(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2019-173172
(P2019-173172A)
(43)公開日　令和1年10月10日(2019.10.10)

(51)Int.Cl.		FI			テーマコード（参考）
C21D 8/12	(2006.01)	C21D	8/12	B	4G076
C23C 22/00	(2006.01)	C23C	22/00	A	4K026
C01B 35/12	(2006.01)	C01B	35/12	B	4K033
C01F 5/40	(2006.01)	C01F	5/40		5E041
C01B 25/34	(2006.01)	C01B	25/34		

審査請求 未請求　請求項の数 6　ＯＬ　（全 13 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2019-62376(P2019-62376)
(22)出願日　平成31年3月28日(2019.3.28)
(31)優先権主張番号　特願2018-62911(P2018-62911)
(32)優先日　平成30年3月28日(2018.3.28)
(33)優先権主張国・地域又は機関　日本国(JP)

(71)出願人　000108764
タテホ化学工業株式会社
兵庫県赤穂市加里屋字加藤９７４番地
(74)代理人　110001508
特許業務法人　津国
(72)発明者　泉水　萌子
兵庫県赤穂市加里屋字加藤９７４番地　タテホ化学工業株式会社内

Ｆターム(参考)　4G076 AA02 AA14 AA19 AB04 AB08 AB10 AC10 BA39 BC02 BC07 BC08 BD06 BD10 BE11 CA02 DA14
4K026 AA03 AA22 BA08 BB05 CA16 CA18 DA02 EB11

最終頁に続く

(54)【発明の名称】焼鈍分離剤用の酸化マグネシウム及び方向性電磁鋼板の製造方法

(57)【要約】
【課題】本発明の目的は、磁気特性に優れた方向性電磁鋼板を得るための焼鈍分離剤用酸化マグネシウムの提供である。
【解決手段】ホウ素を４００～１５００質量ｐｐｍ、ナトリウムを１～６５０質量ｐｐｍ、塩素を５００質量ｐｐｍ以下、硫黄をSO_3換算で０．１０～０．７０質量％含有し、かつホウ素とナトリウムと塩素と硫黄のモル比（Ｃｌ＋Ｓ）／（Ｂ＋Ｎａ）が０．５０～０．８０である焼鈍分離剤用酸化マグネシウムを提供し、それを用いて方向性電磁鋼板を製造する。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ホウ素を４００～１５００質量ｐｐｍ、ナトリウムを１～６５０質量ｐｐｍ、塩素を５００質量ｐｐｍ以下、硫黄をSO_3換算で０．１０～０．７０質量％含有し、かつホウ素とナトリウムと塩素と硫黄のモル比（Ｃｌ＋Ｓ）／（Ｂ＋Ｎａ）が０．５０～０．８０である焼鈍分離剤用酸化マグネシウム。
【請求項２】
ＣＡＡ４０％が５０～２００秒である、請求項１に記載の焼鈍分離剤用酸化マグネシウム。
【請求項３】
体積基準の累積１０％粒子径（D_{10}）が３μｍ以下である、請求項１又は請求項２に記載の焼鈍分離剤用酸化マグネシウム。
【請求項４】
リンを１００～１０００質量ｐｐｍ含有する、請求項１～３のいずれか一項に記載の焼鈍分離剤用酸化マグネシウム。
【請求項５】
請求項１～４のいずれか一項に記載の焼鈍分離剤用酸化マグネシウムを含む焼鈍分離剤。
【請求項６】
鋼板表面に二酸化ケイ素被膜を形成する工程と、
請求項５に記載の焼鈍分離剤を二酸化ケイ素被膜の表面に塗布し、焼鈍することにより、鋼板表面にフォルステライト被膜を形成する工程
とを含む、方向性電磁鋼板の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、焼鈍分離剤用の酸化マグネシウム及びそれを用いる方向性電磁鋼板の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
変圧器や発電機に使用される方向性電磁鋼板は、一般に、ケイ素（Ｓｉ）を約３％含有するケイ素鋼を熱間圧延し、次いで最終板厚に冷間圧延し、次いで脱炭焼鈍、仕上焼鈍して、製造される。脱炭焼鈍（一次再結晶焼鈍）では、鋼板表面に二酸化ケイ素被膜を形成し、その表面に焼鈍分離剤用酸化マグネシウムを含むスラリーを塗布して乾燥させ、コイル状に巻き取った後、仕上焼鈍することにより、以下の反応式に示すように、二酸化ケイ素（SiO_2）と酸化マグネシウム（ＭｇＯ）が反応してフォルステライト（Mg_2SiO_4）被膜が鋼板表面に形成されることになる。

$$2MgO + SiO_2 \rightarrow Mg_2SiO_4 \qquad (I)$$

このフォルステライト被膜は、鋼板表面に張力を付与し、鉄損を低減して磁気特性を向上させ、また鋼板に絶縁性を付与する役割を果たすので重要である。
【０００３】
他方、フォルステライト被膜下の地鉄部についてみると、塗布された焼鈍分離剤により析出物の生成・成長挙動や結晶粒の成長挙動が影響を及ぼされるため、このＭｇＯの種々の特性により方向性電磁鋼板の製品特性は大きく変化する。例えば、ＭｇＯをスラリー化した際に持ち込まれる水分が多すぎると鋼板が酸化されて磁気特性が劣化したり被膜に点状欠陥が生成したりする。また、ＭｇＯ中に含まれる不純物が焼鈍中に鋼中に侵入し、結晶粒成長抑制力が変化することを通じて二次再結晶挙動が変化すること等も知られており、方向性電磁鋼板の特性を向上するために、焼鈍分離剤用酸化マグネシウムに含有される微量成分について、以下に示す通り、種々の研究が行われている。焼鈍分離剤用酸化マグネシウム中の含有量の制御が検討されている微量成分として、酸化カルシウム（ＣａＯ）

