



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118974318 A

(43) 申请公布日 2024.11.15

(21) 申请号 202380031149.3

(22) 申请日 2023.03.30

(30) 优先权数据

2022-058900 2022.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/013053 2023.03.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/190806 JA 2023.10.05

(71) 申请人 达泰豪化学工业株式会社

地址 日本

(72) 发明人 芝田宙宜 塘启祐

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 闫俊萍

(51) Int.Cl.

C23C 22/00 (2006.01)

C21D 8/12 (2006.01)

C21D 9/46 (2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

退火分离剂用氧化镁及取向性电工钢

(57) 摘要

本发明的目的为提供用于得到覆膜特性优异的取向性电工钢的退火分离剂用氧化镁。本发明为一种退火分离剂用氧化镁,其BET比表面积为 $12.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $30.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下,由压汞式孔分布测定得到的孔的众数直径为 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上且小于 $0.4\ \mu\text{m}$,孔的众数容积为 $1.3\text{cm}^3/\text{g}$ 以上。

1. 一种退火分离剂用氧化镁,其BET比表面积为 $12.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $30.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下,由压汞式孔分布测定得到的孔的众数直径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且小于 $0.4\mu\text{m}$,孔的众数容积为 $1.3\text{cm}^3/\text{g}$ 以上。

2. 根据权利要求1所述的退火分离剂用氧化镁,其中,CAA40%为50秒以上且170秒以下,C1的含量为500ppm以下,体积基准的累积50%粒径(D_{50})为 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $7.0\mu\text{m}$ 以下。

3. 根据权利要求1或2所述的退火分离剂用氧化镁,其中,Zn、Zr、Ni、Co、Mn的总含量为200ppm以上且10000ppm以下。

4. 根据权利要求1或2所述的退火分离剂用氧化镁,其中,Zn的含量为200ppm以上且10000ppm以下。

5. 一种退火分离剂,其包含权利要求1~4中任一项所述的退火分离剂用氧化镁。

6. 一种取向性电工钢的制造方法,其包括:

在钢板表面形成 SiO_2 覆膜的工序;以及,

将权利要求5所述的退火分离剂涂布在 SiO_2 覆膜的表面,进行退火,由此在钢板表面形成镁橄榄石覆膜的工序。

退火分离剂用氧化镁及取向性电工钢

技术领域

[0001] 本发明涉及退火分离剂用的氧化镁 (MgO) 及取向性电工钢。

背景技术

[0002] 用于变压器或发电机的取向性电工钢通常是对含约3%的硅 (Si) 的硅钢进行热轧,然后冷轧至最终板厚,接着进行脱碳退火、成品退火而制得的。在脱碳退火(一次再结晶退火)中,通过在钢板表面形成 SiO_2 覆膜,在其表面涂布包含退火分离剂用氧化镁的浆料并进行干燥,卷成卷状后,进行成品退火, SiO_2 与MgO发生反应而在钢板表面形成镁橄榄石(Mg_2SiO_4)覆膜。该镁橄榄石覆膜起到对钢板表面赋予张力,降低铁损,提高磁特性,另外赋予钢板绝缘性的作用。

[0003] 该镁橄榄石覆膜决定产品的外观、电绝缘性的好坏,进而决定市场价值。覆膜的生成过程影响钢板表层的抑制剂分解行为,进而影响二次再结晶,其结果,覆膜的好坏影响产品磁特性的好坏。此外,覆膜的外观决定作为取向性电工钢的产品的最终外观。因此,覆膜的外观对产品价值也有影响,对产品成品率的影响也大,覆膜不均时会降低产品的制造成品率。因此,提高该覆膜的特性在取向性电工钢的制造技术中占有重要地位。

[0004] 以往,为了提高取向性电工钢的特性,对退火分离剂用氧化镁进行了研究,为了改善品质,进行了各种各样的努力,例如,对B、CaO、 SO_3 、Cl等杂质浓度、柠檬酸活度(CAA)、BET比表面积、粒度分布等的退火分离剂用氧化镁的粉体特性进行了各种研究。但是,取向性电工钢的制造过程中,氧化镁的作用非常复杂,因此尚未完全弄清氧化镁的各粉体特性的变化给取向性电工钢的产品特性带来了怎样的影响。

