

(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
2017年6月8日 (08.06.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/092104 A1

- (51) 国际专利分类号:
C22C 38/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/098890
- (22) 国际申请日: 2015年12月25日 (25.12.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510878323.5 2015年12月4日 (04.12.2015) CN
- (71) 申请人: 重庆哈工易成形钢铁科技有限公司 (EASYFORMING STEEL TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国重庆市渝北区双凤桥街道双凤路1幢1-8-2, Chongqing 401120 (CN)。
- (72) 发明人: 易红亮 (YI, Hongliang); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路3-11号, 东北大学 105#, Liaoning 110819 (CN)。 杜鹏举 (DU, Pengju); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路3-11号, 东北大学 105#, Liaoning 110819 (CN)。 杨达朋 (YANG, Dapeng); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路3-11号, 东北大学 105#, Liaoning 110819 (CN)。
- (74) 代理人: 中国专利代理(香港)有限公司 (CHINA PATENT AGENT (H. K.) LTD.); 中国香港特别行政区湾仔港湾道23号鹰君中心22号楼, Hong Kong (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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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, 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)。

[见续页]

(54) Title: STEEL MATERIAL FOR STAMPING FORMING, FORMED MEMBER AND HEAT TREATMENT METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 用于冲压成形的钢材及其成形构件与热处理方法

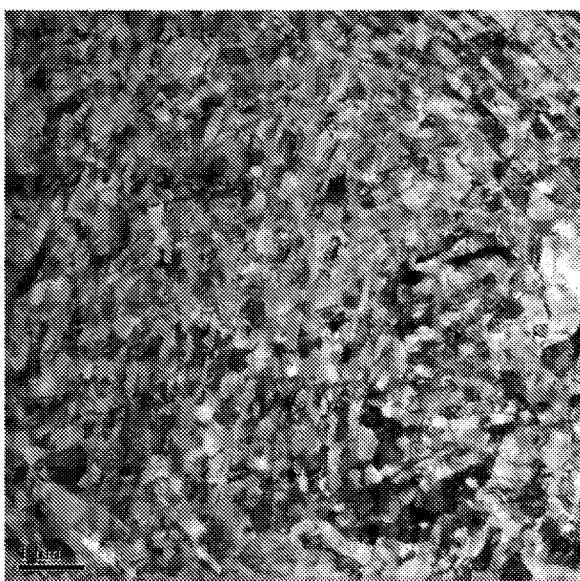


图5

(57) Abstract: Provided is a steel material for stamping forming, comprising, by weight percent, 0.22-0.48% of C, 5-9.5% of Mn, 0.5-3.0% of Si + Al, the balance being Fe and inevitable impurities, wherein the steel material is a hot rolled, hot rolled acid washed, or hot rolled acid washed coated steel coil or steel sheet, or a cold rolled annealed or cold rolled coated steel coil or steel sheet. The stamping forming process and the stamping formed member based on the steel material is mainly, without limitation, for use in automobile structural members. The steel coil or steel sheet or formed member is obtained by being heated to 650-780°C for 0.5-60 minutes, and comprises more than 30% (by volume fraction) of retained austenite and achieve mechanical properties of 0.5-1.2 GPa of yield strength, 1.0-1.5 GPa of tensile strength, and more than 25 GPa% of product of strength and elongation (tensile strength * elongation rate). Also provided are a formed member and a heat treatment method.

(57) 摘要: 一种用于冲压成形的钢材, 所述钢材以重量百分比计包括 0.22~0.48% 的 C、5~9.5% 的 Mn、0.5~3.0% 的 Si+Al 以及余量的 Fe 和不可避免的杂质, 其中所述钢材为热轧、热轧酸洗、热轧酸洗镀层钢卷或钢板, 或者冷轧退火、冷轧镀层钢卷或钢板。基于上述钢材的冲压成形工艺和冲压成形构件, 主要用于但不限于用于汽车结构件。所述钢卷或钢板或成形构件经加热至 650~780°C 保温 0.5~60 分

钟而获得, 含有超过 30% (以体积分数计) 的残余奥氏体, 其力学性能达到: 屈服强度 0.5~1.2GPa, 抗拉强度 1.0~1.5GPa, 强塑积(抗拉强度×延伸率)25GPa% 以上。一种成形构件和一种热处理方法。

WO 2017/092104 A1

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

用于冲压成形的钢材及其成形构件与热处理方法

技术领域

5 本发明涉及一种用于冲压成形的钢材，以及基于上述钢材的冲压成形构件和热处理方法。

背景技术

节能减排已经成为汽车的重要指标，实现这些目标的重要手段是汽车的轻量化。降低车重能够提高燃油利用率并减少废气排放。在减重的同时保障安全性，高强度钢的使用就成为必然趋势。目前，比如双相（DP）钢、多相（CP）钢、相变诱发塑性（TRIP）钢、马氏体钢等第一代先进高强钢（其强塑积即抗拉强度×总延伸率为15~20GPa%）已在汽车领域广泛应用，并对汽车轻量化起到了重要作用。然而，第一代先进高强钢的成型性能及强度仍然有待提高，以满足日益提升的
10 汽车设计需求。以孪晶诱导塑性（TWIP）为代表的第二代先进高强钢的强塑积可达60GPa%，并已经实现了产业化，但是由于合金元素的大量添加，导致其制造成本高，生产难度大，并且大量添加的合金元素恶化了钢的焊接性能，从而未得到广泛的应用。开发第三代先进高强钢的主要目的就是为了解决在材料的成本和材料的性能之间取得平衡，其强
15 塑积一般在25GPa%以上。

根据最近的研究进展，含锰量在5wt%至30wt%的先进高强钢以其出色的力学性能将有可能成为下一代强度超过1GPa以上的先进汽车用钢。钢中含锰量的高低和钢的塑性变形机制，把锰钢分为三类：Mn含量在4~8wt%，一般含碳量较低，其组织为残余奥氏体和铁素体的双
20 相组织，其强化机制一般为TRIP效应，在变形过程中残余奥氏体发生相变，导致高的加工硬化率和一般在30%左右的延伸率；Mn含量在12~22wt%，此类钢的初始组织为奥氏体组织，层错能一般为20mJ/m²，由于其强化机制为TWIP（孪晶诱导塑性），此类钢具有出色的加工硬化率和一般60%左右的延伸率；Mn含量在22~30wt%，其强化机制为
25 MBIP（Microband-induced plasticity，微带诱导塑性），此类钢具有较高的碳含量和铝含量，其层错能在80mJ/m²。在变形过程中形成微剪切带导致高的加工硬化率和一般60%的延伸率。
30

综合目前节能减排和第三代先进高强钢的要求，锰含量在 3~10% 的中锰钢广受关注。中锰钢的热轧态组织一般为马氏体组织，而后选择合适的退火温度，在两相区保温足够的时间，得到奥氏体和铁素体的双相组织，并且在此过程中完成碳和锰向奥氏体中扩散的过程，使奥氏体体稳定至室温，得到较多的奥氏体组织。利用残余奥氏体的形变和阻碍裂纹扩展，获得较高的强度和延伸率。一般为了扩大两相区的温度区间会加入较高的铝，较多铝的加入会引起退火温度升高，晶粒粗大，导致屈服强度降低。一般中锰 TRIP 钢的设计，其碳含量较低，一般在 0.2% 以下，其抗拉强度一般在 1000MPa 左右，屈服强度在 600MPa 以下，延伸率在 30% 以下。

