



**PCT**  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p><b>(51) Internationale Patentklassifikation</b> <sup>6</sup> : <b>C21D 8/04</b></p>	<b>A1</b>	<p><b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 97/46720</b></p> <p><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 11. Dezember 1997 (11.12.97)</p>
<p><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/02169</p> <p><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 26. April 1997 (26.04.97)</p> <p><b>(30) Prioritätsdaten:</b> 196 22 164.1      1. Juni 1996 (01.06.96)      DE</p> <p><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> THYSSEN STAHL AG [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Strasse 100, D-47166 Duisburg (DE).</p> <p><b>(72) Erfinder; und</b></p> <p><b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> HECKELMANN, Ilse [DE/DE]; Ulmenweg 43, D-46509 Xanten (DE). HEIDTMANN, Ullrich [DE/DE]; Siegfriedstrasse 8, D-46240 Bottrop (DE). BODE, Rolf [DE/DE]; Am Friedenshof 46, D-46485 Wesel (DE).</p> <p><b>(74) Anwalt:</b> COHAUSZ &amp; FLORACK; Postfach 33 02 29, D-40435 Düsseldorf (DE).</p>	<p><b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> BR, CA, JP, KR, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p><b>(54) Title:</b> PROCESS FOR PRODUCING AN EASILY SHAPED COLD-ROLLED SHEET OR STRIP</p> <p><b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG EINES KALTGEWALZTEN STAHLBLECHES ODER -BANDES MIT GUTER UMFORMBARKEIT</p> <p><b>(57) Abstract</b></p> <p>The invention relates to a process for producing a cold-rolled steel sheet or strip which is easily shaped, and especially stretch formed, for making pressings with a high buckling resistance from a steel of the composition (in mass %): 0.01-0.08 % C, 0.10-0.80 % Mn, 0.60 % max. Si, 0.015-0.08 % Al, 0.005 % max. N, 0.01-0.04 % Ti and/or Nb, 0.15 % max. Cu and/or V and/or Ni, the remainder being essentially iron, comprising preheating the cast slab to a temperature above 1050 °C, hot-rolling with a final temperature from over Ar<sub>3</sub> to 950 °C, reeling the hot-rolled strip in the range from 550 to 750 °C, cold-rolling with a total degree of deformation from 40 to 85 %, recrystallising annealing of the cold strip at a temperature of at least 720 °C in a continuous furnace, cooling at 5 to 70 K/s and then dressing.</p> <p><b>(57) Zusammenfassung</b></p> <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung eines kaltgewalzten Stahlbleches oder -bandes mit guter Umformbarkeit, insbesondere Streckziehbarkeit zur Herstellung von Preßteilen mit hoher Beulsteifigkeit aus einem Stahl folgender Zusammensetzung (in Masse-%): 0,01-0,08 % C, 0,10-0,80 % Mn, max. 0,60 % Si, 0,015-0,08 % Al, max. 0,005 % N, 0,01-0,04 % jeweils Ti und/oder Nb, max. 0,15 % Cu und/oder V und/oder Ni, Rest im wesentlichen Eisen, bestehend aus Vorwärmen der gegossenen Bramme auf eine Temperatur oberhalb von 1050 °C, Warmwalzen mit einer Endtemperatur im Bereich von oberhalb Ar<sub>3</sub> bis 950 °C, Haspeln des warmgewalzten Bandes im Bereich von 550 bis 750 °C, Kaltwalzen mit einem Gesamtverformungsgrad von 40 bis 85 %, rekristallisierendes Glühen des Kaltbandes bei einer Temperatur von mind. 720 °C in einem Durchlaufofen, Abkühlen mit 5 bis 70 K/s und abschließendem Dressieren.</p>		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Verfahren zur Erzeugung eines kaltgewalzten Stahlbleches oder -bandes mit guter Umformbarkeit

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung eines kaltgewalzten höherfesten Stahlbleches oder -bandes mit guter Umformbarkeit, insbesondere Streckziehbarkeit zur Herstellung von Preßteilen mit hoher Beulsteifigkeit.

Die Preßteile sollen eine hohe Materialgrundfestigkeit haben und nach einer zusätzlichen Wärmebehandlung, wie sie üblicherweise beim Lackieren angewendet wird, eine zusätzliche Materialverfestigung ("Bake-hardening") erhalten. Dadurch werden hervorragende Beulsteifigkeitseigenschaften erreicht. Preßteile mit hohem Streckziehanteil sind z.B. flache Karosserieteile in der Automobilindustrie, wie Türen, Hauben, Dächer.

