

(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
2025 年 1 月 2 日 (02.01.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/002398 A1

(51) 国际专利分类号:

C22C 38/00 (2006.01) C21D 8/02 (2006.01)
C22C 38/28 (2006.01) C21D 3/04 (2006.01)

(XUE, Peng); 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)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/102541

(22) 国际申请日: 2024 年 6 月 28 日 (28.06.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202310793720.7 2023 年 6 月 30 日 (30.06.2023) 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: 朱晓东(ZHU, Xiaodong); 中国上海市宝山区富锦路 885 号, Shanghai 201900 (CN)。薛鹏

(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, 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,

(54) Title: ULTRAHIGH-STRENGTH STEEL PLATE HAVING HIGH R VALUE AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种高r值的超高强钢板及其制造方法

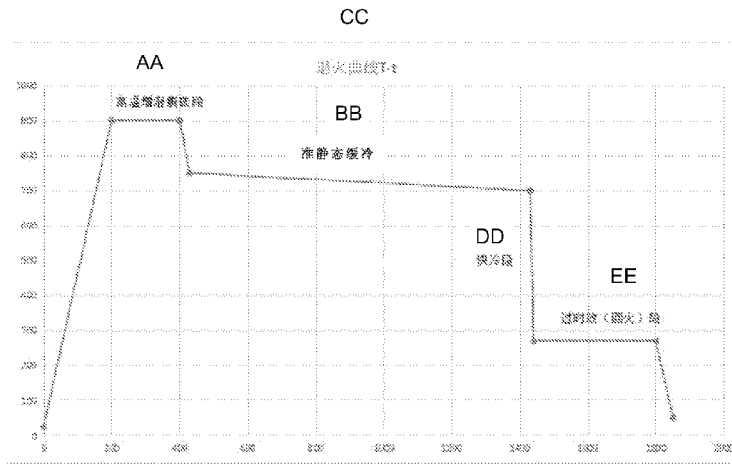


图 1

AA High-temperature humidification and decarbonization phase
BB Quasi-static slow cooling phase
CC Annealing curve
DD Fast cooling phase
EE Over-aging (tempering) phase

(57) Abstract: Disclosed in the present invention is an ultrahigh-strength steel plate having a high r value, comprising, in the thickness direction, an upper surface layer, a middle layer, and a lower surface layer. The main bodies of the microstructures of the upper surface layer and the lower surface layer are ferrite, and the carbon content of the upper surface layer and the carbon content of the lower surface layer are both less than or equal to 0.025%; the mass percentages of chemical elements in the upper surface layer and in the lower surface layer respectively meet: $Ti-3.42N-3.98C \geq 0$; and the main body of the microstructure of the middle layer is at least one of tempered martensite and bainite. Correspondingly, also disclosed is a manufacturing method for the ultrahigh-strength steel plate

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,
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))。

having a high r value. The steel plate of the present invention has ultrahigh strength and a high r value. Lighter thickness reduction of the ultrahigh-strength steel plate having a high r value in a deformation process is achieved, and thus the steel plate presents good formability in both global stretching deformation and local deformation.

(57) 摘要: 本发明公开了一种高 r 值超高强钢板, 其在厚度方向上包括上表层、中间层和下表层; 其中上表层和下表层的微观组织的主体是铁素体, 上表层和下表层的含碳量均 $\leq 0.025\%$; 上表层和下表层中的化学元素质量百分含量分别满足: $Ti-3.42N-3.98C \geq 0$; 中间层的微观组织主体为回火马氏体和贝氏体的至少其中之一。相应地, 本发明还公开了一种高 r 值超高强钢板的制造方法。本发明的钢板在具有超高强度的同时还具有高 r 值, 该高 r 值超高强钢板在变形过程中的厚度减薄更为轻微, 从而不论是全局性拉伸变形还是局部性变形中, 都表现出较好的成形性。

一种高 r 值的超高强钢板及其制造方法

技术领域

本发明涉及一种钢板及其制造方法，尤其涉及一种高强钢板及其制造方法。

背景技术

r 值代表钢板在拉延成形的变形过程中，板厚抗减薄能力的高低。在抗拉强度 350MPa 以下的高成形性深冲钢板（如无间隙原子钢）中， r 值是重要的技术指标之一， r 值高意味着钢板具有更优的拉延成形性能。

然而现有的高强钢钢板，由于不用于深冲，并未关注钢板的 r 值及其所表征的性能。

例如，公开号为 CN101768695A，公开日为 2010 年 7 月 7 日，名称为“1000MPa 级 Ti 微合金化超细晶冷轧双相钢及其制备工艺”的中国专利文献公开了，其化学成分为：0.03-0.2%C，0.2-0.8%Si，1.2-2.0%的 Mn，Ti：0.03-0.15%， $\leq 0.02\%$ P， $S \leq 0.015$ ，0.02-0.15%Al，其它为 Fe 和不可避免杂质组成。经热轧、冷轧后，在临界区退火，冷却速率小于 50°C/s 的情况下，得到 980MPa 以上的冷轧双相钢。可以看出，该高强钢并未关注钢板的 r 值。

例如，公开号为 CN101363099A，公开日为 2009 年 2 月 11 日，名称为“一种抗拉强度 1000MPa 级冷轧双相钢板及制备方法”的中国专利文献公开了，C：0.14-0.21%，Si：0.4-0.9%，Mn：1.5-2.1%，P： $\leq 0.02\%$ ， $S \leq 0.01\%$ ，Nb：0.001-0.05%，V：0.001-0.02%，经热轧冷轧后，在 760-820°C 间保温，冷速 40-50°C/s，在 240-320°C 过时效 180-300s。该高强钢并未关注钢板的 r 值。

熊自柳等人在《高强度双相钢的成形性能》（金属热处理 2021 年第 46 卷第 5 期）中介绍了一种抗拉强度为 980MPa 的双相钢，但是其 r 值低于 0.9。

葛德龙等人在《基于三点弯曲的 1000MPa 级超高强马氏体钢最大弯曲角度》(塑性工程学报, 2014 年第 21 卷第 4 期)中介绍了 1000-1400MPa 的马氏体钢, 其 r 值低于 0.7。

发明内容

本发明的目的之一在于提供一种高 r 值超高强钢板, 这种钢板在具有超高强度的同时, 还具有高 r 值, 该高 r 值超高强钢板在变形过程中的厚度减薄更为轻微, 从而不论是全局性拉伸变形还是局部性变形中, 都表现出较好的成形性。