残余奥氏体的控制对于钢的强塑性有重要影响。影响残余奥氏体塑性变形机制的因素很多，其中包括机械稳定性和奥氏体的层错能。其中碳元素是便宜的固溶强化元素和奥氏体稳定元素，并且碳元素对层错能有影响和通过影响热处理工艺改变钢的晶粒尺寸。

层错能是奥氏体的变形机制有重要影响。随着层错能的降低，塑性变形机制依次为位错滑移机制、形变孪晶和发生马氏体相变。影响层错能的因素主要是奥氏体的成分和晶粒大小。碳、锰和铝将提高奥氏体的层错能，少量的硅能提高奥氏体的层错能并能起到固溶强化的作用而提高钢的屈服强度和抗拉强度，而铬降低奥氏体的层错能。奥氏体的晶粒变大会提供更多的层错的形核位置和剪切带的交互作用，但是同时会引起晶格切边的弹性应变能和剪切变形的应变能的降低而引起马氏体相变。奥氏体的晶粒或板条尺寸细小会提高其层错能，而影响其塑性变形机制。

25 发明内容

本发明的一个目的在于提供一种高强韧性和高吸能性的冲压成形用钢材，以及基于这种钢材的冲压成形构件和热处理方法。本发明的钢材热处理是在两相区保温处理，利于实现温度的精确控制，其碳锰含量高，淬透性好，对冷却速度要求低。将热处理后的钢板，其机械力学性能达到：屈服强度 0.5~1.2GPa，抗拉强度 1.0~1.5GPa，强塑积（抗拉强度×延伸率）25GPa % 以上。经在模具上冲压成形为构件，主要用于但不限于汽车结构件。

根据发明的第一方面，提供了一种用于冲压成形的钢材，所述钢材以重量百分比计包括 0.22~0.48%的 C、5~9.5%的 Mn、0.5~3.0%的 Si+Al 以及余量的 Fe 和不可避免的杂质，其中所述钢材为热轧卷(板)、热轧酸洗卷(板)、冷轧退火卷(板)、冷轧镀层卷(板)之一，其在冲压成形之前经加热至 650~780℃保温(其中可选择 680、700、720、750℃等温度) 0.5~60 分钟(其中可选择 5、10、20、30、40、50 等时间)的热处理而获得。利用热力学软件计算出两相区退火平衡时奥氏体中锰、碳及其它合金元素的变化。然后根据平衡时钢中奥氏体的比例和基于马氏体相变 K-M 公式， $f_M=1-\exp(-0.011(Ms-QT))$ (其中 QT=室温，Ms 根据奥氏体中元素的变化求出)，计算出得到最大残余奥氏体的对应的退火温度，根据不同合金成分和制造工艺，在此温度保温 0.5 分钟~1 小时。结合成分设计和工艺选择，得到残余奥氏体的体积分数在 30%~60%，体积分数 40%~70%的马氏体(铁素体)组织，和 0~3%的碳化物。由于碳元素和锰元素在奥氏体中扩散速度要比在马氏体中慢几个数量级，一次会造成奥氏体的局部区域富集较多的碳元素和锰元素，最终实测残余奥氏体中的碳含量在 0.5%以上，锰含量大于 7%，奥氏体的晶粒小于 1 μm。钢板在变形过程中，在奥氏体内部产生马氏体相变和形变孪晶，有利于提高钢板的吸能性和延伸率。

本发明的钢材基于高碳中锰的成分设计，碳含量在 0.22~0.48%之间，优选 0.25~0.45%，锰含量在 5~9.5%之间，优选为 6~8%。碳和锰都是奥氏体稳定元素，均能强烈的降低钢的奥氏体化温度和马氏体开始相变温度，在退火热处理过程中，形成奥氏体/铁素体的板条交替组织，且碳和锰配分至奥氏体中，使奥氏体稳定至室温以下，变形过程中发生 TRIP 效应逐渐相变为马氏体，提高钢材的强度和延性；特别地，本发明钢中优化的成分设计及退火工艺的钢材，其残余奥氏体具有较高的碳和锰，部分奥氏体的层错能较高，变形过程中形成形变孪晶，可进一步提高加工硬化率以及同时提高材料强度和延性。当碳和锰含量较低时，为得到较多的奥氏体，伴随其优选退火温度需提高，导致奥氏体的晶粒较粗大，而造成奥氏体稳定性较差，在变形过程中钢的强韧性降低。碳含量较高时，可能会形成过共析的组织，而形成较多的粗糙的碳化物而恶化钢的力学性能。申请人发现把 Mn 含量控制在 5~9.5%，碳含量控制在 0.22~0.48%之间，能取得较好的强塑性。

根据本发明的一个优选实施例，所述钢材进一步包含以下成分中的至少一种：Cr: 0.001%~5%；Mo: 0.001%~2.0%；W: 0.001%~2.0%；Ti: 0.0001%~0.4%；Nb: 0.0001%~0.4%；Zr: 0.0001%~0.4%；V: 0.0001%~0.4%；Cu: 0.0005%~2%；Ni: 0.0005%~3.0%；B: 0.0001%~0.005%。通过这些成分中至少一种与上述基本成分的组合，能进一步确保冲压构件的超高强韧性匹配，使得其机械力学性能达到：屈服强度 0.5~1.2GPa，抗拉强度 1.0~1.5GPa，强塑积（抗拉强度×延伸率）25GPa %以上。

根据本发明的一个优选实施例，所述钢材包括热轧钢板、冷轧钢板、或带有涂镀层的钢板。所述带有涂镀层的钢板可为锌涂镀钢板，它是在其上形成金属锌层的热轧钢板或冷轧钢板。所述锌涂镀钢板包括选自热浸镀锌（GI）、镀锌退火（GA）、锌电镀或锌-铁电镀（GE）中的一种。所述带有涂镀层的钢板为在其上形成铝硅层的热轧钢板或冷轧钢板，或者有机镀层的钢板、或者带有其它合金化镀层的钢板。

根据本发明的一个方面，提供了一种冲压成形工艺，其包括提供具有上述成分的钢材，经过加热至 650~780℃保温 0.5~60 分钟的热处理工艺处理后进行冲压成形。或者，所述钢材直接进行冷冲压或者热冲压成形后，经加热至 650~780℃保温 0.5~60 分钟的热处理工艺处理后得到所需冲压件。随着碳元素和锰元素含量的提高，钢的淬透性会大幅提高，以至于在热轧后空冷条件下均能得到全马氏体组织，因此具有较高的强度，而造成冷轧困难。为解决冷轧困难的问题，申请人结合生产工艺，提出解决方案。在钢的碳化物生成温度 630~750℃之间，与工业罩式炉常规采用的软化退火工艺一致，使钢中析出碳化物和产生逆相变的奥氏体，即降低了钢的强度，又提高了钢的延伸率便于冷轧。

