

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2015 年 7 月 2 日 (02.07.2015)



(10) 国际公布号
WO 2015/096430 A1

(51) 国际专利分类号:

C21D 8/12 (2006.01) C22C 38/08 (2006.01)
C22C 38/60 (2006.01) C22C 38/12 (2006.01)
C22C 38/06 (2006.01) C22C 38/16 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2014/080681

(22) 国际申请日: 2014 年 6 月 25 日 (25.06.2014)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201310734401.5 2013 年 12 月 27 日 (27.12.2013) CN

(71) 申请人: 东北大学 (NORTHEASTERN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。

(72) 发明人: 左良 (ZUO, Liang); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。沙玉辉 (SHA, Yuhui); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。柳金龙 (LIU, Jinlong); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。姚勇创 (YAO,

Yongchuan); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。张芳 (ZHANG, Fang); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。

(74) 代理人: 沈阳东大知识产权代理有限公司 (SHENYANG DONGDA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ,

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING ORIENTED HIGH SILICON ELECTRICAL STEEL

(54) 发明名称: 一种取向高硅电工钢的制备方法

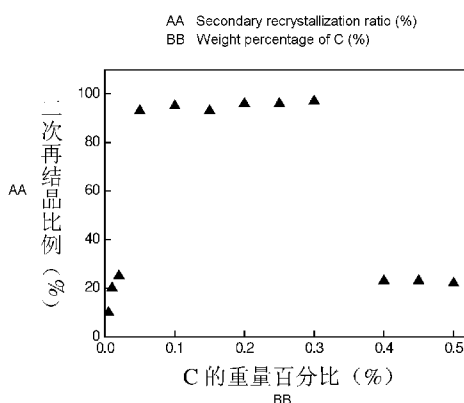


图 1 / Fig. 1

(57) Abstract: A method for preparing oriented high silicon electrical steel, belonging to the technical field of metallurgy. The method comprises the following steps: (1) smelting and casting to form a casting blank with predetermined ingredients, wherein the ingredients in percentage by weight comprise: 0.05-0.30% of C, 4.0-7.0% of Si, 0.01-1.0% of Mn, 0-0.20% of Al, 0-0.50% of Sn, 0-0.50% of Sb, 0-0.50% of Cu, 0-0.10% of Mo and 0-0.50% of Ni; (2) subjecting the plate blank to soaking, and then hot rolling, so as to obtain a hot-rolled steel plate, wherein the reduction rate is 50-99%; (3) processing the hot-rolled steel plate into 0.10-0.50 mm by a rolling method containing twice or more intermediate annealing, so as to obtain a thin steel plate; and (4) subjecting the thin steel plate to decarburizing annealing and secondary recrystallization annealing. In the present invention, complete secondary recrystallization can be achieved without using various second-phase particles such as AlN, MnS and Cu₂S as inhibitors, to obtain the oriented high silicon electrical steel, which thus reduces the heating temperature of the plate blank and simplifies the production flow.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2015/096430 A1

BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

— 关于申请人有权申请并被授予专利(细则 4.17(ii))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

— 包括经修改的权利要求及声明(条约第 19 条(1))。

一种取向高硅电工钢的制备方法, 属于冶金技术领域, 按以下步骤进行: (1) 按设定成分冶炼并浇铸铸坯, 其成分按重量百分比含 C 0.05~0.30%, Si 4.0~7.0%, Mn 0.01~1.0%, Als 0~0.20%, Sn 0~0.50%, Sb 0~0.50%, Cu 0~0.50%, Mo 0~0.10%, Ni 0~0.50%; (2) 将板坯均热处理, 然后进行热轧, 压下率 50~99%, 获得热轧钢板; (3) 采用含有中间退火的两次或两次以上轧制法, 将热轧钢板加工到 0.10~0.50mm, 获得薄钢板; (4) 将薄钢板进行脱碳退火和二次再结晶退火。本发明不使用 AlN、MnS、Cu₂S 等各种第二相颗粒作为抑制剂, 即可实现完善的二次再结晶, 从而获得取向高硅电工钢板, 降低了板坯加热温度, 简化了生产流程。

一种取向高硅电工钢的制备方法

技术领域

本发明属于冶金技术领域，特别涉及一种取向高硅电工钢的制备方法。

背景技术

电工钢是电力电子设备的主要铁芯材料，随硅含量增大，电工钢的磁导率增加、电导率和磁致伸缩系数下降，所以硅含量重量百分比为 4.0~7.0%的高硅电工钢相对普通电工钢（Si < 3.5%）具有低铁损和低噪音优势；但受制于高硅电工钢的本征硬脆性，目前只有日本的 JFE 钢铁公司采用化学气相沉积法实现了批量生产（日本公开号为 JP63227717A、JP63069915A 的专利）。近年来，围绕无取向高硅电工钢，中国东北大学和北京科技大学采用轧制方法，研究了无取向高硅电工钢板带的制备技术，并且在无取向高硅电工钢超薄带和磁性能优化方面取得进展（公开号为 CN102172824B，CN101049669A 和 CN102126110B，CN102151695B，CN101886215A 的专利）；上海大学采用扩散沉积的方法，可实现连续制备硅含量不低于 6.5% 的高硅电工钢（公开号为 CN103014613 的专利）。