在本发明所述的高 r 值超高强钢板中, r 值代表钢板在拉延成形的变形过程中, 板厚抗减薄能力的高低。高 r 值的钢板, 在拉伸变形时, 钢板的厚度不易减薄, 因此不易发生断裂。对于超高强钢板来说, 其在局部发生剧烈变形时, 如果 r 值高, 局部不易发生厚度减薄, 可以减缓缩颈过程, 因此有利于钢板的成形性。

为了实现上述目的, 本发明提出了一种高 r 值超高强钢板, 在厚度方向上其包括上表层、中间层和下表层; 其中上表层和下表层的微观组织的主体是铁素体, 上表层和下表层的含碳量均 $\leq 0.025\%$, 所述上表层和下表层中的化学元素质量百分含量均分别满足: $Ti-3.42N-3.98C \geq 0$; 中间层的微观组织包括铁素体和回火马氏体。

本发明的核心之一就在于, 通过使得上、下表层中的化学元素质量百分含量均分别满足 $Ti-3.42N-3.98C \geq 0$, 上表层和下表层的含碳量均 $\leq 0.025\%$, 从而实现高 r 值。同时钢板整体的高强度则主要靠中间层的组织来保证。在一些实施方案中, 上表层和下表层的含碳量均为 0.02-0.025%。所述上表层和下表层中的化学元素质量百分含量均分别满足: $Ti-3.42N-3.98C \geq 0.060$, 优选 ≥ 0.068 。在一些实施方案中, 所述上表层和下表层中的化学元素质量百分含量均分别满足: $0.16 \geq Ti-3.42N-3.98C \geq 0.06$ 。

进一步地, 在本发明所述的高 r 值超高强钢板中, 所述上表层和下表层中的铁素体的平均晶粒直径 ≤ 15 微米。在一些实施方案中, 在本发明所述的高 r 值超高强钢板中, 所述上表层和下表层中的铁素体的平均晶粒直径可 ≤ 10 微米。在一些实施方案中, 在本发明所述的高 r 值超高强钢板中, 所述上

表层和下表层中的铁素体的平均晶粒直径为 6-10 微米。

进一步地，在本发明所述的高 r 值超高强钢板中，所述上表层和下表层中的铁素体的体积相比例各自 $\geq 97\%$ 。在一些实施方案中，所述上表层和下表层中的铁素体的体积相比例为 97-99%。

进一步地，在本发明所述的高 r 值超高强钢板中，所述中间层的微观组织还可以包括贝氏体。

更进一步地，在本发明所述的高 r 值超高强钢板中，无论中间层是否含有贝氏体，回火马氏体+贝氏体的体积相比例 $\geq 40\%$ 。在一些实施方案中，中间层含有铁素体、以及回火马氏体和贝氏体中的至少一种。在一些实施方案中，中间层中铁素体的体积相比例为 55-60%，优选为 57-60%。在一些实施方案中，中间层中回火马氏体的体积相比例为 40-45%，优选为 40-43%。在一些实施方案中，中间层中贝氏体的体积相比例为 0-5%，优选为 0-3%。

进一步地，在本发明所述的高 r 值超高强钢板中，所述上表层和下表层的铁素体中含有碳化物，所述碳化物的类型为 Ti (C, N) 和 Nb (C, N)。

进一步地，在本发明所述的高 r 值超高强钢板中，其上表层和下表层的厚度均分别为 100-200 微米。

进一步地，在本发明所述的高 r 值超高强钢板中，其上表层和下表层的厚度之和不超过钢板总厚度的 40%。

进一步地，本发明所述的高 r 值超高强钢板的厚度为 0.8-2.5mm，优选为 1.2-2.0 mm。

进一步地，本发明所述的高 r 值超高强钢板，其含有 Fe 和不可避免的杂质元素，此外还含有质量百分含量如下的下述各化学元素：

C: 0.08-0.20%; Si: 0.01-1.7%; Mn: 0.7-2.7%; Ti: 0.16-0.26%; Nb: 0.015-0.05%; Al: 0.02-0.06%; $N \leq 0.005\%$ 。

进一步地，在本发明所述的高 r 值超高强钢板，其各化学元素质量百分比为：

C: 0.08-0.20%; Si: 0.01-1.7%; Mn: 0.7-2.7%; Ti: 0.16-0.26%; Nb: 0.015-0.05%; Al: 0.02-0.06%; $N \leq 0.005\%$ ；余量为 Fe 和不可避免的杂质。

在一些实施方式中，本发明所述高 r 值超高强钢板的各化学元素的设计原理具体如下所述：

C: 在本发明所述的高 r 值高强钢板中, C 可以通过影响马氏体硬度来提高钢的强度。若钢中含碳量过低, 则淬火后钢的强度较低; 而钢中含碳量越高, 淬火后钢的强度越高。但过高的碳不利于获得高 r 值。因此, 在本发明所述的高 r 值超高强钢板中将 C 元素含量控制在 0.08-0.20% 之间。

Si: 本发明所述的高 r 值高强钢板中, Si 可以起到固溶强化、抑制 Fe_3C 析出、促进残余奥氏体形成等作用。基于此, 本发明控制 Si 含量为 0.01-1.7%。在一些实施方案中, Si 的含量为 0.4-1.7%。

Mn: Mn 是提高钢的淬硬性的主要元素, Mn 的含量与采用的冷却方式的冷却能力相匹配。当 Mn 的含量过低时, 钢板无法淬硬, 从而无法得到较高强度, 而若 Mn 含量过高, 则对碳当量不利。因此, 在本发明所述的高 r 值超高强钢板中将 Mn 元素含量控制在 0.7-2.7% 之间。在一些实施方案中, Mn 的含量为 1.0-2.7%。

Ti: 本发明所述的高 r 值高强钢板中, Ti 的含量和本发明所述的 r 值关系密切, Ti 含量过低, 则不足以固定上下表层的全部 C 、 N , 导致 r 值偏低; Ti 含量过高, 则 Ti 过剩。因此, 在本发明所述的高 r 值超高强钢板中将 Ti 元素控制在 0.16-0.26% 之间。

Nb: 本发明所述的高 r 值高强钢板中, Nb 起到辅助固定 C 、 N 的作用, 形成 $Nb(C, N)$, 确保上下表层区域中的 C 、 N 都不处于固溶状态。因此, 在本发明所述的高 r 值超高强钢板中将 Nb 元素控制在 0.015-0.05% 之间。