根据本发明的另一方面，提供了一种冲压成形构件，所述冲压成形构件由本发明的冲压成形用钢材经过本发明的冲压成形工艺制备而成。

本发明的钢材或其冲压成形构件以体积计的微观组织包括：30%以上的残余奥氏体，70%以下的马氏体（铁素体）组织，或包括 3%以下的碳化物，从而获得力学性能达到：屈服强度 0.5~1.2GPa，抗拉强度 1.0~1.5GPa，强塑积（抗拉强度×延伸率）25GPa %以上。优选地，本

发明的钢材或其冲压成形构件在经过加热至 650~780℃保温 0.5~60 分钟的热处理工艺后，以面积计的微观组织包括：30%至 60%的残余奥氏体，40%至 70%的体心立方晶体结构的马氏体或铁素体，低于 3%的碳化物。优选地，所述残余奥氏体和马氏体或铁素体可呈板条状相间分布或，其板条厚度在 10~300nm 之间。优选地，奥氏体中以重量百分比计可包括大于等于 7%的 Mn 以及大于等于 0.5%的 C。优选地，本发明的钢材或其冲压成形构件在受力变形过程中，残余奥氏体通过相变诱导塑性，或同时辅助孪晶诱导塑性效应，提高其强度和延性的匹配，使得力学性能达到：屈服强度 0.5~1.2GPa，抗拉强度 1.0~1.5GPa，强塑积 $\geq 25\text{GPa}\%$ 。

根据本发明的一个优选实施例，所述冲压成形构件可以用于汽车安全结构件、增强结构件、和高强韧汽车结构件中的至少一种。更具体而言，所述成形构件可以用于 B 柱增强件、保险杠、和车门防撞梁、车轮轮辐中的至少一种。当然，所述成形构件也可以用于其它所有陆用车辆中要求轻质的高强度加高延性的构件的场合。

根据本发明的技术方案，能获得以下优点：

1. 通过提高碳含量和合理锰含量的控制，使钢中存在大量的稳定性较高的残余奥氏体，奥氏体含量体积分数在 30%以上，在变形过程中发生 TRIP 效应，提高钢的强塑性；
2. 在优选的情况下，部分稳定的奥氏体在变形过程中发生 TWIP 效应，辅助变形，更有利于提高钢的强塑性；
3. 与中 Mn-TRIP 钢相比，屈服强度明显提高，抗拉强度与延伸率的匹配亦明显提高；
4. 生产工艺简单，对冷速要求较低，利于实现钢的微观组织的控制和保证力学性能的稳定性。

特别而言，与专利文献 CN102021472B（其工艺图可参考图 7）对比，本发明因为加入较高的 Si 和 Al，提高材料 A_{c1} 温度，为冷轧做准备的软化退火温度提高至 630-750℃（与其权利要求的 450~630℃的软化退火温度不同），其延伸率及轧制变形能力较对比专利中有所提高，与工业罩式炉常规采用的软化退火工艺一致，有利于生产组织。并且本发明可以使用热轧板直接在 650-780℃进行退火保温 0.5-60min 后可以获得理想的性能。且本发明通过优化的 C 和 Mn 合金设计，及优化

热处理设计，使其具有稳定性合理的高体积分数残余奥氏体（30%~60%），因此具有 1000MPa 以上的抗拉强度，并强塑积 25GPa% 以上。对于经过直接冲压成形或者热冲压成形的构件，经过 650-780℃ 保温 0.5-60min 后亦可以获得理想的性能。

5 与专利文献 CN101638749B 对比，本发明优化的设计，使其最终仅一次 A_{c1} 以上的 650-780℃ 退火 0.5~60 分钟即可获得所需组织性能（与其工艺路径的后续需进一步 A_{c1} 以下 100℃ 至 A_{c1} 温度下 1~10 小时保温的复杂工艺不同），本发明的钢材可经工业连续退火炉热处理后直接获得所需的组织和性能。本发明与对比专利的工艺对比图可参考图 8。

10 CN101638749B 中奥氏体的逆相变是在 A_{c1} 以下 100℃ 至 A_{c1} 温度下 1-10 小时。热轧板的合金元素配分处理与奥氏体逆相变处理工艺相同。

15 与专利文献 CN104846274A 对比，本发明中其钢材仅经过一步处理，即 650-780℃ 退火 0.5~60 分钟，形成的奥氏体含量远高于该对比专利技术，达到 30%~60% 的残余奥氏体，因此其具有更好的强度与延性的匹配，强塑积达到 25GPa% 以上；其冲压成形的构件经 650-780℃ 退火 0.5~60 分钟处理，其热处理工艺和微观组织均不同于对比专利技术，并具有更高的延性，延伸率均高于 18%，强塑积达到 25GPa% 以上。

20 本发明钢的初始热轧组织为板条状的马氏体组织，利用马氏体板条比较细的特点。在两相区退火，完成碳和锰的配分，使得到的逆相变的奥氏体保存了马氏体板条的形态，并且其中有足够的碳含量和锰含量，使之能够在室温下稳定存在，利用残余奥氏体和退火马氏体的协调变形提高钢的延伸率。

25 逆相变得到的晶粒或板条尺寸细小的奥氏体和奥氏体中大量碳含量的富集，致使奥氏体的层错能升高，使奥氏体在形变过程中发生 TWIP/TRIP 效应，提高钢的加工硬化率，抑制屈服平台，提高钢的强塑性。

30 本发明通过提高钢中的碳含量和控制锰的含量，得到的热轧组织为马氏体组织。然后在两相区保温，得到奥氏体和铁素体的双相组织，并在此期间使钢中的碳和锰富集到奥氏体上，基于适当碳和锰的设计，在室温下得到较高碳含量和锰含量的残余奥氏体。

附图说明

图 1 为本发明实施例的热处理工艺图，其 HR 表示表示热轧；CR 表示冷轧；

5 图 2 为本发明实施例的 1 号钢在软化退火 650℃保温 10h 后的工程应力应变曲线；

图 3 为本发明实施例的 1 号钢在软化退火 650℃保温 10h 后拉伸变形后平行段的微观组织；

10 图 4 为 5 号钢冷轧板标号 C 处理工艺在常温下的工程应力应变曲线；

图 5 为 5 号钢冷轧板标号 C 处理工艺的微观组织；

图 6 为 5 号钢冷轧板标号 C 处理工艺后变形前和变形后的 X 射线衍射图谱；

图 7 为对比用专利文献 CN102021472B 的热处理工艺图；

15 图 8 为本发明与对比专利 CN102021472B 的工艺对比图。

具体实施方式

下面将参考实施例更详细地描述本发明。实施例旨在解释本发明的示例性的实施方式，并且本发明不限于这些实施例。

20 本发明的钢材的化学成分（以重量百分比计）限定的原因如下：

C: 0.22 至 0.48%

碳是最便宜的强化元素，可以通过间隙固溶强烈提高钢的强度。此外，碳含量的升高会强烈降低 Ac_3 ，从而降低加热温度节约能源。但是过高的碳含量会导致钢的焊接性能不好，而且可能会引起板材强度
25 过高，在热成形过程中损坏模具，降低模具的寿命。为此碳的上限设为 0.48%。为保证奥氏体中富集足够的碳，碳含量的下限为 0.2%，优选为 0.25~0.45%。

