

(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
2020年10月15日(15.10.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/206611 A1

- (51) 国际专利分类号:
B22D 11/06 (2006.01) *C22C 1/00* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/081935
- (22) 国际申请日: 2019年4月9日(09.04.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201910276737.9 2019年4月8日(08.04.2019) CN
- (71) 申请人: 东北大学 (NORTHEASTERN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市浑南区创新路195号, Liaoning 110169 (CN)。
- (72) 发明人: 袁国(YUAN, Guo); 中国辽宁省沈阳市浑南区创新路195号, Liaoning 110169 (CN)。 张

晨阳(ZHANG, Chenyang); 中国辽宁省沈阳市浑南区创新路195号, Liaoning 110169 (CN)。 张元祥(ZHANG, Yuanxiang); 中国辽宁省沈阳市浑南区创新路195号, Liaoning 110169 (CN)。 王洋(WANG, Yang); 中国辽宁省沈阳市浑南区创新路195号, Liaoning 110169 (CN)。 康健(KANG, Jian); 中国辽宁省沈阳市浑南区创新路195号, Liaoning 110169 (CN)。 李振磊(LI, Zhenlei); 中国辽宁省沈阳市浑南区创新路195号, Liaoning 110169 (CN)。 王黎筠(WANG, Lijun); 中国辽宁省沈阳市浑南区创新路195号, Liaoning 110169 (CN)。 王国栋(WANG, Guodong); 中国辽宁省沈阳市浑南区创新路195号, Liaoning 110169 (CN)。

(54) **Title:** METHOD FOR CONTINUOUS AND HIGH-EFFICIENT PREPARATION OF WIDE AMORPHOUS THIN STRIP HAVING THICKNESS OF 80-1,500 μM AT HIGH COOLING SPEED

(54) 发明名称: 一种厚度为80~1500 μm 的宽幅非晶薄带连续大冷速高效制备的方法

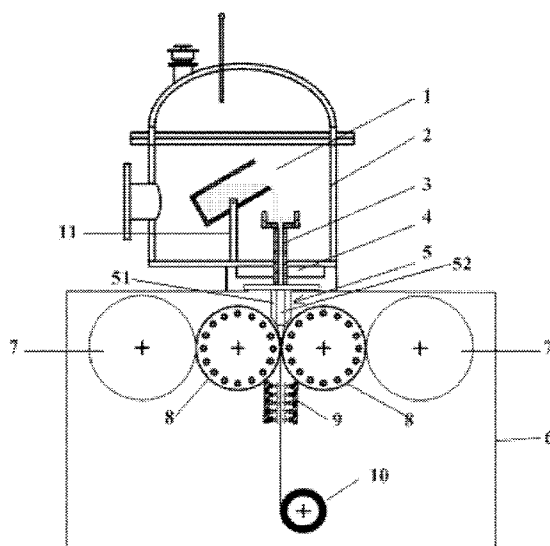


图1

(57) **Abstract:** A method for continuous and high-efficient preparation of a wide amorphous thin strip having a thickness of 80-1,500 μm using a double roller method at a high cooling speed. The method comprises the following steps: (1) smelting an amorphous alloy according to set components under an inert atmospheric condition, the components comprising non-alloy component systems, such as zirconium-, copper-, iron-, and nickel-based non-alloy component systems; (2) performing amorphous thin strip preparation by means of slot flow distribution using a vertical thin-strip casting process at an alloy melt cooling speed of 500-75,000 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ to form a wide cast strip having a thickness of 80-1,500 μm , so as to provide a basic material for a subsequent processing procedure; and (3) shaping and reeling



WO 2020/206611 A1

(74) 代理人: 沈阳优普达知识产权代理事务所(特殊普通合伙)(SHENYANG UPDATE INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY); 中国辽宁省沈阳市浑南新区三义街6-1号天水e城1918室, Liaoning 110180 (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, 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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

the wide cast strip. For high requirements of amorphous alloy preparation on raw materials and preparation technology, the method implements a continuous casting process of an amorphous strip having a length of more than 12 m and a thickness of 80-1,500 μm .

(57) 摘要: 一种使用双辊法连续大冷速高效制备厚度为80~1500 μm 的宽幅非晶薄带的方法。该方法包括如下步骤: (1)在惰性气氛条件下按设定成分冶炼非晶合金, 其成分包括铝基、铜基、铁基、镍基等非合金成分体系; (2)采用狭缝式布流, 采用垂直式薄带铸轧工艺进行非晶薄带制备, 合金熔体冷却速度为500~75000 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$, 形成厚度为80~1500 μm 的宽幅铸带, 为其后加工工序提供基础材料; (3)成形并卷取。针对非晶合金制备对原料与制备技术的高要求, 该方法实现了12m以上长度、80~1500 μm 厚度的非晶带材连续铸轧过程。

一种厚度为 80~1500 μm 的宽幅非晶薄带连续大冷速高效制备的方法

技术领域

本发明属于非晶合金制备领域，具体涉及一种使用双辊法连续大冷速高效制备厚度为 80~1500 μm 的宽幅非晶薄带的方法。

5 背景技术

非晶合金，也称金属玻璃（Metallic Glass）或玻璃合金（Glassy Alloy），是应用现代快速凝固冶金技术制备获得的一种新型的、特殊的、物质状态明显区别于晶态的合金材料。由于非晶合金独特的原子结构排列及金属键组成，使非晶合金具有相比于传统晶态金属材料更为优异的力学性能、物理性能及化学性能。这使非晶合金在航空航天、兵器工业、精密仪器、
10 生物医疗和电力输送等方面具有广泛的应用前景。

早期非晶合金的制备需要很大的冷却速度（ $>10^6\text{K/s}$ ），当时非晶合金只能以粉、丝、薄带等形式存在，极大地削弱非晶合金性能潜力的发挥，限制非晶合金在工业中的应用。因此，自上世纪八十年代末开始，如何提高非晶合金的形成能力，制备大尺寸的非晶合金成为新材料研究领域重点研究方向之一。从 20 世纪 80 年代至今的几十年里，经过大量学者的努力，
15 已经开发出 Zr 基、Ti 基、Fe 基、Co 基、Ni 基、Cu 基、Pt 基等大量具有大的玻璃形成能力的合金体系；发展水淬法、铜模铸造法、定向凝固法、非晶粉末挤压法等多种块体非晶合金的制备技术。其中，使用单辊法生产的具有优良的软磁性能的非晶薄带在国内已经有大规模、广泛的应用，为我国电力系统的节能减排做出突出贡献。而且，块体非晶合金的制备与应用同样取得长足的发展，因其优异的力学性能，已被作为结构材料生产并应用于电子产品、体
20 育器材、汽车零件等。目前，市场上应用的块体非晶合金产品最主要的生产方式是压铸法，由于其自身条件限制，只能生产小规格产品。而作为结构材料中应用广泛的板带材，依然没有可靠的生产方式。因此，如何实现非晶合金板带材连续、大量、稳定的生产，推动块体非晶合金的广泛应用，是当前非晶产业急需解决的问题之一。

