



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년03월29일
(11) 등록번호 10-2380424
(24) 등록일자 2022년03월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C21D 8/12 (2006.01) C01F 5/08 (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C21D 8/1283 (2013.01)
C01F 5/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7030373
(22) 출원일자(국제) 2017년03월16일
심사청구일자 2019년10월10일
(85) 번역문제출일자 2018년10월19일
(65) 공개번호 10-2018-0129840
(43) 공개일자 2018년12월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/010690
(87) 국제공개번호 WO 2017/169853
국제공개일자 2017년10월05일
(30) 우선권주장
JP-P-2016-067692 2016년03월30일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP3536775 B2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다테호 가가쿠 고교 가부시키키가이샤
일본국 효고켄 아코시 가리야 아자카토 974번지
(72) 발명자
키타가키, 마사키
일본국 6780239 효고 아코-시티, 카리야, 아자 카
토, 974, 다테호 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 내
히라츠, 유타카
일본국 6780239 효고 아코-시티, 카리야, 아자 카
토, 974, 다테호 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 내
카메이, 타다스케
일본국 6780239 효고 아코-시티, 카리야, 아자 카
토, 974, 다테호 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 내
(74) 대리인
이광연, 김선준

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 최정식

(54) 발명의 명칭 소둔 분리제용 산화마그네슘 및 방향성 전자강판

(57) 요약

본 발명은, 자기 특성 및 절연 특성이 뛰어난 방향성 전자강판을 얻기 위한 소둔 분리제용 산화마그네슘을 제공 하는 것을 과제로 한다. 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명은, 브레인 비표면적이 $2.5 \times 10^3 \sim 7.0 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 및 CAA가 50~170초인 소둔 분리제용 산화마그네슘이다.

(52) CPC특허분류

C21D 9/46 (2013.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

브레인 비표면적이 $3.1 \times 10^3 \sim 5.8 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 및 CAA가 64~126초인 소둔 분리제용 산화마그네슘.

청구항 2

제1항에 있어서,

붕소를 0.04 ~ 0.15 질량% 함유하고, 염소 함유량이 0.05 질량% 이하인 소둔 분리제용 산화마그네슘.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 기재된 소둔 분리제용 산화마그네슘을 포함하는 소둔 분리제.

청구항 4

강관 표면에 이산화규소 피막을 형성하는 공정과,

제3항에 기재된 소둔 분리제를 이산화규소 피막의 표면에 도포하고, 소둔함으로써, 강관 표면에 포스테라이트 피막을 형성하는 공정을 포함하는 방향성 전자강관의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 소둔(燒鈍, annealing) 분리제용 산화마그네슘 및 방향성 전자강판(電磁鋼板)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 변압기나 발전기에 사용되는 방향성 전자강판은, 일반적으로, 규소(Si)를 약 3% 함유하는 규소강을 열간 압연하고, 이어서 최종 관두께로 냉간 압연하며, 그 후 탈탄(脫炭) 소둔, 마무리 소둔을 거쳐 제조된다. 탈탄 소둔(1차 재결정 소둔)에서는, 강관 표면에 이산화규소 피막을 형성하고, 그 표면에 소둔 분리제용 산화마그네슘을 포함하는 슬러리를 도포하여 건조시키며, 코일형상으로 권취한 후, 마무리 소둔함으로써, 이산화규소(SiO₂)와 산화마그네슘(MgO)이 반응하여 포스테라이트(Mg₂SiO₄) 피막이 강관 표면에 형성된다. 이 포스테라이트(forsterite) 피막은, 강관 표면에 장력을 부가하고, 철손(iron loss)을 저감하여 자기(磁氣)특성을 향상시키며, 또한 강관에 절연성을 부여하는 역할을 한다.

[0003] 방향성 전자강판의 특성을 향상시키기 위해서, 소둔 분리제용 산화마그네슘에 함유되는 미량 성분에 관한 연구가 행해지고 있다. 소둔 분리제용 산화마그네슘 중의 함유량의 제어가 검토되고 있는 미량 성분은 산화칼슘(CaO), 붕소(B), 아황산(SO₃), 불소(F) 및 염소(Cl) 등이다. 또한, 미량 성분의 함유량뿐만 아니라, 소둔 분리제용 산화마그네슘 중의, 미량 성분 원소를 포함하는 화합물의 구조를 검토하는 시도가 행해지고 있다.

[0004] 예를 들면, 특허문헌 1에서는 CaO와 B의 함유량을 특정한 소둔 분리제용 산화마그네슘이 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 2에서는 Mg 및 Ca 등의 염화물의 함유량과 이들에 대한 B 비율을 특정한 소둔 분리제용 산화마그네슘이 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 3 및 특허문헌 4에서는 소둔 분리제용 산화마그네슘 중의 CaO, SO₃, 할로젠 및 B의 함유량을 특정한 소둔 분리제용 산화마그네슘이 개시되어 있다. 또한, 그 외의 제 물성을 특정한 소둔 분리제용 산화마그네슘이 연구되고 있으며, 예를 들면 특허문헌 5에서는 CaO, CO₂, SO₃, K, Na 및 B 등을 포함시킨 많은 물성값을 제어한 소둔 분리제용 산화마그네슘이 개시되어 있다.

[0005] 또한, 특허문헌 6에서는 Cl 함유량과 SO₃ 함유량을 특정한 산화마그네슘을 사용하는 방향성 전자강판의 제조 방법이 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 7에서는 F 및 Cl의 함유량 및 제 물성을 특정한 방향성 전자강판용 소둔 분리제가 개시되어 있다.

[0006] 또한, 미량 성분 이외에는 산화마그네슘 입자와 산(酸)과의 반응 속도에 의한 활성화도, 즉 구연산 활성화도 (CAA: Citric Acid Activity)에 착안한 발명에 대해서 연구되고 있다. CAA는 소정 온도(예를 들면 303K)의 0.4 규정의 구연산 수용액 중에, 지시약 페놀프탈레인(phenolphthalein)을 혼합하고, 최종 반응당량의 산화마그네슘을 투입하여 교반하며, 구연산 수용액이 중성으로 되기까지의 시간으로 표시된다. CAA는 방향성 전자강판용 소둔 분리제로서 사용되는 산화마그네슘의 평가 지표가 될 수 있음이 경험적으로 알려져 있다.

[0007] 산화마그네슘의 반응당량에 있어서의 CAA의 분포에 관한 발명으로서, 특허문헌 8에는 최종 반응율 20%, 40%, 60% 및 70%의 각각의 경우에 있어서, CAA를 좁은 범위로 제어하도록 활성화도를 조정한 소둔 분리제용 산화마그네슘의 발명이 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 9 및 특허문헌 10에는 CAA 40% 및 CAA 80%의 활성화도, 입자지름 또는 비표면적 등을 각각 소정값으로 한정된 소둔 분리제용 산화마그네슘의 발명이 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 11에는 CAA 70%, CAA 70%와 CAA 40%의 비, 입자지름, 비표면적 등을 각각 소정값으로 한정된 방향성 전자강판용 소둔 분리제의 발명이 개시되어 있다. 이들 발명에서는 모두 산화마그네슘 입자의 수화성(水和性)과 반응성의 제어를 행하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 특공평04-025349호 공보
- (특허문헌 0002) 특허 제2690841호 공보
- (특허문헌 0003) 특공소54-014566호 공보
- (특허문헌 0004) 특허 제3043975호 공보
- (특허문헌 0005) 특개평10-88244호 공보
- (특허문헌 0006) 특허 제3021241호 공보
- (특허문헌 0007) 특허 제3091096호 공보
- (특허문헌 0008) 특공소57-045472호 공보
- (특허문헌 0009) 특허 제2650817호 공보
- (특허문헌 0010) 특허 제4192282호 공보
- (특허문헌 0011) 특허 제3650525호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 방향성 전자강판의 자기 특성, 절연 특성 및 시장 가치는 포스테라이트 피막의 성능, 구체적으로는 (a) 포스테라이트 피막의 용이한 생성(포스테라이트 피막 생성율), (b) 피막의 외관, (c) 피막의 밀착성 및 (d) 미반응 산화마그네슘의 산제거성의 4가지 점에 좌우된다. 다시 말하면, 방향성 전자강판의 특성 및 가치는 포스테라이트 피막을 형성하기 위한 소둔 분리제용 산화마그네슘의 성능에 의존하고 있다.

