



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113388725 B

(45) 授权公告日 2022.12.02

(21) 申请号 202110675696.8

C21D 1/26 (2006.01)

(22) 申请日 2021.06.18

C01F 5/02 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113388725 A

(56) 对比文件

CN 109072329 A, 2018.12.21

WO 2016085257 A1, 2016.06.02

(43) 申请公布日 2021.09.14

CN 101652323 A, 2010.02.17

(73) 专利权人 协和化学工业株式会社

TW 201702182 A, 2017.01.16

地址 日本香川县

CN 111186850 A, 2020.05.22

专利权人 凯司玛(丹东)高新材料科技有限公司

WO 2013051270 A1, 2013.04.11

审查员 张玲榕

(72) 发明人 王兴东

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所

有限公司 11038

专利代理师 刘强

(51) Int. Cl.

C21D 8/12 (2006.01)

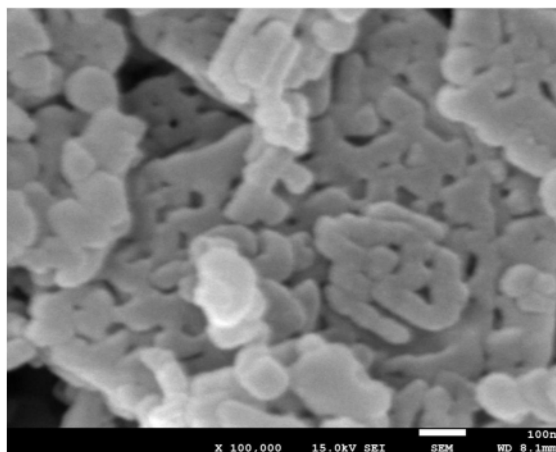
权利要求书1页 说明书17页 附图2页

(54) 发明名称

退火隔离剂的制备方法以及退火隔离剂和方向性电磁钢板

(57) 摘要

本发明提供退火隔离剂的制备方法以及退火隔离剂和方向性电磁钢板。由该方法得到的退火隔离剂纯度高、分散性以及密接强度优异,可以在方向性电磁钢板表面形成均匀致密的镁橄榄石层。退火隔离剂的制备方法,其包括:工序(1):将氧化镁和铵盐溶液混合并反应,制备镁盐溶液和氨,然后使精制的镁盐溶液与氨反应而得到氢氧化镁;工序(2):将得到的氢氧化镁的一部分在155~230℃下高温熟化,并且将得到的氢氧化镁的另一部分在10~100℃下低温熟化;工序(3):将在上述各条件下熟化的氢氧化镁混合、烧成,得到氧化镁用于退火隔离剂。



1. 退火隔离剂的制备方法,其包括:

工序(1):将氧化镁和铵盐溶液混合并反应,制备镁盐溶液和氨,然后使精制的镁盐溶液与氨反应而得到氢氧化镁;

工序(2):将得到的氢氧化镁的一部分在155~230℃下高温熟化,并且将得到的氢氧化镁的另一部分在10~100℃下低温熟化;

工序(3):将在上述各条件下熟化的氢氧化镁混合、烧成,得到氧化镁用于退火隔离剂。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,

工序(1)中所述的氧化镁通过对天然水镁石、菱镁矿、碳酸镁、碱式碳酸镁、源自海水或卤水的氢氧化镁进行轻烧而得到;

工序(1)中所述的铵盐为硝酸铵、硫酸铵或氯化铵中的任一种。

3. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其中,

所述高温熟化是在160~180℃的温度下加热120~180分钟而进行的;

所述低温熟化是在50~90℃的温度下加热120~180分钟而进行的。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,以氢氧化镁质量计,经高温熟化的氢氧化镁和经低温熟化的氢氧化镁的比率为:1:8~8:1。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述烧成温度为820~1150℃。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,还包括:

将工序(3)中得到的烧成氧化镁进一步与0~25wt%的非活性氧化镁和/或0~10wt%的二氧化钛混合,基于烧成氧化镁的重量。

7. 退火隔离剂的制备方法,其包括:

工序(1):将氧化镁和硝酸铵溶液混合并反应,制备硝酸镁溶液和氨,对硝酸镁溶液进行提纯精制,对氨进行回收浓缩制成氨水,然后使精制的硝酸镁溶液与氨水反应而得到氢氧化镁;

工序(2):将得到的氢氧化镁的一部分在160~180℃的温度下加热120~180分钟而进行高温熟化,并且将得到的氢氧化镁的另一部分在50~90℃的温度下加热120~180分钟而进行低温熟化;

工序(3):将在上述各条件下熟化的氢氧化镁按氢氧化镁质量比计以1:8~8:1的比率混合,在860~1050℃进行烧成,得到氧化镁用于退火隔离剂。

退火隔离剂的制备方法以及退火隔离剂和方向性电磁钢板

技术领域

[0001] 本发明涉及一种退火隔离剂的制备方法以及退火隔离剂和方向性电磁钢板。由该方法得到的退火隔离剂纯度高、分散性以及密接强度优异,可以在方向性电磁钢板表面形成均匀致密的镁橄榄石层。

背景技术

[0002] 方向性电磁钢板的制造过程一般是将成分调整好的钢坯(钢锭)进行热轧、退火、冷轧、再结晶退火(脱碳退火),之后进行最后的精退火。在上述制造过程中,由于最后的精退火是在1200℃以上的高温下进行,所以为了防止此时卷成卷状的钢卷之间的粘结,一般要涂覆以MgO为主要成分的退火隔离剂。

[0003] 除了上述机能外,退火隔离剂中的MgO与再结晶退火(脱碳退火)中在钢板表面析出的主成分为SiO₂的氧化物层反应而生成镁橄榄石层,同时能把阻碍铁的结晶成长的称作抑制因子的析出物(如AlN、MnS、TiN、Si₃N₄、TiC等)在最后的精退火工序中除去或抑制它们的成长,这对形成薄厚均匀的镁橄榄石层是极为重要的。镁橄榄石层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。此外,在后序的工序中,还要在形成的镁橄榄石层上涂覆磷酸盐系的绝缘涂层,镁橄榄石层此时起到了与钢基体紧密结合的粘合剂的作用。因此,退火隔离剂在电磁钢板的制造中是非常重要的。

[0004] 针对退火隔离剂,已经提出了各种各样的方案和技术。具体地,例如:

[0005] 专利文献1中公开了使基材钢板表面光滑同时使钢板表面富有张力,从而大幅度减少铁损的技术。但是,专利文献1中的材料中含有对反应活性不利的元素。

[0006] 专利文献2中公开了将碱土类金属2~40质量份混合的退火隔离剂的生产技术,其通过调整MgO的物性及成分等来提高形成的镁橄榄石层的性能,通过添加氯化物来促进SiO₂的分解,从而阻止硅酸盐化合物的生成。但并不能说专利文献2完全达到了其所宣称的目的。

[0007] 专利文献3中公开了关于高聚集性的退火隔离剂的技术,该技术是聚集体微粒MgO的生产技术。但是在方向性电磁钢板的生产过程中,要尽可能的使水分及O₂的含量降到最低,聚集体微粒MgO易造成微量水的残留,这对高品质方向性电磁钢板的生产是不利的。

[0008] 专利文献4中公开了非镁橄榄石系的退火隔离剂,该专利文献涉及涂覆以氧化铝为主成分的悬浮液。但是由于氧化铝涂层残留水分,在高温退火中导致在钢板表面生成氧化物层。

[0009] 专利文献5中公开了硼元素为0.04~0.30质量%,同时配位数4的硼元素含量在55~95%的范围的退火隔离剂,其通过调整烧结温度、干燥的时间及吸湿来控制配位数为4的硼元素的比例,从而提高方向性电磁钢板的性能。但是专利文献5所述的4配位的硼元素与镁橄榄石生成的原理有矛盾,所期待的效果不可能完全达到。

[0010] 专利文献6中公开了硼元素0.04~0.15质量%,氯元素0.05质量%以下,勃氏比表面积 $2.0 \times 10^3 \sim 7.0 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ 的退火隔离剂。但勃氏比表面积按照中国国家标准(GB/T

8074-2008) 仅适用于测定水泥的比表面积及比表面积在 $0.2\sim 0.6\text{m}^2/\text{g}$ 范围的各种粉状物料,如粉煤灰、粒化高炉矿渣粉等。该方法不适用于测定和表征退火隔离剂这样的多孔材料及超细粉状物料。

[0011] 专利文献7中公开了以海水为镁源、氢氧化钙为碱源、低温合成的(50℃下20小时)高聚集态氢氧化镁为前体的,勃氏粒径与BET粒径比 $R_{\text{Blaine}}/R_{\text{BET}}$ 在3.0-5.5间的聚集态退火隔离剂的技术。但如上所述,勃氏法比表面积对退火隔离剂用氧化镁等多孔微粒的误差过大,是不适用的。因而,利用这种方法得到数值并不可靠。另外,根据该文献所述,当氧化镁聚集度低于3时,反应过快,不适于做隔离剂。这一点也有悖常理。当一次粒子的粒子径适度大时,即便聚集度低,对方向性电磁钢板也是适用的。相反,一次粒子的粒子径小时,聚集度低,通过适当调节氧化镁的烧成温度,也可有效的控制氧化镁的反应活性、即反应速度。所以,从技术层面上来说,该文献也欠妥。