目前，非晶板带的主要生产方法包括单辊熔体急冷法、双辊熔体急冷法和铸型拉铸法。
25 目前应用最广的、已用于工业化生产的是单辊熔体急冷法，简称单辊法。单辊法生产的铁基非晶带材具有优良的软磁性能，能代替硅钢、坡莫合金以制作变压器铁芯，进而大大提高变压器效率，降低配电变压器的铁损，同时减小体积和重量。然而单辊法生产工艺限制带材的厚度（约 20~50 μm ）和宽度（小于 220mm）。双辊熔体急冷法简称双辊法。基于双辊法开发多种块体非晶合金的连铸方法。美国专利（公开号 US2006/0260782A1）公开一种块体非
30 晶合金板材的连续铸装置和方法，专利中装置采用多组小直径冷却辊冷却合金带材，由于其排辊只能施加较小接触压力，其系统冷速只能达到小于 10°C/s ，制备的板材厚度为 0.1~10mm，且仅限于形成能力强的含 Be 的 Zr 基非晶合金的成型，也会降低非晶寿命和稳定性。与之技术思想较为接近的是中国专利（公开号 CN 107755652 A），其利用履带式冷却，连续铸造非晶，其接触力较小，冷速有限，同样会降低非晶寿命和制备非晶的成分设计冗余度。

中国专利（公开号 CN1486800A）公开一种块体非晶合金连续铸轧技术，将坩埚中熔化的金属熔体注入两个相对旋转的水冷轧辊中，采用双轧辊铸轧制备块体非晶板材、棒材等，但该专利未见具体工艺保护节点和技术实施方案，同时对熔炼温度、保温措施、控流措施、冷速、铸轧力等详细参数也没有进行公开。而且辊缝位置可以施加相对较大轧制力，以实现较大冷速，在理论上其冷却能力大于单辊法，而且可是制备厚度规格较大的非晶合金板带材。铸型拉铸法，是一种熔炼后的母合金在坩埚中熔化、保温后经流嘴浇铸到水冷的孔型中，并通过以一定速度给成型的非晶合金以拉力，实现非晶合金连续铸造的方法。中国专利（公开号 CN101543885A）公开一种块体非晶合金水平连续铸造的装置和方法，合金的冷却主要依靠水冷铜模，凝固的铸坯由电动机驱动的牵引杆拉动不断输出。

10 发明内容

针对非晶合金制备对原料与制备技术要求高，尚未见非晶合金板带材大量生产的问题，本发明的目的在于提供一种使用双辊法连续大冷速高效制备厚度为 80~1500 μm 的宽幅非晶薄带的方法，实现 12m 以上长度、80~1500 μm 厚度的非晶带材连续铸轧过程。

本发明的技术方案是：

- 15 一种厚度为 80~1500 μm 的宽幅非晶薄带连续大冷速高效制备的方法，按以下步骤进行：
- (1) 合金放料进入坩埚中，并且将可预热导流管及其位置控制装置进行清理，可预热导流管内部为石英材质内衬，并且附带加热系统，加热温度为目标合金凝固温度以上 100~200 $^{\circ}\text{C}$ ，可预热导流管外部通冷却水保护；
 - (2) 按设定成分熔炼非晶母合金，其成分为：铅基、铜基、铁基或镍基非晶合金成分体系，金属融化后均匀混合 5~30 分钟，开始控温；
 - (3) 合金熔体过热度控制为 50~300 $^{\circ}\text{C}$ ，控温过程中采用体积纯度 99.999% 以上的高纯氩气保护，熔炼腔内部氩气为微正压，即压力不低于 0.11MPa；
 - (4) 熔炼过程中，完成成形腔准备工作，步骤包括：a) 成形腔的腔体上所有阀体闭合，抽真空后充入氩气，体积纯度 99.99% 以上，保持不低于 0.11MPa 的微正压；b) 布流嘴进行 25 预热，布流嘴采用狭缝式布流，安装进入固定位置后进行加热，加热温度为目标合金凝固温度以上 100~200 $^{\circ}\text{C}$ ；c) 铸辊冷却循环水温度为 3~5 $^{\circ}\text{C}$ ，总通水量为 70~90 m^3/h ；d) 准备铸后气体冷却系统，氩气压力 0.6~0.8MPa，气体温度控制 4~6 $^{\circ}\text{C}$ ；
 - (5) 合金熔炼、可预热导流管与布流嘴预热、成形腔充入氩气完成后，采用垂直式薄带铸轧工艺进行非晶薄带制备，进入薄带连铸过程：打开熔炼腔闸板阀，可预热导流管下降，与布流嘴对接，中频感应熔炼炉倾倒合金于可预热导流管内；布流嘴为透明石英材质，通过 30 红外监控摄像头监控，通过中频感应熔炼炉的倾翻速度控制布流嘴内部熔体高度为 40~60mm，通过液位将合金熔体经过布流嘴沿竖向均匀布流到铸辊辊缝中，合金熔体在辊缝液位高度控制 2~10mm，合金熔体冷却速度为 500~75000 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ，合金冷却铸轧成形；成形后非晶薄带经导向辊导出，并进入铸后气体冷却系统进一步冷却，采用低温氩气吹扫冷却，气体

冷却速度 50~800°C/s;

(6) 气体冷却后, 非晶薄带厚度范围达到 80~1500 μm , 宽度范围 110~550mm; 80~800 μm 厚度规格铸带经过卷取收取带卷, 超过 800 μm 厚度的铸带不卷取, 直接以薄带形式收集。

所述的厚度为 80~1500 μm 的宽幅非晶薄带连续大冷速高效制备的方法, 铸轧过程中, 合金通过铸辊传热快速冷却, 通过控制铸轧速度、铸轧力大小和辊缝大小来调控合金薄带出辊温度, 并将合金出辊温度控制在接近或小于合金的晶化温度 T_x ; 铸轧速度为 0.20~1.8m/s、铸轧力大小控制为每 1cm 宽度铸带的铸轧力为 2~15kN, 铸辊辊缝开口宽度设置为 80~1500 μm , 并且不设侧封板。

所述的厚度为 80~1500 μm 的宽幅非晶薄带连续大冷速高效制备的方法, 通过布流嘴下端的开口尺寸、铸辊辊缝值、铸轧速度、铜质铸辊、钢质铸辊、铸辊冷却水量的铸轧工艺参数控制凝固冷却速度达到 500~75000°C/s。

所述的厚度为 80~1500 μm 的宽幅非晶薄带连续大冷速高效制备的方法, 锆基、铜基、铁基或镍基非晶合金中加入质量百分数为 0.0045~0.020 的钇元素, 用于除去环境中带入的 O、N 污染。

所述的厚度为 80~1500 μm 的宽幅非晶薄带连续大冷速高效制备的方法, 采用石英材质狭缝式布流嘴布流, 狭缝开口宽度根据不同产品厚度设计; 布流嘴为在线预热, 预热温度为合金凝固温度以上 100~200°C, 布流嘴下端的开口端部通过钨合金片导热, 布流嘴的端部温度达到合金凝固温度附近, 布流嘴内部设有挡坝冲进行稳流; 采用可预热导流管的内衬为可快速更换的石英玻璃, 预热温度为合金凝固温度以上 100~200°C, 可预热导流管外部通冷却水保护。