Mn: 5%至 9.5%

30 锰是提高奥氏体稳定性的重要元素。锰可以扩大奥氏体区域，降低 Ac_3 温度。锰具有优良的抑制奥氏体向铁素体转变而提高钢的淬透性的作用。为了保证足够的奥氏体在室温稳定存在，把锰的下限定为 5%。锰增高会减弱钢的抗腐蚀能力和降低焊接性能，并且容易在淬火冷却

过程中会形成孪晶马氏体降低材料的强塑性。所以锰的上限设为 9.5%。

Si+Al: 0.5%至 3.0%

5 硅和铝都能抑制碳化物的形成，硅和铝能提高 Ac_1 温度，提高冷轧前钢板软化处理的温度，与工业罩式炉常规采用的软化退火工艺一致，并且能够抑制尺寸较大的渗碳体产生。在钢冷却至室温的过程中，硅和铝能够抑制渗碳体的析出。并且硅能起到固溶强化的作用，提高钢的屈服强度，铝能够明显扩大两相区的温度范围，扩大工艺窗口，所以 Si+Al 的下限是 0.5%。工业生产时，过多的 Al 会在连铸时阻塞喷嘴，增加连铸的难度。硅含量高会造成钢中的杂质较多。因此 Si+Al 的上限
10 设定为 3.0%。

Cr、Mo、W: 0.001%至 2.0%

Cr、Mo、W 提高钢的淬透性，可有效提高钢的强度。Cr 能使组织均匀，增加回火稳定性，Cr 与 C 形成的合金渗碳体能阻碍奥氏体晶粒长大，提高钢的韧性。此外，Mo 能防止回火脆性，增加剩磁和矫顽力
15 以及在某些介质中的抗蚀性。Mo 能降低碳化物在晶界分布的倾向。W 与 Mo 有类似的作用，W 可以降低钢的过热敏感性、增加淬透性和提高硬度。浓度低于 0.001%时，则不能获得足够的淬透性，即使大于 2.0%的情况下，也不能获得额外的效果，反而会增加成本。

Ti、Nb、Zr、V: 0.0001%至 0.4%

20 Ti、Nb、Zr 和 V 使钢的晶粒细化、强度升高并且获得良好的热处理特性。Ti、Nb、Zr 和 V 的浓度过低则起不到作用，而大于 0.4%则会增加不必要的成本。

Cu、Ni: 0.0005%至 2.0%

25 Cu 能提高强度和韧性，特别是大气腐蚀性能。Cu 的含量大于 2.0%，则加工性可能劣化。Ni 能提高钢的强度，而又保持良好的塑性和韧性。Ni 的含量低于 0.0005%则得不到应有的作用，Ni 的浓度大于 2.0%，则会增加成本。

B: 0.0001%至 0.005%

30 B 在奥氏体晶界偏析，阻止了铁素体的形核，可强烈提高钢的淬透性，热处理后可显著提高钢的强度。B 的含量低于 0.0001%，则起不到作用。B 含量高于 0.005%也不能明显提高起作用。

本发明的一个目的生产屈服强度 500~1200MPa，抗拉强度

980~1480MPa, 其强塑积 (抗拉强度 × 延伸率) ≥ 25 GPa % 的钢板。该钢板包括热轧钢板、冷轧钢板和镀锌钢板或其它镀层钢板。其热处理后以体积计的微观组织包括: 30%至 70%的残余奥氏体, 30%至 70%的体心立方结构的组织 (马氏体或铁素体)。其奥氏体中以重量百分比计的 Mn $\geq 7\%$, C $\geq 0.5\%$ 。

下面描述以本发明的钢板进行的实验。对如表 1 所确定的成分的钢材在 1200~1500℃保温 5~20h 均质处理, 然后在 1000℃~1200℃之间保温 0.5~2h 后进行热轧以形成热轧板。参考图 1, 热轧板处理工艺为将热轧板在加热到退火温度保温 0.5~60 分钟。为易于冷轧在冷轧前将热轧板进行软化退火处理, 将退火后的热轧板经酸洗后冷轧至 1.5mm, 并在退火温度保温 0.5~60min。其中表 1 中 1 号钢的热轧板和冷轧板先在 780℃奥氏体化处理后进行平板模冲压成形之后, 在进行一步退火处理。

下面将描述成形构件的制造方法。在冲压之前将热轧板或者冷轧板或其它镀层状态下的钢板加热到 650~780℃保温。其冷却方式可以是空冷或者以其它冷却方式冷却至室温。冷却后将钢板转移到模具中进行冲压成形, 以获得所需形状的成形构件。或者将所得钢板直接进行冷冲压或热冲压成形, 之后在 650~780℃保温, 以空冷或者其它冷却方式冷至室温。在上述制造方法中, 将钢板加热到 650~780℃保温, 可获得面心立方结构和体心立方结构的组织, 并且使马氏体 (铁素体) 中的碳和锰扩散到奥氏体, 提高奥氏体稳定性, 使之保存至室温。在成形构件变形过程中, 足够稳定的奥氏体会发生相变诱导塑性 (TRIP, 特别地, 在优选的情况下部分奥氏体会发生孪晶诱导塑性 (TWIP), 从而提高材料的塑性和吸能性。本发明的冲压成形构件以体积计的微观组织包括: 30%至 60%的残余奥氏体, 40%至 70%的体心立方晶体结构的马氏体或铁素体。其中奥氏体中以重量百分比计的 Mn $\geq 7\%$, C $\geq 0.5\%$ 。

表 1 钢的化学成分

	C	Mn	P	S	其它
1	0.3	6.66	0.012	0.008	1.05Si 0.04Ti 0.005B
2	0.28	5.75	0.009	0.002	1.05Si
3	0.4	4	0.006	0.008	1Al 1.5Si 0.5Mo
4	0.2	9.5	0.009	0.002	2Al 1Si
5	0.28	6.3	0.009	0.008	1.5Si

钢板的加热和热处理实验

5 将热轧板或者冷轧板在带有氮气保护的电阻式箱式炉中完成加热和保温实验。具体的实验工艺见表 2。

表 2 不同的热处理工艺

	样品编号	软化退火/ °C	时间	退火处理/ °C	时间
1	A			680	10min
	B	650	10h	650	10min
	C	650	10h	680	10min
2	A			670	60min
	B	630	2h	650	10min
	C	630	2h	670	10min
3	A			715	20min
	B	680	10h	700	10min
4	A			780	0.5min
	B	650	10h	700	10min
5	A			670	10min
	B	630	10h	650	10min
	C	630	10h	670	10min
	D	630	10h	690	10min
	E	630	10h	670	5min
	F	630	10h	670	15min

不同热处理工艺得到的钢板的力学性能如表 3 所示。

表 3 钢板的拉伸力学性能

	编号	YS / MPa	TS / MPa	TE %
1	A	900	1420	25
	B	1140	1380	30
	C	1100	1350	34
2	A	850	1307	28
	B	1100	1167	32.5
	C	1030	1260	38
3	A	785	1350	21
	B	1150	1260	25
4	A	918	1485	18
	B	1130	1220	30
5	A	900	1350	30
	B	1081	1300	35
	C	1037	1256	38
	D	988	1299	24
	E	1112	1141	23
	F	1039	1179	38

注:

YS 表示屈服强度, 取 0.2%残余变形的应力值为其屈服极限; TS 表示抗拉强度; TE 表示总延伸率。

表 3 中拉伸试样为标距 50mm 的 ASTM 标准试样; 拉伸力学性能测试的应变速率为 $6.67 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 。

