

(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
2023 年 12 月 28 日 (28.12.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/246737 A1

(51) 国际专利分类号:

C22C 38/02 (2006.01) *C22C 38/14* (2006.01)
C22C 38/04 (2006.01) *C21D 8/02* (2006.01)
C22C 38/06 (2006.01) *C21D 6/00* (2006.01)
C22C 38/12 (2006.01) *C21D 1/26* (2006.01)

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。

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/101256

(22) 国际申请日: 2023 年 6 月 20 日 (20.06.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202210711325.5 2022年6月22日 (22.06.2022) 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)。

(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, 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))。

(72) 发明人: 薛鹏(XUE, Peng); 中国上海市宝山区富锦路885号, Shanghai 201900 (CN)。朱晓东(ZHU, Xiaodong); 中国上海市宝山区富锦路885号, Shanghai 201900 (CN)。李伟(LI, Wei); 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); 中国上海市徐汇区桂平路435号, Shanghai 200233 (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,

(54) Title: 1300-MPA-GRADE-OR-HIGHER COLD-ROLLED STEEL SHEET AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种1300MPa以上级冷轧钢板及其制造方法

(57) Abstract: Disclosed in the present invention are a 1300-MPa-grade-or-higher cold-rolled steel sheet and a manufacturing method therefor. The cold-rolled steel sheet comprises Fe and inevitable impurity elements, and further comprises the following chemical elements in percentages by mass: 0.10-0.30% of C, 0.1-0.5% of Si, 0.8-2.5% of Mn, 0.01-0.03% of Al, 0.001-0.003% of B, and 0-0.05% of Ti, wherein the mass percentage contents of C and Mn satisfy: $C+Mn/6 \geq 0.35\%$. By means of a reasonable chemical component design and a reasonable manufacturing process, the 1300-MPa-grade-or-higher cold-rolled steel sheet has an ultrahigh strength, and also has good resistance to delayed cracking and good bending performance.

(57) 摘要: 本发明公开了一种1300MPa以上级冷轧钢板及其制造方法, 所述冷轧钢板含有Fe及不可避免的杂质元素, 其还含有质量百分含量如下的下述各化学元素: C: 0.10% ~ 0.30%, Si: 0.1% ~ 0.5%, Mn: 0.8% ~ 2.5%, Al: 0.01% ~ 0.03%, B: 0.001-0.003%; Ti: 0 ~ 0.05%, 并且C和Mn的质量百分含量满足: $C+Mn/6 \geq 0.35\%$ 。该1300MPa以上级冷轧钢板采用了合理的化学成分设计以及制造工艺, 在具有超高强度的同时还具有优异的抗延迟开裂性能和弯曲性能。

WO 2023/246737 A1

说明书

一种 1300MPa 以上级冷轧钢板及其制造方法

技术领域

本发明涉及一种钢材及其制造方法，尤其涉及一种冷轧钢板及其制造方法。

背景技术

近年来，随着全球能源危机和环境问题的加剧，“节能”和“安全”已经成为了汽车制造业的主要发展方向。其中，在制备汽车时，采取轻量化的设计以降低车重，便是节能减排的重要措施之一。

近年来，超高强钢在汽车行业中的使用十分常见，超高强钢具有良好的机械性能和使用性能，其能够用于制造汽车结构件，并实现零部件的轻量化，从而有效降低车重。在当前汽车工业中，在实际制备车辆时，出于减重和安全性的需要，要求使用更高强度的钢板。其中，抗拉强度在 1000Mpa 及其以上的超高强度钢在减重和安全性能方面颇具减重潜力，其可以用于安全件、加强件和结构件的制造，并具有良好的推广前景。

然而，抗拉强度在 1000MPa 以上的高强钢天然的具有应力腐蚀开裂（延迟开裂）的特性，这种高强度钢板很容易在应力和腐蚀性介质的作用下发生缓慢开裂的过程，其所出现的延迟开裂对于高强钢的应用造成了相当的困扰，极大限制的了超高强钢的应用。

所谓延迟开裂，就是指零件制成时不发生开裂，但随着时间的推移，在应力和腐蚀介质的双重作用下，发生应力腐蚀开裂，最终导致零件失效，安全保护作用失去的问题，这个过程中氢起到了促进裂纹萌生和扩展的作用。通常来说，在当前现有的高强钢中，钢材的强度越高，则延迟开裂倾向也就越趋于严重，延迟开裂是先进高强钢应用的最大的风险。

在当前现有技术中，虽然已有部分研究人员开发出来超高强度的钢材，但这些技术方案均没有很好的解决超高强钢所存在的延迟开裂的问题。

例如：公开号为 CN102822375A，公开日为 2012 年 12 月 12 日，名称为

“超高强度冷轧钢板及其制造方法”的中国专利文献，公开了一种超高强度冷轧钢板及其制造方法，其 C: 0.05-0.4%，Si $\leq$ 2.0%，Mn: 1.0-3.0%，P $\leq$ 0.05%，S $\leq$ 0.02%，Al: 0.01-0.05%，N $\leq$ 0.05%。该冷轧钢板在连续退火中，需要从 Ac3 以 20℃/s 以上（气体冷却）的冷速，冷却到 Ms 点-Ms 点+200℃范围，保持 0.1-60s 后，并以 100℃/s 以上的冷速（水冷），冷却到 100℃以下，以得到抗拉强度 1320MPa 以上的高强钢，且钢板的平坦度在 10mm 以下。

又例如：公开号为 CN102776438A，公开日为 2012 年 11 月 14 日，名称为“一种铌钼微合金化 Mn-B 系超高强度钢板及其热处理工艺”的中国专利文献，公开了一种铌钼微合金化 Mn-B 系超高强度钢板及其热处理工艺，其钢板的化学成分及含量（重量百分比）为：C 0.14%-0.35%，Mn 1.5%-2.0%，Si 0.6%-1.0%，P $\leq$ 0.015%，S $\leq$ 0.002%，Nb 0.01%-0.06%，B 0.0005%-0.0040%，La 0.001%-0.5%，余量为 Fe 和不可避免的杂质。在该技术方案中，其所采用的热处理工艺制度为：奥氏体化温度为 880-940℃，保温时间 0.5-5 小时后水淬；回火温度 190-250℃，保温时间 1-15 小时。在这种专利技术方案中，所设计的钢板具有优良的力学性能，其抗拉强度达到 1200-1400MPa，屈服强度 1000-1300MPa，延伸率 6-15%，具有生产成本低，可工业化生产 5-25mm 厚度规格钢板的特点。