电工钢具有磁各向异性，故具有强 η ($\langle 001 \rangle // RD$ ，RD 是轧向) 织构的取向电工钢沿轧向具有明显高于无取向电工钢的磁性能；硅重量百分含量小于 3.5% 的取向电工钢通常分为两类：普通取向电工钢（CGO）和高磁感取向电工钢（Hi-B）。取向电工钢的制造工艺和设备复杂，成分控制严格，杂质含量要求极低，制造工序长和影响磁性能因素多，因此其产品质量常被认为是衡量一个国家特殊钢制造技术水平的重要标志；取向电工钢在制造过程中，一般需要使用被称作抑制剂的第二相颗粒，其作用是在最终的高温退火过程中促进二次再结晶发生；普通取向电工钢生产技术由 Goss 在 1934 年发明，以 MnS 作为抑制剂，采用二次中等压下率冷轧。高磁感取向电工钢的主要制造方法有三种：（1）以新日铁为代表，采用 AlN 第二相颗粒为主、MnS 第二相颗粒为辅的抑制剂以及一次大压下率冷轧法，是目前最通用的高磁感取向电工钢生产方法；（2）以 JFE 为代表，采用 Sb、Mo、MnSe 第二相颗粒或 MnS 第二相颗粒为抑制剂以及二次冷轧法；（3）美国钢铁公司采用 B、MnSe 第二相颗粒或 MnS 第二相颗粒为抑制剂以及一次冷轧法。

取向高硅电工钢（硅的重量百分含量为 4.0~7.0%）的制造技术只有日本的钢铁生产企业报道过，国内尚不具备；在日本专利平 4-80321 中，采用 AlN 第二相颗粒为主抑制剂的方案，将酸溶铝控制在 0.012~0.048% 范围内，获得了取向高硅电工钢；但高硅电工钢脆性大，为了保证连续成形和高成材率，从冶炼开始到最终的成品退火，每道工艺流程都需要考虑成形性的需求，如果再考虑抑制剂的控制要求，生产过程中的工艺参数窗口范围将极其狭窄，不利

于大工业生产的连续稳定进行。例如，根据普通硅含量取向硅钢的生产工艺，采用 MnS、AlN 第二相颗粒的抑制剂方案，板坯需要在 1300℃ 以上加热使初生 MnS 固溶到基体中；而高硅钢中的高硅含量导致熔点降低，经 1300℃ 以上高温加热的高硅电工钢板坯在热轧时容易开裂，成材率大幅下降。即使对于采用板坯低温加热技术的取向硅钢生产流程，板坯仍需进行 1200℃ 左右的长时间加热。此外，无论是 MnS、AlN 或是其它基于第二相颗粒作为抑制剂的取向高硅钢方案，都要面对抑制剂行为的精细控制与成形过程精细控制的冲突问题，都增加了钢板中对磁性不利的 S、N 等抑制剂形成元素，这些元素必须经高温净化退火工序去除，而高温净化退火通常在 1200℃ 下的纯氢气中长时间进行，能耗大、效率低。综上所述，针对磁性能优异、加工性差、生产复杂的取向高硅电工钢，开发不利用第二相颗粒作为抑制剂的制造取向高硅电工钢是目前急需解决的问题。

发明内容

针对现有取向高硅电工钢在制备技术上存在的上述问题，本发明提供一种取向高硅电工钢的制备方法，不使用 AlN、MnS、Cu₂S 等各种第二相颗粒作为抑制剂，通过严格控制轧制和退火工艺参数，即可实现完善的二次再结晶，从而获得高磁感取向高硅电工钢板。

本发明的取向高硅电工钢的制备方法按以下步骤进行：

1、按设定成分冶炼并在 1400~1600℃ 浇铸成铸坯，其成分按重量百分比含 C 0.05~0.30%，Si 4.0~7.0%，Mn 0.01~1.0%，Als 0~0.20%，Sn 0~0.50%，Sb 0~0.50%，Cu 0~0.50%，Mo 0~0.10%，Ni 0~0.50%，N≤0.01%，S≤0.02%，P≤0.10%，余量为 Fe；

2、将铸坯加热至 1000~1200℃ 均热处理，时间为 5~600min；然后进行热轧，开轧温度 900~1180℃，终轧温度 750~1000℃，热轧压下率 50~99%，获得热轧钢板；

3、将热轧钢板酸洗去除表面氧化层，然后采用含有中间退火的两次或两次以上轧制法，将热轧钢板加工到 0.10~0.50mm，获得薄钢板；当进行两次轧制法时，第一次为温冷轧，轧制温度为室温~700℃，压下率为 40~95%，第二次为冷轧，轧制温度为室温~400℃，压下率为 50~92%；当进行两次以上轧制法时，除最后一次轧制外，其余次轧制为温冷轧，轧制温度为室温~700℃，压下率为 40~95%，最后一次为冷轧，轧制温度为室温~400℃，压下率为 50~92%；

4、将薄钢板进行脱碳退火和二次再结晶退火；脱碳退火的温度为 750~900℃，时间为 0.5~60min；脱碳退火后将薄钢板送入加热炉中，在惰性气氛、还原气氛或惰性还原混合气氛条件下，以 5~70℃/h 的速度加热至 1000~1200℃，完成二次再结晶退火，获得取向高硅电工钢。