、ホウ素（Ｂ）、亜硫酸（ＳＯ$_3$）、フッ素（Ｆ）、及び塩素（Ｃｌ）等が挙げられる。さらに、微量成分の含有量だけでなく、焼鈍分離剤用酸化マグネシウム中の、微量成分元素を含む化合物の構造を検討する試みが行われている。

【０００４】

そこで、まず、焼鈍分離剤用酸化マグネシウム中の含有量の制御が検討されている微量成分のうち、酸化マグネシウムを製造するに際し、不純物として残留するＣａＯに着目するものとして、ＣａＯとＢ量との関係を特定値（〔ＣａＯ％〕×〔Ｂ％〕＝０．０２５～０．３０）におき、ＣＡＡ値（クエン酸活性度値）（６０～２５０秒）、粒度（１０μｍ以下：６０％以上）を満足するように調整することにより、低水和性でありながら、鋼板との付着性力が優れ、下地被膜との反応性に優れる焼鈍分離剤が提案され（特許文献１）、他方、ＭｇＣｌ$_2$とＣａ（ＯＨ）$_2$のスラリーからＭｇ（ＯＨ）$_2$を経由してＭｇＯを得る工程を考慮して、不純物としてのＣａＯだけでなく、ハロゲン量を制限するものとして、ＣａＯを０．３５～０．５０ｗｔ％、ＳＯ$_3$を０．３～１．５ｗｔ％、ハロゲンを０．０５ｗｔ％以下及びＢを０．０６～０．１０ｗｔ％含有する焼鈍分離剤が提案されている（特許文献２）。

【０００５】

また、特に塩素に着目するものとして、製造工程における原料調整段階において、Ｍｇ，Ｃａ，Ｂａ，Ｃｕ，Ｆｅ，Ｚｎ，Ｍｎ，Ｚｒ，Ｃｏ，Ｎｉ，Ａｌ，Ｓｎ，Ｖの中から選ばれる塩素化合物の１種又は２種以上を、Ｃｌとして０．００５～０．０６０％、およびＢを〔Ｃｌ（％）〕×〔Ｂ（％）〕＝０．００１～０．００４となるように、それぞれ含有するよう調整され、且つ、測定温度３０℃におけるＣＡＡ値５０～１５０秒で、粒子径１０μｍ以下のものが７０％以上であることを特徴とする、均一な高張力グラス被膜と優れた磁気特性を得るための方向性電磁鋼板用焼鈍分離剤が提案され（特許文献３）、同じく、仕上げ高温焼鈍前に冷間圧延方向性珪素鋼を被覆するための２５℃以下に維持されたマグネシアスラリーであって、ａ）主要量のマグネシア粒子のクエン酸活性が２００秒以下のマグネシア；ｂ）Ｍｇ、Ｃａ、Ｎａ及び／またはＫからなる群から選択された金属塩化物からの少なくとも０．０１重量％の塩素によるものであるマグネシアの重量を基準として０．０１～０．２０重量％のマグネシア中の合計塩素レベル；ｃ）１５％までのＴｉＯ$_2$；ｄ）１０％までのＳｉＯ$_2$；ｅ）１５％までのＣｒ；及びｃ）０．３％までの硼素より実質上なることを特徴とするマグネシアスラリーが提案され（特許文献４）、最終的にＭｇＯを主成分とする焼鈍分離剤の水和水分を０．５～２．０％とし、焼鈍分離剤へ塩素化合物の総塩素含有量が０．０２０％～０．０８０％となるように添加し、かつ、焼鈍分離剤の水和水分とＣｌ含有量の関係式が提案されている（特許文献５）。

【０００６】

さらに、製造工程の塩素、ＣａＯだけでなく、ホウ素（Ｂ）、亜硫酸（ＳＯ$_3$）に着目し、ＣＡＡ及び水和量を制御するものとして、前記焼鈍分離剤中のマグネシアとして、不純物のＣｌ濃度が０．０１～０．０４ｍａｓｓ％、ＣａＯ濃度が０．２５～０．７０ｍａｓｓ％、Ｂ濃度が０．０５～０．１５ｍａｓｓ％、ＳＯ$_3$濃度が０．０５～０．５０ｍａｓｓ％、ＣＡＡ４０％が５０～９０秒を満足し、さらに２０℃，３０分の水和試験による水和量が１．５～２．５ｍａｓｓ％でかつ２０℃，１８０分の水和試験による水和量が３．０～５．０ｍａｓｓ％である粉体を用いるもの（特許文献６）、マグネシアとして、ＢＥＴ比表面積が３６～５０ｍ^2／ｇ、不純物のＣｌ濃度が０．０２～０．０４％、ＣＡＡ４０％が３５～６５秒、ＣＡＡ８０％が８０～１６０秒のものを、１０ｍａｓｓ％以上配合し、かつ、２種以上の混合物からなるマグネシアの平均特性が、ＢＥＴ比表面積：２０～３５ｍ^2／ｇ、不純物のＣｌ濃度：０．０１～０．０４％、ＣａＯ濃度：０．２５～０．７０％、Ｂ濃度：０．０５～０．１５％、ＳＯ$_3$濃度：０．０５～０．５０％、ＣＡＡ４０％：５５～８５秒、ＣＡＡ８０％：１００～２５０秒および２０℃，６０分の水和試験による水和量：１．５～３．５ｍａｓｓ％を満足することを特徴とする焼鈍分離剤用のマグネシアが提案されている（特許文献７）。