[0012] 此外,在目前市售的部分退火隔离剂制品还有着会产生“座突”的问题。

[0013] 如上所述,到目前为止,依然存在对于具有充分性能的退火隔离剂的需求。现状是并不存在性能充分满足的退火隔离剂。

[0014] 现有技术文献

[0015] 专利文献

[0016] 专利文献1:特公昭52-24499号公报

[0017] 专利文献2:特开昭64-62476号公报

[0018] 专利文献3:PCT/JP01/09354

[0019] 专利文献4:特开2003-268450号公报

[0020] 专利文献5:特开2017-128773号公报

[0021] 专利文献6:特开2017-179459号公报

[0022] 专利文献7:PCT/JP2017/010691

发明内容

[0023] 本发明要解决的技术问题

[0024] 本发明鉴于上述现有技术所存在的问题而完成,目的在于提供一种退火隔离剂的制备方法以及退火隔离剂和方向性电磁钢板。由该方法得到的退火隔离剂纯度高、分散性(悬浮性)以及密接强度优异,可以在方向性电磁钢板表面形成均匀致密的镁橄榄石层,从而得到具有优异绝缘及电磁特性的方向性电磁钢板。

[0025] 用于解决问题的方案

[0026] 本发明人通过深入研究发现,通过对用于制备退火隔离剂的氢氧化镁前体进行高温熟化和低温熟化,可以控制得到的退火隔离剂的物性,得到纯度高、分散性(悬浮性)以及密接强度优异的退火隔离剂。由此完成了本发明。

[0027] 具体地,本发明提供:

[0028] 1.退火隔离剂的制备方法,其包括如下工序:

[0029] 工序(1):将氧化镁和铵盐溶液混合并反应,制备镁盐溶液和氨,然后使精制的镁盐溶液与氨反应而得到氢氧化镁;

[0030] 工序(2):将得到的氢氧化镁的一部分在 $155\sim 230^\circ\text{C}$ 下高温熟化,并且将得到的氢

氧化镁的另一部分在10~100℃下低温熟化；

[0031] 工序(3)：将在上述各条件下熟化的氢氧化镁混合、烧成，得到氧化镁用于退火隔离剂。

[0032] 2. 根据1所述的制备方法，其中，工序(1)中所述的氧化镁通过对天然水镁石、菱镁矿、碳酸镁、碱式碳酸镁、源自海水或卤水的氢氧化镁进行轻烧而得到；

[0033] 工序(1)中所述的铵盐为硝酸铵、硫酸铵或氯化铵中的任一种。

[0034] 3. 根据1或2所述的制备方法，其中，

[0035] 所述高温熟化是在160~180℃的温度下加热120~180分钟而进行的；

[0036] 所述低温熟化是在50~90℃的温度下加热120~180分钟而进行的。

[0037] 4. 根据1至3中任一项所述的制备方法，其中，以氢氧化镁质量计，经高温熟化的氢氧化镁和经低温熟化的氢氧化镁的比率为1:8~8:1。

[0038] 5. 根据1至4中任一项所述的制备方法，其中，所述烧成温度为820~1150℃。

[0039] 6. 根据1至5中任一项所述的制备方法，其中，还包括：

[0040] 将工序(3)中得到的烧成氧化镁进一步与0~25wt%的非活性氧化镁和/或0~10wt%的二氧化钛混合，基于烧成氧化镁的重量。

[0041] 7. 退火隔离剂，主要包含氧化镁，其中，

[0042] 钠含量为20~50ppm；

[0043] 沉降系数S为0.90以上；

[0044] 在钢板表面涂覆后的密接强度为80%以上。

[0045] 8. 根据7所述的退火隔离剂，其中，该退火隔离剂的平均细孔径为45nm~100nm。

[0046] 9. 根据7或8所述的退火隔离剂，其中，该退火隔离剂的30℃水溶液的CAA70%/CAA40%的比值为1.8~4.0范围。

[0047] 10. 根据7至9中任一项所述的退火隔离剂，其中，基于氧化镁重量，该退火隔离剂还包含如下物质中的至少任一种：

[0048] B:500~1300ppm；

[0049] Cl:100~350ppm；

[0050] CaO:0.2~0.6wt%；

[0051] SiO₂:0.2~5.0wt%；

[0052] TiO₂:0~10.0wt%；或

[0053] 非活性氧化镁:0~25.0wt%。

[0054] 11. 根据7至10中任一项所述的退火隔离剂，其中，该退火隔离剂的颗粒的平均粒径为0.5~5.0μm。

[0055] 12. 方向性电磁钢板，其表面具有使用7至11中任一项所述的退火隔离剂而得到的镁橄榄石层。

[0056] 13. 退火隔离剂的制备方法，其包括：

[0057] 工序(1)：将氧化镁和硝酸铵溶液混合并反应，制备硝酸镁溶液和氨，对硝酸镁溶液进行提纯精制，对氨进行回收浓缩制成氨水，然后使精制的硝酸镁溶液与氨水反应而得到氢氧化镁；

[0058] 工序(2)：将得到的氢氧化镁的一部分在160~180℃的温度下加热120~180分钟

而进行高温熟化,并且将得到的氢氧化镁的另一部分在50~90℃的温度下加热120~180分钟而进行低温熟化;

[0059] 工序(3):将在上述各条件下熟化的氢氧化镁按氢氧化镁质量比计以1:8~8:1的比率混合,在860~1050℃进行烧成,得到氧化镁用于退火隔离剂。

[0060] 14.退火隔离剂,主要包含氧化镁,其中,

[0061] 钠含量为20~50ppm;

[0062] 沉降系数S为0.90以上;

[0063] 在钢板表面涂覆后的密接强度为80%以上;

[0064] 平均细孔径为45~100nm。

[0065] 发明效果

[0066] 根据本发明的方法得到的退火隔离剂纯度高、分散性(悬浮性)以及密接强度优异,可以在方向性电磁钢板表面形成均匀致密的镁橄榄石层,从而得到具有优异绝缘及电磁特性的方向性电磁钢板。

附图说明

[0067] 图1表示本发明的实施例4中制备的退火隔离剂的场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,10万倍)的电子照片。

[0068] 图2为本发明的实施例4的退火隔离剂的平均细孔径测定曲线。

具体实施方式

[0069] [退火隔离剂的制备方法]

[0070] 本发明的退火隔离剂的制备方法包括:工序(1):将氧化镁和铵盐溶液混合并反应,制备镁盐溶液和氨,然后使精制的镁盐溶液与氨反应而得到氢氧化镁;工序(2):将得到的氢氧化镁的一部分在155~230℃下高温熟化,并且将得到的氢氧化镁的另一部分在10~100℃下低温熟化;工序(3):将在上述各条件下熟化的氢氧化镁混合、烧成,得到氧化镁用于退火隔离剂(以下也有时称为退火隔离剂用氧化镁)。

[0071] 在本发明的制备方法中,通过化学反应对原料氧化镁进行纯化,以得到纯度高的原料并进一步使其反应,得到氢氧化镁前体,进而对得到的氢氧化镁前体分别进行高温熟化和低温熟化,将经高温熟化的氢氧化镁和经低温熟化的氢氧化镁混合、烧成,能够控制要得到的退火隔离剂用氧化镁的物性,从而得到纯度高、分散性(悬浮性)以及密接强度优异、可以在方向性电磁钢板表面形成均匀致密的镁橄榄石层的退火隔离剂,进而可以制得具有优良绝缘性及电磁特性的方向性电磁钢板。

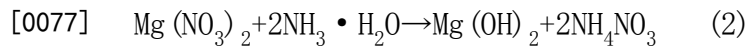
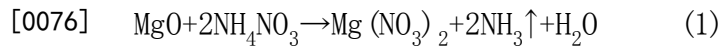
[0072] 在本发明的制备方法中,对于氧化镁的来源并无特别限制,只要是本领域公知的通常使用的氧化镁源都可以使用,例如可以使用对源自海水或卤水的氢氧化镁进行轻烧而得到的氧化镁。但从容易获得以及纯度的观点出发,可以使用对天然水镁石、菱镁矿、碳酸镁、碱式碳酸镁(例如 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)等原料进行轻烧而得到的轻烧氧化镁。其中,天然水镁石、菱镁矿、碱式碳酸镁来源广泛、氧化镁的含量高,通过这些材料为原料,对其进行简单的轻烧(800~1000℃的烧成)即可得到高含量的氧化镁。此外,通过对原料进行轻烧,还可以除去原矿石中的氢氧根和碳酸根,获得一定活性的氧化