上述的热轧钢板在酸洗去除表面氧化层前进行或不进行常化处理，进行常化处理时的温度为 800~1200℃，时间为 1~600min，然后冷却至室温~100℃。

上述的中间退火是指在相邻两次轧制之间进行中间退火，退火温度 700~1100℃，时间 0.5~600min。

上述的惰性气氛是指氮气气氛或氩气气氛。

上述的还原气氛是指氢气气氛。

上述的惰性还原混合气氛是指惰性气体与氢气的混合气氛，混合比例为任意比例。

本发明的方法中成分限定的原理是：

1、C 可以细化高硅电工钢初次再结晶晶粒尺寸，促进二次再结晶的发生；同时，C 是对磁性能有害的元素，在最终退火前，必须采用脱碳退火工艺去除，超过 0.3%，脱碳十分困难，因此原料中 C 含量控制在 0.05~0.3%之间；

2、Si 是提高电阻率进而降低涡流损耗乃至总铁损的有效元素，故以接近普通电工钢最高硅含量的 4.0%作为下限；另一方面，如果硅含量超过 7.0%，矫顽力提高、饱和磁感应强度和最大磁导率降低，同时加工性显著恶化；

3、Mn 是提高热轧性能的必要元素，但含量超过 1.0%，影响冷加工性；

4、Als 是炼钢过程中不可避免的杂质，Als 大于 0.2%会降低高硅电工钢的冷加工性；

5、N 和 S 是高硅电工钢中对磁性有害的元素，因此控制 $N \leq 0.01\%$ ， $S \leq 0.02\%$ 。

此外，钢板的组成中还可含有以下成分中的一种或多种：P、Sn、Sb、Cu、Mo、Ni；以上元素的适量添加，可以细化初次再结晶晶粒尺寸，促进二次再结晶进行。

本发明的薄钢板退火主要由脱碳退火和二次再结晶退火组成，可以包含或不包含高温净化退火工序，获得取向高硅电工钢，是指整个制备过程中不使用 AlN、MnS、Cu₂S 等各种第二相颗粒作为抑制剂；本发明的方法的主要优点是：（1）避免了铸坯高温加热带来的加热炉效率低、铸坯氧化严重、成材率低、能源消耗大的问题；（2）避免了因 AlN、MnS 第二相颗粒等抑制剂的加入，增大取向高硅电工钢的强度、降低塑韧性，从而带来需额外解决的加工成形问题。

本发明是以无取向高硅电工钢板的轧制制造流程与装备为基础开发的生产工艺；采用本发明方法通过严格控制化学成分、热轧、温冷轧和退火制度，在无取向高硅电工钢板的生产线上增加脱碳退火和二次再结晶高温退火设备，即可实现取向高硅电工钢板的高效率低成本制造，具有广阔的应用前景。

附图说明

图 1 为取向高硅电工钢二次再结晶比例与 C 含量的关系图；

图 2 为本发明实施例 2 中的取向高硅电工钢二次再结晶后期取向成像图；图中的水平方向为轧制方向，垂直方向为产品的宽度方向；a 为 η 取向晶粒，b 为随机取向晶粒。

具体实施方式

本发明实施例中分析磁感采用的设备为 Iwatsu sy-8232 B-H 分析仪。

本发明实施例中二次再结晶后期取向成像分析采用的设备为配备有电子背散射衍射 (EBSD) 分析装置的 JF7001 扫描电子显微镜。

本发明实施例中的在惰性气氛、还原气氛、惰性还原混合气氛条件下加热，是将组合坯料先置于具有惰性气体、还原气体或惰性还原混合气体的加热炉中进行加热保温，加热保温时加热炉密闭或者保持气体流通均可，采用的氮气、氩气和氢气的体积纯度 $\geq 98\%$ 。

本发明实施例中的室温根据季节不同，实际温度在 $0\sim 30^{\circ}\text{C}$ 。

实施例 1

按设定成分冶炼并在 $1400\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 浇铸成铸坯，其成分按重量百分比含 C 0.05%，Si 4.0%，Mn 1.0%，Als 0.20%，N 0.01%，S 0.02%，P 0.10%，余量为 Fe；

将铸坯加热至 1000°C 均热处理，保温时间 5min；然后进行热轧，开轧温度为 900°C ，终轧温度 750°C ，热轧压下率为 50%，获得热轧钢板；

将热轧钢板酸洗去除表面氧化层，然后采用含有中间退火的两次轧制法，第一次轧制温度为室温，压下率为 95%，第二次轧制温度为室温，压下率为 50%；将热轧钢板加工到 0.10mm，获得薄钢板；在第一次和第二次轧制之间进行中间退火，退火温度 700°C ，时间 600min；

将薄钢板进行脱碳退火和二次再结晶退火；脱碳退火的温度为 750°C ，时间为 60min；然后送入加热炉中，在氮气气氛条件下，以 70°C/h 的速度加热至 1000°C ，完成二次再结晶退火，获得取向高硅电工钢；

取向高硅电工钢的磁感 B_8 为 1.75T。

实施例 2

按设定成分冶炼并在 $1400\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 浇铸成铸坯，其成分按重量百分比含 C 0.06%，Si 6.55%，Mn 0.01%，Als 0.006%，N 0.008%，S 0.06%，P 0.008%，余量为 Fe；

