

(19)



Europäisches
Patentamt
European
Patent Office
Office européen
des brevets



(11)

EP 2 746 409 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
25.06.2014 Patentblatt 2014/26

(51) Int Cl.:
C21D 1/26 (2006.01) **C22C 38/04** (2006.01)
C21D 6/00 (2006.01) **C21D 1/18** (2006.01)
C21D 1/78 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **12198817.4**

(22) Anmeldetag: **21.12.2012**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(71) Anmelder: **Voestalpine Stahl GmbH**
4020 Linz (AT)

(72) Erfinder: **Die Erfindernennung liegt noch nicht vor**

(74) Vertreter: **OK pat AG**
Chamerstrasse 50
6300 Zug (CH)

(54) **Verfahren zum Wärmebehandeln eines Mangan-Stahlprodukts und Mangan-Stahlprodukt mit einer speziellen Legierung**

(57) Es geht um ein Verfahren zum Wärmebehandeln eines Mangan-Stahlprodukts, dessen Legierung umfasst:

- einen Kohlenstoffanteil (C) zwischen 0,09 und 0,15 Gew.%,
- einen Mangananteil (Mn) im Bereich $3,5 \text{ Gew.} \% \leq \text{Mn} \leq 10 \text{ Gew.} \%$,

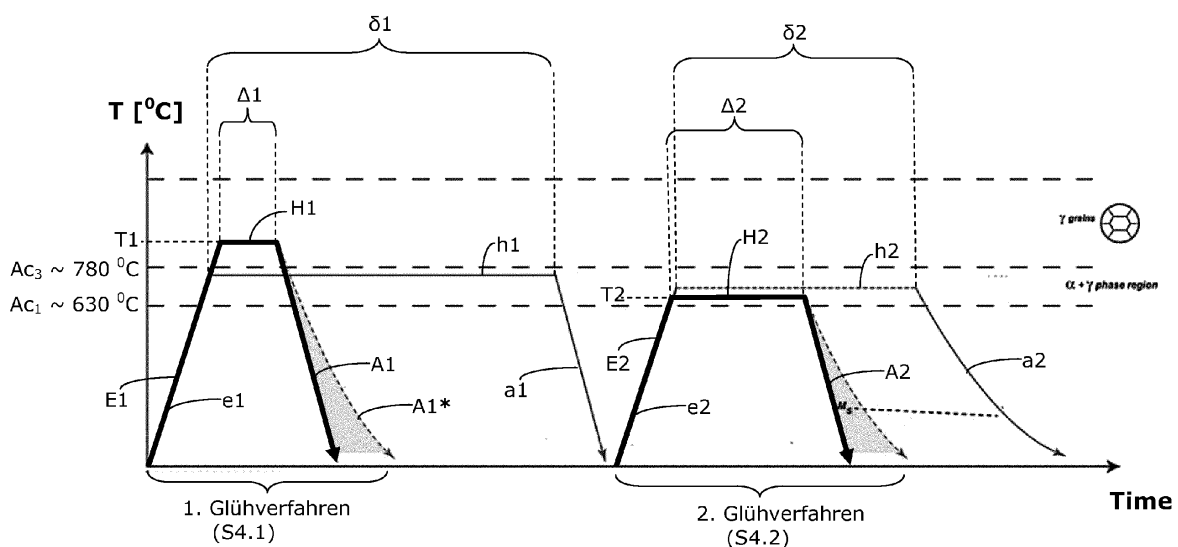
wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- Durchführen eines ersten Glühverfahrens (S4.1) mit den folgenden Teilschritten
 - o Erwärmen (E1) des Stahlprodukts auf eine erste Haltemperatur (T1), die oberhalb von 780 °C liegt,

- o Halten (H1) des Stahlprodukts während einer ersten Zeitdauer ($\Delta 1$) auf der ersten Haltemperatur (T1),
- o Abkühlen (A1) des Stahlprodukts,

- Durchführen eines zweiten Glühverfahrens (S4.2) mit den folgenden Teilschritten
 - o Erwärmen (E2) des Stahlprodukts auf eine Haltemperatur (T2), die oberhalb von 630 °C und unterhalb von 660 °C liegt,

- o Halten (H2) des Stahlprodukts während einer zweiten Zeitdauer ($\Delta 2$) auf der Haltememperatur (T2),
- o Abkühlen (A2) des Stahlprodukts.

**Fig. 4A****EP 2 746 409 A1**

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Wärmebehandeln eines Mangan-Stahlprodukts, das hier auch als Mittel-Mangan-Stahlprodukt bezeichnet wird. Es geht auch um eine spezielle Legierung eines Mangan-Stahlprodukts, das im Rahmen eines speziellen Verfahrens wärmebehandelt werden kann.

[0002] Sowohl die Zusammensetzung, respektive Legierung als auch die Wärmebehandlung im Herstellungsprozess haben einen deutlichen Einfluss auf die Eigenschaften von Stahlprodukten.

[0003] So ist auch bekannt, dass im Rahmen einer Wärmebehandlung das Aufwärmen, Halten und Abkühlen einen Einfluss auf das endgültige Gefüge eines Stahlprodukts haben kann. Weiterhin spielt, wie bereits angedeutet, natürlich auch die Legierungszusammensetzung des Stahlprodukts eine grosse Rolle. Die thermodynamischen und werkstofftechnischen Zusammenhänge in legierten Stählen sind sehr komplex und hängen von vielen Parametern ab.

[0004] Es hat sich gezeigt, dass sich durch eine Kombination verschiedener Phasen und Mikrostrukturen im Gefüge eines Stahlprodukts die mechanischen Eigenschaften und die Verformbarkeit beeinflussen lassen.

[0005] Je nach Zusammensetzung und Wärmebehandlung können sich in Stahlprodukten unter anderem Ferrit-, Pearlit-, Restaustenit- (auch als "retained austenite" bekannt), angelassene Martensit- (auch als "tempered martensite" bekannt), Martensit-Phasen und Bainit-Mikrostrukturen ausbilden. Die Eigenschaften von Stahl-Legierungen hängen unter anderem von den Anteilen der verschiedenen Phasen, Mikrostrukturen und von deren strukturellen Anordnung in der mikroskopischen Betrachtung ab.

[0006] Einfache Formen von fortgeschrittenen, hochstarken Stählen der 1. Generation haben zum Beispiel eine 2-Phasen Zusammensetzung aus Ferriten und Martensiten. Solche Stähle werden auch als zweiphasige Stähle bezeichnet. Ferrit (je nach Konstellation auch α -Fe oder δ -Fe genannt) bildet eine relativ weiche Matrix und Martensit bildet typischerweise Einschlüsse in dieser Matrix.

[0007] Es gibt auch Komplexphasen-Stähle (auch "complex phase steels" genannt) der 1. Generation, deren Mikrostruktur Ferrit, Bainit, angelassenes Martensit und Martensit umfassen. Die homogenere Mikrostruktur der Komplexphasen-Stähle führt im Vergleich z.B. gegenüber 2-Phasen-Stählen zu hervorragenden Eigenschaften beim Biegen.

[0008] Stähle der 2. Generation, wie zum Beispiel TWIP Stahl, haben hauptsächlich eine austenitische Mikrostruktur und einen hohen Mangan-Anteil grösser 15 Gew.%. TWIP steht für TWinning Induced Plasticity steel.

[0009] Jeder dieser Stähle hat andere Eigenschaften. Je nach spezifischem Anforderungsprofil kommen zum Beispiel im Automobilbau unterschiedliche Stähle zum Einsatz.

[0010] Der Kohlenstoffanteil (C) liegt bei solchen Stählen typischerweise im Bereich zwischen 0,2 und 1,2 Gew.%. Es handelt sich also meist um milde Stähle.

[0011] Aus der Veröffentlichung von A. Arlazarov et al. mit dem Titel "Evolution of microstructure and mechanical properties of medium Mn steels during double annealing" in Materials Science and Engineering A, 2012, ist ein Gefüge mit Ferrit, Martensit und Restaustenit mit einer Legierung mit 4,6 Gew. % Mn bekannt. Dieses Gefüge wird einem zweistufigen Glühverfahren unterzogen, das in Fig. 4A im direkten Vergleich mit einem Verfahren der Erfindung dargestellt ist. Das zweistufige Glühverfahren nach Arlazarov et al. ist in Fig. 4A mit e1, h1, a1 und e2, h2, a2 bezeichnet. Das Gefüge nach Arlazarov et al. wurde als komplexe, ultrafeine Mikrostruktur beschrieben, die sich aus den drei Phasen retained Austenit, Martensit und Ferrit zusammen setzt. Es handelt sich bei Arlazarov et al. also um einen milden Mittel-Mangan-Stahl.

[0012] Ein Austenit-Gefüge (auch Gamma-, γ -Mischkristall oder γ -Fe genannt) ist ein Mischkristall, das sich in einem Stahlprodukt ausbilden kann. Das Austenit-Gefüge hat eine bcc-Kristallstruktur, besitzt eine hohe Warmfestigkeit und bietet gute Korrosionseigenschaften. Durch geeignetes Erwärmen und Halten bei einer Haltetemperatur oberhalb einer Schwellentemperatur, kann das Gefüge eines Stahlprodukts mindestens teilweise in Austenit umgewandelt werden. Es gibt sogenannte Austenitbildner, die den Austenit-Bereich, respektive -Volumenanteil vergrößern. Hierzu zählen unter anderem Nickel (Ni), Chrom (Co) und Mangan (Mn). Die Austenit-Bereiche eines Stahlprodukts sind oft nicht sehr stabil und wandeln sich während des Abkühlens oder Abschreckens in Martensit um (martensitische Umwandlung genannt). Aufgrund der Martensit-Bildung und Ausscheidungen, die entstehen, kann es beim Warmwalzen solcher Stahlprodukte zu unerwünschter Rissbildung kommen.

[0013] Zusätzlich zu dem eingangs erwähnten Restaustenit, gibt es auch das sogenannte rückumgewandelte Austenit (auch "reverted Austenite" oder "Rev. Austenit" genannt). Diese Form des Austenits kann durch eine 2-Stufen Wärmebehandlung nach Miller und Grange erzeugt werden. Dieser Vorgang ist auch als ART-Wärmebehandlung bekannt. ART steht für "Austenite Reverted Transformation". Es findet bei der ART-Wärmebehandlung eine Rückumwandlung von Martensit zu rückumgewandeltem Austenit statt.

[0014] Ausser den bereits erläuterten Austenit-, Martensit- und Ferrit-Phasen, treten in Stählen auch Perlit-Phasen und Bainit-Mikrostrukturen auf. Jede dieser Phasen oder Strukturen hat andere Eigenschaften. Je nach Anwendungsgebiet des Stahlprodukts geht es daher um einen geeigneten Kompromiss der verschiedenen Eigenschaften, die zum Teil miteinander in Konkurrenz stehen. So geht zum Beispiel eine Erhöhung von Streckgrenze und Festigkeit eines Stahlprodukts auf Kosten der Zähigkeit.

[0015] Ferrit ist eine metallurgische Bezeichnung eines weiteren Mischkristalls, in dessen Gitter Kohlenstoff interstitiell (d.h. in Zwischenpositionen des Gitters) gelöst ist. Ein rein ferritisches Gefüge besitzt eine geringe Festigkeit, aber eine hohe Duktilität. Durch Zugabe von Kohlenstoff kann die Festigkeit verbessert werden, wobei das zu Lasten der Duktilität geht. Das im Zusammenhang mit Fig. 1 beschriebene Gusseisen ist ein Beispiel für ein solches Material.

[0016] Es gibt sogenannte Ferrit-Bildner, die den Ferrit-Bereich bzw. -Volumenanteil vergrößern. Hierzu zählen unter anderem Chrom (Cr), Molybdän (Mo), Vanadium (V), Aluminium (Al), Titan (Ti), Phosphor (P) und Silizium (Si).