【０００７】

他方、酸化マグネシウムにリン酸ナトリウム化合物を少なくとも１種の添加剤として使用するもの（特許文献８）、酸化マグネシウムに窒化物系および／または硫化物系のインヒビターとして塩化アンモニウム（NH_4Clまたは$NH_4Cl\cdot nH_2O$）を用い、最終焼鈍のための昇温過程で早期劣化することを防止するもの（特許文献９）、マグネシアを主剤とする焼鈍分離剤に水溶性化合物を添加し、副インヒビターを含有する素材における問題点を解決するものも提案されている（特許文献１０）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

【特許文献１】特公平４－２５３４９号公報

【特許文献２】特許第３０４３９７５号公報

【特許文献３】特許第２６９０８４１号公報

【特許文献４】特許第２６８６４５５号公報

【特許文献５】特許第４８２３７１９号公報

【特許文献６】特許第４８９３２５９号公報

【特許文献７】特許第５２４５２７７号公報

【特許文献８】特許第３７３０２５４号公報

【特許文献９】特許第４１９４７５３号公報

【特許文献１０】特許第４１９２８２２号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

以上、方向性電磁鋼板の磁気特性の改善について、種々研究開発されているが、従来の焼鈍分離剤用酸化マグネシウムでは、方向性電磁鋼板の磁気特性を十分には向上できていない。すなわち十分な性能を有する焼鈍分離剤用酸化マグネシウムは未だ見出されていない。

【００１０】

そこで本発明は、磁気特性に優れた方向性電磁鋼板を得るための焼鈍分離剤用酸化マグネシウムを提供することを目的とする。具体的には、優れたフォルステライト被膜を形成でき、鉄損及び磁束密度の特性に優れた方向性電磁鋼板を提供することができる焼鈍分離剤用酸化マグネシウム及びそれを用いた方向性電磁鋼板の製造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】

【００１１】

本発明者らは上記従来技術を考慮して鋭意研究の結果、フォルステライト被膜の組成に関与するホウ素成分とナトリウム成分の総モル数を考慮し、フォルステライト被膜の形成速度に関与する塩素成分及び硫黄成分を制限しつつ、焼鈍分離剤中のホウ素とナトリウムの含有総モル数に対する塩素及び硫黄の含有総モル数を所定の比率に制限すると、優れたフォルステライト被膜を形成でき、方向性電磁鋼板の鉄損及び磁束密度の特性を向上することができることを見出した。

【００１２】

即ち、本発明は、ホウ素を４００～１５００質量ｐｐｍ、ナトリウムを１～６５０質量ｐｐｍ、塩素を５００質量ｐｐｍ以下、硫黄をSO_3換算で０．１０～０．７０質量％含有し、かつホウ素及びナトリウムの合計含有モルに対する塩素及び硫黄の合計含有モル比（Ｃｌ＋Ｓ）／（Ｂ＋Ｎａ）が０．５０～０．８０である焼鈍分離剤用酸化マグネシウムを提供するものである。

【発明の効果】

【００１３】

本発明によれば、酸化マグネシウムを主剤とする焼鈍分離剤において、ホウ素成分とナトリウム成分の総モル数を考慮し、塩素成分及び硫黄成分を制限しつつ、焼鈍分離剤中の

ホウ素とナトリウムの含有総モル数に対する塩素及び硫黄の含有総モル数を所定の比率に制限すると、磁気特性に優れた方向性電磁鋼板を得ることができる。具体的には、本発明に係る焼鈍分離剤用酸化マグネシウムを用い、鋼板表面に二酸化ケイ素被膜を形成した後、二酸化ケイ素被膜の表面に上記焼鈍分離剤を塗布し、焼鈍することにより、鋼板の表面に、優れたフォルステライト被膜を形成することができ、方向性電磁鋼板の鉄損及び磁束密度の特性を向上することができる。

【００１４】

リンを１００～１０００質量ｐｐｍ含有することにより、更に優れたフォルステライト被膜を形成することができ、更に方向性電磁鋼板の鉄損及び磁束密度の特性を向上することができる。

【発明を実施するための形態】

【００１５】

本発明の酸化マグネシウムは、酸化マグネシウムを主体とし、ホウ素を４００～１５００質量ｐｐｍ、ナトリウムを１～６５０質量ｐｐｍ、塩素を５００質量ｐｐｍ以下、硫黄をSO_3換算で０．１０～０．７０質量％含有し、かつホウ素及びナトリウム合計含有モルに対する塩素及び硫黄の合計含有モル比（Ｃｌ＋Ｓ）／（Ｂ＋Ｎａ）が０．５０～０．８０であって、リンを１００～１０００質量ｐｐｍ含有し、方向性電磁鋼板の焼鈍分離剤として使用される。その物性は、例えば、体積基準の累積１０％粒子径（D_{10}）が３μｍ以下であり、例えば、ＣＡＡ４０％が５０～２００秒である。なお、本明細書中、特に断りのない限り、ｐｐｍは質量ｐｐｍを意味し、％は質量％を意味する。

【００１６】

まず、本発明の酸化マグネシウムに添加成分として含有される各成分の含有率から順に説明する。

【００１７】

ホウ素（Ｂ）は、焼鈍分離剤ＭｇＯと電磁鋼板の表面SiO_2との反応で形成されるフォルステライトMg_2SiO_4の被膜形成を促進する元素であり、通常、焼鈍分離剤ＭｇＯの製造工程で所定量を添加すればよく、例えばホウ酸、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸ナトリウム、及び酸化ホウ素から選択できる少なくとも１種類以上を反応前の水酸化マグネシウムの原料である塩化マグネシウム溶液又は水酸化カルシウムスラリー中に添加することができ、また、反応後の水酸化マグネシウムスラリー中に添加することができる。さらに、ろ過、水洗、乾燥後の水酸化マグネシウム粉体に混合添加することもできる。その後水酸化マグネシウムを焼成して酸化マグネシウムの粉末を得るが、酸化マグネシウム中のホウ素は４００～１５００ｐｐｍとなるように調整される。酸化マグネシウム中のホウ素量はさらに、同様の製造方法によって得られたホウ素含有量が違う酸化マグネシウムを混合することで調整することもできる。ここで、４００ｐｐｍ未満ではフォルステライトの十分な被膜が形成されず、一方１５００ｐｐｍより多いと過剰に厚い被膜が形成されて点状欠陥の原因となり、いずれも良好な被膜特性が得られない。したがって、４００～１５００ｐｐｍ、好ましくは５５０～１４００ｐｐｍの範囲、より好ましくは７００～１３００ｐｐｍの範囲とする。