再例如：公开号为 CN102321841A，公开日为 2012 年 1 月 18 日，名称为“抗拉强度达到 1300MPa 的履带板用钢及其制造方法”的中国专利文献，公开了一种抗拉强度达到 1300MPa 的履带板用钢及其制造方法，其化学组分按重量百分比为 C: 0.20~0.30%、Mn: 0.80~1.40%、Si: 0.15~0.35%、P: 0~0.015%、S: 0~0.016%、Cr: 0~0.30%、Ni: 0~0.25%、Cu: 0~0.30%、Ti: 0.01~0.02%、Al: 0.02~0.06%，B: 0.0005~0.0035%、其余为 Fe 和不可避免的杂质元素。该技术方案所设计的这种钢材的抗拉强度达到 1340MPa 以上、断后伸长率低于 12%，其“U”型缺口冲击吸收功大于 72J，强度高，淬火裂纹和内部裂纹少，使用寿命长。

在上述这三种专利文献中，虽然获得的钢材均具有超高的强度以及良好的机械性能。但这三种技术方案均不涉及对超高强钢材的抗延迟开裂性能的改善。

发明内容

本发明的目的之一在于提供一种新的 1300MPa 以上级冷轧钢板，该 1300MPa 以上级冷轧钢板采用了合理的化学成分设计以及制造工艺，其在具有超高强度的同时，还具有优异的抗延迟开裂性能和弯曲性能。该冷轧钢板在预置应力大于等于 1.05 倍抗拉强度的情况下，可以在 1mol/L 浓度的盐酸内浸泡 300 小时以上而不发生延迟开裂，其特别适于汽车安全结构件的制造，具有良好的推广应用前景。

为了实现上述目的，本发明提供了一种 1300MPa 以上级冷轧钢板，其含有 Fe 及不可避免的杂质元素，其还含有质量百分含量如下的下述各化学元素：

C: 0.10%~0.30%，Si: 0.1%~0.5%，Mn: 0.8%~2.5%，Al: 0.01%~0.03%，B: 0.001-0.003%；Ti: 0~0.05%；

并且 C 和 Mn 的质量百分含量满足： $C + Mn/6 \geq 0.35\%$ 。

进一步地，在本发明所述的 1300MPa 以上级冷轧钢板中，其各化学元素质量百分含量为：

C: 0.10%~0.30%，Si: 0.1%~0.5%，Mn: 0.8%~2.5%，Al: 0.01%~0.03%，B: 0.001-0.003%；Ti: 0~0.05%，余量为 Fe 和其他不可避免的杂质；

并且 C 和 Mn 的质量百分含量满足： $C + Mn/6 \geq 0.35\%$ 。

在本发明所述的 1300MPa 以上级冷轧钢板中，各化学元素的设计原理具体如下所述：

C：在本发明所述的 1300MPa 以上级冷轧钢板中，C 元素的添加不仅可以提高钢材的强度，还可以提高马氏体的硬度，以保证马氏体相变发生。发明人研究发现，当钢中 C 元素的质量百分含量低于 0.1%时，钢板的强度会受到影响，并且不利于奥氏体的形成量和稳定性；而当钢中 C 元素的质量百分含量高于 0.30%时，则容易造成马氏体硬度过高，晶粒尺寸粗大，其不利于钢板的成型性能。因此，考虑到 C 元素含量对钢材性能的影响，在本发明所述的 1300MPa 以上冷轧钢板中，将 C 元素的质量百分含量控制在 0.10%~0.30%之间。

Si：在本发明所述的 1300MPa 以上级冷轧钢板中，添加 Si 元素可以提高钢材的淬透性。并且，钢中固溶的 Si 可以影响位错的交互作用，增加加工硬化率，并可以适当提高延伸率，有益于钢材获得较好的成型性。基于此，为了发挥 Si 元素的有益效果，在本发明所述的 1300MPa 以上级冷轧钢板中，将 Si

元素的质量百分含量控制在 0.1%~0.5%之间。

Mn: 在本发明所述的 1300MPa 以上级冷轧钢板中, 添加 Mn 元素不仅能够提高钢材的淬透性, 还可以有效提高钢板的强度。而选取钢中 Mn 的质量百分含量在 0.8%~2.5%之间, 是因为: 当钢中 Mn 的质量百分含量低于 0.8%时, 则所制备的钢材淬透性不足, 其在退火过程中无法产生足量的马氏体, 钢板的强度不足; 而当钢中 Mn 元素的质量百分含量高于 2.5%时, 碳当量会显著提高, 其对于钢材的焊接性能和抗延迟开裂性能均有负面影响。因此, 考虑到 Mn 元素含量对钢材性能的影响, 在本发明所述的 1300MPa 以上级冷轧钢板中, 将 Mn 元素的质量百分含量控制在 0.8%~2.5%之间。

Al: 在本发明所述的 1300MPa 以上级冷轧钢板中, 钢中添加适量的 Al 元素可以起到脱氧作用和细化晶粒的作用。因此, 为发挥 Al 元素的有益效果, 在本发明中, 将 Al 元素的质量百分含量控制在 0.01%~0.03%之间。

B: 在本发明所述的 1300MPa 以上级冷轧钢板中, B 是能够显著提高钢材淬透性的元素, 添加 B 元素能促进马氏体生成, 并保证马氏体钢的强度。但需要注意的是, 钢中 B 元素含量也不宜过高, 在晶界缺陷被填满以后, 若加入更多的 B, 则由于晶界的“硼相”沉淀, 反而增加了晶界能位, 同时“硼相”也将做为新相的核心, 促使成核速度增加, 致使钢材的淬透性下降。因此, 考虑到 B 元素含量对钢材性能的影响, 在本发明所述的 1300MPa 以上级冷轧钢板中, 将 B 元素的质量百分含量控制在 0.001-0.003%之间。

Ti: 在本发明所述的 1300MPa 以上级冷轧钢板中, 添加的强碳化物形成元素 Ti 在高温下会显示出一种强烈的抑制奥氏体晶粒长大的效果, 同时钢中添加 Ti 元素也有助于细化晶粒。因此, 为发挥 Ti 元素的有益效果, 在本发明中, 将 Ti 元素的质量百分含量控制在 0~0.05%之间。优选地, 将 Ti 元素的质量百分含量控制在 0.01~0.05%之间。