将铸坯加热至 1200°C 均热处理，保温时间 600min；然后进行热轧，开轧温度为 1180°C ，终轧温度 1000°C ，热轧压下率为 90%，获得热轧钢板；

将热轧钢板酸洗去除表面氧化层，然后采用含有中间退火的三次轧制法，前两次轧制温度分别为 400°C 和 200°C ，压下率分别为 40% 和 95%，第三次轧制的温度在 150°C ，压下率为

50%，将热轧钢板加工到 0.10mm，获得薄钢板；在相邻两次轧制之间进行中间退火，退火温度 1100℃，时间 0.5min；

将薄钢板进行脱碳退火和二次再结晶退火；脱碳退火的温度为 900℃，时间为 0.5min；然后送入加热炉中，在氢气气氛条件下，以 5℃/h 的速度加热至 1200℃，完成二次再结晶退火，获得取向高硅电工钢；

取向高硅电工钢的磁感 B_8 为 1.55T。

实施例 3

按设定成分冶炼并在 1400~1600℃浇铸成铸坯，其成分按重量百分比含 C 0.30%，Si 7.0%，Mn 0.05%，Als 0.05%，N 0.001%，S 0.006%，P 0.006%，余量为 Fe；

将铸坯加热至 1100℃均热处理，保温时间 300min；然后进行热轧，开轧温度为 1000℃，终轧温度 800℃，热轧压下率为 95%，获得热轧钢板；

将热轧钢板酸洗去除表面氧化层，然后采用含有中间退火的两次轧制法，第一次轧制温度在 300℃，压下率为 40%，第二次轧制的温度在 300℃，压下率为 92%；将热轧钢板加工到 0.20mm，获得薄钢板；在第一次和第二次轧制之间进行中间退火，退火温度 900℃，时间 4min；

将薄钢板进行脱碳退火和二次再结晶退火；脱碳退火的温度为 800℃，时间为 3min；然后送入加热炉中，在氩气气氛条件下，以 60℃/h 的速度加热至 1100℃，完成二次再结晶退火，获得取向高硅电工钢；

取向高硅电工钢的磁感 B_8 为 1.45T。

实施例 4

按设定成分冶炼并在 1400~1600℃浇铸成铸坯，其成分按重量百分比含 C 0.30%，Si 6.45%，Mn 0.05%，Als 0.06%，Ni 0.5%，N 0.01%，S 0.02%，P 0.008%，余量为 Fe；

将铸坯加热至 1000℃均热处理，保温时间 60min；然后进行热轧，开轧温度为 980℃，终轧温度 850℃，热轧压下率为 95%，获得热轧钢板；

将热轧钢板酸洗去除表面氧化层，然后采用含有中间退火的三次轧制法，前两次的轧制的温度在 500℃，压下率分别为 40%和 80%，第三次轧制的温度在 300℃，压下率为 60%，将热轧钢板加工到 0.20mm，获得薄钢板；在相邻两次轧制之间进行中间退火，退火温度 900℃，时间 5min；

将薄钢板进行脱碳退火和二次再结晶退火；脱碳退火的温度为 850℃，时间为 5min；然后送入加热炉中，在氮气和氢气比例为 2:8 的混合气氛条件下，以 50℃/h 的速度加热至

1000℃，完成二次再结晶退火，获得取向高硅电工钢；

取向高硅电工钢的磁感 B_8 为 1.58T。

实施例 5

按设定成分冶炼并在 1400~1600℃浇铸成铸坯，其成分按重量百分比含 C 0.05%，Si 6.52%，Mn 0.02%，Als 0.03%，Mo 0.1%，N 0.002%，S 0.005%，P 0.008%，余量为 Fe；

将铸坯加热至 1200℃均热处理，保温时间 5min；然后进行热轧，开轧温度为 1180℃，终轧温度 850℃，热轧压下率为 99%，获得热轧钢板；

将热轧钢板酸洗去除表面氧化层，然后采用含有中间退火的两次轧制法，第一次轧制温度在 700℃，压下率为 50%，第二次轧制的温度在 400℃，压下率为 50%，将热轧钢板加工到 0.50mm，获得薄钢板；在第一次和第二次轧制之间进行中间退火，退火温度 1000℃，时间 2min；

将薄钢板进行脱碳退火和二次再结晶退火；脱碳退火的温度为 900℃，时间为 0.5min；然后送入加热炉中，在氮气和氢气比例为 7:3 的混合气氛条件下，以 40℃/h 的速度加热至 1200℃，完成二次再结晶退火，获得取向高硅电工钢；

取向高硅电工钢的磁感 B_8 为 1.58T。

实施例 6

按设定成分冶炼并在 1400~1600℃浇铸成铸坯，其成分按重量百分比含 C 0.15%，Si 6.50%，Mn 0.12%，Als 0.002%，Sn 0.01%，N 0.004%，S 0.006%，P 0.007%，余量为 Fe；