Al: 在本发明中的主要作用是冶炼过程中脱氧, 其含量范围可以为: 0.02-0.06%。

N: 在本发明中, N 不利于在上下表层形成 $Ti-3.42N-3.98C \geq 0$ 的成分比例, 不利于在局部形成无间隙原子的状态, 因此需要控制 $N \leq 0.005\%$ 。

在本发明中, 不可避免的杂质主要是 S 和 P , 在工艺条件允许的情况下, 期望其含量越低越好。在本发明所述的高 r 值超高强钢板中, P 元素的含量 $\leq 0.015\%$ 。在本发明所述的高 r 值超高强钢板中, S 元素的含量 $\leq 0.003\%$ 。

可以这样理解, 在本发明所述的高 r 值高强钢板中, 基本成分为: C : 0.08-0.20%; Si : 0.01-1.7%; Mn : 0.7-2.7%。该基本成分构成钢板强度的基础, 但基于这些基本成分并不能获得高 r 值。为了获得高 r 值, 本发明所述的钢板中还含有: Ti : 0.16-0.26%, Nb : 0.015-0.05%, $N \leq 0.005\%$ 。

进一步地,在本发明所述的高 r 值超高强钢板中,其化学元素还含有Cr、Mo、B的至少其中一种;其中, $B \leq 0.005\%$, $Cr+Mo \leq 0.5\%$ 。在一些实施方案中,含有时,B的含量不超过0.005%,Cr的含量不超过0.3%,Mo的含量不超过0.2%。

在本发明所述的适量的高 r 值超高强钢板中,Cr、Mo、B合金元素可以有效配合锰,从而起到提高淬透性的效果,以使钢的淬透性和快冷冷却能力相匹配,以进一步避免无法淬硬或者碳当量过高。

进一步地,本发明所述的高 r 值超高强钢板的抗拉强度 $\geq 980\text{MPa}$,其 r 值 $r_{90} \geq 1.2$,上表层和下表层的显微硬度 $HV \leq 130$,中间层的显微硬度 $HV \geq 330$ 。优选地,本发明所述的高 r 值超高强钢板的抗拉强度 $\geq 1020\text{MPa}$ 。在一些实施方案中,本发明所述的高 r 值超高强钢板的抗拉强度可为980-1100MPa,优选为980-1060MPa。

在一些实施方案中,本发明所述的高 r 值超高强钢板的 r 值 r_{90} 为1.2-1.4。

在一些实施方案中,本发明所述的高 r 值超高强钢板的上表层和下表层的显微硬度 HV 各自独立为100-130。

在一些实施方案中,本发明所述的高 r 值超高强钢板的中间层的显微硬度 HV 为330-380。

在一些实施方案中,本发明所述的高 r 值超高强钢板的延伸率 $\geq 12\%$,如12-16%或13-15%。

在一些实施方案中,本发明所述的高 r 值超高强钢板的屈服强度 $\geq 570\text{MPa}$,如570-660MPa。

相应地,本发明的另一目的在于提供一种高 r 值超高强钢板的制造方法,该方法通过优化工艺,可以制得高 r 值超高强钢板。

为了实现上述目的,本发明还提出了如上文所述的高 r 值超高强钢板的制造方法,包括步骤:冶炼和铸造;热轧;酸洗后冷轧;退火;其中所述退火步骤包括:

高温增湿脱碳过程:在退火炉内喷水汽增湿,同时控制钢板加热温度为880-950℃保持100-300s,控制退火炉内露点为0℃以上;

普通缓冷过程:钢板从高温增湿的温度,以3-10℃/s的冷速冷却到730-770℃之间;

准静态缓冷过程：钢板从 730-770℃ 缓冷到 680-720℃，冷却温度区间控制在 40-60℃，冷却速度 0.03-0.1℃/s，保证缓冷过程持续 500s 以上；

快冷过程：钢板以 $\geq 50^\circ\text{C/s}$ 的冷速快速冷却到 300℃ 以下；

过时效过程：钢板在 240-320℃ 回火 150-500s。

本发明所述的制造方法所采用的工艺，尤其是独特的退火工艺，对于本发明所述的超高强度钢板获得高 r 值是至关重要的。

其中，脱碳的方法为炉内喷水汽增湿，在高温下发生如下反应，促进钢板脱碳反应： $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ ； $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ 。钢板加热温度为 880~950℃ 之间，并保持 100-300s，根据单位时间通过带钢的重量和需要脱碳层的厚度，控制增湿的水量，保证退火炉内露点为 0℃ 以上。在一些实施方案中，退火炉内露点为 0-20℃。该高温增湿脱碳工艺使得钢板的上表层和下表层分别成为厚度为 100-200 微米的初步脱碳层（即上表层和下表层均为脱碳层）。在这个过程中，如果钢板加热温度过低，会导致脱碳不足，钢板加热温度过高，则会晶粒过分长大，因此，在高温增湿脱碳过程中控制钢板加热温度为 880-950℃，有以利于钢板的脱碳反应。而选择炉内露点在 0℃ 以上的原因是因为炉内露点低，则钢板的脱碳反应慢，不足以得到足够厚度的脱碳层。

在上述高温增湿脱碳过程之后，钢板上下表层的含碳量明显下降，可以下降到 $\leq 0.05\%$ 的水平。此时钢板上下表层的含碳量仍然过高，奥氏体直接冷却转变成铁素体，仍会析出 Fe_3C 。为了进一步降低钢板上下表层的含碳量，在铁碳相图的 Ac_1 温度以下进一步进行准静态缓冷过程处理。在该准静态缓冷过程中，钢板以 0.03-0.1℃/s 的速度从 730-770℃ 缓冷到 680-720℃，整个缓冷过程温度区间控制在 40-60℃，持续时间 $\geq 500\text{s}$ 。在一些实施方案中，缓冷持续时间为 500-1500s。在该温度区间内，经过初步脱碳的钢板上下表层率先发生奥氏体分解，形成铁素体，在缓冷过程中，铁素体中的碳向未发生转变的高碳区（中间层）的奥氏体中扩散，从而进一步促使上、下表层的含碳量下降，在缓冷时间充分的情况下，上、下表层的含碳量可降低到接近工业纯铁的含碳量水平，从而使发明钢的上下表层区域满足 $\text{Ti}-3.42\text{N}-3.98\text{C} \geq 0$ 。

