(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107002158 B
(45)授权公告日 2019.06.18

(21)申请号 201580064705.2

(22)申请日 2015.11.25

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107002158 A

(43)申请公布日 2017.08.01

(30)优先权数据
10-2014-0166906 2014.11.26 KR
10-2015-0159096 2015.11.12 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.05.26

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2015/012735 2015.11.25

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2016/085257 KO 2016.06.02

(73)专利权人 POSCO公司
地址 韩国庆尚北道

(72)发明人 朴昶洙 韩敏洙 洪炳得 朴顺福

(74)专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002
代理人 王朋飞 张晶

(51)Int.Cl.
C21D 1/68(2006.01)
C21D 8/12(2006.01)

(56)对比文件
CN 101528950 A,2009.09.09,
CN 1171823 A,1998.01.28,
CN 101545072 A,2009.09.30,
CN 1220704 A,1999.06.23,
CN 103014285 A,2013.04.03,
CN 102021282 A,2011.04.20,
CN 1254021 A,2000.05.24,

审查员 李基

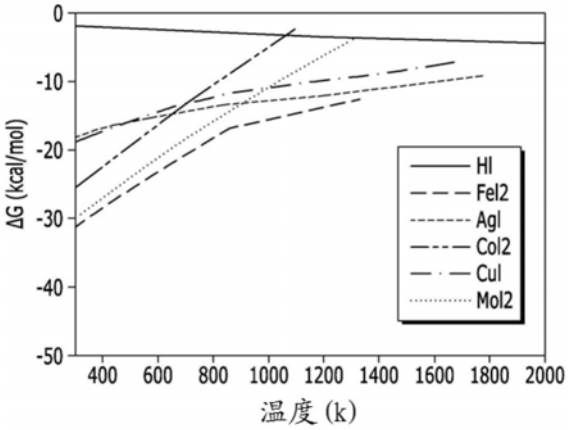
权利要求书2页 说明书14页 附图1页

(54)发明名称

取向电工钢板用退火隔离剂组合物及利用它的取向电工钢板的制造方法

(57)摘要

本发明涉及一种取向电工钢板用退火隔离剂组合物及利用它的取向电工钢板的制造方法。本发明可以提供一种包含氧化镁或氢氧化镁、金属碘化物和溶剂的取向电工钢板用退火隔离剂组合物以及将此作为退火隔离剂用于高温退火工艺的取向电工钢板的制造方法。



CN 107002158 B

1.一种取向电工钢板用退火隔离剂组合物,其包含:

氧化镁或氢氧化镁;

金属碘化物;以及

溶剂;

其中所述退火隔离剂组合物为镜面取向电工钢板用退火隔离剂组合物;

其中,对于所述退火隔离剂的组分,相对于100重量份的所述氧化镁或氢氧化镁,所述金属碘化物为11重量份至20重量份,

其中,形成所述金属碘化物的金属为选自Ag、Co、Cu、Mo及它们的组合中的任何一种金属。

2.根据权利要求1所述的取向电工钢板用退火隔离剂组合物,其中,所述氧化镁或氢氧化镁为氧化镁。

3.一种取向电工钢板的制造方法,其包含以下步骤:

准备钢坯,所述钢坯包含Si:0.5重量%～4.5重量%和其它不可避免的杂质,余量为Fe;

对所述钢坯在1300℃以下的温度下进行加热;

对所述加热后的钢坯进行热轧以制造热轧板;

对所述热轧板实施1次冷轧或包含中间退火的2次以上的冷轧以制造冷轧板;

对所述冷轧板进行脱碳退火和氮化处理;

所述脱碳退火和氮化处理后的钢板的表面上涂布退火隔离剂;

对涂布退火隔离剂的钢板进行高温退火;以及

获得取向电工钢板,

其中,所述退火隔离剂为包含氧化镁或氢氧化镁、金属碘化物及溶剂的浆液;

其中所制造的取向电工钢板为镜面取向电工钢板;

其中,对于所述退火隔离剂的组分,相对于100重量份的所述氧化镁或氢氧化镁,所述金属碘化物为11重量份至20重量份,

其中,形成所述金属碘化物的金属为选自Ag、Co、Cu、Mo及它们的组合中的任何一种金属。

4.根据权利要求3所述的取向电工钢板的制造方法,其中,所述氧化镁或氢氧化镁为氧化镁。

5.根据权利要求3所述的取向电工钢板的制造方法,其中,

对涂布退火隔离剂的钢板进行高温退火的步骤时,

以0.1℃/hr至20℃/hr的升温率进行加热直至由650℃达到1200℃,

当达到1200℃后,在1150℃至1250℃的温度范围下保持20小时以上。

6.根据权利要求5所述的取向电工钢板的制造方法,其中,

对涂布退火隔离剂的钢板进行高温退火的步骤是在氢与氮的体积比为15%至40%的混合气氛下进行,

当达到1000℃以上的温度范围时,所述涂布退火隔离剂的钢板的基底涂层开始剥离。

7.根据权利要求5所述的取向电工钢板的制造方法,其中,

对涂布退火隔离剂的钢板进行高温退火的步骤是在氢与氮的体积比为40%至75%的

混合气氛下进行，

当达到950℃以上的温度范围时，所述涂布退火隔离剂的钢板的基底涂层开始剥离。

8.根据权利要求5所述的取向电工钢板的制造方法，其中，

对涂布退火隔离剂的钢板进行高温退火的步骤中，

高温退火后的钢板的表面粗糙度及1.7T/50Hz下的矫顽力满足由以下式1表示的关系：

[式1] 3≤(表面粗糙度(um)×矫顽力(A/m))≤9。

9.根据权利要求5所述的取向电工钢板的制造方法，其中，

对涂布退火隔离剂的钢板进行高温退火步骤中，

高温退火后的钢板的光泽度为150GU以上。

10.根据权利要求5所述的取向电工钢板的制造方法，其中，

对所述涂布退火隔离剂的钢板进行干燥的步骤在300℃至700℃的温度范围下进行。

取向电工钢板用退火隔离剂组合物及利用它的取向电工钢板的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种取向电工钢板用退火隔离剂组合物及利用它的取向电工钢板的制造方法。