为保证钢的强度大于 1300MPa, 在本发明所设计的这种 1300MPa 以上级冷轧钢板中, 发明人在控制单一化学元素质量百分含量的同时, 还进一步地控制了钢中 C、Mn 元素的质量百分含量满足: $C + Mn/6 \geq 0.35\%$ 。优选地, $0.35\% \leq C + Mn/6 \leq 0.60\%$; 更优选地, $0.37\% \leq C + Mn/6 \leq 0.56\%$

进一步地, 在本发明所述的 1300MPa 以上级冷轧钢板中, 在不可避免的杂质中, $P \leq 0.015\%$, $S \leq 0.003\%$, $N \leq 0.006\%$ 。

在本发明所述的 1300MPa 以上级冷轧钢板中, P 元素、S 元素和 N 元素均为钢中的杂质元素, 在技术条件允许情况下, 为了获得性能更好且质量更优的钢材, 应尽可能降低钢中杂质元素的含量。因此, 除特殊要求外应尽可能降低钢中 P 元素含量, 并具体将 P 元素的质量百分含量控制为 $P \leq 0.015\%$ 。

此外, 杂质元素 S 所配合形成的 MnS 会严重影响钢材的成形性能, 因而, 在本发明中, 严格控制钢中 S 元素的质量百分含量满足 $S \leq 0.003\%$ 。另外, 由于杂质元素 N 容易导致板坯表面产生裂纹或气泡, 因而, 在本发明中, 控制 N 元素的质量百分含量满足 $N \leq 0.006\%$ 。

进一步地, 在本发明所述的 1300MPa 以上级冷轧钢板中, 其微观组织为残余奥氏体+细小的块状回火马氏体+贝氏体。

进一步地, 在本发明所述的 1300MPa 以上级冷轧钢板中, 其中回火马氏体的体积相比比例 $\geq 55\%$, 贝氏体的体积相比比例大于 0 且 $< 15\%$ 。优选地, 回火马氏体的体积相比比例为 55~90%或 65~90%。优选地, 贝氏体的体积相比比例为 5~15%。

进一步地, 在本发明所述的 1300MPa 以上级冷轧钢板中, 其中回火马氏体的直径不大于 10 微米; 优选地, 回火马氏体的直径为 4~9 微米。

在本发明中, 本发明钢设计的成分是以 C+Mn+B 为主的成分体系, 其通过 C、Mn、B 元素的配合设计, 可以保证马氏体体积分数含量大于 55%。同时保证贝氏体 C 曲线左移, 铁素体和珠光体 C 曲线右移, 以确保最终获得的微观组织中具有一定体积分数的贝氏体, 且贝氏体的体积相比比例小于 15%。

需要说明的是, 在本发明中, 根据前期经验及研究结果, 本发明通过合金元素和制造工艺的合理设计, 能够确保冷轧钢板获得残余奥氏体+细小块状回火马氏体(块状马氏体的直径不大于 10 微米)+贝氏体的微观组织。其中, 马氏体回火后应力降低、硬度下降, 同时内部能够产生可作为氢陷阱的细小弥散析出物, 以上均是有利于延迟开裂性能改善的因素; 而残余奥氏体的获得不仅有利于延迟开裂, 还有利于提升冷轧钢板的成型性能。

进一步地, 在本发明所述的 1300MPa 以上级冷轧钢板中, 其性能满足:

当抗拉强度为 1300-1400MPa 时, 90 度冷弯性能表征参量 R/t 极限值 ≤ 2.5 , 当抗拉强度大于 1400MPa 且 $\leq 1500\text{MPa}$ 时, 90 度冷弯性能表征参量 R/t 极限值 ≤ 3 , 当抗拉强度大于 1500MPa 且 $\leq 1650\text{MPa}$ 时, 90 度冷弯性能表征参量

R/t 极限值 ≤ 3.5 ，当抗拉强度在 1650MPa 以上时，90 度冷弯性能表征参量 R/t 极限值 ≤ 4 ，其中 R 表示弯曲半径，t 表示板厚；

在预置应力大于等于 1.05 倍抗拉强度的情况下，在 1mol/L 浓度的盐酸内浸泡 300 小时以上不发生延迟开裂。

优选地，当抗拉强度为 1300-1400MPa 时，90 度冷弯性能表征参量 R/t 极限值为 2.0-2.5，当抗拉强度大于 1400MPa 且 ≤ 1500 MPa 时，90 度冷弯性能表征参量 R/t 极限值为 2.5-3，当抗拉强度大于 1500MPa 且 ≤ 1650 MPa 时，90 度冷弯性能表征参量 R/t 极限值为 3.0-3.5，当抗拉强度在 1650MPa 以上时，90 度冷弯性能表征参量 R/t 极限值为 3.5-4。

优选地，在预置应力大于等于 1.1 倍抗拉强度的情况下，在 1mol/L 浓度的盐酸内浸泡 300 小时以上不发生延迟开裂。优选地，在预置应力大于等于 1.15 倍抗拉强度的情况下，在 1mol/L 浓度的盐酸内浸泡 300 小时以上不发生延迟开裂。优选地，在预置应力大于等于 1.2 倍抗拉强度的情况下，在 1mol/L 浓度的盐酸内浸泡 300 小时以上不发生延迟开裂。

需要说明的是，在本发明中，残余奥氏体+细小的块状回火马氏体+贝氏体的获得共同决定了本发明所设计的这种 1300MPa 以上级冷轧钢板中钢板所具备的良好的成型性能。在本发明所设计的这种 1300MPa 以上级冷轧钢板中，当抗拉强度为 1300-1400MPa 时，90 度冷弯性能表征参量 R/t 极限值 ≤ 2.5 ，当抗拉强度为 1401-1500MPa 时，90 度冷弯性能表征参量 R/t 极限值 ≤ 3 ，当抗拉强度为 1501-1650MPa 时，90 度冷弯性能表征参量 R/t 极限值 ≤ 3.5 ，当抗拉强度为 1650MPa 以上时，90 度冷弯性能表征参量 R/t 极限值 ≤ 4 。

相应地，本发明的另一目的在于提供上述 1300MPa 以上级冷轧钢板的制造方法，其对制造工艺进行了优化设计，采用该制造方法制得的冷轧钢板在具有超高强度的同时，还具有优异的抗延迟开裂性能和弯曲性能。