[0010] 그러나, 종래의 소둔 분리제용 산화마그네슘에서는, 방향성 전자강판의 피막 불량 발생을 완전히 방지할 수 없으며, 또한 일정한 효과를 얻을 수 없기 때문에 신뢰성이 결여되었다. 따라서, 충분한 성능을 갖는 소둔 분리제용 산화마그네슘은 아직 찾아내지 못하고 있다.

[0011] 상술한 바와 같이, 특허문헌 1~5에는 소둔 분리제용 산화마그네슘 중에 미량 성분 원소를 포함하는 화합물의 구조를 검토하는 시도가 기재되어 있다. 그러나, 이들 문헌에 기재된 소둔 분리제용 산화마그네슘을 사용한 경우에는, 어느 것이나 얻어지는 포스테라이트 피막의 밀착성 또는 미반응 산화마그네슘의 산제거성이 나쁘다.

[0012] 특허문헌 6 및 7에 기재된 소둔 분리제용 산화마그네슘은 할로젠, 특히 F의 포스테라이트 피막의 형성 촉진 효과에 착안하여 얻어진 것이다. 이들 문헌에 기재된 산화마그네슘은, 일정한 포스테라이트 피막의 형성에는 효과

가 있지만, 효과는 아직 충분하다고 할 수 없다.

- [0013] 이와 같이, 소둔 분리제용 산화마그네슘의 복수의 물성값을 제어하고, 포스테라이트 피막의 형성 촉진 효과를 일정화시키며, 또한 포스테라이트 피막의 품질을 개선하는 시도가 많이 이루어지고 있다. 그러나, 소둔 분리제용 산화마그네슘에 부과된 요구(상기한 (a)~(d))를 충분히 만족시키기 위해서 한층 더 품질의 향상이 요구되고 있다.
 - [0014] CAA를 지표로 한 산화마그네슘의 활성도는, 산화마그네슘과 구연산의 고상-액상(固相-液相) 반응의 반응성을 평가하는 것이다. 이 고상-액상 반응에서는 고상의 반응 사이트가 증가할수록, 즉 산화마그네슘의 입자지름이 작을수록, 또한 그 비표면적이 클수록, 표면 자유 에너지도 커지고 활성도가 높아진다. 그러나, 산화마그네슘을 비롯한 분체(粉體) 입자는, 제조 방법에 따라서는 분체 입자가 단위 입자로서 존재하는 경우뿐만 아니라, 몇개의 분체 입자가 응집 결합된 입자 집합체의 형태로 존재하는 경우도 많다. 이와 같이 응집·결합된 입자 집합체의 경우에는, CAA의 측정값은 입자 집합체로서의 구조를 반영한 수치로는 되지 않는다. 따라서, CAA만에 의해서 소둔 분리제의 반응성을 바르게 나타낼 수는 없다.
 - [0015] 또한, CAA는, 산화마그네슘과 구연산의 고상-액상 반응에 의해, 실제 전자강관의 표면에서 일어나는 이산화규소와 산화마그네슘의 고상-고상 반응의 반응성을, 경험적으로 시뮬레이션하는 것에 불과하다. 고상-고상 반응인 포스테라이트 생성 반응에서는, 고상-액상 반응과 달리, 예를 들면 이산화규소 피막과 산화마그네슘 입자와의 접점의 수로 대표되는 그러한 산화마그네슘 입자의 응집 구조가 크게 영향을 끼치는 것을 생각할 수 있다. 즉, 산화마그네슘 입자가 활성화된 표면을 갖고 있더라도 입자 응집 구조에 영향을 받는 접점의 수가 적으면 반응이 충분하지 않다. 한편, 불활성화된 표면을 갖는 산화마그네슘 입자라도 접점의 수를 많게 하면 충분한 반응을 행할 수 있다.
 - [0016] 이상 기술한 바와 같이, 지금까지 전자강관용 소둔 분리제의 특성을 나타내는 지표로서 사용되어 왔던 CAA는, 어떤 일정 조건하에서만 산화마그네슘의 반응성을 평가할 수 있는 지표이며, 실제로 전자강관의 표면 상에서 일어나는 고상-고상 반응을 반드시 평가한다고는 할 수 없다. 따라서, 분체 입자의 응집 구조를 고려한 고상-고상 반응의 제어 방법을 이용하면, 지금까지 CAA를 이용한 지표에서는 활성도가 바람직하지 않았던 산화마그네슘에 있어서도, 소둔 분리제에 매우 적합한 입자 응집 구조를 갖는 산화마그네슘이 발견될 가능성이 있다. 또한, 분체 입자의 응집 구조를 고려한 고상-고상 반응의 제어 방법을 이용하면, CAA를 이용한 지표에서는 활성도가 바람직했던 산화마그네슘에 있어서, 자기 특성 및 절연 특성이 뛰어난 방향성 전자강관을 얻을 수 있는 산화마그네슘을 선택할 수 있을 가능성이 있다.
 - [0017] 그래서 본 발명은, 자기 특성 및 절연 특성이 뛰어난 방향성 전자강관을 얻기 위한 소둔 분리제용 산화마그네슘을 제공하는 것을 목적으로 한다. 구체적으로는, 강관의 표면에, 포스테라이트 피막 생성을, 피막의 외관, 피막의 밀착성 및 미반응 산화마그네슘의 산제거성이 뛰어난 포스테라이트 피막을 형성할 수 있는 소둔 분리제용 산화마그네슘을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- 과제의 해결 수단**
- [0018] 본 발명자들은, 소둔 분리제용 산화마그네슘의 브레인 비표면적과 CAA를 소정의 범위로 함으로써, 자기 특성 및 절연 특성이 뛰어난 방향성 전자강관을 얻을 수 있음을 발견하고 본 발명에 이르렀다.
 - [0019] 본 발명은, 브레인 비표면적이 $2.5 \times 10^3 \sim 7.0 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 및 CAA가 50~170초인 소둔 분리제용 산화마그네슘이다.
 - [0020] 본 발명의 소둔 분리제용 산화마그네슘을 이용함으로써, 자기 특성 및 절연 특성이 뛰어난 방향성 전자강관을 얻을 수 있다. 구체적으로는, 강관의 표면에, 포스테라이트 피막 생성을, 피막의 외관, 피막의 밀착성 및 미반응 산화마그네슘의 산제거성이 뛰어난 포스테라이트 피막을 형성할 수 있다.
 - [0021] 본 발명의 소둔 분리제용 산화마그네슘은, 붕소를 0.04 ~ 0.15 질량% 함유하고, 염소 함유량이 0.05 질량% 이하인 것이 바람직하다. 붕소 및 염소의 함유량이 소정의 범위인 것에 의해, 자기 특성 및 절연 특성이 뛰어난 방향성 전자강관을 얻기 위한 소둔 분리제용 산화마그네슘을 보다 확실하게 얻을 수 있다.
 - [0022] 본 발명은, 상술한 소둔 분리제용 산화마그네슘을 포함하는 소둔 분리제이다. 본 발명의 소둔 분리제를 이용함으로써, 자기 특성 및 절연 특성이 뛰어난 방향성 전자강관을 제조할 수 있다.
 - [0023] 본 발명은, 강관 표면에 이산화규소 피막을 형성하는 공정과, 상술한 소둔 분리제를 이산화규소 피막의 표면에

