

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. September 2020 (10.09.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/178112 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C21D 1/60 (2006.01) F27D 9/00 (2006.01)
C21D 1/18 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/055084

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Februar 2020 (27.02.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2019 202 835.7
01. März 2019 (01.03.2019) DE

(71) Anmelder: **THYSSENKRUPP STEEL EUROPE AG** [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Straße 100, 47166 Duisburg (DE). **THYSSENKRUPP AG** [DE/DE]; ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen (DE).

(72) Erfinder: **PFEIFFER, Esther**; Schweriner Straße 3, 46145 Oberhausen (DE). **KERN, Andreas**; Dechant-Veiders-Straße 68, 40885 Ratingen (DE). **FECHTE-HEINEN, Rainer**; Morianstraße 26, 46238 Bottrop (DE). **PAUL,**

Udo; Lüneburger Straße 10, 47167 Duisburg (DE). **OH-
LER-MARTINS, Karla**; In den Birken 130, 42113 Wupp-
ertal (DE).

(74) Anwalt: **THYSSENKRUPP STEEL EUROPE AG**; TIS-
IN-PAT, Kaiser-Wilhelm-Straße 100, 47166 Duisburg
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): 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, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP,
KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,

(54) Title: METHOD FOR THE ACCELERATED COOLING OF FLAT STEEL PRODUCTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESCHLEUNIGTEN ABKÜHLUNG VON STAHLFLACHPRODUKTEN

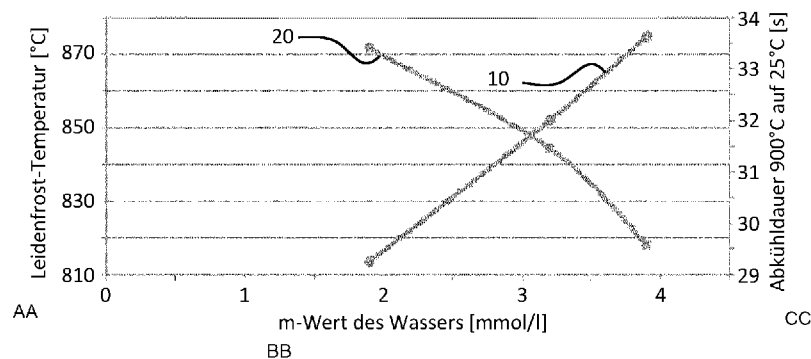


Fig. 2

AA Leidenfrost temperature (°C)
BB m value of the water (mmol/l)
CC Cooling time 900°C to 25°C (s)

(57) Abstract: The invention relates to a method for the accelerated cooling of flat steel products (1), in which the flat steel product (1) is cooled from a start temperature to a target temperature, wherein the flat steel product (1) is subjected to water (2) for cooling and wherein the chemical composition of the water (2) is adjusted. The invention further relates to a flat steel product (1) which was cooled in an accelerated manner for curing and/or setting the microstructure.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur beschleunigten Abkühlung von Stahlflachprodukten (1) vorgeschlagen, wobei das Stahlflachprodukt (1) von einer Starttemperatur auf eine Zieltemperatur abgekühlt wird, wobei das Stahlflachprodukt (1) zur Kühlung mit Wasser (2) beaufschlagt wird und wobei die chemische Zusammensetzung des Wassers (2) angepasst wird. Weiterhin wird ein Stahlflachprodukt (1) vorgeschlagen, welches zur Härtung und / oder Einstellung des Gefüges beschleunigt abgekühlt wurde.

RU, TJ, TM), europäisches (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).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

BESCHREIBUNG

Titel

5

Verfahren zur beschleunigten Abkühlung von Stahlflachprodukten

Stand der Technik

- 10 Die vorliegende Erfindung geht aus von einem Verfahren zur beschleunigten Abkühlung von Stahlflachprodukten.

Offenbarung der Erfindung

- 15 Zur Einstellung des Gefüges von Stahlflachprodukten werden diese im Rahmen des Produktionsprozesses beschleunigt abgekühlt. Das Verfahren der beschleunigten Abkühlung wird unter anderem an Stahlflachprodukten, welche in Stückfertigung über reversierendes Walzen oder als Warmband hergestellt werden, eingesetzt.
- 20 Zum beschleunigten Abkühlen werden die Stahlflachprodukte üblicherweise stark erhitzt. Dabei wandelt sich der bei Raumtemperatur vorliegende Ferrit in Austenit um, in welchem mehr Kohlenstoff gelöst werden kann als im Ferrit. Weiterhin wird beim Erhitzen Zementit aufgelöst, dessen Kohlenstoff im entstandenen Austenit in Lösung geht.
- 25 Im Falle der Stückfertigung über reversierendes Walzen wird die beschleunigte Abkühlung vor allem zum Härten eingesetzt. Beim Härten wird der heiße Stahl so schnell abgekühlt, dass dem Kohlenstoff keine Zeit zur Diffusion bleibt, wodurch eine Umwandlung des Austenits in Ferrit und Zementit unterbunden wird. Das Gitter des Eisens kann nicht in den kubisch-raumzentrierten Ferrit übergehen, es entsteht stattdessen diffusionslos Martensit mit einem tetragonal-ver-
- 30 zerrten kubisch-raumzentrierten Gitter, welches durch den Kohlstoff verspannt ist. Zahlreiche Grundlagenuntersuchungen haben gezeigt, dass ein gleichmäßiges Eigenschaftsprofil mit ausreichend hohen Festigkeitskennwerten erreicht wird, wenn die Stahlbleche über den gesamten jeweiligen Querschnitt durch beschleunigte Abkühlung martensitisch umgewandelt werden. Für ein effektives Härten ist eine hohe Geschwindigkeit bei der beschleunigten Abkühlung, die im
- 35 Falle des Härten auch als Abschrecken bezeichnet wird, notwendig. Zum Abschrecken können Gase, Öle oder Wasser verwendet werden, welche die Stahlbleche von einer Temperatur ober-

halb der Austenittemperatur, üblicherweise circa 900 °C, auf eine deutlich niedrigere Temperatur, gewöhnlich auf Temperaturen unterhalb 150 °C, abkühlen. Bei der Verwendung von Wasser, der Wasserhärtung, werden die Stahlflachprodukte zunächst erhitzt und durch Aufspritzen des Wassers abgeschreckt. Das Wasser zum Abschrecken wird dabei üblicherweise durch Wasserwirtschaftsbetriebe zur Verfügung gestellt.