镁原料。

[0073] 在本发明的制备方法中,对于用于与氧化镁反应的铵盐并无特别限制,例如可以列举硝酸铵、硫酸铵或氯化铵的溶液。其中优选硝酸铵。

[0074] 进一步地,在下文中以使用硝酸铵溶液为例对本发明的制备方法进行说明。

[0075] 以使用硝酸铵溶液为例时,本发明的制备方法中涉及的具体的化学反应式如下所述。



[0079] 在本发明的制备方法中,首先制备氢氧化镁前体。具体地,将氧化镁溶解在硝酸铵溶液中使氧化镁和硝酸铵溶液混合并反应,以制备硝酸镁溶液和氨气。对硝酸镁溶液进行过滤提纯精制以作为镁源,然后使精制的硝酸镁溶液与氨水反应而得到氢氧化镁。通过上述化学反应式(1)和(2)表示的化学反应,对原料氧化镁进行纯化,降低其杂质含量,从而得到纯度非常高的氢氧化镁。上述氨水可以通过对生成的氨气进行回收浓缩而得到。通过利用该反应中生成的氨作为碱源,使其可以在系统中循环重复利用,可以降低原料成本,有助于实现工业化。

[0080] 在本发明的制备方法中,就与氧化镁反应的硝酸铵溶液而言,其摩尔浓度可以为0.5~8.0mol/L,优选为1.0~7.0mol/L,最优选为1.5~6.0mol/L。

[0081] 在本发明的制备方法中,氧化镁可以粉末或以浆料的形式使用,在以浆料的形式使用的情况下,其摩尔浓度可以为0.5~4.0mol/L,优选为0.8~3.8mol/L,更优选为1.0~3.5mol/L。

[0082] 在本发明的制备方法中,对于氧化镁和硝酸铵溶液的反应投料比并无特别限制,但从从加快反应速度、提高产物产量的观点出发,硝酸铵/氧化镁的摩尔比可以为1.6~2.40,优选为1.7~2.30,最优选为1.8~2.20。具体地,例如在工业级的制造中,可以将氧化镁粉体以1000~1200千克/小时的添加量,加入到硝酸铵溶液中,以使硝酸铵与氧化镁的摩尔比成为上述的比例。在氧化镁和硝酸铵溶液的反应过程中,可以根据需要出于促进反应的目的进行加热处理,该加热处理的条件并无特别限制,可以采用本领域通常采用的加热处理条件。例如,可以在90~140℃的条件下进行加热。

[0083] 在本发明的制备方法中,对通过上述反应得到的硝酸镁溶液进行过滤,除去未反应的氧化镁和其它不溶物,获得高纯度的硝酸镁溶液作为镁源。通过上述反应产生的氨可以用水回收并进行浓缩,例如至5~15.0mol/L,以作为碱源。

[0084] 在本发明的制备方法中,使得到的硝酸镁溶液和氨水反应,以得到氢氧化镁前体。对于该反应而言,混合(反应)温度并无特别限制,只要能够使反应进行即可。例如,该反应温度可以是5~60℃。如果反应温度在该范围内,则可以避免有可能温度过高,生成物前体聚集性过强而影响得到的退火隔离剂的反应性,或是温度过低,反应进行缓慢,为控制反应温度耗能大,不利大规模工业化生产的问题。该反应温度更优选为20~30℃,更优选为25℃。

[0085] 在本发明的制备方法中,接下来进行氢氧化镁前体的熟化。现有的制备方法中,一般在低温下制备氢氧化镁前体,但是在低温下粒子的凝集剧烈。本发明中,将得到的氢氧化

镁前体的一部分在155~230℃的温度下进行高温熟化,将另一部分在10~100℃温度下进行低温熟化。通过采用不同的温度进行熟化,使两种氢氧化镁前体的结晶生长及前体粒子的分散程度彼此不同,从而能够控制得到的退火隔离剂的物性。

[0086] 如上所述,现有的制备方法中,一般在低温下制备氢氧化镁前体,但是在低温下粒子的凝集剧烈,不易获得物性稳定的粒子。与此相对,本发明中通过在低温和高温下使氢氧化镁前体熟化后再将这两者混合,能够大幅改善粒子的凝集,同时粒子的分散性及稳定性也得到良好的控制。因此可以改善涂覆到钢板上时的MgO和SiO₂的接触性,促进镁橄榄石层的生长。

[0087] 在所述高温熟化中,可以对氢氧化镁浆料在155~230℃的温度下加热120~600分钟。通过该高温熟化,氢氧化镁前体粒子得以充分的生长,可以起到改善前体粒子的分散性等的作用。该高温熟化的温度可优选为155~200℃,更优选为160~180℃。如果该高温熟化的温度高于230℃,则生产成本低,不利于大规模工业化生产。如果该高温熟化的温度低于155℃,则前体粒子成长欠佳。该高温熟化的时间优选为120~450分钟,更优选为120~240分钟,尤其优选120~180分钟。通过在上述时间范围进行高温熟化,可以进一步避免前体粒子成长不充分,或是前体粒子有较高的分散性,不利于后期烧结,同时耗能也高的问题。

[0088] 所述低温熟化可以在10~100℃的温度熟化60~300分钟。通过该低温熟化,氢氧化镁较为缓慢的生长,可以起到使一次粒子产生适当的聚集作用,有利于后续的烧结,提高生产性。该低温熟化的温度优选为30~90℃,更优选为50~90℃。如果该低温熟化的温度高于100℃,则氢氧化镁的生长变得较快,二次粒子分散性过高,容易使二次粒子的聚集度过低,导致随后生成的氧化镁的细孔径与沉降性不好控制;如果该低温熟化的温度低于10℃,则因为需要冷却,耗能过高,不利工业化大生产。该低温熟化的时间优选可以为80-180分钟,更优选为120-180分钟。通过在上述时间范围进行低温熟化,可以进一步避免不利于分散性的控制,或是前体粒子分散性过高的问题。

[0089] 上述化学反应(1)~(2)以及低温熟化和高温熟化可以根据具体情况采用本领域所常用的高压反应釜等反应器来进行,必要时可以进行冷却、加热或搅拌等处理。

[0090] 在本发明的制备方法中,接下来将经高温熟化的氢氧化镁和经低温熟化的氢氧化镁混合、并对混合物进行烧成。在所述混合中,以氢氧化镁质量比计,经高温熟化的氢氧化镁和经低温熟化的氢氧化镁的比率为1:8~8:1,优选为1:5~2:1,最优选为1:5~1:2。通过将两者的比率控制为上述的范围,可以控制得到的退火隔离剂的物性,改善颗粒的分布、凝集、沉降性和涂覆性。当两者的比率在上述范围之外时,聚集体粒子含量过少或过多,有可能破坏粒子的构成平衡,不能使隔离剂的物性达到最优化。

[0091] 将上述经高温熟化的氢氧化镁和经低温熟化的氢氧化镁混合后、进行烧成之前,可以根据需要对混合后的氢氧化镁进一步在100℃以下进行加热处理。

[0092] 该烧成的温度可以为820~1150℃,优选为840~1100℃,更优选为860~1050℃。通过将烧成温度控制在该范围,可以得到活性、聚集性、分散性(悬浮性)更加良好的氧化镁。如果是上述的温度范围,则可以避免有可能出现反应活性过大及含水量过高的情况,或是得到的氧化镁活性过低,悬浮液的稳定性差,难以在退火隔离剂中发挥作用,难以形成令人满意的镁橄榄石层的问题。烧成可以在直火式回转炉等回转窑中进行。

[0093] 通过本发明的制备方法,可以得到纯度高、分散性(悬浮性)以及密接强度优异的

氧化镁作为退火隔离剂。

[0094] 通过上述方法得到的退火隔离剂,主要包含氧化镁。氧化镁的含量可以为99.5wt%以上。此外,还含有约20~50ppm的钠。上述的退火隔离剂的低钠含量是本发明的特征之一。通过上述方法,可以将作为原料中所包含的杂质、以及反应过程中引入的钠的含量控制的较低。低钠含量也可作为本发明退火隔离剂纯度的指标。

[0095] 通过本发明的制备方法,还可以控制得到的退火隔离剂的细孔径。退火隔离剂的平均细孔径可以为45~100nm。通过具有这样的适当的物性,可以优化退火隔离剂中的水分的残留,而使涂覆烧成后退火隔离剂的残留水分降至低水平,从而得到令人满意的镁橄榄石涂层。