도포하고, 소둔함으로써, 강판 표면에 포스테라이트 피막을 형성하는 공정을 포함하는 방향성 전자강판의 제조 방법이다. 본 발명의 제조 방법에 의해, 자기 특성 및 절연 특성이 뛰어난 방향성 전자강판을 제조할 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따르면, 자기 특성 및 절연 특성이 뛰어난 방향성 전자강판을 얻기 위한 소둔 분리제용 산화마그네슘을 제공할 수 있다. 구체적으로는, 본 발명에 따르면, 강판의 표면에 포스테라이트 피막 생성율, 피막의 외관, 피막의 밀착성 및 미반응 산화마그네슘의 산제거성이 뛰어난 포스테라이트 피막을 형성할 수 있는 소둔 분리제용 산화마그네슘을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명의 소둔 분리제용 산화마그네슘은, 브레인 비표면적이 $2.5 \times 10^3 \sim 7.0 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 이고, 또한 CAA가 50 ~ 170초이다. 여기서, 브레인 비표면적이란 JIS R5201:2015의 「8.1 비표면적 시험」에 기재되어 있는 브레인법에 의해 측정되는 비표면적이다. CAA(구연산 활성도, Citric Acid Activity)란, 온도: 303K, 0.4N의 구연산 수용액 중에 40%의 최종 반응당량의 산화마그네슘을 투여하여 교반했을 때의, 최종반응까지의 시간, 즉 구연산이 소비되어 용액이 중성으로 되기까지의 시간을 의미한다.

[0026] 브레인법에서는, 분체 충전층 내에 공기를 투과시킴으로써 비표면적을 측정하기 때문에, 공기의 흐름에 의해서 내부의 공기가 치환되지 않은 미세한 세공부(細孔部)의 표면적을 측정할 수 없다. 이 때문에, 브레인법에 따르면, 응집 입자를 구성하는 1차 입자의 표면적을 제외한 응집 입자만의 비표면적(브레인 비표면적)을 측정할 수 있다.

[0027] CAA에서는, 고상-액상 반응에 의해, 실제 전자강판의 표면에서 일어나는 이산화규소와 산화마그네슘의 고상-고상 반응의 반응성을, 경험적으로 시뮬레이션하고, 1차 입자를 포함하는 산화마그네슘 입자의 반응성을 측정할 수 있다.

[0028] 산화마그네슘의 브레인 비표면적이 $2.5 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 미만이면, 산화마그네슘의 응집 입자가 조대(粗大)해지고, 산화마그네슘 응집체 입자와 강판과의 접촉율이 저하하기 때문에 반응성이 나빠지며, (a) 포스테라이트 피막 생성율이 저하한다. 또한, 조대한 산화마그네슘의 응집 입자를 포함한 포스테라이트 피막이 형성되므로 두께가 불균일해진다. 그 때문에, 방향성 전자강판의 포스테라이트 피막의 (b) 피막 외관 및/또는 (c) 밀착성이 나빠진다.

[0029] 산화마그네슘의 브레인 비표면적이 $7.0 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 을 넘으면, 산화마그네슘의 응집 입자의 입자지름이 작아지고, 강판과의 접촉율이 증대하기 때문에, 반응성이 너무 빨라져서 균일한 포스테라이트 피막을 형성할 수 없다. 그 때문에, 방향성 전자강판의 포스테라이트 피막의 (b) 피막 외관 및/또는 (c) 밀착성이 나빠진다.

[0030] 산화마그네슘의 CAA가 170초보다 크면, 산화마그네슘의 1차 입자지름이 조대해져서 산화마그네슘 입자의 반응성이 나빠지기 때문에, (a) 포스테라이트 피막 생성율이 저하한다. 또한, 입자가 조대하기 때문에 산으로 제거했을 때 잔류물이 남아서, (d) 산제거성도 나쁘다.

[0031] 산화마그네슘의 CAA가 50초 미만이면, 산화마그네슘의 1차 입자지름이 작아져서 산화마그네슘 입자의 반응성이 너무 빨라진다. 그 때문에, 균일한 포스테라이트 피막을 형성할 수 없게 되어, 포스테라이트 피막의 (b) 피막 외관 및/또는 (c) 밀착성이 나빠진다.

[0032] 상기한 바와 같이, 본 발명은 산화마그네슘 응집체 입자의 브레인 비표면적 및 CAA를 제어함으로써, 종래의 소둔 분리제용 산화마그네슘에서는 얻을 수 없었던 높은 포스테라이트 피막 형성 능력을 높은 신뢰성으로 달성할 수 있다. 여기서, 높은 포스테라이트 피막 형성 능력은, 방향성 전자강판의 제조에 있어서의 높은 포스테라이트 피막 생성율, 양호한 피막 외관, 높은 피막 밀착성 및 양호한 미반응 산화마그네슘의 산제거성에 의해 나타내어진다.

[0033] 또한, 본 발명의 소둔 분리제용 산화마그네슘에 따르면, 뛰어난 절연 특성과 자기 특성을 갖는 방향성 전자강판을 제조할 수 있다.

[0034] 본 발명에 있어서, 산화마그네슘의 제조 방법은 공지的方法을 이용할 수 있다. 예를 들면, 원료로서 염화마그네슘을 사용하고, 이 수용액에 수산화칼슘을 슬러리 상태로 첨가하여 반응시켜서 수산화마그네슘을 형성한다. 이어서, 이 수산화마그네슘을 여과, 수세(水洗), 건조시킨 후, 가열로에서 소성하여, 산화마그네슘을 형성하고,

이것을 원하는 입자지름까지 분쇄하여 제조할 수 있다.