[0005] 在这种情况下,有人着眼于氧化镁颗粒所具有的孔,提出了控制其的退火分离剂用氧化镁。专利文献1公开了通过使氧化镁颗粒的 N_2 气体吸附等温线、水蒸气吸附等温线的分布为特定的范围来提高取向性电工钢的磁特性和覆膜特性的技术。另外,专利文献2公开了通过将利用气体吸附法测定的氧化镁颗粒的孔容控制为特定的范围来提高取向性电工钢的磁特性和覆膜特性的技术。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平10-088240号公报

[0009] 专利文献2:日本特开平10-046259号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 但是,专利文献1及2的技术采用气体吸附法,以0.1nm~几十nm的极细小的孔为测定对象,因此在制造上比较难控制,不易稳定地得到赋予良好的覆膜特性的退火分离剂。

[0012] 因此,前文所述的以往的退火分离剂用氧化镁无法完全防止取向性电工钢的覆膜不良的发生,无法稳定地得到覆膜特性优异的取向性电工钢,因此缺乏可靠性。即,尚未发

现具有充分的性能的退火分离剂用氧化镁。

[0013] 为此,本发明的目的在于,提供用于得到覆膜特性优异的取向性电工钢的退火分离剂用氧化镁。具体而言,目的在于提供能够在钢板的表面形成覆膜的外观、覆膜的密合性优异的镁橄榄石覆膜的退火分离剂用氧化镁。另外,本发明的目的在于提出使用了上述退火分离剂用氧化镁的取向性电工钢的制造方法。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明人等为了解决上述技术问题决定着眼于迄今为止未被关注的退火分离剂用氧化镁颗粒的大孔(约100nm以上)区域来进行研究,特别是采用作为可对大孔进行严格评价的方法的压汞式孔分布测定进行了详细研究,结果发现,氧化镁中,将孔的众数直径及众数容积调整为一定范围的氧化镁是更适合得到覆膜的外观、覆膜的密合性优异的取向性电工钢的氧化镁,从而完成了本发明。

[0016] 即,本发明的主旨在于退火分离剂用氧化镁,其BET比表面积为 $12.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $30.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下,由压汞式孔分布测定得到的孔的众数直径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且小于 $0.4\mu\text{m}$,孔的众数容积为 $1.3\text{cm}^3/\text{g}$ 以上。

[0017] 此外,本发明的退火分离剂用氧化镁优选CAA40%为50秒以上且170秒以下,C1的含量为500ppm以下,体积基准的累积50%粒径(D_{50})为 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $7.0\mu\text{m}$ 以下。通过CAA40%、C1含量、 D_{50} 为规定的范围,可以更可靠地得到能够在钢板的表面形成覆膜的外观、覆膜的密合性优异的镁橄榄石覆膜的退火分离剂用氧化镁。

[0018] 此外,本发明的退火分离剂用氧化镁优选Zn、Zr、Ni、Co、Mn的总含量为200ppm以上且10000ppm以下,更优选Zn的含量为200ppm以上且10000ppm以下,进一步优选Zn的含量为200ppm以上且9000ppm以下。通过以规定的范围含有上述元素,能够调整氧化镁的孔的众数容积,因此可以更容易地将孔的众数容积和孔的众数直径控制在规定的范围。因此,可以稳定地得到能够在钢板的表面形成覆膜的外观、覆膜的密合性优异的镁橄榄石覆膜的退火分离剂用氧化镁。

[0019] 另外,本发明的主旨在于包含上述退火分离剂用氧化镁的退火分离剂。通过使用本发明的退火分离剂,可制造磁特性及绝缘特性优异的取向性电工钢。

[0020] 另外,本发明的主旨在于取向性电工钢的制造方法,其包括:在钢板表面形成 SiO_2 覆膜的工序;以及将上述退火分离剂涂布在 SiO_2 覆膜的表面,进行退火,由此在钢板表面形成镁橄榄石覆膜的工序。通过本发明的制造方法,可制造磁特性及绝缘特性优异的取向性电工钢。

[0021] 发明的效果

[0022] 根据本发明,能够提供用于得到磁特性及绝缘特性优异的取向性电工钢的退火分离剂用氧化镁。具体而言,根据本发明,能够提供可在钢板的表面形成覆膜的外观、覆膜的密合性优异的镁橄榄石覆膜的退火分离剂用氧化镁。

