

(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
2014 年 1 月 30 日 (30.01.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/015823 A1

- (51) 国际专利分类号:
C22C 38/60 (2006.01) C22C 38/14 (2006.01)
C22C 38/06 (2006.01) C21D 8/02 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2013/080157
- (22) 国际申请日: 2013 年 7 月 26 日 (26.07.2013)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201210264847.1 2012 年 7 月 27 日 (27.07.2012) 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: 孙全社 (SUN, Quanshe); 中国上海市宝山区富锦路 885 号, Shanghai 201900 (CN)。 郑建忠 (ZHENG, Jianzhong); 中国上海市宝山区富锦路 885 号, Shanghai 201900 (CN)。 居发亮 (JU, Faliang); 中国上海市宝山区富锦路 885 号, Shanghai 201900 (CN)。 张志超 (ZHANG, Zhichao); 中国上海市宝山区富锦路 885 号, Shanghai 201900 (CN)。 刘玉章 (LIU, Yuzhang); 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)。
- (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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)。

[见续页]

(54) Title: CERAMIC-ENAMELING STEEL AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种搪瓷用钢及其制造方法

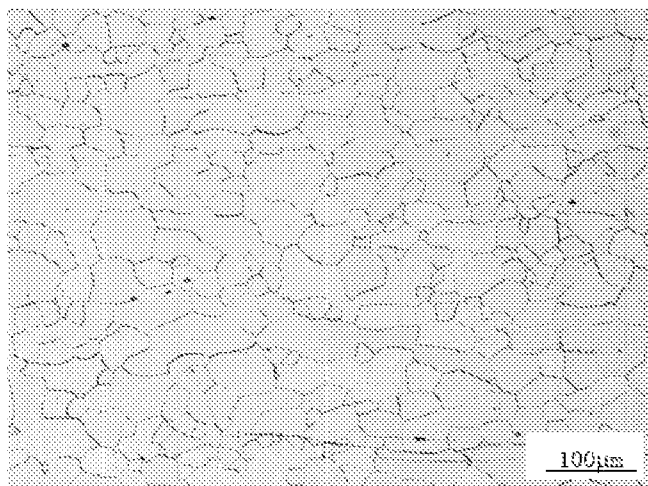


图 1 / Fig.1

(57) Abstract: A ceramic-enameling steel. The chemical element contents thereof in mass percentage are: C $\leq$ 0.020%, Si $\leq$ 0.05%, Mn: between 0.10% and 0.50%, P $\leq$ 0.03%, S: between 0.003% and 0.050%, Al: between 0.001% and 0.03%, N: between 0.001% and 0.015%, O: between 0.005% and 0.050%, Ca $\leq$ 0.005%, Mg $\leq$ 0.005%, Cu $\leq$ 0.10%, Cr $\leq$ 0.10%, Ni $\leq$ 0.10%, Mo $\leq$ 0.10%; any one among B: between 0.0005% and 0.003%, Nb $\leq$ 0.01%, V $\leq$ 0.02%, and Ti: between 0.001% and 0.05% is added; the remainder is Fe and other unavoidable impurities, where $N(\%) \times Ti(\%) \leq 3 \times 10^{-4}$. Also disclosed is a method for manufacturing the ceramic-enameling steel. The ceramic-enameling steel has excellent overall properties.

(57) 摘要: 一种搪瓷用钢, 其化学元素质量百分含量为: C $\leq$ 0.020%; Si $\leq$ 0.05%; Mn: 0.10~0.50%; P $\leq$ 0.03%; S: 0.003~0.050%; Al: 0.001~0.03%; N: 0.001~0.015%; O: 0.005~0.050%; Ca $\leq$ 0.005%; Mg $\leq$ 0.005%; Cu $\leq$ 0.10%; Cr $\leq$ 0.10%; Ni $\leq$ 0.10%; Mo $\leq$ 0.10%; 至少添加 B: 0.0005~0.003%, Nb $\leq$ 0.01%, V $\leq$ 0.02%、Ti: 0.001~0.05%中的任一种, 余量为 Fe 和其他不可避免的杂质, 其中 $N(\%) \times Ti(\%) \leq 3 \times 10^{-4}$ 。相应地还公开了该搪瓷用钢的制造方法。该搪瓷用钢具有优良的综合性能。