- [0035] 또한, 수산화칼슘 대신에 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 수산기를 갖는 알칼리성 화합물을 사용할 수도 있다. 또한, 바닷물, 관수(灌水), 간수(苦汁) 등과 같은 염화마그네슘 함유 수용액을 반응기에 도입하고, 1773~2273K에서 직접 산화마그네슘과 염산을 생성시키는 아만법(Aman process)에 의해 산화마그네슘을 생성시켜서, 이것을 원하는 입자지름까지 분쇄하여 산화마그네슘을 제조할 수 있다.
- [0036] 또한, 광물 마그네사이트(magnesite)를 소성하여 얻은 산화마그네슘을, 수화시키고, 얻어진 수산화마그네슘을 소성하여, 이것을 원하는 입자지름까지 분쇄하여 산화마그네슘을 제조할 수도 있다.
- [0037] 본 발명에 있어서, 산화마그네슘의 브레인 비표면적 및 CAA의 조정은 다음과 같은 방법에 의해 행할 수 있다. 즉, 수산화마그네슘의 제조 공정 중의 반응 온도 및 알칼리원의 농도를 조정함으로써, 수산화마그네슘의 1차 입자지름 및 2차 입자지름을 제어하고, 산화마그네슘의 브레인 비표면적 및 CAA를 조정할 수 있다. 또한, 입자지름을 제어한 수산화마그네슘의 소성 온도 및 시간을 제어하는 것에 의해서도, 산화마그네슘의 브레인 비표면적 및 CAA를 조정할 수 있다. 또한, 브레인 비표면적 및 CAA의 조정 방법으로서, 분쇄 후의 브레인 비표면적 및 CAA를 측정하고, 복수회 소성을 행하는 것으로도 조정할 수 있다. 또한, 소성한 산화마그네슘을 조크러셔(jaw crusher), 자이러토리크러셔(gyratory crusher), 콘크러셔(cone crusher), 임팩트크러셔(impact crusher), 롤크러셔(roll crusher), 커터밀(cutter mill), 스탬프밀(stamp mill), 링밀(ring mill), 롤러밀(roller mill) 제트밀(jet mill), 해머밀(hammer mill), 회전밀, 진동밀, 유성밀(planetary mill) 및 볼밀 등의 분쇄기를 사용하여 분쇄하는 것에 의해서도, 산화마그네슘의 브레인 비표면적 및 CAA를 조정할 수 있다.
- [0038] 또한, 산화마그네슘의 브레인 비표면적 및 CAA를 조정하기 위해서, 분급기(分級機)를 이용해도 산화마그네슘의 브레인 비표면적 및 CAA를 조정할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 범위의 산화마그네슘의 브레인 비표면적 및 CAA를 얻기 위한 분쇄기의 최적 조건은, 사용하는 분쇄기의 방식, 능력(동력)에 따라 다르지만, 분쇄를 강화하면 브레인 비표면적이 증가하고 CAA의 반응성은 높아진다. 약화시키면 브레인 비표면적은 저하하고 CAA의 반응성은 낮아진다. 분급기를 병용하는 것은 반드시 필요하지 않지만, 병용함으로써 보다 광범위한 제어가 가능해진다.
- [0040] 또한, 상기 방법에 의해 얻어진 산화마그네슘의 브레인 비표면적 및 CAA를 측정하고, 브레인 비표면적 및 CAA가 과잉된 것에는 그것이 부족한 것과 조합하여 혼합시키는 것에 의해서도 조정할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 소둔 분리제용 산화마그네슘은, BET 비표면적이, 바람직하게는 $12.0 \times 10^3 \sim 25.0 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 보다 바람직하게는 $12.0 \times 10^3 \sim 23.0 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 보다 더 바람직하게는 $14.0 \times 10^3 \sim 20.0 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 이다. 여기서, BET 비표면적이란 질소가스 흡착법(BET법)에 의해 측정되는 비표면적이다. BET 비표면적이 상술한 범위인 것에 의해, 산화마그네슘의 1차 입자지름을 적절한 크기로 할 수 있다.
- [0042] 본 발명에 있어서, 미량 함유물의 양을 조생성물(crude product)의 제조 공정으로 제어할 경우, 습식으로 미량 성분을 첨가하고, 예를 들면, 원료로서 미리 미량 함유물의 양을 분석한 염화마그네슘 수용액을 이용하고, 이 수용액에 수산기를 갖는 알칼리성 수용액 또는 슬러리를 첨가하여 반응시켜서, 수산화마그네슘을 형성하는 공정에서, 미량 함유물이 소정량이 되도록 조정 첨가할 수 있다. 예를 들면, 칼슘(Ca)을 첨가할 경우, 칼슘의 산화물, 수산화물, 탄산염, 질산염, 황산염, 규산염 및 인산염계를 사용할 수 있다. 인(P)을 첨가할 경우, 인산, 메타인산(metaphosphoric acid), 포스폰산(phosphonic acid) 및 아인산(phosphorous acid), 이들의 알칼리 금속염, 알칼리 토류 금속염 및 암모늄염계를 사용할 수 있다. 붕소(B)를 첨가할 경우, 붕산, 붕산 알칼리 금속염, 붕산 암모늄염 및 메타붕산(metaboric acid) 알칼리 금속염계, 이산화 붕소 등을 사용할 수 있다. 황(S)을 첨가할 경우, 황산 및 아황산, 이들의 알칼리 금속염, 알칼리 토류 금속염 및 암모늄염계를 사용할 수 있다. 불소(F)를 첨가할 경우, 불화마그네슘 등을 사용할 수 있다. 염소(Cl)를 첨가할 경우, 염화마그네슘 등을 사용할 수 있다. 규소(Si)를 첨가할 경우, 규산 알칼리 금속염, 규산 알칼리 토류 금속염 및 콜로이드 규산(colloidal silica)계를 사용할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 산화마그네슘은 예를 들면, 칼슘(Ca), 인(P), 붕소(B), 황(S), 불소(F) 및 염소(Cl) 등의 미량 함유물을 포함할 수 있다. 본 발명의 산화마그네슘이 칼슘(Ca)을 포함할 경우, 칼슘의 함유량은 CaO 환산으로 0.2 ~ 2.0 질량%인 것이 바람직하다. 본 발명의 산화마그네슘이 인(P)을 포함할 경우, 인의 함유량은 P₂O₃ 환산으로 0.03 ~ 0.15 질량%인 것이 바람직하다. 본 발명의 산화마그네슘이 붕소(B)를 포함할 경우, 붕소의 함유량은 0.04 ~ 0.15 질량%인 것이 바람직하다. 본 발명의 산화마그네슘이 황(S)을 포함할 경우, 황의 함유량은 SO₃ 환

산으로 0.01 ~ 1.5 질량%인 것이 바람직하다. 본 발명의 산화마그네슘이 불소(F)를 포함할 경우, 불소의 함유량은 0.05 질량% 이하인 것이 바람직하다. 본 발명의 산화마그네슘이 염소(Cl)를 포함할 경우, 염소의 함유량은 0.05 질량% 이하인 것이 바람직하다. 본 발명의 산화마그네슘이 규소(Si)를 포함할 경우, 규소의 함유량은 0.05 ~ 0.5 질량%인 것이 바람직하다. 또한, 본 명세서의 「질량%」는 「중량%」와 같은 의미이다.

[0044] 또한, 본 발명에서의 미량 함유물의 양을 조생성물의 제조 공정 중에 제거하여 제어하기 위해서는, 상기한 수산화마그네슘 형성 공정에서 산을 첨가하여 제거하거나, 상기한 수산화마그네슘 형성 공정 후, 여과, 수세를 반복함으로써 제거할 수 있다.

[0045] 수세할 경우는, 수산화마그네슘을 수세하여 미량 함유물의 양을 제거할 수 있고, 예를 들면 염소(Cl)를 제거할 수 있다. 또한, 염화마그네슘 함유 수용액과 수산기를 갖는 알칼리성 수용액의 반응을 행할 경우에는, 수산화마그네슘의 일부를 사전에 반응 석출시켜서, 석출 입자에 미량 함유물인 예를 들면 붕소(B)를 흡착시켜서 제거할 수 있다.

[0046] 또한, 얻어진 수산화마그네슘 등의 최종 소성 전에 미량 함유물의 양을 제어할 수 있다. 이 경우, 얻어진 수산화마그네슘의 미량 함유 원소의 양을 분석하고, 미량 성분을 첨가하거나, 미량 함유 원소가 과잉된 것에는 그것이 부족된 것을 조합시켜서, 혼합하고, 소성함으로써 제어할 수 있다.