具体实施方式

[0023] 本发明的退火分离剂用氧化镁的BET比表面积为 $12.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $30.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下,由压汞式孔分布测定得到的孔的众数直径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且小于 $0.4\mu\text{m}$,孔的众数容积为 $1.3\text{cm}^3/\text{g}$ 以上。

[0024] 本发明中,退火分离剂用氧化镁的孔的众数直径及众数容积通过压汞法来测定。本发明中,通过使用压汞法,可测定氧化镁颗粒的落入大孔(约100nm以上)区域的孔的众数直径及众数容积,能够严格地对其进行控制。

[0025] 具体而言,如下述那样测定氧化镁颗粒的孔的众数直径及众数容积。首先,利用压汞法进行孔分布测定,由此求出表示氧化镁颗粒的孔直径与累积孔容之间的关系的累积孔容曲线。累积孔容曲线的横轴为由压汞压力求出的孔直径,纵轴为累积孔容。由压汞压力换算孔直径时,采用下述(I)式(Washburn公式)。

[0026] $D = - (1/P) \cdot 4 \gamma \cdot \cos \Psi$ (I)

[0027] [其中,D:孔直径(m),P:汞的压入压力(Pa), γ :汞的表面张力(485dyne \cdot cm⁻¹(0.485Pa \cdot m)), Ψ :汞的接触角(130°=2.26893rad).]

[0028] 然后,将求出的累积孔容曲线转换为log微分孔容分布曲线。log微分孔容分布曲线是求出孔容的各测定区间的差(dV)除以孔直径的取对数的差值d(logD)而得到的值(dV/d(logD)),相对于各区间的平均孔直径对该值进行描绘而得到的。可将来自该log微分孔容分布曲线(dV/d(logD))的最大值作为孔的众数容积,可将与(dV/d(logD))的最大值对应的孔直径作为孔的众数直径。

[0029] 本发明的退火分离剂用氧化镁的由压汞式孔分布测定得到的孔的众数直径为0.1 μ m以上且小于0.4 μ m,优选为0.15 μ m以上且小于0.3 μ m。另外,本发明的退火分离剂用氧化镁的由压汞式孔分布测定得到的孔的众数容积为1.3cm³/g以上,优选为1.4cm³/g以上。作为众数容积的上限,例如可以列举小于2.5cm³/g,优选小于2.3cm³/g,更优选小于2.0cm³/g。作为众数容积的范围,可以列举1.3cm³/g以上且小于2.5cm³/g,优选1.3cm³/g以上且小于2.3cm³/g,更优选1.4cm³/g以上且小于2.0cm³/g。

[0030] 由压汞式孔分布测定得到的孔的众数直径为0.1 μ m以上且小于0.4 μ m、孔的众数容积为1.3cm³/g以上的氧化镁可在钢板的表面形成覆膜的外观、覆膜的密合性优异的镁橄榄石覆膜。另一方面,由压汞式孔分布测定得到的孔的众数直径为0.1 μ m以上且小于0.4 μ m、孔的众数容积小于1.3cm³/g的氧化镁无法在钢板的表面形成覆膜的外观、覆膜的密合性优异的镁橄榄石覆膜。

[0031] 像这样,氧化镁颗粒的孔的众数直径及众数容积影响氧化镁的性能的详细机理尚未明确,但本发明人等认为如下。首先,可以认为由压汞式孔分布测定得到的孔直径约0.1~0.4 μ m的范围(即本发明的孔的众数直径的范围)相当于氧化镁的一次颗粒聚集而成二次颗粒内的空隙的直径。其次,可以认为众数容积的值大表明孔直径的分布窄而集中。此处,退火分离剂用氧化镁在使用时是与添加剂等一起悬浊于水中,浆料化形成退火分离剂,将其涂布在钢板上并干燥后,进行最终成品退火,但在浆料化时,氧化镁会在水中停留一段时间,进行部分水合。另外,退火过程中,退火分离剂释放出水分、CO₂等,涂布时体积进一步减少。可以认为此时,由于本发明的退火分离剂用氧化镁的孔的众数容积为1.3cm³/g以上,二次颗粒内的空隙集中在较窄的范围内,因此浆料化时,水中的二次颗粒聚集的松散、水合的进行程度一样。因此,可以保持浆料涂布时的均匀性,另外还可以减少退火过程中由水分、CO₂等的释放导致的体积减少的影响的偏差。其结果,退火分离剂中的所有氧化镁颗粒能够有助于均匀的覆膜形成反应,由此推测能够形成均匀的覆膜。需要说明的是,若孔的众数直径过小,则二次颗粒的聚集强,若孔的众数直径过大,则一次颗粒间的间隙过大,由此孔直