[0096] 通过上述烧成得到的氧化镁可以直接作为退火隔离剂使用。但是为了进一步使退火隔离剂显现出良好的性质,在所述烧成之前,可以根据需要加入各种微量含有物作为助剂或添加剂。微量含有物例如可以列举钙(Ca)、磷(P)、硼(B)、硫(S)、氟(F)、氯(Cl)、硅(Si)、钴(Co)、锌(Zn)、镍(Ni)、铜(Cu)、锶(Sr)、铝(Al)等。这些微量含有物可以作为其氧化物、盐、酸等各种形式加入或存在。例如,添加钙时,可以使用钙的氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐、硅酸盐和磷酸盐类。添加磷时,可以使用磷酸、偏磷酸、磷酐和亚磷酐,这些物质的碱金属盐、碱土金属盐以及铵盐等常规盐类。添加硼时,可以使用硼酸、碱金属硼酸盐、硼酸铵盐和碱金属偏硼酸盐类、二氧化硼等。添加硫时,可以使用硫酸和亚硫酸及其碱金属盐、碱土金属盐及铵盐类。添加氟时,可以使用氟化镁等。添加氯时,可以使用氯化镁等。添加硅时,可以使用碱金属硅酸盐、碱土金属硅酸盐和胶体二氧化硅类。

[0097] 此外,还可以将烧成得到的退火隔离剂中进一步加入0~25wt%的非活性氧化镁和/或0~10wt%的二氧化钛,以进一步使退火隔离剂显现出良好的性质。非活性氧化镁是指以超过上述本发明的范围的温度高温烧成的氧化镁。由于其烧成温度过高,至少部分地失去了反应活性。

[0098] 以上,虽然以硝酸铵溶液为例对本发明的制备方法进行说明,但可以理解的是,上述说明也适用于上述的其他铵盐。

[0099] 更具体地,在本发明的一个实施方式中,退火隔离剂的制备方法包括:工序(1):将氧化镁和硝酸铵溶液混合反应,制备硝酸镁溶液和氨,对硝酸镁溶液进行提纯精制,对氨进行回收浓缩制成氨水,然后使精制的硝酸镁溶液与氨水反应而得到氢氧化镁;工序(2):将得到的氢氧化镁的一部分在160~180℃的温度下加热120~180分钟而进行高温熟化,将得到的氢氧化镁的另一部分在50~90℃的温度下加热120~180分钟而进行低温熟化;工序(3):将在上述各条件下熟化的氢氧化镁按氢氧化镁质量比计以1:8~8:1的比率混合,在860~1050℃进行烧成,得到氧化镁用于退火隔离剂。

[0100] [退火隔离剂]

[0101] 本发明的退火隔离剂可以通过上述方法制备,但本发明的退火隔离剂并不限于上述的制备方法。以下,对本发明的退火隔离剂进行详细说明。

[0102] 本发明的退火隔离剂纯度高、分散性(悬浮性)以及密接强度优异。通过使用本发明的退火隔离剂可以在方向性电磁钢板表面形成均匀致密的镁橄榄石层,从而得到具有优异绝缘及电磁特性的方向性电磁钢板。

[0103] 本发明的退火隔离剂可以由上述本发明的退火隔离剂用氧化镁构成,或者主要包

含本发明的退火隔离剂用氧化镁。在这样的情况下,本发明的退火隔离剂用氧化镁的含量(纯度)可以为99.5wt%以上,其他为不可避免的杂质(例如Na)。

[0104] 如上所述,本发明的退火隔离剂纯度高。具体地,本发明的退火隔离剂的杂质含量低,特别是钠(Na)含量低,例如钠含量可以为20~50ppm。如上所述,低钠含量是本发明的特征之一。钠的适量存在可降低氧化物的熔点,因而可促进固相反应,有利于镁橄榄石层的形成。当钠含量低于20ppm时,对促进反应效果不明显,当钠含量高于50ppm时反应速度过快,不利于致密的镁橄榄石绝缘层的形成。钠含量优选可以为25~50ppm,更优选为35~45ppm。本发明的退火隔离剂中的钠主要来自原料中所包含的杂质、以及反应过程中引入的杂质。低钠含量也可作为本发明退火隔离剂纯度的指标。

[0105] 此外,本发明的退火隔离剂按照下述式定义的沉降系数S为0.90以上:

$$[0106] \quad S = (100 - V) / 100,$$

[0107] 其中,V表示将100ml的10wt%的退火隔离剂分散液静置1小时后的上清液体积(单位ml)。例如,当上清液体积为15ml时,取15。

[0108] 该沉降系数的具体测定方式例如可以为:配置10wt%的退火隔离剂分散液,均匀分散后,立刻取出100ml该分散液,放入100ml量筒中,静置规定时间,然后按上述式求出沉降系数。

[0109] 通过具有该范围内的沉降系数,表明本发明的退火隔离剂具有良好且稳定的分散性和沉降性,以非常稳定的状态存在,难以凝集。本发明的退火隔离剂在制成涂覆液进行涂覆时,能够长时间保持良好的适于涂覆的分散状态,可以降低得到的涂层的涂覆不均,提高镁橄榄石层的均匀性。

[0110] 此外,本发明的退火隔离剂在钢板表面涂覆后的通过下述式定义的密接强度在80%以上。

$$[0111] \quad \text{密接强度} = [(\text{研磨后的钢板重量} - \text{涂覆前的钢板重量}) / \text{研磨前的钢板重量} - \text{涂覆前的钢板重量}] \times 100\%$$

[0112] 通过具有上述密接强度,表明本发明的退火隔离剂的密接强度高,与钢板的结合性好,不易从钢板脱离,从而在方向性电磁钢板的制备过程中可以起到良好的促进反应的效果。当密接强度低于80%时,在精退火处理后有可能发生形成的镁橄榄石层不均匀的现象,影响方向性电磁钢板的质量和外观。该密接强度优选为85%以上,更优选为88%以上。密接强度的更为具体的测定方式参见实施例部分。

[0113] 进一步地,本发明的退火隔离剂粉末的平均细孔径可以为45~100nm。通过具有这样的细孔径可以优化退火隔离剂中的水分的残留,而使涂覆烧结后退火隔离剂的残留水分降低至低水平,从而得到令人满意的镁橄榄石涂层。该平均细孔径更优选为45~75nm。

[0114] 进一步地,该退火隔离剂的30℃水溶液的CAA70%/CAA40%的比值在1.8~4.0范围内。CAA活性度表征基于氧化镁颗粒与酸的反应速度的活性度,即柠檬酸活度(CAA: Citric Acid Activity)。CAA用在规定温度(例如30℃)的0.4N的柠檬酸水溶液中混合指示剂酚酞,投入最终反应当量的氧化镁进行搅拌,直到柠檬酸水溶液变为中性为止的时间来表示。CAA可以作为方向性电磁钢板的退火隔离剂的活性评价指标。通过具有1.8~4.0范围内的CAA70%/CAA40%的比值,表明该退火隔离剂具有适当且良好的反应性,可以得到良好的被膜特性。具体地,退火隔离剂的CAA70%可以为90~360秒;CAA40%可以为50~90秒。

[0115] 进一步地,该退火隔离剂的平均粒径为 $0.5\sim 5.0\mu\text{m}$ 。通过具有这样的平均粒径,表明退火隔离剂适度地凝集,由此可以得到良好的被膜特性。

[0116] 此外,如上所述,可以在本发明的退火隔离剂的制备过程中在所述烧成之前,根据需要加入各种微量含有物作为助剂或添加剂。此时本发明的退火隔离剂中还可以含有以下的一种或多种的微量含有物:钙(Ca)、磷(P)、硼(B)、硫(S)、氟(F)、氯(Cl)、硅(Si)、钴(Co)、锌(Zn)、镍(Ni)、铜(Cu)、锶(Sr)、铝(Al)。其中,以下具体说明中的含量都是基于本发明的退火隔离剂用氧化镁的重量。

[0117] B的含量可以为 $500\sim 1300\text{ppm}$ 。B的存在可以降低氧化物的熔点,对反应有促进作用,但B含量过高会加速氧化镁的烧结,影响氧化镁粒子向 SiO_2 层的扩散,使钢板表面形成麻点等缺欠。

[0118] Cl的含量可以为 $100\sim 350\text{ppm}$ 。Cl可以适当降低混合氧化物熔点,从而起到促进退火隔离剂的反应性的作用。但Cl的含量低于上述下限时,效果不明显,超过上述上限时,会促进基板的氧化反应,从而对密接性好的镁橄榄石的形成起到破坏作用。

[0119] 以CaO计,Ca含量可以为 $0.2\sim 0.6\text{wt}\%$ 。适量的以CaO形式存在的Ca可使基板和绝缘层间产生凹凸界面,从而提高了涂层的密接性,但含量过高的话,会导致质量问题。

[0120] 以 SiO_2 计,Si含量可以为 $0.2\sim 5.0\text{wt}\%$ 。 SiO_2 的熔点低,以 SiO_2 形式存在的Si可以促进固相反应,可阻止其它二价金属与 SiO_2 层的反应。

[0121] 此外,本申请的退火隔离剂中还可以包含适量的 Al_2O_3 形式的Al及 P_2O_3 形式的P。 Al_2O_3 产生的尖晶石化合物的张力是镁橄榄石的两倍,从而可提高涂层密接性和产品磁性。 Al_2O_3 及 P_2O_3 的含量可以为 $0.1\sim 3\text{wt}\%$ 。