背景技术

[0002] 通常,取向电工钢板含有3.2%左右的Si成分,并具有晶粒取向沿着(110)[001]方向对齐的织构。因为沿着轧制方向具有极优秀的磁性能,所以利用这种性能主要用作变压器、电动机、发电机及其他电器等的铁芯材料。

[0003] 近来,随着高磁通密度级别取向电工钢板的普及需要铁损少的材料。有关于此,正在研究一种取向电工钢板的表面上形成具有高张力性能的绝缘覆膜的方法。

[0004] 具体地,所述绝缘覆膜一般形成在作为钢板基底覆膜的镁橄榄石(Forsterite,Mg_2SiO_4,以下称为基底涂层)类覆膜上,利用形成在此基底涂层上的绝缘覆膜与钢板的热膨胀系数之差,对钢板赋予拉伸应力以达到减少铁损的效果。

[0005] 然而,由此制造的取向电工钢板在改善磁性能方面受到限制,这是存在于绝缘覆膜和钢板之间的基底涂层所导致的,因为这种基底涂层反而会起到钉扎点(pinning point)的作用阻碍通过钢板表面移动的磁畴流。

[0006] 因此,需要一种清除这种基底涂层的镜面(glassless)技术。

发明内容

[0007] 技术问题

[0008] 为此,本发明人们提出了如下技术:退火隔离剂组合物中引入金属碘化物,以引导基底涂层使其在高温退火工艺中自行清除。对此,具体内容如下所述。

[0009] 本发明的一个示例性实施方案可提供一种包含氧化镁或氢氧化镁、金属碘化物及溶剂的取向电工钢板用退火隔离剂组合物。

[0010] 本发明的另一个示例性实施方案可提供一种取向电工钢板的制造方法,该方法在准备钢坯后经过热轧-冷轧-脱碳及氮化处理-高温退火以制造取向电工钢板的一系列工艺中,在所述高温退火时利用所述退火隔离剂组合物。

[0011] 技术方法

[0012] 本发明的一个示例性实施方案提供一种包含氧化镁或氢氧化镁、金属碘化物的镜面(Base Coating Free)取向电工钢板用退火隔离剂组合物。

[0013] 具体地,所述退火隔离剂组合物可为镜面取向电工钢板用退火隔离剂组合物。对此说明如下。

[0014] 对于所述退火隔离剂的组分,相对于100重量份的所述氧化镁或氢氧化镁,所述金属碘化物为5重量份至20重量份,所述溶剂添加恰好能使所述成分分散的程度。此时,相对于100重量份的所述氧化镁或氢氧化镁,所述金属碘化物优选为11重量份至20重量份。

[0015] 关于所述退火隔离剂组合物中包含的各成分的详细说明如下。

[0016] 形成所述金属碘化物的金属可为选自Ag、Co、Cu、Mo及它们的组合中的任何一种金属。

[0017] 所述氧化镁或氢氧化镁可包含氧化镁(MgO)。

[0018] 本发明的另一个示例性实施方案提供一种取向电工钢板的制造方法，其包含以下步骤：准备钢坯，其包含Si：0.5重量％～4.5重量％和其它不可避免的杂质，余量为Fe；对所述钢坯在1300℃以下的温度下进行加热；对所述加热后的钢坯进行热轧以制造热轧板；对所述热轧板实施包含1次冷轧或中间退火的2次以上冷轧以制造冷轧板；对所述冷轧板进行脱碳退火和氮化处理；所述脱碳退火和氮化处理后的钢板的表面上涂布退火隔离剂；以及对所述涂布退火隔离剂的钢板进行高温退火，其中所述退火隔离剂为包含氧化镁或氢氧化镁、金属碘化物及溶剂的浆料。

[0019] 具体地，所述退火隔离剂组合物可为镜面取向电工钢板用退火隔离剂组合物，对此说明如下。

[0020] 对于所述退火隔离剂的组分，相对于100重量份的所述氧化镁或氢氧化镁，所述金属碘化物为5重量份至20重量份，所述溶剂添加恰好能使所述成分分散的程度。此时，相对于100重量份的所述氧化镁或氢氧化镁，所述金属碘化物优选为11重量份至20重量份。

[0021] 下面对所述退火隔离剂中包含的各成分说明如下。

[0022] 形成所述金属碘化物的金属可为选自Ag、Co、Cu、Mo及它们的组合中的任何一种金属。

[0023] 所述氧化镁或氢氧化镁可包含氧化镁(MgO)。

[0024] 另外，关于对所述涂布退火隔离剂的钢板进行高温退火的步骤说明如下。

[0025] 可在650℃至1200℃的温度范围下进行。

[0026] 具体地，以0.1℃/hr至20℃/hr的升温率进行加热直至由650℃达到1200℃，当达到所述1200℃后，可在1150℃至1250℃的温度范围下保持20小时以上。

[0027] 更具体地，可在氢对氮的体积比为15％至40％的混合气氛下进行，当达到1000℃以上的温度范围时，所述涂布退火隔离剂的钢板的基底涂层(Base Coating)开始剥离。

[0028] 与此独立地，可在氢对氮的体积比为40％至75％的混合气氛下进行，当达到950℃以上的温度范围时，所述涂布退火隔离剂的钢板的基底涂层(Base Coating)开始剥离。