Bei der Herstellung von durchlaufgeglühten Al-beruhigten unlegierten Tiefziehstählen mit besonderen Umformansprüchen wird nach Abkühlung von Rekristallisationstemperatur eine zusätzliche Glühung, die sogenannte Überalterungsglühung, angewendet um Alterungsbeständigkeit zu gewährleisten. Ein alterungsbeständiger Werkstoff ist dadurch gekennzeichnet, daß auch nach längeren Lagerzeiten keine nennenswerten Veränderungen der Werkstoffeigenschaften auftreten und eine fehlerfreie, fließfigurenfreie Weiterverarbeitung möglich ist. In einem Durchlaufofen kann diese Behandlung in einem Überalterungsteil der Linie erfolgen. Bei Bändern, die in einer gängigen Feuerbeschichtungsanlage erzeugt werden, muß eine anschließende externe Glühung, üblicherweise im Bund, durchgeführt werden. Der Gehalt an Kohlenstoff liegt bei

den Al-beruhigten unlegierten Tiefziehstählen, auch "Low-carbon" (LC)-Stähle genannt, im Bereich 0,02 bis 0,08%.

Vor allem für den Automobilkarosseriebau ist aus Gründen der Gewichtseinsparung der Einsatz von möglichst dünnem Blech erwünscht. Um die erforderlichen Beulsteifigkeiten trotz Dickenreduzierung der Bleche zu gewährleisten, sind höhere Festigkeiten notwendig. Hierfür finden Bake-hardening Stähle zunehmend Einsatz. Stähle mit Bake-hardening Eigenschaften zeichnen sich durch eine zusätzliche Streckgrenzensteigerung am gezogenen Bauteil aus. Diese wird dadurch erreicht, daß der Werkstoff neben der beim Pressen auftretenden Verformungsverfestigung ("Work-hardening") noch eine zusätzliche Festigkeitssteigerung beim Einbrennlackieren, dem "Bake-hardening", erfährt. Die physikalische Ursache ist eine kontrolliert ablaufende Kohlenstoffalterung. Für Bake-hardening Stähle und deren Anwendungsgebiet ist eine ausreichende Alterungsbeständigkeit für fehlerfreie Oberflächen nach dem Verpressen ebenfalls notwendig.

Ein unlegierter LC-Stahl kann in Durchlauföfen, die einen Überalterungsteil in Linie besitzen, auch als Bake-hardening Stahl erzeugt werden, indem chemische Stahlzusammensetzung, Abkühlrate und Überalterungsbedingung genau aufeinander abgestimmt werden. Dieses Verfahren wird bereits großtechnisch angewendet. Eine Optimierung der Erzeugungsbedingungen wird z.B. von Hayashida et al. (T. Hayashida, M. Oda, T. Yamada, Y. Matsukawa, J. Tanaka: "Development and applications of continuous-annealed low-carbon Al-killed BH steel sheets", Proc. of the Symp. on High-Strength Sheet steels for the Automotive Industry, Baltimore, October 16-19, 1994, p.135) beschrieben.

- 3 -

In anderen Verfahren zur Erzeugung von alterungsbeständigen kaltgewalzten Stählen mit Bake-hardening Eigenschaften in kontinuierlichen Bandanlagen werden niedrig gekohlte Stähle, sogenannte Ultra-low-carbon (ULC) Stähle, verwendet. N. Mizui, A. Okamoto, T. Tanioku: "Recent Development in Bake-hardenable Sheet Steel for Automotive Body Panels"; Internationale Tagung "Stahl im Automobilbau", Würzburg 24.-26.9.1990) beschreiben ein Verfahren auf Basis eines mit Titan teilstabilisierten ULC-Stahles für Feuerbeschichtungsanlagen. Der Kohlenstoffgehalt soll zwischen 15 und 25 ppm liegen. Der Titangehalt wird den Stickstoff- und Schwefelgehalten mit  $48/14 N < Ti < 48 (N/14+S/32)$  angepaßt. Ziel ist die vollständige Abbindung des Stickstoffs in Titanitriden, wobei jedoch zur Gewährleistung des Bake-hardening Effektes eine geringe Menge an Kohlenstoff in Lösung bleiben muß. Eine Erzeugung in Vakuumentgasungsanlagen ist notwendig. Vorteil dieses Verfahrens ist der Wegfall der Überalterungsglühung, wodurch eine Eignung für Feuerbeschichtungsanlagen gegeben ist. Die im Zugversuch ermittelten Bake-hardening Kenngrößen nach 2 % Vordehnung (BH<sub>2</sub>-Wert) erreichen bei den so hergestellten Stählen circa 40 N/mm<sup>2</sup>. Die Streckgrenzen liegen bei ca. 200 N/mm<sup>2</sup>, die Werte für die mittlere senkrechte Anisotropie (r-Wert) bei ca. 1,8.