通过表 3 的力学性能数据可以看出, 具有本发明成分的钢板, 通过本发明的热处理工艺, 能获得强度和延伸率综合性能特别优异的成形构件。具体而言, 能够实现屈服强度 500~1200MPa, 抗拉强度 980~1480MPa, 其强塑积 (抗拉强度 \times 延伸率) $\geq 30 \text{GPa}\%$ 的钢板。

本发明钢板软化处理后的拉伸曲线和微观组织如图 2 和 3 所示。对发明钢均匀变形区进行微观组织分析, 钢中存在少量的碳化物, 组织呈带状分布, 其奥氏体板条在 200nm 左右, 并且奥氏体中存在条状组织, 此组织可能是 ϵ -马氏体或者奥氏体孪晶, 经过衍射斑标定奥氏体在变形过程中发生了机械孪晶。

图 4 给出了 5 号钢冷轧板在 670℃保温 10 分钟的拉伸曲线, 其屈服强度、抗拉强度及延伸率满足发明要求, 并且本发明钢一致保持较

高的加工硬化率，不存在屈服平台和吕德斯带。根据图 5 的微观组织表征可以看出，冷轧退火后的组织仍然基本保持板条状态分布，其晶粒尺寸在 1 微米以下，不仅提高了钢的屈服强度，而且提高了奥氏体的层错能，有利于其在变形过程中发生机械孪晶，从而提高钢的延伸⁵率和加工硬化率。图 6 是此工艺下变形前后的 X 射线衍射图谱，经计算奥氏体变形前后的体积分数分别为 40%和 6%。在变形过程中，残余奥氏体发生了 TWIP 或者 TRIP 效应，从而保证了本发明钢的所要求的强度和塑性。

权 利 要 求

1. 一种用于冲压成形的钢材，其特征在于，所述钢材以重量百分比计包括 0.22~0.48%的 C、5~9.5%的 Mn、0.5~3.0%的 Si+Al 以及余量的 Fe 和不可避免的杂质。

2. 如权利要求 1 所述的钢材，其特征在于，还可包括以下成分中的至少一种：

Cr: 0.001%至 2%；

Mo: 0.001%至 2.0%；

10 W: 0.001%至 2.0%；

Ti: 0.0001%至 0.4%；

Nb: 0.0001%至 0.4%；

Zr: 0.0001%至 0.4%；

V: 0.0001%至 0.4%；

15 Cu: 0.0005%至 2%；

Ni: 0.0005%至 3.0%；

B: 0.0001%至 0.005%。

3. 如权利要求 1 所述的钢材，其特征在于，所述钢材为热轧、热轧酸洗、热轧酸洗镀层钢卷或钢板，或者冷轧退火、冷轧镀层钢卷或钢板，其中镀层钢卷或钢板包括锌涂镀钢卷或钢板或其它涂层的钢卷或钢板。

4. 如权利要求 3 所述的钢材，其特征在于，所述锌涂镀钢板为在其上形成金属锌层的热轧钢板或冷轧钢板。

5. 如权利要求 4 所述的钢材，其特征在于，所述锌涂镀钢板包括选自热浸镀锌、镀锌退火、锌电镀或锌-铁电镀钢板中的一种。

6. 如权利要求 3 所述的钢材，其特征在于，所述其它涂层的钢板为在其上形成铝硅层的热轧钢板或冷轧钢板，或者为在其上形成其它合金化镀层、有机镀层的钢板。

7. 如权利要求 1~6 中任一项所述的钢材，所述钢材受到加热至 30 650~780℃保温 0.5~60 分钟的热处理。

8. 如权利要求 7 所述的钢材，其特征在于，在所述热处理后，所述钢材以面积计的微观组织包括：30%至 60%的残余奥氏体，40%至

70%的体心立方晶体结构的马氏体或铁素体，低于3%的碳化物。

9. 如权利要求8所述的钢材，其特征在于，所述残余奥氏体中以重量百分比计包括大于等于7%的Mn以及大于等于0.5%的C。

10. 如权利要求9所述的钢材，其特征在于，在受力变形过程中，
5 所述残余奥氏体通过相变诱导塑性，或同时辅助孪晶诱导塑性效应，提高其强度和延性的匹配，使得力学性能达到：屈服强度0.5~1.2GPa，抗拉强度1.0~1.5GPa，强塑积 $\geq 25\text{GPa}\%$ 。

11. 一种成形构件，其特征在于，所述成形构件由权利要求7-10
10 项中任一项所述的钢材通过冲压成形工艺形成，所述成形构件包括汽车结构件。

12. 一种成形构件，其特征在于，所述成形构件由权利要求1-6中任一项所述的钢材经直接冲压成形工艺或热冲压成形工艺形成，所述成形构件包括汽车结构件。

13. 如权利要求12所述的成形构件，其特征在于，所述成形构件
15 经加热至650~780℃保温0.5~60分钟，所述构件以面积计的微观组织包括：30%至60%的残余奥氏体，40%至70%的体心立方晶体结构的马氏体或铁素体，低于3%的碳化物，所述残余奥氏体中以重量百分比计包括大于等于7%的Mn以及大于等于0.5%的C，在受力变形过程中，
20 所述奥氏体通过相变诱导塑性，并可辅助孪晶诱导塑性效应，提高其强度和延性的匹配，使得力学性能达到：屈服强度0.5~1.2GPa，抗拉强度1.0~1.5GPa，强塑积 $\geq 25\text{GPa}\%$ 。

