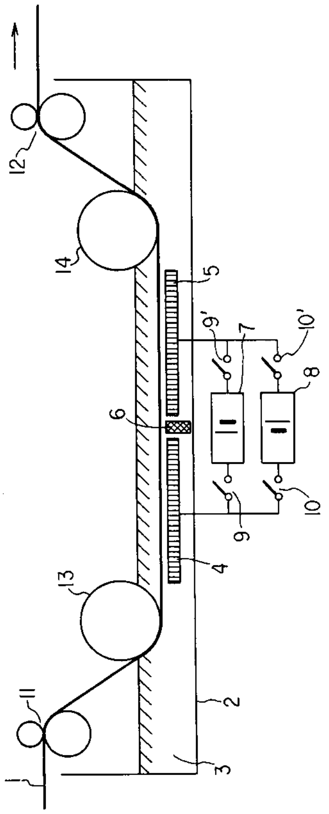
【図９】　本発明に係る、別の、少なくとも片側の表面にエッチングパターンを付与したエッチングマスクが形成された金属帯に、間接通電式電解エッチングにより連続して溝加工する装置の長手方向垂直断面図による概略説明図である。

【図１０】　本発明に係る、Ａ系電極とＢ系電極の間でのＡ系電極への電圧印加の更に別の例を示す図である。

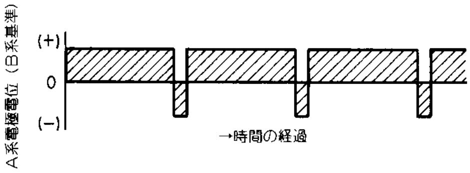
【符号の説明】

１　金属帯
２　電解槽（電解エッチング槽）
３　電解液
４　電極Ａ
４′電極ａ
５　電極Ｂ
５′電極ｂ
６　遮蔽板（非導電性材料）
７、８　直流電源装置
９、９′、１０、１０′　開閉器
１１、１２　リンガーロール
１３、１４　シンクロール（浸漬用ロール）
１５　陰極
１６　コンダクターロール
１７　バックアップロール
１８　陽極
１９　抵抗