[0122] 此外,对于本申请的退火隔离剂中可以包含的其他微量含有物而言,一般其添加量要控制在 $0.5\text{wt}\%$ 以下。如果其含量过高,会使这些金属氧化物与镁竞争,形成镁以外的硅酸盐,不利于镁橄榄石的形成,最终影响方向性电磁钢板性能。

[0123] 此外,在本申请的退火隔离剂中,还可以包含二氧化钛和/或非活性氧化镁,其可以在上述的烧成后加入。非活性氧化镁是指以超过上述本发明的范围高温烧成的氧化镁。由于其烧成温度过高,至少部分地失去了反应活性。

[0124] 二氧化钛的添加量可以为 $0\sim 10.0\text{wt}\%$ 。在退火过程中,二氧化钛会释放出适量的氧,对形成均匀致密的镁橄榄石层有帮助。 Ti^{3+} 同时也随镁向 SiO_2 层扩散,使绝缘层的延伸强度增强,改善铁损等物性。二氧化钛的含量过高时,在 Ti^{+4} 向 Ti^{+3} 的转变过程中会产生过量的游离氧,使方向性电磁钢板表面产生发黑等不良现象。

[0125] 非活性氧化镁的添加量可以为 $0\sim 25.0\text{wt}\%$ 。通过加入非活性氧化镁可使形成的镁橄榄石绝缘层与基板的结合力更牢固,这是因为非活性氧化镁仅是部分参与反应,自身变化小,改善了生成的镁橄榄石层与基板间膨胀系数差大的不利影响。在添加非活性氧化镁时,也可以根据其添加比例相应的增加上述其他助剂的比例,以在全部氧化镁中维持上述含量范围。

[0126] 本发明的退火隔离剂的纯度高、分散性(悬浮性)以及密接强度优异,可以在方向性电磁钢板表面形成均匀致密的镁橄榄石层,从而得到具有优异绝缘及电磁特性的方向性电磁钢板。

[0127] 更具体地,在根据本发明的一个实施方式的退火隔离剂中,其主要包含氧化镁,其

中

[0128] 钠含量为20~50ppm;

[0129] 沉降系数S为0.90以上;

[0130] 在钢板表面涂覆后的密接强度为80%以上;

[0131] 平均细孔径为45~100nm。

[0132] [方向性电磁钢板]

[0133] 通过使用上述的退火隔离剂,可以得到本发明的方向性电磁钢板,其表面具有使用本发明的退火隔离剂而得到的镁橄榄石层。

[0134] 本发明的方向性电磁钢板可以通过下述方法来制造。采用公知方法对含有硅(Si)2.5~4.5%的硅钢坯进行热轧、退火、冷轧,调整成规定厚度,然后在润湿气氛中进行脱碳退火。此时,在钢板表面形成以二氧化硅为主要成分的氧化覆膜。接着使本发明的退火隔离剂均匀地分散在水中得到浆料。将该浆料连续地涂布在钢板上,烘焙后,在1200℃下进行20小时左右的精退火,在钢板表面形成镁橄榄石层(Mg₂SiO₄覆膜)。

[0135] 本发明的方向性电磁钢板由于具有由本发明的退火隔离剂生成的镁橄榄石层,因此具有优异的绝缘及电磁特性。

[0136] 实施例

[0137] 以下,列举合成例、实施例和比较例来对本发明进一步说明。但本发明并不受这些合成例、实施例和比较例的限制。

[0138] 首先对测定方法进行说明。

[0139] 1. 平均粒径的测定

[0140] 量取80ml乙醇放入100ml烧杯中,然后放入0.8克干燥的下述实施例和比较例中制备的退火隔离剂,用超声波分散了4分钟后,利用激光衍射散射粒度分布装置(商品名:MT3000,由日机装社制造)测定退火隔离剂的平均粒径。

[0141] 2. 沉降系数的测定

[0142] 在1000ml的烧杯中量取10℃的水900ml,然后加入100克干燥的下述实施例和比较例中制备的退火隔离剂,用IKA RW20 digital搅拌器(德国IKA公司制造)以2000rpm/min的转速分散处理60分钟,然后立刻取出100ml所得的分散液放入100ml量筒中,静置1小时。然后按下式求出沉降系数:

[0143] 沉降系数 = (100-V) / 100

[0144] V: 上清液的体积(ml); 100: 量筒体积(ml)。

[0145] 此外,在沉降系数测定中,还一并测量静置24小时后的沉降系数作为参考。

[0146] 3. 密接强度的测定

[0147] 除了使其厚度为0.5mm以外,与下述“5. 镁橄榄石覆膜的评价”部分中的评价用钢板同样地制备钢板,准确称取尺寸为150mm×80mm×0.5mm的钢板的重量。准确称取20克干燥的下述实施例和比较例中制备的退火隔离剂放入到20℃的150ml水中,用IKA RW20digital搅拌器(德国IKA公司制造)以2000rpm强烈搅拌分散1分钟,得到涂覆液。用胶辊涂覆机将上述涂覆液涂在上述已知重量的钢板上。然后将涂覆后的钢板放在500℃的马弗炉中烧结30秒,冷却并称重后,将钢板放到震动回转机(日本株式会社饭田制作所制转动锤击式振动器)上。然后,在钢板上放上400克海沙后,震动回转处理(研磨)30秒(转速60Hz/

290rpm)。称取处理后钢板重量,按照下述式算出密接强度。对四枚钢板进行测量,取其平均值作为密接强度。

[0148] 密接强度 = [(研磨后的钢板重量 - 涂覆前的钢板重量) / 研磨前的钢板重量 - 涂覆前的钢板重量] × 100%。

[0149] 4. 元素的定量分析

[0150] 用日本RIGAKU INDUSTRIAL CORPORATION社制的ZSX PrimusII X射线荧光光谱仪进行相关元素的定量分析。

[0151] 5. 镁橄榄石覆膜的评价

[0152] 采用公知的方法对方向性电磁钢板用硅钢坯进行热轧和冷轧,使其板厚为0.23mm,然后在湿润气氛下(25%N₂+75%H₂)进行脱碳退火制得评价用钢板。脱碳退火前钢板组成以质量%计为Si:3.2%、C:0.06%、Mn:0.02%、Al:100ppm、N:0.008%,余量为铁以及不可避免的杂质。

[0153] 将实施例与比较例得到的退火隔离剂配制成100g/L的悬浮液(浆料),并且向悬浮液中添加二氧化钛使得二氧化钛的含量为退火隔离剂中所含全部氧化镁的7wt%。将混合均匀的浆料在10℃的水中水合后,涂敷在退火后的钢板上,使钢板两面的干燥后涂覆量为15g/m²。将钢板烘烤后卷成卷状,在1200℃退火20小时后,经热拉平整制成成品钢板,然后对其进行下述评价。

[0154] 覆膜评价:用肉眼观察整卷钢板表面的镁橄榄石成膜状态。将整卷呈深灰色、没有明显色差、且覆膜缺陷部分小于总面积的2%的情况评价为◎;将整卷呈深灰色、没有明显色差、且覆膜缺陷部分为总面积的2~小于4%的情况评价为○;将覆膜缺陷部分为总面积的4~6%的情况评价为△;将覆膜缺陷部分超过总面积的6%的情况评价为×。

[0155] 板型评价:当退火隔离剂的反应性不良时,会在钢板边缘处形成波浪状覆膜。用肉眼观察整卷钢板的板型,将钢板长度方向边缘处板面不平(波浪状覆膜)长度占整卷钢板长度小于2%的情况评价为◎;将板面不平长度为整卷钢板长度2~小于4%的情况评价为○;将板面不平长度为整卷钢板长度4~6%的情况评价为△;将板面不平长度超过整卷钢板长度6%的情况评价为×。

[0156] 6. 弯折次数评价

[0157] 从上述“5. 镁橄榄石覆膜的评价”部分中得到的成品钢板中截取20cm×20cm×0.23mm的钢板作为实验片,人工对折弯曲90度,计算直至覆膜开始脱落为止的弯曲次数。

[0158] 7. 露晶评价

[0159] 从上述“5. 镁橄榄石覆膜的评价”部分中得到的成品钢板中截取20cm×20cm×0.23mm的钢板作为实验片,用肉眼进行观察计量露晶个数。将露晶个数为0~2个的评价为◎;将露晶个数为3~4个的评价为○;将露晶个数为5~7个的评价为△;将露晶个数7个以上的评价为×。其中,露晶是指成品钢板表面用肉眼能观察到的直径0.1mm以上的“小洞”(涂层缺陷),它是由于MgO与SiO₂没有充分反应造成的。

[0160] 8. CAA70%/CAA40%的测量

[0161] 将0.4N的柠檬酸溶液1×10⁻⁴m³和作为指示剂的适量(2×10⁻⁶m³)的1%酚酞液加入到2×10⁻⁴m³的烧杯中,将液温调整为30℃,使用磁力搅拌器以700rpm进行搅拌的同时,在柠檬酸溶液中加入40%或70%的最终反应当量的退火隔离剂,测量直至最终反应为止的时