[0017] In Fig. 1 ist ein klassisches, stark schematisiertes Diagramm von Gusseisen (eine Eisen-Kohlenstoff-Legierung mit hohem Kohlenstoffgehalt $> 2,06$ Gew.%) gezeigt. In diesem Diagramm sind zwei beispielhafte Abkühlkurven in Abhängigkeit der Temperatur T [°C] und der Zeit t [min] aufgetragen. Der Perlit-Bereich ist in Fig. 1 mit 4 und der Bainit-Bereich mit 5 gekennzeichnet. M_S bezeichnet die Martensitstarttemperatur. Die entsprechende Linie ist in Fig. 1 mit dem Bezugszeichen 3 bezeichnet. Die Martensitstarttemperatur M_S ist abhängig von der Legierungszusammensetzung.

[0018] Perlit ist ein Gefüge, in dem α -Ferrit- und Zementitlamellen (Zementit ist Eisenkarbid, Fe_3C) vorliegen. Bainit (auch bainitisches Eisen genannt) hat eine bcc-Struktur. Es handelt sich bei Bainit nicht um eine Phase im eigentlichen Sinne, sondern um eine Mikrostruktur, die sich im Stahl in einem bestimmten Temperaturbereich ausbildet. Bainit entsteht hauptsächlich aus Austenit.

[0019] Unter anderem bildet sich in einem solchen Gusseisenprodukt Martensit bei Temperaturen unterhalb der Linie 3 aus. Ein Martensit ist eine feinnadeliges, sehr hartes und sprödes Gefüge. Es entsteht typischerweise beim Abschrecken von Austenit mit derart hohen Abkühlgeschwindigkeiten, dass dem Kohlenstoffanteil im Stahl keine Zeit zur Diffusion aus dem Gitter bleibt. Kurve 1 in Fig. 1 zeigt das Abschrecken mit einer hohen Abkühlgeschwindigkeit, das zur Bildung von martensitischem Gefüge führt.

[0020] Kurve 2 in Fig. 1 zeigt eine sogenannte Bainit-Temperaturbehandlung. Beim Halten auf einer Temperatur oberhalb M_S , kann sich Austenit zu Bainit umwandeln, wenn man eine Umwandlung in die Perlitstufe vermeidet.

[0021] Es ist andeutungsweise anhand der einleitenden Erklärungen zu erkennen, dass die Zusammenhänge sehr komplex sind und dass man oft vorteilhafte Eigenschaften auf der einen Seite nur erzielen kann, wenn man auf der anderen Seite Abstriche macht.

[0022] Vor allem können bei modernen Stahlprodukten der 3. Generation beim Umformen Probleme auftreten. Unter anderem wird es als nachteilig angesehen, dass Martensit-haltige Stähle beim Kaltwalzen relativ hohe Walzkräfte erfordern. Ausserdem können sich in Martensit-haltigen Stählen beim Kaltwalzen Risse bilden.

[0023] Es stellt sich daher die Aufgabe, ein Verfahren sowie entsprechende Stahlprodukte zu schaffen, die eine optimale Kombination aus Schweißbarkeit und geringer Neigung zur Bildung von Rissen bei guter Festigkeit, sowie Kaltverformbarkeit haben.

[0024] Vorzugsweise sollen die Stahlprodukte der Erfindung eine Zugfestigkeit haben, die grösser ist als 700 MPa. Vorzugsweise soll die Zugfestigkeit sogar grösser sein als 1200 MPa.

[0025] Vorzugsweise sollen die Stahlprodukte der Erfindung gleichzeitig eine bessere Ziehbarkeit und eine bessere Biegebarkeit aufweisen als die Stahlprodukte der 1. Generation.

[0026] Gemäss Erfindung wird durch eine Kombination von Verfahrens- und Legierungskonzept ein Stahlprodukt, vorzugsweise ein Kaltband-Stahlprodukt, mit einem ultrafeinen multiphasen Gefüge mit entsprechender Umformbarkeit bereitgestellt. Besonders bevorzugte Ausführungsformen weisen ein ultrafeines multiphasen-bainitisches Gefüge auf, das eine entsprechend gute Umformbarkeit hat.

[0027] Die Legierung der Stahlprodukte der Erfindung weist gemäss Erfindung einen mittleren Mangangehalt auf, was bedeutet, dass der Mangananteil im Bereich $3,5 \text{ Gew.}\% \leq Mn \leq 10 \text{ Gew.}\%$, und vorzugsweise im Bereich $3,5 \text{ Gew.}\% \leq Mn \leq 4,9 \text{ Gew.}\%$ liegt.

[0028] Die Stahlprodukte der Erfindung bilden ein heterogenes System bzw. ein heterogenes Gefüge.

[0029] Die Stahlprodukte der Erfindung weisen gemäss Erfindung vorzugsweise mindestens anteilmässig eine bainitische Mikrostruktur auf. Der Anteil der bainitischen Mikrostruktur kann bis zu 20 Gew.% des Stahlprodukts betragen.

[0030] Die Stahlprodukte der Erfindung weisen gemäss Erfindung vorzugsweise mindestens anteilmässig Gefüge oder Bereiche mit bainitischer Mikrostruktur und Martensit auf.

[0031] Ausserdem ist der Kohlenstoffanteil gemäss Erfindung generell eher niedrig. D.h. der Kohlenstoffanteil liegt im Bereich $0,1 \text{ Gew.}\% \leq C \leq 0,14 \text{ Gew.}\%$. Es handelt sich bei den erfindungsgemäss legierten Stählen also um sogenannte milde, hypoeutektische Stähle.

[0032] Solche Legierungen führen zu Stahlprodukte mit den gewünschten Eigenschaften, falls sie einer zweistufigen Temperaturbehandlung mit den Verfahrensschritten nach Patentanspruch 1 unterzogen werden. Diese spezielle Form der zweistufigen Temperaturbehandlung hat einen deutlichen Einfluss auf die Ausbildung einer Multiphasenstruktur des Stahlprodukts.

[0033] Gemäss Erfindung wird das Gefüge, respektive die Mikrostruktur des Stahlprodukts gezielt durch eine spezielle zweistufige Temperaturbehandlung beeinflusst.

[0034] Vorzugsweise umfasst die zweistufige Temperaturbehandlung beim Abkühlen eine zwischenzeitliche Haltephase bei einer Temperatur, die im Bereich zwischen 370°C und 400°C liegt. Die zwischenzeitliche Haltephase hat

eine Dauer von maximal 5 Minuten. Das das Halten auf einer Temperatur oberhalb M_S , kann sich Austenit mindestens teilweise zu Bainit umwandeln, wenn man eine Umwandlung in die Perlitstufe vermeidet.

[0035] Gemäss Erfindung umfasst die Legierung der Stahlprodukte Al- und Si-Anteile. Durch eine Reduktion der Al- und Si-Anteile im Vergleich zu anderen Stählen, kann das Bainitisieren, d.h. das Bilden von bainitischen Mikrostrukturen, verstärkt werden. D.h. die Verringerung der Al- und Si-Anteile, wie dies die Erfindung vorgibt, führt zu einer Förderung der bainitischen Umwandlung. Das geschieht dadurch, dass das Bainitsche-Gebiet im Umwandlungsdiagramm verschoben wird.

[0036] Es hat sich gezeigt, dass ein zu hoher Cr-Anteil die bainitische Umwandlung negativ beeinflussen kann. Daher wird bei bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung der Cr-Anteil auf maximal 0,4 Gew.% festgelegt.

[0037] Durch eine Festlegung des Zusammenhangs zwischen dem Kohlenstoffanteil und dem Mangananteil, kann gemäss Erfindung eine Stabilisierung der Austenit-Phase erreicht werden. Daher wird bei bevorzugten Ausführungsformen der Zusammenhang zwischen dem Kohlenstoffanteil und dem Mangananteil wie folgt festgelegt: $0.01 \leq C(\text{Gew.}\%) / Mn(\text{Gew.}\%) \leq 0,04$. Besonders hervorragende Eigenschaften liefert die Zusammensetzung $0.02 \leq C(\text{Gew.}\%) / Mn(\text{Gew.}\%) \leq 0,04$.

[0038] Durch eine Festlegung des Zusammenhangs zwischen dem Siliziumanteil, dem Aluminiumanteil und dem Chromanteil, kann eine Stabilisierung der ferritischen Phase(n) erzielt werden, die einen nicht unwesentlichen Anteil an der ultrafeinen durchschnittlichen Korngrösse hat. Daher wird bei bevorzugten Ausführungsformen der Zusammenhang zwischen dem Siliziumanteil, dem Aluminiumanteil und dem Chromanteil wie folgt festgelegt: $0.3 \text{ Gew.}\% \leq Si + Al + Cr \leq 1.2 \text{ Gew.}\%$.

[0039] Die Erfindung lässt sich sowohl auf warm- als auch auf kaltgewalzte Stähle und entsprechende Stahlflachprodukte anwenden.

[0040] Vorzugsweise wird die Erfindung eingesetzt, um Kaltband-Stahlprodukte in Form von kaltgewalztem Flachzeug (z.B. Coils) bereit zu stellen.

[0041] Es ist ein Vorteil des Verfahrens der Erfindung, dass es im Vergleich zu vielen anderen Verfahrensansätzen wenig energieaufwändig, schneller und kostengünstiger ist.

[0042] Es ist ein Vorteil des Stahlprodukts, das aus einer Legierung und/oder unter Anwendung des zweistufigen Verfahrens der Erfindung erzeugt wurde, dass es eine sehr gute Umformbarkeit aufweist. Die Zugfestigkeit des Stahlprodukts ist deutlich grösser als 700 MPa und kann 1200 MPa und mehr erreichen.

[0043] Es ist ein Vorteil des Stahlprodukts, das aus einer Legierung und/oder unter Anwendung des zweistufigen Verfahrens der Erfindung erzeugt wurde, dass es aufgrund der relativ homogenen, ultrafeinen Mikrostruktur im Vergleich zu zweiphasigem Stahl und TRIP-Stahl hervorragende Umformeigenschaften beim Biegen hat. TRIP steht im Englischen für "TRansformation Induced Plasticity".

[0044] Es ist ein Vorteil des Stahlprodukts, das gemäss bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung ein Gefüge mit Bainit umfasst, dass es deutlich bessere Biegeeigenschaften und auch einen besseren HET-Wert hat (HET steht im Englischen für "hole expansion test").

[0045] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung bilden die Gegenstände der abhängigen Ansprüche.

ZEICHNUNGEN

[0046] Ausführungsbeispiele der Erfindung werden im Folgenden unter Bezugnahme auf die Zeichnungen näher beschrieben.

FIG. 1A zeigt eine schematische Darstellung eines Temperatur-Zeit-Diagramms für Gusseisen, das als Beispiel zur Erklärung grundlegender Mechanismen zu verstehen ist;

FIG. 2 zeigt eine Skala, die eine Einordnung von Stahlprodukten nach dem Durchmesser der Korngrösse ermöglicht;

FIG. 3 zeigt eine schematische Darstellung von Verfahrensschritten, gemäss Erfindung;

FIG. 4A zeigt eine schematische Darstellung eines beispielhaften Temperatur-Zeit-Diagramms für die 2-stufige Temperaturbehandlung eines Stahl(zwischen)produkts der Erfindung, wobei in gleichen Diagramm als Vergleich auch ein vorbekanntes 2-stufiges Verfahren (nach Arlazarov et al.) gezeigt ist;

FIG. 4B zeigt eine schematische Darstellung eines beispielhaften Temperatur-Zeit-Diagramms für einer weitere 2-stufige Temperaturbehandlung eines Stahl(zwischen)produkts der Erfindung, wobei beim Abkühlen ein zwischenzeitliches Halten statt findet;

FIG. 5 zeigt ein schematisches Diagramm der Verteilungsfunktion des Korndurchmessers eines Stahlprodukts der Erfindung;

FIG. 6A zeigt ein Temperatur-Zeit-Diagramm (kontinuierliches ZTU-Diagramm genannt; im Englischen "continuous cooling transformation diagram") für eine Schmelze MF232, wobei die Zeit auf einer logarithmischen Skala dargestellt ist;

FIG. 6B zeigt ein Temperatur-Zeit-Diagramm für eine Schmelze MF233;

FIG. 6C zeigt ein Temperatur-Zeit-Diagramm für eine Schmelze MF230;

FIG. 6D zeigt ein Temperatur-Zeit-Diagramm für eine Schmelze MF231.