Für die Darstellung solcher mit Titan teilstabilisierten ULC-Stähle liegen nach W. Bleck, R. Bode, O. Maid, L. Meyer: "Metallurgical Design of High-Strength ULC Steels", Proc. of the Symp. on High-Strength Sheet Steels for the Automotive Industry, Baltimore, October 16-19, 1994) die Titangehalte zwischen dem 0,6- und 3,4-fachen des Stickstoffgehaltes. Der Gesamtgehalt an Kohlenstoff und Stickstoff soll 50 ppm nicht überschreiten.

Die EP 0 620 288 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines nur kaltgewalzten oder feuerbeschichteten kaltgewalzten Stahlbandes in kontinuierlichen Bandanlagen, das neben der Alterungsbeständigkeit hohe Bake-hardening Eigenschaften und aufgrund hoher r-Werte gute Tiefzieheigenschaften besitzt. Hierbei wird ein ULC-Stahl selbst oder ein ULC-Stahl mit entweder einer Titan- oder einer Nioblegierung oberhalb der  $A_{c3}$ -Umwandlungstemperatur, d.h. im Austenitgebiet, geblüht. Die Bake-hardening Werte erreichen bei diesem Verfahren  $100 \text{ N/mm}^2$ . Eine Überalterungsglühung ist nicht notwendig. Als ULC-Stahl muß die Stahlherstellung in einer Vakuumgasungsanlage erfolgen. Schwierigkeiten hinsichtlich der Bandebenheit bereiten bei diesem Verfahren die notwendigen hohen Glühtemperaturen. Eine großtechnische Anwendung dieses Verfahrens ist nicht bekannt.

In Bleck et al. a.a.O. wird darauf hingewiesen, daß die Erzeugung eines alterungsbeständigen Stahles mit guten Umformeigenschaften auf Basis unlegierter LC-Stähle in kontinuierlichen Bandanlagen ohne eine Überalterung nicht möglich ist. Da der Abkühlprozeß in gängigen Feuerbeschichtungsanlagen aufgrund der Schmelztaucheinrichtung eingeschränkt ist, kann hier eine Überalterungsglühung in Linie, wie oben erwähnt, nicht stattfinden. Die Erzeugung alterungsbeständiger Stähle mit Bake-hardening-Eigenschaften in Feuerbeschichtungsanlagen beschränkt sich daher nach bisherigem Stand der Technik ausschließlich auf ULC-Stähle. Somit beinhalten bisher angewendete oder in der Literatur beschriebene Verfahren zur Herstellung von gut umformbarem Kaltfeinblech mit Bake-hardening-Eigenschaften in kontinuierlichen Bandanlagen entweder die oben beschriebene zusätzliche Glühbehandlung für den Fall der Verwendung eines weichen unlegierten Al-beruhigten Tiefziehstahles, was eine Erzeugung in einer gängigen Feuerbeschichtungsanlage nicht erlaubt, oder es müssen

die aufwendiger herzustellenden ULC-Stähle mit sehr geringen Kohlenstoffgehalten verwendet werden. Die oben beschriebenen Verfahren auf Basis der ULC-Stähle umfassen hauptsächlich Stähle mit Streckgrenzen im unteren Bereich bis 240 N/mm<sup>2</sup>. Aufgrund der hohen mittleren r-Werte (> 1,5) eignen sie sich für Preßteile mit hohem Tiefziehanteil.

