

(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
2021 年 3 月 25 日 (25.03.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/052312 A1

(51) 国际专利分类号:

C22C 38/16 (2006.01) B22D 11/06 (2006.01)
C22C 38/02 (2006.01) C21D 1/74 (2006.01)
C22C 38/12 (2006.01) C21D 8/02 (2006.01)
C22C 38/06 (2006.01) C21D 11/00 (2006.01)
C22C 38/04 (2006.01) C21D 1/00 (2006.01)
C22C 33/04 (2006.01)

(72) 发明人: 吴建春 (WU, Jianchun); 中国上海市宝山区富锦路 885 号, Shanghai 201900 (CN)。 方园 (FANG, Yuan); 中国上海市宝山区富锦路 885 号, Shanghai 201900 (CN)。

(74) 代理人: 上海专利商标事务所有限公司 (SHANGHAI PATENT & TRADEMARK LAW OFFICE, LLC); 中国上海市桂平路 435 号, Shanghai 200233 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/115280

(22) 国际申请日: 2020 年 9 月 15 日 (15.09.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201910888738.9 2019 年 9 月 19 日 (19.09.2019) CN
201910888765.6 2019 年 9 月 19 日 (19.09.2019) 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)。

(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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(54) Title: MARTENSITIC STEEL STRIP AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 马氏体钢带及其制造方法

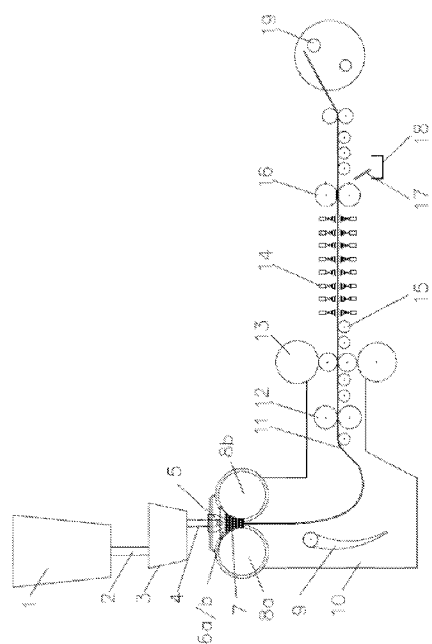


图 1

(57) Abstract: A thin-gauge martensitic steel strip and a manufacturing method therefor, the steel strip comprising the following ingredients in weight percentage: C: 0.16-0.26%, Si: 0.1-0.5%, Mn: 0.4-1.7%, P $\leq$ 0.02%, S $\leq$ 0.007%, N: 0.004-0.010%, Als: $<$ 0.001%, optional B: 0.001-0.006%, total oxygen [O]_T: 0.007-0.020%, and the remainder being Fe and other inevitable impurities. In addition, the steel strip satisfies the following: containing one or two among Cu: 0.1-0.6% or Sn: 0.005-0.04%; containing one or two among Nb: 0.01-0.08% and Mo: 0.1-0.4%; and Mn/S $>$ 250. According to the present invention, residual Sn, Cu and like elements in scrap steel are used to smelt molten steel, and Nb/Mo and like microalloy elements and optional B are selectively added to steel. During the smelting process, the basicity of slag, the type and melting point of inclusions in steel, the content of free oxygen in molten steel and the content of acid-soluble aluminum Als are controlled; and then dual-roller thin strip continuous casting is performed to cast a cast strip, and the described steel strip is obtained by on-line hot rolling and rapid cooling by means of gas atomization.

(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))。

(57) 摘要: 一种薄规格马氏体钢带及其制造方法, 其成分重量百分比为: C: 0.16-0.26%, Si: 0.1-0.5%, Mn: 0.4-1.7%, $P \leq 0.02\%$, $S \leq 0.007\%$, N: 0.004-0.010%, Als: $< 0.001\%$, 任选的B: 0.001-0.006%, 总氧 [O]_T: 0.007-0.020%; 余量为Fe和其他不可避免杂质, 且同时满足: 含有Cu: 0.1-0.6%或Sn: 0.005-0.04%中的一种或两种; 含有Nb: 0.01-0.08%, Mo: 0.1-0.4%中的一种或两种; $Mn/S > 250$ 。本发明利用废钢中残余的Sn、Cu等元素进行钢水的冶炼, 并在钢中有选择地添加Nb/Mo等微合金元素和任选的B; 冶炼过程中通过控制渣的碱度、钢中夹杂物类型及熔点、钢水中的游离氧含量、酸溶铝Als含量; 然后进行双辊薄带连铸浇铸出铸带, 经在线热轧、雾化快速冷却获得。

马氏体钢带及其制造方法

5 技术领域

本发明属于连铸工艺，具体涉及马氏体钢带及其制造方法。

背景技术

在传统钢铁生产流程中，锡（Sn）、铜（Cu）是钢中典型的残余元素或有害元素，炼钢过程中要充分地去掉 Sn、Cu 非常困难而且也是非常昂贵，一旦钢中含有 Sn、Cu，基本是无法彻底消除的，只能通过稀释钢水来降低 Sn、Cu 的含量，这些都造成钢铁产品冶炼成本的升高。

近年来，由于废钢的连续循环利用，废钢资源越来越多，电价也持续降低，国内基于废钢的短流程电炉炼钢日益兴起，导致钢中的 Sn、Cu 等残余元素的含量逐渐升高，钢中的 Sn、Cu 是易偏析元素，容易富集在晶界导致裂纹等缺陷发生，因此在传统的工艺中 Sn、Cu 元素的含量是被严格控制的，在普通结构用钢中，对 Sn、Cu 的含量均有明确的要求： $\text{Sn (wt\%)} \leq 0.005\%$ ； $\text{Cu (wt\%)} \leq 0.2\%$ 。

因此，如果能对钢（特别是废钢）中 Sn、Cu 等残余元素做到合理利用，“化害为利”，将对整个冶金界产生积极的影响；可以实现对现有废钢或低品质劣质矿资源（高锡矿、高铜矿）的有效利用，促进钢的循环利用，降低生产成本，实现钢铁业可持续发展。

传统的薄带钢大都是由厚度达 70-200mm 的铸坯经过多道次连续轧制生产出来的，传统热轧工艺流程是：连铸+铸坯再加热保温+粗轧+精轧+冷却+卷取，即首先通过连铸得到厚度为 200mm 左右的铸坯，对铸坯进行再加热并保温后，再进行粗轧和精轧，得到厚度一般大于 2mm 的钢带，最后对钢带进行层流冷却和卷取，完成整个热轧生产过程。如果要生产厚度小于 1.5mm（含）的钢带，则难度相对较大，通常要对热轧钢带进行后续冷轧以及退火来完成。且工艺流程长、能耗高、机组设备多、基建成本高，导致生产成本较高。

薄板坯连铸连轧工艺流程是：连铸+铸坯保温均热+热连轧+冷却+卷取。该

工艺与传统工艺的主要区别是：薄板坯工艺的铸坯厚度大大减薄，为 50-90mm，由于铸坯薄，铸坯只要经过 1~2 道次粗轧（铸坯厚度为 70-90mm 时）或者不需要经过粗轧（铸坯厚度为 50mm 时），而传统工艺的连铸坯要经过反复多道次轧制，才能减薄到精轧前所需规格；而且薄板坯工艺的铸坯不经冷却，直接进入均热炉进行均热保温，或者少量补温，因此薄板坯工艺大大缩短了工艺流程，降低了能耗，减少了投资，从而降低了生产成本。但薄板坯连铸连轧由于较快的冷速会导致钢材强度提高，屈服比提高，从而增加轧制载荷，使得可经济地生产热轧产品的厚度规格也不可能太薄，一般为 $\geq 1.5\text{mm}$ ，见中国专利 CN200610123458.1, CN200610035800.2 以及 CN200710031548.2，且这些专利均未涉及元素 Sn 和 Cu。

近年来兴起的一种全无头薄板坯连铸连轧工艺（简称：ESP），是在上述半无头薄板坯连铸连轧工艺的基础上发展起来的一种改进工艺，ESP 实现了板坯连铸的无头轧制，取消了板坯火焰切割和起保温均热、板坯过渡作用的加热炉，整条产线长度大大缩短到 190 米左右，连铸机连铸出来的板坯厚度在 90-110mm，宽度在 1100-1600mm，连铸出来的板坯通过一段感应加热辊道对板坯起到保温均热的作用，然后再依次进入粗轧、精轧、层冷、卷取工序得到热轧板，这种工艺由于实现了无头轧制，可以得到最薄 0.8mm 厚度的热轧板，拓展了热轧板的规格范围，再加上其单条产线产量可达 220 万 t/年规模。目前该工艺得到了快速发展和推广，目前世界上已有多条 ESP 产线在运营生产。

比薄板坯连铸连轧更短的工艺流程是薄带连铸连轧工艺，薄带连铸技术是冶金及材料研究领域内的一项前沿技术，它的出现为钢铁工业带来一场革命，它改变了传统冶金工业中钢带的生产过程，将连续铸造、轧制、甚至热处理等整合为一体，使生产的薄带坯经过一道次在线热轧就一次性形成薄钢带，大大简化了生产工序，缩短了生产周期，其工艺线长度仅 50m 左右；设备投资也相应减少，产品成本显著降低，是一种低碳环保的热轧薄带生产工艺。双辊薄带连铸工艺是薄带连铸工艺的一种主要形式，也是世界上唯一实现产业化的一种薄带连铸工艺。