[0029] 所述高温退火后的钢板的表面粗糙度(surface roughness)及1.7T/50Hz下的矫顽力(coercive force)可满足由以下式1表示的关系。

[0030] [式1]3≤表面粗糙度(um)×矫顽力(A/m)≤9

[0031] 所述高温退火后的钢板的光泽度可为150GU以上。

[0032] 另外，对所述涂布退火隔离剂的钢板进行干燥的步骤可在300℃至700℃的温度范围下进行。

[0033] 发明效果

[0034] 本发明的一个示例性实施方案中可提供一种通过所述金属碘化物在高温退火时达到开始2次再结晶的温度之前能够引导基底涂层自行剥离的取向电工钢板用退火隔离剂组合物。

[0035] 本发明的另一个示例性实施方案可提供一种制造镜面取向电工钢板的方法，该方

法通过所述退火隔离剂组合物进行高温退火工艺，从而有效地清除基底涂层且降低铁损，进而使镜面取向电工钢板具有优异的磁性能。

附图说明

[0036] 图1是基于碘离子的分压的各种物质的埃林汉姆图。

具体实施方式

[0037] 下面对本发明的示例性实施方案进行详细说明，但下述的只是示例而已，本发明并不局限于此，本发明的范围以权利要求书为准。

[0038] 本发明的一个示例性实施方案提供一种包含氧化镁或氢氧化镁、金属碘化物的镜面(Base Coating Free)取向电工钢板用退火隔离剂组合物。

[0039] 该组合物用于取向电工钢板的制造工艺(即，准备钢坯后经热轧-冷轧-脱碳退火和氮化处理-高温退火制造取向电工钢板的一系列工艺)中的高温退火工艺，从而引发所述高温退火工艺中形成的基底涂层自行剥离的现象，以对制造镜面(Base Coating Free)取向电工钢板做出贡献。

[0040] 也就是说，所述退火隔离剂组合物可为镜面取向电工钢板用退火隔离剂组合物。用此制造的取向电工钢板因基底涂层被清除而降低了铁损，可具有磁性能优异的特性。

[0041] 通常，已知的退火隔离剂包含氧化镁(MgO)，因此与脱碳退火和氮化处理后的钢板表面上必然会形成的氧化膜进行反应而形成基底涂层(即，化学式为Mg_2SiO_4的镁橄榄石覆膜)，如前所述基底涂层阻碍通过钢板表面移动的磁畴流，即起到所谓钉扎点(pinning point)的作用，因而需要清除。

[0042] 有关于此，本发明的一个示例性实施方案所提供的退火隔离剂组合物虽然在高温退火工艺的前半部因所述氧化镁或氢氧化镁而形成基底涂层，但在高温退火工艺的后半部可通过所述金属碘化物引导所形成的基底涂层自行清除。

[0043] 下面结合所述取向电工钢板的制造工艺对本发明的一个示例性实施方案所提供的取向电工钢板用退火隔离剂组合物的作用进行详细说明。

[0044] 通常，脱碳退火和氮化处理工艺的目的在于去除冷轧后的钢板(即，冷轧板)中所包含的碳，同时生成抑制剂(Inhibitor)以在后续工艺即高温退火工艺中适当地控制2次再结晶晶粒的生长。

[0045] 该工艺一般在由氨气、氢气及氮气的混合气体组成的湿润气氛下，将炉(furnace)内温度设定为800℃至950℃左右后进行。

[0046] 在过低的温度下脱碳退火和氮化处理不仅无法顺利地进行，而且晶粒保持微细状态，因此存在高温退火时晶粒沿着不适宜的取向生长的风险。相反地，如果在过高的温度下进行脱碳退火和氮化处理，则存在1次再结晶后的晶粒过多生长的风险。

[0047] 在钢板通过炉(气氛被控制成如上)时，钢板中亲氧性最高的成分硅(Si)与氧进行反应而在钢板表面上形成SiO_2。当氧逐渐渗透到钢板时，进一步形成Fe基氧化物。

[0048] 也就是说，在脱碳退火和氮化处理工艺中必然会在钢板表面上形成包含所述SiO_2和所述Fe基氧化物的氧化膜。

[0049] 在脱碳退火和氮化处理工艺中，可以同时实施脱碳和氮化，也可以依次进行脱碳

退火和氮化处理。

[0050] 在这种脱碳退火和氮化处理工艺之后，将主要包含MgO的退火隔离剂涂布在钢板表面上，再经过进行高温退火的工艺。此时，所述氧化膜中的SiO_2与所述MgO进行反应。这种反应可由以下化学反应式1表示，该反应属于形成Mg_2SiO_4即基底涂层的反应。

[0051] [化学反应式1]$2Mg(OH)_2+SiO_2 \rightarrow Mg_2SiO_4$(基底涂层)$+2H_2O$

[0052] 通常认为所述基底涂层具有如下效果：防止卷取成卷材状态的钢板之间的粘接；对钢板赋予张力降低铁损及赋予绝缘性。

[0053] 然而，考虑到近来对铁损低及磁通密度高的取向电工钢板的需求增加，有必要关注在取向电工钢板的表面损失的磁性能。

[0054] 如前所述，所述基底涂层有可能起到钉扎点(pinning point)作用反而会阻碍通过取向电工钢板表面移动的磁畴流，因此需要一种清除基底涂层的镜面(glassless)技术。

[0055] 为此而研发的所述退火隔离剂组合物，不需要采用酸洗或化学研磨等复杂且非经济的工艺，通过所述退火隔离剂中所包含的金属碘化物就能清除所述基底涂层。

[0056] 具体地，所述金属碘化物在高温退火过程中与钢板的表面进行反应而形成FeI_2覆膜后从表面蒸发，从而可以引导所述基底涂层的清除。

[0057] 另外，金属氯化物也和所述金属碘化物一样可以清除基底涂层，但是存在对改善最终得到的取向电工钢板的磁性能较弱的缺陷。

[0058] 例如，对于金属氯化物之一的$BiCl_3$，在高温退火时因炉(furnace)内压力Cl原子(即，$BiCl_3$的Cl原子)不会向钢板外逸出，而是再次向钢板表面侧扩散，其结果在钢板及其基底涂层的界面上引起如下化学反应。