Daraus leitet sich die Aufgabe ab, ein gut umformbares höherfestes kaltgewalztes Stahlblech oder -band in einer kontinuierlichen Bandanlage ohne eine nachfolgende Überalterungsglühbehandlung alterungsbeständig herzustellen, das außerdem gute Bake-hardening-Eigenschaften besitzt. Die Kombination der hohen Werkstoffgrundfestigkeit und dem Bake-hardening Potential soll zu ausgezeichneten Beulsteifigkeiten der Preßteile führen.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird ein Verfahren zur Erzeugung eines kaltgewalzten Stahlbleches oder -bandes mit guter Umformbarkeit, insbesondere Streckziehbarkeit zur Herstellung von Preßteilen mit hoher Beulsteifigkeit aus einem Stahl folgender Zusammensetzung (in Masse-%):

0,01-0,08 % C

0,10-0,80 % Mn

max. 0,60 % Si

0,015-0,08 % Al

max. 0,005 % N

0,01-0,04 % jeweils Ti und/oder Nb, deren über die zur stöchiometrischen Abbindung des Stickstoffs notwendige Menge hinausgehender Gehalt im Bereich von 0,003 bis 0,015 % Ti bzw. 0,0015 bis 0,008 % Nb liegt, max. 0,15 % von insgesamt eines oder mehrerer Elemente aus der Gruppe Kupfer, Vanadium, Nickel, Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen einschließlich max. 0,08 % P und max. 0,02 % S,

vorgeschlagen, bestehend aus Vorwärmen der gegossenen Bramme auf eine Temperatur oberhalb von 1050 °C, Warmwalzen mit einer Endtemperatur im Bereich von über der  $Ar_3$ -Temperatur bis 950 °C, vorzugsweise im Bereich von 870 bis 950 °C, Haspeln des warmgewalzten Bandes auf eine Temperatur im Bereich von 550 bis 750 °C, Kaltwalzen mit einem Gesamt-Kaltwalzgrad von 40 bis 85 %, rekristallisierendes Glühen des Kaltbandes in einem Durchlaufofen bei einer Temperatur von mind. 720 °C mit anschließenden hohen Abkühlraten von 5 bis 70 K/s und abschließendem Dressieren.

Seine Alterungsbeständigkeit erreicht der Stahl durch eine auf den Stickstoffgehalt abgestimmte Titanzugabe. Diese führt zu einer frühzeitigen vollständigen Abbindung des Stickstoffs, der als ein die Alterungsbeständigkeit stark beeinträchtigendes Element bekannt ist. In den Alterungsuntersuchungen (siehe nachfolgende Beispiele) wurde festgestellt, daß eine ausreichende Alterungsbeständigkeit dann besteht, wenn eine über die zur Stickstoffabbindung hinausgehende Menge an Titan vorhanden ist, so daß die Bildung einer Mindestmenge an Titankarbidn gewährleistet ist. Der Volumenanteil und die Zahl an Titankarbidn dürfen jedoch keinesfalls zu hoch sein, damit der Stahl die für den hohen Umformanspruch notwendige Verfestigungscharakteristik und ausreichende Dehnungs- und Zähigkeitseigenschaften besitzt. Daher sollte die Menge des nicht an Stickstoff gebundenen Nitridbildners 0,003 bis 0,015 % Ti bzw. 0,0015 bis 0,008 % Nb liegen. Diese Begrenzung der Nitridbildnermenge gewährleistet gleichmäßige mechanische Eigenschaften, die gegenüber prozeßbedingten Schwankungen in der Warmbandtemperaturführung (Beeinflussung der Ausscheidungsverteilung) weitgehend invariant sind.

Bei Anwendung dieses Analysenkonzeptes ist sichergestellt, daß nach Abkühlung von Rekristallisationstemperatur genügend Kohlenstoff in gelöster Form vorhanden ist, damit gute Bake-hardening Eigenschaften vorliegen.

Mit oder anstelle von Titan als Mikrolegierungselement kann auch Niob zur Nitrid- und Karbidbildung eingesetzt werden.

Der Siliziumgehalt sollte für feuerverzinktes Feinblech vorzugsweise auf max. 0,15 % begrenzt sein.

Der wirtschaftliche Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß der zusätzliche Prozeßschritt der Überalterungsglühung zum Erreichen der Alterungsbeständigkeit entfällt, obwohl die Stahlzusammensetzung auf Basis der Analyse weicher unlegierter Al-beruhigter (LC)-Stähle beruht. Die Stahlerzeugung kann aufgrund dieses Analysenkonzeptes ohne aufwendige metallurgische Erzeugungsverfahren erfolgen. Außerdem werden Titan oder Niob nur in geringen Mengen benötigt, so daß der Stahl auch hinsichtlich der Legierungszugaben kostengünstig zu erzeugen ist.

