

(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
2024 年 7 月 18 日 (18.07.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/149263 A1

(51) 国际专利分类号:

C22C 38/02 (2006.01) C22C 38/16 (2006.01)
C22C 38/04 (2006.01) C22C 38/18 (2006.01)
C22C 38/06 (2006.01) C21D 8/00 (2006.01)
C22C 38/08 (2006.01) C21D 1/26 (2006.01)
C22C 38/14 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/071439

(22) 国际申请日: 2024 年 1 月 9 日 (09.01.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202310032928.7 2023 年 1 月 10 日 (10.01.2023) CN

(71) 申请人: 宝山钢铁股份有限公司(BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) [CN/CN]; 中国上海市宝山区富锦路 885 号, Shanghai 201900 (CN)。

(72) 发明人: 魏娇(WEI, Jiao); 中国上海市宝山区富锦路 885 号, Shanghai 201900 (CN)。孙全社(SUN, Quanshe); 中国上海市宝山区富锦路 885 号, Shanghai 201900 (CN)。郭亮亮(GUO, Liangliang); 中国上海市宝山区富锦路 885 号, Shanghai 201900 (CN)。曲李能(QU, Lineng); 中国上海市宝山区富锦路 885 号, Shanghai 201900 (CN)。王俊凯(WANG, Junkai); 中国上海市宝山区富锦路 885 号, Shanghai 201900 (CN)。王木(WANG, Mu); 中国上海市宝山区富锦路 885 号, Shanghai 201900 (CN)。

(CN)。王金涛(WANG, Jintao); 中国上海市宝山区富锦路 885 号, Shanghai 201900 (CN)。蒋小明(JIANG, Xiaoming); 中国上海市宝山区富锦路 885 号, Shanghai 201900 (CN)。

(74) 代理人: 上海华诚知识产权代理有限公司(WATSON & BAND INTELLECTUAL PROPERTY AGENT LTD.); 中国上海市徐汇区长乐路 989 号世纪商贸广场 27 楼, Shanghai 200031 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) Title: COLD-ROLLED HIGH-STRENGTH ENAMELING STEEL AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种搪瓷用冷轧高强钢及其制造方法

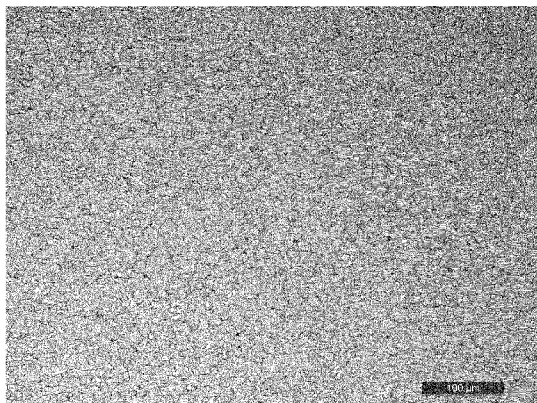


图 1

(57) Abstract: Enameling steel and a method for manufacturing the enameling steel. The enameling steel comprises Fe and inevitable impurities, and further comprises the following chemical elements in percentages by mass: C: 0.03-0.08%, Si: 0.01-0.04%, Mn: 0.15-0.35%, S: 0.002-0.012%, Al: 0.015-0.055%, N $\leq$ 0.006%, Ti: 0.02-0.05%, RE: 0.005-0.015%, 0<Ca $\leq$ 0.008%, 0<Zr $\leq$ 0.008%, and at least one of selected from Cu: 0.01-0.06%, Cr: 0.01-0.05% and Ni: 0.005-0.05%; and the enameling steel does not comprise Nb and B. By means of a reasonable design of alloying elements and preferable further process control, a microstructure of fine and uniform ferrite plus a small amount of pearlite is obtained, the dispersed distribution of precipitated phases is achieved, and a steel sheet is ensured to have high strength and plasticity while having sufficient hydrogen traps, good adhesion performance and pinhole resistance.



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))。

(57) 摘要: 一种搪瓷用钢及该搪瓷用钢的制造方法, 其含有Fe和不可避免的杂质, 还含有质量百分比如下的下述化学元素: C: 0.03-0.08%, Si: 0.01-0.04%, Mn: 0.15-0.35%, S: 0.002-0.012%, Al: 0.015-0.055%, $N \leq 0.006\%$, Ti: 0.02-0.05%, RE: 0.005-0.015%, $0 < Ca \leq 0.008\%$, $0 < Zr \leq 0.008\%$, 以及选自Cu: 0.01-0.06%、Cr: 0.01-0.05%和Ni: 0.005-0.05%中的至少一种; 所述搪瓷用钢不含Nb和B元素。通过合理的合金元素设计, 优选进一步进行工艺控制, 获得了细小均匀铁素体+少量珠光体的显微组织, 实现了析出相的弥散分布, 确保钢板具有较高的强度和塑性, 同时具有足够的氢陷阱、良好的密着性能和抗针孔性能。

一种搪瓷用冷轧高强钢及其制造方法

技术领域

本公开涉及一种金属材料及其制造方法，尤其涉及一种搪瓷用钢及其制造方法。

背景技术

搪瓷制品是在成型后的钢板表面涂覆一层无机玻璃质瓷釉，然后经过高温烧结形成的一种复合材料。搪瓷制品具有良好的结构强度和耐腐蚀、耐磨、耐高温等特性，在轻工家电、建筑装饰、环保、石化、制药等行业得到广泛应用。机械强度、成型性能和涂搪性能是搪瓷制品生产过程中最为关键的技术指标。

在经济成本、节能环保和高安全性能的驱动下，搪瓷用冷轧高强钢越来越受到搪瓷行业的关注与重视。一方面，高强钢的应用可以减少钢板的厚度进而减轻制品自重，从而实现降低材料成本、节约搪烧能耗的目标；另一方面，钢板在 830-890℃的高温下搪烧后可以保持较高的屈服强度，可以避免制品因受到承压应力而发生较大的弹性变形或塑性变形导致表面搪瓷剥落的风险，从而提高制品的安全性能和使用寿命。

公开号为 CN112941418 A，名称为“一种冷轧搪瓷用高强钢及其制备方法”的中国专利申请公开了一种搪瓷用钢，其各元素成分(wt%)为：C：0.005-0.03%，Si≤0.03%，Mn：0.2-0.5%，S≤0.006%，P≤0.012%，Al≤0.05%，Nb：0.01-0.03%，Ti：0.05-0.20%，N：0.005-0.012%；其中， $Ti \geq 3.42N + 4C$ ，余量为铁和不可避免的杂质。该专利申请主要采用 Nb、Ti 复合微合金化的方法，提高钢板的强度和抗鳞爆性能。然而，该搪瓷用钢中 Ti 含量较高(0.05-0.20%)。一方面，Ti 的氧化物在浇注时会不断在水口内壁沉积形成结瘤，容易造成水口堵塞，减少连浇炉数；另一方面，Ti 含量越高越容易在高温下形成 TiO_2 ，这种氧化物附着于钢板表面，阻碍高温搪烧时瓷釉对钢板的浸润和侵蚀，降低搪瓷板的密着强度。