径应该在 $0.1\mu\text{m}$ 以上且小于 $0.4\mu\text{m}$ 的范围。

[0032] 本发明的退火分离剂用氧化镁中,氧化镁的孔的众数直径可以通过公知的方法进行调整,例如可以通过控制氢氧化镁的焙烧温度及时间;粉碎氧化镁、测定粉碎后的众数直径后多次粉碎,使用内置有分级机的粉碎机进行粉碎、以及测定粉碎后的众数直径并进行多次焙烧等来进行调整。

[0033] 孔的众数容积可以采用各种方法进行调整,例如有调整前体氢氧化镁的二次粒径;调整前体氢氧化镁的焙烧条件;添加金属元素;粉碎氧化镁,测定粉碎后的众数容积后多次粉碎;使用内置有分级机的粉碎机进行粉碎;或混合多种氧化镁粉末来调整众数容积等方法,但不限于这些方法。例如,可以通过使退火分离剂用氧化镁以规定的范围含有Zn、Zr、Ni、Co、Mn作为金属元素并进行焙烧来进行调整,典型地,可以通过添加一定量的Zn、Zr、Ni、Co、Mn来进行调整以增大众数容积。其中,通过优选使用Zn,可稳定地调整众数容积,典型地,可以通过添加一定量的Zn来进行调整以增加众数容积的值。

[0034] 另外,上述Zn的总含量优选为 $200\text{ppm} \sim 10000\text{ppm}$ 。优选为 $250\text{ppm} \sim 9500\text{ppm}$,更优选为 $300\text{ppm} \sim 9000\text{ppm}$ 。总含量小于 200ppm 或超过 10000ppm 时,无法得到孔的众数容积为 $1.3\text{cm}^3/\text{g}$ 以上的氧化镁。Zn、Zr、Ni、Co及Mn的含量可通过公知的方法进行控制,例如可以通过控制后述的微量含有物的量的方法进行控制。上述Zn、Zr、Ni、Co及Mn可以它们的氧化物、氢氧化物、氯化物、硫化物、碳酸盐、硫酸盐等形态添加到退火分离剂用氧化镁的前体中。特别是,添加Zn时,优选使用氯化锌和/或氧化锌。需要说明的是,只要没有特别说明,说明书中的ppm是指质量ppm。

[0035] 本发明的氧化镁的BET比表面积为 $12.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $30.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。氧化镁的BET比表面积小于 $12.0\text{m}^2/\text{g}$ 时,氧化镁的一次粒径变得粗大,氧化镁颗粒的反应性变差,镁橄榄石覆膜生成率下降,并且由于氧化镁的颗粒粗大,因此容易残留用酸去除时的残留物。氧化镁的BET比表面积大于 $30.0\text{m}^2/\text{g}$ 时,氧化镁的一次粒径变小,氧化镁颗粒的反应性变得过快,难以形成均匀的镁橄榄石覆膜。因此,本发明中,BET比表面积为 $12.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $30.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下,优选为 $12.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $23.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0036] CAA是根据固相-液相反应,经验性地模拟在实际的电工钢的表面发生的二氧化硅与氧化镁的固相-固相反应的反应性,对包含一次颗粒的氧化镁颗粒的反应性进行测定的方法。若氧化镁的CAA40%大于170秒,则氧化镁颗粒的反应性差,镁橄榄石覆膜形成速度变慢,从而存在无法形成充分的覆膜,取向性电工钢的铁损及磁通密度的特性变差的倾向。另一方面,若氧化镁的CAA40%小于50秒,则存在氧化镁颗粒的反应性变得过快,无法形成均匀的镁橄榄石覆膜,取向性电工钢的覆膜的外观、覆膜的密合性变差的倾向。即,存在若CAA40%小于50秒,则水含量变得过大,而若超过170秒,则反应性过低,无法得到良好的覆膜特性的倾向。因此,本发明中,CAA40%例如为50秒以上且170秒以下,优选为50~150秒的范围,更优选为60~130秒的范围。