Das Herstellungsverfahren des Stahls umfaßt das

- Vorwärmen der gegossenen Bramme auf eine Temperatur oberhalb von 1050 °C,
- Warmwalzen mit einer Endtemperatur im Bereich von > Ar<sub>3</sub> bis 950 °C,
- Haspeln des warmgewalzten Bandes im Temperaturbereich von 550 bis 750 °C,
- Kaltwalzen mit einem Gesamtverformungsgrad von 40 bis 85%,

- 8 -

- Rekristallisierende Glühen des Kaltbandes bei mindestens 720 °C in einem Durchlaufofen
- Abkühlen mit Abkühlraten von 5 bis 70 K/s und
- Dressieren.

Bevorzugt soll das Kaltband mit einer Geschwindigkeit im Bereich von 5 bis 10 K/s auf die Temperatur der Rekristallisationsglühung erhitzt werden. Das rekristallisierende Glühen kann bevorzugt in Linie mit einer Feuerverzinkungsanlage vorgenommen werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Stahlbänder oder -bleche zeichnen sich durch eine hohe Ausgangsstreckgrenze (größer 240 N/mm<sup>2</sup>) und ein hohes Verfestigungsvermögen im Bereich kleiner plastischer Dehnungen aus. Zusammen mit niedrigen Werten der senkrechten Anisotropie, die ein bevorzugtes Fließen aus der Dicke kennzeichnen, sind Preßteile mit hohem Streckziehanteil, z.B. Automobilaußenhautteile, der ideale Anwendungsbereich. Die starke Verfestigung dieses Werkstoffes, die schon bei kleinen plastischen Verformungen auftritt und sich in sehr hohen Work-hardening-Werten äußert, ist ein wesentlicher Punkt für die Eigenschaften des Produktes. Die starke Verfestigung begünstigt die Kraftübertragung auf benachbarte Werkstoffbereiche, wodurch ein lokales frühzeitiges Materialversagen, z.B. Einschnürung, vermieden wird. Der Werkstoff kann somit über die gesamte Preßteilfläche gleichmäßig fließen. Zusätzlich wirken sich die geringen Unterschiede der r-Werte in Abhängigkeit vom Winkel zur Walzrichtung günstig für ein gleichmäßiges Umformverhalten aus. Dieses isotrope Verhalten wird durch kleine Werte der planaren Anisotropie belegt.

Beispiele

Die über Strangguß hergestellten Brammen der erfindungsgemäß hergestellten Stähle A und B, deren chemische Zusammensetzungen in Tabelle 1 aufgeführt sind, wurden in einem Stoßofen auf Temperaturen von ca. 1200 °C wiedererwärmt und auf Enddicken von 2,8-3,3 mm oberhalb der  $A_{r_3}$ -Temperatur warmgewalzt. Die Endwalz- und Haspeltemperaturen sind Tabelle 2 zu entnehmen. Für die Bänder der Stähle A und B wurden zwei Haspeltemperaturklassen angewendet: 730 °C (Stähle A1 und B1) und 600°C (Stähle A2 und B2). Die Bänder wurden mit Verformungsgraden zwischen 65 und 75 % auf Dicken zwischen 0,8 und 1,0 mm kaltgewalzt und anschließend in einer Feuerbeschichtungsanlage erst rekristallisierend geglüht und danach feuerverzinkt. Die Bandtemperatur im Rekristallisationsofen betrug 800 °C. Die Abkühlgeschwindigkeiten nach dem rekristallisierenden Glühen lagen zwischen 10 und 50 K/s. Die verzinkten Bänder wurden mit 1,8 % dressiert und waren danach streckgrenzendehnungsfrei.