公开号为 CN111945060A，名称为“冷轧高强度耐热搪瓷钢的制造方法”的中国专利申请公开了一种冷轧高强度耐热搪瓷钢的制造方法。这种搪瓷用钢的元素成分(wt%)为：C：0.04-0.07%，Si≤0.03%，Mn：0.40-0.80%，P≤0.025%，S≤0.020%，Al≤0.030%，Cr：0.15-0.40%，Mo：0.05-0.15%，N：0.004-0.010%，余量为 Fe 和不可避免的微量元素。然而，为了提高钢板强度，该搪瓷用钢中加入了较高含量的 Cr、Mo 等贵重金属合金元素，不仅增加了钢板的成本，

同时增加了裂纹敏感性，不利于焊接性能，而且容易在钢板表面形成致密的氧化膜，影响搪瓷密着性能。

发明内容

鉴于现有技术的上述不足，本公开的目的之一在于提供一种低碳、含稀土元素的冷轧搪瓷用钢。该搪瓷用钢具有一定的强度和抗高温搪烧软化能力、良好的成形性、抗鳞爆性能和密着性能，并且成本低廉，特别适用于生产薄规格电热水器内胆。

为了实现上述目的，本公开提供了一种搪瓷用钢，除含有 Fe 和不可避免的杂质之外，该搪瓷用钢还含有质量百分比如下的下述化学元素：

C: 0.03-0.08%, Si: 0.01-0.04%, Mn: 0.15-0.35%, S: 0.002-0.012%, Al: 0.015-0.055%, N≤0.006%, Ti: 0.02-0.05%, RE: 0.005-0.015%, $0 < \text{Ca} \leq 0.008\%$, $0 < \text{Zr} \leq 0.008\%$, 以及选自 Cu: 0.01-0.06%, Cr: 0.01-0.05% 和 Ni: 0.005-0.05% 中的至少一种；并且，所述搪瓷用钢不含 Nb 和 B 元素。

另一方面，本公开还提供了一种搪瓷用钢，其各化学元素的质量百分比含量如下：

C: 0.03-0.08%, Si: 0.01-0.04%, Mn: 0.15-0.35%, S: 0.002-0.012%, Al: 0.015-0.055%, N≤0.006%, Ti: 0.02-0.05%, RE: 0.005-0.015%, $0 < \text{Ca} \leq 0.008\%$, $0 < \text{Zr} \leq 0.008\%$, 以及选自 Cu: 0.01-0.06%, Cr: 0.01-0.05% 和 Ni: 0.005-0.05% 中的至少一种；余量为 Fe 和不可避免的杂质。

优选地，在本公开的搪瓷用钢中，RE 和 S 元素的质量百分比含量满足： $\text{RE}/\text{S}=1-3$ 。

优选地，在本公开的搪瓷用钢中，各化学元素的质量百分比含量还满足：

$6 \times \text{Ti} / (3.43 \times \text{N} + 1.5 \times \text{S} - 0.32 \times \text{RE} + 4 \times \text{C}) \leq 1$ ，式中各化学元素代入其质量百分比含量百分号前的数值。

优选地，在本公开的搪瓷用钢中，不可避免的杂质包括 P 和/或 O。优选地， $\text{P} \leq 0.03\%$ 和/或 $\text{O} \leq 0.005\%$ 。

优选地，本公开的搪瓷用钢的微观组织为铁素体+珠光体。优选地，珠光体分布在铁素体的三叉晶界处，珠光体的体积相比例低于 6%。

在本公开的搪瓷用钢中，加入适量的 RE 和 Ti 元素，形成了具有较强抗塑性变形能力的稀土和钛的复合硫化物，能够明显改善钢的横向力学性能。

优选地，铁素体基体上还分布有 Ti 和 RE 的复合硫化物、Ti 的析出物。优选地，Ti 和 RE 的复合硫化物为圆形或椭圆形的 (Ti, Mn)S 和 (RE, Mn)S，所述复合硫化物的尺寸为

2-20 μm ，横/纵尺寸比为 0.8-2。

优选地，Ti 的析出物包括 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 、 TiC 和 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ ，所述析出物的尺寸为 1-300nm。

优选地，铁素体的晶粒度为 9-10 级。

优选地，本公开的搪瓷用钢的屈服强度 $\geq 280\text{MPa}$ ，抗拉强度 $\geq 340\text{MPa}$ ，标距为 50mm 时的断裂延伸率为 30-40%，各向异性指数 $\Delta r \leq 0.45$ ，氢穿透值 $\text{TH}_2 \geq 7.0\text{min/mm}^2$ 。

优选地，本公开的搪瓷用钢在 850°C 的高温下搪烧 10min 后，屈服强度仍保持在 270MPa 以上。

不同于现有技术通常采用 Nb 和 B 合金化的技术路线，本公开的低合金成本的搪瓷用钢在低碳钢的基础上，添加少量的钛元素和稀土元素，并辅助添加对搪瓷密性能有提升的铜、铬、镍元素，以及对钢板塑性有提升的微量钙、铅元素，获得了抗鳞爆性能和屈服强度优异的搪瓷用钢。

另一方面，本公开还提供了一种制造本公开的搪瓷用钢的方法，其包括如下步骤：（1）冶炼、精炼和连铸；（2）热装热送进保温坑；（3）铸坯加热；（4）热轧和卷取；（5）酸洗；（6）冷轧，其中冷轧压下率为 60-80%；（7）连续退火，其中均热温度为 $750-860^\circ\text{C}$ ，均热时间为 100-300s，过时效温度为 $300-420^\circ\text{C}$ ，过时效时间为 200-400s；（8）平整。

优选地，在步骤（3）中，加热温度为 $1120-1200^\circ\text{C}$ ，保温时间 $\geq 240\text{min}$ 。

优选地，在步骤（4）中，热轧的终轧温度为 $780-920^\circ\text{C}$ ，卷取温度为 $620-700^\circ\text{C}$ 。

优选地，在步骤（8）中，平整压下率为 0.8-2.0%。

本公开通过合理的合金元素设计，优选进一步进行工艺控制，获得了细小均匀铁素体+少量珠光体的显微组织，实现了析出相的弥散分布，确保钢板具有较高的强度和塑性，同时具有足够的氢陷阱、良好的密着性能和抗针孔性能。