Zur Einstellung des Gefüges von Stahlflachprodukten, welche als Warmband erzeugt werden, werden zunächst Brammen auf Temperaturen zwischen 1000 °C und 1400 °C, bevorzugt zwischen 1100 °C und 1350 °C, besonders bevorzugt zwischen 1200 °C und 1300 °C vorgewärmt. Falls die Solidus-Temperatur der verwendeten Stahllegierung unterhalb von 1400 °C liegt, wird diese Solidus-Temperatur als maximale Vorwärmtemperatur gewählt. Die Vorwärmung kann entweder direkt aus der Gießhitze oder alternativ nach dem teilweisen oder vollständigen Abkühlen aus der Gießhitze erfolgen. Anschließend wird das Material in mehreren so genannten Walzstichen auf die gewünschte Dicke gewalzt, wobei es sich prozessbedingt bis zur so genannten Endwalztemperatur abkühlt. Durch Steuerung des Walzprozesses wird die Endwalztemperatur auf Temperaturen zwischen 800 °C und 1000 °C, bevorzugt zwischen 850 °C und 950 °C, eingestellt. Nach einer optionalen weiteren Abkühlung an Luft wird die Starttemperatur erreicht, die bis zu 200 °C unterhalb der Endwalztemperatur, bevorzugt 0 °C bis 100 °C, besonders bevorzugt 0 °C bis 50 °C unterhalb der Endwalztemperatur liegt.

Im Anschluss wird das so entstandene Warmband zur Einstellung des gewünschten Gefüges durch Beaufschlagung mit Wasser beschleunigt bis zum Erreichen einer Zieltemperatur abgekühlt. Nach einer optionalen weiteren Abkühlung an Luft wird die so genannte Haspeltemperatur erreicht, bei der das Warmband dann anschließend zu einem Coil aufgewickelt wird. Die Haspeltemperatur liegt dabei bis zu 150 °C unterhalb der Zieltemperatur, bevorzugt 0 °C bis 100 °C unterhalb der Zieltemperatur, besonders bevorzugt 0 °C bis 50 °C unterhalb der Zieltemperatur. Durch die beschleunigte Abkühlung wird hierbei die Kohlenstoffdiffusion unterbunden oder zumindest deutlich verringert. Zudem wird das Risiko des Auftretens unerwünschter Phasenumwandlungen deutlich reduziert. Nach dem Aufwickeln des Warmbandes zu einem Coil kühlt dieses dann deutlich langsamer ab, bis es die Umgebungstemperatur erreicht.

Je nach angestrebter Gefügezusammensetzung wird die Haspeltemperatur eingestellt: wird vollständig oder nahezu vollständig martensitisches Gefüge angestrebt, so wird eine Haspeltemperatur unterhalb oder maximal 100 °C oberhalb der Martensit-Finish-Temperatur M_f eingestellt, bevorzugt werden Haspeltemperaturen von 150 °C oder weniger gewählt. Wird ein bai-

nitisches Gefüge angestrebt, so wird eine Haspeltemperatur unterhalb der Bainit-Start-Temperatur B_s und oberhalb der Martensit-Start-Temperatur M_s , bevorzugt zwischen 400 °C und 550 °C, gewählt. Auch zur Einstellung eines ferritischen Gefüges ist eine beschleunigte Abkühlung von Vorteil, da hierdurch die Korngrenzenoxidation verringert und beispielsweise im Falle von mikrolegierten Stählen feinere Ausscheidungen gebildet werden können. Die Haspeltemperatur muss in diesem Fall oberhalb von B_s liegen.

Neben den genannten einphasigen Gefügestrukturen können durch entsprechende Wahl der Endwalz- und der Haspeltemperatur sowie der Start- und Zieltemperatur auch mehrphasige Gefügestrukturen mit definierten Anteilen an Ferrit, Bainit und Martensit eingestellt werden.

Um das angestrebte Gefüge möglichst präzise einzustellen, unerwünschte Phasenumwandlungen zu vermeiden und möglichst gleichmäßige mechanisch-technologische Einstellungen des erzeugten Warmbandes sicher zu stellen, ist eine präzise Kontrolle des Abkühlverlaufs bei der beschleunigten Abkühlung von Bedeutung. Zudem ist eine möglichst hohe Abkühlgeschwindigkeit erforderlich, um die unerwünschte Diffusion von Kohlenstoff und anderen kleineren Atomen durch den Stahl einzuschränken oder ganz zu unterbinden.

Zur Gewährleistung der beschleunigten Abkühlung zwischen Start- und Zieltemperatur können Gase, Öle oder Wasser verwendet werdend. Da mit Gasen die notwendigen Abkühlgeschwindigkeiten nur unter hohem technischen Aufwand realisiert werden können, wird das Warmband bevorzugt mit Flüssigkeiten beaufschlagt. Auf Grund der hohen benötigten Flüssigkeitsmengen wird aus ökologischen und ökonomischen Gründen bevorzugt Wasser als Abkühlmedium verwendet. Das Wasser für die beschleunigte Abkühlung wird dabei üblicherweise durch Wasserwirtschaftsbetriebe zur Verfügung gestellt.