[0037] 体积基准的累积50%粒径(D_{50})优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $7.0\mu\text{m}$ 以下。体积基准的累积50%粒径(D_{50})小于 $0.5\mu\text{m}$ 时,活性高,聚集也增大,因此易表现为难以处理,难以形成良好的覆膜。体积基准的累积50%粒径(D_{50})超过 $7.0\mu\text{m}$ 时,氧化镁的一次粒径变得粗大,氧化镁颗粒的反应性变差,因此镁橄榄石覆膜形成速度变慢,难以形成充分的覆膜。更优选的 D_{50} 为 $0.7\mu\text{m}$ 以上且 $6.0\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $5.0\mu\text{m}$ 以下。

[0038] 本发明的氧化镁中,除了前述的锌(Zn)、锆(Zr)、镍(Ni)、钴(Co)、锰(Mn)以外,可以包含例如钙(Ca)、硅(Si)、铝(Al)、铁(Fe)、磷(P)、硼(B)、硫(S)、氟(F)及氯(Cl)等微量含有物。

[0039] 本发明的氧化镁包含钙(Ca)时,钙的含量以CaO换算计优选为0.2~2.0质量%。本发明的氧化镁包含硅(Si)时,硅的含量优选为0.05~0.5质量%。本发明的氧化镁包含铝(Al)时,铝的含量优选为0.01~0.5质量%。本发明的氧化镁包含铁(Fe)时,铁的含量优选为0.01~0.5质量%。本发明的氧化镁包含磷(P)时,磷的含量以 P_2O_3 换算计优选为0.01~0.15质量%。本发明的氧化镁包含硼(B)时,硼的含量优选为0.04~0.15质量%。本发明的氧化镁包含硫(S)时,硫的含量以 SO_3 换算计优选为0.01~1.5质量%。本发明的氧化镁包含氟(F)时,氟的含量优选为0.05质量%以下。本发明的氧化镁包含氯(Cl)时,氯的含量优选为500ppm以下,更优选为400ppm以下,进一步优选为300ppm以下。

[0040] 本发明的氧化镁中,例如由压汞式孔分布测定得到的孔总面积可以为 $5m^2/g$ 以上且小于 $30m^2/g$,另外例如由压汞式孔分布测定得到的平均孔径可以为 $0.2\mu m$ 以上且小于 $3.0\mu m$ 。需要说明的是,本发明中,孔总面积为将孔假设为圆筒形并由测定数据求出的孔面积的总和。孔总面积及平均孔径使用压入压力截至59950.54psia的测定值。另外,氧化镁的孔总面积及平均孔径可以通过公知的方法进行调整,例如,可以通过控制氢氧化镁的焙烧温度及时间、以及测定粉碎后的孔总面积及平均孔径并进行多次焙烧等来调整。

[0041] 本发明中,氧化镁的制造方法可以使用公知的方法。例如,使用氯化镁作为原料,在其水溶液中以浆料的状态添加氢氧化钙并使之反应,形成氢氧化镁。接着,可以将该氢氧化镁过滤、水洗、干燥后,在加热炉中焙烧,形成氧化镁,将其粉碎至期望的粒径来进行制造。

[0042] 另外,也可以使用氢氧化钠、氢氧化钾等具有羟基的碱性化合物代替氢氧化钙。另外,可以通过将海水、灌溉水(灌水)、卤水等这样的含有氯化镁的水溶液引入反应器中,在1773~2273K下直接生成氧化镁和盐酸的阿曼法(Aman process)生成氧化镁,将其粉碎至期望的粒径,制造氧化镁。