具体实施方式

除非另有定义，否则本文使用的所有技术和科学术语具有与本公开所属领域的普通技术人员的通常理解相同的含义。在本公开的描述中使用的术语仅用于描述特定实施方案的目的，而不旨在限制本发明。

在本文中，屈服强度 R_{eL} 、抗拉强度 R_m 、断裂延伸率 $A_{50\text{mm}}$ （标距为 50mm 时的断裂延伸率）依据拉伸方法标准 GB/T 228.1 测定，各向异性指数 Δr 依据 GB/T 5027 测定。

在本文中，珠光体的体积相比例采用 Image J 软件计算。。

在本文中，铁素体的晶粒度依据 YB27-77 测定。

在本文中，参照 BS EN10209 规定的电化学方法测得钢板的氢穿透时间，然后换算成 1mm 厚钢板所对应的氢渗透值 TH_2 。

在本文中，“三叉晶界”是指三条晶界相遇时形成的线缺陷。

在本文中，“过时效温度”和“过时效时间”是指当时效温度超过正常时效温度，也就是达到峰值硬度时的温度及时间。

具体来说，本公开的搪瓷用钢的成分设计原理如下：

碳：C 是钢中最基本的强化元素。C 含量越高，钢板的强度越高，但塑性和韧性越低。对搪瓷用钢而言，C 除了影响力学性能外，与钢板的抗鳞爆性能和抗针孔缺陷能力有直接关系。钢板中弥散的渗碳体、碳化物有益于钢板的抗鳞爆性能。但是，渗碳体含量太高，在高温搪烧时会分解为大量的 CO 气体，气泡直径过大极易在搪瓷层表面形成针孔缺陷，影响制品的表面质量和防腐作用。因此，本公开将搪瓷用钢中的 C 含量控制在 0.03-0.08%。

硅：Si 在钢中能起到固溶强化的作用。Si 属于活泼元素，在空气环境中钢板表面不可避免会存在一定厚度的 SiO_2 氧化膜。适量的 SiO_2 氧化膜对钢板与瓷釉之间的密着起到促进作用。但是 SiO_2 氧化膜过厚会阻碍金属铁离子与瓷釉离子的相互交换。因此，本公开将冷轧搪瓷用钢中的 Si 含量控制在 0.01-0.04%。

锰：Mn 也是常见的钢板强化元素，起到固溶强化作用。Mn 还是良好的脱氧剂和脱硫剂，但形成的 MnS 夹杂物在高温时易被拉长而变成纺锤形状，使钢的性能有明显的各向异性。并且，Mn 含量过高还会影响钢的成形性和密着性能。因此，本公开将搪瓷用钢中的 Mn 含量控制在 0.15-0.35%。

硫：S 在普通用途的钢中是有害元素，通常在钢中以 MnS 夹杂物的形式存在，这种夹杂物会影响钢的横向性能。在本公开的搪瓷用钢中，加入适量的 Ti 和 RE 等强硫化物形成元素，通过控制元素比例，形成形态和尺寸合适的硫化物，同时改善钢板的韧性和抗鳞爆性能。因此，本公开将搪瓷用钢中的 S 含量控制在 0.002-0.012%。

铝：Al 在钢中作为脱氧剂加入，与 O 反应生成 Al_2O_3 ，去除吹氧冶炼时钢中的氧，避免形成大量的其他氧化物夹杂，有利于细化晶粒，提高钢的加工塑性。Al 还能固定钢中的 N，降低钢板的时效。然而，若 Al 含量过高，钢板上的搪瓷易出现鳞爆缺陷和密着强度下降的现象。因此，本公开将搪瓷用钢中的 Al 含量控制在 0.015-0.055%。

氮：N 固溶在钢中会引起时效，降低钢板的断裂延伸率。因此，在本公开的搪瓷用钢中，加入适量的 Ti，可以将 N 全部固定为 TiN 颗粒，不仅有利于钢板的抗鳞爆性能，还避免了固溶 N 引起的时效。因此，N 含量需严格控制，本公开将搪瓷用钢中的 N 含量控制在 $\leq 0.006\%$ 。

钛：Ti 在钢中属于活泼元素，按照亲和力大小依次与 O、N、S 和 C 形成相应的化合物。这些化合物在钢中的形成、溶解和析出，发挥其相应作用。在本公开的搪瓷用钢中，为充分发挥含 Ti 化合物对钢板的强度、抗鳞爆性能和密着性能等的促进作用，必须严格控制 Ti 的含量。这是因为：高温时 Ti 最先与 O 形成 TiO_2 ，但 TiO_2 析出物不宜过多，一方面 TiO_2 析出物过多会导致钢水的可浇性变差，水口堵塞现象严重，另一方面，过多的 TiO_2 会阻碍高温搪烧时瓷釉对钢板的浸润，降低密着强度。此外，Ti 在钢中还会形成弥散的 TiN、TiS 和 TiC 颗粒，一方面，这些颗粒本身对氢原子有一定的吸附作用，且经过冷变形后颗粒周围会产生微小孔洞，可以贮存酸洗和搪烧时产生的氢；另一方面，这些颗粒起到析出强化的作用，提高钢板的屈服强度和抗高温软化能力；此外，这些颗粒还可以阻止焊接热循环作用下过热区奥氏体晶粒的粗化，改善焊接接头的机械强度。然而，Ti 的含量过多会形成粗大的 TiN、TiS 和 TiC 颗粒，不仅损害钢板的成形性，而且对钢板的强度、抗鳞爆性能和焊接性能的提高有限。因此，本公开将搪瓷用钢中的 Ti 含量控制在 0.02-0.05%，优选 0.02-0.041%。

稀土：作为本公开的搪瓷用钢中必须添加的元素，RE 起到以下三方面的有利作用：1) RE 与 S 有较大的亲和力，减少了有害夹杂 MnS 的数量和进一步变形，起到了球化作用，可以明显削弱钢板的各向异性；2) 稀土元素的加入可以在不增加夹杂物总量的前提下，使单位体积内夹杂物的个数增加，即起到了细化夹杂物、提高夹杂物分散程度的作用，夹杂物越细小弥散，析出强化作用越明显，同时对氢扩散的抑制作用越强，可有效改善钢板的抗鳞爆作用；3) 稀土元素的加入还可以细化晶粒，同时提高钢板的强度和塑性。因此，本公开将搪瓷用钢中的 RE 含量控制在 0.005-0.015%。