Tabellen 2 und 3 zeigen die im Zugversuch ermittelten mechanischen Eigenschaften und Korngrößen der Bänder A und B im Winkel von 90° zur Walzrichtung gemessen. Nur die r-Werte und die Werte für die planare Anisotropie berechnen sich wie folgt jeweils aus drei Zugproben, die in den Winkellagen 0°, 45° und 90° zur Walzrichtung entnommen wurden

$$r_m = (r_{0^\circ} + 2 r_{45^\circ} + r_{90^\circ}) / 4 ,$$

$$\Delta r = (r_{0^\circ} - 2 r_{45^\circ} + r_{90^\circ}) / 2 .$$

Der  $BH_0$ -Wert entspricht dem Anstieg der unteren Streckgrenze nach einer Wärmebehandlung von 20 Minuten bei 170 °C. Die Größe WH gibt die Höhe der Verformungsverfestigung bei einer Reckung der Zugprobe um 2 % an. Sie

- 10 -

wird berechnet, indem die Streckgrenze  $R_{p0,2}$  von der gemessenen Spannung bei 2 % Verformung subtrahiert wird. Die Größe  $BH_2$  entspricht dem Anstieg der unteren Streckgrenze nach einer Wärmebehandlung von 20 Minuten bei 170 °C, gemessen an der 2 % vorgereckten Zugprobe.

Die feuerverzinkten kaltgewalzten Bänder aus den Stählen A und B zeigen nach einer künstlichen Alterung von 60 Minuten bei 100 °C ein nahezu unverändertes Niveau der unteren oder oberen Streckgrenze (Tabelle 3). Auch die Ausprägung der Streckgrenzendehnung bleibt unter 0,5 %, wodurch die Alterungsbeständigkeit für eine fließfigurenfreie Verarbeitung auch nach längeren Lagerzeiten ausreichend ist. Der Verlauf des differentiellen (momentanen) Verfestigungsexponentes (n-Wert) über der Gesamtdehnung ist in Fig. 1 für den Stahl A1 (Haspeltemperatur 730 °C) und in Fig. 2 für den Stahl A2 (Haspeltemperatur 600 °C) aufgetragen. Die Maxima der differentiellen n-Werte sind in Tabelle 2 jeweils aufgeführt; sie erreichen bei den Stählen A und B für beide Haspeltemperaturklassen mindestens 0,170, bei den hohen Haspeltemperaturen sogar mindestens 0,180. Das n-Wert-Maximum der Stähle A und B liegt im Bereich geringer Gesamtdehnungen zwischen 2 und 5 %. Die Streckgrenzen sind für die höhergehaspelten Varianten A1 und B1 ca. 50 N/mm<sup>2</sup> größer als für die niedrig gehaspelten Varianten A2 und B2, so daß durch die Wahl der Haspeltemperatur die Ausgangslage der Streckgrenze festgelegt werden kann. Die Werte für die mittlere senkrechte Anisotropie sind für die erfindungsgemäßen Stähle A1, A2, B1 und B2 mit 1,0-1,1 gering. Unabhängig von der Haspeltemperatur besitzen sie isotrope Eigenschaften mit  $\Delta r$ -Werten zwischen 0 und 0,3. Bei Anwendung der hohen Haspeltemperaturen liegen die Workhardening Werte, die ein Maß für die Verfestigung durch plastische Verformung darstellen, mit ca. 50 N/mm<sup>2</sup> sehr hoch. Unabhängig von der Haspeltemperatur erreichen die

- 11 -

Kenngrößen für das Bake-hardening mit oder ohne Vorverformung in allen Fällen mindestens  $45 \text{ N/mm}^2$ . Der Streckgrenzenanstieg nach der Lackierbehandlung eines gepreßten Teiles kann durch die Summe  $WH+BH_2$  abgeschätzt werden. Bei den hohen Haspeltemperaturen (Stähle A1 und B1) liegen diese Werte mindestens bei  $100 \text{ N/mm}^2$ . Bei den niedrigeren Haspeltemperaturen (Stähle A2 und B2) ist die Summe  $WH+BH_2$  mit mindestens  $60 \text{ N/mm}^2$  immer noch günstig.

In den Tabellen 1, 2 und 3 sind zusätzlich Stähle C bis E zum Vergleich aufgeführt, die im Unterschied zu den Stählen A und B entweder kein Titan enthalten (Stahl E) oder Titangehalte besitzen, die bezogen auf den Stickstoffgehalt unterstöchiometrisch liegen (Stähle C und D mit  $Ti/N < 3.4$ ). Die Werte des Ausgangszustandes, d.h. nicht gealtert, beziehen sich auf den ausdrossierten Zustand. Der Anstieg der unteren Streckgrenze ( $R_{e1}$ ) und der Streckgrenzendehnungen nach einer künstlichen Alterung sind bei diesen Vergleichsstählen deutlich höher als bei den erfindungsgemäß hergestellten Stählen A und B. Vor allem die obere Streckgrenze ( $R_{eh}$ ) nimmt bis zu  $70 \text{ N/mm}^2$  zu. Eine fehlerfreie Verarbeitung nach längerer Auslagerung ist bei den Stählen C bis E nicht möglich.