Bei Qualitätskontrollen an beschleunigt abgekühlten Stahlflachprodukten zeigen sich im Zeitverlauf immer wieder starke Schwankungen und große Streuungen bei den Festigkeitseigenschaften und damit eine große Produktinhomogenität. Dies führt zu ungeplanten Kosten durch Ausfall oder Nacharbeit.

Das Ergebnis der beschleunigten Abkühlung hängt von zahlreichen Werkstoff- und Prozessparametern beim Betrieb der verwendeten Kühlanlage ab. Wichtig ist hier vor allem eine ausreichende Wasserbeaufschlagung des Stahlflachproduktes mit einer hohen Abschreckwirkung des Wassers. Dazu ist es möglich, die Temperatur des Wassers zu reduzieren. Dieser Ansatz ist zwar grundsätzlich erfolgreich, jedoch zeigen Simulationsrechnungen und Messungen des Wär-

meübergangs zwischen Stahl und Wasser nur einen geringen Einfluss der Wassertemperatur auf die Kühlwirkung des Wassers. Zudem würde zur stetigen Kühlung des Wassers eine umfangreiche Kühlanlagentechnik in den Wasserhärtungsanlagen benötigt, welche den Wasserhärtungsprozess unwirtschaftlich machen würde.

5

Weiterhin wäre es grundsätzlich möglich, das Umwandlungsverhalten des Stahls bei der Wasserhärtung durch Legieren zu beeinflussen. Dieser Ansatz ist jedoch auch nicht zielführend, da sich eine Veränderung des Legierungsgehaltes des Stahls negativ auf dessen spätere Verwendung und insbesondere negativ auf die Schweißbeignung auswirken würde.

10

Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur beschleunigten Abkühlung mit verbesserter Prozesstechnik zur Verfügung zu stellen, welches die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist und die mechanischen Eigenschaften von Stahlflachprodukten bei gegebener chemischer Zusammensetzung der Stahlflachprodukte verbessert und gleichzeitig eine hohe Produkthomogenität in Hinblick auf das Gefüge und die mechanischen Eigenschaften erreicht.

15

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur beschleunigten Abkühlung von Stahlflachprodukten, wobei das Stahlflachprodukt von einer Starttemperatur auf eine Zieltemperatur abgekühlt wird, wobei das Stahlflachprodukt zur Kühlung mit Wasser beaufschlagt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die chemische Zusammensetzung des Wassers angepasst wird.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren zur beschleunigten Abkühlung ermöglicht eine verbesserte Härtung bzw. Gefügeeinstellung mit einer exzellenten Produkthomogenität bezüglich der mechanischen Eigenschaften. Umfangreiche exemplarische chemische Analysen des üblicherweise eingesetzten Wassers ergaben, dass dieses eine Reihe von Ca-, Mg-, H₃O-, Cl- und SO₄-Ionen sowie zahlreiche organische Schwebstoffe enthalten kann. Eine Anpassung der Zusammensetzung des Wassers erweist sich als zielführend in der Beseitigung des oben genannten technischen Problems und bietet beispielsweise die Möglichkeit, den Leidenfrost-Effekt, welcher einen effektiven Wärmeübergang zwischen dem heißen Stahlflachprodukt und dem Wasser behindert, deutlich zu reduzieren.

25

Im Falle der Härtung von Stahlflachprodukten, welche in Stückfertigung über reversierendes Walzen erzeugt werden, liegt die Starttemperatur über der Austenitisierungstemperatur des Stahlflachprodukts, vorzugsweise bei über 800 °C, besonders bevorzugt zwischen 850 °C und 1000 °C, insbesondere zwischen 900 °C und 950 °C. Die Zieltemperatur nach der Härtung liegt

30

35

vorzugsweise bei maximal 150 °C, besonders bevorzugt im Bereich der Raumtemperatur bei circa 25 °C.

Im Falle der beschleunigten Abkühlung von Warmband liegt die Starttemperatur zwischen der
5 Endwalztemperatur und einer um 200°C niedrigeren Temperatur, wobei die Endwalztemperatur zwischen 800 °C und 1000 °C, bevorzugt zwischen 850 °C und 950 °C beträgt. Bevorzugt beträgt die Differenz zwischen der Endwalztemperatur und der Starttemperatur zwischen 0 °C und 100 °C, besonders bevorzugt zwischen 0 °C und 50 °C. Die Zieltemperatur liegt zwischen der Haspeltemperatur und einer um 150 °C höheren Temperatur, wobei die Haspeltemperatur
10 je nach angestrebter Gefügezusammensetzung zwischen der Raumtemperatur und 650 °C liegt. Bevorzugt beträgt die Differenz zwischen der Zieltemperatur und der Haspeltemperatur zwischen 0 °C und 100 °C, besonders bevorzugt zwischen 0 °C und 50 °C.

Optional wird das zur Kühlung verwendete Wasser zuvor gefiltert. In einer bevorzugten Ausführung
15 der Erfindung wird die chemische Zusammensetzung des Wassers durch Zugabe von Chemikalien angepasst.

Vorzugsweise wird im Falle der Wasserhärtung von Stahlflachprodukten, welche in Stückfertigung über reversierendes Walzen erzeugt werden, das Stahlflachprodukt in einem ersten Verfahrensschritt in einem Rollenherdofen erhitzt. Insbesondere wird anschließend zum Abschrecken Wasser auf das Stahlflachprodukt gespritzt. Bevorzugt wird das Stahlflachprodukt in einer Rollenabschreckvorrichtung oder in einer Standabschreckvorrichtung abgeschreckt. In einer alternativen Ausführung wird das Stahlflachprodukt zum Abschrecken durch ein Reservoir mit Wasser geführt. In einer weiteren alternativen bevorzugten Ausführung wird das Stahlflachprodukt
20 nach dem reversierenden Walzen direkt aus der Walzhitze heraus auf die Zieltemperatur beschleunigt abgekühlt.