钙：微量 Ca 在钢中形成稳定的高熔点夹杂物 CaO 和 CaS。这些夹杂物一般成圆形和多边形分布。MnS 等硫化物则依附于这些夹杂物上形核、生长，也呈与这些夹杂物类似的形态。因此，Ca 起到了改善夹杂物形态的作用，从而提高了钢板的力学性能。如果 Ca 含量控制不当，不仅达不到预期的冶金效果，反而会破坏钢的浇铸性能。因此，本公开将搪瓷用钢中的 Ca 含量控制在 $0 < \text{Ca} \leq 0.008\%$ 。

锆：微量 Zr 同样在钢中起到将细长条状的 MnS 转变为几乎没有延性的球形硫化物的作用，从而提高钢板的塑性和韧性。本公开将搪瓷用钢中的 Zr 含量控制在 $0 < \text{Zr} \leq 0.008\%$ 。

铜、铬和镍：当这些元素的含量控制在合理范围时，能促进钢板中铁离子与瓷釉离子的化学反应和相互扩散，改善钢板与瓷层之间的密着。另外，Ni 还可以抑制氢的扩散，提高抗鳞爆性能。然而，若这些元素的含量过高，则会提高合金成本，且对密着性能不利。因此，本公开将搪瓷用钢中的 Cu、Cr 和 Ni 含量分别控制在 0.01-0.06%、0.01-0.05% 和 0.005-0.05%。

在本公开的搪瓷用钢中,少量添加的钛主要和碳、氮、硫等形成弥散分布的第二相粒子。这些粒子一方面可以作为有效氢陷阱,提高钢板的抗鳞爆性能,另一方面还能在高温搪烧时溶入基体,在后续冷却过程中以更细小弥散的颗粒析出,使钢板高温烧结后保持较高的屈服强度。稀土元素主要与硫结合形成稀土硫化物,不仅可以改善钢中硫化物的形态,提高钢板的横向性能,而且可以进一步提高钢板的抗鳞爆性能。

在一个优选实施方式中,在本公开的搪瓷用钢中,RE 和 S 元素的质量百分比含量满足: $RE/S=1-3$ 。

本发明人发现,RE/S 的质量百分比对钢的成形性很重要。当 $RE/S < 1$ 时, S 主要以细长条状 MnS 的形式存在,严重损害钢板的横向性能。当 $RE/S > 3$ 时,过量的稀土会导致夹杂物总量的增加或尺寸过大,从而使得钢板的塑性和抗鳞爆性能提升有限。因此,在本公开的搪瓷用钢中,将 RE 与 S 元素的比例 (RE/S) 控制在 1-3。当 RE/S 在该范围内时,可以起到控制 MnS 形态的变质作用,使钢中的细长条状 MnS 夹杂物的数量减少,生成有益的稀土的复合硫化物,降低钢板的各向异性。

在一个优选实施方式中,在本公开的搪瓷用钢中,各化学元素的质量百分比含量还满足: $6 \times Ti / (3.43 \times N + 1.5 \times S - 0.32 \times RE + 4 \times C) \leq 1$; 式中各化学元素代入其质量百分比含量百分号前的数值。当各化学元素的含量满足该公式限定的范围时,能够保证含钛化合物呈细小弥散的状态分布,从而提高钢板的抗鳞爆性能、强度和塑性。

本公开的搪瓷用钢中的不可避免的杂质主要是 P 和 O。其中:

磷: P 特别在低温时,会增加钢的冷脆性。冷脆使加工和焊接性能变差,因此 P 的含量越低越好。因此,本公开将搪瓷用钢中的 P 含量控制在 $\leq 0.03\%$ 。

氧: 在冶炼时吹氧主要起到脱碳的作用。因此,钢水中不可避免地残留一定的氧。O 的含量越高,形成的钛和稀土氧化物夹杂的数量越多,尺寸越大,严重损害钢板的成形性。而且这些氧化物聚集在钢板表面,改变钢板的表面特性,从而影响钢板的涂搪性能。因此,本公开将搪瓷用钢中的 O 含量限定在 $\leq 0.005\%$ 。

在一个实施方式中,制造本公开的搪瓷用钢的方法包括如下步骤:

- (1) 冶炼、精炼和连铸;
- (2) 热装热送进保温坑,以减少铸坯加热时间和能源消耗,简化生产流程和提高生产节奏;
- (3) 铸坯加热;
- (4) 热轧和卷取;

(5) 酸洗;

(6) 冷轧, 其中冷轧压下率为 60-80%;

(7) 连续退火, 其中均热温度为 750-860°C, 均热时间为 100-300s, 过时效温度为 300-420°C, 过时效时间为 200-400s;

(8) 平整。

本公开的方法将冷轧压下率控制在 60-80%之间, 是因为冷轧压下率会影响再结晶晶粒的尺寸, 压下率越大, 则铁素体再结晶的形核质点越多, 越容易形成细小、均匀的等轴状铁素体。压下量过低则达不到上述目的, 过高则造成组织硬化程度高, 增加冷轧设备负荷。

此外, 本公开的方法通过合理的退火程序, 1) 确保了铁素体晶粒的再结晶和长大, 得到均匀细小的铁素体晶粒, 同时提高了钢板的强度和塑性; 2) 保证了{111}再结晶织构充分发展, 从而提高了钢板的冲压性能; 3) 使钛的化合物如 TiC、TiS 等颗粒在退火时部分溶解再析出, 一方面起到析出强化的作用, 另一方面也可以提高抗鳞爆性能。

在一个优选实施方式中, 在本公开的方法的步骤(3)中, 加热温度为 1120-1200°C, 保温时间 $\geq 240\text{min}$ 。通过使连铸坯的加热温度和保温时间在上述范围内, 可以保证连铸坯的合金成分和碳氮化物等充分固溶、扩散, 获得成分均匀的、细小的奥氏体组织。若温度过低或时间过短, 奥氏体成分不均匀性会遗传至成品组织, 导致成品组织偏析严重、力学性能受损。若温度过高或时间过长, 则连铸坯会发生脱碳或氧化, 奥氏体晶粒粗大, 浪费能源、材料, 且不利于钢板成品的性能。

在一个优选实施方式中, 在本公开的方法的步骤(4)中, 热轧的终轧温度为 780-920°C, 卷取温度为 620-700°C。当热轧的终轧温度控制在 780-920°C之间时, 可以在奥氏体未再结晶区获得足够多的变形量, 为细化晶粒做准备, 同时避免在两相区轧制成为混晶组织, 造成热轧板的力学性能不均匀。