在本发明所述的制造方法中，从 730-770℃ 缓冷到 680-720℃ 至关重要，脱碳后表层的奥氏体退碳含量降低， Ac_3 上升，从而在从 730-770℃ 缓冷到 680-720℃ 的过程中率先发生奥氏体→铁素体转变。而本发明钢板的上、下表

层局部含碳量降低到 $\leq 0.025\%$ 时,钢板中的 Ti、C、N 含量就能满足 $\text{Ti}-3.42\text{N}-3.98\text{C} \geq 0$ 的水平,从而实质上在上、下表层形成了无间隙原子的结构,大大提高上、下表层的 r 值,进而提高了钢板整体的 r 值。

缓冷结束后,钢板以 $\geq 50^\circ\text{C}/\text{s}$ 的冷速快速冷却到 300°C 以下,并在 $240-320^\circ\text{C}$ 回火 $150-500\text{s}$ 。在一些实施方案中,快冷的冷速为 $50-150^\circ\text{C}/\text{s}$ 。在一些实施方案中,快冷的终止温度为 $240-300^\circ\text{C}$ 。该冷却过程中,中间层的奥氏体转变成马氏体组织,在一些实施方式中也可以含有少量贝氏体和残余奥氏体组织,从而实现超高强度,例如 $\geq 980\text{MPa}$ 的抗拉强度。

在一些实施方案中,过时效温度为 $240-300^\circ\text{C}$ 。

本发明所述的制造方法中的冶炼、铸造、热轧和冷轧工艺均可以采用常规工艺,本发明对这些工艺并未进行特别地改进。示例性的热轧步骤中,钢板加热出炉温度为 $1220-1280^\circ\text{C}$,终轧温度为 $870-930^\circ\text{C}$,卷取温度为 $570-630^\circ\text{C}$ 。示例性的冷轧工序中,控制冷轧压下率为 $40-65\%$ 。

本发明所述的高 r 值高强度钢板及其制造方法相较于现有技术具有如下所述的优点以及有益效果:

本发明通过控制中间层的组织形态来保证超高强度,同时通过控制上、下表层中的化学元素质量百分含量均分别满足 $\text{Ti}-3.42\text{N}-3.98\text{C} \geq 0$,从而实现高 r 值,从而实现了超高强度钢板具有高 r 值。

从成分设计的角度来说,本发明通过添加适量的 Ti 并辅助以 Nb 固定 N、C,可以实质性地在上、下表层实现无间隙原子的固溶体状态,从而大大提高了表层的 r 值,进而影响到钢板整体的 r 值,使 980MPa 的冷轧高强钢钢板的 r 值达到 1.2 以上,从而在变形过程中减薄率大大减轻,从而获得更优的成形性。

从制造工艺的角度来说,本发明所述的高 r 值高强度钢板通过采用独特的退火工艺,经过初步高温增湿脱碳工艺和长时间缓冷奥氏体 $\rightarrow$ 铁素体转变,使得碳含量再分配,从而能够使超高强钢板的上、下表层的含碳量降低到 0.025% 以下。

附图说明

图 1 示意性地显示了本发明所述的高 r 值高强度钢板的制造方法在一种

实施方式下的退火工艺曲线。

具体实施方式

下面将结合说明书附图和具体的实施例对本发明所述的高 r 值高强度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 1-6 的高 r 值高强度钢板和对比例 1-2 的对比钢板通过以下步骤制得：

- (1) 冶炼：铁水经过转炉进行冶炼，并经过精炼过程进一步优化成分；
- (2) 连铸获得板坯，各实施例和对比例的板坯成分含量如表 1 所示；
- (3) 热轧：采用常规的热轧工艺，具体而言，控制钢板加热出炉温度为 1220-1280℃，终轧温度为 870-930℃，卷取温度为 570-630℃；
- (4) 酸洗后冷轧：控制冷轧压下率为 40-65%；
- (5) 退火，具体包括：

高温增湿脱碳过程：在退火炉内喷水汽增湿，同时控制钢板加热温度为 880-950℃保持 100-300s，控制退火炉内露点为 0℃以上；

普通缓冷过程：钢板从高温增湿的温度，以 3-10℃/s 的冷速冷却到 730-770℃之间；

准静态缓冷过程：钢板从 730-770℃缓冷到 680-720℃，冷却温度区间控制在 40-60℃，冷却速度 0.03-0.1℃/s，保证缓冷过程持续 500s 以上；

快冷过程：钢板以 ≥50℃/s 的冷速快速冷却到 300℃以下；

过时效过程：钢板在 240-320℃回火 150-500s。

其中， 实施例 1-6 以及对比例 1 的退火工艺的参数列于表 2-1 中。对比例 2 未采用本发明的退火工艺，而是采用了常规的淬火+回火工艺，具体工艺参数列于表 2-2 中。

表 1 列出了本发明实施例 1-6 和对比例 1-2 的化学元素的质量百分配比。

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

	C	Si	Mn	B	P	S	Al	N	Ti	Nb	Cr	Mo
实施例 1	0.08	0.01	2.7	-	0.012	0.002	0.02	0.0025	0.16	0.015	-	-

实施例 2	0.12	0.4	2	-	0.012	0.0015	0.04	0.002	0.18	0.02	0.2	-
实施例 3	0.16	1	1.5	0.002	0.01	0.0015	0.05	0.003	0.2	0.03	0.1	0.1
实施例 4	0.18	1.5	1	0.003	0.01	0.001	0.06	0.004	0.23	0.04	0.2	0.1
实施例 5	0.2	1.7	0.7	0.005	0.01	0.0008	0.035	0.005	0.26	0.05	0.3	0.2
实施例 6	0.2	1.7	0.7	0.005	0.01	0.0008	0.035	0.005	0.26	0.05	0.3	0.2
对比例 1	0.12	0.4	2	-	0.012	0.0015	0.04	0.002	<u>0.03</u>	0.02	0.2	-
对比例 2	0.12	0.4	2	-	0.012	0.0015	0.04	0.002	0.18	0.02	0.2	-