【００１８】

ナトリウム（Ｎａ）は、フォルステライト被膜形成速度を調整する元素であり、通常、焼鈍分離剤ＭｇＯの製造工程で所定量を添加すればよく、例えば塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、及びホウ酸ナトリウムから選択できる少なくとも１種類以上を反応前の水酸化マグネシウムの原料である塩化マグネシウム溶液又は水酸化カルシウムスラリー中に添加することができ、また、反応後の水酸化マグネシウムスラリー中に添加することができる。さらに、ろ過、水洗、乾燥後の水酸化マグネシウム粉体に混合添加することもできる。その後水酸化マグネシウムを焼成して酸化マグネシウムの粉末を得るが、酸化マグネシウム中のナトリウムは１～６５０ｐｐｍとなるように調整される。酸化マグネシウム中のナトリウムはさらに、同様の製造方法によって得られたナトリウム含有量が違う酸化マグネシウムを混合することで調整することもできる。こ

こで、１ｐｐｍ未満ではフォルステライト被膜形成速度が遅く、十分な被膜が形成されず、一方６５０ｐｐｍより多いと被膜形成速度が速くなりすぎ、過剰に厚い被膜が形成されて点状欠陥の原因となり、いずれも良好な被膜特性が得られない。したがって、１～６５０ｐｐｍ、好ましくは５～６４０ｐｐｍ、より好ましくは１０～６３０ｐｐｍ、特に好ましくは１０～６２０ｐｐｍの範囲とする。

【００１９】

塩素（Ｃｌ）は、フォルステライト被膜形成を促進する元素であり、塩化物の添加はガラス被膜形成温度を低下し、低温で表面をシールする。通常、$MgCl_2$とＣａ（ＯＨ）$_2$のスラリーからＭｇ（ＯＨ）$_2$を製造する工程で反応条件（反応温度、反応時間、反応率）により塩素量を制御することができるが、塩素量が不足する場合は、さらに金属塩化物を、反応前の水酸化マグネシウムの原料である塩化マグネシウム溶液又は水酸化カルシウムスラリー中に添加することができ、また、反応後の水酸化マグネシウムスラリー中に添加することができる。さらに、ろ過、水洗、乾燥後の水酸化マグネシウム粉体に混合添加することもできる。前記金属塩化物としては塩素を含む組成物であれば特に限定されないが、例えば塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウムから選択できる少なくとも１種類以上を添加することで制御できる。また、反応条件により水酸化マグネシウムの粒子形状、粒子径、凝集状態を制御し、さらに洗浄条件（時間、水洗時の水量等）により塩素量を制御できる。酸化マグネシウム中の塩素はさらに、同様の製造方法によって得られた塩素含有量が違う酸化マグネシウムを混合することで調整することもできる。ここで、５００ｐｐｍより多いと過剰に被膜形成が促進され、過剰に厚い被膜が形成されて点状欠陥の原因となり、良好な被膜特性が得られない。最終的に焼成されて得られる酸化マグネシウム中の塩素量は５００ｐｐｍ以下、好ましくは５０～４５０ｐｐｍの範囲、より好ましくは１５０～４００ｐｐｍの範囲とする。

【００２０】

硫黄（Ｓ）は、フォルステライト被膜形成を促進し、被膜の形態に影響を与える元素である。通常、焼鈍分離剤ＭｇＯの製造工程で所定量を添加すればよく、例えば硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、及び硫酸ナトリウムから選択できる少なくとも１種類以上を反応前の水酸化マグネシウムの原料である塩化マグネシウム溶液又は水酸化カルシウムスラリー中に添加することができ、また、反応後の水酸化マグネシウムスラリー中に添加することができる。さらに、ろ過、水洗、乾燥後の水酸化マグネシウム粉体に混合添加することもできる。その後水酸化マグネシウムを焼成して酸化マグネシウムの粉末を得るが、酸化マグネシウム中の硫黄はSO_3換算で０．１０から０．７０質量％となるように調整される。酸化マグネシウム中の硫黄はさらに、同様の製造方法によって得られた硫黄含有量が違う酸化マグネシウムを混合することで調整することもできる。ここで、０．１０質量％未満では地鉄と被膜の界面の凹凸がなくなって被膜が剥離しやすくなり、一方０．７０質量％より多いと十分な被膜が形成されず、いずれも良好な被膜特性が得られない。従って、０．１０～０．７０質量％、好ましくは０．２０～０．６０質量％の範囲、より好ましくは０．３０～０．５０質量％の範囲とする。

【００２１】

塩素及び硫黄は被膜形成を促進する元素である一方、ホウ素も被膜形成を促進する元素である。しかしながら塩素及び硫黄は、ＭｇＯの表面水和層の反応性に寄与する結果、被膜促進するものであるのに対し、ホウ素はガラス状になったホウ素化合物がＭｇＯ粒子の表面に存在することで焼結を促進するもので、被膜形成への関与因子として塩素及び硫黄の過剰は被膜の過酸化による不良に直接影響するが、ホウ素の過剰はそれほどでもない。そこで、まず、被膜促進元素のバランスを、塩素及び硫黄合計含有モルに対するホウ素モルの比率（Ｃｌ＋Ｓ）／Ｂで考慮するのが肝要である。一方、ナトリウムは被膜抑制元素であるが、他の金属イオンと容易に結合して、低融点化合物を形成し、被膜促進元素が過多となると、深さ方向へのアンカーとなる被膜が過剰に形成され、磁束密度に悪影響を与える。したがって、ナトリウムはガラス状になったホウ素化合物をＭｇＯ粒子の表面に存在させるホウ素との関係で塩素及び硫黄合計含有モルに対するバランスをとることにより