将铸坯加热至 1100℃均热处理，保温时间 200min；然后进行热轧，开轧温度为 1050℃，终轧温度 880℃，热轧压下率为 90%，获得热轧钢板；

将热轧钢板酸洗去除表面氧化层，然后采用含有中间退火的三次轧制法，前两次轧制的温度在 400℃，压下率分别为 40%和 50%，第三次轧制的温度在 200℃，压下率为 92%，将热轧钢板加工到 0.10mm，获得薄钢板；在相邻两次轧制之间进行中间退火，退火温度 700℃，时间 3min；

将薄钢板进行脱碳退火和二次再结晶退火；脱碳退火的温度为 750℃，时间为 5min；然后送入加热炉中，在氮气和氢气比例为 1:1 的混合气氛条件下，以 30℃/h 的速度加热至 1100℃，完成二次再结晶退火，获得取向高硅电工钢；

取向高硅电工钢的磁感 B_8 为 1.58T。

实施例 7

按设定成分冶炼并在 1400~1600℃浇铸成铸坯，其成分按重量百分比含 C 0.23%，Si

6.47%, Mn 0.02%, Als 0.005%, Sn 0.50%, Sb 0.005%, Cu 0.01%, N 0.002%, S 0.004%, P 0.009%, 余量为 Fe;

将铸坯加热至 1000℃均热处理, 保温时间 500min; 然后进行热轧, 开轧温度为 970℃, 终轧温度 800℃, 热轧压下率为 95%, 获得热轧钢板;

将热轧钢板进行常化处理, 温度为 800℃, 时间为 600min, 然后冷却至室温, 再酸洗去除表面氧化层;

采用含有中间退火的两次轧制法, 第一次的轧制温度在 400℃, 压下率为 70%, 第二次轧制的温度在 400℃, 压下率为 80%, 将去除氧化层的热轧钢板加工到 0.20mm, 获得薄钢板; 在第一次和第二次轧制之间进行中间退火, 退火温度 800℃, 时间 3min;

将薄钢板进行脱碳退火和二次再结晶退火; 脱碳退火的温度为 800℃, 时间为 5min; 然后送入加热炉中, 在氢气气氛条件下, 以 5℃/h 的速度加热至 1000℃, 完成二次再结晶退火, 获得取向高硅电工钢;

取向高硅电工钢的磁感 B_8 为 1.52T。

实施例 8

按设定成分冶炼并在 1400~1600℃浇铸成铸坯, 其成分按重量百分比含 C 0.21%, Si 6.41%, Mn 0.21%, Als 0.003%, Sb 0.50%, N 0.009%, S 0.002%, P 0.006%, 余量为 Fe; 板

将铸坯加热至 1200℃均热处理, 保温时间 100min; 然后进行热轧, 开轧温度为 1150℃, 终轧温度 900℃, 热轧压下率为 90%, 获得热轧钢板;

将热轧钢板进行常化处理, 温度为 1200℃, 时间为 1min, 然后冷却至 100℃, 再酸洗去除表面氧化层;

采用含有中间退火的三次轧制法, 前两次的轧制的温度在 500℃, 压下率分别为 50%和 40%, 第三次轧制的温度在 200℃, 压下率为 70%, 将去除氧化层的热轧钢板加工到 0.30mm, 获得薄钢板; 在相邻两次轧制之间进行中间退火, 退火温度 900℃, 时间 10min;

将薄钢板进行脱碳退火和二次再结晶退火; 脱碳退火的温度为 850℃, 时间为 3min; 然后送入加热炉中, 在氢气气氛条件下, 以 10℃/h 的速度加热至 1200℃, 完成二次再结晶退火, 获得取向高硅电工钢;

取向高硅电工钢的磁感 B_8 为 1.55T。

实施例 9

按设定成分冶炼并在 1400~1600℃浇铸成铸坯, 其成分按重量百分比含 C 0.06%, Si 6.54%, Mn 0.33%, Als 0.01%, Sn 0.14%, Sb 0.01%, Cu 0.50%, N 0.0021%, S 0.003%, P

0.008%，余量为 Fe；

将铸坯加热至 1100℃均热处理，保温时间 30min；然后进行热轧，开轧温度为 1050℃，终轧温度 840℃，热轧压下率为 95%，获得热轧钢板；

将热轧钢板酸洗去除表面氧化层，然后采用含有中间退火的两次轧制法，第一次轧制的温度在 600℃，压下率为 95%，第二次轧制的温度在室温，压下率为 50%，将热轧钢板加工到 0.10mm，获得薄钢板；在第一次和第二次轧制之间进行中间退火，退火温度 1000℃，时间 1min；

将薄钢板进行脱碳退火和二次再结晶退火；脱碳退火的温度为 750℃，时间为 60min；然后送入加热炉中，在氢气气氛条件下，以 5℃/h 的速度加热至 1100℃，完成二次再结晶退火，获得取向高硅电工钢；

取向高硅电工钢的磁感 B_8 为 1.55T。

实施例 10

按设定成分冶炼并在 1400~1600℃浇铸成铸坯，其成分按重量百分比含 C 0.06%，Si 6.57%，Mn 0.11%，Cu 0.06%，N 0.003%，S 0.005%，P 0.004%，余量为 Fe；