Vorzugsweise wird im Falle der Warmbandherstellung eine Bramme in einem Hubbalken- oder in einem Stoßofen erhitzt und anschließend in einer mehrgerüstigen Walzstraße gewalzt. Bevorzugt wird ein zweistufiges Walzverfahren eingesetzt, bei dem die ersten Walzstiche in einem oder mehreren Vorwalzgerüsten oder in einer Vorwalzstraße durchgeführt werden, während die verbleibenden Walzstiche in einer Fertigwalzstraße erfolgen. Die Abkühlung erfolgt nach Beendigung des Walzprozesses, ohne dass das Warmband vor der Abkühlung erneut erhitzt wird. Alternativ wird die verwendete Bramme in so geringer Dicke vergossen, dass die Walzung
30 direkt in einer Fertigwalzstraße erfolgen kann, wobei die Bramme ohne vollständige Abkühlung aus der Gießhitze zur Wiedererwärmung und zum Temperatúrausgleich einen Rollenherdofen

durchläuft und von dort ohne vollständige Abkühlung der Fertigwalzstraße zugeführt wird. Hierbei erfolgt die Abkühlung ebenfalls nach Beendigung des Walzprozesses, ohne dass das Warmband vor der Abkühlung erneut erhitzt wird.

- 5 Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung sind den Unteransprüchen, sowie der Beschreibung unter Bezugnahme auf die Zeichnungen entnehmbar.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist vorgesehen, dass die Carbonat-Härte des Wassers auf einen m-Wert kleiner als 4 mmol/l, bevorzugt kleiner als 3
10 mmol/l, besonders bevorzugt kleiner als 2 mmol/l abgesenkt wird.

Umfangreiche Korrelationsrechnungen zwischen den mechanischen Eigenschaften wassergehärteter Stahlbleche und Kenndaten der Wasserzusammensetzung ergeben, dass insbesondere der Gehalt an Carbonationen, das heißt die Wasserhärte, einen signifikanten Einfluss auf die
15 mechanischen Eigenschaften der Stahlbleche hat. Mit abnehmender Wasserhärte, quantifiziert durch den m-Wert, lassen sich höhere Festigkeiten bzw. präziser eingestellte Gefügezusammensetzungen bei gleichzeitig verbesserter Produkthomogenität erreichen. Der m-Wert ist in der Wasserchemie die bei Verwendung des Farbindikators Methylorange oder des Tashiro-Indikators zur Abstumpfung von 100 ml Wasser verbrauchte Menge an 0,1 n Salzsäure gemessen in Millilitern. Durch Multiplikation des m-Wertes mit 2,8 erhält man die Gesamtalkalität oder
20 Methylorange-Alkalität (MA) des Wassers.

Messungen der Temperatur-Zeit-Verläufe und des Wärmeübergangskoeffizienten bei der Wasserhärtung zeigen, dass durch eine Verringerung des m-Wertes des Wassers die Leidenfrost-
25 Temperatur merklich angehoben und gleichzeitig die notwendige Abkühldauer zwischen Start- und Zieltemperatur deutlich verringert werden. Bei geringeren m-Werten wird demnach eine höhere Abschreckintensität an dem Stahl Flachprodukt als bei höheren m-Werten erreicht. Mit geringeren m-Werten wird so beispielsweise eine sicherere Einstellung eines vollmartensitischen Gefüges im Stahl Flachprodukt und damit beste Festigkeitskennwerte bei hoher Gleich-
30 mäßigkeit der Festigkeitswerte erreicht.

Bevorzugt wird der m-Wert des Wassers während des Verfahrens gemessen und nachreguliert. Weiterhin ist denkbar, dass das Wasser für die beschleunigte Abkühlung aus einem Wasserreservoir zugeführt wird. Ferner ist denkbar, dass der m-Wert des Wassers im Wasserreservoir
35 gesenkt wird. Denkbar ist aber auch, dass der m-Wert des Wassers beim Zuführen zum Abschrecken durch Einleiten einer oder mehrerer m-Wert-senkenden Chemikalien gesenkt wird.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist vorgesehen, dass dem Wasser zum Absenken des m-Wertes Schwefelsäure beigemischt wird. Vorzugsweise wird die Schwefelsäure in konzentrierter Form, besonders bevorzugt 95%-ig, beigemischt. Schwefelsäure eignet sich hervorragend für das Absenken des m-Wertes im erfindungsgemäßen Verfahren.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist vorgesehen, dass dem Wasser Phosphat beigemischt wird. Dazu ist bevorzugt vorgesehen, dass dem Wasser so viel Phosphat beigemischt wird, dass der Phosphorgehalt bevorzugt bei zwischen 1 mmol/l und 4 mmol/l liegt und besonders bevorzugt bei zwischen 1,5 mmol/l und 2,5 mmol/l liegt. Das Phosphat hat die Funktion, die H_3O -Ionen zu binden um hierüber einen korrosiven Angriff durch saures Wasser zu vermeiden. Denkbar ist, dass das Phosphat im Wasserreservoir beigemischt wird. Denkbar ist aber auch, dass das Phosphat dem Wasser beim Zuführen zur beschleunigten Abkühlung beigemischt wird.