本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种搪瓷用钢及其制造方法

技术领域

本发明涉及钢种及其制造方法，尤其涉及一种搪瓷用钢及其制造方法。

背景技术

一次搪瓷工艺就是不施底釉而直接施面釉并将面釉烧制在钢板上的一种涂搪工艺。一次搪瓷工艺与两次涂搪工艺的不同之处在于：两次涂搪首先需要在钢板等底胚上搪一层底釉，然后在底釉上面再搪一层面釉，底釉与钢板底胚以及底釉与面釉之间的结合力较好，并且有利于提高抗鳞爆性能。因此，相比较而言，一次涂搪对钢板底胚与瓷层之间的密着性、抗鳞爆性以及防止气泡和黑点等缺陷的要求较高，因为钢板在搪瓷过程中产生的鳞爆、密着不良和气泡等缺陷会严重影响搪瓷产品的质量。

鳞爆是涂搪制胚在高温烧结时，瓷浆内的水或结晶水与钢板表面的铁、碳反应生成原子氢，在冷却过程中，由于氢在钢中的溶解度急剧下降，如果钢中没有足够的吸氢场所，即贮氢陷阱，氢原子则会大量逸出，在钢板和瓷层界面积聚，至一定程度以很大的压力冲破瓷层表面，产生鳞爆剥落。

密着性是用来衡量钢板与瓷层之间结合的牢固程度的指标。密着不良则瓷层很容易从钢板表面剥落。

针孔是由于在高温下瓷浆内的结晶水与钢中的碳反应生成气泡，气泡穿过瓷层逸出形成针孔状而造成的缺陷。

一次搪瓷除了对密着性、抗鳞爆性、针孔缺陷等方面有要求外，由于瓷层薄容易在烧成过程中产生气泡和黑点等缺陷，因此还要求钢板在烧成过程中产生的气泡少，以避免产生相类似的缺陷。

为了避免产生鳞爆缺陷，现有技术通常在钢中形成足量的贮氢陷阱，如微空穴、夹杂物、位错、晶界等，或通过加入足量的钛，以使钛在钢中形成夹杂物。

公开号为 CN 101535517A，公开日期为 2009 年 9 月 16 日的中国专利文

献公开了一种耐鳞爆性显著优良的搪瓷用钢板及其制造方法，在该技术方案中加入了 Nb: 0.055~0.25%，优选加入 V: 0.003~0.15%。在连铸时需要控制铸坯凝固时的冷却速度，即按铸坯板厚的 1/4 厚的凝固时的冷却速度 $\leq 10^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ，对于铸坯的冷却的要求较高。

公开号为 JP2006-37215A，公开日期为 2006 年 2 月 9 日的日本专利文献公开了一种具有良好附着力搪瓷的搪瓷钢板，其制造方法及其搪瓷产品，该技术方案在低碳或超低碳钢中加入 Cu: 0.051~8.0%、Ni: 0.051~8.0%、Co: 0.051~8.0%、Mo: 0.051~8.0%中的至少一种以上的贵重合金元素，而且合金元素的加入量较高，但是并未加入 Ca 和 Mg。

发明内容

本发明的目的在于提供一种搪瓷用钢及其制造方法，该搪瓷用钢应当具有良好的抗鳞爆性和抗气泡性，同时还应当能够克服黑点缺陷，此外该搪瓷用钢还应当具有较高的强度、良好的成型性和优良的涂搪性能。