为了实现上述目的，本发明提出了上述的 1300MPa 以上级冷轧钢板的制造方法，其包括步骤：

- (1) 冶炼和铸造；
- (2) 热轧；
- (3) 冷轧；
- (4) 退火；

(5) 连续式回火温度：回火温度为 400-550°C，回火时间为 10-300s，然后再以 30°C/s 以上的速度冷却到室温；

(6) 平整；

(7) 非连续式回火：回火温度为 180-260°C，回火时间为 0.5-6h。

在本发明所设计的这种技术方案中，贝氏体的获得是本发明的特点之一，在步骤（4）连续退火的冷却过程中，钢材能够先获得部分贝氏体，以保证后续生成的马氏体围绕贝氏体细小弥散形核并不剧烈长大，从而最终形成细小块状马氏体，其最终可以获得直径不大于 10 微米的细小块状回火马氏体。

此外，本发明的另一特点辨识在制造方法中优化设计了两次回火，其在第一次连续式回火工艺完成后，在平整完成后，还进一步地采用了非连续式二次回火。这一设计的目的是为了使马氏体组织回火，同时使未转变的奥氏体富碳，以便冷却后获得最终的残余奥氏体+细小的块状回火马氏体+贝氏体组织。

在本发明中，在步骤（5）的连续式回火工艺中，具体控制回火温度为 400-550°C，控制回火时间为 10-300s，是因为此工艺决定了最终马氏体的形态及尺寸。在本发明所设计的这种制造方法中，本发明最终可以获得直径不大于 10 微米的细小块状回火马氏体，其每种具体成分的回火温度和回火时间需要根据动态 CCT 曲线具体设定，以确保获得 15%以下比例的贝氏体，其不会对钢材的强度造成很大影响。

另外，在步骤（7）的非连续式回火工艺中，其具体控制回火温度为 180-260°C，回火时间为 0.5-6h。此工艺在工艺上独立于前述的步骤（4）和（5），因此称为非连续式的回火工艺，其实质是非连续式低温过时效回火工艺，可用罩式炉实现。利用该非连续式回火工艺，可以使马氏体组织回火，同时使未转变的奥氏体富碳，以便冷却后获得最终的残余奥氏体+细小回火马氏体+贝氏体组织。马氏体回火后应力降低、硬度下降，同时内部产生可作为氢陷阱的细小弥散析出物，以上均是有利于延迟开裂性能改善的因素。而残余奥氏体的获得不仅有利于延迟开裂，还有利于提升钢材的成型性能。

需要注意的是，步骤（7）的这种非连续回火工艺也需要根据具体成分合理地设计工艺，当回火温度太高和/或回火时间太长时，均有可能造成钢材强度降低，或者使材料出现严重的屈服平台，影响冲压性能；而当回火温度太低和/或回火时间太短时，则无法明显使马氏体回火，不能获得足量的残余奥氏

体,无法改善成型性能。因此,为了确保钢材的性能,在本发明中,具体控制非连续回火工艺中的回火温度为 180-260°C,回火时间为 0.5-6h。

进一步地,在本发明所述的制造方法中,在步骤(2)中,先加热至 1100-1250°C,保温 0.3 小时以上(如 0.3~2h),然后采用 Ar3(奥氏体转变温度)以上温度热轧,轧后以 30-80°C/s 的速度快速冷却,控制卷取温度为 530-600°C。

进一步地,在本发明所述的制造方法中,在步骤(2)中,热轧温度不超过 920°C。

进一步地,在本发明所述的制造方法中,在步骤(3)中,控制冷轧压down率为 45-65%。

进一步地,在本发明所述的制造方法中,在步骤(4)中,控制退火均热温度为 830-870°C,保温时间为 30-150s,然后以 5-15°C/s 的冷却速度冷却到 730-780°C之间;然后再以 50-700°C/s 的速度冷却到连续式回火温度。

在本发明上述技术方案中,在步骤(4)的退火步骤中,将退火均热温度限定在 830-870°C之间,保温时间为 30-150s,是因为其所要实现的是完全奥氏体化温度均热退火。当在步骤(4)中所采用的退火均热温度低于 830°C,且小于 30s 时,则无法获得足够的抗拉强度;而当所采用的退火均热温度高于 870°C,且大于 150s 时,则会导致钢材的成型性能大幅下降。

相应地,在一些优选的实施方式中,可以优选地控制退火均热温度在 850-860°C之间,这样即能保证完全奥氏体化,又能保证获得的晶粒尺寸不粗化,从而得到较好的成型性能。

进一步地,在本发明所述的制造方法中,在步骤(4)中,控制退火均热温度为 850-860°C。

进一步地,在本发明所述的制造方法中,在步骤(5)中,回火温度为 430-550°C。

进一步地,在本发明所述的制造方法中,在步骤(5)中,回火时间为 50-300s。

进一步地,在本发明所述的制造方法中,在步骤(5)中,优选地,冷却速度为 30~50°C/s。

进一步地,在本发明所述的制造方法中,在步骤(6)中,控制平整率为

0-0.3%。

相较于现有技术，本发明所述的 1300MPa 以上级冷轧钢板及其制造方法具有如下所述的优点以及有益效果：

本发明开发了一种新的 1300MPa 以上级冷轧钢板及其制造方法，其通过合理的成分匹配及工艺设计，可以获得低延迟开裂敏感性、高弯曲性能的 1300MPa 以上级冷轧钢板。

该 1300MPa 以上级冷轧钢板具有十分优异的抗延迟开裂性能，其在预置应力大于等于 1.05 倍抗拉强度的情况下，可以在 1mol/L 浓度的盐酸内浸泡 300 小时以上不发生延迟开裂。同时，这种冷轧钢板所具备的残余奥氏体+细小的块状回火马氏体+贝氏体的微观组织直接决定了本发明设计的冷轧钢板具有良好的成型性能，所设计的这种冷轧钢板当抗拉强度为 1300-1400MPa 时，90 度冷弯性能表征参量 R/t 极限值 ≤ 2.5 ，当抗拉强度大于 1400MPa 且 ≤ 1500 MPa 时，90 度冷弯性能表征参量 R/t 极限值 ≤ 3 ，当抗拉强度大于 1500MPa 且 ≤ 1650 MPa 时，90 度冷弯性能表征参量 R/t 极限值 ≤ 3.5 ，当抗拉强度在 1650MPa 以上时，90 度冷弯性能表征参量 R/t 极限值 ≤ 4 ，其中 R 表示弯曲半径，t 表示板厚。