双辊薄带连铸典型的工艺流程如图 1 所示，大包 1 中的熔融钢水通过大包长水口 2、中间包 3、浸入式水口 4 以及布流器 5 直接浇注在一个由两个相对转动并能够快速冷却的结晶辊 8a、8b 和侧封装置 6a、6b 围成的熔池 7 中，钢水在结晶辊 8a、8b 旋转的周向表面凝固形成凝固壳并逐渐生长，进而在两结晶辊辊缝最小处(nip

点) 形成 1-5mm 厚的铸带 11, 铸带经由导板 9 导向夹送辊 12 送入轧机 13 中轧制成 0.7-2.5mm 的薄带, 随后经过冷却装置 14 冷却, 经飞剪装置 16 切头后, 最后送入卷取机 19 卷取成卷。

5 碳钢中的马氏体是奥氏体通过快速冷却或淬火形成的。奥氏体有特殊的 FCC 晶体结构。在自然冷却下, 奥氏体会转变成铁素体和渗碳体。然而, 在快速冷却或淬火条件下, FCC 晶体结构的奥氏体会转变成成为高应变的 BCT 晶体结构的铁素体, 它是碳的过饱和固溶体。剪切应变导致的大量位错是该钢种最初的强化机理。马氏体效应是在奥氏体冷却过程中达到马氏体转变开始温度以及母奥氏体在热力学上变得不稳定时开始的。当试样被淬火时, 奥氏体转变成马氏体的比例不断增加, 直到较低地转变温度时才转变完成。

马氏体钢被越来越多地应用在一些需要高强的领域, 比如汽车用钢领域。其典型的抗拉强度范围一般为 1000-1500MPa, 主要用于车身碰撞保护的保险杠等安全部件, 近年来, 汽车上应用高强钢的比例逐年增加, 薄规格高强马氏体钢产品的应用给汽车工业在轻量化、降低能耗和提高燃油经济性上面提供了广阔空间。

15 采用薄带连铸来生产马氏体钢, 由于厚度较薄, 对于厚度小于 1.5mm (含) 的薄规格热轧高强产品, 薄带连铸工艺具有较强的制造和成本优势。马氏体钢带以热轧状态直接供货的产品规格特征厚度为 1.0、1.1、1.2、1.25、1.4mm 和 1.5mm 等, 由于产品厚度较薄, 传统薄规格的马氏体钢, 很多厂家由于传统热连轧线的能力限制, 一般采用先热连轧工艺生产, 然后进行冷轧, 再进入到连续退火线上进行加热到奥氏体相区后, 最后淬火形成马氏体钢, 这样的生产流程增加了薄规格马氏体高强钢的生产成本。

25 热轧带钢作为薄规格热轧板或者“以热代冷”产品使用时, 对带钢表面质量要求很高。一般要求带钢表面氧化皮的厚度越薄越好, 这就需要在铸带后续的各个阶段控制氧化铁皮的生成, 如在双辊薄带连铸典型工艺中, 在结晶辊直至轧机入口均采用密闭室装置防止铸带氧化, 在密闭室装置内如美国专利 US6920912 添加氢气以及在美国专利 US20060182989 中控制氧气含量小于 5%, 均可以控制铸带表面的氧化皮厚度。但是在轧机至卷取这段输送过程如何控制氧化皮的厚度很少有关专利涉及, 尤其是在采用层流冷却或喷淋冷却对带钢进行冷却的过程中, 高温的带钢与冷却水接触, 铸带表面的氧化皮厚度增长很快。同时, 高温的带钢与冷却水接触还会

带来很多问题：其一，会在带钢表面形成水斑（锈斑），影响表面质量；其二，层流冷却或喷淋冷却用的冷却水容易造成带钢表面局部冷却不均匀，造成带钢内部微观组织的不均匀，从而造成带钢性能的不均匀，影响产品质量；其三，带钢表面局部冷却不均匀，会造成板形的恶化，影响板形质量。

5 但是，薄带连铸由于其本身的快速凝固工艺特性，生产的钢种普遍存在组织不均匀、延伸率偏低、屈强比偏高、成型性不好的问题；同时铸带奥氏体晶粒具有明显不均匀性，会导致奥氏体相变后所获得的最终产品组织也不均匀，从而导致产品的性能不稳定。因此采用薄带连铸生产线来生产一些汽车行业、石化行业需要的具有高强的产品，具有一定难度，具有一定的挑战，因此，采用薄带连铸生产高强马氏体钢时，照搬传统的成分工艺是无法生产的，需要在成分和工艺上有突破。

10

发明内容

本发明的目的在于提供一种马氏体钢带及其制造方法，采用薄带连铸工艺生产热轧薄规格马氏体钢带，可以省去传统马氏体钢带生产中诸多复杂的中间步骤，通过单道次在线热轧即可达到期望产品厚度，且不需经过冷轧，直接供给市场使用，达到“以热带冷”目的；本发明可充分利用废钢中的 Cu、Sn 元素，对钢中的 Cu、Sn 元素做到“化害为利”，促进废钢资源的循环再利用，有效降低生产成本，实现钢铁业可持续发展。本发明与传统冷轧马氏体钢带相比，生产的能耗和 CO₂ 排放大幅度降低，是一种绿色环保的产品。

15

20 为达到上述目的，本发明的技术方案是：

本发明利用废钢中残余的 Sn、Cu 等元素进行钢水的冶炼，并在钢中有选择地添加 Nb/Mo 等微合金元素和任选的 B 元素；冶炼过程中通过控制渣的碱度、钢中夹杂物类型及熔点、钢水中的游离氧含量、酸溶铝 Als 含量；然后进行双辊薄带连铸浇铸出 1.5-3mm 厚的铸带，铸带出结晶辊后直接进入到一个有非氧化性气氛的下密闭室中，并在密闭情况下进入在线轧机进行热轧；轧制后的带钢采用气雾化快速淬火方式，将带钢冷却到 300℃ 以下；最后生产的钢卷可以进行等温回火处理，也可以进入连退生产线进行时效处理。气雾化冷却方式可以有效减小带钢表面氧化皮厚度，改善带钢温度均匀性，提高带钢表面质量。

25

具体的，本发明所述马氏体钢带，其成分重量百分比为：C：0.16-0.26%，Si：

0.1-0.5%, Mn: 0.4-1.7%, $P \leq 0.02\%$, $S \leq 0.007\%$, N: 0.004-0.010%, Als: $<0.001\%$, 任选的 B: 0.001-0.006%, 总氧 $[O]_T$: 0.007-0.020%; 余量为 Fe 和其他不可避免杂质, 且同时满足:

含有 Cu: 0.1-0.6%和 Sn: 0.005-0.04%中的一种或两种;

5 含有 Nb: 0.01-0.08%和 Mo: 0.1-0.4%中的一种或两种;

Mn/S >250 。

在一些实施方案中, 本发明的马氏体钢带为薄规格马氏体钢带, 优选热轧后的厚度为 0.5-2.5mm, 更优选 1.0-1.8mm。

10 在一些实施方案中, 本发明的马氏体钢带是一种含 B 马氏体钢带, 其成分重量百分比为: C: 0.16-0.26%, Si: 0.1-0.5%, Mn: 0.4-1.7%, $P \leq 0.02\%$, $S \leq 0.007\%$, N: 0.004-0.010%, Als $<0.001\%$, B: 0.001-0.006%, 总氧 $[O]_T$: 0.007-0.020%; 余量为 Fe 和其他不可避免杂质; 且同时满足: 包含 Cu: 0.1-0.6%和 Sn: 0.005-0.04%中的一种或两种, 包含 Nb: 0.01-0.08%和 Mo: 0.1-0.4%中的一种或两种, Mn/S >250 。

15 在一些实施方案中, 本发明的马氏体钢带不含有 B, 其成分重量百分比为: C: 0.16-0.26%, Si: 0.1-0.5%, Mn: 0.4-1.7%, $P \leq 0.02\%$, $S \leq 0.007\%$, N: 0.004-0.010%, Als $<0.001\%$, 总氧 $[O]_T$: 0.007-0.020%; 余量为 Fe 和其他不可避免杂质; 且同时满足: 包含 Cu: 0.1-0.6%和 Sn: 0.005-0.04%中的一种或两种, 包含 Nb: 0.01-0.08%和 Mo: 0.1-0.4%中的一种或两种, Mn/S >250 。

20 在一些实施方案中, 本发明的马氏体钢带同时含有: Cu: 0.1-0.6%和 Sn: 0.005-0.04%。

在一些实施方案中, 本发明的马氏体钢带的显微组织为马氏体 (M), 或马氏体 (M)+贝氏体 (B), 其中, 微观组织为马氏体 (M)+贝氏体 (B)时, 马氏体 (M)体积分数至少为 75%。

25 本发明所述马氏体钢带的屈服强度为 800-1200MPa, 抗拉强度为 1100-1900MPa, 延伸率为 3-13%, 如 3-12%。

本发明所述马氏体钢带的成分设计中:

C: C 是钢中最经济、最基本的强化元素, 通过固溶强化和析出强化来提高钢的强度。C 是奥氏体转变过程中析出渗碳体必不可少的元素, 因此 C 含量的高低在很大程度上决定钢的强度级别, 即较高的 C 含量对应较高的强度级别。但是, 由于

C 的间隙固溶和析出对钢的塑性和韧性有较大危害，而且，过高的 C 含量对焊接性能不利，因此 C 含量不能过高，钢的强度通过适当添加合金元素来弥补。同时，对常规板坯连铸来说，在包晶反应区浇铸易产生铸坯表面裂纹，严重时会发生漏钢事故。对薄带连铸来说也同样如此，在包晶反应区浇铸铸带坯易发生表面裂纹，严重时会发生断带。因此，Fe-C 合金的薄带连铸同样需要避开包晶反应区。故本发明采用的 C 含量范围是 0.16-0.26%。