[0043] 此外,也可以对焙烧矿物菱镁矿得到的氧化镁进行水合,将得到的氢氧化镁焙烧,并将其粉碎至期望的粒径来制造氧化镁。

[0044] MgO 中的微量含有物的量可以使用公知的方法进行控制。作为控制 MgO 中的微量含有物的量的方法,例如,可以使 MgO 中的微量含有物的量在规定的范围的方式,在粗产物制造工序中或在最终焙烧前控制得到的粗产物的微量含有物量来进行。粗产物制造工序中的控制例如可以通过分析原料中所含的微量含有物的量,根据该结果,以作为控制对象的微量含有物为规定量的方式,通过湿法或干法添加,或通过湿法去除来进行控制。微量含有物的添加例如可以通过混合添加的元素并使其干燥来进行。另外,微量含有物的去除例如可以通过用湿法对过量的含有物进行物理清洗或化学分离来进行。化学分离例如可以如下进行:形成可溶性水合物,进行溶解、过滤、清洗而分离;或者形成不溶性化合物,使其析出,吸附析出物而分离。最终焙烧前的粗产物的微量含有物量的控制例如可以如下控制:通过将具有不同组成的粗产物进行组合并混合,调整微量元素的量的过剩或不足,使微量含有物在规定的范围,并将其最终焙烧。此外,为了控制微量含有元素的量,在任何情况下,都可以制造粗产物 MgO ,分析得到的 MgO 后,根据与微量含有元素的量有关的各个结果,重复组合

上述步骤。

[0045] 氧化镁的BET比表面积、CAA40%及 D_{50} 可以使用公知的方法进行调整,例如,可以使用如下方法进行。即,可以通过调整氢氧化镁制造工序中的反应温度和碱源的浓度,控制氢氧化镁的一次粒径和二次粒径,调整氧化镁的BET比表面积、CAA40%及 D_{50} 。另外,也可以通过控制了粒径的氢氧化镁的焙烧温度和时间进行控制,调整氧化镁的BET比表面积、CAA40%及 D_{50} 。另外,作为BET比表面积、CAA40%及 D_{50} 的调整方法,也可以通过测定粉碎后的BET比表面积、CAA40%及 D_{50} ,进行多次焙烧来调整。另外,也可以通过采用颚式破碎机、回转破碎机、圆锥破碎机、反击式破碎机、辊式破碎机、切碎机、捣碎机、环磨机、辊磨机、喷磨机、锤磨机、销棒粉碎机、旋转磨机、振动磨机、行星式磨机及球磨机等粉碎机将经焙烧的氧化镁粉碎,调整氧化镁的粉碎后的BET比表面积、CAA40%及 D_{50} 。另外,作为BET比表面积、CAA40%及 D_{50} 的调整方法,也可以通过测定粉碎后的BET比表面积、CAA40%及 D_{50} ,进行多次粉碎来调整。另外,使用内置有分级机的粉碎机也可以调整氧化镁的BET比表面积、CAA40%及 D_{50} 。另外,也可以通过组合多种氧化镁粉末,并将它们混合来调整BET比表面积、CAA40%及 D_{50} 。

[0046] 本发明的取向性电工钢例如可以通过下述方法进行制造。取向性电工钢可以如下制造:对含有2.5~4.5%的Si的硅钢板坯进行热轧、酸洗后,进行冷轧或者进行2次夹杂中间退火的冷轧,调整为规定板厚。接着,在923~1173K的湿润氢气气氛下对经过冷轧的卷材进行兼作脱碳的再结晶退火,此时在钢板表面形成以二氧化硅(SiO_2)为主成分的氧化覆膜。使包含本发明的退火分离剂用氧化镁的退火分离剂均匀地分散在水中,得到水浆料,采用辊涂布或喷雾将水浆料连续地涂布在该钢板上,在约573K下进行干燥。对于如此处理得到的钢板,例如在1473K下进行20小时的最终成品退火,在钢板表面形成镁橄榄石覆膜(Mg_2SiO_4)。镁橄榄石覆膜为绝缘覆膜,并且可以对钢板表面赋予张力,改善取向性电工钢的铁损值。

[0047] 实施例

[0048] 通过下述实施例对本发明进行详细说明,但这些实施例在任何意义上都不限制本发明。

[0049] <测定方法/试验方法>

[0050] (1) 金属元素的含量的测定方法

[0051] 将测定试样完全酸溶解后,用超纯水稀释,使用ICP发射光谱分析装置(PS3520 VDD Hitachi High-Tech Science株式会社制),测定试样中的金属元素的含量。

[0052] (2) 氯(C1)的含量的测定方法

[0053] 将测定试样溶解于硝酸后,用超纯水稀释,使用分光光度计(UV-2550岛津制作所制)测定质量,由此计算出试样中的氯(C1)浓度。

[0054] (3) BET比表面积的测定方法

[0055] 使用比表面积测定装置(商品名:Macisorb、Mountech Co., Ltd.制),通过气体吸附法(BET法)测定BET比表面积。

[0056] (4) 体积基准的累积50%粒径(D_{50})的测定方法

[0057] 将测定试样分散在甲醇中,使用激光衍射散射式粒径分布测定装置(MT3300EX-II LEEDS&NORTHROP制),测定试样的体积基准的累积50%粒径(D_{50})。此时,用输出功率为40W的