、密着性と高磁束密度のバランスをとることが肝要である。よって、ホウ素及びナトリウム含有モルに対する塩素及び硫黄合計含有モル比（Ｃｌ＋Ｓ）／（Ｂ＋Ｎａ）は０．５０～０．８０範囲に調整され、フォルステライト被膜の形成を良好に保持するのが好ましい。

【００２２】

リン（Ｐ）は、被膜形成を促進する元素である。通常、焼鈍分離剤ＭｇＯの製造工程で所定量を添加すればよく、例えばリン酸、リン酸マグネシウム、及びリン酸カルシウムから選択できる少なくとも１種類以上を反応前の水酸化マグネシウムの原料である塩化マグネシウム溶液又は水酸化カルシウムスラリー中に添加することができ、反応後の水酸化マグネシウムスラリー中に添加することができ、ろ過、水洗、乾燥後の水酸化マグネシウム粉体に混合添加することもできる。その後水酸化マグネシウムを焼成して酸化マグネシウムの粉末を得るが、酸化マグネシウム中のリンは１００～１０００ｐｐｍとなるように調整される。酸化マグネシウム中のリンはさらに、同様の製造方法によって得られたリン含有量が違う酸化マグネシウムを混合することで調整することもできる。すなわち、１００ｐｐｍ未満では十分な被膜が形成されず、一方１０００ｐｐｍより多いと過剰に厚い被膜が形成されて点状欠陥の原因となり、いずれも良好な被膜特性が得られない。従って、１００～１０００ｐｐｍ、好ましくは１２０～９００ｐｐｍの範囲、より好ましくは１５０～６００ｐｐｍの範囲とする。

【００２３】

なお、リンも、硫黄及び塩素と同様、ＭｇＯの表面水和層の反応性に寄与する結果、被膜促進するものである。酸化マグネシウム中のリンは１００～１０００ｐｐｍとなるように調整されるが、ホウ素及びナトリウム含有モルに対する塩素及び硫黄合計含有モル比（Ｓ＋Ｃｌ）／（Ｂ＋Ｎａ）はリン含有モル数を含め、（Ｓ＋Ｃｌ＋Ｐ）／（Ｂ＋Ｎａ）は好ましくは、０．５５～０．８５の範囲、より好ましくは０．６０～０．８０の範囲とする。

【００２４】

体積基準の累積１０％粒子径（D_{10}）は３μｍ以下が好ましく、クエン酸活性度（ＣＡＡ４０％）は５０～２００秒が好ましい。体積基準の累積１０％粒子径（D_{10}）が３μｍを超えると、酸化マグネシウムの一次粒子径が粗大になり、酸化マグネシウム粒子の反応性が悪くなるため、フォルステライト被膜形成速度が遅くなり、十分な被膜が形成されず、方向性電磁鋼板の鉄損及び磁束密度の特性が悪くなる。よって、好ましくは３μｍ以下、より好ましくは２．９μｍ以下の範囲とする。

【００２５】

他方、ＣＡＡは固相－液相反応により、実際の電磁鋼板の表面で起こる二酸化ケイ素と酸化マグネシウムとの固相－固相反応の反応性を、経験的にシミュレートしており、一次粒子を含む酸化マグネシウム粒子の反応性を測定するものである。酸化マグネシウムのＣＡＡ４０％が２００秒より大きければ、酸化マグネシウム粒子の反応性が悪く、フォルステライト被膜形成速度が遅くなることから、十分な被膜が形成されず、方向性電磁鋼板の鉄損及び磁束密度の特性が悪くなる。他方、酸化マグネシウムのＣＡＡ４０％が５０秒未満であれば、酸化マグネシウム粒子の反応性が速くなりすぎ、均一なフォルステライト被膜ができなくなり、方向性電磁鋼板の鉄損及び磁束密度の特性が悪くなる。すなわち、上述したクエン酸活性度は５０秒未満では水和量が大きくなりすぎ、一方２００秒を超えると反応性が低すぎて、いずれの場合も良好な被膜特性が得られない。よって、好ましくは５０～２００秒の範囲、より好ましくは６０～１５０秒の範囲とする。なお、ここでクエン酸活性度（ＣＡＡ４０％）とは、温度：３０３Ｋ、０．４Ｎのクエン酸水溶液中に４０％の最終反応当量の酸化マグネシウムを投与して攪拌したときの、最終反応までの時間、つまりクエン酸が消費され溶液が中性となるまでの時間を意味する。

【００２６】

本発明において、酸化マグネシウムの製造方法は公知の方法を用いることができる。例えば、原料として塩化マグネシウムを用い、この水溶液に水酸化カルシウムをスラリーの

状態で添加し反応させ、水酸化マグネシウムを形成する。次いで、この水酸化マグネシウムを、ろ過、水洗、乾燥させた後、加熱炉で焼成し、酸化マグネシウムを形成し、これを所望の粒径まで粉砕して、製造することができる。

【００２７】

また、水酸化カルシウムの代わりに、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸基を有するアルカリ性化合物を用いることもできる。また、海水、潅水、苦汁等のような塩化マグネシウム含有水溶液を反応器に導入し、１７７３～２２７３Ｋで直接酸化マグネシウムと塩酸を生成させるアマン法（Ａｍａｎ　ｐｒｏｃｅｓｓ）により酸化マグネシウムを生成させ、これを所望の粒径まで粉砕して、酸化マグネシウムを製造することができる。