综上所述可以看出，本发明所设计的这种冷轧钢板在具备超高强度的同时，还具有优异的抗延迟开裂性能和弯曲成型性能，其可以有效制备汽车零部件，并应用于汽车工业中，具有良好的推广前景和应用价值。

具体实施方式

下面将结合具体的实施例对本发明所述的 1300MPa 以上级冷轧钢板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发明的技术方案构成不当限定。

实施例 1-18

表 1 列出了实施例 1-18 的 1300MPa 以上级冷轧钢板所设计的各个化学元素的质量百分配比。

表 1. (wt%，余量为 Fe 和除 P、S、N 以外其他不可避免的杂质)

编号	化学元素									C+ Mn/6 (wt%)
	C (wt%)	Si (wt%)	Mn (wt%)	Al (wt%)	P (wt%)	S (wt%)	N (wt%)	Ti (wt%)	B (wt%)	

实施例 1	0.107	0.13	2.43	0.022	0.013	0.0027	0.0056	0.012	0.0012	0.512
实施例 2	0.106	0.13	2.42	0.021	0.013	0.0028	0.0054	0.011	0.0012	0.509
实施例 3	0.104	0.14	2.47	0.023	0.014	0.0027	0.0055	0.011	0.0013	0.516
实施例 4	0.215	0.45	2.01	0.025	0.009	0.0021	0.0034	0.048	0.0023	0.550
实施例 5	0.222	0.42	2.02	0.027	0.008	0.0022	0.0035	0.049	0.0023	0.559
实施例 6	0.213	0.43	2.00	0.029	0.009	0.0021	0.0036	0.047	0.0022	0.546
实施例 7	0.165	0.48	1.75	0.011	0.015	0.0018	0.0027	0.031	0.0028	0.457
实施例 8	0.167	0.49	1.76	0.012	0.012	0.0018	0.0028	0.032	0.0028	0.460
实施例 9	0.164	0.43	1.75	0.013	0.012	0.0017	0.0026	0.033	0.0029	0.456
实施例 10	0.291	0.31	0.95	0.015	0.004	0.0015	0.0031	0.023	0.0017	0.449
实施例 11	0.293	0.32	1.02	0.016	0.004	0.0014	0.0031	0.026	0.0018	0.463
实施例 12	0.292	0.31	1.03	0.017	0.004	0.0016	0.0033	0.024	0.0019	0.464
实施例 13	0.240	0.24	0.82	0.028	0.014	0.0009	0.0047	0.036	0.0025	0.377
实施例 14	0.249	0.23	0.83	0.026	0.015	0.0011	0.0046	0.035	0.0024	0.387
实施例 15	0.247	0.28	0.87	0.028	0.014	0.0010	0.0045	0.037	0.0026	0.392
实施例 16	0.175	0.18	1.44	0.017	0.008	0.0018	0.0034	0.034	0.0017	0.415
实施例 17	0.174	0.19	1.42	0.017	0.008	0.0017	0.0033	0.034	0.0018	0.411
实施例 18	0.173	0.20	1.45	0.017	0.008	0.0018	0.0035	0.031	0.0019	0.415

本发明所述的实施例 1-18 的 1300MPa 以上级冷轧钢板均采用以下步骤制得：

- (1) 按照表 1 所示的化学成分进行冶炼和铸造，以获得铸坯。
- (2) 热轧：针对获得的铸坯，先加热至 1100-1250℃，并保温 0.3 小时以上，然后采用 Ar3 以上温度热轧，轧后以 30-80℃/s 的速度快速冷却，冷却至卷取温度后进行卷取，控制卷取温度为 530-600℃。
- (3) 冷轧：控制冷轧压下率为 45-65%。
- (4) 退火：控制退火均热温度为 830-870℃，优选为 850-860℃，保温时间为 30-150s，然后以 5-15℃/s 的冷却速度冷却到 730-780℃之间；然后再以 50-700℃/s 的速度冷却到连续式回火温度。
- (5) 连续式回火温度：控制回火温度为 400-550℃，控制回火时间为 10-300s，然后再以 30℃/s 以上的速度冷却到室温。
- (6) 平整：控制平整率为 0-0.3%。
- (7) 非连续式回火：对平整后的钢板进行非连续式回火，并控制回火温度为 180-260℃，回火时间为 0.5-6h。

本发明所述的实施例 1-18 的 1300MPa 以上级冷轧钢板的化学元素成分和相关工艺设计均满足符合本发明设计规范要求。

表 2-1 和表 2-2 列出了实施例 1-18 的 1300MPa 以上级冷轧钢板在上述工艺步骤中的具体工艺参数。

表 2-1.

序号	步骤（2）					步骤（3）
	加热温度 （℃）	保温时间 （h）	热轧温度 （℃）	冷却速度 （℃/s）	卷取温度 （℃）	冷轧压下率 （%）
实施例 1	1250	0.3	880	30	530	45
实施例 2	1250	0.3	880	30	530	45
实施例 3	1250	0.3	880	30	530	45
实施例 4	1120	2	890	80	570	60
实施例 5	1120	2	890	80	570	60
实施例 6	1120	2	890	80	570	60
实施例 7	1170	1.5	900	50	540	65
实施例 8	1170	1.5	900	50	540	65
实施例 9	1170	1.5	900	50	540	65
实施例 10	1200	1.2	910	40	600	55
实施例 11	1200	1.2	910	40	600	55
实施例 12	1200	1.2	880	40	600	55
实施例 13	1210	1	880	70	550	65
实施例 14	1210	1	920	70	550	60
实施例 15	1210	1	920	70	550	55
实施例 16	1120	0.6	880	30	530	50
实施例 17	1200	1	890	60	560	45
实施例 18	1250	1.5	920	80	600	50

注：在上述表 2-1 中，实施例 1-18 所采用的热轧温度均>Ar3，各实施例在本发明要求工艺范围内的 Ar3 在 730-850℃之间。

表 2-2.