[0047] 본 발명의 방향성 전자강판은 하기와 같은 방법으로 제조할 수 있다. 방향성 전자강판용 강판은, 규소(Si)를 2.5 ~ 4.5% 함유하는 규소강 슬라브(silicon steel slab)를 열간 압연하고, 산세정 후, 강(強)하게 냉간 압연을 행하거나, 중간 소둔을 끼운 2회 냉간 압연을 행하여, 소정의 관두께로 조정함으로써 제조할 수 있다. 다음에, 이 강판을 냉간 압연한 코일에 대하여, 923~1173K의 습윤 수소 분위기 중에서 탈탄을 겸한 재결정 소둔을 행한다. 이 때 강판 표면에 이산화규소를 주성분으로 하는 산화 피막을 형성시킨다. 다음에, 본 발명의 소둔 분리제용 산화마그네슘을 포함하는 소둔 분리제를 물에 균일하게 분산시켜서 슬러리를 얻는다. 이 슬러리를, 표면에 산화 피막을 형성한 강판 상에, 롤 코팅 또는 스프레이를 이용하여 연속적으로 도포하고, 약 573K로 건조시킨다. 이렇게 해서 처리된 강판을, 예를 들면, 1473K에서 20시간의 최종 마무리 소둔을 행하여, 강판 표면에 포스테라이트 피막(Mg₂SiO₄ 피막)을 형성한다. 포스테라이트 피막은 절연피막인 동시에, 강판 표면에 장력을 부여하고, 방향성 전자강판의 철손값을 저감하여 자기 특성을 향상시킬 수 있다.

[0048] **실시예**

[0049] 하기의 실시예에 의해 본 발명을 상세하게 설명하지만, 이들의 실시예는 본 발명을 어떠한 의미에 있어서도 제한하는 것은 아니다.

[0050] **<시험 방법>**

[0051] (1) 브레인 비표면적의 측정 방법

[0052] 브레인 공기 투과 장치(C-202B 주식회사 서일본 시험기(nishinihonshikenki)제)에 의해, JIS R5201:2015(8. 분말도 시험, 8.1 비표면적 시험)와 같이 브레인 비표면적을 측정하였다. 본 측정에서는 실온 298K±1, 공극율(porosity)을 0.80으로 설정하여 측정하였다.

[0053] (2) 붕소(B) 함유량의 측정 방법

[0054] 측정 시료를, 12N의 염산(시약 특급)에 첨가하고 가열하여 완전히 용해시킨 후, ICP 측정 장치(PS3520 VDD, 주식회사 히타치 하이테크 사이언스(Hitachi High-Tech Science Corporation.)제)를 이용하여 붕소(B)의 함유량을 측정하였다.

[0055] (3) 염소(Cl) 함유량의 측정 방법

[0056] 염소(Cl)의 함유량에 대해서는, 시료를 산에 용해한 후, 분광 광도계(VU-2550, 시마즈제작소(Shimadzu Corporation.)제)를 이용하여 질량을 측정함으로써, 시료 중의 농도를 산출하였다.

[0057] (4) CAA의 측정 방법

[0058] 0.4N의 구연산용액 1×10⁻⁴ m³과, 지시약으로서 적당량(2×10⁻⁶ m³)의 1% 페놀프탈레인액을, 2×10⁻⁴ m³의 비이커에 넣고, 액온(液溫)을 303K로 조정하여, 자기교반기(magnetic stirrer)를 사용하여 700rpm으로 교반하면서, 구연산용액 중에 40%의 최종 반응당량의 산화마그네슘을 투입하여, 최종 반응까지의 시간, 즉 구연산이 소비되어 용액이 중성으로 되기까지의 시간을 측정하였다.

- [0059] (5) 포스테라이트 피막 생성을
- [0060] 포스테라이트의 형성 기구는 반응식: $2\text{MgO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 로 나타낸다. 그 때문에, 산화마그네슘 분말과 비정질의 이산화규소의 몰비를 2:1이 되도록 조합한 혼합물을 형성하고, 이 혼합물 $0.8 \times 10^{-3} \text{ kg}$ 을 압력 50MPa로 성형하여, 지름 $15 \times 10^{-3} \text{ m}$, 높이 약 $3 \times 10^{-3} \text{ m}$ 의 성형체를 얻었다. 다음에, 이 성형체를 질소분위기 중에서, 1473K에서 4.0시간 소성하고, 얻어진 소결체 중의 포스테라이트 생성량을 X선 회절에 의해 정량 분석하였다. 생성율이 90% 이상인 경우, 충분한 반응성을 가지며, 양호한 포스테라이트 피막이 형성될 것으로 생각된다.
- [0061] (6) 포스테라이트 피막의 외관
- [0062] 포스테라이트 피막의 외관, 포스테라이트 피막의 밀착성 및 미반응 산화마그네슘의 산제거성의 시험 시료 공시강(供試鋼)으로서, 방향성 전자강관용 규소강 슬라브를, 공지의 방법으로 열간 압연, 냉간 압연을 행하여, 최종 관두께 $0.28 \times 10^{-3} \text{ m}$ 로 하고, 또한, 질소 25% + 수소 75%의 습윤 분위기 중에서 탈탄 소둔한 강관을 이용하였다. 탈탄 소둔 전의 강관의 조성은 질량%로 C:0.01%, Si:3.29%, Mn:0.09%, Al:0.03%, S:0.07%, N:0.0053%, 나머지는 불가피한 불순물과 Fe다. 이 전자강관 상에 산화마그네슘을 도포하여 포스테라이트 피막의 피막 특성을 조사하였다. 구체적으로는, 본 발명의 산화마그네슘 또는 비교예의 산화마그네슘을 슬러리 형태로 하여, 건조 후의 질량으로 $14.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ 이 되도록 강관에 도포하고, 건조 후, 1473K에서 20시간의 최종 마무리 소둔을 행하였다. 최종 마무리 소둔이 종료한 후 냉각하고 강관을 수세하여 염산수용액으로 산세정한 후, 다시 수세하고 건조시켰다. 피막의 외관은 세정 후의 피막의 외관으로부터 판단하였다. 즉, 회색의 포스테라이트 피막이, 균일하고 두껍게 형성되어 있는 경우를 ◎, 피막이 균일하지만 다소 얇게 형성되어 있는 경우를 ○, 피막이 불균일하고 얇지만 하지(下地)의 강관이 노출되어 있는 부분이 없는 경우를 △, 피막이 불균일하고 매우 얇으며 하지의 강관이 명확하게 노출된 부분이 있는 경우를 ×로 하였다.
- [0063] (7) 포스테라이트 피막의 밀착성
- [0064] 포스테라이트 피막의 밀착성은 세정 전의 피막상태로부터 판단하였다. 즉, 피막이 균일하게 형성되고 박리부위가 존재하지 않을 경우를 ◎, 피막이 약간 불균일하지만 박리부위가 존재하지 않을 경우를 ○, 피막이 불균일하고 핀홀(pinhole) 형태의 박리부위가 존재할 경우를 △, 피막이 불균일하고 명확한 박리부위가 존재할 경우를 ×로 하였다.
- [0065] (8) 미반응 산화마그네슘의 산제거성
- [0066] 미반응 산화마그네슘의 산제거성(간단히, 「산제거성」이라고도 함)은 세정 후의 피막상태로부터 판단하였다. 즉, 미반응 산화마그네슘이 완전히 제거되어 있는 경우를 ◎, 명확한 미반응 산화마그네슘의 잔존은 인정되지 않지만, 피막에 명암이 있어서 약간 미반응 산화마그네슘이 잔존한다고 판단한 경우를 ○, 점형태로 미반응 산화마그네슘의 잔존이 명확하게 관찰될 경우를 △, 분명히 미반응 산화마그네슘이 잔존할 경우를 ×로 하였다.
- [0067] <시약에서의 합성예>
- [0068] <합성예 1>
- [0069] 염화마그네슘(시약 특급)을 순수(純水)에 용해시켜서 $0.5 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 의 염화마그네슘 수용액을 제작하였다. 다음에 수산화칼슘(시약 특급)을 순수에 넣어서 $0.5 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 의 수산화칼슘 분산액을 제작하였다. 이들의 염화마그네슘 수용액 및 수산화칼슘 분산액을 $\text{MgCl}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2=1.1$ 의 몰비로 $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 이 되도록 혼합하여 혼합액을 얻었다. 그 후, 최종적으로 얻어지는 산화마그네슘 중의 붕소 함유량(B)이 0.06질량%가 되도록, 순수로 $0.3 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 로 조정된 붕산 수용액을 혼합액에 투입하고, 4장 스프링의 임펠러(impeller)를 사용하여 600rpm으로 교반하면서, 363K에서 5.5시간 반응시켜서 수산화마그네슘 슬러리를 얻었다. 그 후, 수산화마그네슘 슬러리를 여과하고, 얻어지는 수산화마그네슘의 질량의 100배의 순수로 세정하고, 378K에서 12시간 건조하여 수산화마그네슘 분말을 얻었다. 얻어진 수산화마그네슘 분말을, 전기로를 이용하여 다시 1373K에서 2.5시간 소성하였다. 이렇게 하여, 브레인 비표면적이 $1.4 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, CAA가 172초인 산화마그네슘을 얻었다.
- [0070] <합성예 2>