为达到上述目的，本发明提供了一种搪瓷用钢，其化学元素质量百分含量配比控制为：C $\leq 0.020\%$ ；Si $\leq 0.05\%$ ；Mn: 0.10~0.50%；P $\leq 0.03\%$ ；S: 0.003~0.050%；Al: 0.001~0.03%；N: 0.001~0.015%；O: 0.005~0.050%；Ca $\leq 0.005\%$ ；Mg $\leq 0.005\%$ ；Cu $\leq 0.10\%$ ；Cr $\leq 0.10\%$ ；Ni $\leq 0.10\%$ ；Mo $\leq 0.10\%$ ；还含有 B: 0.0005~0.003%、Nb $\leq 0.01\%$ 、V $\leq 0.02\%$ 、Ti: 0.001~0.05%中的至少一种，且其中 $\text{N}(\%) \times \text{Ti}(\%) \leq 3 \times 10^{-4}$ ；余量为 Fe 和其他不可避免的杂质。

本技术方案中的各化学元素配比的设计原理如下：

碳：一般来说，碳含量越低成形性能越好。此外，在本技术方案中，钢中的碳含量对搪瓷表面质量起着重要的影响，钢中碳含量过高时会在搪瓷过程中生成较多的一氧化碳，其形成的气泡数量多、体积大，严重的情况下会在搪瓷表面产生针孔缺陷，损害搪瓷质量。因此发明人经过大量试验和验证将碳含量控制在 $\leq 0.02\%$ 。

硅：硅元素容易形成氧化物。在本技术方案中，当硅含量高时，在热轧中容易形成大量延展性差的夹杂物，而且在轧制过程中会导致钢的加工性变差，因此将硅含量控制为 $\leq 0.05\%$ 。

锰：锰是脱氧元素，可以控制钢中氧的含量。锰除了形成氧化锰外，还可以与硫反应生成硫化锰或氧硫化锰。单纯的硫化锰夹杂物经过轧制后呈细长条状分布，影响钢板的横向性能。在本技术方案中，锰元素与钢中少量的钛元素会形成复合的球状夹杂物如硫化锰钛等，这类夹杂物能够显著地改善硫化锰对加工性能的不利影响。但锰含量过高，会影响搪瓷的密着性能，并且容易产生气泡和黑点，所以将锰的含量控制为 0.10~0.50%。

磷：磷容易在钢中的晶界上偏聚，在搪烧时容易产生气泡和黑点，影响搪瓷的表面质量。因此，在本技术方案中，磷是有害元素，含量越低越好。

硫：硫一般来说在钢中都是有害元素，但在本技术方案中，适量的硫元素起着有益的作用。硫不仅可与锰形成硫化锰，还可以与钛等形成硫化钛，有利于提高抗鳞爆性能，因此将硫含量设计为 0.003~0.050%。

铝：铝是强脱氧元素，铝含量高会导致钢中氧含量的降低。由于氧化铝夹杂塑性差，并且大量的氧化铝夹杂还会严重损害钢的加工性能。本发明钢中由于需要保留一定量的氧，因此铝含量不宜过高，将其控制为 0.001~0.03%。

氮：在本技术方案中，钢中加入钛元素后，氮比碳和硫优先形成氮化钛化合物，其有利于提高抗鳞爆性。同时，氮化钛也有利于抑制铁素体晶粒的长大，一方面在热轧和冷轧退火过程中抑制铁素体晶粒长大，另一方面在高温烧成过程中防止铁素体晶粒的异常长大。但由于氮化钛在高温甚至在钢液中就会生成，因此当氮和钛的含量都较高时，那么氮和钛的溶度积大，氮化钛的形成温度就高，形成的氮化钛的颗粒就会变大。为了避免形成颗粒粗大的氮化钛，氮和钛应控制在 $N(\%)*Ti(\%) \leq 3 \times 10^{-4}$ 。这样不仅所形成的氮化钛的颗粒细小、分布均匀，还能提高抗鳞爆性能和抑制铁素体晶粒长大。综合考虑，将氮含量控制在 0.001~0.015%。

氧：在本技术方案中，氧会直接影响钢的抗鳞爆性和加工性能。控制钢中的含氧量，不仅有利于脱碳，而且氧与多种元素都很容易结合形成氧化物，有利于形成一定量的氧化物。在本发明中氧是必需的元素，但是其含量还与钛有关。为了防止钢中形成粗大的氧化物夹杂，必须控制将氧含量控制在 0.05%以下，故在本发明中的氧含量为 0.005~0.05%。