表 2-1 列出了实施例 1-6 的高 r 值高强度钢板和对比例 1-2 的对比钢板的退火步骤的具体工艺参数。

表 2-1

编号	高温增湿脱碳带钢加热温度(℃)	高温增湿脱碳炉内露点(℃)	高温增湿脱碳时间(s)	普通缓冷冷速(℃)	准静态缓冷开始温度(℃)	准静态缓冷终止温度(即快冷开始温度)(℃)	准静态缓冷时间(s)	准静态缓冷冷却速度(℃/s)	快冷速度(℃/s)	快冷终止温度(℃)	过时效温度(℃)	过时效时间(s)
实施例 1	880	20	170	10	750	700	500	0.1	50	300	300	150
实施例 2	900	17	100	7	730	690	600	0.07	70	240	240	200
实施例 3	910	13	200	5	740	680	800	0.08	90	300	300	500
实施例 4	930	10	300	3	750	700	1500	0.03	100	260	260	350
实施例 5	940	5	250	6	760	710	1200	0.04	120	280	280	400
实施例 6	950	0	270	5	770	720	1000	0.05	150	300	300	300
对比例 1	900	17	120	4	730	685	600	0.08	70	240	240	200

表 2-2

编号	钢号	均热温度	均热段露点,℃	均热时间	缓冷冷速(℃)	快冷开始温度(℃)	快冷速度(℃/s)	快冷终止温度(℃)	过时效温度(℃)	过时效时间(s)
对比例 2	A2	210	-35	120	7	750	100	240	240	200

对实施例 1-6 以及对比例 1-2 的钢板进行取样，采用 GDS（辉光放电光谱仪）对钢板上下表层的含碳量及其它组分含量进行检测，并用金相显微镜对其微观组织进行观察和检测，并将观察和检测结果列于表 3 中。

表 3.

编号	钢板总厚度（mm）	上下表层中的含碳量（wt%）	上下表层中的 Ti-3.42N-3.98C 值（计算值）	上、下表层铁素体晶粒平均直径（微米）	上、下表层厚度（μm）	上、下表层铁素体相比例（%）	中间层微观组织构成
实施例 1	1.2	0.02/0.021	0.072/0.068	8/8	100/103	99/99	57%铁素体+40%回火马氏体+3%贝氏体
实施例 2	1.4	0.022/0.021	0.094/0.09	7/7.1	120/117	98/98	57%铁素体+41%回火马氏体+2%贝氏体
实施例 3	1.5	0.021/0.022	0.106/0.102	8/8.2	150/153	98/97	60%铁素体+40%回火马氏体
实施例 4	1.6	0.023/0.024	0.125/0.121	9/8.8	170/165	97/97	57%铁素体+43%回火马氏体
实施例 5	1.8	0.025/0.022	0.143/0.155	7/6.9	200/189	99/98	58%铁素体+42%回火马氏体
实施例 6	2.0	0.025/0.025	0.143/0.143	8/8	180/184	99/99	57%铁素体+43%马氏体
对比例 1	1.6	0.02/0.021	<u>-0.056/-0.06</u>	11/10.6	100/95	97/97	60%铁素体+40%回火马氏体
对比例 2	1.4	<u>0.05/0.049</u>	<u>-0.026/-0.022</u>	9/9.4	2/3	95/95	60%铁素体+40%回火马氏体

注：当上、下表层中的 Ti-3.42N-3.98C 值大于 0 时，说明上下表层无间隙原子，而当 Ti-3.42N-3.98C 值小于 0 时，说明上下表层有间隙原子。表中的两列数据分别表示上表层和下表层的数值。

为了对本发明的实施效果进行验证，对实施例 1-6 以及对比例 1-2 的钢

板进行取样，并检测其性能，并将检测结果列于表 4 中。其中：

力学性能测试沿钢板的垂直于轧向的方向进行拉伸测试。按照标距长度 50mm，标距区域宽度 25mm 的 JIS5#标准板状拉伸试样，在拉伸试验机上进行检测，检测过程中可以获得强度、延伸率和 r_{90} 值的数据， r_{90} 值的取值范围采用 4-6%拉伸应变范围；

硬度检测采用显微硬度仪测试 HV 硬度，加载载荷 150g，加载时间 15s。

表 4 列出了实施例 1-6 的高 r 值高强钢板以及对比例 1-2 的对比钢板的相关性能参数。

表 4.

编号	σ_s (MPa)	σ_b (MPa)	延伸率 (%)	r_{90} (4-6%)	上、下表层硬 度 (HV)	中间层硬度 (HV)
实施例 1	610	985	14	1.25	100/110	330
实施例 2	570	1000	14	1.3	120/115	340
实施例 3	620	990	15	1.2	110/110	350
实施例 4	640	1010	13	1.4	130/125	360
实施例 5	650	1040	14.5	1.35	125/130	370
实施例 6	660	1060	14	1.3	120/125	380
对比例 1	600	1020	14	<u>0.85</u>	<u>240/235</u>	<u>300</u>
对比例 2	620	1045	13.5	<u>0.82</u>	<u>300/305</u>	<u>310</u>

注：表中上、下表层硬度具有两列数据分别表示上表层和下表层的硬度数值。

从表 4 可以看出，本发明实施例 1-6 的高强钢板抗拉强度均 $\geq 985\text{MPa}$ ，其 r 值 $r_{90} \geq 1.2$ ，上表层和下表层的显微硬度 $HV \leq 130$ ，中间层的显微硬度 $HV \geq 330$ ，这说明了本发明所述的高强钢板可以兼具高强度和高成形性。