所述的厚度为 80~1500 μm 的宽幅非晶薄带连续大冷速高效制备的方法, 布流嘴宽度侧面设置红外监控摄像头, 反馈给倾翻控制系统达到布流控制的目的; 其中, 布流嘴下端的开口距离铸辊辊缝 Kiss 线高度控制范围为 10~50mm, 布流嘴内部液位高度为 40~60mm。

所述的厚度为 80~1500 μm 的宽幅非晶薄带连续大冷速高效制备的方法, 铸辊使用水平相对设置的双辊, 双辊两侧加装支承辊, 铸辊直径为 280~420mm, 每组支承辊直径设计大于铸辊直径 100mm。

所述的厚度为 80~1500 μm 的宽幅非晶薄带连续大冷速高效制备的方法, 熔炼腔与成形腔采用分级真空设计, 其中: 熔炼腔工作真空度达到 1×10^{-2} Pa 以下, 成形腔抽真空度达到 1Pa 以下; 浇注状态时, 环境处于氩气保护状态, 熔炼腔和成形腔之间通过闸板阀隔开, 铸轧开始前充满氩气后闸板阀打开。

所述的厚度为 80~1500 μm 的宽幅非晶薄带连续大冷速高效制备的方法, 采用中频感应熔炼炉+高纯石墨 (含碳量 $\geq 99.99\text{wt}\%$) 坩埚进行非晶合金熔炼, 加热温度不超过金属融化温度以上 400°C, 防止氧化和金属元素烧损。

所述的厚度为 80~1500 μm 的宽幅非晶薄带连续大冷速高效制备的方法, 非晶母合金来料

中加入不超过 20wt%的铸带切边废料。

本发明优点及有益效果是：

1、对于块体非晶合金连续成形过程，大的冷速和良好的稳定性是必不可少的。而一般铸轧设备因其浇铸方式简单，合金熔池较宽，使得合金在浅过冷液相区的冷速较小，难以形成非晶合金。本发明根据块体非晶凝固的特点，结合双辊铸轧技术，采取深入辊缝浇铸法，合金熔池窄、冷速大、变形小。其原理、结构和方法尚未见公开报道。

2、本发明可以通过布流嘴狭缝宽度、铸辊辊缝值、铸速、铜质铸辊、钢质铸辊、铸辊冷却水量等铸轧工艺参数控制凝固冷却速度达到 500~75000°C/s。针对系列形成极限冷速在 500~75000°C/s 之间的非晶金属设计其薄带材连续成形的的方法，为其后加工工序提供基础材料。

3、本发明采用石英材质狭缝式布流嘴布流，狭缝开口宽度根据不同产品厚度设计 0.15~0.8mm。布流嘴为可工位在线预热，预热温度为合金凝固温度以上 100~200°C，布流嘴的端部通过钨合金片导热，端部温度达到合金凝固温度附近。布流嘴内部设有挡坝冲进行稳流。

4、本发明通过布流嘴宽度侧面有红外监控摄像头，反馈给倾翻控制系统达到布流控制的目的。其中布流嘴下端的开口距离铸辊辊缝 Kiss 线（Kiss 线指双工作辊最接近的线）高度控制范围为 10~50mm，布流嘴内部液位高度为 40~60mm。铸轧系统采用流量-铸速匹配控制合金熔体辊缝沿竖向自由流动策略，取消铸轧过程的侧封板。

5、本发明铸轧系统采用加装铸辊的支承辊方式提高横向稳定控制，减小铸机传动侧与操作侧厚度偏差。铸辊直径为 280~420mm，每组支承辊直径设计大于工作辊（铸辊）直径 100mm，辊面粗糙度 $Ra \leq 10\mu m$ 。

6、本发明采用带预热的导流设计，可预热导流管内衬为可快速更换的石英玻璃，预热温度为合金凝固温度以上 100~200°C，可预热导流管外部通冷却水保护。

7、本发明熔炼腔与成形腔分级真空设计，其中熔炼腔工作真空度达到 $1 \times 10^{-2} Pa$ 以下，成形腔抽真空度达到 1Pa 以下，快速充入氩气。浇注状态时，环境处于氩气保护状态，熔炼腔和成形腔之间通过闸板阀隔开，铸轧开始前充满氩气后闸板阀打开。

8、本发明铸后气体冷却系统采用低温氩气吹扫冷却，冷却速度为 50~800°C/s。

附图说明

图 1 是本发明宽幅非晶薄带连续大冷速高效制备的铸轧装置的结构示意图。图中，1 中频感应熔炼炉；2 高真空熔炼腔；3 可预热导流管；4 闸板阀；5 布流嘴与红外摄像监控装置；51 布流嘴；52 红外监控摄像头；6 成形腔；7 支撑辊；8 铸辊；9 铸后气体冷却系统；10 卷取设备；11 倾翻控制系统。

图 2 是 0.55 毫米厚非晶带材示意图。

图 3 是微观组织照片 (a) 及 XRD 曲线图 (b)。图中，横坐标 2θ 代表衍射角 (dgree)，

纵坐标 intensity 代表相对强度 (a.u.)。

图 4 是微观组织照片 (a) 及 XRD 曲线图 (b)。图中, 横坐标 2θ 代表衍射角 (degree), 纵坐标 intensity 代表相对强度 (a.u.)。

具体实施方式

5 如图 1 所示, 本发明宽幅非晶薄带连续大冷速高效制备的铸轧装置, 主要包括: 中频感应熔炼炉 1、高真空熔炼腔 2 (腔室压强 $<0.1\text{Pa}$)、可预热导流管 3、闸板阀 4、布流嘴与红外摄像监控装置 5、成形腔 6、支撑辊 7、铸辊 8、铸后气体冷却系统 9、卷取设备 10、倾翻控制系统 11 等, 具体结构如下:

10 高真空熔炼腔 2 的底部开口与成形腔 6 的顶部开口相对应, 高真空熔炼腔 2 的底部开口通过闸板阀 4 与成形腔 6 的顶部开口相通; 高真空熔炼腔 2 内设置中频感应熔炼炉 1、可预热导流管 3 和倾翻控制系统 11, 可预热导流管 3 位于中频感应熔炼炉 1 的一侧, 可预热导流管 3 竖向设置, 其下端口与成形腔 6 内顶部的布流嘴 51 上端口相对应; 中频感应熔炼炉 1 安装于倾翻控制系统 11 上, 中频感应熔炼炉 1 通过转轴绕倾翻控制系统 11 转动, 使中频感应熔炼炉 1 的上口与可预热导流管 3 的上口相对应。

15 布流嘴与红外摄像监控装置 5 包括布流嘴 51 和红外监控摄像头 52 两部分, 布流嘴 51 内部设有挡坝冲进行稳流, 布流嘴 51 的较宽一侧面设有红外监控摄像头 52, 通过红外监控摄像头 52 反馈给倾翻控制系统 11 达到布流控制的目的。当中频感应熔炼炉 1 中熔炼获得非晶母合金熔体时, 倾倒于可预热导流管 3 内, 可预热导流管 3 下移穿过中频感应熔炼炉 1 的底部开口与闸板阀 4, 非晶母合金熔体经可预热导流管 3 进入布流嘴 51 内。