钙和镁：钙和镁都可以改善钢中夹杂物如硫化锰等的形态，避免形成长

条状的夹杂物，有利于提高钢的塑性。因此将钙和镁均控制为 $\leq 0.005\%$ 。

铜：在本技术方案中，铜是残余元素。铜含量过高，成型性下降。

铬：在本技术方案中，铬是残余元素。铬在钢中也容易形成氧化物，使得钢板表面耐酸洗。含量过高时，不仅影响瓷层和钢板之间的密着性还会相应提高钢板的烧成温度。

镍：在本技术方案中，镍是残余元素。镍在钢中可以形成氧化物，特别是在表面形成的氧化镍会使钢板表面耐酸洗。镍含量过高时，不但不利于提高钢板的密着性能，还会使钢板的烧成温度上升。

钼：在本技术方案中，钼也是残余元素。钼含量过高会增加钢板的耐蚀性，从而影响钢板的酸洗速度。

硼：硼容易在晶界处偏聚，在本技术方案中，其可以提高抗鳞爆性和密着性。硼虽然具有上述有益作用，但是在本技术方案中，硼含量过高会在连铸过程中于铸坯上产生裂纹。所以发明人将硼的含量控制在 $0.0005\sim 0.003\%$ 。

铌：在本技术方案中，铌虽然对于提高抗鳞爆性有利，但铌是贵金属，从成本上考虑，并不特别加入大量的铌。在本发明中允许有残留的铌。

钒：在本技术方案中，钒能够与氮、碳结合析出氮化钒和碳化钒，这些第二相粒子不仅起着强化基体的作用，而且是有效防止在搪瓷过程中发生鳞爆的贮氢陷阱。氮含量较高时，钒主要与氮结合在高温析出较为稳定的氮化钒，具有良好的强化效果和抗鳞爆作用。综合考虑，将钒含量控制为 $\leq 0.02\%$ 。

钛：钛是强碳、氮化物形成元素。钛可以与氧、碳、氮和硫等结合，既可以形成单一的化合物，又可以形成复合的化合物，钛固定碳、氮和硫以后会提高钢板的塑性和抗鳞爆性。钛与氧和氮形成的化合物相对来说十分稳定，不易受热加工和搪瓷过程中工艺参数的影响，对改善钢板的针孔缺陷和密着性能也十分有效。但是，钛和氧极易形成化合物，如果钢中钛和氧含量过高，会形成粗大的氧化物夹杂，严重地损害钢的塑性。所以，本技术方案将钛含量控制在 $0.001\sim 0.05\%$ 。

相应地，本发明还提供了该搪瓷用钢的制造方法，其包括下列步骤：

- (1) 冶炼，真空脱气；
- (2) 铸造；
- (3) 将铸坯进行热轧：控制热轧加热温度为 $950\sim 1200^{\circ}\text{C}$ ，分两阶段轧

制，第一阶段在奥氏体区轧制，终轧温度为 $900\sim 1100^{\circ}\text{C}$ ，第二阶段在铁素体区轧制，终轧温度（FT， $^{\circ}\text{C}$ ）满足公式 $600\leq \text{FT}\leq -9250\times\text{C}+900$ ，其中 C 为元素的质量百分含量；

- （4）卷取；
- （5）酸洗以去除氧化铁皮；
- （6）冷轧；
- （7）退火。

优选地，在上述搪瓷用钢的制造方法中，步骤（1）的冶炼过程中加入氧化铁粉，氧化铁粉的加入量为每吨钢 $0.40\sim 2.50\text{kg}$ ，加入后充分搅拌，搅拌时间不超过 30 分钟，使得钢水中 $\text{O}\geq 0.010\sim 0.050\%$ 。

优选地，在上述搪瓷用钢的制造方法中，在步骤（1）的真空脱气后吹氮气。

在上述搪瓷用钢的制造方法中，步骤（3）中的铸造方法为连铸或模铸。

在上述搪瓷用钢的制造方法中，步骤（4）中的卷取温度为 $500\sim 800^{\circ}\text{C}$ 。

在上述搪瓷用钢的制造方法中，步骤（6）中冷轧的总压下率控制在 60% 以上。

在上述搪瓷用钢的制造方法中，步骤（7）中退火温度为 $650\sim 900^{\circ}\text{C}$ ，退火时间为 2 分钟 $\sim$ 25 小时。