[0059] [化学反应式2]$Fe+2Cl \rightarrow FeCl_2$

[0060] 如此生成的$FeCl_2$的气化点为1025℃，因此在理论上高温退火工艺中所述$FeCl_{-2}$被气化可以使基底涂层从钢板的表面剥离。

[0061] 然而，实际上由于高温退火工艺的炉(furnce)内氢和氮并存，所述$FeCl_2$有可能还会引起由以下化学反应式3表示的反应。

[0062] [化学反应式3]$FeCl_2+H_2 \rightarrow 2HCl+Fe$

[0063] 如果在达到所述$FeCl_2$的气化温度(即1025℃)之前产生所述化学反应式3的反应，则钢板和基底涂层的界面上会生成HCl气体，而这种HCl气体可以使氧化膜剥离。

[0064] 然而，如上所述在低于$FeCl_2$的气化温度(即1025℃)的温度下基底涂层剥离时，最终得到的取向电工钢板的磁性能肯定会变差。

[0065] 具体地，所述高温退火工艺中会形成2次再结晶晶粒，这种2次再结晶晶粒对取向电工钢板的铁损降低及磁通密度的提高产生重要影响，但是考虑到一般在约1050℃至1100℃之间开始出现2次再结晶现象，因此低于所述$FeCl_2$的气化温度(即，1025℃)的温度是不足以充分产生2次再结晶的过低温度。

[0066] 更具体地，在达到产生2次再结晶的温度区域之前，需要抑制晶粒的生长，以使钢板中AlN、MnS等析出物以稳定的状态存在。

[0067] 如果有基底涂层就会防止炉(furnace)内的氢和氮等气体与钢板直接接触，从而可以抑制所述析出物的分解，但是在达到2次再结晶开始温度之前，如果HCl气体已导致基底涂层脱落，则在露出的钢板的表面会引发所述析出物的分解，因此无法抑制晶粒的生长，

其结果2次再结晶晶粒不能正常形成。

[0068] 不仅如此，对于HCl气体而言，与金属物质的反应性较大，因此存在将炉(furnace)腐蚀掉的风险，而且属于有毒气体，因此存在危害环境的缺陷。

[0069] 相比之下，如果使用不是所述金属氯化物的金属碘化物，则在钢板及其氧化膜界面取代$FeCl_2$而生成FeI_{-2}，然后受到炉(furnace)内气氛的影响会进行如下化学反应。

[0070] [化学反应式4]$FeI_2+H_2\rightarrow 2HI+Fe$

[0071] 此时，所生成的HI气体也会向钢板外逸出，从而使基底涂层脱落，但是与炉(furnace)内氢和氮的分压无关，相对于使用金属氯化物，可以在高出约80℃的温度下使基底涂层脱落。

[0072] 特别是在氢与氮之比为0.25:0.75时，可以确认基底涂层从钢板表面脱落的温度为约1045℃，这几乎近似于2次再结晶开始的温度。

[0073] 因此，作为退火隔离剂使用金属碘化物时，与使用金属氯化物相比，钢板中AlN、MnS等析出物可以在相对高温度下以稳定的状态存在。

[0074] 也就是说，所述金属碘化物是比金属氯化物更有利于引导铁损性能优异的2次再结晶的物质，而且在高温退火炉(furnace)的腐蚀或毒性方面具有更安全的特性。

[0075] 对于退火隔离剂中不使用金属氯化物而使用金属碘化物带来的效果之差，通过实施例更具体地得到支持。

[0076] 下面对本发明的一个示例性实施方案所提供的镜面(Base Coating Free)取向电工钢板用退火隔离剂组合物的组分及各成分进行详细说明。

[0077] 首先，对所述退火隔离剂的组分，相对于100重量份的所述氧化镁或氢氧化镁，所述金属碘化物可为5重量份至20重量份，所述溶剂可为800重量份至750重量份，其中溶剂恰好能使各成分分散的程度即可。此时，所述金属碘化物优选为11重量份至20重量份。

[0078] 有关于此，所述氧化镁或镁在高温退火工艺中会引起所述化学反应式1的反应而形成基底涂层，但是在达到适当的温度范围之后，所述5重量份至20重量份，优选为11重量份至20重量份的金属碘化物会引起所述化学反应式4的反应，从而可以使所形成的基底涂层脱落。

[0079] 但是，如果所述金属碘化物的含量低于5重量份，则由于所述化学反应式4的反应不充分可能会导致镜面度不良，如果含量大于20重量份，则在高温退火工艺的初期所述基底涂层的形成不会顺利，从而在达到2次再结晶开始温度之前产生所述析出物的分解，进而可能会导致磁性不良的结果，因此限制在如上所述的范围。

[0080] 关于所述退火隔离剂组合物中包含的各成分的详细说明如下。

[0081] 形成所述金属碘化物的金属可为选自Ag、Co、Cu、Mo及它们的组合中的任何一种金属。

[0082] 这表明前述的化学反应式4引起的基底涂层的脱落现象是可以通过特定金属的碘化物产生的，并不是所有金属都可以产生的。

[0083] 具体地，这是因为如果形成金属碘化物的碘离子(I^-)直接与炉(furnace)内的氢进行反应在低温下形成HI，则在达到2次再结晶开始温度之前就已经可以引起基底涂层的脱落。