在一个优选实施方式中, 热轧结束后, 钢板经层流冷却系统冷至 620-700°C之间, 然后进行卷取。这样可以保证钢板的成形性和第二相粒子的充分析出。

在一个优选实施方式中, 在本公开的方法的步骤(8)中, 平整压下率为 0.8-2.0%。通过将平整压下率控制在 0.8-2.0%, 一方面可以减缓或消除低合金钢的屈服平台, 提高钢板的冲压性能; 另一方面可以控制钢板表面的粗糙度, 增加钢板与瓷釉的结合度。

本公开的搪瓷用钢具有以下特点和有益效果:

本公开采用了低成本的合金设计和简便易控的制造工艺, 获得了成型性能优良、抗鳞爆性能优异和密着性能良好的搪瓷用钢, 并且解决了电热水器搪瓷内胆用钢板强度低的问题,

满足了搪瓷内胆较高刚度的需求。

本公开的搪瓷用钢通过添加少量的稀土元素，控制 RE/S 的配比关系和 Ca、Zr 的含量，优化了有害夹杂物 MnS 的形态和分布，一方面大幅提高了搪瓷用钢的成形性能，另一方面改善了抗鳞爆性能，减少了对抗鳞爆性能起重要作用的微合金元素 Ti 的加入量。将 Ti 的质量百分比控制在 0.02-0.05%，既可以减少 Ti 含量过高带来的钢水浇铸性差、钢板密着不良等问题，又可以降低合金成本。

本公开充分利用 Ti 的化合物在高温加热、高温卷取和连续高温快速退火工艺中的形成、溶解和析出特点，最终实现了细小、弥散的 Ti(C, N)、TiC 和 Ti₄C₂S₂ 在铁素体基体上均匀析出，不仅作为贮氢陷阱对抗鳞爆性能起到至关重要的作用，还起到了析出强化和抑制搪烧时晶粒长大的作用，提高了钢板的屈服强度和抗高温软化能力，使得钢板高温搪烧之后强度变化小，适用于制备大容积、对抗疲劳性能要求较高的搪瓷内胆。

基于此，本公开的搪瓷用钢实现了：屈服强度≥280MPa，抗拉强度≥340MPa，标距为 50mm 时的断裂延伸率为 30-40%，各向异性指数 Δr ≤0.45，氢穿透值 TH₂≥7.0min/mm²。并且，本公开的搪瓷用钢在 850℃的高温下搪烧 10min 后，屈服强度仍保持在 270MPa 以上。

附图说明

图 1 为实施例 A1 的搪瓷用钢的金相微观组织。
图 2 显示了实施例 A1 的搪瓷用钢在模拟高温搪烧后的金相微观组织。

具体实施方式

下面将结合具体的实施例和说明书附图对本公开的搪瓷用钢及其制造方法做进一步的解释和说明，然而该解释和说明并不对本公开的技术方案构成不当限定。实施例中所用试剂均可通过商业渠道获得。实施例中未注明具体条件的实验方法，系按照本领域已知的常规条件，或按照制造厂商所建议的条件进行操作。

实施例 A1-A6 和对比例 B1-B2

表 1 列出了实施例 A1-A6 的搪瓷用钢和对比例 B1-B2 中各化学元素的质量百分比。

表 1. (wt%，余量为 Fe 和除 O、P 以外的其他不可避免的杂质)

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	B1	B2
C	0.039	0.057	0.030	0.063	0.080	0.073	<u>0.011</u>	0.035
Si	0.024	0.010	0.015	0.028	0.034	0.040	0.021	<u>0.008</u>

Mn	0.33	0.18	0.21	0.15	0.27	0.35	<u>0.14</u>	0.21
P	0.006	0.013	0.009	0.030	0.024	0.018	0.021	0.013
S	0.0058	0.002	0.0067	0.0098	0.012	0.0048	0.0032	0.0046
Al	0.020	0.037	0.031	0.055	0.015	0.042	0.023	0.025
N	0.0048	0.0032	0.006	0.0024	0.0043	0.0037	0.0042	0.0027
Ti	0.029	0.035	0.020	0.026	0.050	0.041	<u>0.018</u>	<u>0.011</u>
RE	0.0068	0.005	0.0097	0.011	0.015	0.013	-	<u>0.0034</u>
Ca	0.003	0.005	0.0063	0.008	0.0042	0.0015	0.001	0.002
Zr	0.006	0.003	0.0078	0.0027	0.0055	0.0043	0.001	0.001
O	0.004	0.0023	0.0045	0.005	0.0037	0.0033	0.0036	0.0043
Cu	0.034	0.058	-	-	0.026	0.012	0.035	0.025
Cr	-	0.022	-	0.048	-	0.017	0.028	0.005
Ni	0.012	0.005	0.022	0.037	-	0.05	-	0.011
RE/S	1.17	2.5	1.45	1.12	1.25	2.71	-	<u>0.74</u>
I	0.97	0.87	0.81	0.57	0.86	0.80	<u>1.71</u>	0.43

注：表 1 中的 $I=6 \times Ti / (3.43 \times N + 1.5 \times S - 0.32 \times RE + 4 \times C) \leq 1$ ；式中各化学元素代入其质量百分比含量百分号前的数值。

实施例 A1-A6 的搪瓷用钢和对比例 B1-B2 的钢板采用以下步骤制得：

- 1) 铁水预处理；
- 2) 转炉冶炼：通过顶底复合吹炼，实现降碳、脱磷，去除有害气体和夹杂物，调整钢液的基本成分；
- 3) RH 精炼：在真空条件下，进行深脱碳、脱氧、脱硫，进一步去除钢液中的夹杂物和氢气、氮气等有害气体，实现表 1 中的各化学元素质量百分比的精确控制；实现夹杂物的形态控制；
- 4) 连铸：将钢水制成 230mm 厚的连铸坯；
- 5) 将连铸坯采用辊道直接热装热送至保温坑；
- 6) 铸坯加热：板坯加热温度为 1120-1200℃，保温时间在 240min 以上；
- 7) 热轧：终轧温度为 780-920℃，然后钢板经层流冷却系统冷却至卷取温度进行卷取，卷取温度为 620-700℃；
- 8) 酸洗，去除钢板表面的氧化铁皮；
- 9) 冷轧：冷轧压下率为 60-80%；
- 10) 连续退火：其中均热温度为 750-860℃，均热时间为 100-300s，过时效段温度为

300-420℃，过时效时间为 200-400s；

11) 平整：平整压下率为 0.8-2.0%。

表 2-1 和表 2-2 列出了实施例 A1-A6 的搪瓷用钢和对比例 B1-B2 的钢板的具体工艺参数。

表 2-1.