在上述技术方案中，在冶炼和真空脱气步骤确保钢液的基本化学成分符合要求，脱碳并去除钢中的氢等有害气体，通过吹氩气搅拌，控制钢中的 $\text{H}<2\text{ppm}$ ，加入必要的合金元素，进行成分调整，特别是要控制碳、氮、硫和氧等元素，因为它们可形成各种化合物有利于提高钢的抗鳞爆性，但是过量的夹杂物又会损害钢的成型性。当要求钢板中氧含量较高时，在冶炼过程中可以通过吹氧或加入氧化铁粉来稳定地控制钢中的总含氧量，使之达到所要求的目标值。其中，加入氧化铁粉为优选的技术方案，这是因为，当钢中的碳含量较高时，采用吹氧的方法来提高氧含量会在浇铸过程中极易产生沸腾，过度沸腾易导致连铸时漏钢等浇铸问题，而采用加入氧化铁粉的方法，可以避免钢液的过度沸腾。此外，采用加入氧化铁粉的方法来补充和提高钢中的含氧量，既可以缩短精炼时间，又可以节约成本。另外，在真空脱气处理后吹氮气或加入氮化锰铁，都可以提高钢中的氮含量。吹氮气是优选的技术方

案，这是因为加入氮化锰铁会增碳，因此对碳要求极低的钢，吹氮可以防止增碳，采用吹氮方式既能节约成本，又能稳定控制钢中的氮含量。

低碳钢或极低碳钢采用传统的热轧工艺时，铁素体晶粒普遍较大。因此，本技术方案中，热轧采用两阶段轧制，第一阶段在奥氏体区轧制，第二阶段在铁素体区轧制。因为第二阶段在铁素体内进行轧制，可以贮存更多的形变能，有利于细化铁素体晶粒，明显提高钢板强度，克服了超低碳钢晶粒细化较难、强度较低的问题。并且细化的铁素体晶粒经冷轧、退火后，对提高屈服强度和钢材塑性更加有益。在铁素体区轧制的钢坯的加热温度比常规轧制的加热温度要低，因此可以大幅度降低加热能耗，提高加热炉产量。低温轧制还可降低二次氧化铁皮的产生，提高热轧产品的表面质量，可大大降低生产成本。通过在铁素体区轧制，钢板的热轧组织和经过冷轧和退火以后的组织均为铁素体或铁素体+渗碳体。同时，第一阶段和第二阶段的轧制均采用较低温度以降低能耗。

在本技术方案中，随着冷轧压下率的提高，钢板内部的畸变能增加，以在钢中储存足够的畸变能，因此采用较高的冷轧压下率有利于在退火后的再结晶和组织发展。

本技术方案中，退火可以选择采用连续退火或罩式退火的方式。本技术方案涉及的退火工艺能够确保钢中的铁素体组织完成再结晶、晶粒长大和再结晶组织的充分发展。

与现有技术相比，本发明通过采用上述技术方案，具有下列有益效果：

(1) 利用本技术方案制造出的搪瓷用钢可达到综合性能要求：屈服强度： $R_{p0.2} \geq 180$ MPa，抗拉强度： $R_m \geq 270$ MPa；延伸率： $A_{80} \geq 36\%$ ，具有良好的塑性和较高的强度；

(2) 本发明所述的搪瓷用钢具有优良的涂搪性能，具有抗鳞爆性，抗气泡和黑点的优点；

(3) 本发明所述的搪瓷用钢具有优良的成型性，可以加工成各种较为复杂的搪瓷部件，由于具有较高的强度，提高了在高温烧成时的抗变形能力。

附图说明

图 1 显示了本发明实施例 A 搪瓷钢板的金相组织。

具体实施方式

实施例 A-H:

按照下述步骤制造本发明的搪瓷用钢,控制各实施例的化学元素配比如表 1 所示(各实施例具体的工艺参数参见表 2):