20 布流嘴 51 的下端口与两个铸辊 8 之间的辊缝相对应, 两个铸辊 8 的外侧分别设置支撑辊 7, 可预热导流管 3 内的合金熔体经过布流嘴 51 均匀布流到两个铸辊 8 之间的辊缝, 合金熔体连续经过铸辊 8 下方的铸后气体冷却系统 9 形成铸带, 铸带经过卷取设备 10 成卷。

25 在具体实施过程中, 本发明宽幅非晶薄带连续大冷速高效制备的方法如下: (1) 按设定成分冶炼非晶合金, 其成分包括锆基、铜基、铁基、镍基等形成极限冷速在 $500\sim 75000^\circ\text{C/s}$ 之间的非晶金属设计其薄带材连续成形的的方法, 为其后加工工序提供基础材料; (2) 通过薄带连铸过程后形成厚度为 $80\sim 1500\mu\text{m}$ 的宽幅铸带; (3) 在惰性气氛条件下进行熔炼、成形并卷取。

下面, 结合附图和具体实施例对本发明作进一步的说明。

实施例一

30 合金成分: $(\text{Zr}_{53.5}\text{Hf}_{1.5}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5)_{99.9}\text{O}_{0.1}$ (原子百分比 at.%, 下同);

布流方式: 深入辊缝布流;

制备流程:

a.按原子百分比配 20kg 原料, 将其投入中频感应熔炼炉中, 并对熔炼腔抽真空至 $6\times 10^{-2}\text{Pa}$, 对合金原料加热至其完全熔化, 并于 1500°C 继续熔炼 10min。

b.熔炼过程中,完成成形腔准备工作,步骤包括:1)成形腔的腔体上所有阀体闭合,抽真空至 0.5Pa,后充入氩气,体积纯度 99.99%以上,保持 0.12MPa 的微正压;2)布流嘴进行预热,布流嘴采用狭缝式布流,安装进入固定位置后进行加热,加热温度为 1150℃;3)铸辊冷却循环水温度为 5℃,总通水量为 80m³/h;4)准备铸后气体冷却系统,氩气压力 0.7MPa,气体温度控制 5℃;5)将辊缝开口宽度设定为 0.55mm。

c.关闭真空泵,向中频感应熔炼炉内充入体积纯度 99.999%的高纯氩气至 0.12MPa 的微正压,打开闸板阀,放下可预热导流管,将合金熔体经过可预热导流管(导流管的预热温度为 1150℃)和布流嘴均匀布流到铸辊辊缝中。

其参数如下表 1 所示。

表 1 实验主要参数

铸辊辊速	0.3m/s	熔炼温度	1500℃
辊缝开口宽度	0.55mm	继续熔炼时间	10min
辊径	300mm	可预热导流管和布流嘴温度	1150℃
铸辊宽度	110mm	铸轧力	约 36KN
合金熔点 T _l	885℃	铸带宽度	30mm
晶化温度 T _x	487℃	铸辊冷却水温	5℃
玻璃转变温度 T _g	403℃		

d.实验使用的布流嘴为透明石英材质。实验过程中,通过红外监控摄像头和坩埚倾翻速度监控和控制布流嘴内部熔体液位高度为 60mm。依靠合金液体压力将合金熔体经过布流嘴均匀布流到铸辊辊缝中,将合金熔体在辊缝液位高度控制在 5~10mm,并且不设侧封板,合金冷却铸轧成形,合金熔体冷却速度为 10000℃/s;铸轧过程中,合金通过铸辊传热快速冷却,通过控制铸轧速度、铸轧力大小和辊缝大小来调控合金薄带出辊温度,并将合金出辊温度控制在约 400℃;成形后非晶薄带经导向辊导出铸轧装置并进入铸后气体冷却系统进一步冷却至 100℃以下,气体冷却系统的冷却速度 100℃/s。

试验获得 0.55 毫米厚非晶带材,如图 2 所示。其微观组织照片及 XRD 曲线如图 3 所示。由图 2-图 3 可以看出,铸带基体为非晶态组织,仅存在极少晶体杂质。

实施例二

合金成分: (Zr_{53.5}Hf_{1.5}Cu₃₀Al₁₀Ni₅)_{99.9}O_{0.1};

布流方式: 深入辊缝布流;

制备流程:

a.按原子百分比配 50kg 原料,将其投入中频感应熔炼炉中,并对熔炼腔抽真空至 6×10⁻²Pa,对合金原料加热至其完全熔化,并于 1400℃继续熔炼 20min。

b.熔炼过程中，完成成形腔准备工作，步骤包括：1) 成形腔的腔体上所有阀体闭合，抽真空至 0.5Pa，后充入氩气，体积纯度 99.99%以上，保持 0.11MPa 的微正压；2) 布流嘴进行预热，布流嘴采用狭缝式布流，安装进入固定位置后进行加热，加热温度为 1000℃；3) 铸辊冷却循环水温度为 5℃，总通水量为 80m³/h；4) 准备铸后气体冷却系统，氩气压力 0.7MPa，气体温度控制 5℃；5) 将辊缝开口宽度设定为 0.5mm。

c.关闭真空泵，向中频感应熔炼炉内充入体积纯度 99.999%的高纯氩气至 0.11MPa 的微正压，打开闸板阀，放下可预热导流管，将合金熔体经过可预热导流管（导流管的预热温度为 1150℃）和布流嘴均匀布流到铸辊辊缝中。

其参数如下表 2 所示。

表 2 实验主要参数

铸辊转速	0.5m/s	熔炼温度	1400℃
辊缝开口宽度	0.5mm	继续熔炼时间	20min
辊径	300mm	可预热导流管和布流嘴温度	1000℃
铸辊宽度	110mm	铸轧力	约 56KN
合金熔点 T _l	885℃	铸带宽度	60mm
晶化温度 T _x	487℃	铸辊冷却水温	5℃
玻璃转变温度 T _g	403℃		

d. 实验使用的布流嘴为透明石英材质。实验过程中，通过红外监控摄像头和坩埚倾翻速度监控和控制布流嘴内部熔体液位高度为 60mm。依靠合金液体压力将合金熔体经过布流嘴均匀布流到铸辊辊缝中，将合金熔体在辊缝液位高度控制在 5~10mm，并且不设侧封板，合金冷却铸轧成形，合金熔体冷却速度为 6000℃/s；铸轧过程中，合金通过铸辊传热快速冷却，通过控制铸轧速度、铸轧力大小和辊缝大小来调控合金薄带出辊温度，并将合金出辊温度控制在约 400℃；成形后非晶薄带经导向辊导出铸轧装置并进入铸后气体冷却系统进一步冷却至 100℃以下，气体冷却系统的冷却速度 80℃/s。