间,即柠檬酸被消耗、变为中性为止的时间。由此计算CAA70%/CAA40%的比值。

[0162] 9. 平均细孔径的测定

[0163] 对于实施例和比较例中得到的退火隔离剂,使用比表面积·细孔分布测定装置(マイクロトラック・ベル株式会社制造,型号:BELSORP-max),在下述条件下测定平均细孔径。

[0164] 使用气体: N_2

[0165] 吸附条件:-196℃

[0166] 前处理条件:105℃下加热1小时

[0167] 解析程序:BJH

[0168] 10. 座突的测定

[0169] 对于上述“5. 镁橄榄石覆膜的评价”部分中得到的成品钢板,目视判断座突现象的有无。

[0170] 其中具体地,座突是指成品钢板在冷却过程中,由于钢板的边缘部附近与中间部分产生的应力不同,边缘部分应力集中而产生的塌陷现象。

[0171] 合成例,实施例,及比较例

[0172] 氢氧化镁前体的制备

[0173] 在设有搅拌器、冷却器、温度计以及气体抽吸口的反应器中,在100℃的加热下,将轻烧氧化镁粉体(辽宁海城后英集团制造,烧成温度950℃,MgO含量92.9wt%, SiO_2 含量2.39wt%,CaO含量2.36wt%, Al_2O_3 含量0.19wt%, Fe_2O_3 含量0.55wt%)以 $NH_4NO_3/MgO=2$ 的摩尔比投入到硝酸铵(河南开封晋开化工有限公司)水溶液中并搅拌,从而使轻烧氧化镁溶解在硝酸铵溶液中,使两者反应生成硝酸镁溶液并释放氨气。产生的氨气通入水中用水回收浓缩至10.0mol/L作为碱源。对产生的硝酸镁溶液进行过滤回收并将其调节至3.5mol/L,作为镁源。

[0174] 将上述精制后的硝酸镁溶液、氨水和水在25℃下按照1.46mol的 $Mg(NO_3)_2$ (417.14ml):2.92mol的 $NH_3 \cdot H_2O$ (292.0ml):16.14mol的 H_2O (290.86ml)的比例混合,使硝酸镁与氨反应,得到氢氧化镁浆料,浓度为85g/L(1.46mol/L)。

[0175] 将得到氢氧化镁浆料分成两部分,一部分在反应器中70℃加热150分钟,记为A液;另一部分在高压釜中在160℃加热150分钟,记为B液。

[0176] 合成例1

[0177] 对A液中的氢氧化镁进行过滤、水洗后再分散于纯水中,向分散液中添加适量的 $CaCO_3$ 、 B_2O_3 、 $MgCl_2$ 和 SiO_2 ,以使得烧成后的氧化镁中CaO的含量成为0.45wt%,B的含量成为0.075wt%,Cl的含量成为0.02wt%, SiO_2 的含量成为0.40wt%,并且搅拌分散。

[0178] 将分散液脱水、水洗、干燥。干燥后的粉末在大气环境下利用回转窑在1200℃烧成240分钟得到氧化镁。进一步用锤式粉碎机粉碎后,记为合成例1。

[0179] 对得到的合成例1的氧化镁粉末进行元素分析,将结果记载于表1中。此外,在加入上述助剂前,对氢氧化镁进行取样,同样地脱水、水洗、干燥、烧成,对得到的氧化镁进行元素分析以测定其含量,将结果一并记载于表1中。

[0180] 合成例2

[0181] 将A液和B液按氢氧化镁质量比83.33%:16.67%(即两者合计为100%,下同)混合

后,脱水,水洗,再分散于纯水中。然后,向混合液中添加 CaCO_3 、 B_2O_3 、 MgCl_2 和 SiO_2 。添加比例同合成例1。搅拌分散后,脱水、水洗、干燥。干燥后的粉末在大气环境下利用回转窑在 940°C 烧成25分钟,得到氧化镁。进一步用锤式粉碎机粉碎后,记为合成例2。

[0182] 对得到的合成例2的氧化镁粉末进行元素分析,将结果记载于表1中。此外,在加入上述助剂前,对分散后的氢氧化镁进行取样,同样地脱水、水洗、干燥、烧成,对得到氧化镁进行元素分析以测定其含量,将结果一并记载于表1中。

[0183] 合成例3

[0184] 将A液和B液按氢氧化镁质量比66.67%:33.33%混合后,脱水,水洗,再分散于纯水中。然后,向混合液中添加 CaCO_3 、 B_2O_3 、 MgCl_2 和 SiO_2 。添加比例同合成例1。搅拌分散后,脱水,水洗,干燥。干燥后的粉末在大气环境下利用回转窑在 940°C 烧成25分钟,得到氧化镁。进一步用锤式粉碎机粉碎后,记为合成例3。

[0185] 对得到的合成例3的氧化镁粉末进行元素分析,将结果记载于表1中。此外,在加入上述助剂前,对分散后的氢氧化镁进行取样,同样地脱水、水洗、干燥、烧成,对得到氧化镁进行元素分析以测定其含量,将结果一并记载于表1中。

[0186] 合成例4

[0187] 将A液和B液按氢氧化镁质量比33.33%:66.67%混合后,脱水,水洗,再分散于纯水中。然后,向混合液中添加 CaCO_3 、 B_2O_3 、 MgCl_2 和 SiO_2 。添加比例同合成例1。搅拌分散后,脱水,水洗,干燥。干燥后的粉末在大气环境下利用回转窑在 940°C 烧成25分钟,得到氧化镁。进一步用锤式粉碎机粉碎后,记为合成例4。

[0188] 对得到的合成例4的氧化镁粉末进行元素分析,将结果记载于表1中。此外,在加入上述助剂前,对分散后的氢氧化镁进行取样,同样地脱水、水洗、干燥、烧成,对得到氧化镁进行元素分析以测定其含量,将结果一并记载于表1中。

[0189] 合成例5

[0190] 将A液和B液按氢氧化镁质量比62.5%:37.5%混合后,脱水,水洗,再分散于纯水中。然后,向混合液中添加 CaCO_3 、 B_2O_3 、 MgCl_2 和 SiO_2 。添加比例同合成例1。搅拌分散后,脱水,干燥。干燥后的粉末在大气环境下利用回转窑在 940°C 烧成25分钟,得到氧化镁。进一步用锤式粉碎机粉碎后,记为合成例5。

[0191] 对得到的合成例5的氧化镁粉末进行元素分析,将结果记载于表1中。此外,在加入上述助剂前,对分散后的氢氧化镁进行取样,同样地脱水、水洗、干燥、烧成,对得到氧化镁进行元素分析以测定其含量,将结果一并记载于表1中。

[0192] 合成例6

[0193] 将A液和B液按氢氧化镁质量比37.5%:62.5%混合后,脱水,水洗,再分散于纯水中。然后,向混合液中添加 CaCO_3 、 B_2O_3 、 MgCl_2 和 SiO_2 。添加比例同合成例1。搅拌分散后,脱水,水洗,干燥。干燥后的粉末在大气环境下利用回转窑在 940°C 烧成25分钟,得到氧化镁。进一步用锤式粉碎机粉碎后,记为合成例6。

[0194] 对得到的合成例6的氧化镁粉末进行元素分析,将结果记载于表1中。此外,在加入上述助剂前,对分散后的氢氧化镁进行取样,同样地脱水、水洗、干燥、烧成,对得到氧化镁进行元素分析以测定其含量,将结果一并记载于表1中。

[0195] 合成例7

[0196] 除了在940℃烧成25分钟以外,按照“合成例1”中的条件,制备氧化镁粉末,记为合成例7。

[0197] 对得到的合成例7的氧化镁粉末进行元素分析,将结果记载于表1中。此外,在加入上述助剂前,对氢氧化镁进行取样,同样地脱水、水洗、干燥、烧成,对得到氧化镁进行元素分析以测定其含量,将结果一并记载于表1中。

[0198] 合成例7为仅进行低温熟化的例子。

[0199] 合成例8

[0200] 按照专利文献3:PCT/JP01/09354的实施例2的方法,得到氧化镁粉末,记为合成例8。

[0201] 即具体地,使用回转窑,将菱镁矿在1100℃下烧成1小时,制得BET比表面积为 $5.2 \times 10^3 \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 的氢氧化镁。将该氧化镁加入到水中,并使浆料浓度为 $2 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,在90℃下反应2小时,制得BET比表面积为 $7.5 \times 10^3 \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 的氢氧化镁。然后利用回转窑,在980℃、分别烧成0.2小时、0.5小时、0.8小时、2小时之后,用冲击式粉碎机粉碎,制得烧成度不同的氧化镁微粒聚集体。之后,把4种氧化镁微粒聚集体以25:30:15:30的混合比例进行混合,得到合成例8的氧化镁微粒聚集体。