Detaillierte Beschreibung

[0047] Gemäß Erfindung geht es um multiphasen Medium-Mangan-Stahlprodukte, die Martensit-, Ferrit- und Restaustenit-Bereiche oder Phasen, sowie optional auch Bainit-Mikrostrukturen umfassen. D.h. die Stahlprodukte der Erfindung zeichnen sich durch eine spezielle Gefügekongstellatation aus, die hier je nach Ausführungsform auch Multiphasen Gefüge oder, falls Bainit vorhanden ist, als Multiphasen-Bainitisches Gefüge bezeichnet werden. Insbesondere geht es hier um Kaltband-Stahlprodukte.

[0048] Teilweise ist im Folgenden von Stahl(zwischen)produkten die Rede, wenn es darum geht zu betonen, dass es nicht um das fertige Stahlprodukt sondern um ein Vor- oder Zwischenprodukt in einem mehrstufigen Fertigungsprozess geht. Ausgangspunkt für solche Fertigungsprozesse ist meist eine Schmelze. Im Folgenden wird die Legierungszusammensetzung der Schmelze angegeben, da man auf dieser Seite des Fertigungsprozess relativ genau auf die Legierungszusammensetzung Einfluss nehmen kann (z.B. durch Zuschlagieren von Bestandteilen, wie Silizium). Die Legierungszusammensetzung der Stahlprodukts weicht im Normalfall nur unwesentlich von der Legierungszusammensetzung der Schmelze ab.

[0049] Der Begriff "Phase" wird hier unter anderem durch seine Zusammensetzung aus Anteilen der Komponenten, Enthalpiegehalt und Volumen definiert. Unterschiedliche Phasen sind im Stahlprodukt durch Phasengrenzen voneinander getrennt.

[0050] Die "Komponenten" oder "Konstituenten" der Phasen können entweder chemische Elemente (wie Mn, Ni, Al, Fe, C, ... usw.) oder neutrale, molekulartige Aggregate (wie FeSi, Fe₃C, SiO₂, usw.) oder geladene, molekulartige Aggregate (wie Fe²⁺, Fe³⁺, usw.) sein.

[0051] Alle Mengen oder Anteilsangaben werden im Folgenden in Gewichtsprozent (kurz Gew.%) gemacht, soweit nichts anderes erwähnt ist. Wenn Angaben zur Zusammensetzung der Legierung respektive des Stahlprodukts gemacht werden, dann umfasst die Zusammensetzung neben den explizit aufgelisteten Materialien bzw. Stoffen als Grundstoff Eisen (Fe) und sogenannte unvermeidbare Verunreinigungen, die immer im Schmelzbad auftreten und sich auch in dem daraus entstehenden Stahlprodukt zeigen. Alle Gew.-%-Angaben sind also stets auf 100 Gew.% zu ergänzen.

[0052] Die milden Mittel-Mangan-Stahlprodukte der Erfindung haben alle einen Mangangehalt, der zwischen 3,5 und 10 Gew.% beträgt, wobei die angegebenen Grenzen zu dem Bereich dazu gehören. Derartige Stahlprodukte haben einen mittleren Mangan-Gehalt. Ganz besonders vorteilhaft sind Mittel-Mangan-Stahlprodukte, deren Mangananteil zwischen 3,5 und 4,9 Gew.% beträgt, wobei auch hier die angegebenen Grenzen zu dem Bereich dazu gehören.

[0053] Gemäss Erfindung sind Stahlprodukte bevorzugt, die anteilmässig eine Bainit-Mikrostruktur umfassen. Eine Bainit-Mikrostruktur ist eine Art Zwischenstufengefüge, das sich typischerweise bei Temperaturen zwischen denen für die Perlit- bzw. Martensit-Bildung ausbildet, wie anhand von Fig. 6A bis 6D näher erläutert werden wird. Die Umwandlung in eine Bainit-Mikrostruktur steht üblicherweise in Konkurrenz zu der Umwandlung in ein Perlitgefüge.

[0054] Die Bainit-Mikrostruktur tritt gemäss Erfindung meist in einer Art Konglomerat zusammen mit Ferrit auf.

[0055] Die Erfindung setzt auf eine Kombination aus Legierungszusammensetzung (der Schmelze) und aus Verfahrensschritten zur Wärmebehandlung des Stahlzwischenprodukts, um im Gesamtgefüge des Stahlprodukts Anteile an Bainit-Mikrostruktur zu erzielen.

[0056] Vorzugsweise kommen bei allen Ausführungsformen sowohl die Angaben in Sachen Legierungszusammensetzung als auch die Verfahrensschritte der Erfindung gemeinsam zu Einsatz, da man so die besten Ergebnisse erzielt. Aber auch die Berücksichtigung der Aussagen in Sachen Legierungszusammensetzung liefert bereits bemerkenswerte Ergebnisse zum Beispiel in Bezug auf die Umformbarkeit (z.B. beim Kaltwalzen).

[0057] Die Stahlprodukte der Erfindung können unter Einsatz eines beliebigen Schmelzverfahrens hergestellt werden. Diese Schritte sind nicht Gegenstand der Erfindung. Details werden hier nicht erläutert, da sie dem Fachmann hinlänglich bekannt sind. Ausgangspunkt ist stets eine Legierung der Schmelze oder des Stahlzwischenprodukts, die gemäss Erfindung mindestens den folgenden Kriterien entspricht, respektive, welche die folgenden Anteile, neben Eisen, umfasst:

- einen Kohlenstoffanteil C zwischen 0,09 und 0,15 Gew.%,
- einen Mangananteil Mn im Bereich $3,5 \text{ Gew.}\% \leq \text{Mn} \leq 10 \text{ Gew.}\%$. Besonders bevorzugt ist ein Mangananteil im Bereich $3,5 \text{ Gew.}\% \leq \text{Mn} \leq 4,9 \text{ Gew.}\%$. Der Mangananteil Mn liegt vorzugsweise bei allen Ausführungsformen der Erfindung zwischen 4,1 und 4,9 Gew.%.

[0058] Der Aluminiumanteil Al liegt vorzugsweise bei allen Ausführungsformen der Erfindung im Bereich $0,0005 \leq \text{Al} \leq 1 \text{ Gew.}\%$ und insbesondere im Bereich $0,0005 \leq \text{Al} \leq 0,0015$.

[0059] Vorzugsweise umfassen alle Ausführungsformen der Erfindung

- einen Siliziumanteil Si,
- einen Aluminiumanteil Al, und
- einen Chromanteil Cr.

[0060] Wichtig ist in diesem Fall, dass der folgende Zusammenhang für den Siliziumanteil Si, Aluminiumanteil Al und Chromanteil Cr gilt: $0.3 \text{ Gew.} \% \leq \text{Si} + \text{Al} + \text{Cr} \leq 1.2 \text{ Gew.} \%$. Durch diese Festlegung des Zusammenhangs zwischen dem Siliziumanteil Si, dem Aluminiumanteil Al und dem Chromanteil Cr wird eine Stabilisierung der ferritischen Phase(n) im Stahlprodukt erzielt. Die ferritischen Phase(n) haben einen nicht unbedeutenden Anteil an der ultrafeinen durchschnittlichen Korngrösse des Stahlprodukts.

[0061] Vorzugsweise umfassen alle Ausführungsformen der Erfindung einen Chromanteil Cr, der kleiner ist als 0,4 Gew. %.

[0062] Ausserdem oder zusätzlich zu dem Chromanteil Cr umfassen alle Ausführungsformen der Erfindung einen Siliziumanteil Si, der zwischen 0,25 und 0,7 Gew. % liegt. Insbesondere liegt der Siliziumanteil im Bereich $0,3 \leq \text{Si} \leq 0,6$.

[0063] Gemäss Erfindung umfasst die Legierung der Stahlprodukte vorzugsweise bei allen Ausführungsformen Siliziumanteile Si und Aluminiumanteile Al. Durch eine Reduktion der Siliziumanteile Si und Aluminiumanteile Al im Vergleich zu anderen, bekannten Stählen, kann das Bainitisieren verstärkt werden. D.h. die Verringerung der Siliziumanteile Si und Aluminiumanteile Al, wie dies die Erfindung vorgibt, führt zu einer Förderung der bainitischen Umwandlung. Das geschieht dadurch, dass das Bainitsche-Gebiet 50 im Umwandlungsdiagramm (siehe Fig. 6A bis 6D) verschoben wird.

[0064] In Fig. 6A ist ein kontinuierliches ZTU-Diagramm für eine erste erfindungsgemässe Legierung gezeigt (Schmelze MF232 genannt), die verschiedenen Behandlungsschritten unterzogen wurde. Die Tabelle 2 zeigt die konkrete Legierungszusammensetzung der Schmelze MF232 und anderer beispielhaften Schmelzen der Erfindung.

[0065] Ein ZTU-Diagramm ist ein werkstoffabhängiges Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubild. D.h. ein ZTU-Diagramm zeigt das Mass der Umwandlung als Funktion der Zeit für eine kontinuierlich abnehmende Temperatur. Insgesamt sind in diesem Diagramm und in den Diagrammen der Figuren 6B, 6C und 6D je acht Kurven gezeigt. Die Legierungen, deren Kurven in diesen ZTU-Diagrammen gezeigt sind, haben alle die Zusammensetzungen, die in Tabelle 2 angegeben sind.

[0066] Die Schmelze 232 nach Fig. 6A, die Schmelze 233 nach Fig. 6B, die Schmelze 230 nach Fig. 6C und die Schmelze 231 nach Fig. 6D wurden alle der folgenden Temperaturbehandlung unterzogen: Aufheizrate $270^\circ\text{C}/\text{min}$ für das Erwärmen E1, Austenitisierungstemperatur $T_1 = 810^\circ\text{C}$, Haltezeit $\Delta t_1 = 5 \text{ min}$, $T_2 = 650^\circ\text{C}$, Haltezeit $\Delta t_2 = 4 \text{ h}$ (siehe z.B. Fig. 4A).

[0067] Um so weiter eine der acht Kurven links im jeweiligen Diagramm der Fig. 6A bis 6D liegt, um so schneller erfolgt das Abkühlen A1 (siehe z.B. Fig. 4A). Weiter rechts liegende Kurven beziehen sich auf Stahlprodukte, die langsamer abgekühlt wurden. Am unteren Ende jeder dieser Kurven ist in einem Kasten ein Wert für die Vickershärte HV_{10} (HV_{10} bedeutet, dass die Vickershärte-Messung mit einer Kraft von 10 kg durchgeführt wurde) des jeweiligen Stahlprodukts gezeigt. Ausserdem sind jeweils in den Fig. 6A bis 6D der Bainit-Bereich 50 (analog zum Bainit-Bereich 5 in Fig. 1), die Martensitstarttemperatur M_s (analog zur Linie 3 in Fig. 1) und die Temperatur M_f gezeigt. M_f ist die Martensit-Endtemperatur, die im Englischen als "martensite finish temperature" bezeichnet wird. Die Martensit-Endtemperatur M_f ist die Temperatur, bei der die Umwandlung in Martensit thermodynamisch betrachtet beendet ist. Auch gezeigt sind die Temperaturschwellen Ac_3 und Ac_1 (siehe auch Fig. 4A und 4B). Der Bereich zwischen Ac_3 und Ac_1 wird als $\alpha + \gamma$ phase region bezeichnet.