Si: Si 在钢中起固溶强化作用，且钢中加 Si 能提高钢质纯净度和脱氧，但 Si 含量过高会导致可焊性和焊接热影响区韧性恶化。故本发明采用的 Si 含量范围是 0.1-0.5%。

Mn: Mn 是价格最便宜的合金元素之一，它能提高钢的淬透性，在钢中具有相当大的固溶度，通过固溶强化提高钢的强度，同时对钢的塑性和韧性基本无损害，是提高钢的强度最主要的强化元素，还可以在钢中起到脱氧的作用。但 Mn 含量过高会导致可焊性和焊接热影响区韧性恶化。故本发明采用的 Mn 含量范围是 0.4-1.7%。

P: 高含量的 P 容易在晶界偏析，增加钢的冷脆性，使焊接性能变坏，降低塑性，使冷弯性能变坏。在薄带连铸工艺中，铸带的凝固和冷却速率极快，可有效抑制 P 的偏析，从而可有效避免 P 的劣势，充分发挥 P 的优势。故在本发明中，采用较传统工艺生产时高的 P 含量，适当放宽 P 元素的含量，炼钢工序中取消脱磷工序，在实际操作中，不需要刻意进行脱磷工序，也不需要额外添加磷，P 含量的范围 $\leq 0.02\%$ 。

S: 在通常情况下 S 是钢中有害元素，使钢产生热脆性，降低钢的延展性和韧性，在轧制时造成裂纹。S 还会降低焊接性能和耐腐蚀性。故在本发明中，S 也作为杂质元素来控制，其含量范围是 $\leq 0.007\%$ 。在一些实施方案中，S 含量 $\leq 0.0067\%$ 。且，Mn 与 S 的重量百分比含量之比 $Mn/S > 250$ 。

Als: 为控制钢中的夹杂物，本发明要求不能用 Al 脱氧，耐材的使用中，也应尽量避免 Al 的额外引入，严格控制酸溶铝 Als 的含量: $< 0.001\%$ 。

N: 与 C 元素类似，N 元素可通过间隙固溶提高钢的强度，但是，N 的间隙固溶对钢的塑性和韧性有较大危害，自由 N 的存在会提高钢的屈强比，因此 N 含量也不能过高。此外，在含有 B 的情况下，可利用钢中的 N 跟 B 作用生成 BN 的析

出相，因此需要钢中有一定的 N 含量。因此，本发明采用的 N 含量范围是 0.004-0.010%。

Nb：在薄带连铸工艺中，由于其独特的快速凝固和快速冷却特性，可以使添加的合金元素 Nb 主要以固溶态存在于钢带中，即使钢带冷却到室温，也几乎观察不到 Nb 的析出。固溶于钢中的 Nb 元素，可以起到固溶强化的作用；固溶于钢中的 Nb，可通过溶质原子拖曳奥氏体晶界，从这一点上讲，Nb 对于促进奥氏体热轧后的马氏体相变是有利的。添加时，本发明设计 Nb 的含量范围是 0.01-0.08%。

Mo：Mo 作为钢的合金化元素，可以提高钢的强度，特别是高温强度和韧性，Mo 可以提高钢的淬透性、焊接性和耐热性。Mo 还是一种良好的形成碳化物的元素，在炼钢的过程中不氧化，可单独使用也可与其他合金元素共同使用。在薄带连铸工艺中，Mo 主要以固溶态存在于钢带中，可以起到固溶强化的作用；固溶于钢中的 Mo，可通过溶质原子拖曳奥氏体晶界，有利于热轧后的马氏体相变。添加时，本发明采用 Mo 的含量范围是 0.1-0.4%。

Cu：在钢中主要起固溶和沉淀强化作用，由于 Cu 是易偏析元素，传统工艺流程中一般对 Cu 含量有较严格的控制。运用薄带连铸的快速凝固效应，本发明将 Cu 的上限提高到 0.60%。Cu 含量的提高，在一定意义上可以实现废钢或劣质矿资源（高铜矿）中铜的有效利用，促进钢的循环利用，降低生产成本，实现可持续发展的目的。在一些实施方案中，添加 Cu 时，其含量范围可以为 0.1-0.6%。

Sn：Sn 元素也是废钢中的主要参与元素之一，它被公认为钢中的有害元素，因为 Sn 是易偏析元素，少量的 Sn 就会在晶界富集，导致是裂纹等缺陷发生，因此在传统的工艺中 Sn 元素的含量是被严格控制的。薄带连铸由于快速凝固的特点，元素在枝晶间的偏析大大减小，可以大大提高元素的固溶量，因此在薄带连铸工艺条件下，Sn 元素的范围可以扩大，因此可以大大降低炼钢成本。图 2 是 Sn 元素与平均热流密度的关系。由图 2 可见，当 Sn 加入量小于 0.04%时，对热流密度的影响不大，即对薄带凝固过程没有影响。图 3 是 Sn 含量与表面粗糙度的关系。因为铸带表面的裂纹通常都是在铸带表面凹凸不平的皱褶处产生，用表面粗糙度来表征表面裂纹发生情况。如果粗糙度大，则裂纹发生的概率高。由图 3 可知，Sn 含量的增加，在快速凝固条件下并没有对铸带的表面质量产生不良的影响。由图 2 和图 3 的结果可知，Sn 没有对铸带的凝固和表面质量产生不良影响。故在本发明中，对

Sn 含量的要求可进一步放宽，添加时，设计 Sn 的含量范围在 0.005-0.04%。

B: B 在钢中的显著作用是：极微量的硼就可以使钢的淬透性成倍增加，B 可以在高温奥氏体中优先析出粗大的 BN 颗粒从而抑制细小 AlN 的析出，减弱细小 AlN 对晶界的钉扎作用，提高晶粒的生长能力，从而粗化奥氏体晶粒，有利于后续马氏体的转变；另外 B 与 N 的结合可以有效防止晶界低熔点相 B_2O_3 的出现。

B 是活泼易偏析元素，容易在晶界偏聚，传统工艺生产含 B 钢时，B 含量一般控制的非常严格，一般在 0.001-0.003% 左右；而在薄带连铸工艺中，凝固和冷却速率较快，可有效抑制 B 的偏析，固溶更多的 B 含量，因此 B 的含量可以适当放宽；还可以通过合理的工艺控制生成粗大的 BN 颗粒，抑制细小的 AlN 析出，起到固氮的作用。还有研究表明，B 在和 Nb、Mo 复合添加时，会得到更好的效果，会减小 C 原子的偏聚倾向，避免了晶界 $Fe_{23}(C,B)_6$ 的析出，因此可以添加更多的 B。故在本发明中，当添加 B 时，采用较传统工艺更高的 B 含量，范围是 0.001-0.006%。

本发明所述的马氏体钢带的制造方法，其包括如下步骤：

1) 冶炼、连铸

按上述成分冶炼，炼钢过程造渣的碱度 $a=CaO/SiO_2$ （质量比）控制在 $a<1.5$ ，优选 $a<1.2$ ，或 $a=0.7-1.0$ ；钢水中含 $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ 三元夹杂物， $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ 三元夹杂物中的 MnO/SiO_2 （质量比）控制在 0.5~2，优选 1~1.8；钢水中的自由氧 $[O]_{Free}$ 为：0.0005-0.005%；

连铸采用双辊薄带连铸，形成 1.5-3mm 厚的铸带；结晶辊直径在 500-1500mm，优选 800mm；结晶辊内部通水冷却，铸机的浇铸速度为 60-150m/min；连铸布流采用两级钢水分配布流系统，即中间包+布流器；

2) 下密闭室保护

铸带出结晶辊后，铸带温度在 1420-1480℃，直接进入下到密闭室内，下密闭室内通非氧化性气体，下密闭室内的氧浓度控制在 $<5\%$ ，下密闭室出口铸带的温度在 1150-1300℃；

3) 在线热轧

铸带在下密闭室内经夹送辊送至轧机，轧制成 0.8-2.5mm 厚度的钢带，轧制温度为 1100-1250℃，热轧压下率为 10-50%，优选地，热轧压下率是 20-50%，更优选地，热轧压下率为 30-50%；热轧后钢带的厚度为 0.8-2.5mm，优选地，厚度为

1.0-1.8mm;

4) 轧后冷却

对在线热轧后的钢带进行轧后冷却，冷却采用气雾化快速淬火方式将带钢冷却到 300℃ 以下，气雾化快速冷却的冷却速率为 $\geq 120^\circ\text{C/s}$ ，将钢带快速冷却到 300℃ 以下，冷却后钢带的显微组织为马氏体 (M)，或马氏体 (M) + 贝氏体 (B)，其中，微观组织为马氏体 (M) + 贝氏体 (B) 时，马氏体 (M) 体积分数至少为 75%;

5) 钢带卷取

冷却后的热轧钢带经切头剪切除质量较差的头部后，直接进行卷取成卷。

进一步，还包括步骤 6) 后续热处理，生产出的钢卷进行等温回火处理，等温回火温度 200-350℃，等温回火时间 1-4h；或进入连退生产线进行时效处理，连退时效温度 300-650℃，连退时效时间 2-12min。