编号	步骤（4）						步骤（5）			步骤(6)	步骤（7）	
	退火均热 温度 （℃）	保温 时间 （s）	第一 冷却 速度 （℃ /s）	快冷 开始 温度 （℃）	快冷 （第 二）冷 却速 度 ℃/s	快冷 终止 温度 （℃）	回火温 度 （℃）	回火 时间 （s）	冷却 速率 （℃ /s）	平整率 （%）	回火温 度 （℃）	回火时 间 （h）
实施例 1	870	30	15	770	50	440	440	100	30	0.1	260	0.5
实施例 2	870	30	15	770	50	440	440	100	30	0.1	260	0.5

实施例 3	870	30	15	770	50	440	440	100	30	0.1	260	0.5
实施例 4	830	150	5	780	150	430	430	300	30	0.2	180	6
实施例 5	830	150	5	780	150	430	430	300	30	0.2	180	6
实施例 6	830	150	5	780	150	430	430	300	30	0.2	180	6
实施例 7	850	80	7	730	350	530	530	50	50	0	210	2.5
实施例 8	850	80	7	730	350	530	530	50	50	0	210	2.5
实施例 9	850	80	7	730	350	530	530	50	50	0	210	2.5
实施例 10	860	100	10	750	700	520	520	200	50	0	240	3.5
实施例 11	860	100	10	750	700	520	520	200	50	0	240	3.5
实施例 12	860	100	10	750	700	520	520	200	50	0	240	3.5
实施例 13	830	50	12	760	100	490	490	150	40	0.3	200	4.5
实施例 14	830	50	12	760	100	490	490	150	40	0.3	200	4.5
实施例 15	830	50	12	760	100	490	490	150	40	0.3	200	4.5
实施例 16	855	70	5	730	400	500	500	250	40	0.1	180	1
实施例 17	855	70	10	750	600	500	500	200	40	0.1	220	1
实施例 18	855	70	15	780	700	500	500	150	40	0.1	260	1

在本发明中，将经过上述工艺步骤（1）-（7）得到的成品实施例 1-18 的 1300MPa 以上级冷轧钢板分别取样，并对各实施例钢板的微观组织进行观察和分析，观察发现，各实施例的冷轧钢板的微观组织均为残余奥氏体+细小的块状回火马氏体+贝氏体。本文中，微观组织用 ZEISS Axio Imager M2m 型光学显微镜来观察。另外，纳米析出物和微观组织的细节进一步通过球差矫正场发射透射电镜（TEM；型号 JEOL ARM-200F）来观测分析，TEM 工作加速电压为 200kV。

此外，发明人还进一步地对成品实施例 1-18 的 1300MPa 以上级冷轧钢板的微观组织中各组分的体积相比比例进行了分析，并对回火马氏体的直径进行了检测，相关分析和检测结果列于下述表 3 之中。

表 3.

编号	回火马氏体的体积相比比例 (%)	贝氏体的体积相比比例 (%)	回火马氏体的直径 (微米)
实施例 1	75-85	8-13	7.3
实施例 2	75-84	7-14	7.1
实施例 3	75-87	8-13	7.8
实施例 4	78-89	5-12	5.3
实施例 5	78-90	5-13	5.3
实施例 6	79-91	5-10	5.3

实施例 7	69-80	10-13	4.6
实施例 8	70-81	9-14	4.7
实施例 9	68-82	9-14	4.3
实施例 10	78-85	8-13	5.6
实施例 11	77-82	9-13	6.7
实施例 12	78-82	9-14	6.3
实施例 13	70-80	8-13	7.6
实施例 14	71-82	9-13	8.7
实施例 15	68-82	9-14	8.3
实施例 16	68-82	9-14	7.3
实施例 17	71-82	9-13	5.7
实施例 18	78-85	8-13	4.6

通过分析和检测可以看出,在本发明中,实施例 1-18 的 1300MPa 以上级冷轧钢板的回火马氏体的体积相比比例在 68-91%之间,贝氏体的体积相比比例在 5-14%之间,且其回火马氏体的直径在 4.3-8.7 微米之间。

相应地,在完成上述观察以及分析之后,可以进一步地制得的成品实施例 1-18 的 1300MPa 以上级冷轧钢板分别取样,并对各实施例的冷轧钢板样品进行相关力学性能测试,以获得其力学强度、延伸率和弯曲性能,并将所得的力学性能检测结果列于表 4 中。

相关力学性能测试方法如下所述:

拉伸试验测试:根据 GB/T 228(金属材料拉伸试验》第 1 部分:室温试验方法,进行检测试验,以检测获得实施例 1-18 的 1300MPa 以上级冷轧钢板的屈服强度、抗拉强度和延伸率。

另外,各实施例冷轧钢板的弯曲性能由 90 度冷弯性能表征参量 R/t 极限值进行表征,其中板厚 t 是固定的,保证弯曲不开裂的弯曲半径 R 是变化的。保证弯曲不开裂的弯角半径 R 最小时,能够获得 R/t 极限值。所获得的 90 度冷弯性能表征参量 R/t 极限值越大,则意味着弯曲能力越差;所获得的 90 度冷弯性能表征参量 R/t 越小,则意味着弯曲能力越好。

表 4 列出了实施例 1-18 的 1300MPa 以上级冷轧钢的力学性能测试结果。

表 4.

序号	屈服强度 (MPa)	抗拉强度 (MPa)	延伸率 (%)	90 度冷弯性能表征 参量 R/t 极限值
实施例 1	1187	1434	7.8	2.5

实施例 2	1179	1422	7.5	2.5
实施例 3	1190	1438	7.7	2.5
实施例 4	1453	1613	6.8	3.0
实施例 5	1491	1626	6.9	3.0
实施例 6	1487	1593	7.1	3.0
实施例 7	1145	1336	10.1	2.0
实施例 8	1137	1344	9.2	2.0
实施例 9	1128	1322	9.7	2.0
实施例 10	1501	1732	5.3	3.5
实施例 11	1503	1738	6.5	3.5
实施例 12	1492	1731	6.1	3.5
实施例 13	1291	1407	6.7	2.5
实施例 14	1297	1404	8.1	2.5
实施例 15	1286	1405	7.8	2.5
实施例 16	1134	1321	9.2	2.0
实施例 17	1152	1364	9.3	2.0
实施例 18	1198	1389	9.7	2.0

如表 4 所示, 本发明所述的实施例 1-18 的 1300MPa 以上级冷轧钢板在具有超高强度的同时, 还具有良好的冷弯曲变形能力, 其屈服强度在 1128-1503MPa 之间, 其抗拉强度在 1321-1738MPa 之间, 其延伸率在 6.1-10.1% 之间。同时, 在这些实施例 1-18 可以看出, 当抗拉强度为 1300-1400MPa 时, 90 度冷弯性能表征参量 R/t 极限值 ≤ 2.5 , 当抗拉强度为 1401-1500MPa 时, 90 度冷弯性能表征参量 R/t 极限值 ≤ 3 , 当抗拉强度为 1501-1650MPa 时, 90 度冷弯性能表征参量 R/t 极限值 ≤ 3.5 , 当抗拉强度为 1650MPa 以上时, 90 度冷弯性能表征参量 R/t 极限值 ≤ 4 。由此可见, 这些实施例 1-18 的冷轧钢板在具有超高强度的同时, 还具有十分优异的弯曲变型性能。