[0202] 对得到的合成例8的氧化镁粉末进行元素分析,将此时的氧化镁含量记载于表1中作为助剂添加前的MgO含量。

[0203] 合成例9

[0204] 对B液中的氢氧化镁进行过滤、水洗后再分散于纯水中,向分散液中添加适量的 CaCO_3 、 B_2O_3 、 MgCl_2 和 SiO_2 ,添加比例同合成例1。搅拌分散后,脱水,水洗,干燥。干燥后的粉末在大气环境下利用回转窑在940℃烧成25分钟,得到氧化镁。进一步用锤式粉碎机粉碎后,记为合成例9。

[0205] 对得到的合成例9的氧化镁粉末进行元素分析,将结果记载于表1中。此外,在加入上述助剂前,对氢氧化镁进行取样,同样地脱水、水洗、干燥、烧成,对得到氧化镁进行元素分析以测定其含量,将结果一并记载于表1中。

[0206] 合成例9为仅进行高温熟化的例子。

[0207] 合成例10

[0208] 将A液和B液按氢氧化镁质量比94.44%:5.56wt%混合后,脱水,水洗,再分散于纯水中。然后,向混合液中添加 CaCO_3 、 B_2O_3 、 MgCl_2 和 SiO_2 。添加比例同合成例1。搅拌分散后,脱水,水洗,干燥。干燥后的粉末在大气环境下利用回转窑在940℃烧成25分钟,得到氧化镁。进一步用锤式粉碎机粉碎后,记为合成例10。

[0209] 对得到的合成例10的氧化镁粉末进行元素分析,将结果记载于表1中。此外,在加入上述助剂前,对氢氧化镁进行取样,同样地脱水、水洗、干燥、烧成,对得到氧化镁进行元素分析以测定其含量,将结果一并记载于表1中。

[0210] 实施例1

[0211] 将合成例2的氧化镁粉末与合成例1的氧化镁粉末按9:1的质量比均匀混合后,记为实施例1。将实施例1的配合比例记载于表2中。

[0212] 对实施例1的退火隔离剂按照上述的方法分别进行平均粒径的测定、沉降系数的测定、密接强度的测定、镁橄榄石覆膜的评价、弯折次数评价、露晶评价、CAA70%/CAA40%

的测量、细孔径的测定、座突的测定,将结果分别记载于表3中。

[0213] 实施例2

[0214] 将合成例3的氧化镁粉末与合成例1的氧化镁粉末按9:1的质量比均匀混合后,记为实施例2。将实施例2的配合比例记载于表2中。

[0215] 对实施例2的退火隔离剂按照上述的方法分别进行平均粒径的测定、沉降系数的测定、密接强度的测定、镁橄榄石覆膜的评价、弯折次数评价、露晶评价、CAA70%/CAA40%的测量、细孔径的测定、座突的测定,将结果分别记载于表3中。

[0216] 实施例3

[0217] 将合成例4的氧化镁粉末与合成例1的氧化镁粉末按9:1的质量比均匀混合后,记为实施例3。将实施例3的配合比例记载于表2中。

[0218] 对实施例3的退火隔离剂按照上述的方法分别进行平均粒径的测定、沉降系数的测定、密接强度的测定、镁橄榄石覆膜的评价、弯折次数评价、露晶评价、CAA70%/CAA40%的测量、细孔径的测定、座突的测定,将结果分别记载于表3中。

[0219] 实施例4

[0220] 将合成例5的氧化镁粉末与合成例1的氧化镁粉末按8:2的质量比均匀混合后,记为实施例4。将实施例4的配合比例记载于表2中。

[0221] 对实施例4的退火隔离剂按照上述的方法分别进行平均粒径的测定、沉降系数的测定、密接强度的测定、镁橄榄石覆膜的评价、弯折次数评价、露晶评价、CAA70%/CAA40%的测量、细孔径的测定、座突的测定,将结果分别记载于表3中。

[0222] 此外,对实施例4的退火隔离剂通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,10万倍)进行拍照,将得到的照片显示于图1中。

[0223] 将本发明的实施例4的退火隔离剂的细孔径测定曲线示于图2。

[0224] 实施例5

[0225] 将合成例6的氧化镁粉末与合成例1的氧化镁粉末按8:2的质量比均匀混合后,记为实施例5。将实施例5的配合比例记载于表2中。

[0226] 对实施例5的退火隔离剂按照上述的方法分别进行平均粒径的测定、沉降系数的测定、密接强度的测定、镁橄榄石覆膜的评价、弯折次数评价、露晶评价、CAA70%/CAA40%的测量、细孔径的测定、座突的测定,将结果分别记载于表3中。

[0227] 实施例6

[0228] 将合成例3的氧化镁粉末与合成例1的氧化镁粉末按7.5:2.5的质量比均匀混合后,记为实施例6。将实施例6的配合比例记载于表2中。

[0229] 对实施例6的退火隔离剂按照上述的方法分别进行平均粒径的测定、沉降系数的测定、密接强度的测定、镁橄榄石覆膜的评价、弯折次数评价、露晶评价、CAA70%/CAA40%的测量、细孔径的测定、座突的测定,将结果分别记载于表3中。

[0230] 比较例1

[0231] 将合成例7的氧化镁粉末与合成例1的氧化镁粉末按9:1的质量比均匀混合,记为比较例1。将比较例1的配合比例记载于表2中。

[0232] 对比较例1的退火隔离剂按照上述的方法分别进行平均粒径的测定、沉降系数的测定、密接强度的测定、镁橄榄石覆膜的评价、弯折次数评价、露晶评价、CAA70%/CAA40%

的测量、细孔径的测定、座突的测定,将结果分别记载于表3中。

[0233] 比较例2

[0234] 将合成例9的氧化镁粉末与合成例1的氧化镁粉末按9:1的质量比混合,记为比较例2。将比较例2的配合比例记载于表2中。

[0235] 对比较例2的退火隔离剂按照上述的方法分别进行平均粒径的测定、沉降系数的测定、密接强度的测定、镁橄榄石覆膜的评价、弯折次数评价、露晶评价、CAA70%/CAA40%的测量、细孔径的测定、座突的测定,将结果分别记载于表3中。

[0236] 比较例3

[0237] 将合成例8的氧化镁粉末用作比较例3。

[0238] 对比较例3的退火隔离剂按照上述的方法分别进行平均粒径的测定、沉降系数的测定、密接强度的测定、镁橄榄石覆膜的评价、弯折次数评价、露晶评价、CAA70%/CAA40%的测量、细孔径的测定、座突的测定,将结果分别记载于表3中。

[0239] 比较例4

[0240] 将合成例10的氧化镁粉末与合成例1的氧化镁粉末按9:1的质量比混合,记为比较例4。将比较例4的配合比例记载于表2中。

[0241] 对比较例4的退火隔离剂按照上述的方法分别进行平均粒径的测定、沉降系数的测定、密接强度的测定、镁橄榄石覆膜的评价、弯折次数评价、露晶评价、CAA70%/CAA40%的测量、细孔径的测定、座突的测定,将结果分别记载于表3中。

[0242] 表1

	助剂添加前 MgO 含量 (wt%)	Na 含量 (ppm)	不同 Mg(OH) ₂ 的混合比例 (氢氧化镁质量比)	助剂含量 (wt%)			
				B	SiO ₂	Cl	CaO
合成例 1	99.5% >	35	A 液 100%	0.077	0.39	0.017	0.44
合成例 2	99.5% >	35	A 液/B 液: 83.33%/16.67%	0.076	0.37	0.018	0.45
合成例 3	99.5% >	45	A 液/B 液: 66.67%/33.33%	0.078	0.35	0.018	0.47
合成例 4	99.5% >	35	A 液/B 液: 33.33%/66.67%	0.075	0.40	0.018	0.45
合成例 5	99.5% >	50	A 液/B 液: 62.5%/37.5%	0.075	0.43	0.018	0.42
合成例 6	99.5% >	35	A 液/B 液: 37.5%/62.5%	0.075	0.37	0.018	0.42
合成例 7	99.5% >	35	A 液 100%	0.080	0.38	0.023	0.42
合成例 8	98.5% >	55	-	未测量	未测量	未测量	未测量
合成例 9	99.5% >	35	B 液 100%	0.079	0.39	0.018	0.41
合成例 10	99.5% >	35	A 液/B 液: 94.44%/5.56%	0.079	0.39	0.018	0.41

[0243]

[0244] 表2

[0245]

	配合比例
实施例1	合成例2/合成例1=9:1
实施例2	合成例3/合成例1=9:1
实施例3	合成例4/合成例1=9:1
实施例4	合成例5/合成例1=8:2
实施例5	合成例6/合成例1=8:2
实施例6	合成例3/合成例1=7.5:2.5