优选的，步骤 1) 中，冶炼原料可选用 100% 全废钢，无需预筛选，钢水冶炼采用电炉炼钢；或者，冶炼采用转炉炼钢，废钢按占冶炼原料 20% 以上的比例加入转炉，且无需预筛选；然后再进入 LF 炉、VD/VOD 炉或 RH 炉精炼。

优选的，步骤 2) 中，所述非氧化性气体包括惰性气体、 N_2 ，或干冰升华得到的 CO_2 气体、 N_2 和 H_2 的混合气体。

优选的，步骤 4) 中，气雾化冷却的气水比为 15: 1~10: 1，气压 0.5~0.8MPa，水压 1.0~1.5MPa。本文中，气水比指压缩空气和水的流量比，流量的单位为 m^3/h 。

优选的，步骤 5) 中，卷取采用双卷取机形式，或采用卡罗塞尔卷取形式。

在本发明所述马氏体钢带的制造方法中：

为提高薄带连铸钢水的可浇铸性，炼钢过程造渣的碱度 $a = \text{CaO}/\text{SiO}_2$ 控制在 $a < 1.5$ ，优选 $a < 1.2$ ，或 $a = 0.7-1.0$ 。

为提高薄带连铸钢水的可浇铸性，需要获得低熔点 $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元夹杂物，如图 4 的阴影区域， $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元夹杂物中的 MnO/SiO_2 控制在 0.5~2，优选为 1~1.8。

为提高薄带连铸钢水的可浇铸性，钢中的 O 是形成氧化夹杂物的必要元素，本发明需要形成低熔点的 $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的三元夹杂物，要求钢水中的自由氧 $[\text{O}]_{\text{Free}}$ 范围为：0.0005-0.005%。

为提高薄带连铸钢水的可浇铸性，上述成分中，Mn 和 S 的控制须满足如下关

系式： $Mn/S > 250$ 。

铸带出结晶辊后铸带温度在 $1420-1480^{\circ}\text{C}$ ，直接进入到下密闭室内，下密闭室内通非氧化性气体，下密闭室内的氧浓度控制在 $<5\%$ ，下密闭室对铸带的防氧化保护到轧机入口，下密闭室出口铸带的温度在 $1150-1300^{\circ}\text{C}$ 。

5 当含有 B 时，铸带在下密闭过程中涉及到的 BN 析出相的理论基础如下：

钢中硼与氮、铝和氮在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的热力学方程如下：

$$\text{BN}=\text{B}+\text{N}; \text{Log}[\text{B}][\text{N}]=-13970/\text{T}+5.24 \quad (1)$$

$$\text{AlN}=\text{Al}+\text{N}; \text{Log}[\text{Al}][\text{N}]=-6770/\text{T}+1.03 \quad (2)$$

10 如图 5 所示，钢中 BN 的开始析出温度在 1280°C 左右， 980°C 时 BN 的析出趋于平衡，而此时 AlN 的析出才刚刚开始（AlN 的析出温度在 980°C 左右），从热力学上讲，BN 的析出要优先于 AlN。因此本发明通过合理的工艺控制手段，在下密闭室内完成 B 与 N 的结合，生成粗大的 BN 颗粒，从而均匀奥氏体晶粒组织，抑制了细小的 AlN 析出，减弱细小 AlN 对晶界的钉扎作用，提高晶粒的生长能力，从而粗化奥氏体晶粒，有利于后续马氏体的转变；另外 B 与 N 的结合可以有效防止晶界低熔点相 B_2O_3 的出现。

对在线热轧后的钢带进行轧后冷却，冷却采用雾化快速淬火方式将带钢冷却到 300°C 以下，雾化冷却方式可以有效减小带钢表面氧化皮厚度，改善带钢温度均匀性，提高带钢表面质量。雾化冷却的气水比为 $15:1 \sim 10:1$ ，气压 $0.5 \sim 0.8\text{MPa}$ ，水压 $1.0 \sim 1.5\text{MPa}$ 。雾化后形成高压水雾喷射在钢带表面，一方面起到了降低钢带温度的作用，另一方面水雾会形成致密的气膜包覆在带钢表面，起到带钢防氧化的作用，从而有效控制了热轧带钢表面氧化皮的生长。该种冷却方式可以避免传统喷淋或者层流冷却带来的问题，使带钢表面温度均匀下降，提高带钢温度均匀性，从而达到均匀化内部微观组织的效果；同时冷却均匀，可以提高带钢的板形质量和性能稳定性；有效减少带钢表面的氧化皮厚度。雾化快速冷却的冷却速率范围为 $\geq 120^{\circ}\text{C/s}$ ，将带钢快速冷却到 300°C 以下，冷却后钢带的显微组织为马氏体（M），或马氏体（M）+贝氏体（B），其中，微观组织为马氏体（M）+贝氏体（B）时，马氏体（M）体积分数至少为 75% 。在一些实施方案中，冷却速度在 $120-175^{\circ}\text{C/s}$ 之间。

冷却后的热轧带钢经切头剪切除质量较差的头部后，直接进行卷取成卷。卷取

采用双卷取机形式，或采用卡罗塞尔卷取形式，保证带钢的连续生产。卷取温度可在 250-300℃之间。

作为可选，生产的钢卷可以进行等温回火处理，等温回火温度 200-350℃，等温回火时间 1-4h；也可以进入连退生产线进行时效处理，连退时效温度 300-650℃，

5 连退时效时间 2-12min。

经过上述制造过程，最终的马氏体钢带的性能屈服强度达到 800-1200MPa，抗拉强度达到 1100-1900MPa，延伸率达到 3-13%，如 3-12%。在一些实施方案中，本发明马氏体钢带的性能屈服强度为 820-1170MPa，抗拉强度达到 1200-1800MPa，延伸率达到 3-13%。

10 本发明与已有技术的区别和改进之处：

本发明区别于现有薄带连铸技术最明显的一个特征就是结晶辊的辊径及其相对应的布流方式。EUROSTRIP 技术特征就是 $\Phi 1500\text{mm}$ 大辊径结晶辊，结晶辊大、熔池钢水容量大，布流容易，结晶辊制造及运维成本高。CASTRIP 技术特征就是 $\Phi 500\text{mm}$ 小辊径结晶辊，结晶辊小、熔池钢水容量小，布流非常困难，但铸机设备制造与运维成本低。CASTRIP 为解决小熔池的均匀布流问题，采用三级钢水分配布流系统（中间包+过渡包+布流器）。由于采用了三级布流系统，会直接导致耐材成本增加；更为主要的是，三级布流系统使钢水流动的路径变长，钢水的温降也较大，为了满足熔池钢液的温度，出钢温度需要大大提高。出钢温度的提高，会导致炼钢成本增加、能耗增加以及耐材寿命缩短等问题。

20 本发明结晶辊直径在 500-1500mm 优选 800mm 辊径的结晶辊，采用两级钢水分配布流系统（中间包+布流器）。从布流器流出的钢水，沿辊面和两个端面形成不同的布流模式，且分两路流动，互不干扰。由于采用了两级布流系统，相比三级布流系统，耐材成本大幅度降低；钢水流动路径的缩短，使钢水温降减小，可以降低出钢温度，相比三级布流系统，出钢温度可降低 30-50℃。出钢温度的降低，可有效降低炼钢成本、节约能耗以及延长耐材寿命。本发明配合优选 $\Phi 800\text{mm}$ 辊径的结晶辊，采用两级钢水分配布流系统，既实现了钢水稳定布流的要求，又实现了结构简单、操作方便、加工成本低的目标。

25 现有的薄带连铸生产薄带材产品和工艺的专利有很多，但采用薄带连铸生产含 B 的马氏体钢，还未见直接报导，但在工艺控制和设备上认为有以下几篇专利和本

专利具有一定可比性，详述如下：

国际专利 WO2016100839 公开了一种马氏体钢及其制造方法。该专利采用的化学成分重量百分比为：C=0.20%-0.35%，Cr<1.0%，Mn=0.7%-2.0%，Si=0.10%-0.50%，Cu=0.1%-1.0%，Nb<0.05%，Mo<0.5%，Al<0.01%，其余为 Fe 及冶炼导致的不可避免杂质。该专利成分中提及了 Cu，但未提及 Sn 和 B。专利权利要求钢水在高于 10.0MW/m² 的热流下凝固，形成<2.0mm 厚的钢带，以及在线热轧压下率 15~50%，轧后快速冷却使带钢具有马氏体微观组织或马氏体体积分数至少 75%的马氏体+贝氏体微观组织。这里仅提及了轧后快速冷却，并未提到实现快速冷却的方式。

中国专利 CN108359909 公开了一种通过薄带铸轧和时效工艺制备高强韧马氏体钢的方法。该专利采用的化学成分重量百分比为：C=0.1%-0.3%，Mn=0.7%-2.5%，Si=0.05%-0.8%，Mo=0.05-0.8%，V=0.01-0.3%，Nb=0.01-0.09%，Cr=0.1-0.8%，P<0.02%，S≤0.02%，余量为 Fe 及不可避免杂质。该专利成分中未涉及 Cu、Sn、B 等元素。专利中一个重要特征是钢带必须经过时效处理，来提高钢的性能。