[0068] Durch eine geeignete Verringerung der Siliziumanteile Si und Aluminiumanteile Al gegenüber bekannten Legierungen wird, wie bereits angedeutet, der Bainitsche-Bereich 50 im Diagramm verschoben. In den Fig. 6A bis 6D ist jeweils ein Blockpfeil ca. in der Mitte des Diagramms gezeigt, der nach links zeigt. Durch diesen Blockpfeil soll schematisch angedeutet werden, dass durch ein Reduzieren der Siliziumanteile Si und Aluminiumanteile Al (im Vergleich zum Stand der Technik) der Bainitsche-Bereich 50 nach links verlagert wird. Typischerweise wird beim schnellen Abkühlen (z.B. mit Wasser) im Wesentlichen nur Martensit gebildet. Durch das Verschieben des Bainitschen-Bereichs 50 nach links, werden auch bereits bei relativ schnellem Abkühlen Bainit-Mikrostrukturen im Stahlprodukt gebildet.

[0069] Die Zahlen, die in den Fig. 6A bis 6D unterhalb des Bainitschen-Bereichs 50 stehen, zeigen an, wie viel Volumenprozent des Gefüges in Bainit umgewandelt werden.

[0070] Aus den Fig. 6A bis 6D kann man unter anderem folgende Aussagen ableiten, wobei zu beachten ist, dass sich verschiedene Effekte zum Teil kompensieren oder überlagern:

- ein leichtes Erhöhen des Stickstoffanteils führt bei den erfindungsgemässen Legierungen zu einer höheren Vickershärte;
- ein leichtes Erhöhen des Kohlenstoffanteils (z.B. von 0,100 Gew. % auf 0,140 Gew. %) bei gleichzeitiger Reduktion des Mangananteils (z.B. von 4,900 Gew. % auf 4,000 Gew. %) führt bei den erfindungsgemässen Legierungen zu einer höheren Vickershärte (siehe im Vergleich die Diagramme der Figuren 6A und 6C).

[0071] Gemäss Erfindung wird das zweistufige Glühverfahren vorzugsweise für alle Legierungszusammensetzungen so durchgeführt, dass vor allem während des ersten Glühverfahrens (Schritt S4.1 in Fig. 4A bzw. 4B und Fig. 3) die Abkühlkurve A1 der Stahl(zwischen)produkte so verläuft, dass der Bereich der Bainitbildung 50 durchlaufen wird.

[0072] Vorzugsweise umfassen alle Ausführungsformen der Legierungszusammensetzung zusätzlich einen Stickstoffanteil N, der im Bereich zwischen 0.004 Gew.% und 0.006 Gew.% liegt, was 40ppm bis 60ppm entspricht.

[0073] Ein Stahl(zwischen)produkt mit einer Legierungszusammensetzung nach einem oder mehreren der vorausgehenden Absätze, wird typischerweise den folgenden Verfahrensschritten 10 unterzogen, wie in Fig. 3 anhand von Blockpfeilen in stark schematisierte Form dargestellt:

- Warmwalzen (Schritt S1)
- Beizen mit Sauerstoff (z.B. durch Einsatz einer Säure, wie HNO_3) (Schritt S2),
- Kaltwalzen (Schritt S3), und
- Erfindungsgemässes 2-stufiges Glühen (Teilschritte S4.1 und S4.2 nach Fig. 4A oder nach Fig. 4B).

[0074] Optional kann bei allen Ausführungsformen zwischen dem Beizen (Schritt S2) und dem Kaltwalzen (Schritt S3) als Zwischenschritt ein Vorglühschritt (z.B. mit $T \sim 650^\circ\text{C}$ und 10 bis 24 Stunden Dauer) eingeschoben werden (nicht in Fig. 3 gezeigt). Der Vorglühschritt kann in einer Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt werden.

[0075] Ein solcher Vorglühschritt kann aber auch bei allen Ausführungsformen, bei Bedarf, nach dem Kaltwalzen (Schritt S3) eingeschoben werden.

[0076] In Fig. 4A ist eine schematische Darstellung eines beispielhaften Temperatur-Zeit-Diagramms für einer erste 2-stufige Temperaturbehandlung eines Stahl(zwischen)produkts der Erfindung gezeigt. Im gleichen Diagramm ist als Vergleich auch ein vorbekanntes 2-stufiges Verfahren nach Arlazarov et al. gezeigt, um wesentliche Unterschiede besser aufzeigen zu können.

[0077] Im Rahmen des Glühens kommt gemäss Erfindung vorzugsweise bei allen Ausführungsformen ein zweistufiges Glühverfahren mit den folgenden Schritten zum Einsatz (die Bezugszeichen beziehen sich auf das Diagramm in Fig. 4A und auf das Diagramm in Fig. 4B):

1. Durchführen eines ersten Glühverfahrens mit den folgenden Teilschritten:

- a. Erwärmen E1 eines Stahl(zwischen)produkts auf eine erste Haltetemperatur T_1 , die oberhalb von 780°C liegt (z.B. $T_1 = 810^\circ\text{C}$),
- b. Halten H1 des Stahl(zwischen)produkts während einer ersten Zeitdauer Δt_1 auf der ersten Haltetemperatur T_1 (z.B. $\Delta t_1 = 5 \text{ min}$),
- c. Abkühlen A1 des Stahl(zwischen)produkts,

2. Durchführen eines zweiten Glühverfahrens mit den folgenden Teilschritten:

- a. Erwärmen E2 des Stahl(zwischen)produkts auf eine Haltetemperatur T_2 , die oberhalb von 630°C und unterhalb von 660°C liegt (z.B. $T_2 = 650^\circ\text{C}$),
- b. Halten H2 des Stahl(zwischen)produkts während einer zweiten Zeitdauer Δt_2 auf der Haltetemperatur T_2 (z.B. $\Delta t_2 = 4 \text{ h}$),
- c. Abkühlen A2 des Stahl(zwischen)produkts, um so ein Stahlprodukt zu erhalten, das hier jeweils als Stahlprodukt bezeichnet wird.

[0078] Das Erwärmen E1 während des ersten Glühverfahrens und/oder das Erwärmen E2 während des zweiten Glühverfahrens erfolgt vorzugsweise mit einer Aufwärmrate, die zwischen 4 Kelvin/Sekunde und 50 Kelvin/Sekunde liegt. Gute Ergebnisse erreicht vor allem im Bereich zwischen 5 Kelvin/Sekunde und 15 Kelvin/Sekunde.

[0079] Die Haltetemperatur T_1 liegt hier stets oberhalb der Temperaturschwelle A_{c3} . D.h. die erste Haltetemperatur T_1 wird so gewählt, dass sich das Stahl(zwischen)produkt während des Haltens H1 im austenitischen Gebiet (rechts im Diagramm mit γ grains bezeichnet) oberhalb von $A_{c3}=780^\circ\text{C}$ befindet. Im Fall der in den Figuren 6A bis 6D gezeigten Ausführungsbeispiele galt: $T_1 = 810^\circ\text{C}$.

[0080] Die Haltetemperatur T_2 liegt oberhalb von $A_{c1}=630^\circ\text{C}$ und unterhalb von 660°C . D.h. die zweite Haltetemperatur T_2 wird so gewählt, dass sich das Stahl(zwischen)produkt während des Haltens H2 im 2-phasigen Gebiet (rechts im Diagramm mit $\alpha+\gamma$ phase region bezeichnet).

[0081] Vorzugsweise wird während des Haltens H1 und/oder während des Haltens H2 die Temperatur des Stahl(zwischen)produkts im Wesentlichen konstant gehalten.

[0082] Vorzugsweise dauert das Halten H1 bei allen Ausführungsformen zwischen 3 und 10 Minuten und vorzugsweise zwischen 4 und 5 Minuten. D.h. es gilt die folgende Aussage: $3 \text{ min} \leq \Delta t_1 \leq 10 \text{ min}$, bzw. $4 \text{ min} \leq \Delta t_1 \leq 5 \text{ min}$. Im Fall

der in den Figuren 6A bis 6D gezeigten Ausführungsbeispiele galt: $\Delta 1 = 5 \text{ min}$.

[0083] Vorzugsweise dauert das Halten H2 bei allen Ausführungsformen zwischen 3 und 5 Stunden und vorzugsweise zwischen 3,5 und 4,5 Stunden. D.h. es gilt die folgende Aussage: $3 \text{ h} \leq \Delta 2 \leq 5 \text{ h}$, bzw. $3,5 \text{ h} \leq \Delta 2 \leq 4,5 \text{ h}$.

[0084] Ganz besonders bewährt hat sich eine Haltezeit von $\Delta 2 \approx 4 \text{ h}$ bei einer zweiten Haltetemperatur von $T2 \approx 650^\circ\text{C}$.

[0085] Vorzugsweise erfolgt das Abkühlen des Stahl(zwischen)produkts bei allen Ausführungsformen beim ersten Glühverfahren und/oder beim zweiten Glühverfahren mit einer Abkühlrate, die zwischen 25 Kelvin/Sekunde und 200 Kelvin/Sekunde liegt. Vorzugsweise liegt die Abkühlrate bei allen Ausführungsformen zwischen 40 Kelvin/Sekunde und 150 Kelvin/Sekunde. Die Kurven A1* in Fig. 4A und in Fig. 4B zeigen je einen Abkühlprozess, der mit einer hohen Abkühlrate von ca. 150 Kelvin/Sekunde beginnt und dessen Abkühlrate dann in Richtung 40 Kelvin/Sekunde abnimmt. Daher haben die Kurven A1* keinen geradlinigen Verlauf sondern eine gekrümmte Kurvenform. Die Kurven A1 in Fig. 4A und 4B zeigen je einen linear verlaufenden Abkühlprozess, der mit einer hohen Abkühlrate von ca. 150 Kelvin/Sekunde verläuft.

[0086] Das Abkühlen kann beim ersten Glühverfahren und/oder beim zweiten Glühverfahren linear (z.B. mit 150 Kelvin/Sekunde) oder entlang einer gekrümmten Kurve (z.B. entlang der Kurve A1*) erfolgen.

[0087] Das Abkühlen kann beim zweiten Glühverfahren so erfolgen, wie in Fig. 4B gezeigt. Das Abkühlen setzt sich hier aus drei Teilschritten zusammen. Im Schritt A2.1 erfolgt ein schnelles (z.B. lineares) Abkühlen von T2 bis zu einer Haltetemperatur T3, die im Bereich zwischen 370°C und 400°C liegt. Vorzugsweise beträgt diese Haltetemperatur T3 ca. 380°C . Die Haltezeit $\Delta 3$ beträgt typischerweise zwischen 2 min und 6 min. Vorzugsweise beträgt diese Haltezeit $\Delta 3 = 5 \text{ min}$.

[0088] Wenn ein Verfahren nach Fig. 4B zum Einsatz kommt, wird die Haltetemperatur T3 vorzugsweise bei allen Ausführungsformen so gewählt, dass sie oberhalb der Temperatur M_S liegt.

[0089] Beim ersten Abkühlen A1 oder A1* entstehen gemäss Erfindung neben Martensit-Phasen auch (je nach Legierungszusammensetzung und Verfahrensführung) die erwünschten Bainit-Mikrostrukturen, wenn die Legierung gemäss Erfindung vorgegeben und das erste Glühverfahren gemäss Erfindung durchgeführt wird.

[0090] Beim vorbekannten Verfahren nach dem Stand der Technik, das in Fig. 4A durch den Kurvenverlauf e1, h1, a1 und e2, h2, a2 dargestellt ist, liegt die Temperatur während des ersten Haltens h1 deutlich niedriger als während des erfindungsgemässen ersten Haltens H1. Ausserdem ist die erste Haltezeitdauer $\delta 1$ deutlich länger. Im konkreten Beispiel gilt beim ersten Halten h1: $T=750^\circ\text{C}$ und $\delta 1 = 30 \text{ min}$. Beim Abkühlen a1 nach dem Stand der Technik entstehen Martensit-Phasen aber keine Bainit-Mikrostrukturen. Die Temperatur liegt während des zweiten Haltens h2 etwas höher als während des erfindungsgemässen zweiten Haltens H2. Ausserdem ist die zweite Haltezeitdauer $\delta 2$ deutlich länger. Im konkreten Beispiel gilt beim zweiten Halten h2: $T=670^\circ\text{C}$ und $1 \text{ h} < \delta 2 < 30 \text{ h}$.