[0084] 因此，如所述化学反应式4所示，在高温退火初期先形成FeI_2后，应当在钢板中2次

再结晶开始的温度区域形成HI后基底涂层才能脱落，为此需要一种热力学上比HI稳定但比FeI_2不稳定的金属碘化物。

[0085] 图1是为了确认这一事实而示出的基于碘离子的分压的各种物质的埃林汉姆图。此时，埃林汉姆图是显示化学反应的方向的工具，在特定的温度下自由能值(△G)低的反应更加稳定，因此化合物的形式在埃林汉姆图上向具有更低能量的反应侧变化。

[0086] 具体地，图1中横轴表示温度(Kelvin)，纵轴表示自由能(KJ/mol)，而且显示出了针对各种物质的满足以下化学反应式5的结果。

[0087] [化学反应式5]$aM+bI_2 \rightarrow cMI_x$(但，所述x为1或2)

[0088] 需要选择存在于图1中基于温度的能量值小于HI且大于FeI_2的区域的金属碘化物，形成金属碘化物的金属为Ag、Co、Cu或Mo时可以满足所述条件。

[0089] 所述氧化镁或氢氧化镁可为氧化镁(MgO)。至于所述氧化镁(MgO)，与一般众所周知的相同，因此省略详细说明。

[0090] 另外，所述溶剂可为水(H_2O)。如果所述溶剂为水，则所述退火隔离剂组合物可以是包含所述氧化镁或氢氧化镁和所述金属碘化物的浆料形式。

[0091] 本发明的另一个示例性实施方案提供一种镜面(Base Coating Free)取向电工钢板的制造方法，其包含以下步骤：准备钢坯；对所述钢坯在1300℃以下的温度下进行加热；对所述加热后的钢坯进行热轧以制造热轧板；对所述热轧板进行冷轧以制造冷轧板；对所述冷轧板进行脱碳退火和氮化处理；在所述脱碳退火后的钢板表面上涂布退火隔离剂；以及对所述涂布退火隔离剂的钢板进行高温退火，所述退火隔离剂包含氧化镁或氢氧化镁、金属碘化物及溶剂。

[0092] 该方法属于在所述高温退火工艺中利用所述退火隔离剂来制造不具有基底涂层且铁损降低不少以及磁通密度提高的镜面(Base Coating Free)取向电工钢板的方法。

[0093] 对于所述退火隔离剂及利用它的高温退火工艺的说明如前所述，因此下面对除此之外的制造工艺进行说明。

[0094] 首先，准备包含Si：0.5重量％～4.5重量％和其它不可避免的杂质以及余量为Fe的钢坯，再对准备的钢坯进行加热。此时，钢坯加热是在1300℃以下的温度下通过钢坯低温加热法进行。

[0095] 对加热后的钢坯以常规条件进行热轧，然后实施或省略热轧板退火，再实施包含1次冷轧或中间退火的2次以上冷轧，之后实施脱碳退火和氮化处理工艺。

[0096] 这种脱碳退火和氮化处理可以同时实施，也可以在脱碳退火后实施氮化处理。

[0097] 对如此进行脱碳退火和氮化处理的钢板涂布退火隔离剂后，在以如下条件实施高温退火。然后，可根据需要形成绝缘覆膜或者选择性地实施磁畴细化工艺。

[0098] 这种选择性工艺可以按照取向电工钢板的常规方法来实施，因此省略详细说明。

[0099] 对于所述退火隔离剂的组分，相对于100重量份的所述氧化镁或氢氧化镁，所述金属碘化物可为5重量份至20重量份，所述溶剂可为800重量份至750重量份。此时，金属碘化物优选为11重量份至20重量份。

[0100] 形成所述金属碘化物的金属可为选自Ag、Co、Cu、Mo及它们的组合中的任何一种金属。

[0101] 所述氧化镁或氢氧化镁可为氧化镁(MgO)。

[0102] 另外,关于对所述涂布退火隔离剂的钢板进行高温退火的详细说明如下。

[0103] 具体地,对于从常温升温至1200℃的高温退火的步骤,在650℃至1200℃的范围以0.1℃/hr至20℃/hr的升温率进行加热,当达到所述1200℃后,可在1150℃至1250℃的温度范围内保持20小时以上。

[0104] 对于所述升温率,对下限范围没有特别限制,但是升温率为0.1℃/hr以下时需要很长时间,因此生产性方面可能会存在问题,而升温率为20℃/hr以上时AlN、MnS等析出物的不稳定性增大,因此可能会导致2次再结晶晶粒的生长不顺利。

[0105] 此外,达到1200℃后保持20小时以上的理由是因为需要充分的时间,以引导暴露于外部的钢板表面的平滑化,以及去除存在于钢板内部的氮或碳等杂质。

[0106] 特别是,通过使用所述金属碘化物而非所述金属氯化物,可在钢板中2次再结晶开始的温度以上的温度下所述基底涂层剥离,这与进行这种工艺的气氛无关。因此,钢板中AlN、MnS等析出物以稳定的状态存在,从而可以顺利地抑制晶粒的生长,其结果可以引导2次再结晶良好地形成,这一点如前所述。

[0107] 更具体地,可在氢对氮的体积比为15%至40%的混合气氛下进行,当达到1000℃以上的温度范围时,所述涂布退火隔离剂的钢板的基底涂层(Base Coating)开始剥离。

[0108] 这表示所述高温退火工艺被控制成以所述体积比混合的氮和氢的气氛时,如前所述通过所述金属碘化物生成FeI_2后,在达到1000℃以上的温度范围后才引起所述化学反应式4的反应,从而引发所述基底涂层的剥离。

[0109] 具体地,如实施例所支持的那样,由氢:氮表示的体积比为0.25:0.75时,在约1045℃下进行所述基底涂层的剥离。

[0110] 与此独立地,可在氢对氮的体积比为40%至75%的混合气氛下进行,当达到950℃以上的温度范围时,所述涂布退火隔离剂的钢板的基底涂层(Base Coating)开始剥离。