将铸坯加热至 1200℃均热处理，保温时间 600min；然后进行热轧，开轧温度为 1150℃，终轧温度 920℃，热轧压下率为 90%，获得热轧钢板；

将热轧钢板酸洗去除表面氧化层，然后采用含有中间退火的四次轧制法，前三次轧制的温度分别为 700℃、500℃和 300℃，压下率分别为 40%、60%和 80%，第四次轧制的温度在室温，压下率为 50%，将热轧钢板加工到 0.10mm，获得薄钢板；在相邻两次轧制之间进行中间退火，退火温度 1100℃，时间 0.5min；

将薄钢板进行脱碳退火和二次再结晶退火；脱碳退火的温度为 900℃，时间为 0.5min；然后送入加热炉中，在惰性氢气气氛条件下，以 70℃/h 的速度加热至 1000℃，完成二次再结晶退火，获得取向高硅电工钢；

取向高硅电工钢的磁感 B_8 为 1.55T。

权 利 要 求 书

1、一种取向高硅电工钢的制备方法，其特征在于按以下步骤进行：

(1) 按设定成分冶炼并在 1400~1600℃浇铸成铸坯，其成分按重量百分比含 C 0.05~0.30%，Si 4.0~7.0%，Mn 0.01~1.0%，Als 0~0.20%，Sn 0~0.50%，Sb 0~0.50%，Cu 0~0.50%，Mo 0~0.10%，Ni 0~0.50%，N≤0.01%，S≤0.02%，P≤0.10%，余量为 Fe；

(2) 将铸坯加热至 1000~1200℃均热处理，时间为 5~600min；然后进行热轧，开轧温度 900~1180℃，终轧温度 750~1000℃，热轧压下率 50~99%，获得热轧钢板；

(3) 将热轧钢板酸洗去除表面氧化层，然后采用含有中间退火的两次或两次以上轧制法，将热轧钢板加工到 0.10~0.50mm，获得薄钢板；当进行两次轧制法时，第一次为温冷轧，轧制温度为室温~700℃，压下率为 40~95%，第二次为冷轧，轧制温度为室温~400℃，压下率为 50~92%；当进行两次以上轧制法时，除最后一次轧制外，其余次轧制为温冷轧，轧制温度为室温~700℃，压下率为 40~95%，最后一次为冷轧，轧制温度为室温~400℃，压下率为 50~92%；

(4) 将薄钢板进行脱碳退火和二次再结晶退火；脱碳退火的温度为 750~900℃，时间为 0.5~60min；脱碳退火后将薄钢板送入加热炉中，在惰性气氛、还原气氛或惰性还原混合气氛条件下，以 5~70℃/h 的速度加热至 1000~1200℃，完成二次再结晶退火，获得取向高硅电工钢。

2、根据权利要求 1 所述的一种取向高硅电工钢的制备方法，其特征在于所述的步骤 (3) 中的含有中间退火是指在相邻两次轧制之间进行中间退火，退火温度 700~1100℃，时间 0.5~600min。

3、根据权利要求 1 所述一种的取向高硅电工钢的制备方法，其特征在于所述的惰性气氛是指氮气气氛或氩气气氛；所述的还原气氛是指氢气气氛；所述的惰性还原混合气氛是指惰性气体与氢气的混合气氛，混合比例为任意比例。

4、根据权利要求 1 所述一种的取向高硅电工钢的制备方法，其特征在于热轧钢板在酸洗去除表面氧化层前进行或不进行常化处理，进行常化处理时的温度为 800~1200℃，时间为 1~600min，然后冷却至室温~100℃。

经修改的权利要求
国际局收到日：19.12.2014 (19.12.2014)

1、一种取向高硅电工钢的制备方法，其特征在于按以下步骤进行：

(1) 按设定成分冶炼并在 1400~1600℃ 浇铸成铸坯，其成分按重量百分比含 C 0.10~0.30%，Si 4.0~7.0%，Mn 0.01~1.0%，Als 0~0.20%，Sn 0~0.50%，Sb 0~0.50%，Cu 0~0.50%，Mo 0~0.10%，Ni 0~0.50%，N≤0.01%，S≤0.02%，P≤0.10%，余量为 Fe；

(2) 将铸坯加热至 1000~1200℃ 均热处理，时间为 5~600min；然后进行热轧，开轧温度 900~1180℃，终轧温度 750~1000℃，热轧压下率 50~99%，获得热轧钢板；

(3) 将热轧钢板酸洗去除表面氧化层，然后采用含有中间退火的两次或两次以上轧制法，将热轧钢板加工到 0.10~0.50mm，获得薄钢板；当进行两次轧制法时，第一次为温冷轧，轧制温度为室温~700℃，压下率为 40~95%，第二次为冷轧，轧制温度为室温~400℃，压下率为 50~92%；当进行两次以上轧制法时，除最后一次轧制外，其余次轧制为温冷轧，轧制温度为室温~700℃，压下率为 40~95%，最后一次为冷轧，轧制温度为室温~400℃，压下率为 50~92%；

(4) 将薄钢板进行脱碳退火和二次再结晶退火；脱碳退火的温度为 750~900℃，时间为 0.5~60min；脱碳退火后将薄钢板送入加热炉中，在惰性气氛、还原气氛或惰性还原混合气氛条件下，以 5~70℃/h 的速度加热至 1000~1200℃，完成二次再结晶退火，获得取向高硅电工钢。

2、根据权利要求 1 所述的一种取向高硅电工钢的制备方法，其特征在于所述的步骤 (3) 中的含有中间退火是指在相邻两次轧制之间进行中间退火，退火温度 700~1100℃，时间 0.5~600min。