[0091] Es sind EBSD-Untersuchungen zur Bestimmung der Kornorientierung und -grössen verschiedener Legierungen der Erfindung durchgeführt worden. EBSD steht für "Electron BackScattered Diffraction". Es gelingt mit der EBSD-Methode, Körner mit einem Durchmesser von nur ca. $0,1 \mu\text{m}$ zu charakterisieren. Ausserdem kann mit EBSD die Kristallorientierung mit einer hohen Genauigkeit bestimmt werden. Zusätzlich wurden weitere orts aufgelöste Methoden angewendet, um die einzelnen Körner und Korngrenzen oberflächenanalytisch bzw. elektrochemisch zu untersuchen.

[0092] Diese Untersuchungen haben bestätigt, dass (je nach Legierungszusammensetzung und Verfahrensführung) neben dem Martensit-Gefüge auch deutlich messbare Anteile an Bainit-Mikrostrukturen in Proben vorliegen, die eine Legierung gemäss Erfindung haben und die dem zweistufigen Glühverfahren, z.B. nach Fig. 4A oder 4B, unterzogen wurden.

[0093] Die Fig. 5 zeigt ein schematisches Diagramm der Verteilungsfunktion $F_x(x)$ des Korndurchmessers der bcc- α Phase eines speziellen Stahlprodukts der Erfindung. bcc steht für "body centered cubic". Das spezielle Stahlprodukt, dessen Verteilungsfunktion $F_x(x)$ des Korndurchmessers in Fig. 5 gezeigt ist, hat folgende erfindungsgemässe Legierungszusammensetzung (in Tabelle 1 sind die Sollwerte der Schmelze angegeben):

Tabelle 1:					
[Gew.%]	Fe	C	Si	Mn	Al
Probe 231	Rest	0,140	0,550	4,000	0,0005

[0094] Anhand der Verteilungsfunktion $F_x(x)$ der Fig. 5 kann man ablesen, dass der überwiegende Anteil der Körner des Legierungsgefüges eine Korngrösse zwischen 0 und ca. $3 \mu\text{m}$ hat. Da die verwendeten EBSD-Untersuchungen eine untere Auflösungsgrenze bei ca. $0,1 \mu\text{m}$ haben, kann die durchschnittliche Verteilung der Korngrösse der bcc- α Phase auf den Bereich von ca. $0,1 \mu\text{m}$ bis ca. $3 \mu\text{m}$ eingegrenzt werden. Weitere EBSD-Untersuchungen haben ergeben, dass die Verteilung der Korngrösse der fcc- γ Phase auf den Bereich von ca. $0,25 \mu\text{m}$ bis ca. $0,75 \mu\text{m}$ eingegrenzt werden kann.

[0095] Fig. 2 zeigt eine gängige Skala, die eine Einordnung von Stahlprodukten nach dem Durchmesser der Korngrösse ermöglicht. Das Stahlprodukt (Probe 231) der Erfindung liegt somit im Bereich ultrafeiner Körner (wenn man die durchschnittliche Verteilung betrachtet). Diese Einordnung lässt sich auch auf die anderen Legierungszusammensetzungen

der Erfindung übertragen. Daher ist hier auch von einem ultrafeinen Multiphasen Gefüge und von einem ultrafeinen Multiphasen-bainitischen Gefüge die Rede, falls nachweisbare Bainit-Mikrostrukturen vorhanden sind.

[0096] Wenn man sämtliche Korngrößen in die Betrachtung einbezieht, dann kann bei erfindungsgemässen Stahlprodukten eine Gesamtverteilung der Korngrößen im Bereich von ca. 0,1 μm bis ca. 3 μm (mehr als 80% der Körner liegen in dem Fenster von ca. 0,1 μm bis ca. 3 μm) festgestellt werden.

[0097] Gemäss Erfindung sind vor allem die Körner der Ferrit-Phasen und der Bainit-Mikrostruktur sehr fein. Besonders bevorzugt sind daher Legierungen, respektive Stahlprodukte, die eine Kombination aus Ferrit-Phasen und Bainit-Mikrostrukturen aufweisen.

[0098] Weitere vergleichende EBSD-Untersuchungen haben bestätigt, dass die Haltedauer $\Delta 2$ des zweiten Glühverfahrens wichtig ist, um das ultrafeine Gefüge auszubilden, respektive zu stabilisieren. Die folgende Haltedauer $3\text{ h} \leq \Delta 2 \leq 5\text{ h}$ liefert besonders vorteilhafte Ergebnisse.

[0099] Die folgende Tabelle 2 zeigt die konkrete Legierungszusammensetzung in Gew.% von verschiedenen Proben der Erfindung.

Tabelle 2:									
Probe	230		231		232		233		
	Schmelze Sollwert	Stahlprodukt	Schmelze Sollwert	Stahlprodukt	Schmelze Sollwert	Stahlprodukt	Schmelze Sollwert	Stahlprodukt	
Fe/Rest	X	X	X	X	X	X	X	X	X
C	0.140	0.142	0.140	0.140	0.100	0.098	0.100	0.105	
Si	0.550	0.520	0.550	0.540	0.350	0.320	0.350	0.340	
Mn	4.000	4.120	4.000	4.070	4.900	4.940	4.900	4.970	
P	0	0.0050	0	0.0051	0	0.0054	0	0.0057	
S	0	0.0083	0	0.0084	0	0.0070	0	0.0075	
Al	0.0005	0.0100	0.0005	0.0090	0.0005	0.0090	0.0005	0.009	
Cr	0	0.016	0	0.016	0	0.016	0	0.015	
Ni	0	0.011	0	0.012	0	0.012	0	0.011	
Mo	0	0.004	0	0.005	0	0.006	0	0.005	
Cu	0	0.015	0	0.005	0	0.015	0	0.006	
V	0	0.002	0	0.008	0	0.002	0	0.008	
Nb	0	<0.002	0	<0.002	0	<0.002	0	<0.002	
Ti	0	<0.001	0	<0.016	0	<0.01	0	<0.015	

[0100] Die folgende Tabelle 3 zeigt verschiedene charakteristische Grössen von Stahlprodukten in Form von Kaltbändern mit der konkreten Legierungszusammensetzung der Proben 231 und 233 der Erfindung, nachdem sie einem zweistufigen Glühverfahren (nach Fig. 4A) unterzogen wurden. R_m ist die Zugfestigkeit in MPa, A_{total} die Bruchdehnung in % (die Bruchdehnung ist proportional zur Duktilität), $R_{mx} A_{total}$ ist das Produkt von Zugfestigkeit und Bruchdehnung in MPa %.

[0101] Tabelle 3 zeigt die besten Ergebnisse in Sachen Zugfestigkeit in Bezug auf das Produkt aus $R_{mx} A_{total}$. Konkret wurden folgende Parameter beim zweistufigen Glühverfahren (nach Fig. 4A) vorgegeben: $T_1 = 810^\circ\text{C}$, $\Delta 1 = 5 \text{ min}$, $T_2 = 650^\circ\text{C}$, $\Delta 2 = 4 \text{ h}$. Vergleichsversuche mit konventionellen einstufigen Glühverfahren und konventionellen zweistufigen Glühverfahren zeigen, dass mit der Legierungszusammensetzung und dem Verfahren der Erfindung sehr gute Werte - vor allem was das Produkt aus $R_{mx} A_{total}$ anbelangt - erzielt werden können.

Tabelle 3					
[Gew. %]	R_m [MPa]	A_{total} [%]	R_{mx} A_{total} [MPa %]	Gefüge	Korngrösse gesamt [μm]
Probe 231	773	32	25030	ca. 20% Martensit und/oder Bainit, ca. 70% ultrafeines Ferrit, 10%-15% Restaustenit	5 - 10 (davon mehr als 80% zwischen 0,1 μm und 3 μm)
Probe 233	944	28	26200	ca. 20% Martensit und/oder Bainit, ca. 70% ultrafeines Ferrit, 10%-15% Restaustenit	5 - 10 (davon mehr als 80% zwischen 0,1 μm und 3 μm)

[0102] Proben mit einer erfindungsgemässen Legierungszusammensetzung, die einem zweistufigen Glühverfahren (nach Fig. 4A oder 4B) unterzogen wurden, und die eine Zugfestigkeit haben, die oberhalb von $R_m = 750 \text{ MPa}$ liegen und/oder die ein Produkt aus $R_{mx} A_{total}$ haben, das oberhalb von 25000 MPa % liegt, sind besonders bevorzugt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Wärmebehandeln eines Mangan-Stahlprodukts, dessen Legierung umfasst:

- einen Kohlenstoffanteil (C) zwischen 0,09 und 0,15 Gew.%, und
- einen Mangananteil (Mn) im Bereich $3,5 \text{ Gew.} \% \leq \text{Mn} \leq 10 \text{ Gew.} \%$,

wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- Durchführen eines ersten Glühverfahrens (S4.1) mit den folgenden Teilschritten

- o Erwärmen (E1) des Stahlprodukts auf eine erste Haltetemperatur (T_1), die oberhalb von 780°C liegt,
- o Halten (H1) des Stahlprodukts während einer ersten Zeitdauer ($\Delta 1$) auf der ersten Haltetemperatur (T_1),
- o Abkühlen (A1) des Stahlprodukts,

- Durchführen eines zweiten Glühverfahrens (S4.2) mit den folgenden Teilschritten

- o Erwärmen (E2) des Stahlprodukts auf eine Haltetemperatur (T_2), die oberhalb von 630°C und unterhalb von 660°C liegt,
- o Halten (H2) des Stahlprodukts während einer zweiten Zeitdauer ($\Delta 2$) auf der Haltetemperatur (T_2),
- o Abkühlen (A2) des Stahlprodukts.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Mangananteil (Mn) im Bereich $4,0 \text{ Gew.} \% \leq \text{Mn} \leq 4,9 \text{ Gew.} \%$ liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste Haltetemperatur (T_1) so gewählt wird, dass sich das Stahlprodukt während des Haltens (H1) des Stahlprodukts im austenitischen Gebiet (γ) oberhalb von 780°C befindet.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Abkühlen (A1; A2) des Stahlprodukts mit einer Abkühlrate erfolgt, die zwischen 25 Kelvin/Sekunde und 200 Kelvin/Sekunde und vorzugsweise zwischen 40 Kelvin/Sekunde und 150 Kelvin/Sekunde liegt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite Haltetemperatur (T2) so gewählt wird, dass sich das Stahlprodukt während des Haltens (H2) des Stahlprodukts im zweiphasigen Gebiet ($\alpha+\gamma$) oberhalb von 630 °C befindet.

6. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** während des ersten Glühverfahrens (S4.1) und/oder während des zweiten Glühverfahrens (S4.2) das Erwärmen (E1; E2) mit einer Aufwärmrate erfolgt, die zwischen 4 Kelvin/Sekunde und 50 Kelvin/Sekunde liegt.

7. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung zusätzlich umfasst:

- einen Siliziumanteil (Si),
 - einen Aluminiumanteil (Al), und
 - einen Chromanteil (Cr),
- wobei der folgende Zusammenhang des Siliziumanteils (Si), Aluminiumanteils (Al) und Chromanteils (Cr) gilt:
 $0.3 \text{ Gew.} \% \leq \text{Si} + \text{Al} + \text{Cr} \leq 1.2 \text{ Gew.} \%$

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass**

- der Chromanteil (Cr) stets kleiner ist als 0,4 Gew.% und/oder
- dass der Siliziumanteil (Si) zwischen 0,25 und 0,7 Gew.% und vorzugsweise im Bereich $0,3 \leq \text{Si} \leq 0,6$ liegt.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierungszusammensetzung zusätzlich einen Stickstoffanteil (N) aufweist, der im Bereich zwischen 0.004 Gew.% und 0.006 Gew.% liegt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** während des ersten Glühverfahrens (S4.1) das Abkühlen (A1) des Stahlprodukts so durchgeführt wird, dass der Verlauf der Temperatur (T) einer entsprechenden Abkühlkurve über die Zeit (t) aufgetragen einen Bereich der Bainitbildung (50) durchläuft.

11. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** durch Beimengen oder Zuschlagieren von Silizium (Si) und Aluminium (Al) ein Bereich der Bainitbildung (50) beim Abkühlen (A1) des Stahlprodukts in Richtung eines schnelleren Abkühlens verschoben wird.

12. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste Zeitdauer ($\Delta 1$) im Bereich $3 \leq \Delta 1 \leq 10$ Minuten und vorzugsweise im Bereich $4 \leq \Delta 1 \leq 5$ Minuten liegt.

13. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite Zeitdauer ($\Delta 2$) im Bereich $3 \leq \Delta 2 \leq 5$ Stunden und vorzugsweise im Bereich $3,5 \leq \Delta 2 \leq 4,5$ Stunden beträgt.

14. Stahlprodukt, dessen Legierung umfasst:

- einen Kohlenstoffanteil (C) zwischen 0,09 und 0,15 Gew.%,
- einen Mangananteil (Mn) im Bereich $4,0 \text{ Gew.} \% \leq \text{Mn} \leq 4,9 \text{ Gew.} \%$,
- einen Aluminiumanteil (Al) im Bereich $0,0005 \leq \text{Al} \leq 1 \text{ Gew.} \%$ 0,15 und insbesondere im Bereich $0,0005 \leq \text{Al} \leq 0,0015$.

15. Stahlprodukt nach Anspruch 14, wobei die Legierung zusätzlich umfasst:

- einen Siliziumanteil (Si) und
 - einen Chromanteil (Cr),
- wobei der folgende Zusammenhang des Siliziumanteils (Si), Aluminiumanteils (Al) und Chromanteils (Cr) gilt:
 $0.3 \text{ Gew.} \% \leq \text{Si} + \text{Al} + \text{Cr} \leq 1.2 \text{ Gew.} \%$

16. Stahlprodukt nach Anspruch 15, wobei

EP 2 746 409 A1

- der Chromanteil (Cr) stets kleiner gleich 0,4 Gew.% ist und/oder
- der Siliziumanteil (Si) zwischen 0,25 und 0,7 Gew.% und vorzugsweise im Bereich $0,3 \leq \text{Si} \leq 0,6$ liegt.

5 17. Stahlprodukt nach Anspruch 14 oder 15, wobei das Stahlprodukt ein Gefüge mit Martensit-, Ferrit- und Restaustenit-Bereichen aufweist, wobei das Gefüge zusätzlich vorzugsweise eine Bainit-Mikrostruktur umfasst.

18. Stahlprodukt nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der Restaustenit-Bereiche oder -Phasen weniger als 20%, bezogen auf das Volumen, und vorzugsweise weniger als 15%, bezogen auf das Volumen, beträgt.

10 19. Stahlprodukt nach Anspruch 17 oder 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Stahlprodukt Bainit-Mikrostrukturen umfasst, deren Anteil, bezogen auf das Volumen, kleiner gleich 20% beträgt.

15 20. Stahlprodukt nach einem der Ansprüche 14 bis 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Stahlprodukt eine Korngrößenverteilung mit einer durchschnittlichen Korngrösse aufweist, die kleiner ist als 3 μm .