[0071] 염화마그네슘(시약 특급)을 순수에 용해시켜서 $0.5 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 의 염화마그네슘 수용액을 제작하였다. 다음에 수산화칼슘(시약 특급)을 순수에 넣어서 $0.5 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 의 수산화칼슘 분산액을 제작하였다. 이들의 염화마그네슘 수용액 및 수산화칼슘 분산액을 $\text{MgCl}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2=1.1$ 의 몰비로 $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 이 되도록 혼합하여 혼합액을 얻었다. 그 후, 최종적으로 얻어지는 산화마그네슘 중의 붕소 함유량이 0.06질량%가 되도록, 순수로 $0.3 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 로 조정된 붕산 수용액을 혼합액에 투입하고, 4장 스프링의 임펠러를 사용하여 300rpm으로 교반하면서, 363K에서 6.0시간 반응시켜서 수산화마그네슘 슬러리를 얻었다. 그 후, 수산화마그네슘 슬러리를 여과하고, 얻어지는 수산화마그네슘의 질량의 40배의 순수로 세정하고, 378K에서 12시간 건조하여 수산화마그네슘 분말을 얻었다. 얻어진 수산화마그네슘 분말을, 전기로를 이용하여 1173K에서 1시간 소성하였다. 이렇게 하여, 브레인 비표면적이 $2.0 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, CAA가 89초인 산화마그네슘을 얻었다.

[0072] <합성예 3>

[0073] 염화마그네슘(시약 특급)을 순수에 용해시켜서 $0.5 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 의 염화마그네슘 수용액을 제작하였다. 다음에 수산화칼슘(시약 특급)을 순수에 넣어서 $0.5 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 의 수산화칼슘 분산액을 제작하였다. 이들의 염화마그네슘 수용액 및 수산화칼슘 분산액을 $\text{MgCl}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2=1.1$ 의 몰비로 $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 이 되도록 혼합하여 혼합액을 얻었다. 그 후, 최종적으로 얻어지는 산화마그네슘 중의 붕소 함유량이 0.06질량%가 되도록, 순수로 $0.3 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 로 조정된 붕산 수용액을 혼합액에 투입하고, 4장 스프링의 임펠러를 사용하여 600rpm으로 교반하면서, 363K에서 3.0시간 반응시켜서 수산화마그네슘 슬러리를 얻었다. 그 후, 수산화마그네슘 슬러리를 여과하고, 얻어지는 수산화마그네슘의 질량의 40배의 순수로 세정하고, 378K에서 12시간 건조하여 수산화마그네슘 분말을 얻었다. 얻어진 수산화마그네슘 분말을, 전기로를 이용하여 1073K에서 1.5시간 소성하였다. 이렇게 하여, 브레인 비표면적이 $3.2 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, CAA가 45초인 산화마그네슘을 얻었다.

[0074] <합성예 4>

[0075] 염화마그네슘(시약 특급)을 순수에 용해시켜서 $0.5 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 의 염화마그네슘 수용액을 제작하였다. 다음에 수산화칼슘(시약 특급)을 순수에 넣어서 $0.5 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 의 수산화칼슘 분산액을 제작하였다. 이들의 염화마그네슘 수용액 및 수산화칼슘 분산액을 $\text{MgCl}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2=1.1$ 의 몰비로 $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 이 되도록 혼합하여 혼합액을 얻었다. 그 후, 최종적으로 얻어지는 산화마그네슘 중의 붕소 함유량이 0.06질량%가 되도록, 순수로 $0.3 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 로 조정된 붕산 수용액을 혼합액에 투입하고, 4장 스프링의 임펠러를 사용하여 300rpm으로 교반하면서, 343K에서 5.0시간 반응시켜서 수산화마그네슘 슬러리를 얻었다. 그 후, 수산화마그네슘 슬러리를 여과하고, 얻어지는 수산화마그네슘의 질량의 100배의 순수로 세정하고, 378K에서 12시간 건조하여 수산화마그네슘 분말을 얻었다. 얻어진 수산화마그네슘 분말을, 전기로를 이용하여 1123K에서 1.5시간 소성하였다. 이렇게 하여, 브레인 비표면적이 $7.6 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, CAA가 51초인 산화마그네슘을 얻었다.

[0076] <합성예 5>

[0077] 염화마그네슘(시약 특급)을 순수에 용해시켜서 $0.5 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 의 염화마그네슘 수용액을 제작하였다. 다음에 수산화칼슘(시약 특급)을 순수에 넣어서 $0.5 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 의 수산화칼슘 분산액을 제작하였다. 이들의 염화마그네슘 수용액 및 수산화칼슘 분산액을 $\text{MgCl}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2=1.1$ 의 몰비로 $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 이 되도록 혼합하여 혼합액을 얻었다. 그 후, 최종적으로 얻어지는 산화마그네슘 중의 붕소 함유량이 0.06질량%가 되도록, 순수로 $0.3 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 로 조정된 붕산 수용액을 혼합액에 투입하고, 4장 스프링의 임펠러를 사용하여 300rpm으로 교반하면서, 363K에서 6.0시간 반응시켜서 수산화마그네슘 슬러리를 얻었다. 그 후, 수산화마그네슘 슬러리를 여과하고, 얻어지는 수산화마그네슘의 질량의 100배의 순수로 세정하고, 378K에서 12시간 건조하여 수산화마그네슘 분말을 얻었다. 얻어진 수산화마그네슘 분말을, 전기로를 이용하여 1173K에서 1.5시간 소성하였다. 이렇게 하여, 브레인 비

표면적이 $7.5 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, CAA가 85초인 산화마그네슘을 얻었다.

[0078] 표 1에 시약을 원료에 제조한 산화마그네슘의 합성예 1~5의 성분을 나타낸다.