(1) 冶炼,真空脱气:冶炼过程中加入氧化铁粉,氧化铁粉的加入量为每吨钢 0.40~2.50kg,加入后充分搅拌,搅拌时间不超过 30 分钟,使得钢水中 $O \geq 0.010 \sim 0.050\%$;真空脱气后吹氩气搅拌,控制钢中 $H < 2\text{ppm}$,当 $N \geq (0.002 \sim 0.015\text{wt}\%)$,在真空脱气处理后吹氮气;

(2) 连铸;

(3) 将铸坯进行热轧:控制热轧加热温度为 $950 \sim 1200^\circ\text{C}$,分两阶段轧制,第一阶段在奥氏体区轧制,温度为 $900 \sim 1100^\circ\text{C}$,第二阶段在铁素体区轧制,终轧温度(FT, $^\circ\text{C}$)满足公式 $600 \leq \text{FT} \leq -9250 \times C + 900$,其中 C 为元素的质量百分含量;

(4) 卷取:卷取温度为 $500 \sim 800^\circ\text{C}$;

(5) 酸洗以去除氧化铁皮;

(6) 冷轧:总压下率控制在 60%以上;

(7) 退火:退火温度为 $650 \sim 900^\circ\text{C}$,退火时间为 2 分钟~25 小时。

结合表 2 和表 1 可以看出,采用上述的成分设计和工艺参数进行冶炼和加工,其成品钢板的屈服强度 $\geq 180\text{MPa}$,抗拉强度 $\geq 270\text{MPa}$,延伸率 $A_{80} \geq 36\%$,具有良好的塑性和较高的强度。经双面搪瓷,没有发生鳞爆现象,钢板和瓷釉的密着性优良,具有良好的抗气泡和黑点等缺陷等性能。

从图 1 可以看出,本发明实施例 A 中的显微组织为铁素体组织,有少量的夹杂物分布在铁素体的晶粒内或晶界上。

134582

表 1. 本发明各实施例的化学成分分配比 (质量百分含量, wt%)

实施例	C	Si	Mn	P	S	Al	O	N	B	Ca	Mg	Ti	Cu	Cr	Ni	Mo	Nb	V
A	0.002	0.003	0.28	0.011	0.030	0.001	0.050	0.0037	-	-	-	-	0.04	0.01	0.02	0.03	0.002	0.01
B	0.002	0.003	0.32	0.009	0.033	0.005	0.050	0.0046	0.0029	-	-	-	0.03	0.03	0.02	0.02	0.001	0.005
C	0.020	0.018	0.25	0.007	0.003	0.020	0.008	0.001	0.0005	-	0.0005	0.05	0.10	0.02	0.10	0.02	0.010	0.005
D	0.002	0.021	0.26	0.010	0.005	0.010	0.005	0.004		0.0025	-	0.05	0.05	0.10	0.03	0.10	0.001	0.002
E	0.0005	0.020	0.30	0.012	0.050	0.005	0.010	0.015	0.003	-	0.005	0.01	0.01	0.05	0.02	0.05	0.001	0.001
F	0.001	0.050	0.10	0.030	0.008	0.005	0.015	0.002	0.001	-	-	-	0.10	0.03	0.02	0.02	0.001	0.001
G	0.020	0.015	0.25	0.007	0.010	0.020	0.010	0.015	-	0.005	-	0.02	0.02	0.05	0.02	0.02	0.001	0.02
H	0.004	0.020	0.50	0.009	0.008	0.030	0.035	0.003	-	0.0005	0.0005	0.005	0.05	0.03	0.01	0.01	0.001	0.008