超声波分散180秒。

[0058] (5)CAA40%的测定方法

[0059] 将0.4N的柠檬酸溶液100mL和作为指示剂的适量(2mL)的1%酚酞液加入200mL烧杯中,将液温调整为303K,使用磁力搅拌器以700rpm进行搅拌,同时在柠檬酸溶液中投入40%的最终反应当量的氧化镁(2.0g),测定直到最终反应为止的时间,即测定直至柠檬酸被消耗、溶液变为中性为止的时间。

[0060] (6)众数直径及众数容积的测定方法

[0061] 作为压汞式孔分布测定装置,使用“AutoporeIV9510(商品名)”(Micromeritics公司制)。汞使用纯度99.5质量%以上、密度 $13.5335 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ 的特级汞试剂。测定单元(cell)使用单元内容积 $5 \times 10^{-6} \text{m}^3$ 、柱(stem)容积 $0.39 \times 10^{-6} \text{m}^3$ 的粉体试样用单元。在质量 $0.10 \times 10^{-3} \sim 0.13 \times 10^{-3} \text{kg}$ 的范围内精确称量作为测定试样的各氧化镁粉末,并填充到测定单元中(需要说明的是,测定试样预先用筛孔 $355 \times 10^{-6} \text{m}$ 的标准筛集中粒径)。将该测定单元安装在装置上后,使单元内部在压力 $50 \mu\text{Hg}$ (6.67Pa)以下保持20分钟的减压状态。接着,在测定单元内填充汞直至压力变为 1.5psia (10342Pa)。然后,在压力 2psia (13790Pa) ~ 60000psia (413.7MPa)的范围压入汞,测定孔分布。由得到的孔分布,算出众数直径及众数容积。

[0062] 需要说明的是,为了将汞的压入压力换算为孔直径,采用下述(I)式(Washburn公式)来进行转换。

[0063] $D = - (1/P) \cdot 4 \gamma \cdot \cos \Psi$ (I)

[0064] 其中,

[0065] D:孔直径(m),

[0066] P:汞的压入压力(Pa),

[0067] γ :汞的表面张力($485 \text{dyne} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($0.485 \text{Pa} \cdot \text{m}$)),

[0068] Ψ :汞的接触角($130^\circ = 2.26893 \text{rad}$)。

[0069] (7)试验用钢板的制作

[0070] 作为试验试样供试钢,使用如下的钢板:通过公知的方法对取向性电工钢用的硅钢板坯进行热轧、冷轧,使最终板厚为 0.28mm ,进而在氮25%+氢75%的湿润气氛中进行脱碳退火。脱碳退火前的钢板的组成以质量%计为C:0.01%、Si:3.29%、Mn:0.09%、Al:0.03%、S:0.07%、N:0.0053%,余量为不可避免的杂质和Fe。在该钢板上涂布氧化镁,形成镁橄榄石覆膜,研究其覆膜特性。

[0071] 具体而言,将本发明的氧化镁或比较例的氧化镁制成浆料状,以干燥后的重量计为 14g/m^2 的方式涂布在钢板上,干燥后,在 1473K 下进行20.0小时的最终成品退火。最终成品退火结束后进行冷却,对钢板进行水洗,用盐酸水溶液进行酸洗后,再次进行水洗,使其干燥,在钢板上形成镁橄榄石覆膜。

[0072] (8)镁橄榄石覆膜外观的评价

[0073] 根据清洗后的覆膜的外观判断镁橄榄石覆膜的外观。即,灰色的镁橄榄石覆膜均匀且形成得较厚时评价为◎,覆膜均匀但形成得较薄时评价为○,覆膜虽不均且薄但不存在露出基底钢板的部分时或者覆膜不均且非常薄、存在明显露出基底钢板的部分时评价为×。

[0074] (9) 镁橄榄石覆膜的密合性的评价

[0075] 根据覆膜状态判断镁橄榄石覆膜的密合性。即,覆膜均匀地形成且不存在剥离部位时、或覆膜虽稍有不均但不存在剥离部分时评价为○,覆膜不均且存在针孔状的剥离部位时、或覆膜不均且存在明确的剥离部位时评价为×。