표 1

	브레인 비표면적 ($10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	CAA (초)	화학 조성	
			B (질량%)	Cl (질량%)
합성예 1	1.4	172	0.054	0.029
합성예 2	2.0	89	0.065	0.030
합성예 3	3.2	45	0.060	0.025
합성예 4	7.6	51	0.055	0.023
합성예 5	7.5	85	0.056	0.024

[0079]

[0080] <시약에서의 실시예 및 비교예>

[0081] <실시예 1~5, 비교예 1~5>

[0082] 합성예 1~5를, 표 2에 나타내는 배합으로 혼합하고, 실시예 1~5 및 비교예 1~5의 산화마그네슘을 얻었다.

[0083] 얻어진 산화마그네슘을, 탈탄 소둔을 마친 강관에 도포하고, 마무리 소둔하여, 강관표면에 포스테라이트 피막을 형성하였다. 이렇게 하여 얻어진 강관의, 포스테라이트 피막 생성율, 피막의 외관, 피막의 밀착성 및 미반응 산화마그네슘의 산제거성에 대해서 평가하였다. 표 2에 이들의 결과를 나타낸다.

표 2

	배합비의 설명	브레인 비표면적 (10 ³ m ² ·kg ⁻¹)	CAA (조)	포스테라이트 생성율 (%)	피막외관	밀착성	산제거성	화확조성	
								B (질량%)	CI (질량%)
실시에 1	합성예 2 50질량% 합성예 5 50질량%	4.4	92	90.4	◎	○	○	0.061	0.022
실시에 2	합성예 2 80질량% 합성예 4 20질량%	3.2	76	90.6	◎	◎	◎	0.067	0.023
실시에 3	합성예 2 30질량% 합성예 4 70질량%	5.8	64	91.2	◎	○	◎	0.060	0.034
실시에 4	합성예 1 20질량% 합성예 4 80질량%	5.7	105	90.3	◎	◎	◎	0.064	0.036
실시에 5	합성예 1 45질량% 합성예 4 55질량%	3.1	126	90.8	◎	○	○	0.059	0.031
비교예 1	합성예 1 100질량%	1.4	172	79.9	△	△	×	0.054	0.029
비교예 2	합성예 2 100질량%	2	89	88.4	△	×	○	0.065	0.030
비교예 3	합성예 3 100질량%	3.2	45	90.1	×	△	△	0.060	0.025
비교예 4	합성예 4 100질량%	7.6	51	88.1	×	×	△	0.055	0.023
비교예 5	합성예 5 100질량%	7.5	85	86.4	△	△	○	0.056	0.024

[0084]

[0085]

표 2로부터 명확한 바와 같이, 브레인 비표면적 CAA가 소정의 범위인 산화마그네슘(실시에 1~5)을 이용하여 형성한 포스테라이트 피막은, 포스테라이트 피막 생성율, 피막의 외관, 피막의 밀착성 및 미반응 산화마그네슘의 산제거성의 모두에 있어서 뛰어나다. 따라서, 이들 포스테라이트 피막은 균일하고 충분한 두께를 갖는 피막이라고 할 수 있다.

[0086]

이에 대하여, 산화마그네슘의 브레인 비표면적 및 CAA를 조정하지 않고, 브레인 비표면적 및 CAA가 소정의 범위 외인 산화마그네슘(비교예 1~5)을 이용하여 형성한 포스테라이트 피막은, 포스테라이트 피막 생성율, 피막의 외관, 피막의 밀착성 및 미반응 산화마그네슘의 산제거성이라는 특성 중 어느 하나를 충족시키지 못하기 때문에, 원하는 강판을 얻을 수 없음이 명확해졌다.

[0087]

<시약 이외에서의 실시예 및 비교예>

[0088] <실시예 6>

[0089] 최종적으로 얻어지는 산화마그네슘 중의 붕소 함유량이 0.07질량%가 되도록, 순수도 $0.3 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 로 조정된 붕산 수용액을 투입한 농도 $2.0 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 의 마그네슘 이온을 포함하는 간수에, 수산화칼슘 슬러리를, 반응 후의 수산화마그네슘 농도가 $2.0 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 이 되도록 첨가하고, 600rpm으로 교반하면서 323K에서 7.0시간 반응시켰다. 그 후, 필터 프레스(filter press)로 여과하고, 수세하고 건조하여 수산화마그네슘을 얻었다. 이 수산화마그네슘을 로터리 킬른(rotary kiln)에 의해 1373K, 0.5시간 소성한 후 산화마그네슘을 얻었다. 얻어진 산화마그네슘을, 충격형 분쇄기(제트밀)를 이용하여 소정의 범위가 되도록 브레인 비표면적 및 BET 비표면적을 조정하고, 최종적으로 얻어진 산화마그네슘의 브레인 비표면적이 $3.8 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, CAA가 79초였다.

[0090] <실시예 7>

[0091] 최종적으로 얻어지는 산화마그네슘 중의 붕소 함유량이 0.07질량%가 되도록, 순수도 $0.3 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 로 조정된 붕산 수용액을 투입한 농도 $2.0 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 의 마그네슘 이온을 포함하는 간수에, 수산화칼슘 슬러리를, 반응 후의 수산화마그네슘 농도가 $2.0 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 이 되도록 첨가하고, 600rpm으로 교반하면서 353K에서 2.0시간 반응시켰다. 그 후, 필터 프레스로 여과하고, 수세하고 건조하여 수산화마그네슘을 얻었다. 이 수산화마그네슘을 로터리 킬른에 의해 1373K, 0.5시간 소성한 후 산화마그네슘을 얻었다. 얻어진 산화마그네슘을, 충격형 분쇄기(제트밀)를 이용하여 소정의 범위가 되도록 브레인 비표면적 및 BET 비표면적을 조정하고, 최종적으로 얻어진 산화마그네슘의 브레인 비표면적이 $4.1 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, CAA가 73초였다.

[0092] <실시예 8>

[0093] 최종적으로 얻어지는 산화마그네슘 중의 붕소 함유량이 0.06질량%가 되도록, 순수도 $0.3 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 로 조정된 붕산 수용액을 투입한 농도 $2.0 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 의 마그네슘 이온을 포함하는 간수에, 수산화칼슘 슬러리를, 반응 후의 수산화마그네슘 농도가 $1.0 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 이 되도록 첨가하고, 600rpm으로 교반하면서 333K에서 20.0시간 반응시켰다. 그 후, 필터 프레스로 여과하고, 수세하고 건조하여 수산화마그네슘을 얻었다. 이 수산화마그네슘을 로터리 킬른에 의해 1373K, 0.5시간 소성한 후 산화마그네슘을 얻었다. 얻어진 산화마그네슘을, 충격형 분쇄기(제트밀)를 이용하여 소정의 범위가 되도록 브레인 비표면적 및 BET 비표면적을 조정하고, 최종적으로 얻어진 산화마그네슘의 브레인 비표면적이 $5.3 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, CAA가 77초였다.

[0094] <실시예 9>

[0095] 바닷물에 수산화칼슘을, 반응 후의 수산화마그네슘 농도가 $0.05 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 이 되도록 첨가하고, 최종적으로 얻어지는 산화마그네슘 중의 붕소 함유량이 0.06질량%가 되도록, 순수도 $0.3 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 로 조정된 붕산 수용액을 투입하고, 323K에서 20.0시간 반응시켜서 수산화마그네슘을 얻었다. 또한, 반응 종료 5.0시간 전에 고분자 응집제를 0.02질량% 첨가하였다. 그 후, 수산화마그네슘을 필터 프레스로 여과하고, 수세하고 건조하였다. 다음에, 로터리 킬른에 의해 1373K에서 1.0시간 소성한 후 산화마그네슘을 얻었다. 얻어진 산화마그네슘을, 충격형 분쇄기(제트밀)를 이용하여 소정의 범위가 되도록 브레인 비표면적 및 BET 비표면적을 조정하고, 최종적으로 얻어진 산화마그네슘의 브레인 비표면적이 $3.1 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, CAA가 90초였다.