Besonders bevorzugt wird das Phosphat im gleichen Prozessschritt wie die Säure oder in einem auf die Säurezugabe folgenden Prozessschritt zugegeben, wobei der Zeitraum zwischen Säuredosierung und Phosphatzugabe möglichst kurz zu halten ist.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist vorgesehen, dass das Phosphat in Form eines Korrosionsinhibitors dem Wasser beigemischt wird. Korrosionsinhibitoren sind kommerziell verfügbar und zuverlässig wirksam. Vorzugsweise wird Ferrofos® als Korrosionsinhibitor beigemischt.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist vorgesehen, dass der pH-Wert des Wassers auf zwischen 6,5 und 8 angepasst wird. Dies reduziert Korrosionsschäden durch das Wasser.

Bevorzugt wird der pH-Wert des Wassers während des erfindungsgemäßen Verfahrens wiederholt und/oder dauerhaft gemessen. Besonders bevorzugt wird der pH-Wert während des erfindungsgemäßen Verfahrens nachreguliert.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung zur Lösung der eingangs gestellten Aufgabe ist ein Stahl Flachprodukt, wobei das Stahl Flachprodukt zur Härtung und / oder zur Einstellung des Gefüges mit dem erfindungsgemäßen Verfahren abgekühlt wurde.

Das erfindungsgemäße Stahlflachprodukt weist eine sehr gute Produkthomogenität in Bezug auf das Gefüge und die mechanischen Eigenschaften auf. Durch die Erhöhung der Leidenfrost-Temperatur als Folge der chemischen Anpassung des Wassers erhöht sich die Abkühlgeschwindigkeit. Dadurch kommt es im Falle der Wasserhärtung von Stahlblechen zu weniger Diffusion des Kohlenstoffs und so zu einer vollständigen martensitischen Umwandlung über den gesamten Querschnitt des Stahlblechs und im Falle der beschleunigten Abkühlung von Warmband kann die gewünschte Gefügezusammensetzung besonders schnell eingestellt werden, wodurch das Entstehen unerwünschter Gefügebestandteile verringert oder vollständig vermieden werden kann.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist vorgesehen, dass das Stahlflachprodukt ein Stahlblech aus niedriglegiertem hochfestem Baustahl ist. Vorzugsweise weist das Stahlblech dabei einen Kohlstoffanteil von mindestens 0,2 Gew.-% Kohlenstoff auf.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist vorgesehen, dass das Stahlflachprodukt ein Stahlblech mit einer Dicke von bis zu 150 mm ist. Denkbar ist, dass das Stahlblech eine Dicke von 3 mm bis 100 mm, bevorzugt von 20 mm bis 100 mm, besonders bevorzugt von 50 mm bis 100 mm aufweist.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist vorgesehen, dass das Stahlflachprodukt ein Warmband aus einem niedriglegierten Stahl ist. Vorzugsweise weist das Warmband einen Kohlenstoffanteil von 0,001 bis 0,3 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 0,05 Gew.-% Kohlenstoff und einen Mangananteil von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1,9 Gew.-%, Mangan auf.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist vorgesehen, dass das Stahlflachprodukt ein Warmband mit einer Dicke von bis zu 30 mm ist. Denkbar ist, dass das Warmband eine Dicke von 1 mm bis 25 mm, bevorzugt von 1 mm bis 20 mm, besonders bevorzugt von 1,5 mm bis 15 mm aufweist.

Alle vorstehenden Ausführungen gelten gleichermaßen für das erfindungsgemäße Verfahren und das erfindungsgemäße Stahlflachprodukt.

Weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus den Zeichnungen, sowie aus der nachfolgenden Beschreibung von bevorzugten Ausführungsformen anhand der Zeichnungen. Die Zeichnungen illustrieren dabei lediglich beispielhafte Ausführungsformen der Erfindung, welche den wesentlichen Erfindungsgedanken nicht einschränken.

5

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Figur 1a zeigt schematisch das Verfahren zur Wasserhärtung eines Stahlflachprodukts, welches in Stückfertigung über reversierendes Walzen erzeugt wird, gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

10

Figur 1b zeigt schematisch das Verfahren zur beschleunigten Abkühlung eines Stahlflachprodukts, welches als Warmband erzeugt wird gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

15

Figur 2 zeigt die Leidenfrost-Temperatur und die Abkühldauer von Stahlflachprodukten in Abhängigkeit des m-Wertes des Wassers.

20 Ausführungsformen der Erfindung

In den verschiedenen Figuren sind gleiche Teile stets mit den gleichen Bezugszeichen versehen und werden daher in der Regel auch jeweils nur einmal benannt bzw. erwähnt.

25 In **Figur 1a** ist schematisch das Verfahren zur Wasserhärtung eines Stahlflachproduktes 1 gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dargestellt. Das Stahlflachprodukt 1 wird in einem Rollenherdofen 3 auf 900 °C erhitzt. Anschließend wird das Stahlflachprodukt 1 auf eine Rollenabschreckvorrichtung 4 geführt und mit Wasser 2 auf 150 °C abgeschreckt. Das Wasser 2 wird von einem Wasserreservoir 6 über eine Leitung 5 zur Rollenabschreckvorrichtung 4 gepumpt. Nach dem Abschrecken wird das Wasser 2 wieder aufgefangen und zurück zum Reservoir 6 gepumpt (nicht dargestellt). Zur Verbesserung der Produkthomogenität der mechanischen Eigenschaften der wassergehärteten Stahlflachprodukte 1 wird die chemische Zusammensetzung des Wassers 2 angepasst. Dazu wird dem Wasser 2 im Reservoir 6 konzentrierte Schwefelsäure (nicht gezeigt) beigelegt, bis der m-Wert des Wassers 2 bei
30 bevorzugt unter 2 mmol/l liegt. Der niedrige m-Wert des Wassers 2 erhöht die Leidenfrost-Temperatur deutlich und senkt die Abkühldauer des Stahlflachproduktes 1 ab, sodass eine vollstän-
35

digere und günstiger ausgebildete Martensitstruktur über den Querschnitt eingestellt wird. Weiterhin wird dem Wasser 2 Phosphat (nicht dargestellt) in Form eines Korrosionsinhibitors beigemischt, was Korrosion am Stahlflachprodukt 1 und an Teilen der Anlage zur Wasserhärtung wie beispielsweise des Reservoirs 6 und der Leitung 5 verhindert.