相应地, 本发明所制备的这种实施例 1-18 的冷轧钢板, 不仅具有上述优异的力学性能, 其同时还具备有优异的抗延迟开裂性能。

为了验证所制备实施例 1-18 的冷轧钢板的抗延迟开裂性能, 发明人对各实施例钢板再次进行了取样, 并控制各实施例的冷轧钢板进行泡酸试验, 即采用盐酸溶液浸泡试验进行评价, 线切割加工的试样通过弯曲分别加载至 1.05、1.1、1.15、1.2 倍抗拉强度, 并在 0.1mol/L 的 HCl 溶液中浸泡 300h, 不更换溶液, 每次更换溶液前用毛刷去除表面腐蚀产物, 控制试验时间为 300h。

在本发明中，在完成上述泡酸实验后，对样板进行观察，当样板无开裂，则代表该应力条件下抗延迟开裂能力较优，标记为“OK”；若样板出现开裂，则表示该应力条件下抗延迟开裂性能不佳，并标记为“NG”。

表 5 列出了实施例 1-18 的冷轧钢板在进行泡酸试验后的试验结果。

表 5.

序号	泡酸实验应力水平：1.05*TS	泡酸实验应力水平：1.1*TS	泡酸实验应力水平：1.15*TS	泡酸实验应力水平：1.2*TS
实施例 1	OK	OK	NG	NG
实施例 2	OK	OK	NG	NG
实施例 3	OK	OK	NG	NG
实施例 4	OK	NG	NG	NG
实施例 5	OK	NG	NG	NG
实施例 6	OK	NG	NG	NG
实施例 7	OK	OK	OK	NG
实施例 8	OK	OK	OK	NG
实施例 9	OK	OK	OK	NG
实施例 10	OK	NG	NG	NG
实施例 11	OK	NG	NG	NG
实施例 12	OK	NG	NG	NG
实施例 13	OK	OK	OK	OK
实施例 14	OK	OK	OK	OK
实施例 15	OK	OK	OK	OK
实施例 16	OK	OK	OK	OK
实施例 17	OK	OK	OK	OK
实施例 18	OK	OK	OK	OK

如上述表 5 所示，所制备的实施例 1-18 的冷轧钢板具有十分优异的抗延迟开裂性能，所有的实施例钢板在预置应力 1.05 倍抗拉强度的情况下，在 1mol/L 浓度的盐酸内浸泡 300 小时以上，均不发生延迟开裂。

需要说明的是，本案中各技术特征的组合方式并不限本案权利要求中所记载的组合方式或是具体实施例所记载的组合方式，本案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。

还需要注意的是，以上所列举的实施例仅为本发明的具体实施例。显然本发明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发明公开的内容直接得出或者很容易便联想到的，均应属于本发明的保护范围。

权 利 要 求 书

1. 一种 1300MPa 以上级冷轧钢板, 其含有 Fe 及不可避免的杂质元素, 其特征在于, 其还含有质量百分含量如下的下述各化学元素:

C: 0.10%~0.30%, Si: 0.1%~0.5%, Mn: 0.8%~2.5%, Al: 0.01%~0.03%, B: 0.001-0.003%; Ti: 0~0.05%;

并且 C 和 Mn 的质量百分含量满足: $C + Mn/6 \geq 0.35\%$ 。

2. 如权利要求 1 所述的 1300MPa 以上级冷轧钢板, 其特征在于, 其各化学元素质量百分含量为:

C: 0.10%~0.30%, Si: 0.1%~0.5%, Mn: 0.8%~2.5%, Al: 0.01%~0.03%, B: 0.001-0.003%; Ti: 0~0.05%, 余量为 Fe 和其他不可避免的杂质;

并且 C 和 Mn 的质量百分含量满足: $C + Mn/6 \geq 0.35\%$;

优选地, Ti: 0.01~0.05%。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的 1300MPa 以上级冷轧钢板, 其特征在于, 在不可避免的杂质中, $P \leq 0.015\%$, $S \leq 0.003\%$, $N \leq 0.006\%$ 。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的 1300MPa 以上级冷轧钢板, 其特征在于, 其微观组织为残余奥氏体+细小的块状回火马氏体+贝氏体。

5. 如权利要求 4 所述的 1300MPa 以上级冷轧钢板, 其特征在于, 其中回火马氏体的体积相比例 $\geq 55\%$, 贝氏体的体积相比例大于 0 且 $< 15\%$; 优选地, 回火马氏体的体积相比例为 55~90%, 优选 65~90%, 贝氏体的体积相比例为 5~15%。

6. 如权利要求 4 所述的 1300MPa 以上级冷轧钢板, 其特征在于, 其中回火马氏体的直径不大于 10 微米; 优选地, 回火马氏体的直径为 4~9 微米。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的 1300MPa 以上级冷轧钢板, 其特征在于, 其性能满足:

当抗拉强度为 1300-1400MPa 时, 90 度冷弯性能表征参量 R/t 极限值 ≤ 2.5 , 当抗拉强度大于 1400MPa 且 ≤ 1500 MPa 时, 90 度冷弯性能表征参量 R/t 极限值 ≤ 3 , 当抗拉强度大于 1500MPa 且 ≤ 1650 MPa 时, 90 度冷弯性能表征参量 R/t 极限值 ≤ 3.5 , 当抗拉强度在 1650MPa 以上时, 90 度

冷弯性能表征参量 R/t 极限值 ≤ 4 ，其中 R 表示弯曲半径， t 表示板厚；

在预置应力 1.05 倍抗拉强度的情况下，在 1mol/L 浓度的盐酸内浸泡 300 小时以上不发生延迟开裂；

优选地，当抗拉强度为 1300-1400MPa 时，90 度冷弯性能表征参量 R/t 极限值为 2.0-2.5，当抗拉强度大于 1400MPa 且 ≤ 1500 MPa 时，90 度冷弯性能表征参量 R/t 极限值为 2.5-3，当抗拉强度大于 1500MPa 且 ≤ 1650 MPa 时，90 度冷弯性能表征参量 R/t 极限值为 3.0-3.5，当抗拉强度在 1650MPa 以上时，90 度冷弯性能表征参量 R/t 极限值为 3.5-4。