对比例 1 的 Ti 的添加量不满足本发明，即使其采用了本发明的工艺，也无法做到高 r 值。

对比例 2 虽然采用了本发明实施例 2 的成分，但是其未采用本发明的退火工艺，而是采用了常规的淬火回火工艺，因此也无法获得高 r 值。

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. 一种高 r 值超高强钢板, 其特征在于, 在厚度方向上包括上表层、中间层和下表层; 其中上表层和下表层的微观组织的主体是铁素体, 上表层和下表层的含碳量均 $\leq 0.025\%$; 所述上表层和下表层中的化学元素质量百分含量分别满足: $Ti-3.42N-3.98C \geq 0$; 中间层的微观组织包括铁素体和回火马氏体。
2. 如权利要求 1 所述的高 r 值超高强钢板, 其特征在于, 所述上表层和下表层中的铁素体的平均晶粒直径 ≤ 15 微米。
3. 如权利要求 1 所述的高 r 值超高强钢板, 其特征在于, 所述上表层和下表层中铁素体的体积相比例 $\geq 97\%$ 。
4. 如权利要求 1 所述的高 r 值超高强钢板, 其特征在于, 所述中间层的微观组织还包括贝氏体。
5. 如权利要求 4 所述的高 r 值超高强钢板, 其特征在于, 所述中间层的回火马氏体+贝氏体的体积相比例 $\geq 40\%$; 优选地, 所述中间层中, 铁素体的体积相比例为 55-60%, 回火马氏体的体积相比例为 40-45%, 贝氏体的体积相比例为 0-5%。
6. 如权利要求 1 所述的高 r 值超高强钢板, 其特征在于, 所述上表层和下表层的铁素体中含有碳化物, 所述碳化物的类型为 $Ti(C, N)$ 和 $Nb(C, N)$ 。
7. 如权利要求 1 所述的高 r 值超高强钢板, 其特征在于, 其上表层和下表层的厚度均分别为 100-200 微米。
8. 如权利要求 1 所述的高 r 值超高强钢板, 其特征在于, 其厚度为 0.8-2.5mm。
9. 如权利要求 1 所述的高 r 值超高强钢板, 其特征在于, 其上表层和下表层的厚度之和不超过钢板总厚度的 40%。
10. 如权利要求 1 所述的高 r 值超高强钢板, 其含有 Fe 和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: 0.08-0.20%; Si: 0.01-1.7%; Mn: 0.7-2.7%; Ti: 0.16-0.26%; Nb: 0.015-0.05%; Al: 0.02-0.06%; $N \leq 0.005\%$ 。
11. 如权利要求 10 所述的高 r 值超高强钢板, 其特征在于, 其各化学元素质

量百分比为：

C: 0.08-0.20%; Si: 0.01-1.7%; Mn: 0.7-2.7%; Ti: 0.16-0.26%; Nb: 0.015-0.05%; Al: 0.02-0.06%; $N \leq 0.005\%$; 余量为 Fe 和不可避免的杂质。

12. 如权利要求 10 或 11 所述的高 r 值超高强钢板，其特征在于，其化学元素还含有 Cr、Mo、B 的至少其中一种；其中， $B \leq 0.005\%$ ， $Cr+Mo \leq 0.5\%$ ；优选地， $B \leq 0.005\%$ ， $Cr \leq 0.3\%$ ， $Mo \leq 0.2\%$ 。
13. 如权利要求 1 所述的高 r 值超高强钢板，其特征在于，其抗拉强度 $\geq 980\text{MPa}$ ，其 r 值 $r_{90} \geq 1.2$ ，上表层和下表层的显微硬度 $HV \leq 130$ ，中间层的显微硬度 $HV \geq 330$ 。
14. 一种如权利要求 1-13 中任意一项所述的高 r 值超高强钢板的制造方法，其特征在于，包括步骤：冶炼和铸造；热轧；酸洗后冷轧；退火；其中所述退火步骤包括：

高温增湿脱碳过程：在退火炉内喷水汽增湿，同时控制钢板加热温度为 $880-950^{\circ}\text{C}$ 保持 $100-300\text{s}$ ，控制退火炉内露点为 0°C 以上；

普通缓冷过程：钢板从高温增湿的温度，以 $3-10^{\circ}\text{C/s}$ 的冷速冷却到 $730-770^{\circ}\text{C}$ 之间；

准静态缓冷过程：钢板从 $730-770^{\circ}\text{C}$ 缓冷到 $680-720^{\circ}\text{C}$ ，冷却温度区间控制在 $40-60^{\circ}\text{C}$ ，冷却速度 $0.03-0.1^{\circ}\text{C/s}$ ，保证缓冷过程持续 500s 以上；

快冷过程：钢板以 $\geq 50^{\circ}\text{C/s}$ 的冷速快速冷却到 300°C 以下；

过时效过程：钢板在 $240-320^{\circ}\text{C}$ 回火 $150-500\text{s}$ 。

15. 如权利要求 14 所述的制造方法，其特征在于，所述方法具有以下一项或多项特征：

(1) 所述热轧为控制钢板加热出炉温度为 $1220-1280^{\circ}\text{C}$ ，终轧温度为 $870-930^{\circ}\text{C}$ ，卷取温度为 $570-630^{\circ}\text{C}$ ；