国际专利 WO 2008137898、WO 2008137899、WO 2008137900，以及中国专利 CN200880023157.9、CN200880023167.2、CN200880023586.6 公开了利用薄带连铸连轧工艺生产厚度在 0.3-3mm 的微合金钢薄带的方法。该方法采用的化学成分为 C：≤0.25%，Mn：0.20~2.0%，Si：0.05~0.50%，Al：≤0.01%，此外，还包含 Nb：0.01~0.20%，V：0.01~0.20%，Mo：0.05~0.50%中至少一种。在热轧压下率为 20-40%，卷取温度≤700℃工艺条件下，热轧带的显微组织为贝氏体+针状铁素体。专利认为，铸带中主要以固熔态存在的合金元素抑制了热轧后奥氏体的再结晶，即使压下率达到 40%，奥氏体的再结晶也非常有限。由于 20-40%的热轧压下率均没有使奥氏体发生再结晶，使得粗大奥氏体的淬透性在热轧后得以保持，从而获得贝氏体+针状铁素体的室温组织。在专利中没有给出热轧所采用的温度范围，但在与这些专利相关的文章中（C.R. Killmore, etc. Development of Ultra-Thin Cast Strip Products by the CASTRIP® Process. AIS Tech, Indianapolis, Indiana, USA, May 7-10, 2007），报导了所采用的热轧温度为 950℃。利用这种方法生产的薄带连铸低碳微合金钢产品，在以上成分体系范围内，屈服强度可达到 650MPa，抗拉强度可达到 750MPa，延伸率≤6%或者≤10%。薄带连铸工艺后一般只跟 1-2 机架轧机，其热轧压下率通常很难超过 50%，通过形变细化晶粒的效果非常小，如果不通过再结晶细化奥氏体晶粒，

不均匀的奥氏体组织很难在热轧后得到有效改善，由尺寸不均匀的奥氏体相变后产生的贝氏体+针状铁素体组织也很不均匀，因此延伸率不高。

中国专利 02825466.X 提出了另外一种利用薄带连铸连轧工艺生产厚度在 1-6mm 的微合金钢薄带的方法。该方法所采用的微合金钢成分体系为 C：0.02~0.20%，Mn：0.1~1.6%，Si：0.02~2.0%，Al≤0.05%，S：≤0.03%，P≤0.1%，Cr：0.01~1.5%，Ni：0.01~0.5%，Mo≤0.5%，N：0.003~0.012%，余量为 Fe 和不可避免的杂质。铸带的热轧在 1150-（Ar1-100）℃ 范围内，对应奥氏体区、奥氏体铁素体两相区、或者铁素体区进行热轧，热轧压下率为 15-80%。该方法在薄带连铸连轧机组后，设计了在线加热系统，加热温度范围是 670-1150℃，目的是使得铸带在不同相区热轧后，保温一段时间后发生完全再结晶，从而使钢带获得较好的强塑性匹配。利用这种方法进行生产，需要在产线设计时增加在线加热系统，而且由于加热时间的长短，取决于带速和加热炉长度，加热炉必须有足够长度，才能保证加热均匀性。这不仅增加了投资成本，也会显著增加薄带连铸连轧产线的占地面积，降低了该产线的优势。

本发明的主要优点：

1. 本发明利用薄带连铸技术生产含锡（Sn）、铜（Cu）/含锡（Sn）、铜（Cu）、硼（B）的马氏体钢，迄今为止尚未见报导。

2. 本发明省去了板坯加热、多道次反复热轧等复杂过程，通过双辊薄带连铸+一道次在线热轧工序，生产流程更短、效率更高，产线投资成本和生产成本大幅降低。

3. 本发明省去了传统马氏体钢带生产中诸多复杂的中间步骤，与传统冷轧马氏体钢带相比，生产的能耗和 CO₂ 排放大幅度降低，是一种绿色环保的产品。

4. 本发明采用薄带连铸工艺生产热轧薄规格马氏体钢，铸带厚度本身较薄，通过在线热轧至期望产品厚度，薄规格产品的生产不需要经过冷轧，直接供给市场使用，达到薄规格热轧板供货的目的以及“以热带冷”目的，可以显著提高板带材的性价比。

5. 在一些实施方案中，本发明采用添加微量的硼元素，在高温奥氏体中优先析出粗大的 BN 颗粒从而抑制细小 AlN 的析出，减弱细小 AlN 对晶界的钉扎作用，提高晶粒的生长能力，从而粗化、均匀化奥氏体晶粒，有利于后续马氏体的转变。

6. 本发明利用含 Cu、Sn 的废钢，对钢中的 Cu、Sn 做到“化害为利”，实现对现有废钢或低品质劣质矿资源（高锡矿、高铜矿）的充分利用，促进废钢的循环利用，降低生产成本，实现钢铁业可持续发展。

7. 本发明冶炼采用通过电炉炼钢，冶炼的原料可以从真正意义上实现 100%全废钢冶炼，无需进行预筛选，大大降低原料成本；如果冶炼采用转炉炼钢，废钢按占冶炼原料 20%以上的比例加入转炉，且无需预筛选，最大限度提高转炉废钢比，大大降低冶炼成本和能耗。

8. 本发明采用轧后带钢气雾化快速冷却，可以避免传统喷淋或者层流冷却带来的问题，使带钢表面温度均匀下降，提高带钢温度均匀性，从而达到均匀化内部微观组织的效果；同时冷却均匀，可以提高带钢的板形质量和性能稳定性；有效减少带钢表面的氧化皮厚度。

9. 传统工艺板坯冷却过程中发生合金元素析出，板坯再加热时往往会由于合金元素回溶不充分而降低合金元素利用率。本发明薄带连铸工艺中，高温铸带直接热轧，所添加的合金元素主要以固溶态存在，可提高合金利用率。

10. 本发明选用热轧钢带卡罗塞尔卷取机，有效缩短产线长度；同时同位卷取可以大大提高卷取温度的控制精度，提高产品性能的稳定性。

附图说明

图 1 为双辊薄带连铸工艺的工艺布置示意图；

图 2 为 Sn 含量与平均热流密度的关系示意图；

图 3 为 Sn 含量与铸带表面粗糙度的关系示意图；

图 4 为 MnO-SiO₂-Al₂O₃ 三元相图（阴影区域：低熔点区）；

图 5 为 BN，AlN 析出的热力学曲线示意图。

具体实施方式

下面用实施例对本发明作进一步阐述，但这些实施例绝非对本发明有任何限制。本领域技术人员在本说明书的启示下对本发明实施中所作的任何变动都将落在本发明权利要求保护范围内。

参见图 1，将符合本发明化学成分设计的钢水经大包 1，通过大包长水口 2、

中间包 3、浸入式水口 4 以及布流器 5 直接浇注在一个由两个相对转动并能够快速冷却的结晶辊 8a、8b 和侧封板装置 6a、6b 围成的熔池 7 中，钢水在结晶辊 8a、8b 旋转的周向表面凝固，进而形成凝固壳并逐渐生长随后在两结晶辊辊缝隙最小处（nip 点）形成 1.5-3mm 厚的铸带 11，在铸带 11 出结晶辊 8a、8b 后铸带温度在 1420-1480℃，直接进入到下密闭室 10 内，下密闭室 10 通惰性气体保护带钢，实现对带钢的防氧化保护，防氧化保护的气氛可以是 N₂，也可以是 Ar，也可以是其他非氧化性气体，比如干冰升华得到的 CO₂ 气体等，下密闭室 10 内的氧浓度控制在<5%。下密闭室 10 对铸带 11 的防氧化保护到轧机 13 入口；下密闭室 10 出口铸带的温度在 1150-1300℃。然后通过摆动导板 9、夹送辊 12、辊道 15 将铸带送至热轧机 13，热轧后形成 0.8-2.5mm 的热轧带钢，轧后冷却采用气雾化快速冷却装置 14 将带钢冷却到 300℃ 以下，改善带钢温度均匀性；经飞剪装置 16 切头之后，切头沿着飞剪导板 17 掉入飞剪坑 18 中，切头后的热轧带进入卷取机 19 进行卷取，将钢卷从卷取机上取下后，自然冷却至室温。

另外，生产的钢卷还可以进行等温回火处理，或进入连退生产线进行时效处理。

本发明实施例化学成分如表 1 所示，其成分余量 Fe 和其他不可避免杂质。经本发明的制造方法，工艺参数见表 2，最终获得热轧带的性能见表 3。

综上所述，利用薄带连铸工艺技术按本发明提供的钢种成分设计范围制造的马氏体钢，屈服强度达到 800-1200MPa，抗拉强度达到 1100-1900MPa，延伸率达到 3-13%，如 3-12%，冷加工折弯性能合格，可广泛应用于高强汽车用钢领域，比如车身碰撞保护的保险杠、防撞梁等安全部件，给汽车工业在轻量化、降低能耗和提高燃油经济性上面提供了广阔空间。

表 1：实施例钢的化学成分（wt.%）

	C	Si	Mn	P	S	N	O	Als	Nb	Mo	Cu	Sn
实施例 1	0.220	0.24	1.35	0.008	0.004	0.0074	0.0093	0.0009	0.03	0.14	0.32	0.024
实施例 2	0.174	0.10	0.90	0.013	0.003	0.0061	0.0110	0.0006	0.02		0.14	0.005
实施例 3	0.180	0.35	1.28	0.015	0.004	0.0058	0.0150	0.0004	0.05		0.10	
实施例 4	0.178	0.27	1.10	0.013	0.004	0.0087	0.0130	0.0008		0.35	0.56	0.040
实施例 5	0.224	0.45	0.65	0.009	0.002	0.0052	0.0120	0.0007	0.01		0.43	0.015