Der Stahl F enthält kein Titan sondern Niob. Aufgrund der Haspeltemperatur von  $600^\circ\text{C}$  und des Legierens mit Niob liegt seine Streckgrenze mit  $350 \text{ N/mm}^2$  sehr hoch. Der mittlere r-Wert beträgt 1,0 und der  $\Delta r$ -Wert liegt mit - 0,20 für ein gleichmäßiges Umformverhalten günstig. Wie die Stähle A und B, die mit Titan legiert sind, bleibt die untere und obere Streckgrenze bei dem Nb-legierten Stahl F ebenfalls stabil und die Streckgrenzendehnung unter 1 %, so daß auch hier eine fließlinienfreie Verarbeitung nach längeren Lagerzeiten des Werkstoffes möglich ist.

Das Umformverhalten der erfindungsgemäß hergestellten Stähle A1 und B1 wurde in einem praxisnahen Großversuch anhand von formgepreßten PKW-Motorhauben umfangreich untersucht. Es wurden bezüglich Formtreue und Oberfläche der Preßteile einwandfreie Abpreßergebnisse erzielt, die auch bei der Verarbeitung nach einer Lagerzeit von 5 Monaten reproduzierbar waren.

Tabelle 1

Stahl	C	Mn	Si	P	S	Al	N	Ti	Nb	Ti/N
A	0.042	0.24	0.01	0.009	0.005	0.037	0.0028	0.016	-	5.7
B	0.041	0.24	0.05	0.009	0.005	0.042	0.0025	0.015	-	6.0
C	0.050	0.25	0.01	0.009	0.010	0.030	0.0042	0.009	-	2.1
D	0.044	0.26	0.01	0.011	0.007	0.036	0.0034	0.009	-	2.6
E	0.031	0.23	0.01	0.010	0.011	0.039	0.0045	-	-	-
F	0.062	0.71	0.01	0.016	0.006	0.043	0.0064	-	0.022	-

Tabelle 2

Stahl	Endwalz- temperatur (°C)	Haspel- temperatur (°C)	Kaltwalz- grad (%)	Kaltband- dicke (mm)	R <sub>p0.2</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	R <sub>m</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	A (%)	mittlerer r-Wert	Δ r	Korngröße in μm <sup>2</sup>
A1	910	730	70	1.0	262	375	33	1.1	0.25	180
A2	870	600	70	1.0	315	390	35	1.0	0.18	130
B1	900	730	73	0.8	265	375	31	1.0	0.28	170
B2	870	600	70	1.0	318	395	34	1.1	0.15	130
C	870	570	61	1.5	285	373	33			
D	880	600	65	1.0	298	390	33			
E	900	760	68	0.9	232	365	32			250
F	890	600	65	1.0	350	423	33	1.0	-0.20	100

Stahl	$\Delta R_{el}$ nach Alterung (N/mm <sup>2</sup> )	$\Delta R_{eh}$ nach Alterung (N/mm <sup>2</sup> )	ARe nach Alterung (%)	WH (N/mm <sup>2</sup> )	BH0 (N/mm <sup>2</sup> )	BH2 (N/mm <sup>2</sup> )	$\rho_{max}$	$\epsilon_{nmax}$ (%)	Bemerkung
A1	0	3	< 0.5	51	63	65	0.187	3.0	Erfindung
A2	0	2	< 0.5	11	45	53	0.171	3.5	Erfindung
B1	1	3	< 0.3	44	61	58			Erfindung
B2	2	3	< 0.5	20	41	52			Erfindung
C	14	63	3						Vergleich
D	17	55	3						Vergleich
E	21	46	2.5						Vergleich
F	0	1	< 0.5	33	46	47			Erfindung