表 2. 本发明各实施例的具体工艺参数和性能

实施例	冶炼工艺	加热温度 (°C)	奥氏体区轧制终轧温度 (°C)	铁素体区轧制终轧温度 (°C)	卷取温度 (°C)	冷轧压下率 (%)	退火温度和退火时间	Rp0.2 或 Rel (MPa)	Rm MPa	A80(%)
A	每吨钢水中加入氧化铁粉 1.0 kg	1150	1020	650	550	60	900°C *2min	217	298	37
B	每吨钢水中加入氧化铁粉 1.0 kg	1100	970	650	500	75	850°C *5min	225	312	41
C		1000	900	610	500	75	750°C *5min	245	325	39
D		1200	1100	870	800	75	650°C *20h	203	299	47
E	钢水吹氮	1150	950	800	650	90	670°C *25h	180	295	48
F		1150	950	650	550	75	650°C *20h	182	276	46
G	加入氮化锰合金	950	900	600	500	80	750°C *5min	265	334	39
H	每吨钢水中加入氧化铁粉 0.5 kg	1150	1050	700	600	75	750°C *5min	214	294	40

权利要求书

1. 一种搪瓷用钢，其特征在于，其化学元素质量百分含量为：

$C \leq 0.020\%$;

$Si \leq 0.05\%$;

Mn: $0.10 \sim 0.50\%$;

$P \leq 0.03\%$;

S: $0.003 \sim 0.050\%$;

Al: $0.001 \sim 0.03\%$;

N: $0.001 \sim 0.015\%$;

O: $0.005 \sim 0.050\%$;

$Ca \leq 0.005\%$;

$Mg \leq 0.005\%$;

$Cu \leq 0.10\%$;

$Cr \leq 0.10\%$;

$Ni \leq 0.10\%$;

$Mo \leq 0.10\%$;

B: $0.0005 \sim 0.003\%$, $Nb \leq 0.01\%$, $V \leq 0.02\%$, Ti: $0.001 \sim 0.05\%$ 中的至少一种;

余量为 Fe 和其他不可避免的杂质;

其中 $N(\%) \times Ti(\%) \leq 3 \times 10^{-4}$ 。

2. 如权利要求 1 所述的搪瓷用钢的制造方法，其特征在于，包括下列步骤:

1) 冶炼，真空脱气;

2) 铸造;

3) 将铸坯进行热轧：控制热轧加热温度为 $950 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ ，分两阶段轧制，第一阶段在奥氏体区轧制，终轧温度为 $900 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ ，第二阶段在铁素体区轧制，终轧温度 FT 满足公式： $600 \leq FT \leq -9250 \times C + 900$ ，其中 C 为元素的质量百分含量;

4) 卷取;

5) 酸洗;

6) 冷轧;

7) 退火。

3. 如权利要求 2 所述的搪瓷用钢的制造方法, 其特征在于, 在所述步骤(1)的冶炼过程中加入氧化铁粉, 氧化铁粉的加入量为每吨钢 0.40~2.50kg, 加入后充分搅拌, 搅拌时间不超过 30 分钟, 使得钢水中 $O \geq 0.010 \sim 0.050\%$ 。

4. 如权利要求 2 所述的搪瓷用钢的制造方法, 其特征在于, 在所述步骤(1)的真空脱气后吹氮气。

5. 如权利要求 2 所述的搪瓷用钢的制造方法, 其特征在于, 所述步骤(3)中的铸造方法为连铸或模铸。

6. 如权利要求 2 所述的搪瓷用钢的制造方法, 其特征在于, 所述步骤(4)中的卷取温度为 $500 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 。

7. 如权利要求 2 所述的搪瓷用钢的制造方法, 其特征在于, 所述步骤(6)中冷轧的总压下率控制在 60%以上。

8. 如权利要求 2 所述的搪瓷用钢的制造方法, 其特征在于, 所述步骤(7)中退火温度为 $650 \sim 900^{\circ}\text{C}$, 退火时间为 2 分钟~25 小时。