[0111] 具体地,如实施例所支持的那样,由氢:氮表示的体积比为0.50:0.50时,在约984℃下进行所述基底涂层的剥离。

[0112] 另外,所述高温退火后的钢板的表面粗糙度(surface roughness)及1.7T/50Hz下的矫顽力(coercive force)可以满足由下式1表示的关系。

[0113] [式1]3≤(表面粗糙度(um)×矫顽力(A/m))≤9

[0114] 此时,矫顽力(coercive force)是指将被磁化的磁性体的磁化强度降低至零所需要的反向磁场强度。通常,矫顽力越大磁滞损耗越大,矫顽力越小磁滞损耗越小。

[0115] 所述高温退火后的钢板表面美观,特别是已清除了阻碍磁畴移动的钉扎点,这种变化通过测定矫顽力可以确认。

[0116] 具体地,所述高温退火后钢板的矫顽力在1.7T及50Hz区域可以满足所述式1,这相当于比使用所述金属氯化物时更低的矫顽力。这一点得到了实施例的支持。

[0117] 所述高温退火后的钢板的光泽度可为150GU以上。

[0118] 光泽度是表述从表面反射的光线程度的量,通常具有基底涂层的钢板的光泽度小于30,但是如上所述基底涂层全部清除后,由于表面粗糙度的改善和反射率提高,可以具有150GU以上的值。

[0119] 另外,在所述脱碳退火和氮化处理后的钢板的表面上涂布退火隔离剂的步骤之后,还可以包含对所述涂布退火隔离剂的钢板进行干燥的步骤。

[0120] 具体地，对所述涂布退火隔离剂的钢板进行干燥的步骤可在300℃至700℃的温度范围下进行。

[0121] 如果温度高于700℃，则存在因所述退火隔离剂所含有的水分而引起钢板表面的再氧化的问题，如果温度低于300℃，则存在不会充分干燥的问题，因此如上限制干燥温度。

[0122] 下面描述本发明的优先实施例及对比例。然而，下述实施例是本发明的优选实施例而已，本发明不限于下述实施例。

[0123] 基底涂层剥离温度的评估

[0124] 实施例1：模拟基于金属碘化物的HI生成反应温度

[0125] 模拟了进行由所述化学反应式4(即，$FeI_2+H_2 \rightarrow 2HI+Fe$)表示的HI生成反应的温度。

[0126] 这是为了预测作为镜面(Base Coating Free)取向电工钢板用退火隔离剂组合物使用包含金属氧化物(MgO)、金属碘化物及水(H_2O)的组合物时基于高温退火炉(furnace)的气氛的HI生成反应温度如何变化。

[0127] 具体地，所述模拟利用对给出的反应可以进行热力学计算的常规FactSage软件，并假设炉(furnace)内压力为1个大气压，以及如表1所示改变氢和氮的混合气氛的组分，由此预测了进行由所述化学反应式4表示的HI生成反应的温度，其结果也记录在表1中。

[0128] 【表1】

[0129]

氢(atm)	氮(atm)	反应温度(℃)
0.75	0.25	950.58
0.50	0.50	983.80
0.25	0.75	1044.75

[0130] 对比例1：模拟基于金属氯化物的HCl生成反应温度

[0131] 模拟了进行由所述化学反应式3(即，$FeCl_2+H_2 \rightarrow 2HCl+Fe$)表示的HCl生成反应的温度。

[0132] 这是为了预测取代实施例1的金属碘化物使用金属氯化物时基于高温退火炉(furnace)的气氛的HCl生成反应温度如何变化。

[0133] 具体地，使用了与实施例1相同的软件，并假设炉(furnace)内压力为1个大气压，以及如表2所示改变氢和氮的混合气氛的组分，由此预测了进行由所述化学反应式3(即，$FeCl_2+H_2 \rightarrow 2HCl+Fe$)表示的HCl生成反应的温度，其结果也记录在表2中。

[0134] 【表2】

[0135]

氢(atm)	氮(atm)	反应温度(℃)
0.75	0.25	871.55
0.50	0.50	903.07
0.25	0.75	961.40

[0136] 评估例1：实施例1和对比例1的对比

[0137] 实施例1和对比例1共同显示了根据炉(furnace)内氢和氮的组分化学反应式4(实施例1的情形)和化学反应式3(对比例1的情形)的反应温度发生改变。

[0138] 从对比例1的结果(表2)可以确认，与炉(furnace)内氢和氮的组分无关，在达到

$FeCl_2$的气化温度(即,1025℃)之前,已经产生所述化学反应式3的反应。

[0139] 这表明由于根据所述化学反应式3生成的HCl,在小于约962℃的较低温度范围下基底涂层脱落,这一温度范围属于2次再结晶开始之前的温度。

[0140] 相对于此,从实施例1的结果(表1)可以确认,与炉(furnace)内氢和氮的组分无关,在与对比例1相比整体上约高80℃的温度范围下产生所述化学反应式4的反应。

[0141] 特别是,在实施例1中,氢:氮的体积比为50:50时,预计反应温度更高于对比例1的最高反应温度。进一步地,氢:氮的体积比为0.25:0.75时,预计在约1045℃下基底涂层可以剥离,这样的温度几乎近似于钢板中2次再结晶开始温度。

[0142] 从这种结果对比可知,对于钢板中AlN、MnS等析出物,在使用金属碘化物时,比使用金属氯化物能够以稳定的状态存在相对高的温度为止,有利于引导铁损性能优秀的2次再结晶。