【００２８】

更に、鉱物マグネサイトを焼成して得た酸化マグネシウムを、水和させ、得られた水酸化マグネシウムを焼成し、これを所望の粒径まで粉砕して、酸化マグネシウムを製造することもできる。

【００２９】

ＭｇＯ中の微量含有物の量は、公知の方法により制御できる。ＭｇＯ中の微量含有物の量を制御する方法としては、例えば、ＭｇＯ中の微量含有物の量が所定の範囲となるように、粗生成物の製造工程中に、又は得られた粗生成物の微量含有物量を最終焼成前に制御することにより行うことができる。粗生成物の製造工程中での制御は、例えば、原料に含まれる微量含有物の量を分析し、その結果を踏まえ、制御する対象の微量含有物が所定量となるように、湿式又は乾式で添加するか、湿式で除去することにより制御することができる。微量含有物の添加は、例えば、添加する元素を混合し、乾燥させることにより行うことができる。また、微量含有物の除去は、例えば、湿式で過剰な含有物を物理的に洗浄するか、化学的に分離することにより行うことができる。化学的な分離は、例えば、可溶性の水和物を形成させて、溶解させ、ろ過し、洗浄して分離するか、又は不溶性の化合物を形成させて、析出させ、析出物を吸着して分離することにより行うことができる。最終焼成前での粗生成物の微量含有物量の制御は、例えば、異なる組成を有する粗生成物を組み合わせて混合することで、微量含有物が所定の範囲となるように微量元素の量の過不足を調整し、これを最終焼成することにより制御できる。更に、微量含有元素の量を制御するため、いずれの場合も、粗生成物ＭｇＯを製造し、得られたＭｇＯを分析した後、微量含有元素の量に関する個々の結果に応じて、上記の手順を繰り返し・組み合わせることができる。

【００３０】

酸化マグネシウムのD_{10}及びＣＡＡは、公知の方法により調整でき、例えば、次のような方法により行うことができる。すなわち、水酸化マグネシウムの製造工程中の反応温度及びアルカリ源の濃度を調整することにより、水酸化マグネシウムの一次粒子径及び二次粒子径を制御し、酸化マグネシウムのD_{10}及びＣＡＡを調整することができる。また、粒子径を制御した水酸化マグネシウムの焼成温度及び時間を制御することによっても、酸化マグネシウムのD_{10}及びＣＡＡを調整することができる。また、D_{10}及びＣＡＡの調整方法として、粉砕後のD_{10}及びＣＡＡを測定し、複数回焼成を行うことでも調整することができる。更に、焼成した酸化マグネシウムを、ジョークラッシャー、ジャイレトリークラッシャー、コーンクラッシャー、インパクトクラッシャー、ロールクラッシャー、カッターミル、スタンプミル、リングミル、ローラーミル、ジェットミル、ハンマーミル、ピンミル、回転ミル、振動ミル、遊星ミル、ボールミル等の粉砕機を使用して粉砕することによっても、酸化マグネシウムのＣＡＡを調整することができる。また、D_{10}及びＣＡＡの調整方法として、粉砕後のD_{10}及びＣＡＡを測定し、複数回粉砕を行うことでも調整することができる。

【００３１】

本発明の方向性電磁鋼板は、例えば、下記のような方法で製造することができる。方向性電磁鋼板はＳｉ　２．５～４．５％を含有するケイ素鋼スラブを熱間圧延し、酸洗後、冷間圧延を行うか、中間焼鈍をはさむ２回冷間圧延を行って、所定の板厚に調整する。次

に、冷間圧延したコイルを９２３～１１７３Ｋの湿潤水素雰囲気中で、脱炭を兼ねた再結晶焼鈍を行い、このとき鋼板表面にシリカ（SiO_2）を主成分とする酸化被膜を形成させる。本発明の焼鈍分離剤用ＭｇＯを水に均一に分散させ、水スラリーを得て、この鋼板上に、水スラリーを、ロールコーティング又はスプレーを用いて連続的に塗布し、約５７３Ｋで乾燥させる。こうして処理された鋼板コイルを、例えば、１４７３Ｋで２０時間の最終仕上げ焼鈍を行って、鋼板表面にフォルステライト被膜（Mg_2SiO_4）を形成する。フォルステライト被膜は、絶縁被膜であるとともに、鋼板表面に張力を付与して、方向性電磁鋼板の鉄損値を向上させることができる。

【実施例】

【００３２】

下記の実施例により本発明を詳細に説明するが、これらの実施例は本発明をいかなる意味においても制限するものではない。

【００３３】

＜測定方法・試験方法＞

（１）ホウ素（Ｂ）の含有量の測定方法

測定試料を塩酸に完全に溶解させた後、超純水で希釈し、ＩＣＰ発光分光分析装置（ＰＳ３５２０　ＶＤＤ　株式会社日立ハイテクサイエンス製）を用いて、試料中のホウ素（Ｂ）の含有量を測定した。

【００３４】

（２）ナトリウム（Ｎａ）の含有量の測定方法

測定試料を硝酸に完全に溶解させた後、超純水で希釈し、日立偏光ゼーマン原子吸光光度計（Ｚ－２３００　株式会社日立ハイテクノロジーズ製）を用いて、試料中のナトリウム（Ｎａ）の含有量を測定した。

【００３５】

（３）塩素（Ｃｌ）の含有量の測定方法

測定試料を硝酸に溶解した後、超純水で希釈し、分光光度計（ＵＶ－２５５０　島津製作所製）を用いて質量を測定することで、試料中の塩素（Ｃｌ）濃度を算出した。

【００３６】

（４）リン（Ｐ）の含有量の測定方法

測定試料を塩酸と硫酸の混酸に溶解させた後、超純水で希釈し、ＩＣＰ発光分光分析装置（ＰＳ３５２０　ＶＤＤ　株式会社日立ハイテクサイエンス製）を用いて、試料中のリン（Ｐ）の含有量を測定した。