试验获得 0.5mm 厚非晶带材。其微观组织照片及 XRD 曲线如图 4 所示。由图 4 可以看出，铸带为完全非晶组织。

实施例三

合金成分：(Cu₆₀Zr₂₀Hf₁₀Ti₁₀)_{99.9}O_{0.1}；

布流方式：深入辊缝布流；

制备流程：

a. 按原子百分比配 30kg 原料，将其投入中频感应熔炼炉中，并对熔炼腔抽真空至 7×10⁻²Pa，对合金原料加热至其完全熔化，并于 1500℃继续熔炼 10min。

b.熔炼过程中，完成成形腔准备工作，步骤包括：1) 成形腔的腔体上所有阀体闭合，抽真空至 0.5Pa，后充入氩气，体积纯度 99.99%以上，保持 0.11MPa 的微正压；2) 布流嘴进行预热，布流嘴采用狭缝式布流，安装进入固定位置后进行加热，加热温度为 1150℃；3) 铸辊冷却循环水温度为 5℃，总通水量为 80m³/h；4) 准备铸后气体冷却系统，氩气压力 0.7MPa，气体温度控制 5℃；5) 将辊缝开口宽度设定为 0.5mm。

c.关闭真空泵，向中频感应熔炼炉内充入体积纯度 99.999%的高纯氩气至 0.11MPa 的微正压，打开闸板阀，放下可预热导流管，将合金熔体经过可预热导流管（导流管的预热温度为 1150℃）和布流嘴均匀布流到铸辊辊缝中。

其参数如下表 3 所示。

表 3 实验主要参数

铸辊转速	0.5m/s	熔炼温度	1500℃
辊缝开口宽度	0.5mm	继续熔炼时间	10min
辊径	300mm	可预热导流管和布流嘴温度	1150℃
铸辊宽度	110mm	铸轧力	约 38KN
铸辊冷却水温	5℃	铸带宽度	45mm

d. 实验使用的布流嘴为透明石英材质。实验过程中，通过红外监控摄像头和坩埚倾翻速度监控和控制布流嘴内部熔体液位高度为 60mm。依靠合金液体压力将合金熔体经过布流嘴均匀布流到铸辊辊缝中，将合金熔体在辊缝液位高度控制在 5~10mm，并且不设侧封板，合金冷却铸轧成形，合金熔体冷却速度为 8000℃/s；铸轧过程中，合金通过铸辊传热快速冷却，通过控制铸轧速度、铸轧力大小和辊缝大小来调控合金薄带出辊温度，并将合金出辊温度控制在约 400℃；成形后非晶薄带经导向辊导出铸轧装置并进入铸后气体冷却系统进一步冷却至 100℃以下，气体冷却系统的冷却速度 60℃/s。

试验获得 0.5 毫米厚非晶带材。

实施例四

合金成分：Fe₆₉C₅Si₃B₅P₈Cr₃Al₂Mo₅；

布流方式：深入辊缝布流；

制备流程：

a.按原子百分比配 20kg 原料，将其投入中频感应熔炼炉中，并对熔炼腔抽真空至 8×10^{-2} Pa，对合金原料加热至其完全熔化，并于 1500℃继续熔炼 10min。

b.熔炼过程中，完成成形腔准备工作，步骤包括：1) 成形腔的腔体上所有阀体闭合，抽真空至 0.5Pa，后充入氩气，体积纯度 99.99%以上，保持 0.11MPa 的微正压；2) 布流嘴进行预热，布流嘴采用狭缝式布流，安装进入固定位置后进行加热，加热温度为 1200℃；3) 铸

辊冷却循环水温度为 5℃，总通水量为 80m³/h；4) 准备铸后气体冷却系统，氩气压力 0.7MPa，气体温度控制 5℃；5) 将辊缝开口宽度设定为 0.5mm。

c. 关闭真空泵，向中频感应熔炼炉内充入体积纯度 99.999% 的高纯氩气至 0.11MPa 的微正压，打开闸板阀，放下可预热导流管，将合金熔体经过可预热导流管（导流管的预热温度为 1150℃）和布流嘴均匀布流到铸辊辊缝中。

其参数如下表 4 所示。

表 4 实验主要参数

铸辊转速	0.5m/s	熔炼温度	1500℃
辊缝开口宽度	0.25mm	继续熔炼时间	10min
辊径	300mm	可预热导流管和布流嘴温度	1200℃
铸辊宽度	110mm	铸轧力	约 38KN
铸辊冷却水温	5℃	铸带宽度	25mm

d. 实验使用的布流嘴为透明石英材质。实验过程中，通过红外监控摄像头和坩埚倾翻速度监控和控制布流嘴内部熔体液位高度为 60mm。依靠合金液体压力将合金熔体经过布流嘴均匀布流到铸辊辊缝中，将合金熔体在辊缝液位高度控制在 5~10mm，并且不设侧封板，合金冷却铸轧成形，合金熔体冷却速度为 5000℃/s；铸轧过程中，合金通过铸辊传热快速冷却，通过控制铸轧速度、铸轧力大小和辊缝大小来调控合金薄带出辊温度，并将合金出辊温度控制在约 520℃；成形后非晶薄带经导向辊导出铸轧装置并进入铸后气体冷却系统进一步冷却至 100℃ 以下，气体冷却系统的冷却速度 50℃/s。

15 试验获得 0.25 毫米厚非晶带材。

实施例五

合金成分：Ni₄₀Cu₅Ti₁₆Zr₂₈Hf₁Al₁₀；

布流方式：深入辊缝布流；

制备流程：

20 a. 按原子百分比配 20kg 原料，将其投入中频感应熔炼炉中，并对熔炼腔抽真空至 6×10²Pa，对合金原料加热至其完全熔化，并于 1500℃ 继续熔炼 10min。

b. 熔炼过程中，完成成形腔准备工作，步骤包括：1) 成形腔的腔体上所有阀体闭合，抽真空至 0.5Pa，后充入氩气，体积纯度 99.99% 以上，保持 0.11MPa 的微正压；2) 布流嘴进行预热，布流嘴采用狭缝式布流，安装进入固定位置后进行加热，加热温度为 1200℃；3) 铸
25 辊冷却循环水温度为 5℃，总通水量为 80m³/h；4) 准备铸后气体冷却系统，氩气压力 0.7MPa，气体温度控制 5℃；5) 将辊缝开口宽度设定为 0.5mm。

c. 关闭真空泵，向中频感应熔炼炉内充入体积纯度 99.999% 的高纯氩气至 0.11MPa 的微

正压，打开闸板阀，放下可预热导流管，将合金熔体经过可预热导流管（导流管的预热温度为 1150℃）和布流嘴均匀布流到铸辊辊缝中。

其参数如下表 5 所示。

表 5 实验主要参数

铸辊转速	0.8m/s	熔炼温度	1500℃
辊缝开口宽度	0.25mm	继续熔炼时间	10min
辊径	300mm	可预热导流管和布流嘴温度	1250℃
铸辊宽度	110mm	铸轧力	约 54KN
铸辊冷却水温	5℃	铸带宽度	30mm