5

Figur 1b zeigt schematisch das Verfahren zur beschleunigten Abkühlung eines Stahlflachprodukts 1, welches als Warmband erzeugt wird gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Das Stahlflachprodukt 1 im Ofen 7 auf circa 1250 °C erhitzt und in Form einer Bramme von den Rollen 9 zu den Walzen 8 transportiert. Die Walzen 8 walzen die Bramme in mehreren Schritten zu einem Warmband, wobei die Endwalztemperatur 900 °C beträgt. Das Warmband wird mit Wasser 2 auf 150 °C abgeschreckt. Das Wasser 2 wird von einem Wasserreservoir 6 über eine Leitung 5 zum Warmband gepumpt. Nach dem Abschrecken wird das Wasser 2 wieder aufgefangen und zurück zum Reservoir 6 gepumpt (nicht dargestellt). Zur Verbesserung der Produkthomogenität der mechanischen Eigenschaften des wassergehärteten Stahlflachprodukts 1 wird die chemische Zusammensetzung des Wassers 2 angepasst. Dazu wird dem Wasser 2 im Reservoir 6 konzentrierte Schwefelsäure (nicht gezeigt) beigefügt, bis der m-Wert des Wassers 2 bei bevorzugt unter 2 mmol/l liegt. Der niedrige m-Wert des Wassers 2 erhöht die Leidenfrost-Temperatur deutlich und senkt die Abkühldauer des Stahlflachproduktes 1 ab, sodass eine vollständigere und günstiger ausgebildete Martensitstruktur über den Querschnitt eingestellt wird. Weiterhin wird dem Wasser 2 Phosphat (nicht dargestellt) in Form eines Korrosionsinhibitors beigemischt, was Korrosion an Warmband 1 und an Teilen der Anlage zur Wasserhärtung wie beispielsweise des Reservoirs 6 und der Leitung 5 verhindert. Anschließend wird das Warmband auf ein Coil aufgerollt.

In **Figur 2** sind die Leidenfrost-Temperatur 20 und die Abkühldauer 10 von Stahlflachprodukten in Abhängigkeit des m-Wertes des Wassers 2 gezeigt. Dargestellt sind m-Werte des Wassers 2 von weniger als 2 mmol/l bis 4 mmol/l. Bei geringen m-Werten ist die Leidenfrost-Temperatur 20 hoch. So liegt die Leidenfrost-Temperatur 20 bei einem m-Wert von circa 2 mmol/l bei etwas über 870 °C. Bei höheren m-Werten sinkt die Leidenfrost-Temperatur 20 rapide. So liegt die Leidenfrost-Temperatur 20 bei einem m-Wert von circa 4 mmol/l nur noch bei etwas unter 820 °C. Weiterhin dargestellt ist die Abkühldauer 10 eines Stahlblechs 1 von 900 °C auf 150 °C in Abhängigkeit vom m-Wert des Wassers 2.

Bei geringen m-Werten ist die Abkühldauer 10 niedrig. So liegt die Abkühldauer 10 bei einem m-Wert von circa 2 mmol/l bei etwas über 29 Sekunden. Bei höheren m-Werten steigt die Abkühldauer 10. So liegt die Abkühldauer 10 bei einem m-Wert von circa 4 mmol/l bei über 33,5 Sekunden.

35

SEITE BEABSICHTIGT LEER GELASSEN

Bezugszeichenliste

	1	Stahlflachprodukt
5	2	Wasser
	3	Rollenherdofen
	4	Rollenabschreckvorrichtung
	5	Leitung
	6	Reservoir
10	7	Ofen
	8	Walzen
	9	Rollen
	10	Abkühldauer
	20	Leidenfrost-Temperatur
15		

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur beschleunigten Abkühlung von Stahlflachprodukten (1), wobei das Stahlflachprodukt (1) von einer Starttemperatur auf eine Zieltemperatur abgekühlt wird, wobei das Stahlflachprodukt (1) zur Kühlung mit Wasser (2) beaufschlagt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die chemische Zusammensetzung des Wassers (2) angepasst wird und die Carbonat-Härte des Wassers (2) auf einen m-Wert kleiner als 4 mmol/l, bevorzugt kleiner als 3 mmol/l, besonders bevorzugt kleiner als 2 mmol/l abgesenkt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei dem Wasser (2) zum Absenken des m-Wertes Schwefelsäure beigemischt wird.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei dem Wasser (2) Phosphat beigemischt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3 wobei dem Wasser (2) so viel Phosphat beigemischt wird, dass der Phosphorgehalt bevorzugt bei zwischen 1 mmol/l und 4 mmol/l liegt und besonders bevorzugt bei zwischen 1,5 mmol/l und 2,5 mmol/l liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 4, wobei das Phosphat in Form eines Korrosionsinhibitors dem Wasser (2) beigemischt wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der pH-Wert des Wassers (2) auf zwischen 6,5 und 8 angepasst wird.
7. Stahlflachprodukt (1), wobei das Stahlflachprodukt (1) zur Härtung und / oder Einstellung des Gefüges mit einem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche beschleunigt abgekühlt wurde.
8. Stahlflachprodukt (1) nach Anspruch 7, wobei das Stahlflachprodukt (1) aus einem niedriglegierten hochfesten Baustahl besteht.
9. Stahlflachprodukt (1) nach einem der Ansprüche 7 bis 8, wobei das Stahlflachprodukt (1) eine Dicke von bis zu 150 mm aufweist.