【００３７】

（５）硫黄の酸化物（SO_3）の含有量の測定方法

測定試料をアルミリング３５ｍｍφを使用し全圧３０ＭＰａにて加圧成形し、ケイ光Ｘ線分析装置（Ｓｉｍｕｌｔｉｘ１２型　株式会社リガク製）を用いて、試料中の硫黄の酸化物（SO_3）の含有量を測定した。本測定結果から、硫黄（Ｓ）のモル数を算出した。

【００３８】

（６）ＣＡＡ４０％の測定方法

０．４Ｎのクエン酸溶液$1\times10^{-4}m^3$と、指示薬として適量（$2\times10^{-6}m^3$）の１％フェノールフタレイン液とを、$2\times10^{-4}m^3$ビーカーに入れ、液温を３０３Ｋに調整し、マグネチックスターラーを使用して７００ｒｐｍで攪拌しながら、クエン酸溶液中に４０％の最終反応当量の酸化マグネシウムを投入して、最終反応までの時間、つまりクエン酸が消費され溶液が中性となるまでの時間を測定した。

【００３９】

（７）体積基準の累積１０％粒子径（D_{10}）

測定試料をメタノールで溶解し、レーザー回折散乱式粒子径分布測定装置（ＭＴ３３００ＥＸ－II　ＬＥＥＤＳ　＆　ＮＯＲＴＨＲＵＰ製）を用いて、試料の体積基準の累積１０％粒子径（D_{10}）を測定した。その際、出力４０Ｗの超音波で１８０秒間分散した。

【００４０】

（８）鉄損値及び磁束密度の測定方法
　試験試料供試鋼として、方向性電磁鋼板用のケイ素鋼スラブを、公知の方法で熱間圧延、冷間圧延を行って、最終板厚０．２８×１０$^{-3}$ｍとし、更に、窒素２５％＋水素７５％の湿潤雰囲気中で脱炭焼鈍した鋼板を用いた。脱炭焼鈍前の鋼板の組成は、質量％で、Ｃ：０．０１％、Ｓｉ：３．２９％、Ｍｎ：０．０９％、Ａｌ：０．０３％、Ｓ：０．０７％、Ｎ：０．００５３％、残部は不可避的な不純物とＦｅであった。試験対象の酸化マグネシウムをスラリー状にして、乾燥後の質量で１４×１０$^{-3}$ｋｇ・ｍ$^{-2}$になるように鋼板に塗布し、乾燥後、１４７３Ｋで２０．０時間の最終仕上焼鈍を行った。最終仕上焼鈍が終了したのち冷却し、鋼板を水洗し、塩酸水溶液で酸洗浄した後、再度水洗して、乾燥させ、鋼板上にフォルステライト被膜を形成させた。この鋼板を２０ｍｍ×８０ｍｍのサイズに加工し、磁気特性評価装置（交流磁化特性試験装置ＳＫ－２００　メトロン技研株式会社製）を用いて、鋼板の鉄損及び磁束密度を測定した。ここで、鉄損は、磁束密度１．７Ｔ、周波数５０Ｈｚにおける鉄損であり、磁束密度は、８００Ａ／ｍの磁場における磁束密度である。
【００４１】
＜実施例１～２及び比較例１～２＞
　試薬を用いて、実施例１～２及び比較例１～２の酸化マグネシウムを得た。具体的には、まず、塩化マグネシウム（試薬特級）を純水に溶解させ０．５×１０^{3}ｍｏｌ・ｍ$^{-3}$の塩化マグネシウム水溶液を作製した。次に水酸化カルシウム（試薬特級）を純水に入れ、０．５×１０^{3}ｍｏｌ・ｍ$^{-3}$の水酸化カルシウム分散液を作製した。これらの塩化マグネシウム水溶液及び水酸化カルシウム分散液を$MgCl_2$／$Ca(OH)_2$＝１．１のモル比で１．０×１０$^{-3}$ｍ^{3}になるように混合し、混合液を得た。その後、ホウ酸（特級）、硫酸マグネシウム（特級）、塩化ナトリウム（特級）、リン酸マグネシウム（一級）を適量混合液に投入し、４枚ばねの攪拌羽を使用して、６００ｒｐｍで攪拌しながら３１３Ｋにて５．５時間反応させ、水酸化マグネシウムスラリーを得た。その後、水酸化マグネシウムスラリーを濾過し、得られた水酸化マグネシウムをその質量の１００倍の質量の純水で洗浄し、３７８Ｋで１２．０時間乾燥して、水酸化マグネシウム粉末を得た。得られた水酸化マグネシウム粉末に、塩化マグネシウム六水和物（特級）を適量混合した後、電気炉で焼成し、表１に示す成分を含有する実施例１～２及び比較例１～２の酸化マグネシウム粉末を得た。なお、焼成は、酸化マグネシウムのＣＡＡ４０％が８０～１００秒の範囲となる条件で行った。
【００４２】
　得られた実施例１～２及び比較例１～２の酸化マグネシウム粉末について、上記のとおり、含有成分の測定を行い、これら酸化マグネシウム粉末を用いて得た方向性電磁鋼板の鉄損及び磁束密度を測定した。結果を表１に示す。
【００４３】
【表１】
表1

酸化マグネシウム	成分含有量					(Cl+S)/(B+Na) [モル比]	D_{10} [μm]	鋼板の磁気特性評価	
	B [ppm]	Na [ppm]	SO_3 [%]	P [ppm]	Cl [ppm]			鉄損 [W/kg]	磁束密度 [T]
実施例1	1080	210	0.44	194	43	0.52	1.86	1.090	1.917
実施例2	850	74	0.46	167	80	0.73	1.97	1.007	1.953
比較例1	1000	86	1.10	201	50	1.44	2.24	1.208	1.874
比較例2	10	2	0.01未満	1	20	0.56	0.35	1.223	1.842