- 5 d. 实验使用的布流嘴为透明石英材质。实验过程中，通过红外监控摄像头和坩埚倾翻速度监控和控制布流嘴内部熔体液位高度为 60mm。依靠合金液体压力将合金熔体经过布流嘴均匀布流到铸辊辊缝中，将合金熔体在辊缝液位高度控制在 5~10mm，并且不设侧封板，合金冷却铸轧成形，合金熔体冷却速度为 7000℃/s；铸轧过程中，合金通过铸辊传热快速冷却，通过控制铸轧速度、铸轧力大小和辊缝大小来调控合金薄带出辊温度，并将合金出辊温度控制在约 520℃；成形后非晶薄带经导向辊导出铸轧装置并进入铸后气体冷却系统进一步冷却至 100℃以下，气体冷却系统的冷却速度 80℃/s。

试验获得 0.25 毫米厚非晶带材。

- 15 上述实施例仅用于说明本发明的技术特点，而非是对本发明保护范围的限制，其目的是对本发明作详细说明。但凡是据此发明精神实质所做的等效替代，而不脱离本发明技术实质的方案都在本发明的保护范围之内。

权利要求

1、一种厚度为 80~1500 μm 的宽幅非晶薄带连续大冷速高效制备的方法，其特征在于，按以下步骤进行：

- 5 (1) 合金放料进入坩锅中，并且将可预热导流管及其位置控制装置进行清理，可预热导流管内部为石英材质内衬，并且附带加热系统，加热温度为目标合金凝固温度以上 100~200 $^{\circ}\text{C}$ ，可预热导流管外部通冷却水保护；
- (2) 按设定成分熔炼非晶母合金，其成分为：铅基、铜基、铁基或镍基非晶合金成分体系，金属融化后均匀混合 5~30 分钟，开始控温；
- 10 (3) 合金熔体过热度控制为 50~300 $^{\circ}\text{C}$ ，控温过程中采用体积纯度 99.999% 以上的高纯氩气保护，熔炼腔内部氩气为微正压，即压力不低于 0.11MPa；
- (4) 熔炼过程中，完成成形腔准备工作，步骤包括：a) 成形腔的腔体上所有阀体闭合，抽真空后充入氩气，体积纯度 99.99% 以上，保持不低于 0.11MPa 的微正压；b) 布流嘴进行预热，布流嘴采用狭缝式布流，安装进入固定位置后进行加热，加热温度为目标合金凝固温度以上 100~200 $^{\circ}\text{C}$ ；c) 铸辊冷却循环水温度为 3~5 $^{\circ}\text{C}$ ，总通水量为 70~90 m^3/h ；d) 准备铸后
- 15 气体冷却系统，氩气压力 0.6~0.8MPa，气体温度控制 4~6 $^{\circ}\text{C}$ ；
- (5) 合金熔炼、可预热导流管与布流嘴预热、成形腔充入氩气完成后，采用垂直式薄带铸轧工艺进行非晶薄带制备，进入薄带连铸过程：打开熔炼腔闸板阀，可预热导流管下降，与布流嘴对接，中频感应熔炼炉倾倒入合金于可预热导流管内；布流嘴为透明石英材质，通过红外监控摄像头监控，通过中频感应熔炼炉的倾翻速度控制布流嘴内部熔体高度为
- 20 40~60mm，通过液位将合金熔体经过布流嘴沿竖向均匀布流到铸辊辊缝中，合金熔体在辊缝液位高度控制 2~10mm，合金熔体冷却速度为 500~75000 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ，合金冷却铸轧成形；成形后非晶薄带经导向辊导出，并进入铸后气体冷却系统进一步冷却，采用低温氩气吹扫冷却，气体冷却速度 50~800 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ；
- (6) 气体冷却后，非晶薄带厚度范围达到 80~1500 μm ，宽度范围 110~550mm；80~800 μm
- 25 厚度规格铸带经过卷取收取带卷，超过 800 μm 厚度的铸带不卷取，直接以薄带形式收集。

2、根据权利要求 1 所述的厚度为 80~1500 μm 的宽幅非晶薄带连续大冷速高效制备的方法，其特征在于，铸轧过程中，合金通过铸辊传热快速冷却，通过控制铸轧速度、铸轧力大小和辊缝大小来调控合金薄带出辊温度，并将合金出辊温度控制在接近或小于合金的晶化温度 T_x ；铸轧速度为 0.20~1.8m/s、铸轧力大小控制为每 1cm 宽度铸带的铸轧力为 2~15kN，铸

30 辊辊缝开口宽度设置为 80~1500 μm ，并且不设侧封板。

3、根据权利要求 1 所述的厚度为 80~1500 μm 的宽幅非晶薄带连续大冷速高效制备的方法，其特征在于，通过布流嘴下端的开口尺寸、铸辊辊缝值、铸轧速度、铜质铸辊、钢质铸辊、铸辊冷却水量的铸轧工艺参数控制凝固冷却速度达到 500~75000 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 。

4、根据权利要求 1 所述的厚度为 80~1500 μm 的宽幅非晶薄带连续大冷速高效制备的方

法，其特征在于，锆基、铜基、铁基或镍基非晶合金中加入质量百分数为 0.0045~0.020 的钇元素，用于除去环境中带入的 O、N 污染。

5 5、根据权利要求 1 所述的厚度为 80~1500 μm 的宽幅非晶薄带连续大冷速高效制备的方法，其特征在于，采用石英材质狭缝式布流嘴布流，狭缝开口宽度根据不同产品厚度设计；布流嘴为在线预热，预热温度为合金凝固温度以上 100~200 $^{\circ}\text{C}$ ，布流嘴下端的开口端部通过钨合金片导热，布流嘴的端部温度达到合金凝固温度附近，布流嘴内部设有挡坝冲进行稳流；采用可预热导流管的内衬为可快速更换的石英玻璃，预热温度为合金凝固温度以上 100~200 $^{\circ}\text{C}$ ，可预热导流管外部通冷却水保护。

10 6、根据权利要求 1 所述的厚度为 80~1500 μm 的宽幅非晶薄带连续大冷速高效制备的方法，其特征在于，布流嘴宽度侧面设置红外监控摄像头，反馈给倾翻控制系统达到布流控制的目的；其中，布流嘴下端的开口距离铸辊辊缝 Kiss 线高度控制范围为 10~50mm，布流嘴内部液位高度为 40~60mm。

15 7、根据权利要求 1 所述的厚度为 80~1500 μm 的宽幅非晶薄带连续大冷速高效制备的方法，其特征在于，铸辊使用水平相对设置的双辊，双辊两侧加装支承辊，铸辊直径为 280~420mm，每组支承辊直径设计大于铸辊直径 100mm。

8、根据权利要求 1 所述的厚度为 80~1500 μm 的宽幅非晶薄带连续大冷速高效制备的方法，其特征在于，熔炼腔与成形腔采用分级真空设计，其中：熔炼腔工作真空度达到 $1 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 以下，成形腔抽真空度达到 1Pa 以下；浇注状态时，环境处于氩气保护状态，熔炼腔和成形腔之间通过闸板阀隔开，铸轧开始前充满氩气后闸板阀打开。