14. 一种热处理方法，其特征在于，包括以下步骤：

(A)提供如权利要求1~6中任一项所述的钢材或者由所述钢材通过直接冲压或热冲压形成的成形构件；

25 (B)将所述钢材或所述成形构件加热至650~780℃保温0.5~60分钟。

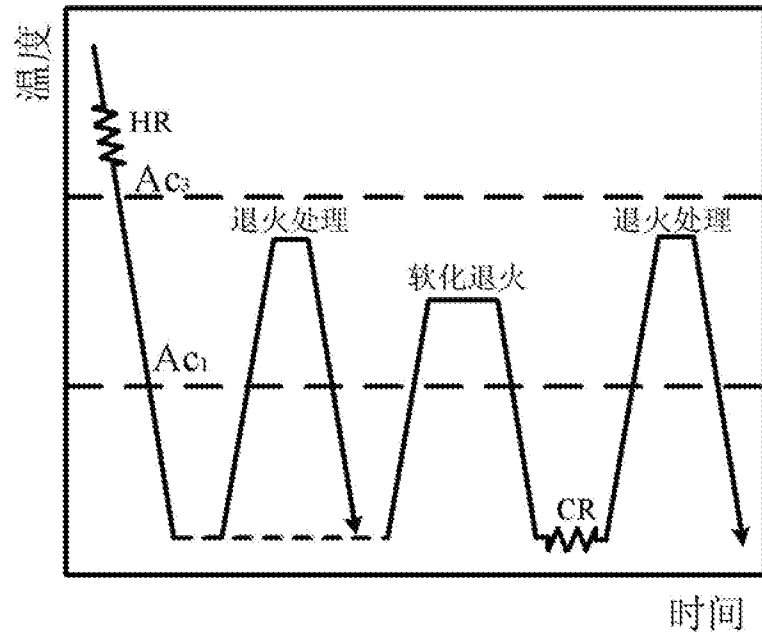


图 1

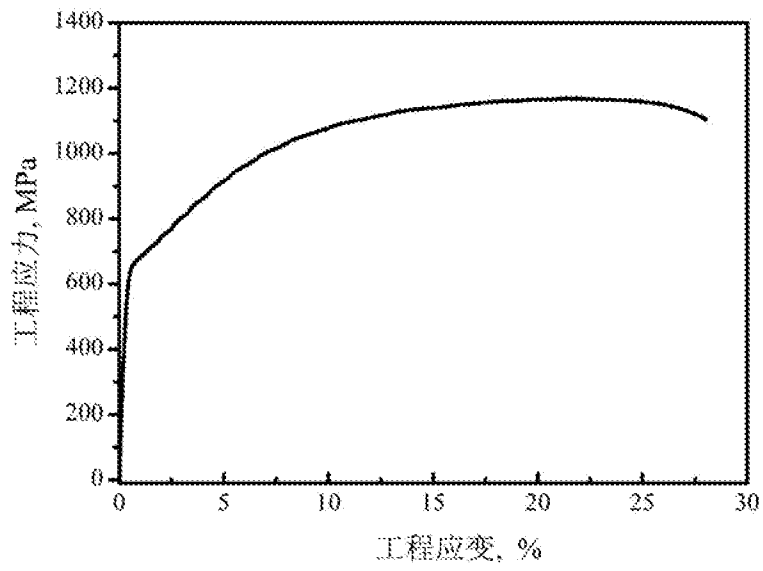


图 2

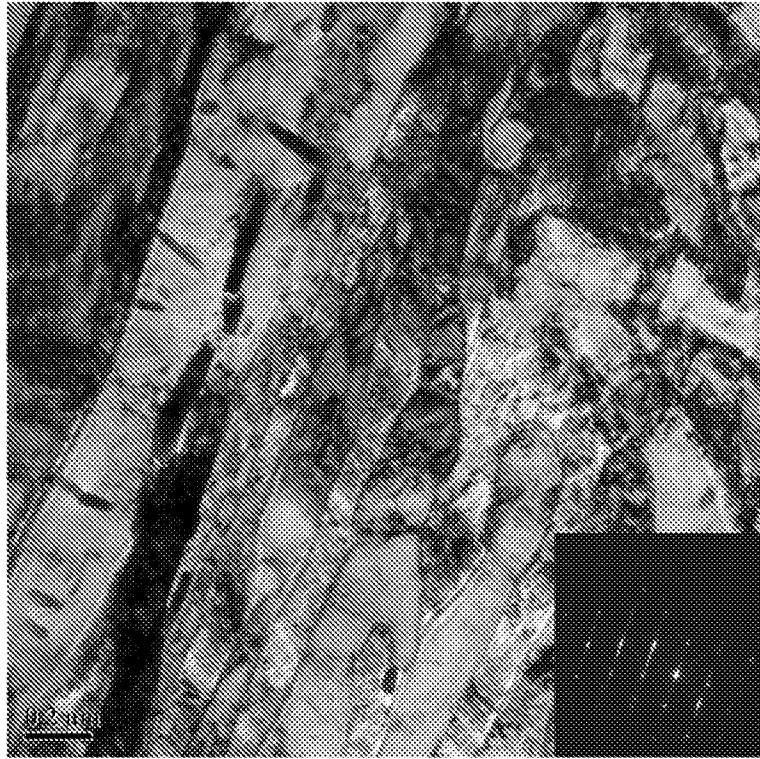


图 3

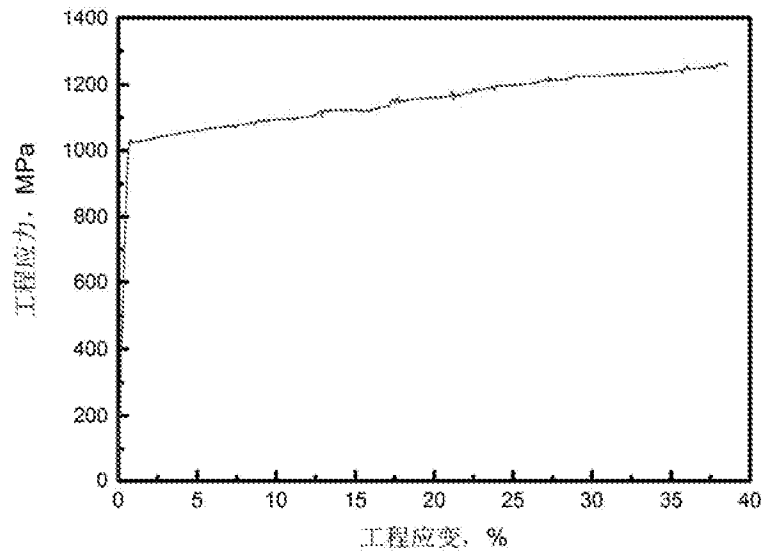


图 4

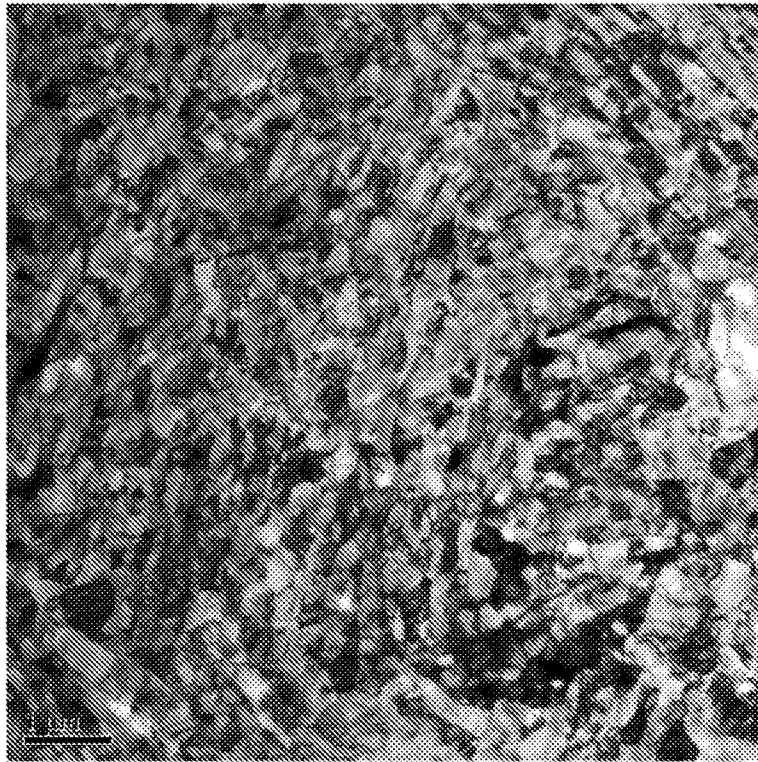


图 5

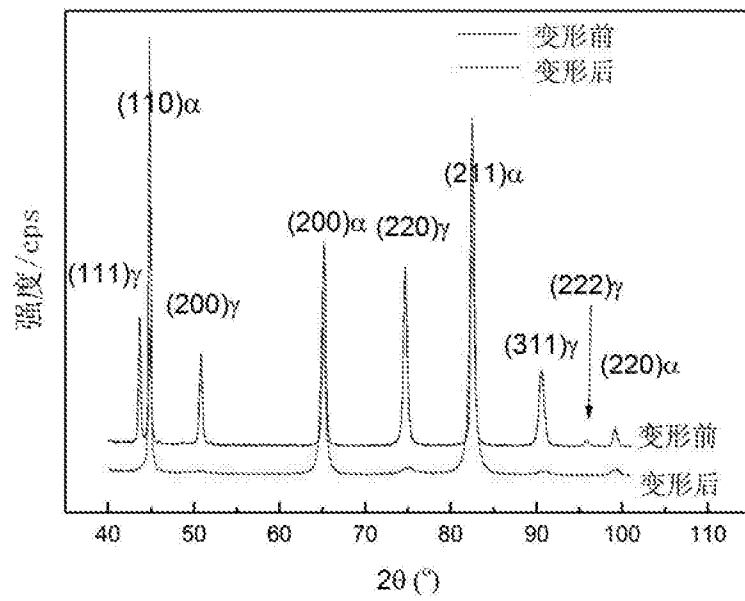


图 6

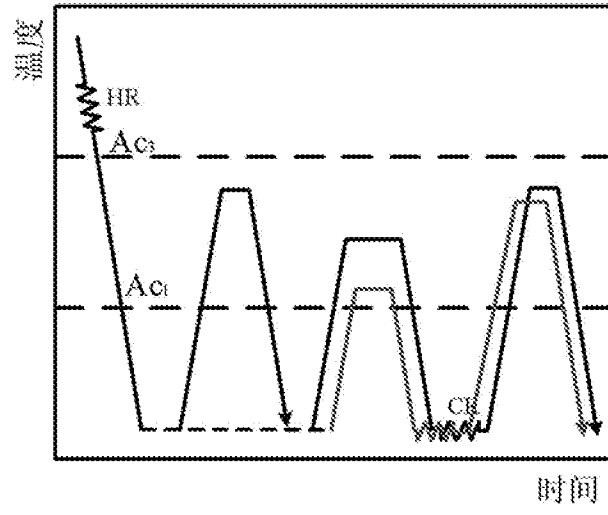


图 7

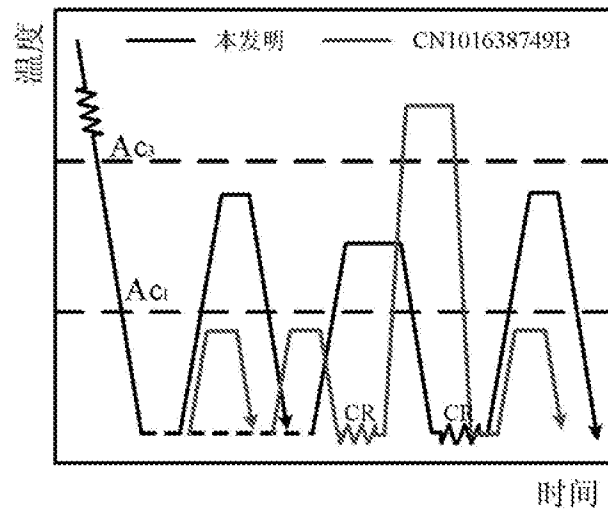


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/098890

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 38/04 (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)

C22C

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, VEN: galvanization, steel plate, C, carbon, Mn, manganese, Al, aluminium, aluminum, Si, silicon, 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 104204266 A (JFE STEEL CORPORATION), 10 December 2014 (10.12.2014), description, paragraphs [0017]-[0026], [0033]-[0077] and [0124], and claims 1-4	1-14
X	CN 104508155 A (JFE STEEL CORPORATION), 08 April 2015 (08.04.2015), description, paragraphs [0021]-[0028]	1-14
X	CN 104220628 A (JFE STEEL CORPORATION), 17 December 2014 (17.12.2014), description, paragraphs [0021]-[0031]	1-14
X	CN 104508156 A (JFE STEEL CORPORATION), 08 April 2015 (08.04.2015), description, paragraphs [0021]-[0031]	1-14
X	CN 105026600 A (JFE STEEL CORPORATION), 04 November 2015 (04.11.2015), description, paragraphs [0027]-[0167]	1-14
A	CN 102884218 A (JFE STEEL CORPORATION), 16 January 2013 (16.01.2013), the whole document	1-14
A	JP 5983744 A (SUMITOMO METAL IND), 15 May 1984 (15.05.1984), the whole document	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search
06 May 2016 (06.05.2016)

Date of mailing of the international search report
27 May 2016 (27.05.2016)

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
SUN, Rui
Telephone No.: (86-10) **62085376**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/098890

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 04333526 A (SUMITOMO METAL IND), 20 November 1992 (20.11.1992), the whole document	1-14