实施例 6	0.245	0.42	0.67	0.012	0.002	0.0046	0.0070	0.0008		0.40		0.024
实施例 7	0.160	0.19	0.85	0.015	0.003	0.0040	0.0100	0.0005	0.06		0.37	0.035
实施例 8	0.248	0.36	1.00	0.014	0.0038	0.0100	0.0085	0.0006		0.35	0.60	0.015
实施例 9	0.254	0.39	0.84	0.018	0.003	0.0078	0.0200	0.0003	0.04		0.39	
实施例 10	0.260	0.44	0.40	0.020	0.001	0.0055	0.0125	0.0004	0.05	0.25	0.53	0.016
实施例 11	0.211	0.50	0.65	0.010	0.002	0.0090	0.0090	0.0005	0.04			0.037
实施例 12	0.175	0.28	1.70	0.012	0.0067	0.0085	0.0118	0.0003	0.08	0.10	0.36	0.012
实施例 13	0.196	0.44	1.37	0.018	0.004	0.0045	0.0132	0.0006		0.34		0.033
实施例 14	0.244	0.25	1.40	0.017	0.003	0.0064	0.0075	0.0005	0.04	0.20	0.27	0.028

表 2：实施例的工艺参数

	铸带厚度 mm	下密闭室 气氛	下密闭室 氧浓度/%	热轧温 度, °C	热轧压下 率, %	热轧带厚 mm	轧后冷却速 率, °C/s	卷取温度, °C
实施例 1	2.2	N ₂	3.5	1180	32	1.50	135	290
实施例 2	2.4	Ar	4.2	1220	48	1.25	130	300
实施例 3	2.3	N ₂	2.5	1200	48	1.20	130	260
实施例 4	1.9	CO ₂	2.7	1150	34	1.25	120	250
实施例 5	1.5	Ar	3.5	1185	33	1.00	132	280
实施例 6	2.6	Ar	2.8	1100	42	1.50	172	270
实施例 7	1.9	N ₂	1.5	1190	21	1.50	165	280
实施例 8	1.7	CO ₂	0.8	1220	26	1.25	150	290
实施例 9	1.5	N ₂	1.5	1250	33	1.00	122	270
实施例 10	2.0	N ₂	1.9	1170	30	1.40	175	260
实施例 11	2.6	Ar	1.8	1240	42	1.50	130	275
实施例 12	2.3	N ₂	2.6	1170	46	1.25	160	285
实施例 13	2.0	CO ₂	2.4	1180	50	1.00	130	290
实施例 14	1.7	Ar	2.5	1160	35	1.10	125	280

表 3：实施例钢的产品性能

	铸带厚度 mm	成品厚度 mm	屈服强度 MPa	抗拉强度 MPa	延伸率 %	180°弯曲弯心直径 d=a(a 为带厚)
实施例 1	2.2	1.5	918	1565	7.5	合格
实施例 2	2.4	1.25	1038	1750	8	合格
实施例 3	2.3	1.2	1175	1685	10.5	合格
实施例 4	1.9	1.25	1103	1778	6	合格
实施例 5	1.5	1.0	1016	1674	5.5	合格
实施例 6	2.6	1.5	835	1285	10	合格
实施例 7	1.9	1.5	928	1475	5.5	合格
实施例 8	1.7	1.25	1105	1865	7	合格
实施例 9	1.5	1.0	1034	1653	8	合格
实施例 10	2.0	1.4	1116	1674	11	合格
实施例 11	2.6	1.5	953	1372	13	合格
实施例 12	2.3	1.25	904	1338	9.5	合格
实施例 13	2.0	1.0	1123	1559	3.5	合格
实施例 14	1.7	1.1	1025	1690	6	合格

本发明含 B 的实施例化学成分如表 4 所示，其成分余量 Fe 和其他不可避免杂质。经本发明的制造方法，工艺参数见表 5，最终获得热轧带的性能见表 6。

5

表 4：实施例钢的化学成分（wt.%）

实施例编号	C	Si	Mn	P	S	N	O	Als	Nb	Mo	Cu	Sn	B
15	0.210	0.23	1.35	0.008	0.004	0.0074	0.0093	0.0009	0.04	0.15	0.33	0.024	0.003
16	0.178	0.10	0.90	0.013	0.003	0.0061	0.0110	0.0006	0.02		0.15	0.005	0.001
17	0.190	0.34	1.28	0.015	0.004	0.0058	0.0150	0.0004	0.05		0.10		0.004
18	0.185	0.26	1.10	0.013	0.004	0.0087	0.0130	0.0008		0.33	0.55	0.040	0.006

19	0.244	0.44	0.65	0.009	0.002	0.0052	0.0120	0.0007	0.01		0.44	0.014	0.003
20	0.255	0.40	0.67	0.012	0.002	0.0046	0.0070	0.0008		0.40		0.025	0.005
21	0.160	0.18	0.85	0.015	0.003	0.0040	0.0100	0.0005	0.06		0.37	0.035	0.003
22	0.248	0.37	1.00	0.014	0.0038	0.0100	0.0085	0.0006		0.35	0.60	0.015	0.002
23	0.226	0.36	0.84	0.018	0.003	0.0078	0.0200	0.0003	0.04		0.38		0.004
24	0.260	0.43	0.40	0.020	0.001	0.0055	0.0125	0.0004	0.05	0.25	0.52	0.016	0.006
25	0.211	0.50	0.65	0.010	0.002	0.0090	0.0090	0.0005	0.04			0.038	0.003
26	0.175	0.26	1.70	0.012	0.0067	0.0085	0.0118	0.0003	0.08	0.10	0.35	0.012	0.002
27	0.196	0.45	1.37	0.018	0.004	0.0045	0.0132	0.0006		0.32		0.032	0.005
28	0.244	0.27	1.40	0.017	0.003	0.0064	0.0075	0.0005	0.04	0.20	0.27	0.027	0.004

表 5：实施例的工艺参数

实施例编号	铸带厚度 mm	下密闭室 气氛	下密闭室氧 浓度/%	热轧温 度，℃	热轧压下率 %	热轧带厚 mm	轧后冷却速 率，℃/s	卷取温度 /℃
15	2.1	N ₂	3.5	1180	29	1.50	135	290
16	2.5	Ar	4.2	1220	50	1.25	120	300
17	2.2	N ₂	2.5	1200	45	1.20	130	260
18	1.8	CO ₂	2.7	1150	31	1.25	120	250
19	1.5	Ar	3.5	1185	33	1.00	132	280
20	2.6	Ar	2.8	1100	42	1.50	172	270
21	1.9	N ₂	1.5	1190	21	1.50	165	280
22	1.6	CO ₂	0.8	1220	22	1.25	150	290
23	1.5	N ₂	1.5	1250	33	1.00	122	270
24	2.0	N ₂	1.9	1170	30	1.40	175	260
25	2.6	Ar	1.8	1240	42	1.50	130	275
26	2.2	N ₂	2.6	1170	43	1.25	160	285
27	2.0	CO ₂	2.4	1180	50	1.00	130	290
28	1.6	Ar	2.5	1160	31	1.10	125	280

表 6: 实施例钢的产品性能

实施例编号	铸带厚度 mm	成品厚度 mm	屈服强度 MPa	抗拉强度 MPa	延伸率 %	180°弯曲弯心直径 d=a(a 为带厚)
15	2.1	1.5	915	1565	8.5	合格
16	2.5	1.25	1018	1750	6	合格
17	2.2	1.2	1170	1685	11	合格
18	1.8	1.25	1105	1778	7	合格
19	1.5	1.0	1012	1674	5.5	合格
20	2.6	1.5	827	1285	9	合格
21	1.9	1.5	920	1475	6.5	合格
22	1.6	1.25	1115	1865	8	合格
23	1.5	1.0	1030	1653	7	合格
24	2.0	1.4	1118	1660	10	合格
25	2.6	1.5	920	1385	12	合格
26	2.2	1.25	909	1368	9.5	合格
27	2.0	1.0	1110	1587	3.5	合格
28	1.6	1.1	1025	1690	6	合格

权 利 要 求 书

1. 一种马氏体钢带，其成分重量百分比为：C：0.16-0.26%，Si：0.1-0.5%，Mn：0.4-1.7%， $P \leq 0.02\%$ ， $S \leq 0.007\%$ ，N：0.004-0.010%，Als： $< 0.001\%$ ，任选的B：0.001-0.006%，总氧 $[O]_T$ ：0.007-0.020%；余量为Fe和其他不可避免杂质，且同时满足：

含有Cu：0.1-0.6%和Sn：0.005-0.04%中的一种或两种；

含有Nb：0.01-0.08%和Mo：0.1-0.4%中的一种或两种；

$Mn/S > 250$ 。

2. 如权利要求1所述的马氏体钢带，其特征在于，所述马氏体钢带的屈服强度为800-1200MPa，抗拉强度为1100-1900MPa，延伸率为3-13%。

3. 如权利要求1所述的马氏体钢带，其特征在于，所述马氏体钢带的显微组织为马氏体或为马氏体+贝氏体。

4. 如权利要求1所述的马氏体钢带，其特征在于，所述马氏体钢带的厚度为0.8-2.5mm。

5. 如权利要求1所述的马氏体钢带，其特征在于，所述马氏体钢带同时含有Cu：0.1-0.6%和Sn：0.005-0.04%。

6. 如权利要求1-5中任一项所述的马氏体钢带的制造方法，其特征是，包括如下步骤：

1) 冶炼、连铸

按权利要求1所述成分冶炼，炼钢过程造渣的碱度 $a = CaO/SiO_2$ 控制在 $a < 1.5$ ，优选 $a < 1.2$ ，或 $a = 0.7-1.0$ ；钢水中 $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ 三元夹杂物中的 MnO/SiO_2 控制在0.5~2，优选1~1.8；钢水中的自由氧 $[O]_{Free}$ 为：0.0005-0.005%；