20 9、根据权利要求 1 所述的厚度为 80~1500 μm 的宽幅非晶薄带连续大冷速高效制备的方法，其特征在于，采用中频感应熔炼炉+高纯石墨坩埚进行非晶合金熔炼，加热温度不超过金属融化温度以上 400 $^{\circ}\text{C}$ ，防止氧化和金属元素烧损。

10、根据权利要求 1 所述的厚度为 80~1500 μm 的宽幅非晶薄带连续大冷速高效制备的方法，其特征在于，非晶母合金来料中加入不超过 20wt%的铸带切边废料。

25

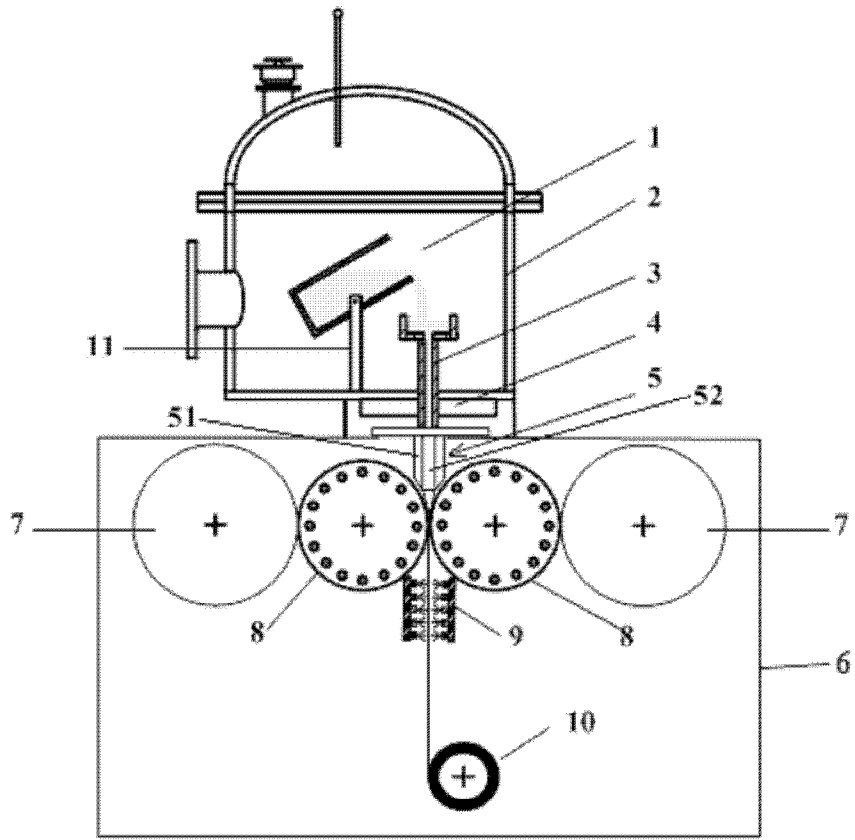
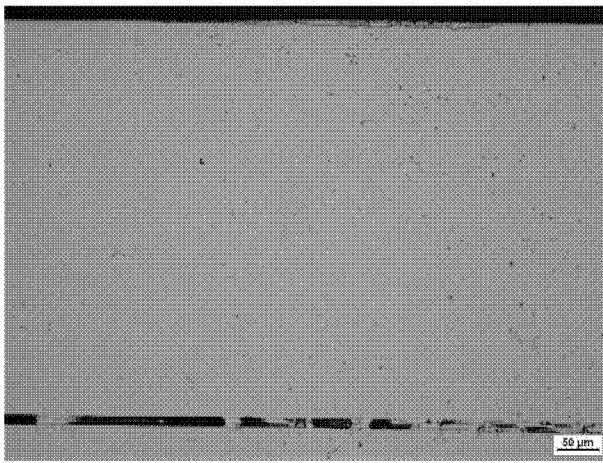


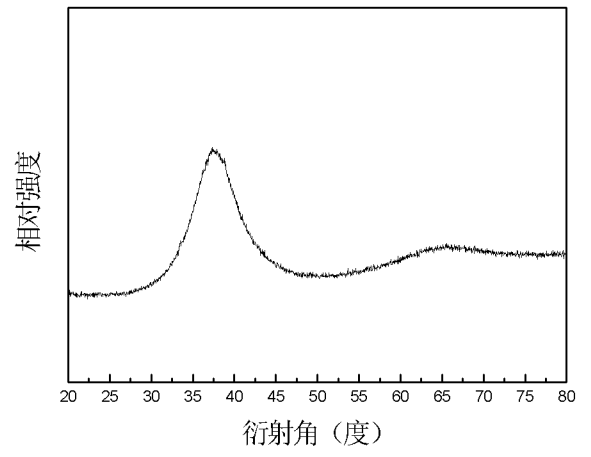
图1



图2

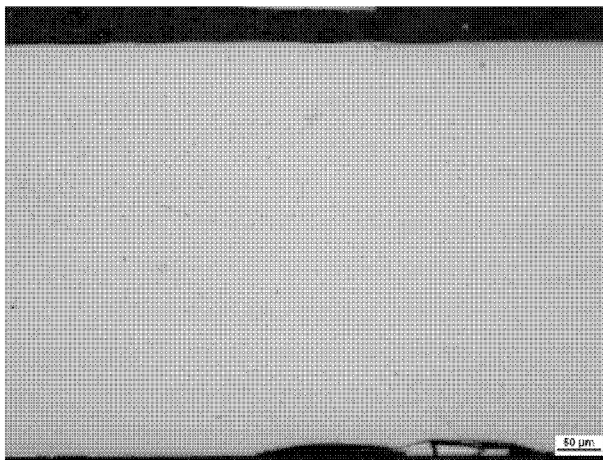


(a)

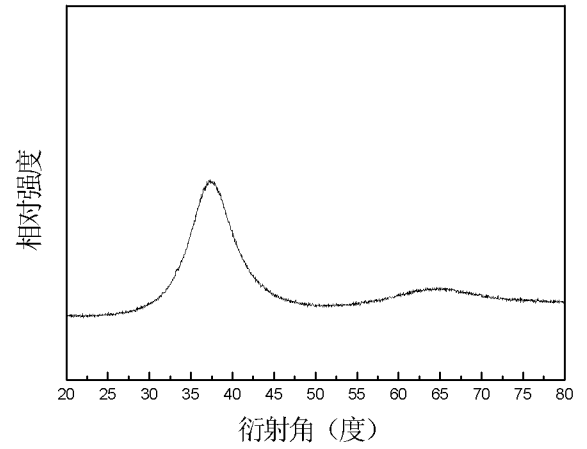


(b)

图3



(a)



(b)