A	US 2004234409 A1 (ROPITAL et al.), 25 November 2004 (25.11.2004), the whole document	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/098890

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104204266 A	10 December 2014	US 2015030881 A1	29 January 2015
		KR 20140138256 A	03 December 2014
		EP 2829626 A1	28 January 2015
		WO 2013140730 A1	26 September 2013
		JP 2013194271 A	30 September 2013
		TW 201343930 A	01 November 2013
		TW I477613 B	21 March 2015
		EP 2829626 A4	05 August 2015
		WO 2014017011 A1	30 January 2014
		JP 2014040652 A	06 March 2014
CN 104508155 A	08 April 2015	KR 20150017766 A	17 February 2015
		JP 2013194270 A	30 September 2013
CN 104220628 A	17 December 2014	TW I473888 B	21 February 2015
		EP 2829627 A1	28 January 2015
		US 2015044503 A1	12 February 2015
		WO 2013140729 A1	26 September 2013
		TW 201343929 A	01 November 2013
		KR 20140138255 A	03 December 2014
		EP 2829627 A4	05 August 2015
		WO 2014017010 A1	30 January 2014
		KR 20150017767 A	17 February 2015
		JP 2014040653 A	06 March 2014
CN 104508156 A	08 April 2015	US 2016002762 A1	07 January 2016
		EP 2940176 A4	02 March 2016
CN 105026600 A	04 November 2015	WO 2014136412 A1	12 September 2014
		KR 20150122775 A	02 November 2015
CN 102884218 A	16 January 2013	EP 2940176 A1	04 November 2015
		EP 2546382 A4	25 March 2015
		CN 102884218 B	05 November 2014
		US 9200343 B2	01 December 2015
		KR 20120113806 A	15 October 2012
		US 2013087253 A1	11 April 2013
		EP 2546382 A1	16 January 2013
		WO 2011111330 A1	15 September 2011
		JP 2011184756 A	22 September 2011
		JP 5287770 B2	11 September 2013
JP 5983744 A	15 May 1984	JP S5983744 A	15 May 1984
		JP H04333526 A	20 November 1992
		GB 2398796 A	01 September 2004
		GB 2398796 B	17 May 2006
		DE 102004009430 A1	09 September 2004
		FR 2851774 A1	03 September 2004
		JP 2004256918 A	16 September 2004
		US 7442264 B2	28 October 2008
		GB 0404079 D0	31 March 2004
		NL 1025557 A1	30 August 2004
JP 04333526 A	20 November 1992	FR 2851774 B1	18 August 2006
		NL 1025557 C2	01 March 2005
US 2004234409 A1	25 November 2004		