序号	加热步骤		热轧步骤		冷轧步骤	
	加热温度/℃	保温时间/min	终轧温度/℃	卷取温度/℃	冷轧压下率/%	冷轧板厚度/mm
A1	1150	245	890	650	66	1.50
A2	1185	240	920	620	80	1.55
A3	1120	255	805	675	75	1.80
A4	1135	265	780	700	68	2.00
A5	1200	250	855	680	72	1.70
A6	1170	245	870	635	60	1.75
B1	1185	260	900	655	69	1.60
B2	1170	255	875	670	73	1.55

表 2-2.

序号	连续退火步骤				平整步骤
	均热温度 /℃	均热时间 /s	过时效段温度 /℃	过时效段时间 /s	平整压下率 /%
A1	820	210	380-320	335	1.4
A2	840	100	400-320	350	2.0
A3	805	235	415-340	260	1.0
A4	860	150	420-360	200	0.8
A5	750	300	395-310	320	1.2
A6	790	270	375-300	400	1.6
B1	785	240	405-325	275	1.2
B2	825	195	410-315	325	1.4

需要说明的是，实际操作过程中过时效温度是变化的，并非是稳定在一个固定值，而是在过时效时间段内，温度逐步降低，因此表 2-2 中的过时效温度在各实施例和对比例中呈现为一段范围值而不是点值。

对实施例 A1-A6 的搪瓷用钢和对比例 B1-B2 的钢板进行各项性能测试，结果列于表 3

中。其中，实施例 A1-A6 和对比例 B1-B2 在室温下的横向力学性能包括屈服强度 R_{eL} 、抗拉强度 R_m 、断裂延伸率 A_{50mm} 和各向异性指数 Δr 。

此外，表 3 还列出了参照 BS EN10209 规定的电化学方法测得的钢板的氢渗透时间，然后换算成 1mm 厚钢板所对应的氢渗透值 TH_2 。

将实施例 A1-A6 和对比例 B1-B2 放置在 850℃ 的电阻加热炉中保温 10min 以进行模拟高温搪烧试验，然后取出并空冷至室温。对经过高温烧结的试样的屈服强度进行测试，结果也列于表 3 中。

表 3.

序号	室温下钢板的横向力学性能				钢板抗鳞爆性能	850℃ 下保温 10min	
	R_{eL}/MPa	R_m/MPa	$A_{50mm}/\%$	Δr	$TH_2/(\text{min}/\text{mm}^2)$	R_{eL}/MPa	屈服强度下降幅度 /MPa
A1	306	361	36.3	0.35	8.3	293	13
A2	332	389	34.7	0.32	10.2	321	11
A3	283	347	38.9	0.23	7.8	272	11
A4	337	388	35.0	0.42	11.5	325	12
A5	357	406	31.3	0.38	12.0	343	14
A6	346	395	31.7	0.22	10.8	335	11
B1	<u>212</u>	<u>274</u>	37.9	<u>0.86</u>	<u>4.3</u>	<u>179</u>	<u>33</u>
B2	<u>266</u>	<u>325</u>	36.4	<u>0.73</u>	<u>5.7</u>	<u>228</u>	<u>38</u>

结合表 1 和表 3 可以看出，实施例 A1-A6 在室温下的屈服强度在 283-357MPa 之间，抗拉强度在 347-406MPa 之间，断裂延伸率在 31.3-38.9% 之间，各项异性指数在 0.42 以下，氢渗透值 $TH_2 \geq 7 \text{ min}/\text{mm}^2$ ，并且在 850℃ 下搪烧 10min 后，屈服强度保持在 270MPa 以上，屈服强度的下降幅度控制在 15MPa 以内。

可以看出，本公开的搪瓷用钢的各向异性小，有利于提升钢板的冲压均匀性，减少材料的切损率。此外，本公开的搪瓷用钢还具有优异的贮氢性能，可保证双面或单面涂搪后不发生鳞爆；并且高温模拟搪烧后仍可保持较高的屈服强度，这对于提高搪瓷内胆的抗疲劳能力和使用寿命非常有利。

相比之下，对比例 B1-B2 的横向拉伸强度低，各向异性较大，且搪烧之后屈服强度显著降低，且贮氢能力也不足。

图 1 示出了实施例 A1 的金相显微组织。可以看出，该钢板的显微组织为均匀的铁素体

晶粒+少量的珠光体，珠光体位于铁素体晶粒的三叉晶界处，铁素体基体上还分布有 Ti 和 RE 的复合硫化物、Ti 的析出物。

在各实施例中，铁素体细小，铁素体的晶粒度均为 9-10 级。

在各实施例中，Ti 和 RE 的复合硫化物为圆形或椭圆形的(Ti, Mn)S 和(RE, Mn)S，其尺寸为 2-20 μm ，横/纵尺寸比为 0.8-2。Ti 的析出物包括 Ti(C, N)、TiC 和 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ ，这些析出物的尺寸为 1-300 nm 之间。

图 2 示出了实施例 A1 经模拟高温搪烧后的金相显微组织。可以看出，铁素体晶粒发生了均匀长大，平均晶粒尺寸由 12.0 μm 增加至 14.0 μm ，没有发生异常长大。

需要说明的是，本公开中各技术特征的组合方式并不限于权利要求中所记载的组合方式或实施例中的组合方式，本公开中记载的所有技术特征可以以任何方式进行自由组合或结合，除非相互之间产生矛盾。

需要注意的是，以上所列举的实施例仅为本公开的具体实例。显然本公开不局限于以上实施例，随之做出的类似变化或变形是本领域技术人员能从本公开公开的内容直接得出或者很容易便联想到的，均应属于本公开的保护范围。

权 利 要 求 书

1. 一种搪瓷用钢, 其中, 所述搪瓷用钢除含有 Fe 和不可避免的杂质之外, 还含有质量百分比如下的下述化学元素:

C: 0.03-0.08%, Si: 0.01-0.04%, Mn: 0.15-0.35%, S: 0.002-0.012%, Al: 0.015-0.055%, N $\leq$ 0.006%, Ti: 0.02-0.05%, RE: 0.005-0.015%, $0 < \text{Ca} \leq 0.008\%$, $0 < \text{Zr} \leq 0.008\%$, 以及选自 Cu: 0.01-0.06%、Cr: 0.01-0.05%和 Ni: 0.005-0.05%中的至少一种;

其中, 所述搪瓷用钢不含 Nb 和 B 元素。

2. 如权利要求 1 所述的搪瓷用钢, 其中, 所述搪瓷用钢的各化学元素的质量百分比含量如下:

C: 0.03-0.08%, Si: 0.01-0.04%, Mn: 0.15-0.35%, S: 0.002-0.012%, Al: 0.015-0.055%, N $\leq$ 0.006%, Ti: 0.02-0.05%, RE: 0.005-0.015%, $0 < \text{Ca} \leq 0.008\%$, $0 < \text{Zr} \leq 0.008\%$, 以及选自 Cu: 0.01-0.06%、Cr: 0.01-0.05%和 Ni: 0.005-0.05%中的至少一种; 余量为 Fe 和不可避免的杂质。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的搪瓷用钢, 其中, RE 和 S 元素的质量百分比含量满足: RE/S=1-3。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的搪瓷用钢, 其中, 各化学元素的质量百分比含量还满足:

$$6 \times \text{Ti} / (3.43 \times \text{N} + 1.5 \times \text{S} - 0.32 \times \text{RE} + 4 \times \text{C}) \leq 1;$$

式中各化学元素代入其质量百分比含量百分号前的数值。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的搪瓷用钢, 其中, 所述不可避免的杂质包括 P 和/或 O, 并且 P $\leq$ 0.03%和/或 O $\leq$ 0.005%。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的搪瓷用钢, 其中, 所述搪瓷用钢的微观组织为铁素体+珠光体, 珠光体分布在铁素体的三叉晶界处, 珠光体的体积相比例低于 6%。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的搪瓷用钢, 其中, 铁素体基体上还分布有 Ti 和 RE 的复合硫化物、Ti 的析出物。

8. 如权利要求 7 所述的搪瓷用钢, 其中, Ti 和 RE 的复合硫化物为圆形或椭圆形的 (Ti, Mn)S 和 (RE, Mn)S, 所述复合硫化物的尺寸为 2-20 μm , 横/纵尺寸比为 0.8-2。

9. 如权利要求 7 所述的搪瓷用钢, 其中, Ti 的析出物包括 Ti(C, N)、TiC 和 Ti₄C₂S₂, 所述析出物的尺寸为 1-300 nm。

10. 如权利要求 6 所述的搪瓷用钢, 其中, 铁素体的晶粒度为 9-10 级。

11. 如权利要求 1 或 2 所述的搪瓷用钢, 其中, 所述搪瓷用钢的屈服强度 $\geq 280\text{MPa}$, 抗拉强度 $\geq 340\text{MPa}$, 标距为 50mm 时的断裂延伸率为 30-40%, 各向异性指数 $\Delta r \leq 0.45$, 氢穿透值 $\text{TH}_2 \geq 7.0\text{min/mm}^2$ 。

12. 一种制造权利要求 1-11 中任一项所述的搪瓷用钢的方法, 其中, 包括如下步骤:

(1) 冶炼、精炼和连铸, 得到铸坯;

(2) 将铸坯热装热送至保温坑;

(3) 铸坯加热;

(4) 热轧和卷取;

(5) 酸洗;

(6) 冷轧, 其中冷轧压下率为 60-80%;

(7) 连续退火, 其中均热温度为 $750-860^\circ\text{C}$, 均热时间为 100-300s, 过时效温度为 $300-420^\circ\text{C}$, 过时效时间为 200-400s;

(8) 平整。

13. 如权利要求 12 所述的方法, 其中, 在步骤 (3) 中, 加热温度为 $1120-1200^\circ\text{C}$, 保温时间 $\geq 240\text{min}$ 。

14. 如权利要求 12 所述的方法, 其中, 在步骤 (4) 中, 热轧的终轧温度为 $780-920^\circ\text{C}$, 卷取温度为 $620-700^\circ\text{C}$ 。

15. 如权利要求 12 所述的方法, 其中, 在步骤 (8) 中, 平整压下率为 0.8-2.0%。

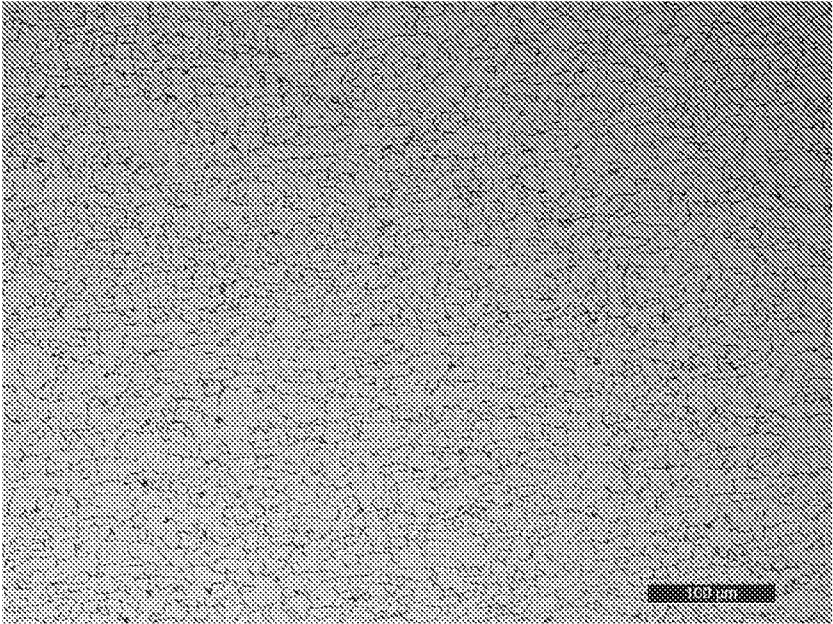


图 1

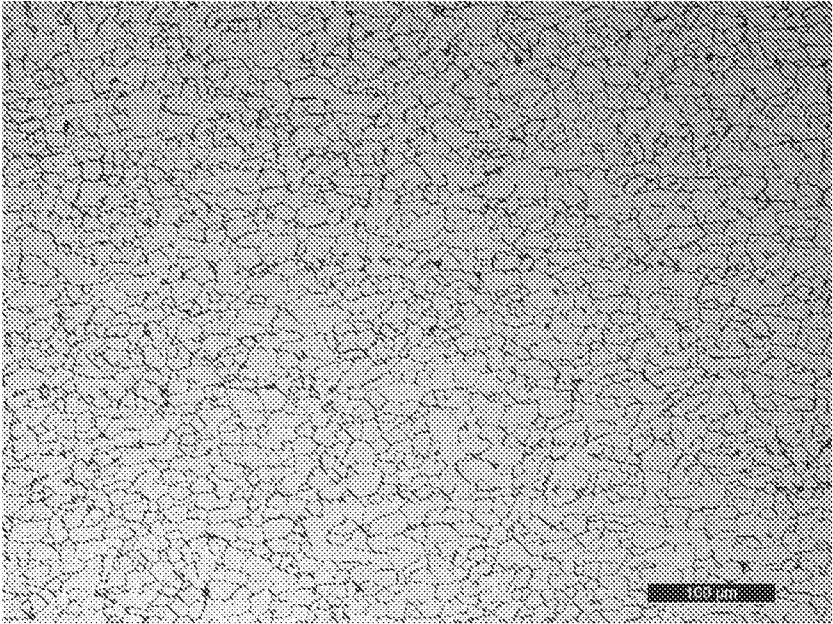


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/071439

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C38/02(2006.01)i; C22C38/04(2006.01)i; C22C38/06(2006.01)i; C22C38/08(2006.01)i; C22C38/14(2006.01)i;
C22C38/16(2006.01)i; C22C38/18(2006.01)i; C21D8/00(2006.01)i; C21D1/26(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)