图4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/081935

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B22D 11/06(2006.01)i; C22C 1/00(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) B22D; C22C 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, SIPOABS, CNKI: 非晶, 金属玻璃, 薄带, 熔炼, 连铸, 冷却, 卷取, amorphous, metallic glass, strip, plate, fusion, melt, continuous casting, cool, coil		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 105143491 A (THYSSENKRUPP STEEL EUROPE AG) 09 December 2015 (2015-12-09) description, paragraphs [0064]-[0073], and figure 1	1-10
A	CN 1486800 A (YANSHAN UNIVERSITY) 07 April 2004 (2004-04-07) entire document	1-10
A	CN 107245672 A (TIANJIN ZHONGSHENGTAI NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 13 October 2017 (2017-10-13) entire document	1-10
A	CN 201669392 U (NANCHANG CITY NANFANG CONTINUOUS CASTING PROJECT CO., LTD.) 15 December 2010 (2010-12-15) entire document	1-10
A	CN 206083799 U (DONGGUAN YIHAO METAL MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 12 April 2017 (2017-04-12) entire document	1-10
A	JP 06297109 A (NIPPON STEEL CORP.) 25 October 1994 (1994-10-25) entire document	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 20 December 2019		Date of mailing of the international search report 09 January 2020
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/081935

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	105143491	A	09 December 2015	WO	2014114756	A1	31 July 2014
				JP	2016507383	A	10 March 2016
				EP	2759614	B1	02 January 2019
				CN	105143491	B	14 December 2016
				US	2015360285	A1	17 December 2015
				JP	6457951	B2	23 January 2019
				BR	112015017627	A2	11 July 2017
				KR	20150110729	A	02 October 2015
				EP	2759614	A1	30 July 2014
				EP	2948572	A1	02 December 2015
<hr/>							
CN	1486800	A	07 April 2004	None			
<hr/>							
CN	107245672	A	13 October 2017	CN	107245672	B	02 October 2018
<hr/>							
CN	201669392	U	15 December 2010	None			
<hr/>							
CN	206083799	U	12 April 2017	None			
<hr/>							
JP	06297109	A	25 October 1994	None			
<hr/>							
US	6416879	B1	09 July 2002	CN	1356403	A	03 July 2002
				KR	20020041292	A	01 June 2002
				CN	1124362	C	15 October 2003
				TW	583320	B	11 April 2004
				KR	100447090	B1	04 September 2004
<hr/>							

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/081935

<p>A. 主题的分类</p> <p>B22D 11/06(2006.01)i; C22C 1/00(2006.01)i</p> <p>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</p>																																						
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>B22D; C22C</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNABS, DWPI, SIPOABS, CNKI:非晶, 金属玻璃, 薄带, 熔炼, 连铸, 冷却, 卷取, amorphous, metallic glass, strip, plate, fusion, melt, continuous casting, cool, coil</p>																																						
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 105143491 A (蒂森克虏伯钢铁欧洲股份公司) 2015年 12月 9日 (2015 - 12 - 09) 说明书第[0064]-[0073]段, 附图1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1486800 A (燕山大学) 2004年 4月 7日 (2004 - 04 - 07) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107245672 A (天津中晟泰新能源科技有限公司) 2017年 10月 13日 (2017 - 10 - 13) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 201669392 U (南昌市南方连铸工程有限责任公司) 2010年 12月 15日 (2010 - 12 - 15) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 206083799 U (东莞市逸昊金属材料科技有限公司) 2017年 4月 12日 (2017 - 04 - 12) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 06297109 A (NIPPON STEEL CORP) 1994年 10月 25日 (1994 - 10 - 25) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 6416879 B1 (NIPPON STEEL CORP) 2002年 7月 9日 (2002 - 07 - 09) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文件的具体类型:</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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)</td> <td>“&” 同族专利的文件</td> </tr> <tr> <td>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 105143491 A (蒂森克虏伯钢铁欧洲股份公司) 2015年 12月 9日 (2015 - 12 - 09) 说明书第[0064]-[0073]段, 附图1	1-10	A	CN 1486800 A (燕山大学) 2004年 4月 7日 (2004 - 04 - 07) 全文	1-10	A	CN 107245672 A (天津中晟泰新能源科技有限公司) 2017年 10月 13日 (2017 - 10 - 13) 全文	1-10	A	CN 201669392 U (南昌市南方连铸工程有限责任公司) 2010年 12月 15日 (2010 - 12 - 15) 全文	1-10	A	CN 206083799 U (东莞市逸昊金属材料科技有限公司) 2017年 4月 12日 (2017 - 04 - 12) 全文	1-10	A	JP 06297109 A (NIPPON STEEL CORP) 1994年 10月 25日 (1994 - 10 - 25) 全文	1-10	A	US 6416879 B1 (NIPPON STEEL CORP) 2002年 7月 9日 (2002 - 07 - 09) 全文	1-10	* 引用文件的具体类型:	“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	“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	“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	“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	“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	“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)	“&” 同族专利的文件	“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	
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																																				
A	CN 105143491 A (蒂森克虏伯钢铁欧洲股份公司) 2015年 12月 9日 (2015 - 12 - 09) 说明书第[0064]-[0073]段, 附图1	1-10																																				
A	CN 1486800 A (燕山大学) 2004年 4月 7日 (2004 - 04 - 07) 全文	1-10																																				
A	CN 107245672 A (天津中晟泰新能源科技有限公司) 2017年 10月 13日 (2017 - 10 - 13) 全文	1-10																																				
A	CN 201669392 U (南昌市南方连铸工程有限责任公司) 2010年 12月 15日 (2010 - 12 - 15) 全文	1-10																																				
A	CN 206083799 U (东莞市逸昊金属材料科技有限公司) 2017年 4月 12日 (2017 - 04 - 12) 全文	1-10																																				
A	JP 06297109 A (NIPPON STEEL CORP) 1994年 10月 25日 (1994 - 10 - 25) 全文	1-10																																				
A	US 6416879 B1 (NIPPON STEEL CORP) 2002年 7月 9日 (2002 - 07 - 09) 全文	1-10																																				
* 引用文件的具体类型:	“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																																					
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	“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																																					
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	“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																																					
“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)	“&” 同族专利的文件																																					
“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																																						
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																																					
2019年 12月 20日	2020年 1月 9日																																					
ISA/CN的名称和邮寄地址	授权官员																																					
中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	高晓颖																																					
传真号 (86-10)62019451	电话号码 86-(010)-62085364																																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/081935

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	105143491	A	2015年 12月 9日	WO	2014114756	A1	2014年 7月 31日
				JP	2016507383	A	2016年 3月 10日
				EP	2759614	B1	2019年 1月 2日
				CN	105143491	B	2016年 12月 14日
				US	2015360285	A1	2015年 12月 17日
				JP	6457951	B2	2019年 1月 23日
				BR	112015017627	A2	2017年 7月 11日
				KR	20150110729	A	2015年 10月 2日
				EP	2759614	A1	2014年 7月 30日
				EP	2948572	A1	2015年 12月 2日
CN	1486800	A	2004年 4月 7日	无			
CN	107245672	A	2017年 10月 13日	CN	107245672	B	2018年 10月 2日
CN	201669392	U	2010年 12月 15日	无			
CN	206083799	U	2017年 4月 12日	无			
JP	06297109	A	1994年 10月 25日	无			
US	6416879	B1	2002年 7月 9日	CN	1356403	A	2002年 7月 3日
				KR	20020041292	A	2002年 6月 1日
				CN	1124362	C	2003年 10月 15日
				TW	583320	B	2004年 4月 11日
				KR	100447090	B1	2004年 9月 4日