<p>A. 主题的分类</p> <p>C22C 38/04 (2006.01) i</p> <p>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</p>																										
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)</p> <p>C22C</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNKI, CNABS, VEN: 碳, 锰, 铝, 硅, 镀锌, 钢板, C, carbon, Mn, manganese, Al, aluminium, aluminum, Si, silicon, steel</p>																										
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 104204266 A (杰富意钢铁株式会社) 2014年 12月 10日 (2014 - 12 - 10) 说明书第[0017]-[0026]段、第[0033]-[0077]段、第[0124]段, 权利要求1-4</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 104508155 A (杰富意钢铁株式会社) 2015年 4月 8日 (2015 - 04 - 08) 说明书第[0021]-[0028]段</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 104220628 A (杰富意钢铁株式会社) 2014年 12月 17日 (2014 - 12 - 17) 说明书第[0021]-[0031]段</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 104508156 A (杰富意钢铁株式会社) 2015年 4月 8日 (2015 - 04 - 08) 说明书第[0021]-[0031]段</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 105026600 A (杰富意钢铁株式会社) 2015年 11月 4日 (2015 - 11 - 04) 说明书第[0027]-[0167]段</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102884218 A (杰富意钢铁株式会社) 2013年 1月 16日 (2013 - 01 - 16) 全文</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 5983744 A (SUMITOMO METAL IND) 1984年 5月 15日 (1984 - 05 - 15) 全文</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 104204266 A (杰富意钢铁株式会社) 2014年 12月 10日 (2014 - 12 - 10) 说明书第[0017]-[0026]段、第[0033]-[0077]段、第[0124]段, 权利要求1-4	1-14	X	CN 104508155 A (杰富意钢铁株式会社) 2015年 4月 8日 (2015 - 04 - 08) 说明书第[0021]-[0028]段	1-14	X	CN 104220628 A (杰富意钢铁株式会社) 2014年 12月 17日 (2014 - 12 - 17) 说明书第[0021]-[0031]段	1-14	X	CN 104508156 A (杰富意钢铁株式会社) 2015年 4月 8日 (2015 - 04 - 08) 说明书第[0021]-[0031]段	1-14	X	CN 105026600 A (杰富意钢铁株式会社) 2015年 11月 4日 (2015 - 11 - 04) 说明书第[0027]-[0167]段	1-14	A	CN 102884218 A (杰富意钢铁株式会社) 2013年 1月 16日 (2013 - 01 - 16) 全文	1-14	A	JP 5983744 A (SUMITOMO METAL IND) 1984年 5月 15日 (1984 - 05 - 15) 全文	1-14
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
X	CN 104204266 A (杰富意钢铁株式会社) 2014年 12月 10日 (2014 - 12 - 10) 说明书第[0017]-[0026]段、第[0033]-[0077]段、第[0124]段, 权利要求1-4	1-14																								
X	CN 104508155 A (杰富意钢铁株式会社) 2015年 4月 8日 (2015 - 04 - 08) 说明书第[0021]-[0028]段	1-14																								
X	CN 104220628 A (杰富意钢铁株式会社) 2014年 12月 17日 (2014 - 12 - 17) 说明书第[0021]-[0031]段	1-14																								
X	CN 104508156 A (杰富意钢铁株式会社) 2015年 4月 8日 (2015 - 04 - 08) 说明书第[0021]-[0031]段	1-14																								
X	CN 105026600 A (杰富意钢铁株式会社) 2015年 11月 4日 (2015 - 11 - 04) 说明书第[0027]-[0167]段	1-14																								
A	CN 102884218 A (杰富意钢铁株式会社) 2013年 1月 16日 (2013 - 01 - 16) 全文	1-14																								
A	JP 5983744 A (SUMITOMO METAL IND) 1984年 5月 15日 (1984 - 05 - 15) 全文	1-14																								
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																										
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																										
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2016年 5月 6日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2016年 5月 27日</p>																								
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>孙锐</p> <p>电话号码 (86-10)62085376</p>																								

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 04333526 A (SUMITOMO METAL IND) 1992年 11月 20日 (1992 - 11 - 20) 全文	1-14
A	US 2004234409 A1 (ROPITAL 等) 2004年 11月 25日 (2004 - 11 - 25) 全文	1-14

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/098890

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	104204266	A	2014年 12月 10日	US	2015030881	A1	2015年 1月 29日
				KR	20140138256	A	2014年 12月 3日
				EP	2829626	A1	2015年 1月 28日
				WO	2013140730	A1	2013年 9月 26日
				JP	2013194271	A	2013年 9月 30日
				TW	201343930	A	2013年 11月 1日
				TW	1477613	B	2015年 3月 21日
				EP	2829626	A4	2015年 8月 5日
CN	104508155	A	2015年 4月 8日	WO	2014017011	A1	2014年 1月 30日
				JP	2014040652	A	2014年 3月 6日
				KR	20150017766	A	2015年 2月 17日
CN	104220628	A	2014年 12月 17日	JP	2013194270	A	2013年 9月 30日
				TW	1473888	B	2015年 2月 21日
				EP	2829627	A1	2015年 1月 28日
				US	2015044503	A1	2015年 2月 12日
				WO	2013140729	A1	2013年 9月 26日
				TW	201343929	A	2013年 11月 1日
				KR	20140138255	A	2014年 12月 3日
				EP	2829627	A4	2015年 8月 5日
CN	104508156	A	2015年 4月 8日	WO	2014017010	A1	2014年 1月 30日
				KR	20150017767	A	2015年 2月 17日
				JP	2014040653	A	2014年 3月 6日
CN	105026600	A	2015年 11月 4日	US	2016002762	A1	2016年 1月 7日
				EP	2940176	A4	2016年 3月 2日
				WO	2014136412	A1	2014年 9月 12日
				KR	20150122775	A	2015年 11月 2日
				EP	2940176	A1	2015年 11月 4日
CN	102884218	A	2013年 1月 16日	EP	2546382	A4	2015年 3月 25日
				CN	102884218	B	2014年 11月 5日
				US	9200343	B2	2015年 12月 1日
				KR	20120113806	A	2012年 10月 15日
				US	2013087253	A1	2013年 4月 11日
				EP	2546382	A1	2013年 1月 16日
				WO	2011111330	A1	2011年 9月 15日
				JP	2011184756	A	2011年 9月 22日
				JP	5287770	B2	2013年 9月 11日
				JP	5983744	A	1984年 5月 15日
JP	04333526	A	1992年 11月 20日				
US	2004234409	A1	2004年 11月 25日	GB	2398796	A	2004年 9月 1日
				GB	2398796	B	2006年 5月 17日
				DE	102004009430	A1	2004年 9月 9日
				FR	2851774	A1	2004年 9月 3日
				JP	2004256918	A	2004年 9月 16日
				US	7442264	B2	2008年 10月 28日
				GB	0404079	D0	2004年 3月 31日
				NL	1025557	A1	2004年 8月 30日
				FR	2851774	B1	2006年 8月 18日
				NL	1025557	C2	2005年 3月 1日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)