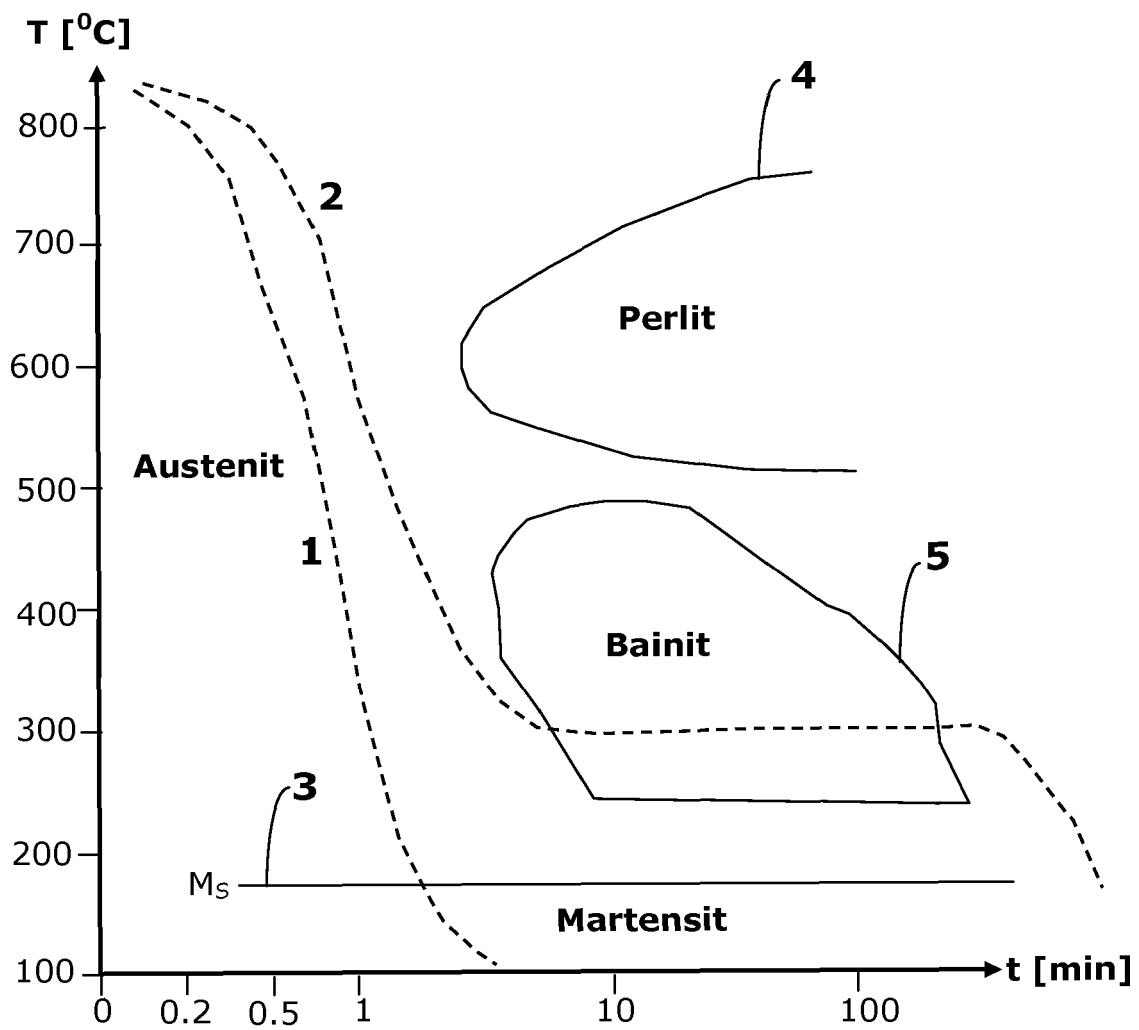


Fig. 1

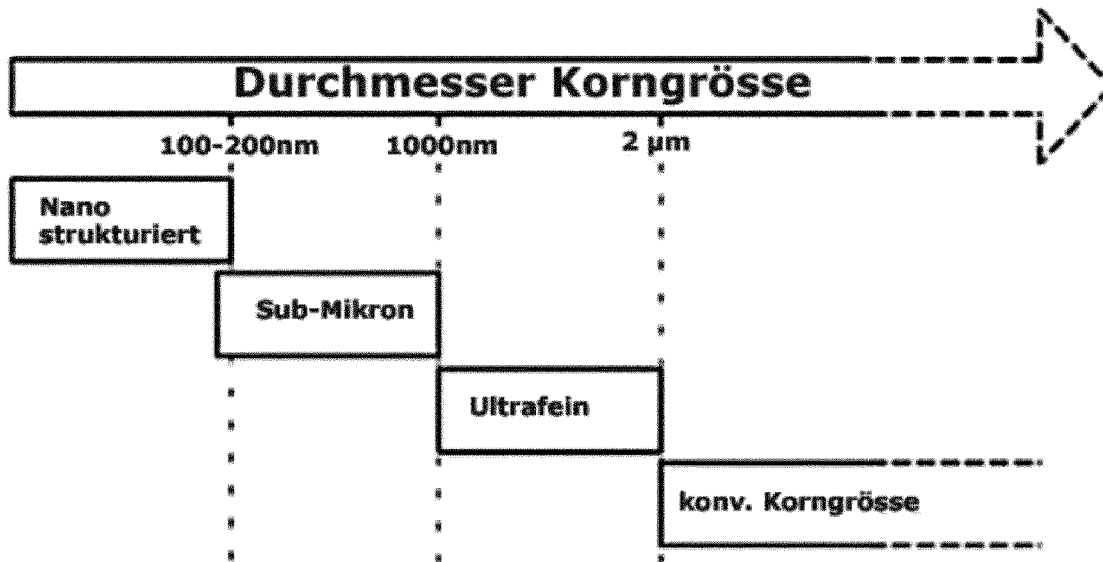


Fig. 2

10

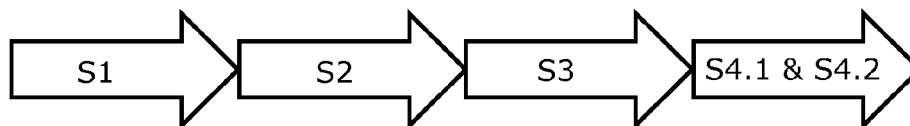


Fig. 3

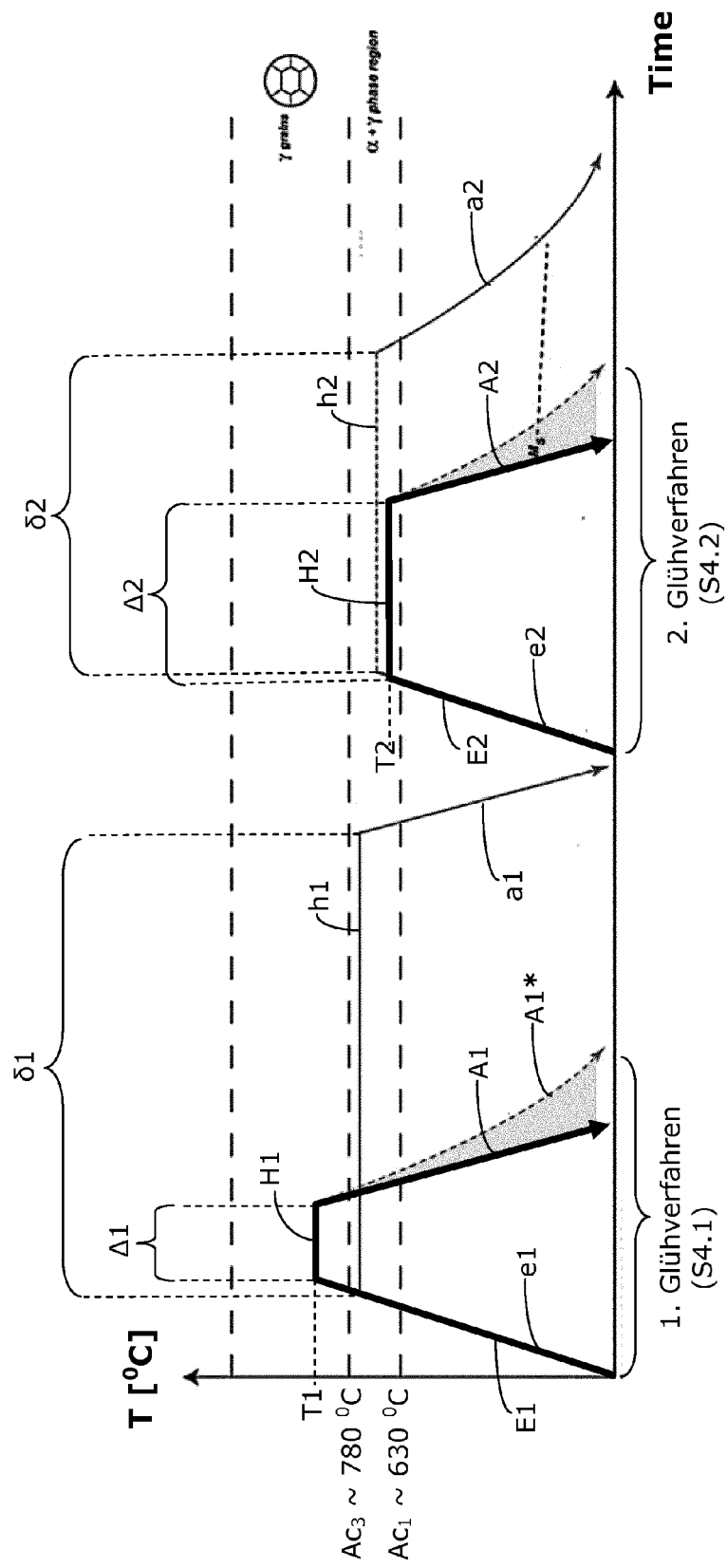


Fig. 4A

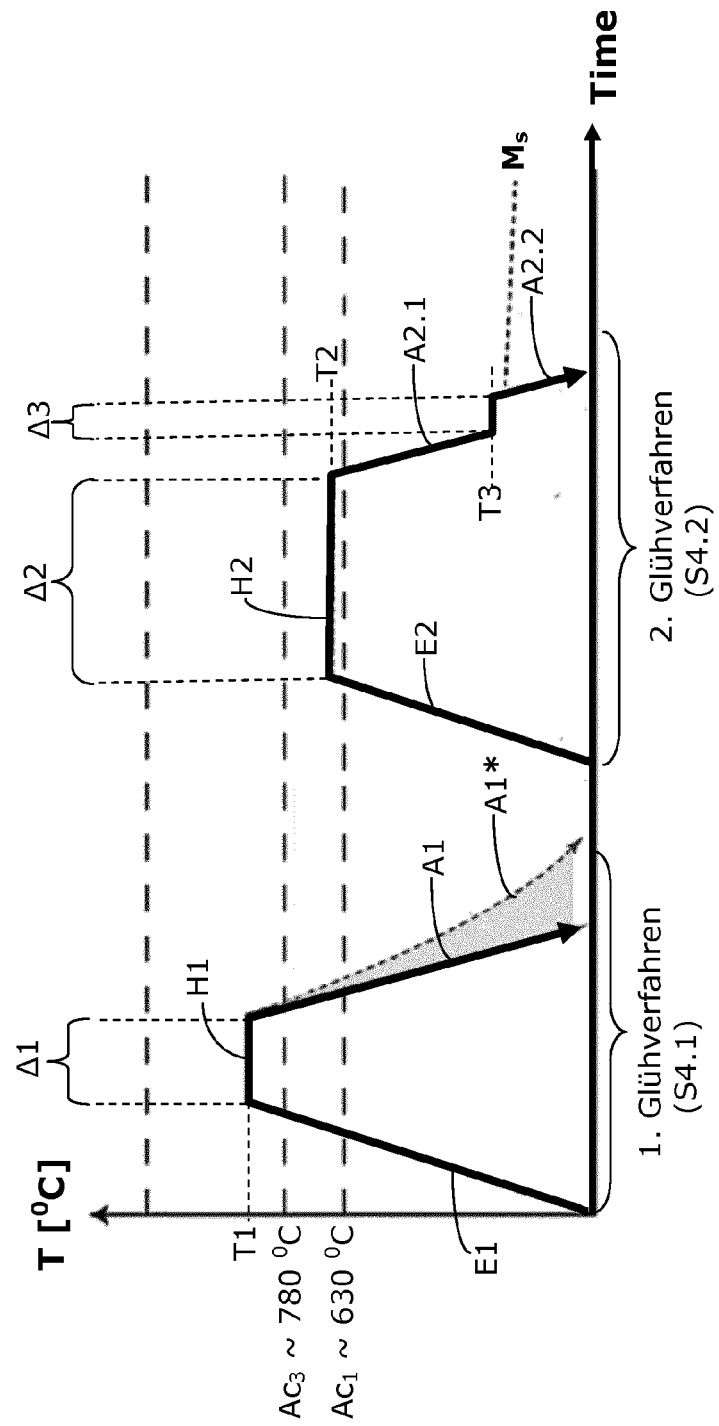
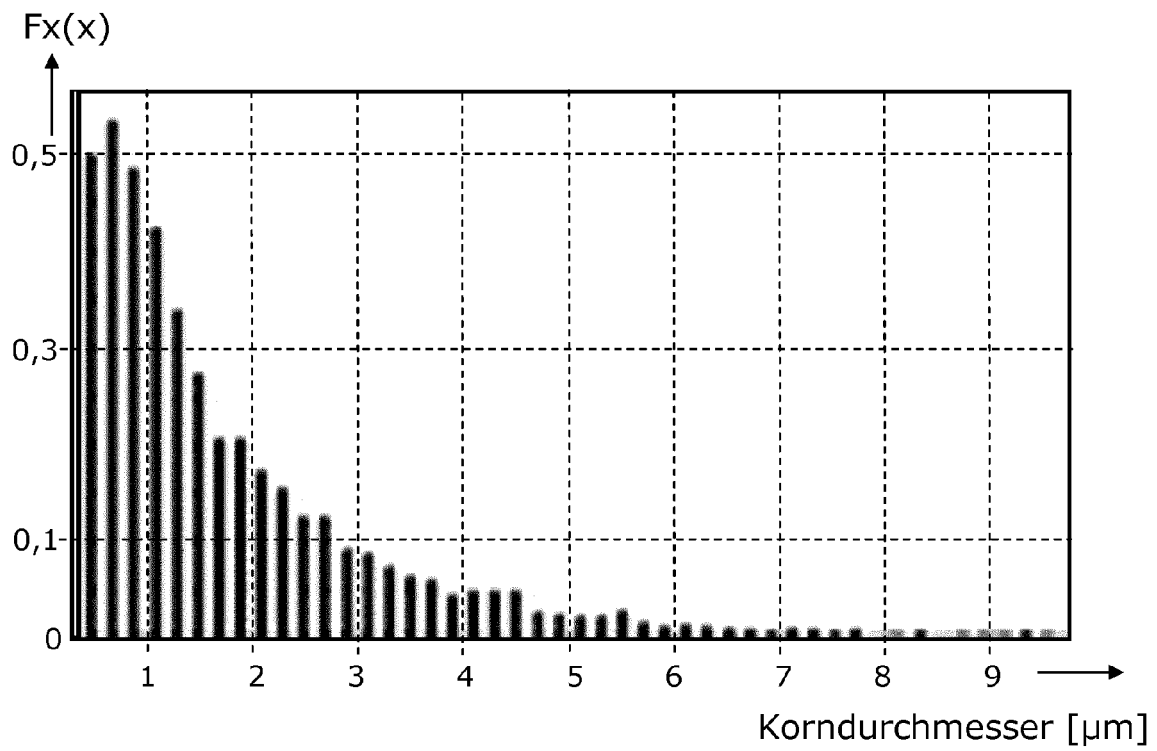