(2) 所述冷轧的压下率为 $40-65\%$ ；

(3) 所述退火炉内露点为 $0-20^{\circ}\text{C}$ ；

(4) 所述缓冷持续 $500-1500\text{s}$ ；

(5) 快冷的冷速为 $50-150^{\circ}\text{C/s}$ ；和

(6) 回火温度为 $240-300^{\circ}\text{C}$ 。

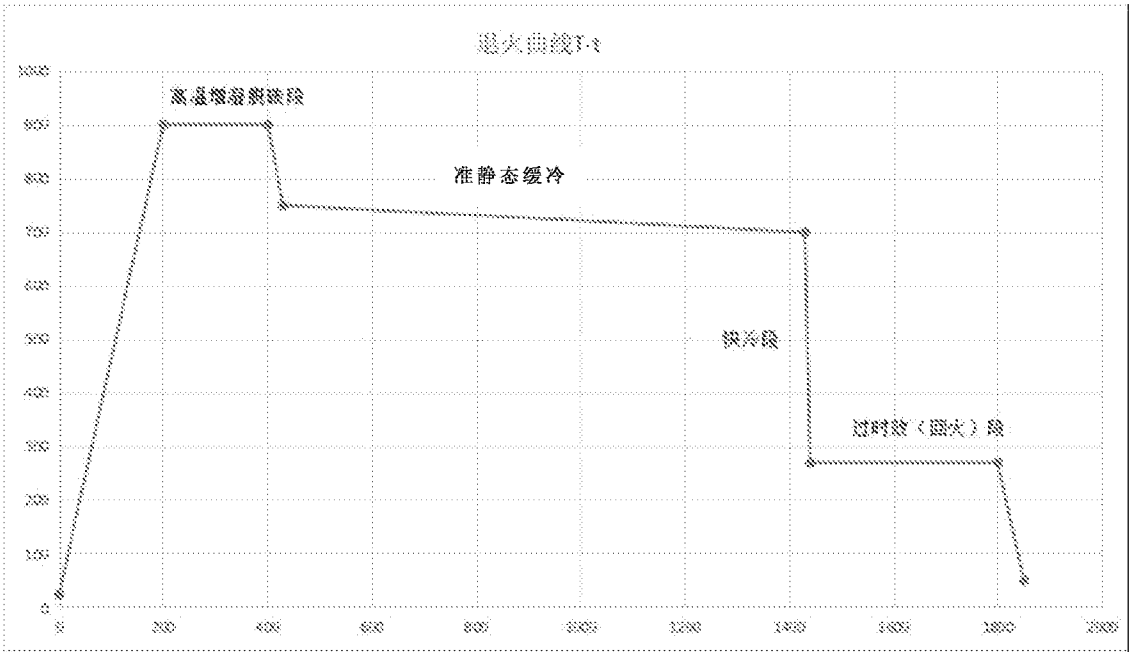


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/102541

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C22C38/00(2006.01)i; C22C38/28(2006.01)i; C21D8/02(2006.01)i; C21D3/04(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) CNKI, CNABS, CNTXT, ENTXTC, DWPL, EPODOC: 表?层, 表面, 弯曲, 成形性, 脱碳, 脱c, 软质, 软化, 铁素体, 马氏体, 碳?含量, "c"?含量, 含c量, 含碳量, 硬度, surface layer, flexibility, bend+, pliabilit+, formability, de carburi+, soft+, ferrite, martensite, content 2d carbon, hardness		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 113355590 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) 07 September 2021 (2021-09-07) description, paragraphs 7-55, and tables 1-3	1-15
Y	CN 113195774 A (POSCO CO., LTD.) 30 July 2021 (2021-07-30) description, paragraphs 67-68 and 72	1-15
Y	CN 110199045 A (NIPPON STEEL CORP.) 03 September 2019 (2019-09-03) description, paragraphs 128-166	1-15
A	CN 115605625 A (NIPPON STEEL CORP.) 13 January 2023 (2023-01-13) entire document	1-15
A	US 2019390295 A1 (JFE STEEL CORP.) 26 December 2019 (2019-12-26) entire document	1-15
A	US 2020010919 A1 (NIPPON STEEL CORP.) 09 January 2020 (2020-01-09) entire document	1-15
A	US 2014212684 A1 (KAWATA HIROYUKI et al.) 31 July 2014 (2014-07-31) 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 06 September 2024		Date of mailing of the international search report 12 September 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/CN2024/102541

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP H05195149 A (NIPPON KOKAN K. K.) 03 August 1993 (1993-08-03) entire document	1-15
A	CN 110114500 A (POSCO CO., LTD.) 09 August 2019 (2019-08-09) entire document	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2024/102541

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	113355590	A	07 September 2021	None			
CN	113195774	A	30 July 2021	WO	2020130666	A1	25 June 2020
				MX	2021006813	A	02 July 2021
				KR	20200076773	A	30 June 2020
				KR	102165223	B1	13 October 2020
				JP	2023100953	A	19 July 2023
				EP	3901315	A1	27 October 2021
				EP	3901315	A4	17 November 2021
				JP	2022513264	A	07 February 2022
				JP	7280364	B2	23 May 2023
				US	2022025479	A1	27 January 2022
CN	110199045	A	03 September 2019	EP	3617336	A1	04 March 2020
				EP	3617336	A4	16 September 2020
				US	2020071801	A1	05 March 2020
				JP	6477988	B1	06 March 2019
				JPWO	2018199328	A1	27 June 2019
				KR	20190105048	A	11 September 2019
				KR	102217100	B1	18 February 2021
				BR	112019018215	A2	23 June 2020
				MX	2019012110	A	28 November 2019
				WO	2018199328	A1	01 November 2018
				TW	201842207	A	01 December 2018
				TWI	655299	B	01 April 2019
CN	115605625	A	13 January 2023	MX	2023001482	A	08 March 2023
				WO	2022030641	A1	10 February 2022
				JPWO	2022030641	A1	10 February 2022
				JP	7425373	B2	31 January 2024
				EP	4194571	A1	14 June 2023
				EP	4194571	A4	08 November 2023
				US	2023257844	A1	17 August 2023
				US	12043877	B2	23 July 2024
				KR	20230013109	A	26 January 2023
US	2019390295	A1	26 December 2019	US	10995385	B2	04 May 2021
				JP	6428970	B1	28 November 2018
				JPWO	2018179839	A1	04 April 2019
				EP	3604594	A4	05 February 2020
				KR	20190110577	A	30 September 2019
				KR	102253720	B1	18 May 2021
				WO	2018179839	A1	04 October 2018
US	2020010919	A1	09 January 2020	TW	201834846	A	01 October 2018
				TWI	656037	B	11 April 2019
				EP	3584348	A1	25 December 2019
				EP	3584348	A4	05 August 2020
				JP	6443592	B1	26 December 2018
				JPWO	2018151322	A1	21 February 2019
				KR	20190108129	A	23 September 2019
				KR	102289151	B1	13 August 2021
				BR	112019016852	A2	07 April 2020
				MX	2019009701	A	02 October 2019

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2024/102541

Patent document cited in search report				Publication date (day/month/year)		Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
				US	11408046	B2	09 August 2022
				WO	2018151322	A1	23 August 2018
US	2014212684	A1	31 July 2014	BR	112014001994	A2	21 February 2017
				WO	2013018739	A1	07 February 2013
				CA	2842897	A1	07 February 2013
				CA	2842897	C	20 September 2016
				MX	2014000882	A	20 February 2014
				MX	360332	B	29 October 2018
				ES	2727865	T3	21 October 2019
				RU	2014106991	A	10 September 2015
				RU	2569615	C2	27 November 2015
				PL	2738280	T3	30 August 2019
				JP	5273324	B1	28 August 2013
				JPWO	2013018739	A1	05 March 2015
				US	9234268	B2	12 January 2016
				EP	2738280	A1	04 June 2014
				EP	2738280	A4	05 August 2015
				EP	2738280	B1	20 March 2019
				TW	201309815	A	01 March 2013
				TWI	493055	B	21 July 2015
				KR	20140041833	A	04 April 2014
				KR	101597473	B1	24 February 2016
JP	H05195149	A	03 August 1993	None			
CN	110114500	A	09 August 2019	KR	101858868	B1	16 May 2018
				JP	2020509203	A	26 March 2020
				JP	6931396	B2	01 September 2021
				US	2022162720	A1	26 May 2022
				US	11732323	B2	22 August 2023
				US	2021140006	A1	13 May 2021
				US	11274357	B2	15 March 2022
				US	2020087747	A1	19 March 2020
				US	10934601	B2	02 March 2021
				WO	2018117543	A1	28 June 2018
				EP	3561142	A1	30 October 2019
				EP	3561142	A4	08 January 2020
				EP	3561142	B1	17 February 2021
				US	2023287535	A1	14 September 2023
				US	12049678	B2	30 July 2024