【００４４】
　表１から明らかなように、（Ｃｌ＋Ｓ）／（Ｂ＋Ｎａ）が０．５０～０．８０の範囲に

あり、かつそれぞれの成分含有量が所定の範囲にある実施例１～２の酸化マグネシウムは、この酸化マグネシウムを使用してフォルステライト被膜を形成した鋼板の鉄損が１．１０Ｗ／ｋｇ以下、磁束密度が１．９０Ｔ以上であり優れていた。一方、（Ｃｌ＋Ｓ）／（Ｂ＋Ｎａ）が０．５０～０．８０の範囲にない比較例１の酸化マグネシウムについては、この酸化マグネシウムを使用してフォルステライト被膜を形成した鋼板の鉄損は大きく、磁束密度は低かった。また、（Ｃｌ＋Ｓ）／（Ｂ＋Ｎａ）が０．５０～０．８０の範囲にあっても、ホウ素及び硫黄の含有量が少ない比較例２の酸化マグネシウムについても、この酸化マグネシウムを使用してフォルステライト被膜を形成した鋼板の鉄損は大きく、磁束密度は低かった。

【００４５】

<実施例３～７及び比較例３～５>

苦汁を用いて、実施例３～７及び比較例３～５の酸化マグネシウムを得た。具体的には、まず、濃度２．０×１０^{3}ｍｏｌ・ｍ$^{-3}$のマグネシウムイオンを含む苦汁に、水酸化カルシウムスラリーを、反応後の水酸化マグネシウム濃度が２．０×１０^{3}ｍｏｌ・ｍ$^{-3}$になるように添加し、混合液を得た。その後、ホウ酸（特級）、硫酸マグネシウム（特級）、塩化ナトリウム（特級）、リン酸マグネシウム（一級）を適量混合液に投入し、６００ｒｐｍで攪拌しながら３２３Ｋにて７．０時間反応させた。その後、フィルタープレスで濾過し、水洗し、乾燥して水酸化マグネシウムを得た。この水酸化マグネシウムに、塩化マグネシウム六水和物（特級）を適量混合した後、ロータリーキルンで焼成したのち粉砕し、実施例３～７及び比較例３～５の酸化マグネシウム粉末を得た。なお、焼成は、酸化マグネシウムのＣＡＡ４０％が８０～１００秒の範囲となる条件で行った。

【００４６】

得られた実施例３～７及び比較例３～５の酸化マグネシウム粉末について、上記のとおり、含有成分の測定を行い、これら酸化マグネシウム粉末を用いて得た方向性電磁鋼板の鉄損及び磁束密度を測定した。結果を表２に示す。

【００４７】

【表２】

表2

酸化マグネシウム	成分含有量					(Cl+S)/(B+Na) [モル比]	D_{10} [μm]	鋼板の磁気特性評価	
	B [ppm]	Na [ppm]	SO_3 [%]	P [ppm]	Cl [ppm]			鉄損 [W/kg]	磁束密度 [T]
実施例3	940	200	0.44	148	44	0.59	1.80	1.030	1.922
実施例4	860	100	0.46	226	50	0.70	1.48	1.019	1.942
実施例5	980	640	0.62	186	120	0.69	1.93	1.060	1.931
実施例6	1420	342	0.48	210	482	0.50	1.76	1.085	1.915
実施例7	590	20	0.14	176	450	0.54	1.87	1.073	1.924
比較例3	10	6	0.01	0	463	12.06	0.40	1.336	1.838
比較例4	904	178	0.49	209	408	0.81	2.09	1.165	1.904
比較例5	30	1	0.01未満	1	20	0.20	0.41	1.216	1.900

【００４８】

表２から明らかなように、（Ｃｌ＋Ｓ）／（Ｂ＋Ｎａ）が０．５０～０．８０の範囲にあり、かつそれぞれの成分含有量が所定の範囲にある実施例３～７の酸化マグネシウムは、この酸化マグネシウムを使用してフォルステライト被膜を形成した鋼板の鉄損が１．１０Ｗ／ｋｇ以下、磁束密度が１．９０Ｔ以上であり優れていた。一方、（Ｃｌ＋Ｓ）／（Ｂ＋Ｎａ）が０．５０～０．８０の範囲にない比較例３～５の酸化マグネシウムについて

は、比較例３の酸化マグネシウムを使用してフォルステライト被膜を形成した鋼板の鉄損は大きく、かつ磁束密度は低く、比較例４及び５の酸化マグネシウムを使用してフォルステライト被膜を形成した鋼板の鉄損は大きかった。

【００４９】

以上より、本発明の焼鈍分離剤用酸化マグネシウムを用いることにより、磁気特性に優れた方向性電磁鋼板を製造することができることが明らかとなった。

【産業上の利用可能性】

【００５０】

本発明によれば、優れたフォルステライト被膜を形成でき、鉄損及び磁束密度の特性に優れた方向性電磁鋼板を提供することができる焼鈍分離剤用酸化マグネシウムを提供できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI			テーマコード（参考）
Ｃ２１Ｄ	***9/46***	***(2006.01)***	Ｃ２１Ｄ	9/46	５０１Ｂ	
Ｈ０１Ｆ	*1/147*	*(2006.01)*	Ｈ０１Ｆ	1/147	１８３	

Ｆターム(参考) 4K033 AA02 GA00 HA01 HA03 JA01 JA04 LA01 LA02 MA01 MA02
PA09 RA04 SA02 SA03 TA02 TA04
5E041 AA02 BC01 BD10 CA01 HB11 HB14