[0143] 镜面度及磁性能的评估

[0144] 实施例2:基于金属碘化物的镜面取向电工钢板的制造

[0145] 高温退火工艺中使用包含金属氧化物(MgO)、金属碘化物及水(H_2O)的组合物制造了镜面取向电工钢板,并确认了镜面度及磁性能。

[0146] 准备钢坯,该钢坯以重量%计包含C:0.05%、Si:3.3%、Mn:0.01%、Sn:0.05%、Al:0.03%、及N:0.003%,余量为Fe和其它不可避免混入的杂质。

[0147] 对所述钢坯在1200℃下进行加热,再进行热轧,从而制造了厚度为2.3mm的热轧板。

[0148] 将所述热轧板在900℃下均热180秒,再热轧板退火后进行冷却、酸洗,然后进行冷轧,从而制造了厚度为0.23mm的冷轧板。

[0149] 对所述冷轧板在840℃、湿度为58、氢:氮的重量比为50:50的混合气氛下同时实施了脱碳退火和氮化处理。

[0150] 所述脱碳退火后的钢板的表面上涂布包含表3中表示为“发明材料”的各金属碘化物的退火隔离剂后,在500℃下干燥10秒。

[0151] 具体地,所述退火隔离剂是相对于100重量份的氧化镁(MgO)混合15重量份的所述金属碘化物和水而制成浆料形式。

[0152] 对于所述退火隔离剂被涂布后进行干燥的钢板,650℃为止以平均为50℃/h的升温率进行升温,650℃至1200℃为止在氢:氮的重量比为50:50的混合气氛下以平均为15℃/h升温率进行升温,达到1200℃之后保持相同温度20小时,再进行冷却。

[0153] 由此,可以制造镜面取向电工钢板。

[0154] 对比例2:基于金属氯化物的镜面取向电工钢板的制造

[0155] 高温退火工艺中取代实施例2的金属碘化物使用金属氯化物制造了镜面取向电工钢板,并确认了镜面度及磁性能。

[0156] 为此,取代表3中表示为“发明材料”的各金属碘化物使用了表示为“对比材料”的添加剂(金属氯化物或金属碘化物)。除此之外,通过与实施例2相同的方法制造了镜面取向电工钢板。

[0157] 评估例2:实施例2和对比例2的对比

[0158] 对于实施例2和对比例2中分别最终得到的取向电工钢板,在清洗表面后,通过施

加5MPa的张力并在830℃下进行了平坦化退火10秒。

[0159] 然后，对各取向电工钢板评估了镜面度、磁通密度及铁损，其结果示于表3中。

[0160] 具体地，镜面度以表面的光泽度为准进行了评估，光泽度为150GU以上的表示为○，30GU以下的表示为×，具有中间值的表示为△。

[0161] 对于磁通密度，利用单板测定法在磁场强度为800A/m的条件下进行了评估，而对于铁损，在1.7T下以50Hz的条件进行了评估。

[0162] 【表3】

[0163]

添加剂	镜面度（光泽度，GU）	磁性能		备注
		磁通密度（B8）	铁损（W17/50）	
-	× (5)	1.93	0.81	对比材料
$BiCl_3$	○ (183)	1.92	0.82	
BiI_3	× (16)	1.92	0.85	
MgI_2	△ (72)	1.90	0.84	
AgI_2	○ (176)	1.93	0.76	发明材料
CoI_2	○ (200)	1.92	0.75	

[0164]

CuI	○ (200)	1.94	0.73	
MoI_2	○ (181)	1.93	0.75	

[0165] 根据表3可知，形成金属碘化物的金属为Ag、Co、Cu或Mo时(即，发明材料)，测定出比金属氯化物$BiCl_3$更低的铁损值。另外，形成金属碘化物的金属为Bi或Mg时，镜面无法正常形成，铁损值也比发明材料高。

[0166] 由此可以推断，为了加强镜面取向电工钢板的磁性能，优选使用与氧化镁(MgO)一起包含金属碘化物而非金属氯化物的退火隔离剂，在此情况下，形成金属碘化物金属也必须是Ag、Co、Cu或Mo而不是Bi或Mg。

[0167] 磁性能及矫顽力的评估

[0168] 实施例3：基于金属碘化物的镜面取向电工钢板的制造

[0169] 高温退火工艺中使用包含金属氧化物(MgO)、金属碘化物及水(H_2O)的组合物制造了镜面取向电工钢板，并确认了磁性能及矫顽力。

[0170] 准备钢坯，该钢坯以重量%计包含C:0.06%、Si:3.2%、Mn:0.1%、Sn:0.05%、Al:0.04%、及N:0.004%，余量为Fe和其它不可避免混入的杂质。

[0171] 对所述钢坯在1250℃进行加热，再进行热轧，从而制造了厚度为2.6mm的热轧板。

[0172] 将所述热轧板在930℃下均热150秒，再热轧板退火后进行冷却、酸洗，然后进行冷轧，从而制造了厚度为0.30mm的冷轧板。

[0173] 对所述冷轧板在820℃、湿度为55、氢:氮的重量比为50:50的混合气氛下实施了脱碳退火和氮化处理。

[0174] 所述脱碳退火和氮化处理后的钢板的表面上涂布包含表3中表示为“发明材料”的各金属碘化物的退火隔离剂后，在450℃下干燥12秒。

[0175] 具体地，所述退火隔离剂是相对于100重量份的氧化镁(MgO)混合3重量份的金属碘化物和24重量份的水而制成的浆料形式。

[0176] 对于所述退火隔离剂被涂布后进行干燥的钢板，650℃为止以平均为50℃/h的升温率进行升温，650℃至1200℃为止在氢:氮的重量比为50:50的混合气氛下以平均为10℃/h的升温率进行升温，达到1200℃后保持相同温度20小时，再进行冷却。