3、根据权利要求 1 所述一种的取向高硅电工钢的制备方法，其特征在于所述的惰性气氛是指氮气气氛或氩气气氛；所述的还原气氛是指氢气气氛；所述的惰性还原混合气氛是指惰性气体与氢气的混合气氛，混合比例为任意比例。

4、根据权利要求 1 所述一种的取向高硅电工钢的制备方法，其特征在于热轧钢板在酸洗去除表面氧化层前进行或不进行常化处理，进行常化处理时的温度为 800~1200℃，时间为 1~600min，然后冷却至室温~100℃。

条约第19条第(1)款的声明

申请人根据 PCT 申请(PCT/CN2014/080681)的国际检索报告及其书面意见,根据 PCT 第 19 条修改了权利要求书,具体修改说明如下:

一、修改声明

原权利要求 4 项,修改后的权利要求 4 项;

原权利要求 1 被修改后的权利要求 1 所替换:将原权利要求 1 中的“成分按重量百分比含 C 0.05~0.30%, Si 4.0~7.0%, Mn 0.01~1.0%……”,修改为“成分按重量百分比含 C 0.10~0.30%, Si 4.0~7.0%, Mn 0.01~1.0%……”。修改是根据说明书附图 1 中的内容所做的修改。

原权利要求 2、3、4 不变。

二、关于权利要求 1 的创造性

本申请的修改是根据说明书的图 1 和实施例 1~10 的内容修改。

本申请修改后权利要求 1 的成分中,碳含量为 0.10~0.30%,与对比文件 D1 不同。本申请的说明书记载了 C 可以细化高硅电工钢初次再结晶晶粒,促进二次再结晶的发生;说明书的图 1 记载了 C 含量控制在 0.10~0.30%的范围内,二次再结晶比例可达到 90%以上。

本发明通过与对比文件 D1 不同的 C 含量控制范围,并配合以严格限定的热轧、冷轧和退火工艺,在明显降低对钢中杂质元素 Al、N、S、P 限制要求的条件下,也可以实现二次再结晶,制造出取向高硅电工钢;D1 中不仅需要将 C 含量控制在 0.02~0.08%,还需要把 Al 限制在 100ppm 以下,S、Se 和 O 限制在 50ppm 以下,N 限制在 60ppm 以下,这些对杂质元素的苛刻限制,需要额外的设备或工艺来实现,会显著提升炼钢工艺的难度和成本。

此外,对比文件 D1 是针对硅为 2~4.5%的较低硅含量电工钢提出的制造工艺,本发明是针对硅为 4.0~7.0%的高硅电工钢提出的制造工艺,具有不同的轧制工艺,例如对比文件 D1 中采用冷轧将热轧板加工为薄钢板,而本发明中需要采用轧制温度为室温~700℃的温冷轧,并必须采用含有中间退火的二次或两次以上轧制法,才能加工为薄钢板。