连铸采用双辊薄带连铸，形成1.5-3mm厚的铸带；结晶辊直径在500-1500mm，优选800mm；结晶辊内部通水冷却，铸机的浇铸速度为60-150m/min；连铸布流采用两级钢水分配布流系统，即中间包+布流器；

2) 下密闭室保护

铸带出结晶辊后，铸带温度在1420-1480℃，直接进入下密闭室内，下密闭室内通非氧化性气体，下密闭室内的氧浓度控制在 $< 5\%$ ，下密闭室出口铸带的温度

在 1150-1300℃；

3) 在线热轧

铸带在下密闭室内经夹送辊送至轧机，轧制成 0.8-2.5mm 厚度的钢带，轧制温度为 1100-1250℃，热轧压下率为 10-50%，优选地，热轧压下率是 20-50%；热轧后钢带的厚度为 0.8-2.5mm，优选地，厚度为 1.0-1.8mm；

4) 轧后冷却

对在线热轧后的带钢进行轧后冷却，冷却采用雾化快速淬火方式将带钢冷却到 300℃ 以下，雾化快速冷却的冷却速率为 $\geq 120^{\circ}\text{C/s}$ ，将钢带快速冷却到 300℃ 以下，冷却后钢带的显微组织为马氏体，或马氏体+贝氏体；

5) 钢带卷取

冷却后的热轧带钢经切除质量较差的头部后，直接进行卷取成卷。

7. 如权利要求 6 所述的马氏体钢带的制造方法，其特征是，还包括步骤 6) 后续热处理：生产出的钢卷进行等温回火处理，等温回火温度 200-350℃，等温回火时间 1-4h；或进入连退生产线进行时效处理，连退时效温度 300-650℃，连退时效时间 2-12min。

8. 如权利要求 6 所述的马氏体钢带的制造方法，其特征是，步骤 1) 中，钢水冶炼采用电炉炼钢，冶炼原料为 100%全废钢，无需预筛选；或者，冶炼采用转炉炼钢，废钢按占冶炼原料 20%以上的比例加入转炉，且无需预筛选；然后再进入 LF 炉、VD/VOD 炉或 RH 炉精炼。

9. 如权利要求 6 所述的马氏体钢带的制造方法，其特征是，步骤 2) 中，所述非氧化性气体包括惰性气体、 N_2 、Ar，或干冰升华得到的 CO_2 气体、 N_2 和 H_2 的混合气体。

10.如权利要求 6 所述的马氏体钢带的制造方法，其特征是，步骤 4) 中，雾化冷却的气水比为 15: 1~10: 1，气压 0.5~0.8MPa，水压 1.0~1.5MPa。