IPC: C22C, C21D

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)

CNXTX, WPABSC, WPABS, ENTXT, DWPI, ENTXTC, Patentics, 中国期刊网全文数据库, China Journal Network Full-text Database (CJFD), ISI Web of Science: 宝山钢铁股份有限公司, 魏娇, 孙全社, 郭亮亮, 曲李能, 王俊凯, 王木, 王金涛, 蒋小明, 搪瓷, 碳, 硅, 锰, 铝, 钛, 稀土, 铬, 镍, 铜, 铁素体, 珠光体, 热轧, 冷轧, 退火, 热处理, enamel, C, carbon, Si, silicon, Mn, manganese, Al, alumin?, Ti, titanium, RE, rare earth, Cu, copper, Ni, nickel, Cr, chromium, anneal, heat treatment, ferrite, pearlite, roll

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 110777301 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) 11 February 2020 (2020-02-11) description, paragraphs 11, 36-38, 40-46, 48, 50, 52, and 89	1-15
Y	CN 112119174 A (NIPPON STEEL CORP.) 22 December 2020 (2020-12-22) description, paragraphs 47, 51, 84, and 86	1-15
Y	CN 101812630 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) 25 August 2010 (2010-08-25) description, paragraphs 14-17, 33-36, and 57	1-15
Y	CN 113684413 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) 23 November 2021 (2021-11-23) description, paragraphs 58 and 63	12-15
A	CN 102747309 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) 24 October 2012 (2012-10-24) entire document	1-15
A	JP H02156040 A (KOBE STEEL LTD.) 15 June 1990 (1990-06-15) entire document	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“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)
“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

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 March 2024

Date of mailing of the international search report

11 March 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

**China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/071439

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP H02235551 A (NIPPON STEEL CORP.) 18 September 1990 (1990-09-18) entire document	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2024/071439

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110777301	A	11 February 2020	CN	110777301	B	14 May 2021
CN	112119174	A	22 December 2020	KR	20210002639	A	08 January 2021
				KR	102504491	B1	28 February 2023
				WO	2019221286	A1	21 November 2019
				JP	6683294	B1	15 April 2020
				JPWO	2019221286	A1	28 May 2020
				CN	112119174	B	04 March 2022
CN	101812630	A	25 August 2010	CN	101812630	B	29 February 2012
CN	113684413	A	23 November 2021	WO	2021233247	A1	25 November 2021
				CN	113684413	B	28 June 2022
				JP	2023526409	A	21 June 2023
CN	102747309	A	24 October 2012	WO	2014015823	A1	30 January 2014
JP	H02156040	A	15 June 1990	None			
JP	H02235551	A	18 September 1990	JP	2857762	B2	17 February 1999

A. 主题的分类

C22C38/02(2006.01)i; C22C38/04(2006.01)i; C22C38/06(2006.01)i; C22C38/08(2006.01)i; C22C38/14(2006.01)i; C22C38/16(2006.01)i; C22C38/18(2006.01)i; C21D8/00(2006.01)i; C21D1/26(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)

IPC: C22C, C21D

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))

CNTEXT, WPABSC, WPABS, ENTXT, DWPI, ENTXTC, Patentics, 中国期刊网全文数据库, ISI Web of Science: 宝山钢铁股份有限公司, 魏娇, 孙全社, 郭亮亮, 曲李能, 王俊凯, 王木, 王金涛, 蒋小明, 搪瓷, 碳, 硅, 锰, 铝, 钛, 稀土, 铬, 镍, 铜, 铁素体, 珠光体, 热轧, 冷轧, 退火, 热处理, enamel, C, carbon, Si, silicon, Mn, manganese, Al, alumin?, Ti, titanium, RE, rare earth, Cu, copper, Ni, nickel, Cr, chromium, anneal, heat treatment, ferrite, pearlite, roll

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
Y	CN 110777301 A (宝山钢铁股份有限公司) 2020年2月11日 (2020 - 02 - 11) 说明书第11、36-38、40-46、48、50、52、89段	1-15
Y	CN 112119174 A (日本制铁株式会社) 2020年12月22日 (2020 - 12 - 22) 说明书第47、51、84、86段	1-15
Y	CN 101812630 A (宝山钢铁股份有限公司) 2010年8月25日 (2010 - 08 - 25) 说明书第14-17、33-36、57段	1-15
Y	CN 113684413 A (宝山钢铁股份有限公司) 2021年11月23日 (2021 - 11 - 23) 说明书第58、63段	12-15
A	CN 102747309 A (宝山钢铁股份有限公司) 2012年10月24日 (2012 - 10 - 24) 全文	1-15
A	JP H02156040 A (KOBE STEEL LTD.) 1990年6月15日 (1990 - 06 - 15) 全文	1-15

☒ 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

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“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

2024年3月4日

国际检索报告邮寄日期

2024年3月11日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

李娇

电话号码 (+86) 010-53962678

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

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 H02235551 A (NIPPON STEEL CORP.) 1990年9月18日 (1990 - 09 - 18) 全文	1-15

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/071439

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	110777301	A	2020年2月11日	CN	110777301	B	2021年5月14日
CN	112119174	A	2020年12月22日	KR	20210002639	A	2021年1月8日
				KR	102504491	B1	2023年2月28日
				WO	2019221286	A1	2019年11月21日
				JP	6683294	B1	2020年4月15日
				JPWO	2019221286	A1	2020年5月28日
				CN	112119174	B	2022年3月4日
CN	101812630	A	2010年8月25日	CN	101812630	B	2012年2月29日
CN	113684413	A	2021年11月23日	WO	2021233247	A1	2021年11月25日
				CN	113684413	B	2022年6月28日
				JP	2023526409	A	2023年6月21日
CN	102747309	A	2012年10月24日	WO	2014015823	A1	2014年1月30日
JP	H02156040	A	1990年6月15日	无			
JP	H02235551	A	1990年9月18日	JP	2857762	B2	1999年2月17日