10. Stahlflachprodukt (1) nach Anspruch 7 wobei das Stahlflachprodukt (1) ein Warmband oder ein Stahlblech ist und nach einem der Ansprüche 1 bis 6 beschleunigt abgekühlt worden ist.
11. Stahlflachprodukt (1) nach Anspruch 10, wobei das Stahlflachprodukt (1) eine Dicke von 1 mm bis zu 25 mm aufweist.
12. Stahlflachprodukt (1) nach einem der Ansprüche 10 bis 11, wobei das Stahlflachprodukt (1) 0,001 bis 0,3 Gew.-% Kohlenstoff und 0,01 bis 2,5 Gew.-% Mangan aufweist.

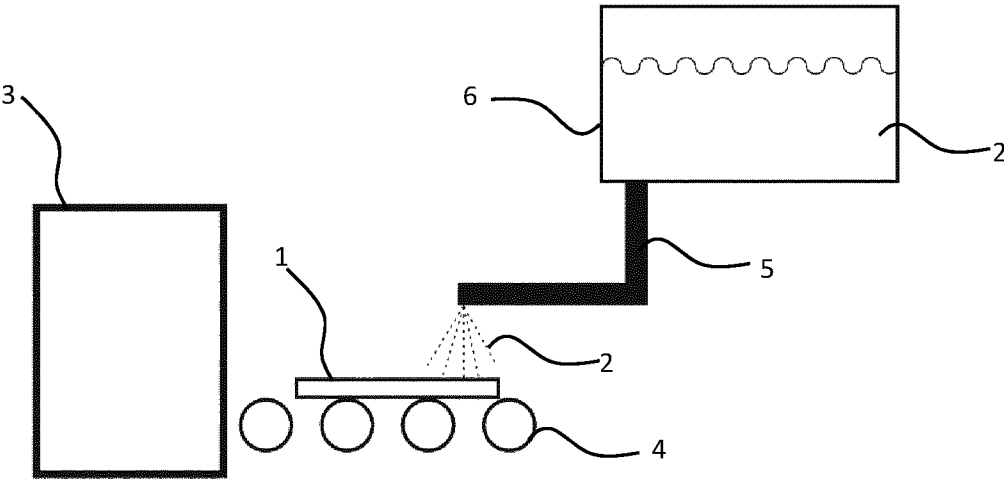


Fig. 1a

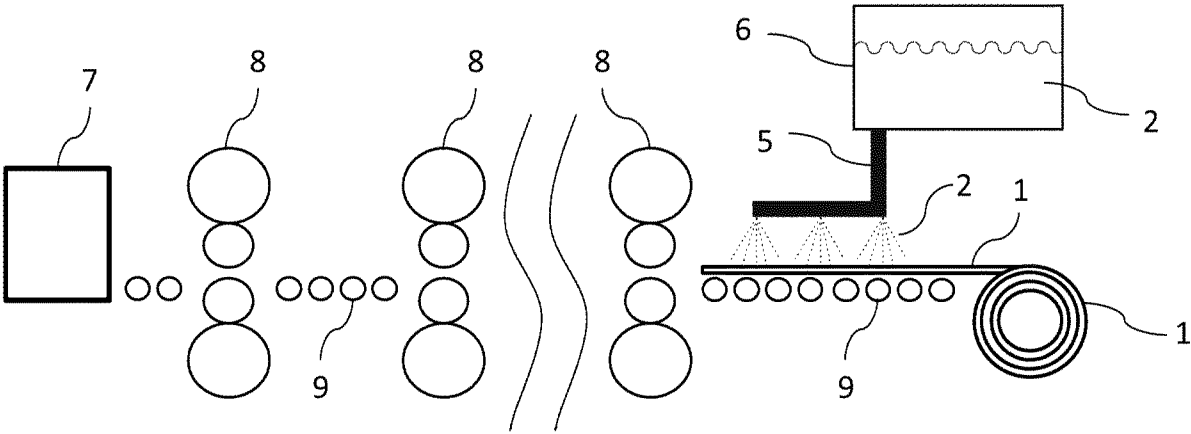


Fig. 1b

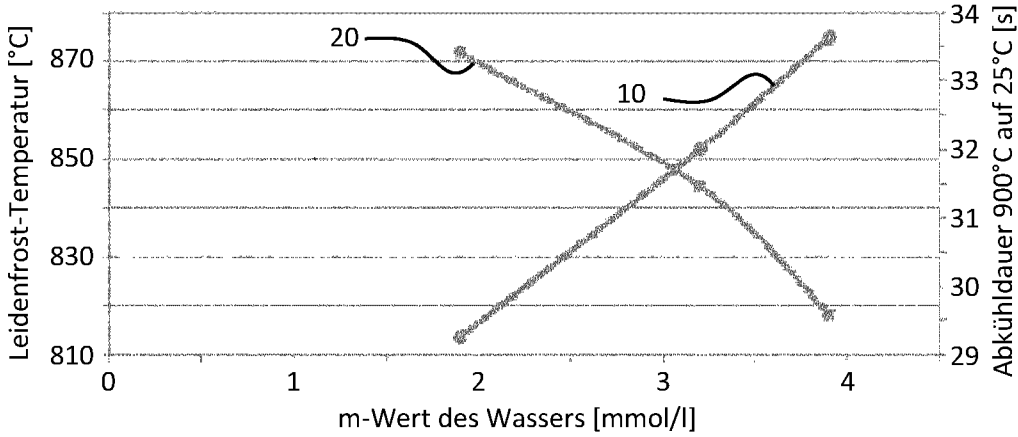


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/055084

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C21D 1/60*(2006.01)i; *C21D 1/18*(2006.01)i; *F27D 9/00*(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)