8. 如权利要求 1-7 中任意一项所述的 1300MPa 以上级冷轧钢板的制造方法，其特征在于，其包括步骤：

(1) 冶炼和铸造；

(2) 热轧；

(3) 冷轧；

(4) 退火；

(5) 连续式回火温度：回火温度为 400-550°C，回火时间为 10-300s，然后再以 30°C/s 以上的速度冷却到室温；

(6) 平整；

(7) 非连续式回火：回火温度为 180-260°C，回火时间为 0.5-6h。

9. 如权利要求 8 所述的制造方法，其特征在于，在步骤 (2) 中，先加热至 1100-1250°C，保温 0.3 小时以上，然后采用 Ar3 以上温度热轧，轧后以 30-80°C/s 的速度快速冷却，控制卷取温度为 530-600°C。
10. 如权利要求 9 所述的制造方法，其特征在于，优选地，热轧温度不超过 920°C。
11. 如权利要求 8 所述的制造方法，其特征在于，在步骤 (3) 中，控制冷轧压下率为 45-65%。
12. 如权利要求 8 所述的制造方法，其特征在于，在步骤 (4) 中，控制退火均热温度为 830-870°C，保温时间 30-150s，然后以 5-15°C/s 的冷却速度冷却到 730-780°C 之间；然后再以 50-700°C/s 的速度冷却到连续式回火温度。
13. 如权利要求 11 所述的制造方法，其特征在于，在步骤 (4) 中，控制退火

均热温度为 850-860°C。

14. 如权利要求 11 所述的制造方法，其特征在于，在步骤（5）中，优选地，冷却速度为 30~50°C/s。
15. 如权利要求 8 所述的制造方法，其特征在于，在步骤（6）中，控制平整率为 0-0.3%。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/101256

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C22C 38/02(2006.01)i; C22C 38/04(2006.01)i; C22C 38/06(2006.01)i; C22C 38/12(2006.01)i; C22C 38/14(2006.01)i; C21D8/02(2006.01)i; C21D6/00(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) CNABS; DWPI; WPABS; CNKI; CNTXT; USTXT; WOTXT; EPTXT; ISI_Web of Science: 宝山钢铁股份有限公司, 冷轧, 退火, 回火, 碳, 硅, 锰, 铝, 硼, 钛, cold roll, anneal, temper, C, carbon, Si, silicon, Mn, manganese, Al, aluminum, B, boron, Ti, titanium																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 111647732 A (SHOUGANG GROUP CO., LTD.) 11 September 2020 (2020-09-11) description, paragraph 49, embodiment 2, and paragraph 12</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 113737087 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) 03 December 2021 (2021-12-03) claims 1-12</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 113122783 A (TANGSHAN QUANFENG THIN PLATE CO., LTD.) 16 July 2021 (2021-07-16) claims 1-4</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 109207847 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) 15 January 2019 (2019-01-15) claims 1-11</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	CN 111647732 A (SHOUGANG GROUP CO., LTD.) 11 September 2020 (2020-09-11) description, paragraph 49, embodiment 2, and paragraph 12	1-15	A	CN 113737087 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) 03 December 2021 (2021-12-03) claims 1-12	1-15	A	CN 113122783 A (TANGSHAN QUANFENG THIN PLATE CO., LTD.) 16 July 2021 (2021-07-16) claims 1-4	1-15	A	CN 109207847 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) 15 January 2019 (2019-01-15) claims 1-11	1-15
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	CN 111647732 A (SHOUGANG GROUP CO., LTD.) 11 September 2020 (2020-09-11) description, paragraph 49, embodiment 2, and paragraph 12	1-15															
A	CN 113737087 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) 03 December 2021 (2021-12-03) claims 1-12	1-15															
A	CN 113122783 A (TANGSHAN QUANFENG THIN PLATE CO., LTD.) 16 July 2021 (2021-07-16) claims 1-4	1-15															
A	CN 109207847 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) 15 January 2019 (2019-01-15) claims 1-11	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 31 July 2023		Date of mailing of the international search report 15 September 2023															
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
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/101256

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	111647732	A	11 September 2020	None			
CN	113737087	A	03 December 2021	CA	3180467	A1	02 December 2021
				WO	2021238916	A1	02 December 2021
				CN	113737087	B	19 July 2022
				IN	202247071018	A	06 January 2023
				EP	4159886	A1	05 April 2023
CN	113122783	A	16 July 2021	None			
CN	109207847	A	15 January 2019	CN	109207847	B	12 March 2021

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2023/101256

A. 主题的分类 C22C 38/02(2006.01)i; C22C 38/04(2006.01)i; C22C 38/06(2006.01)i; C22C 38/12(2006.01)i; C22C 38/14(2006.01)i; C21D8/02(2006.01)i; C21D6/00(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)) CNABS;DWPI;WPABS;CNKI;CNTXT;USTXT;WOTXT;EPTXT;ISI_Web of Science: 宝山钢铁股份有限公司, 冷轧, 退火, 回火, 碳, 硅, 锰, 铝, 硼, 钛, cold roll, anneal, temper, C, carbon, Si, silicon, Mn, manganese, Al, aluminum, B, boron, Ti, titanium		
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 111647732 A (首钢集团有限公司) 2020年9月11日 (2020 - 09 - 11) 说明书第49段实施例2, 说明书第12段	1-15
A	CN 113737087 A (宝山钢铁股份有限公司) 2021年12月3日 (2021 - 12 - 03) 权利要求1-12	1-15
A	CN 113122783 A (唐山全丰薄板有限公司) 2021年7月16日 (2021 - 07 - 16) 权利要求1-4	1-15
A	CN 109207847 A (宝山钢铁股份有限公司) 2019年1月15日 (2019 - 01 - 15) 权利要求1-11	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 2023年7月31日		国际检索报告邮寄日期 2023年9月15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 王冬妮 电话号码 (+86) 0512-88997867

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/101256

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	111647732	A	2020年9月11日	无			
CN	113737087	A	2021年12月3日	CA	3180467	A1	2021年12月2日
				WO	2021238916	A1	2021年12月2日
				CN	113737087	B	2022年7月19日
				IN	202247071018	A	2023年1月6日
				EP	4159886	A1	2023年4月5日
CN	113122783	A	2021年7月16日	无			
CN	109207847	A	2019年1月15日	CN	109207847	B	2021年3月12日