11.如权利要求 6 所述的马氏体钢带的制造方法，其特征是，步骤 5) 中，卷取采用双卷取机形式，或采用卡罗塞尔卷取形式。

12.如权利要求 6 所述的马氏体钢带的制造方法，其特征是，步骤 4) 的冷却速度为 120-175℃/s，步骤 5) 的卷取温度为 250-300℃。

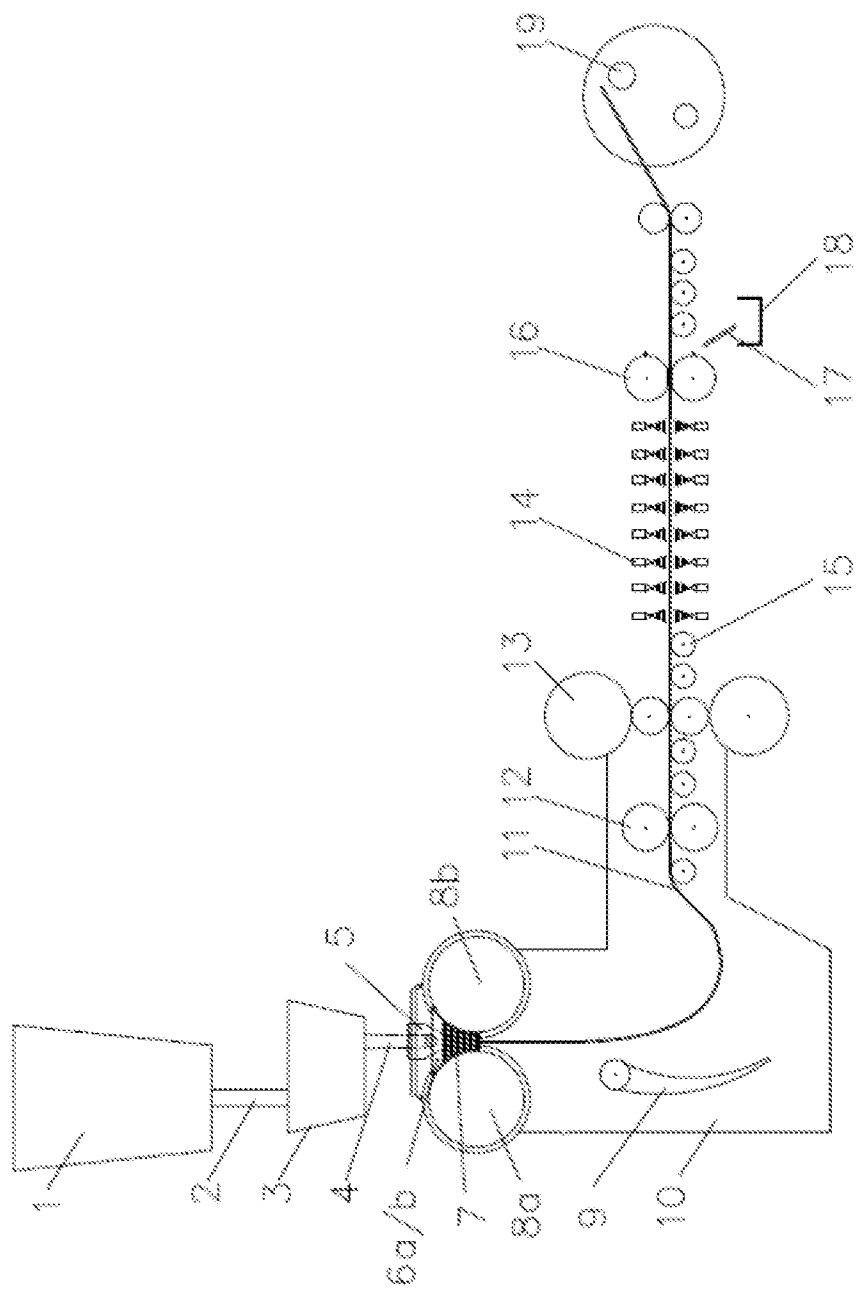


图 1

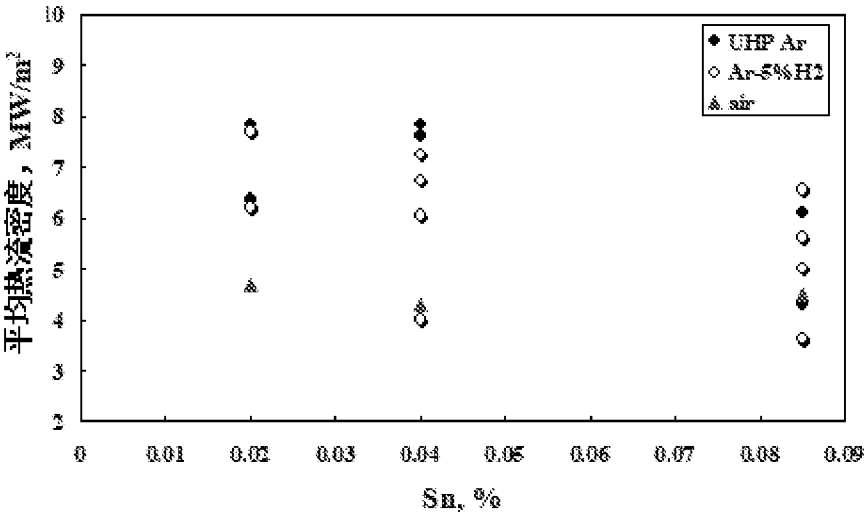


图 2

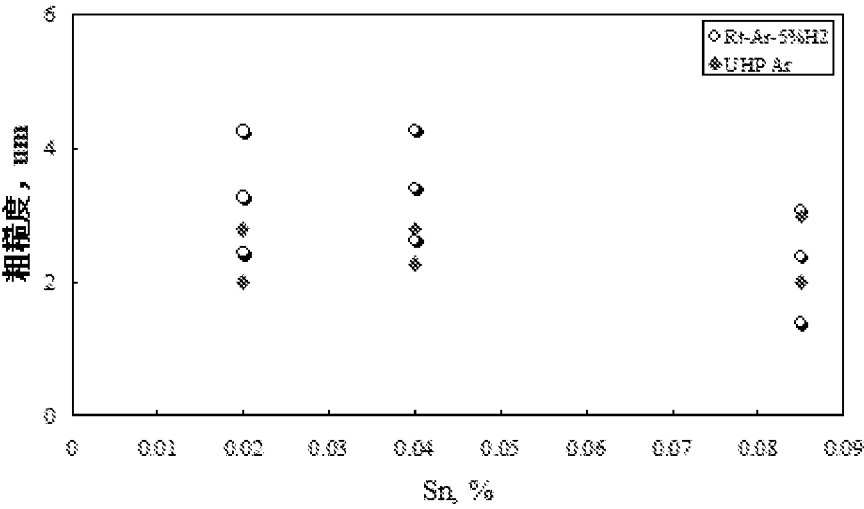


图 3

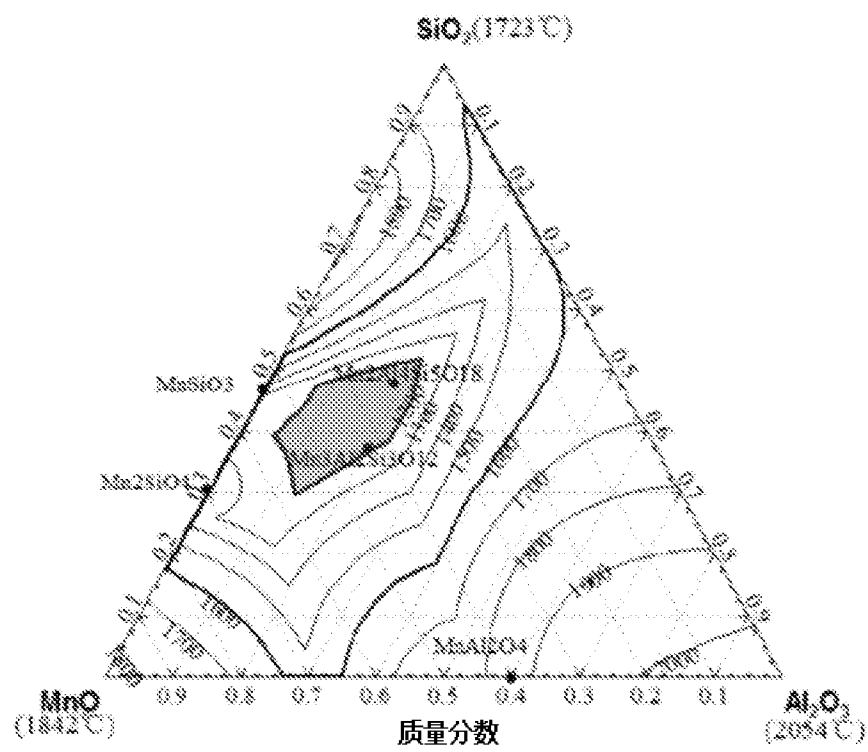


图 4

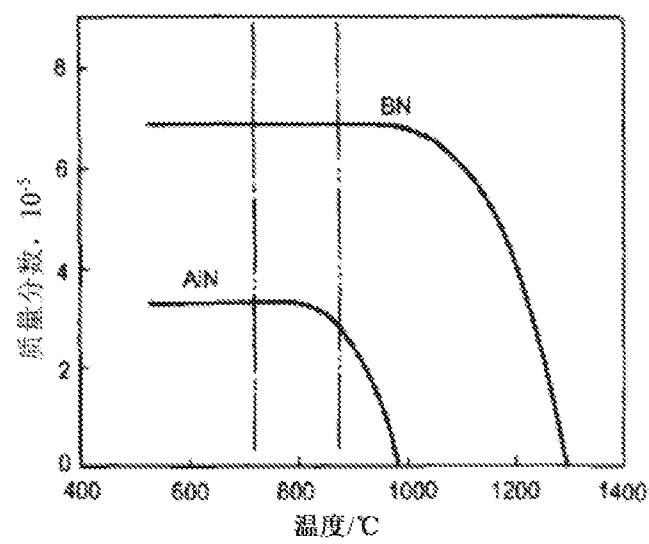


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/115280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 38/16(2006.01)i; C22C 38/02(2006.01)i; C22C 38/12(2006.01)i; C22C 38/06(2006.01)i; C22C 38/04(2006.01)i;
C22C 33/04(2006.01)i; B22D 11/06(2006.01)i; C21D 1/74(2006.01)i; C21D 8/02(2006.01)i; C21D 11/00(2006.01)i;
C21D 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)

C22C38; C22C33; B22D11; C21D1; C21D8; C21D11

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)

VEN, SIPOABS, DWPI, JPABS, CNABS, CNTXT, USTXT, EPTXT, WOTXT, CNKI: 马氏体, 贝氏体, 薄带, 连铸, 铜, 锡, 双辊, 废钢, 碳, 硅, 锰, 铌, 钼, 硼, C, Si, Mn, Cu, Sn, Nb, B, Mo, martensite, bainite, strip, casting, copper, tin, double roller, waste steel

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 107429349 A (JFE STEEL CORPORATION) 01 December 2017 (2017-12-01) description, paragraphs [0197]-[0217]	1-5
Y	CN 107429349 A (JFE STEEL CORPORATION) 01 December 2017 (2017-12-01) description, paragraphs [0197]-[0217]	6-12
Y	CN 103667895 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) 26 March 2014 (2014-03-26) description, paragraphs [0095]-[0100], figure 1	6-12
Y	CN 103667878 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) 26 March 2014 (2014-03-26) description, paragraphs [0081]-[0082], figure 1	6-12
A	CN 109072381 A (JFE STEEL CORPORATION) 21 December 2018 (2018-12-21) entire document	1-12



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
“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

23 November 2020

Date of mailing of the international search report

16 December 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/CN2020/115280

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107429349	A	01 December 2017	JP	WO2016152163	A1	27 April 2017
				EP	3276022	B1	04 September 2019
				JP	6112261	B2	12 April 2017
				MX	2017012194	A	15 December 2017
				WO	2016152163	A1	29 September 2016
				EP	3276022	A1	31 January 2018
				KR	101987570	B1	10 June 2019
				CN	107429349	B	23 April 2019
				US	2018100212	A1	12 April 2018
				KR	20170118926	A	25 October 2017
				IN	201727032646	A	10 November 2017
				ID	201801199	A	09 February 2018
CN	103667895	A	26 March 2014	CN	103667895	B	20 January 2016
CN	103667878	A	26 March 2014	CN	103667878	B	28 October 2015
CN	109072381	A	21 December 2018	KR	20180124075	A	20 November 2018
				MX	2018012411	A	21 February 2019
				WO	2017179372	A1	19 October 2017
				KR	102121415	B1	10 June 2020
				JP	6252713	B1	27 December 2017
				EP	3444372	A1	20 February 2019
				JP	WO2017179372	A1	19 April 2018
				IN	201837035481	A	19 October 2018
				ID	201812405	A	23 November 2018

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/115280

A. 主题的分类

C22C 38/16(2006.01)i; C22C 38/02(2006.01)i; C22C 38/12(2006.01)i; C22C 38/06(2006.01)i;
C22C 38/04(2006.01)i; C22C 33/04(2006.01)i; B22D 11/06(2006.01)i; C21D 1/74(2006.01)i; C21D
8/02(2006.01)i; C21D 11/00(2006.01)i; C21D 1/00(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)

C22C38; C22C33; B22D11; C21D1; C21D8; C21D11

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))

VEN, SIPOABS, DWPI, JPABS, CNABS, CNTXT, USTXT, EPTXT, WOTXT, CNKI 关键词: 马氏体, 贝氏体, 薄带, 连铸, 铜, 锡, 双
辊, 废钢, 碳, 硅, 锰, 铌, 钼, 硼, C, Si, Mn, Cu, Sn, Nb, B, Mo, martensite, bainite, strip, casting, co-
pper, tin, double roller, waste steel

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
X	CN 107429349 A (杰富意钢铁株式会社) 2017年 12月 1日 (2017 - 12 - 01) 说明书[0197]-[0217]小段	1-5
Y	CN 107429349 A (杰富意钢铁株式会社) 2017年 12月 1日 (2017 - 12 - 01) 说明书[0197]-[0217]小段	6-12
Y	CN 103667895 A (宝山钢铁股份有限公司) 2014年 3月 26日 (2014 - 03 - 26) 说明书[0095]-[0100]小段, 附图1	6-12
Y	CN 103667878 A (宝山钢铁股份有限公司) 2014年 3月 26日 (2014 - 03 - 26) 说明书[0081]-[0082]小段, 附图1	6-12
A	CN 109072381 A (杰富意钢铁株式会社) 2018年 12月 21日 (2018 - 12 - 21) 全文	1-12

☐ 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

2020年 11月 23日

国际检索报告邮寄日期

2020年 12月 16日

ISA/CN的名称和邮寄地址

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

传真号 (86-10)62019451

授权官员

姚文东

电话号码 86-(20)28950058

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/115280

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	107429349	A	2017年 12月 1日	JP	W02016152163	A1	2017年 4月 27日
				EP	3276022	B1	2019年 9月 4日
				JP	6112261	B2	2017年 4月 12日
				MX	2017012194	A	2017年 12月 15日
				WO	2016152163	A1	2016年 9月 29日
				EP	3276022	A1	2018年 1月 31日
				KR	101987570	B1	2019年 6月 10日
				CN	107429349	B	2019年 4月 23日
				US	2018100212	A1	2018年 4月 12日
				KR	20170118926	A	2017年 10月 25日
				IN	201727032646	A	2017年 11月 10日
				ID	201801199	A	2018年 2月 9日
CN	103667895	A	2014年 3月 26日	CN	103667895	B	2016年 1月 20日
CN	103667878	A	2014年 3月 26日	CN	103667878	B	2015年 10月 28日
CN	109072381	A	2018年 12月 21日	KR	20180124075	A	2018年 11月 20日
				MX	2018012411	A	2019年 2月 21日
				WO	2017179372	A1	2017年 10月 19日
				KR	102121415	B1	2020年 6月 10日
				JP	6252713	B1	2017年 12月 27日
				EP	3444372	A1	2019年 2月 20日
				JP	W02017179372	A1	2018年 4月 19日
				IN	201837035481	A	2018年 10月 19日
				ID	201812405	A	2018年 11月 23日