Fig. 4B

**Fig. 5**

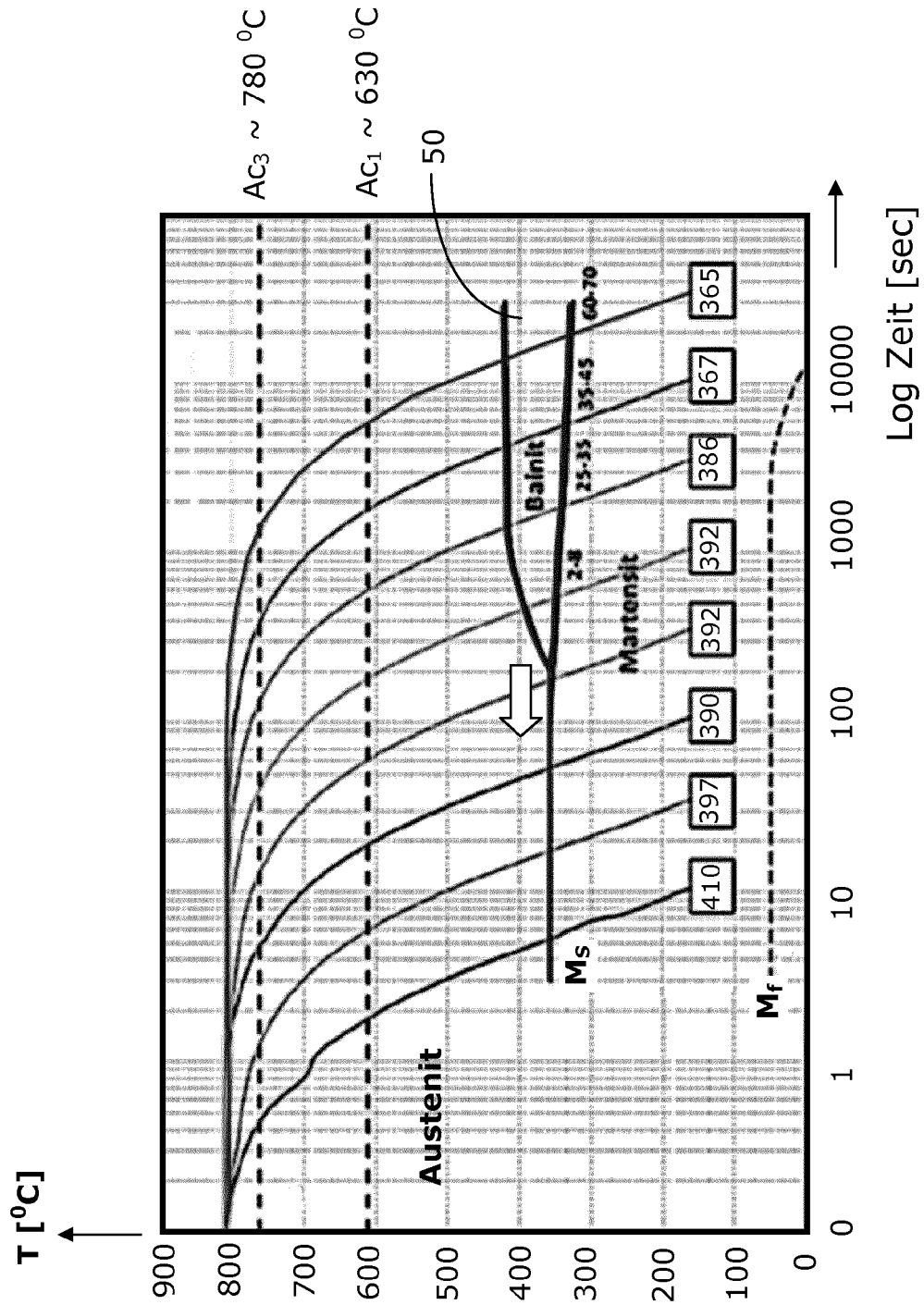


Fig. 6A

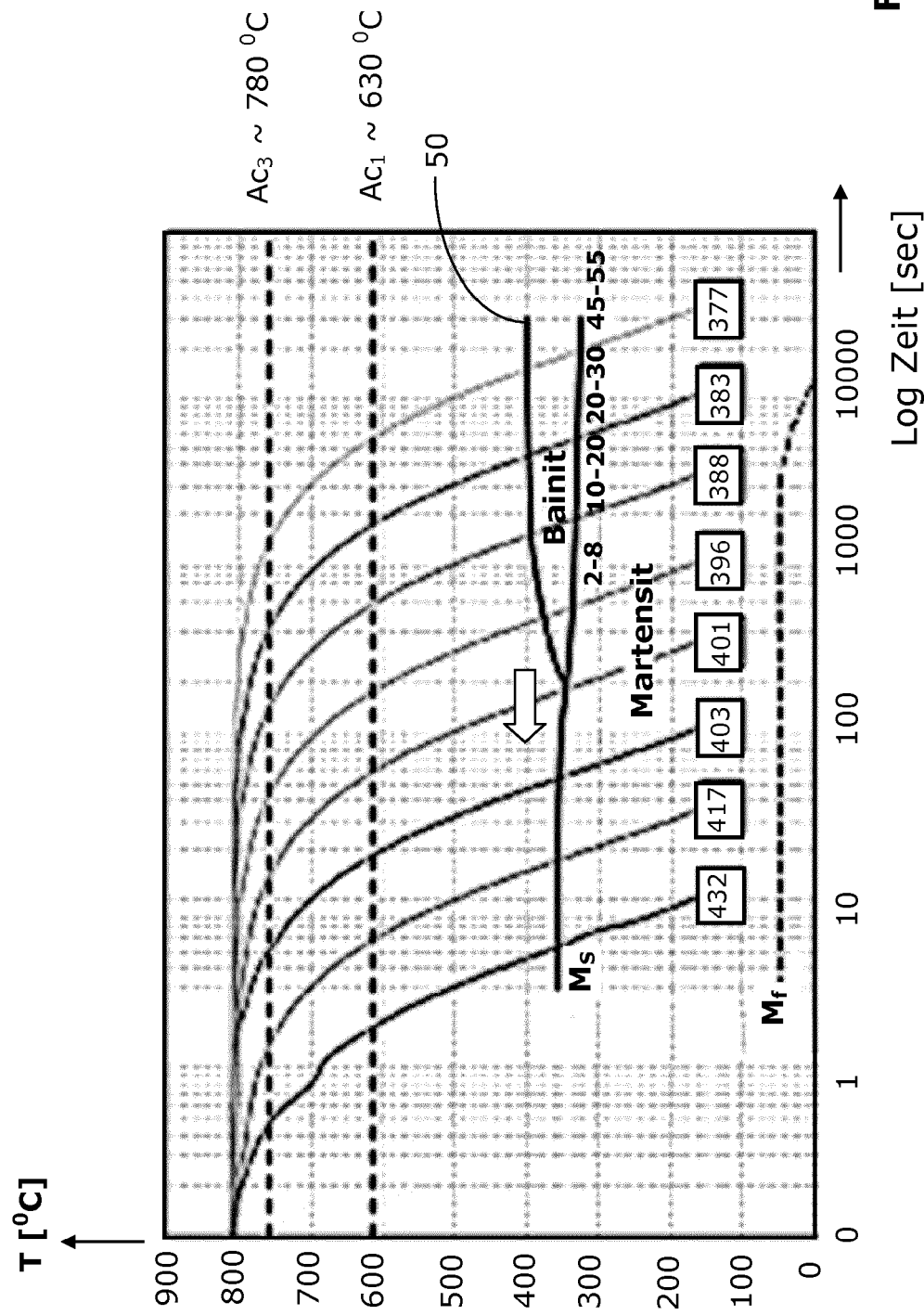


Fig. 6B

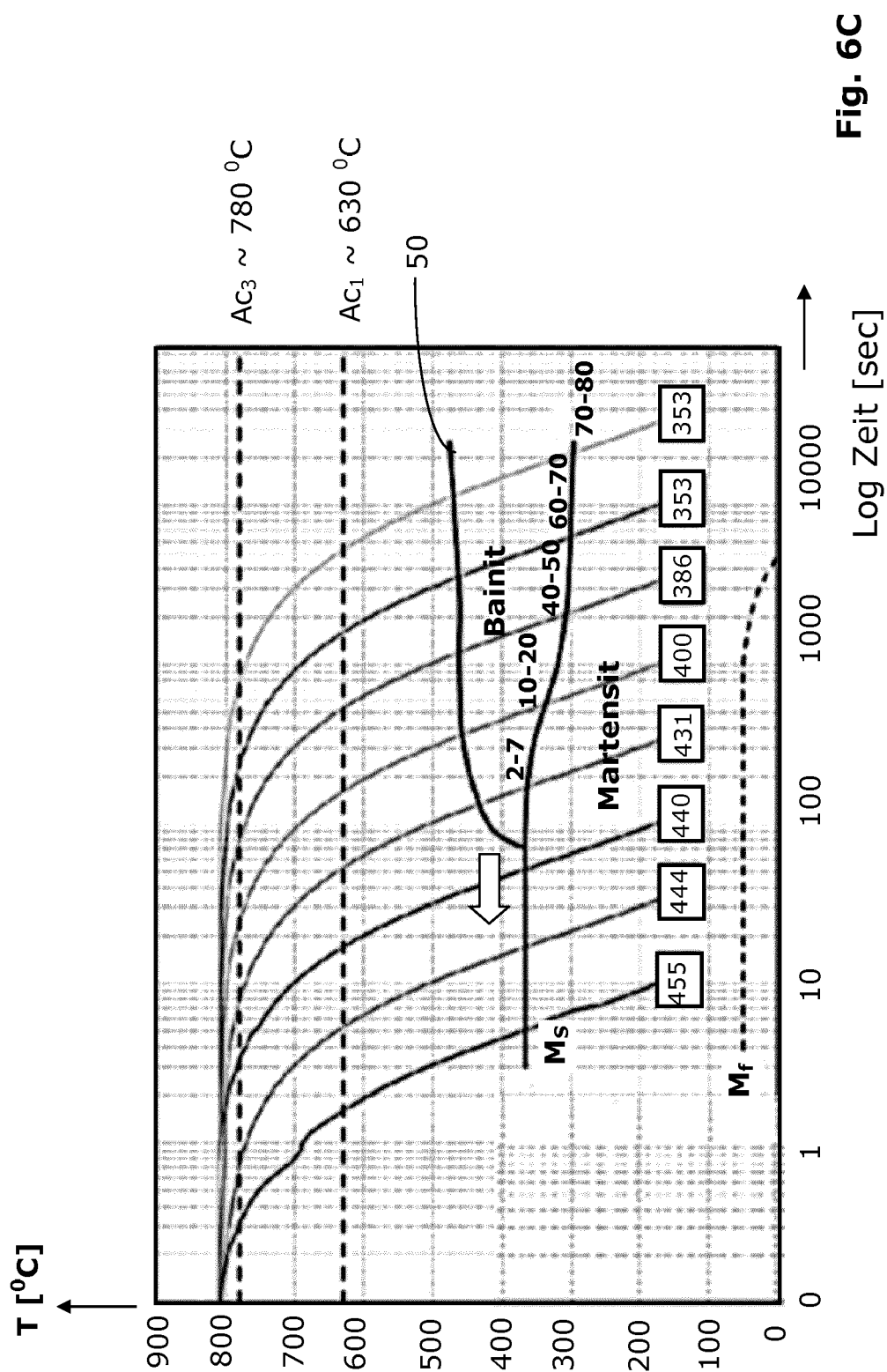


Fig. 6C

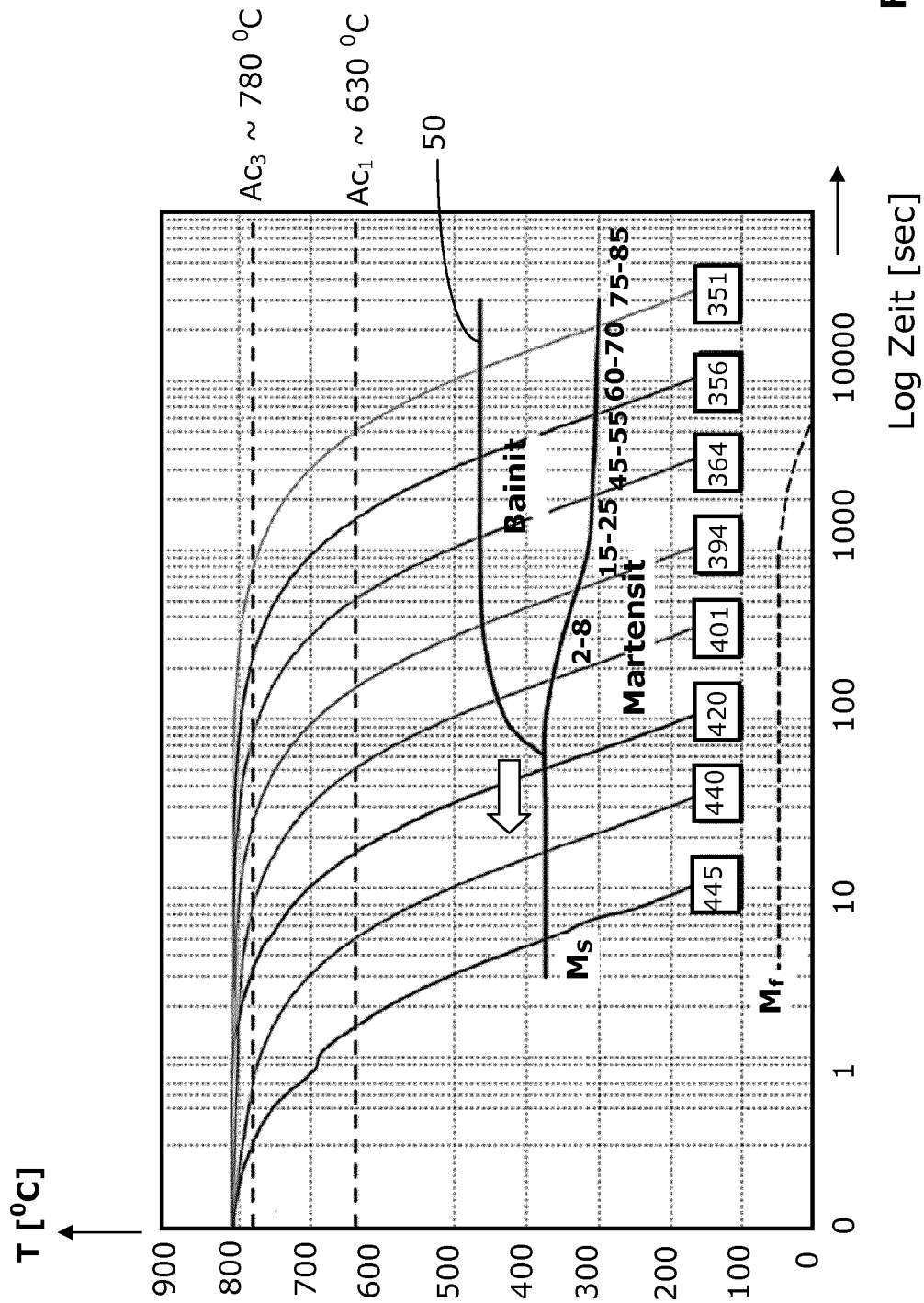


Fig. 6D



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 12 19 8817

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	KR 2004 0059293 A (POSCO) 5. Juli 2004 (2004-07-05) * Zusammenfassung; Tabellen 1,2 * -----	1-3,5-9, 11-20	INV. C21D1/26 C22C38/04 C21D6/00 C21D1/18 C21D1/78
X	US 4 047 979 A (GRANGE RAYMOND A ET AL) 13. September 1977 (1977-09-13) * Spalte 5, Zeile 59; Ansprüche 1-9; Abbildung 1 * * Spalte 3, Zeilen 22-41 * -----	1-5,10, 13	
A,D	A. ARLAZAROV ET AL.: "Evolution of microstructure and mechanical properties of medium Mn steels during double annealing", MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A, 2012, XP002696031, * das ganze Dokument * -----	1-20	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C21D C22C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 25. April 2013	Prüfer Rischard, Marc
KATEGORIE DER GENANTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

 1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 12 19 8817

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

25-04-2013

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
KR 20040059293 A	05-07-2004	KEINE	
US 4047979 A	13-09-1977	AU 2922677 A	05-04-1979
		BE 859504 A1	07-04-1978
		CA 1091959 A1	23-12-1980
		DE 2745241 A1	20-04-1978
		FR 2367122 A1	05-05-1978
		GB 1564254 A	02-04-1980
		IT 1091231 B	06-07-1985
		JP S53114720 A	06-10-1978
		NZ 185371 A	26-08-1980
		SE 7710983 A	09-04-1978
		US 4047979 A	13-09-1977

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **A. ARLAZAROV et al.** Evolution of microstructure and mechanical properties of medium Mn steels during double annealing. *Materials Science and Engineering A*, 2012 **[0011]**