[0096] <실시예 10>

[0097] 바닷물에 수산화칼슘을, 반응 후의 수산화마그네슘 농도가 $0.05 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 이 되도록 첨가하고, 최종적으로 얻어지는 산화마그네슘 중의 붕소 함유량이 0.06질량%가 되도록, 순수도 $0.3 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 로 조정된 붕산 수용액을 투입하고, 343K에서 20.0시간 반응시켜서 수산화마그네슘을 얻었다. 또한, 반응 종료 5시간 전에 고분자 응집제를 0.02질량% 첨가하였다. 그 후, 수산화마그네슘을 필터 프레스로 여과하고, 수세하고 건조하였다. 다음에, 로터리 킬른에 의해 1373K에서 1시간 소성한 후 산화마그네슘을 얻었다. 얻어진 산화마그네슘을, 충격형 분쇄기(제트밀)를 이용하여 소정의 범위가 되도록 브레인 비표면적 및 BET 비표면적을 조정하고, 최종적으로 얻어진 산화마그네슘의 브레인 비표면적이 $4.7 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, CAA가 93초였다.

[0098] <비교예 6>

[0099] 최종적으로 얻어지는 산화마그네슘 중의 붕소 함유량이 0.06질량%가 되도록, 순수로 $0.3 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 로 조정된 붕산 수용액을 투입한 농도 $2.0 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 의 마그네슘 이온을 포함하는 간수에, 수산화칼슘 슬러리를, 반응 후의 수산화마그네슘 농도가 $0.8 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 이 되도록 첨가하고, 600rpm으로 교반하면서 333K에서 10.0시간 반응시켰다. 그 후, 필터 프레스로 여과하고, 수세하고 건조하여 수산화마그네슘을 얻었다. 이 수산화마그네슘을 로터리 킬른에 의해 1473K, 1.0시간 소성한 후 산화마그네슘을 얻었다. 얻어진 산화마그네슘을, 충격형 분쇄기(제트밀)를 이용하여 소정의 범위가 되도록 브레인 비표면적 및 BET 비표면적을 조정하고, 최종적으로 얻어진 산화마그네슘의 브레인 비표면적이 $3.3 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, CAA가 183초였다.

[0100] <비교예 7>

[0101] 최종적으로 얻어지는 산화마그네슘 중의 붕소 함유량이 0.06질량%가 되도록, 순수로 $0.3 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 로 조정된 붕산 수용액을 투입한 농도 $2.0 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 의 마그네슘 이온을 포함하는 간수에, 수산화칼슘 슬러리를, 반응 후의 수산화마그네슘 농도가 $0.8 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 이 되도록 첨가하고, 600rpm으로 교반하면서 353K에서 6.0시간 반응시켰다. 그 후, 필터 프레스로 여과하고, 수세하고 건조하여 수산화마그네슘을 얻었다. 이 수산화마그네슘을 로터리 킬른에 의해 1473K, 0.5시간 소성한 후 산화마그네슘을 얻었다. 얻어진 산화마그네슘을, 충격형 분쇄기(제트밀)를 이용하여 소정의 범위가 되도록 브레인 비표면적 및 BET 비표면적을 조정하고, 최종적으로 얻어진 산화마그네슘의 브레인 비표면적이 $2.0 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, CAA가 133초였다.

[0102] <비교예 8>

[0103] 최종적으로 얻어지는 산화마그네슘 중의 붕소 함유량이 0.06질량%가 되도록, 순수로 $0.3 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 로 조정된 붕산 수용액을 투입한 농도 $2.0 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 의 마그네슘 이온을 포함하는 간수에, 수산화칼슘 슬러리를, 반응 후의 수산화마그네슘 농도가 $0.8 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 이 되도록 첨가하고, 600rpm으로 교반하면서 343K에서 8.0시간 반응시켰다. 그 후, 필터 프레스로 여과하고, 수세하고 건조하여 수산화마그네슘을 얻었다. 이 수산화마그네슘을 로터리 킬른에 의해 1473K, 2.0시간 소성한 후 산화마그네슘을 얻었다. 얻어진 산화마그네슘을, 충격형 분쇄기(제트밀)를 이용하여 소정의 범위가 되도록 브레인 비표면적 및 BET 비표면적을 조정하고, 최종적으로 얻어진 산화마그네슘의 브레인 비표면적이 $1.2 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, CAA가 214초였다.

[0104] 상기한 바와 같이 하여 얻어진 실시예 6~10 및 비교예 6~8의 산화마그네슘을 표 3에 나타낸다.

[0105] 얻어진 산화마그네슘을, 탈탄 소둔을 마친 강관에 도포하고, 소둔하여, 강관 표면에 포스테라이트 피막을 형성하였다. 이렇게 하여 얻어진 강관의, 포스테라이트 피막 생성율, 피막의 외관, 피막의 밀착성 및 미반응 산화마그네슘의 산제거성에 대해서 평가하였다. 표 3에 이들의 결과를 나타낸다.

표 3

	브레인 비표면적 (10 ³ m ² ·kg ⁻¹)	CAA (조)	포스테라이트 생성율 (%)	피막 외관	밀착성	산제거성	화확조성	
							B (질량%)	Ci (질량%)
실시예 6	3.8	79	92.5	◎	◎	◎	0.078	0.020
실시예 7	4.1	73	91.9	◎	○	○	0.080	0.020
실시예 8	5.3	77	90.2	◎	◎	○	0.060	0.027
실시예 9	3.1	90	91.2	○	◎	◎	0.067	0.021
실시예 10	4.7	93	94.3	◎	◎	○	0.061	0.022
비교예 6	3.3	183	92.2	○	○	x	0.062	0.027
비교예 7	2.0	133	87.9	x	△	△	0.061	0.025
비교예 8	1.2	214	85.4	x	x	△	0.060	0.026

[0106]

[0107]

표 3으로부터 명확한 바와 같이, 공업용의 원료인 바닷물, 간수를 사용하여 합성한, 브레인 비표면적 및 CAA가 소정의 범위인 산화마그네슘(실시예 6~10)을 이용하여 형성한 포스테라이트 피막은, 포스테라이트 피막 생성율이 90% 이상으로 뛰어난 것이 명확해졌다. 또한, 이들 포스테라이트 피막은, 피막의 외관, 피막의 밀착성 및 미반응 산화마그네슘의 산제거성에 대해서도 모두 뛰어난 것이 명확해졌다.

[0108]

이에 대하여, 산화마그네슘의 브레인 비표면적 및 CAA를 조정하지 않고, 브레인 비표면적 및 CAA가 소정의 범위 외인 산화마그네슘(비교예 6~8)을 이용하여 형성한 포스테라이트 피막은, 포스테라이트 피막 생성율, 피막의 외관, 피막의 밀착성 및 미반응 산화마그네슘의 산제거성이라는 특성 중, 어느 하나를 충족시키지 못하기 때문에, 원하는 강판을 얻을 수 없음이 명확해졌다.

[0109]

이상의 것으로부터, 본 발명의 소둔 분리제용 산화마그네슘에 따르면, 뛰어난 절연 특성과 자기 특성을 갖는 방향성 전자강판을 제조할 수 있음이 명확해졌다.