[0177] 由此，可以制造镜面取向电工钢板。

[0178] 对比例3:基于金属氯化物的镜面取向电工钢板的制造

[0179] 高温退火工艺中取代实施例3的金属碘化物使用金属氯化物制造了镜面取向电工钢板，并确认了磁性能及矫顽力。

[0180] 为此，取代表3中表示为“发明材料”的各0金属碘化物使用了表示为“对比材料”的添加剂(金属氯化物或金属碘化物)。除此之外，通过与实施例3相同的方法制造了镜面取向电工钢板。

[0181] 评估例3:实施例3和对比例3的对比

[0182] 对于实施例3和对比例3中分别最终得到的取向电工钢板，在清洗表面后表面上未涂布绝缘覆膜的状态下，对磁通密度、铁损、表面粗糙度及矫顽力进行了测定，其结果示于表4中。

[0183] 具体地，对于磁通密度，利用单板测定法在磁场强度为800A/m的条件下进行了评估，而对于铁损，在1.7T下以50Hz的条件进行了评估。

[0184] 对于表面粗糙度，利用粗糙度仪(Surftest-SJ-500型号)进行了测定，而对于矫顽力，在1.7T、50Hz下进行了测定。对于每个情形，将测定的表面粗糙度及矫顽力的乘积示于表4中。

[0185] 【表4】

[0186]

添加剂		磁性能		表面粗糙度(Ra，um) × 矫顽力(A/m)	备注
种类	添加量（重量份，以100重量份的MgO为准）	磁通密度(B8)	铁损(W17/50)		
$BiCl_3$	10	1.91	0.96	9.6	对比材料
$CuCl_2$	10	1.90	0.98	11.2	对比材料
AgI_2	3	1.90	0.98	10.9	对比材料
AgI_2	5	1.91	0.92	8.8	发明材料
AgI_2	11	1.91	0.89	7.9	发明材料
AgI_2	15	1.92	0.86	6.2	发明材料

[0187]

AgI_2	20	1.92	0.88	6.8	发明材料
CoI_2	5	1.92	0.92	6.5	发明材料
CoI_2	12	1.93	0.93	7.8	发明材料
CoI_2	15	1.93	0.87	7.1	发明材料
CoI_2	20	1.92	0.88	6.3	发明材料
CuI	5	1.91	0.89	6.2	发明材料
CuI	12	1.92	0.87	5.2	发明材料
CuI	15	1.93	0.84	4.4	发明材料
CuI	20	1.93	0.90	5.7	发明材料
CuI	24	1.91	0.97	10.2	对比材料
MoI_2	3	1.90	0.99	10.8	对比材料
MoI_2	5	1.90	0.91	8.4	发明材料
MoI_2	12	1.92	0.88	6.5	发明材料
MoI_2	15	1.92	0.87	6.0	发明材料
MoI_2	20	1.91	0.88	6.9	发明材料
MoI_2	24	1.89	0.99	11.2	对比材料

[0188] 根据表4可以确认，金属碘化物的含量相对于100重量份的氧化镁小于5重量份或大于20重量份时，与5重量份至20重量份(即，发明材料)相比测出更高的铁损值。此外，对于镜面取向电工钢板的表面粗糙度及矫顽力(1.7T、50Hz的条件)的乘积，在发明材料的情况下均为9以下，而在对比材料的情况下均大于9。

[0189] 也就是说，当使用金属氯化物或者金属碘化物的含量相对于100重量份的氧化镁(MgO)小于5重量份或大于20重量份时，与发明材料相比矫顽力大且磁滞损耗大，因此表面不美观，以及未能清除阻碍磁畴移动的钉扎点(即，基底涂层)。

[0190] 由此可以推断，为了完全清除镜面取向电工钢板的基底涂层加强磁性能，优选使用与氧化镁(MgO)一起包含金属碘化物而非金属氯化物的退火隔离剂，在此情况下，也有必要将含量相对于100重量份的氧化镁(MgO)控制在5重量份至20重量份。

[0191] 此外，相对于100重量份的氧化镁(MgO)，将金属碘化物的含量控制在11重量份至20重量份时，磁性能最佳且表面美观。

[0192] 本发明不限于所述实施例，可以采用不同的各种形式，本发明所属领域的普通技术人员可以理解在不改变本发明的技术思想或必要特征的情况下能够以其他具体方式实

施。因此，如上所述的实施例在所有方面只是示例性的而不是限制性的。

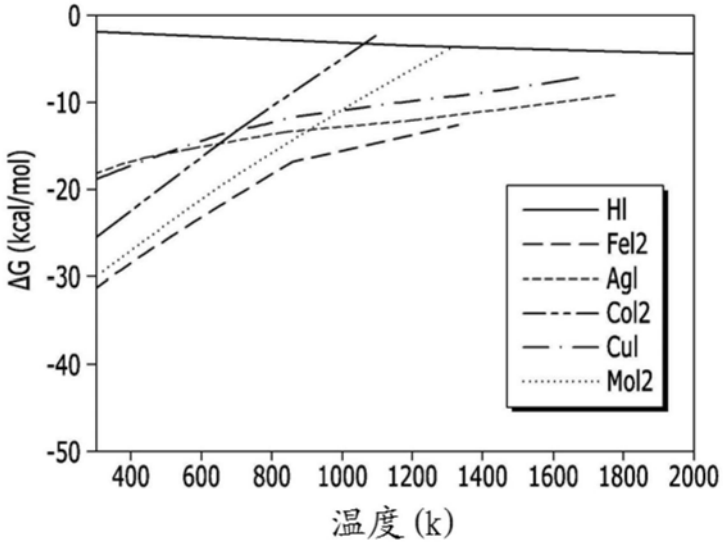

0
-10
-20
-30
-40
-50
ΔG (kcal/mol)
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
温度(k)
HI
FeI2
AgI
CoI2
CuI
MoI2

图1