[0076] <实施例1>

[0077] 在含有浓度为2.0mol/L的镁离子的卤水中添加氢氧化钙浆料,使反应后的氢氧化镁浓度为1.2mol/L,得到混合液。以600rpm搅拌混合液,同时在323K下反应7.0小时。然后,用压滤机过滤,进行水洗、干燥,得到氢氧化镁。在该氢氧化镁中,以焙烧后的氧化镁中的Zn为720ppm的方式混合氯化锌(关东化学制、特级试剂)后,用回转窑在1173K下焙烧0.5小时后进行粉碎,得到实施例1的氧化镁粉末。需要说明的是,焙烧是在氧化镁的CAA40%为70~90秒的范围的条件下进行的。

[0078] <实施例2>

[0079] 以焙烧后的氧化镁中的Zn为2250ppm的方式混合氯化锌(特级试剂),除此以外,与实施例1同样地得到氧化镁粉末。

[0080] <实施例3>

[0081] 以焙烧后的氧化镁中的Zn为4300ppm的方式混合氯化锌(特级试剂),除此以外,与实施例1同样地得到氧化镁粉末。

[0082] <实施例4>

[0083] 在含有浓度为2.0mol/L的镁离子的卤水中添加氢氧化钙浆料,使反应后的氢氧化镁浓度为1.2mol/L,得到混合液。在该混合液中,以焙烧后的氧化镁中的Zn为8800ppm的方式混合氯化锌(关东化学制、特级试剂)后,以600rpm搅拌混合液,同时在323K下反应7.0小时,然后,用压滤机过滤,进行水洗、干燥,得到氢氧化镁。用回转窑在1173K下将该氢氧化镁焙烧0.5小时后进行粉碎,得到实施例4的氧化镁粉末。需要说明的是,焙烧是在氧化镁的CAA40%为70~95秒的范围的条件下进行的。

[0084] <实施例5>

[0085] 以焙烧后的氧化镁中的Zn为5250ppm的方式混合氧化锌(和光纯药制、特级试剂)来代替氯化锌,除此以外,与实施例4同样地得到氧化镁粉末。

[0086] <比较例1>

[0087] 未混合氯化锌(特级试剂),除此以外,与实施例1同样地得到氧化镁粉末。

[0088] 对于所得的实施例1~5及比较例1的氧化镁粉末,如上述那样进行含有成分等的测定,另外,实施使用这些氧化镁粉末而得到的取向性电工钢的评价。结果示于表1。需要说明的是,关于表中所示以外的金属元素,其为通常的杂质水平的含量。

[0089] [表1]

[0090]

	众数 容积 (cm ³ /g)	众数直径 (μm)	比表 面积 (m ² /g)	CAA 40% (秒)	D ₅₀ (μm)	Cl (ppm)	Zn (ppm)	覆膜 外观	密合性
实施例 1	1.50	0.19	19.1	78	3.3	170	718	○	○
实施例 2	1.46	0.23	17.3	79	3.4	250	2260	◎	○
实施例 3	1.48	0.23	16.0	81	3.2	250	4310	○	○
实施例 4	1.63	0.24	16.6	94	3.3	290	8774	○	○
实施例 5	1.42	0.23	16.5	85	3.4	160	5256	○	○
比较例 1	1.27	0.23	16.9	79	3.3	220	<1	×	×

[0091] 由表1可知,使用由压汞式孔分布测定得到的孔的众数直径为0.1μm以上且小于0.4μm、孔的众数容积为1.3cm³/g以上的氧化镁(实施例1~5)形成的镁橄榄石覆膜的(a)覆膜的外观、(b)覆膜的密合性优异。另一方面,使用由压汞式孔分布测定得到的孔的众数容积小于1.3cm³/g的氧化镁(比较例1)形成的镁橄榄石覆膜的(a)覆膜的外观、(b)覆膜的密合性均差。

[0092] 综上所述,可知根据本发明的退火分离剂用氧化镁,可以制造具有优异的镁橄榄石覆膜的取向性电工钢。

[0093] 产业上的可利用性

[0094] 根据本发明,能够提供可提供覆膜特性优异的取向性电工钢的退火分离剂用氧化镁。