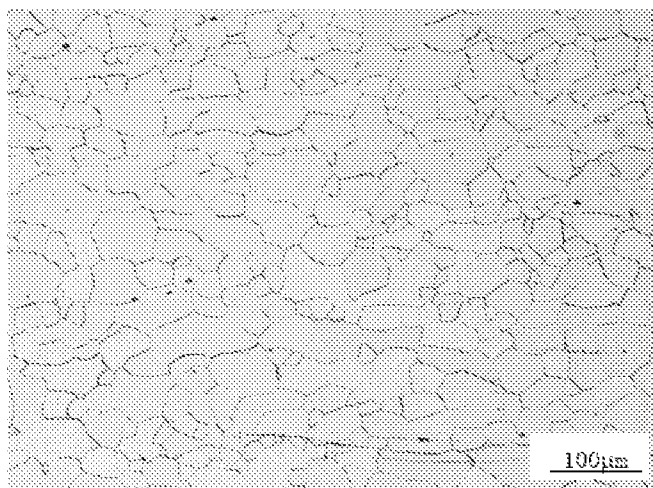


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/080157

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

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 38/-, C21D 8/-

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)

CNPAT, CNKI, EPODOC, WPI, TWABS: steel sheet, steel, sheet, enamel, c, carbon, si, silicon, mn manganese, o, oxygen, n, nitrogen, ti, titanium, hot roll, cold roll, roll+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-37215 A (NIPPON STEEL CORP.), 09 February 2006 (09.02.2006), description, paragraphs [0013] and [0019]-[0020], and table 1	1
Y		2-8
Y	CN 101353756 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.), 28 January 2009 (28.01.2009), description, page 2, 3 rd to last paragraph, and page 3, penultimate paragraph to page 4, the last paragraph	2-8
P, X	CN 102747309 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.), 24 October 2012 (24.10.2012), claims 1-8	1-8
A	CN 102124132 A (POSCO), 13 July 2011 (13.07.2011), the whole document	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 29 September 2013 (29.09.2013)	Date of mailing of the international search report 31 October 2013 (31.10.2013)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer WANG, Tao Telephone No.: (86-10) 62414272

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2013/080157

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2006037215 A	09.02.2006	JP 4332086 B2	16.09.2009
CN 101353756 A	28.01.2009	None	
CN 102747309 A	24.10.2012	None	
CN 102124132 A	13.07.2011	WO 2010018906 A1	18.02.2010
		KR 20100021274 A	24.02.2010
		KR 20100134547 A	23.12.2010
		JP 2011530658 A	22.12.2011

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/080157

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

C22C 38/60 (2006.01) i

C22C 38/06 (2006.01) i

C22C 38/14 (2006.01) i

C21D 8/02 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2013/080157

A. 主题的分类

参见附加页

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 38/-, C21D 8/-

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))

CNPAT,CNKI,EPODOC,WPI,TWABS:钢板,搪瓷,碳,硅,锰,氧,氮,钛,热轧,冷轧,steel, sheet, enamel, c, carbon, si, silicon, mn manganese, o, oxygen, n, nitrogen, ti, titanium, hot roll, cold roll, roll+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	JP2006-37215A(NIPPON STEEL CORP.)09.2 月 2006(09.02.2006) 说明书第[0013],[0019]-[0020]段, 表 1	1
Y		2-8
Y	CN101353756A(宝山钢铁股份有限公司)28.1 月 2009(28.01.2009) 说明书第 2 页倒数第 3 段, 第 3 页倒数第 2 段-第 4 页最后 1 段	2-8
P,X	CN102747309A(宝山钢铁股份有限公司)24.10 月 2012(24.10.2012) 权利要求 1-8	1-8
A	CN102124132A(POSCO 公司)13.7 月 2011(13.07.2011) 全文	1-8

☐ 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
29.9 月 2013(29.09.2013)

国际检索报告邮寄日期
31.10 月 2013 (31.10.2013)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:
中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088
传真号: (86-10)62019451

受权官员

王涛
电话号码: (86-10) 62414272

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2013/080157

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
JP2006037215A	09.02.2006	JP4332086B2	16.09.2009
CN101353756A	28.01.2009	无	
CN102747309A	24.10.2012	无	
CN102124132A	13.07.2011	WO2010018906A1	18.02.2010
		KR20100021274A	24.02.2010
		KR20100134547A	23.12.2010
		JP2011530658A	22.12.2011

A. 主题的分类

C22C 38/60 (2006.01)i

C22C 38/06 (2006.01)i

C22C 38/14 (2006.01)i

C21D 8/02 (2006.01)i