A. 主题的分类		
C22C38/00(2006.01)i; C22C38/28(2006.01)i; C21D8/02(2006.01)i; C21D3/04(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))		
CNKI,CNABS,CNTEXT,ENTXTC,DWPI,EPODOC,表?层, 表面, 弯曲, 成形性, 脱碳, 脱c, 软质, 软化, 铁素体, 马氏体, 碳?含量, "c"?含量, 含c量, 含碳量, 硬度, surface layer,flexibility, bend+,pliabilit+,formability,de carbu-ri+,soft+,ferrite,martensite,content 2d carbon, hardness		
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 113355590 A (宝山钢铁股份有限公司) 2021年9月7日 (2021 - 09 - 07) 说明书第7-55段, 表1-3	1-15
Y	CN 113195774 A (POSCO公司) 2021年7月30日 (2021 - 07 - 30) 说明书第67-68, 72段	1-15
Y	CN 110199045 A (日本制铁株式会社) 2019年9月3日 (2019 - 09 - 03) 说明书第128-166段	1-15
A	CN 115605625 A (日本制铁株式会社) 2023年1月13日 (2023 - 01 - 13) 全文	1-15
A	US 2019390295 A1 (JFE STEEL CORP) 2019年12月26日 (2019 - 12 - 26) 全文	1-15
A	US 2020010919 A1 (NIPPON STEEL CORP) 2020年1月9日 (2020 - 01 - 09) 全文	1-15
A	US 2014212684 A1 (KAWATA HIROYUKI 等) 2014年7月31日 (2014 - 07 - 31) 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		国际检索报告邮寄日期
2024年9月6日		2024年9月12日
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员
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		王好
		电话号码 (+86) 010-62084745

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 H05195149 A (NIPPON KOKAN KK) 1993年8月3日 (1993 - 08 - 03) 全文	1-15
A	CN 110114500 A (POSCO公司) 2019年8月9日 (2019 - 08 - 09) 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/CN2024/102541

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	113355590	A	2021年9月7日	无			
CN	113195774	A	2021年7月30日	WO	202130666	A1	2020年6月25日
				MX	2021006813	A	2021年7月2日
				KR	20200076773	A	2020年6月30日
				KR	102165223	B1	2020年10月13日
				JP	2023100953	A	2023年7月19日
				EP	3901315	A1	2021年10月27日
				EP	3901315	A4	2021年11月17日
				JP	2022513264	A	2022年2月7日
				JP	7280364	B2	2023年5月23日
				US	2022025479	A1	2022年1月27日
CN	110199045	A	2019年9月3日	EP	3617336	A1	2020年3月4日
				EP	3617336	A4	2020年9月16日
				US	2020071801	A1	2020年3月5日
				JP	6477988	B1	2019年3月6日
				JPWO	2018199328	A1	2019年6月27日
				KR	20190105048	A	2019年9月11日
				KR	102217100	B1	2021年2月18日
				BR	112019018215	A2	2020年6月23日
				MX	2019012110	A	2019年11月28日
				WO	2018199328	A1	2018年11月1日
				TW	201842207	A	2018年12月1日
				TWI	655299	B	2019年4月1日
CN	115605625	A	2023年1月13日	MX	2023001482	A	2023年3月8日
				WO	2022030641	A1	2022年2月10日
				JPWO	2022030641	A1	2022年2月10日
				JP	7425373	B2	2024年1月31日
				EP	4194571	A1	2023年6月14日
				EP	4194571	A4	2023年11月8日
				US	2023257844	A1	2023年8月17日
				US	12043877	B2	2024年7月23日
				KR	20230013109	A	2023年1月26日
US	2019390295	A1	2019年12月26日	US	10995385	B2	2021年5月4日
				JP	6428970	B1	2018年11月28日
				JPWO	2018179839	A1	2019年4月4日
				EP	3604594	A4	2020年2月5日
				KR	20190110577	A	2019年9月30日
				KR	102253720	B1	2021年5月18日
				WO	2018179839	A1	2018年10月4日
US	2020010919	A1	2020年1月9日	TW	201834846	A	2018年10月1日
				TWI	656037	B	2019年4月11日
				EP	3584348	A1	2019年12月25日
				EP	3584348	A4	2020年8月5日
				JP	6443592	B1	2018年12月26日
				JPWO	2018151322	A1	2019年2月21日
				KR	20190108129	A	2019年9月23日
				KR	102289151	B1	2021年8月13日
				BR	112019016852	A2	2020年4月7日
				MX	2019009701	A	2019年10月2日

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2024/102541

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)
						US 11408046 B2	2022年8月9日
						WO 2018151322 A1	2018年8月23日
US	2014212684	A1	2014年7月31日	BR	112014001994	A2	2017年2月21日
				WO	2013018739	A1	2013年2月7日
				CA	2842897	A1	2013年2月7日
				CA	2842897	C	2016年9月20日
				MX	2014000882	A	2014年2月20日
				MX	360332	B	2018年10月29日
				ES	2727865	T3	2019年10月21日
				RU	2014106991	A	2015年9月10日
				RU	2569615	C2	2015年11月27日
				PL	2738280	T3	2019年8月30日
				JP	5273324	B1	2013年8月28日
				JPWO	2013018739	A1	2015年3月5日
				US	9234268	B2	2016年1月12日
				EP	2738280	A1	2014年6月4日
				EP	2738280	A4	2015年8月5日
				EP	2738280	B1	2019年3月20日
				TW	201309815	A	2013年3月1日
				TWI	493055	B	2015年7月21日
				KR	20140041833	A	2014年4月4日
				KR	101597473	B1	2016年2月24日
JP	H05195149	A	1993年8月3日	无			
CN	110114500	A	2019年8月9日	KR	101858868	B1	2018年5月16日
				JP	2020509203	A	2020年3月26日
				JP	6931396	B2	2021年9月1日
				US	2022162720	A1	2022年5月26日
				US	11732323	B2	2023年8月22日
				US	2021140006	A1	2021年5月13日
				US	11274357	B2	2022年3月15日
				US	2020087747	A1	2020年3月19日
				US	10934601	B2	2021年3月2日
				WO	2018117543	A1	2018年6月28日
				EP	3561142	A1	2019年10月30日
				EP	3561142	A4	2020年1月8日
				EP	3561142	B1	2021年2月17日
				US	2023287535	A1	2023年9月14日
				US	12049678	B2	2024年7月30日