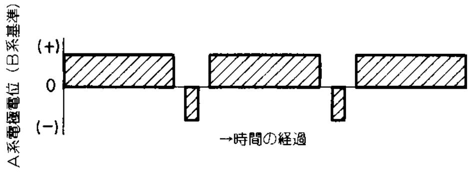
【図１】


12
14
5
9'
7
10'
8
6
10
9
4
13
11
2
1
3

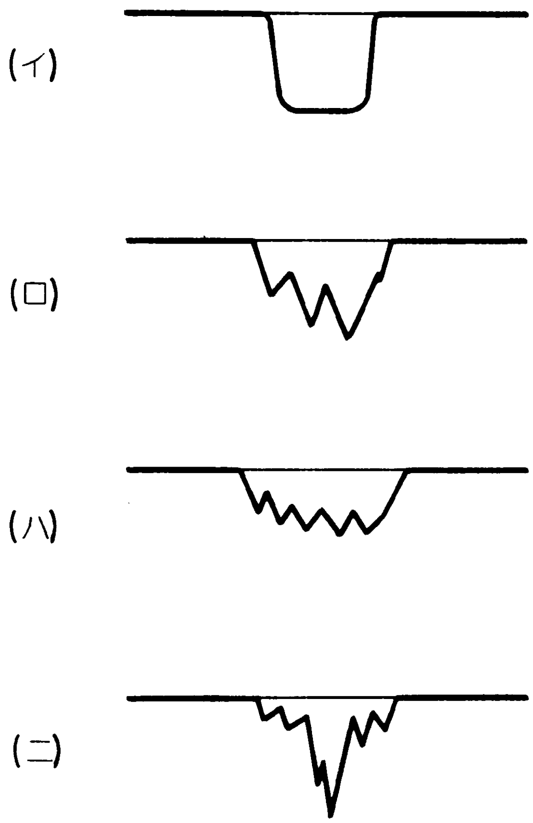
【図２】


A系電極電位（B系基準）
(+)
0
(−)
→時間の経過

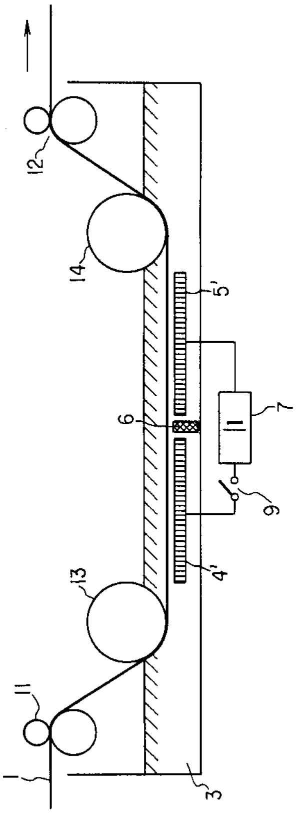
【図３】


A系電極電位（B系基準）
(+)
0
(−)
→時間の経過

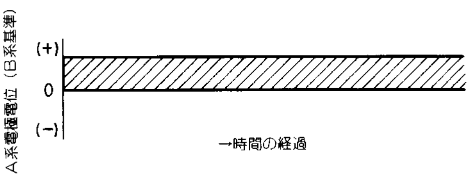
【図４】


(イ)
(ロ)
(ハ)
(ニ)

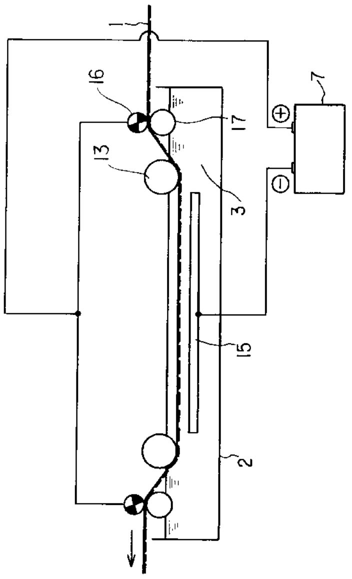
【図５】


12
14
5'
6
7
9
4'
13
11
1
3

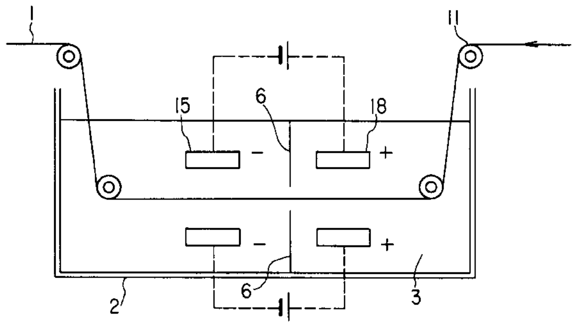
【図６】



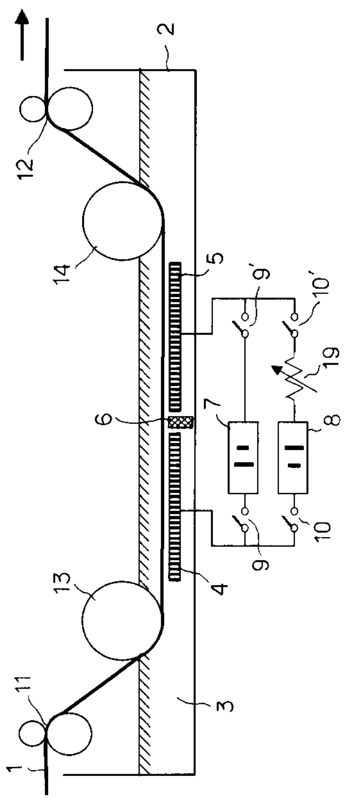
【図７】



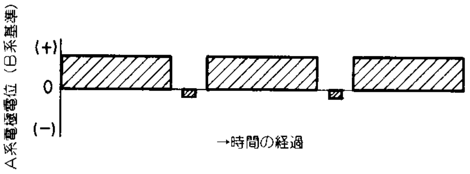
【図８】



【図９】



【図１０】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.　　　　　　　ＦＩ
Ｃ２５Ｆ　3/06
Ｃ２５Ｆ　3/14

(72)発明者　茂木　尚
千葉県富津市新富２０－１　新日本製鐵株式会社　技術開発本部内
(72)発明者　藤倉　昌浩
千葉県富津市新富２０－１　新日本製鐵株式会社　技術開発本部内

審査官　瀬良　聡機

(56)参考文献　特開２００１－３１６８９６（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２９３４９９（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－３２２８４１（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１６８５９６（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－１３６９９７（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２２４３９９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５５－１５８２９８（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２３２３９９（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２２０６９９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C25F　1/00-7/02