F27D; C21D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP 0321370 A1 (SERVIMETAL [FR]) 21 June 1989 (1989-06-21) claims 1-5; figures 1,10	1,7 2-6,8-12
X A	EP 2940157 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 04 November 2015 (2015-11-04) claims 1-10; table 1	1,7 2-6,8-12
X,P	WO 2019083973 A1 (NOVELIS INC [US]) 02 May 2019 (2019-05-02) paragraph [0071]; claims 1,8,10; figures 1-6; table 1	1-12
A	US 4561911 A (TANIKAWA KEIICHI [JP] ET AL) 31 December 1985 (1985-12-31) claims 1-17; tables 1-10	1-12
A	BECK M ET AL. "The Ideal Quenching Medium? - Characterisation of Ionic Liquids for Heat Treatment of Metallic Components" <i>HTM JOURNAL OF HEAT TREATMENT AND MATERIALS - ZEITSCHRIFT FUER WERKSTOFFE WAERMEBEHANDLUNG FERTIGUNG, CARL HANSER VERLAG, MUNCHEN, DE</i> , Vol. 68, No. 5, 01 October 2013 (2013-10-01), pages 214-223 DOI: 10.3139/105.110196 ISSN: 1867-2493, XP008173571 abstract; figures 1-10	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 April 2020

Date of mailing of the international search report

19 May 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Catana, Cosmin

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/055084

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
EP	0321370	A1	21 June 1989	AT	76104	T	15 May 1992
				DE	3871106	D1	17 June 1992
				EP	0321370	A1	21 June 1989
				ES	2037267	T3	16 June 1993
				FR	2624875	A1	23 June 1989
				GR	3005214	T3	24 May 1993
				JP	H0637665	B2	18 May 1994
				JP	H01259119	A	16 October 1989
EP	2940157	A1	04 November 2015	CN	104870664	A	26 August 2015
				EP	2940157	A1	04 November 2015
				JP	6227248	B2	08 November 2017
				JP	2014125680	A	07 July 2014
				KR	20150099740	A	01 September 2015
				SG	11201504501W	A	30 July 2015
				TW	201435074	A	16 September 2014
				US	2015315512	A1	05 November 2015
				US	2017247633	A1	31 August 2017
				WO	2014103697	A1	03 July 2014
WO	2019083973	A1	02 May 2019	US	2019119798	A1	25 April 2019
				WO	2019083973	A1	02 May 2019
US	4561911	A	31 December 1985	CA	1246971	A	20 December 1988
				DE	140027	T1	02 January 1986
				DE	3478861	D1	10 August 1989
				EP	0140027	A1	08 May 1985
				ES	8606247	A1	16 April 1986
				JP	S634610	B2	29 January 1988
				JP	S6052531	A	25 March 1985
				US	4561911	A	31 December 1985
ZA	8406787	B	24 April 1985				

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C21D1/60 C21D1/18 F27D9/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) F27D C21D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 321 370 A1 (SERVIMETAL [FR]) 21. Juni 1989 (1989-06-21)	1,7
A	Ansprüche 1-5; Abbildungen 1,10 -----	2-6,8-12
X	EP 2 940 157 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 4. November 2015 (2015-11-04)	1,7
A	Ansprüche 1-10; Tabelle 1 -----	2-6,8-12
X,P	WO 2019/083973 A1 (NOVELIS INC [US]) 2. Mai 2019 (2019-05-02) Absatz [0071]; Ansprüche 1,8,10; Abbildungen 1-6; Tabelle 1 -----	1-12
A	US 4 561 911 A (TANIKAWA KEIICHI [JP] ET AL) 31. Dezember 1985 (1985-12-31) Ansprüche 1-17; Tabellen 1-10 -----	1-12
	-/-	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
7. April 2020		19/05/2020
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Catana, Cosmin

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	BECK M ET AL: "The Ideal Quenching Medium? - Characterisation of Ionic Liquids for Heat Treatment of Metallic Components", HTM JOURNAL OF HEAT TREATMENT AND MATERIALS - ZEITSCHRIFT FUER WERKSTOFFE WAERMEBEHANDLUNG FERTIGUNG, CARL HANSER VERLAG, MUNCHEN, DE, Bd. 68, Nr. 5, 1. Oktober 2013 (2013-10-01), Seiten 214-223, XP008173571, ISSN: 1867-2493, DOI: 10.3139/105.110196 Zusammenfassung; Abbildungen 1-10 -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/055084

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0321370	A1	21-06-1989	AT 76104 T 15-05-1992
		DE 3871106 D1 17-06-1992	
		EP 0321370 A1 21-06-1989	
		ES 2037267 T3 16-06-1993	
		FR 2624875 A1 23-06-1989	
		GR 3005214 T3 24-05-1993	
		JP H0637665 B2 18-05-1994	
		JP H01259119 A 16-10-1989	
EP 2940157	A1	04-11-2015	CN 104870664 A 26-08-2015
			EP 2940157 A1 04-11-2015
			JP 6227248 B2 08-11-2017
			JP 2014125680 A 07-07-2014
			KR 20150099740 A 01-09-2015
			SG 11201504501W A 30-07-2015
			TW 201435074 A 16-09-2014
			US 2015315512 A1 05-11-2015
			US 2017247633 A1 31-08-2017
			WO 2014103697 A1 03-07-2014
WO 2019083973	A1	02-05-2019	US 2019119798 A1 25-04-2019
			WO 2019083973 A1 02-05-2019
US 4561911	A	31-12-1985	CA 1246971 A 20-12-1988
			DE 140027 T1 02-01-1986
			DE 3478861 D1 10-08-1989
			EP 0140027 A1 08-05-1985
			ES 8606247 A1 16-04-1986
			JP S634610 B2 29-01-1988
			JP S6052531 A 25-03-1985
			US 4561911 A 31-12-1985
			ZA 8406787 B 24-04-1985