本发明要求的 C 含量范围和温冷轧工艺是对比文件 D1 所没有,也不能从对比文件 D1 的方案中获得显而易见的启示,因此修改后的权利要求 1 具备了创造性。

在修改后的权利要求 1 具备了创造性的条件下，原权利要求 2、3、4 也具有创造性。

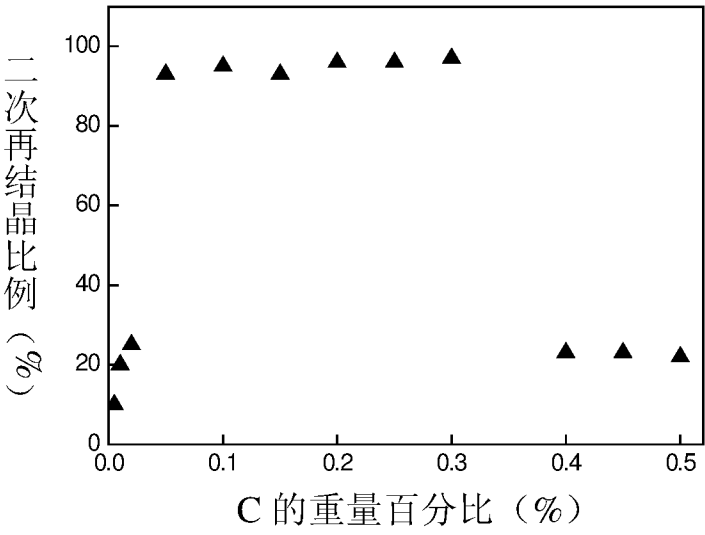


图 1

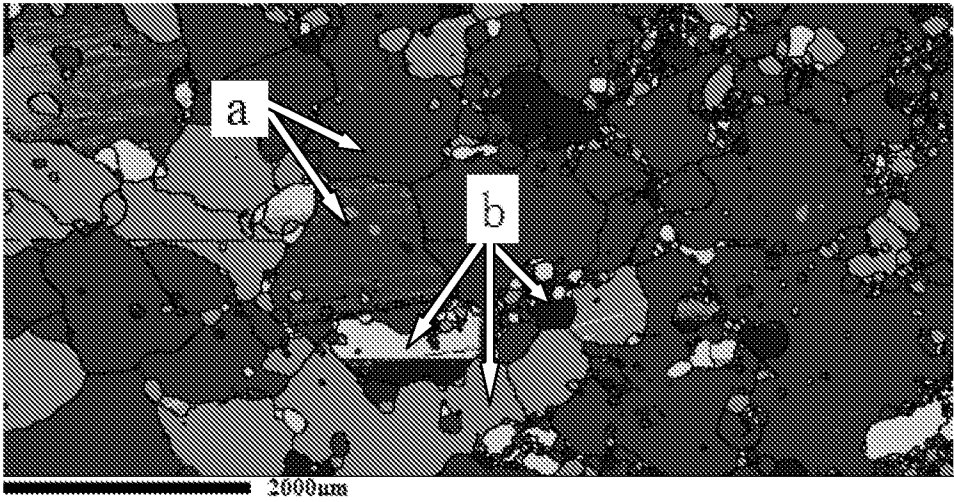


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/080681

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C21D 8/12 (2006.01) i; C22C 38/60 (2006.01) i; C22C 38/06 (2006.01) i; C22C 38/08 (2006.01) i; C22C 38/12 (2006.01) i; C22C 38/16 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C21D 8, C22C 38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; DWPI; CNKI: silicon steel, si steel, electrical steel, orient+, high silicon, high si, hot roll+, warm roll+, cold roll+, decarburiz+ anneal+, recrystallizat+ anneal+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 103725995 A (NORTHEASTERN UNIVERSITY), 16 April 2014 (16.04.2014), claims 1-4	1-4
X	JP 2005146295 A (JFE STEEL KK), 09 June 2005 (09.06.2005), abstract, and description, paragraphs [0039] and [0043]	1-4
A	CN 102828111 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY BEIJING), 19 December 2012 (19.12.2012), the whole document	1-4
A	CN 103276174 A (WUHAN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY), 04 September 2013 (04.09.2013), the whole document	1-4
A	JP 07310125 A (NIPPON STEEL CORP.), 28 November 1995 (28.11.1995), the whole document	1-4
A	JP 2006213993 A (JFE STEEL KK), 17 August 2006 (17.08.2006), the whole document	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 16 September 2014 (16.09.2014)	Date of mailing of the international search report 10 October 2014 (10.10.2014)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer LV, Zhe Telephone No.: (86-10) 62085021

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/080681

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006152364 A (JFE STEEL KK), 15 June 2006 (15.06.2006), the whole document	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2014/080681

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103725995 A	16 April 2014	None	
JP 2005146295 A	09 June 2005	JP 4389553 B2	24 December 2009
CN 102828111 A	19 December 2012	None	
CN 103276174 A	04 September 2013	None	
JP 07310125 A	28 November 1995	None	
JP 2006213993 A	17 August 2006	JP 4385960 B2	16 December 2009
JP 2006152364 A	15 June 2006	JP 4501655 B2	14 July 2010

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2014/080681

A. 主题的分类

C21D 8/12(2006.01)i; C22C 38/60(2006.01)i; C22C 38/06(2006.01)i; C22C 38/08(2006.01)i; C22C 38/12(2006.01)i; C22C 38/16(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C21D 8, C22C 38

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS;DWPI;CNKI: 硅钢, 电工钢, 取向, 高硅, 热轧, 温轧, 冷轧, 脱碳退火, 再结晶退火, silicon steel, si steel, electrical steel, orient+, high silicon, high si, hot roll+, warm roll+, cold roll+, decarburiz+ anneal+, recrystallizat+ anneal+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 103725995 A (东北大学) 2014年 4月 16日 (2014 - 04 - 16) 权利要求1-4	1-4
X	JP 2005146295 A (JFE STEEL KK) 2005年 6月 09日 (2005 - 06 - 09) 说明书摘要, 说明书【0039】、【0043】段	1-4
A	CN 102828111 A (北京科技大学) 2012年 12月 19日 (2012 - 12 - 19) 全文	1-4
A	CN 103276174 A (武汉科技大学) 2013年 9月 04日 (2013 - 09 - 04) 全文	1-4
A	JP 07310125 A (NIPPON STEEL CORP) 1995年 11月 28日 (1995 - 11 - 28) 全文	1-4
A	JP 2006213993 A (JFE STEEL KK) 2006年 8月 17日 (2006 - 08 - 17) 全文	1-4

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2014年 9月 16日

国际检索报告邮寄日期

2014年 10月 10日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
北京市海淀区蓟门桥西土城路6号
100088 中国

传真号 (86-10)62019451

受权官员

吕哲

电话号码 (86-10)62085021

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	JP 2006152364 A (JFE STEEL KK) 2006年 6月 15日 (2006 - 06 - 15) 全文	1-4

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/080681

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	103725995	A	2014年 4月 16日	无			
JP	2005146295	A	2005年 6月 09日	JP	4389553	B2	2009年 12月 24日
CN	102828111	A	2012年 12月 19日	无			
CN	103276174	A	2013年 9月 04日	无			
JP	07310125	A	1995年 11月 28日	无			
JP	2006213993	A	2006年 8月 17日	JP	4385960	B2	2009年 12月 16日
JP	2006152364	A	2006年 6月 15日	JP	4501655	B2	2010年 7月 14日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)