比较例1	合成例7/合成例1=9:1
比较例2	合成例9/合成例1=9:1
比较例3	合成例8
比较例4	合成例10/合成例1=9:1

[0246] 表3

	沉降系数 1hr	沉降系数 24hr	密接强度 (%)	平均粒径 (μm)	细孔径 (nm)	Mg ₂ SiO ₄ 覆膜 评价	CAA70% /CAA40%	露晶 评价	板型 评价	有无 座突	弯折 次数
实施 例 1	0.96	0.86	89.3	2.3	68.5	○	2.17	○	○	无	大于 10
实施 例 2	0.96	0.86	89.5	2.4	58.9	○	2.14	○	○	无	大于 10
实施 例 3	0.9	0.87	88.0	2.8	70.5	○	2.20	○	○	无	大于 10
实施 例 4	0.9	0.8	90.2	2.7	50.4	○	2.15	○	○	无	大于 10
实施 例 5	0.96	0.87	80	3.0	48.5	○	2.05	○	○	无	大于 10
实施 例 6	0.96	0.87	85.6	3.6	60.8	○	3.20	○	○	无	大于 10
比较 例 1	0.91	0.82	78.5	2.4	15.0	○	2.85	○	○	无	10
比较 例 2	0.88	0.78	28.4	5.8	110	○	2.90	○	○	无	8
比较 例 3	0.65	0.64	14.7	4.5	43.6	○	2.43	×	○	有	9
比较 例 4	0.66	0.70	65	3.7	17.5	○	2.40	×	○	有	8

[0248] 由以上数据可知,满足本发明的退火隔离剂在沉降系数、密接强度、镁橄榄石覆膜的评价、弯折次数、露晶评价、座突的测定中均表现优异,在工业上有着极大的利用价值。与此相对,本发明范围之外的退火隔离剂在沉降系数、密接强度、镁橄榄石覆膜的评价、弯折次数、露晶评价、座突的测定中的至少一种中不满足要求,劣于本发明的退火隔离剂。

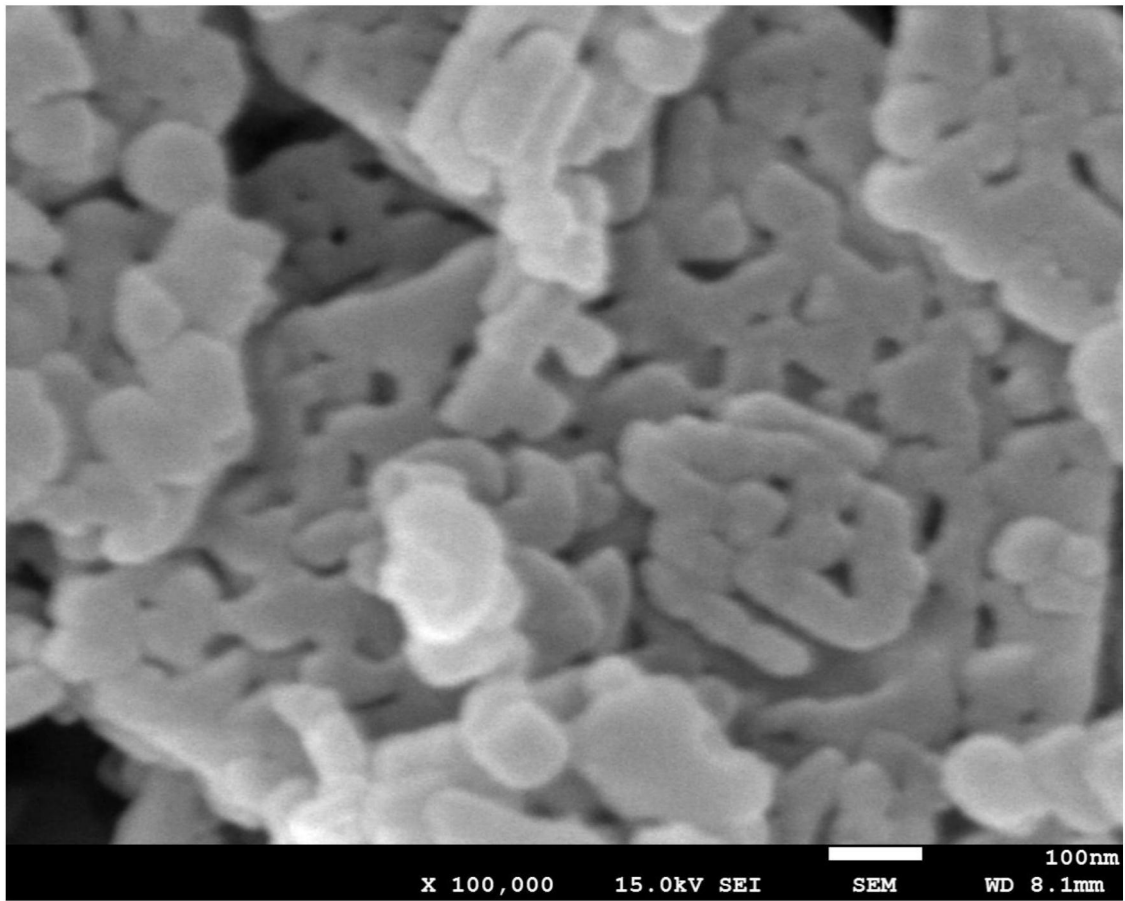


图1

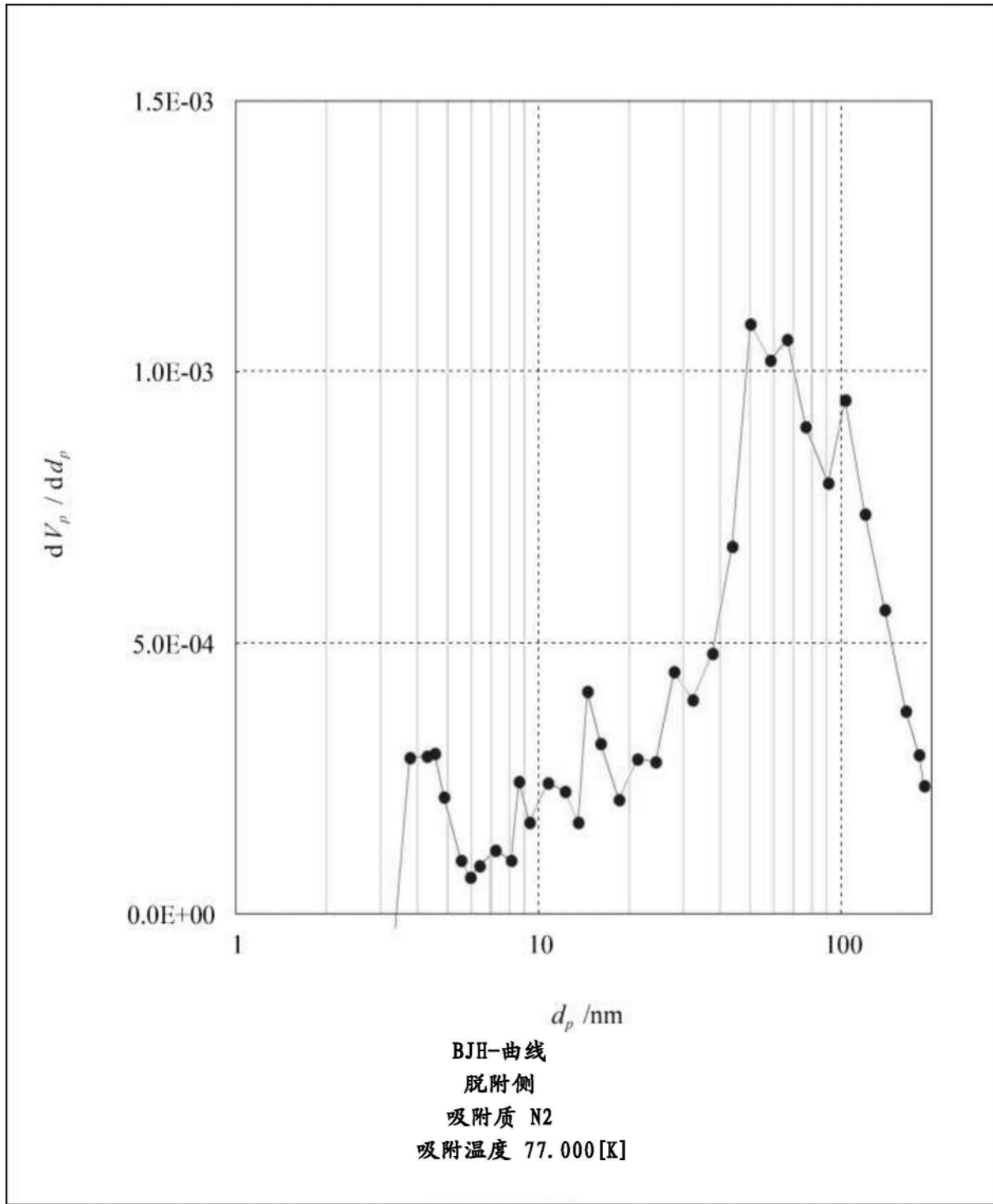


图2