**Tabelle 3:** Alterungseigenschaften, Work- und Bake-hardening-Werte der untersuchten Stähle

Die Zugversuche wurden an Proben mit Meßlängen von 80mm durchgeführt.  
 "ΔRel nach Alterung" gibt den Zuwachs der unteren Streckgrenze nach einer künstlichen Alterung der Zugproben (100°C, 60 Minuten) an.  
 "ΔReh nach Alterung" gibt den Zuwachs der oberen Streckgrenze nach einer künstlichen Alterung der Zugproben (100°C, 60 Minuten) an.  
 "ARe nach Alterung" gibt die Streckgrenzendehnung nach einer künstlichen Alterung der Zugproben (100°C, 60 Minuten) an.  
 "WH" gibt die Verformungsverfestigung (Work-hardening) nach 2% Reckung an.  
 "ρ<sub>max</sub>" gibt das Maximum des differentiellen n-Wertes an.  
 "ε<sub>nmax</sub>" ist die Gesamtdehnung, bei der das Maximum des n-Wertes auftritt.

- 15 -

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung eines kaltgewalzten Stahlbleches oder -bandes mit guter Umformbarkeit, insbesondere Streckziehbarkeit zur Herstellung von Preßteilen mit hoher Beulsteifigkeit aus einem Stahl folgender Zusammensetzung (in Masse-%):

0,01 bis 0,08 % C

0,10 bis 0,80 % Mn

max. 0,60 % Si

0,015 bis 0,08 % Al

max. 0,005 % N

0,01 bis 0,04 % jeweils Ti und/oder Nb mit der Maßgabe, daß der über die zur stöchiometrischen Abbindung von Stickstoff notwendige Menge hinausgehende Gehalt im Bereich von 0,003 bis 0,015 % Ti bzw. 0,0015 bis 0,008 % Nb liegt, ferner max. 0,15 % insgesamt eines oder mehrerer Elemente aus der Gruppe Kupfer, Vanadium, Nickel, Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen, einschließlich max. 0,08 % P, max. 0,02 % S,

bestehend aus Vorwärmen der gegossenen Bramme auf eine Temperatur oberhalb von 1050 °C, Warmwalzen mit einer Endtemperatur im Bereich von oberhalb Ar<sub>3</sub> bis 950 °C, Haspeln des warmgewalzten Bandes bei einer Temperatur im Bereich von 550 bis 750 °C, Kaltwalzen mit einem Gesamtverformungsgrad von 40 bis 85 %, rekristallisierendes Glühen des Kaltbandes bei einer Temperatur von mind. 720 °C in einem Durchlaufofen, Abkühlen mit Abkühlraten von 5 bis 70 K/s und abschließendem Dressieren.

- 16 -

2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß das  
Kaltband mit einer Geschwindigkeit im Bereich von 5 bis  
10 K/s auf die Temperatur der Rekristallisationsglühung  
erhitzt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet, daß das  
rekristallisierende Glühen des kaltgewalzten Bandes in  
Linie mit einer Feuerverzinkungsanlage vorgenommen wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem der Silizium-  
gehalt auf max. 0,15 % begrenzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß das  
Endwalzen bei einer Temperatur im Bereich von 870 bis  
950 °C erfolgt.

1/1

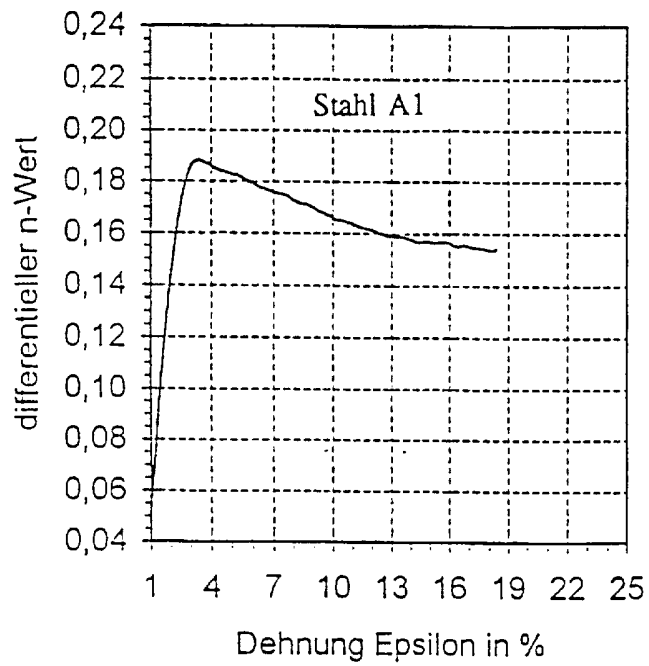


Fig. 1

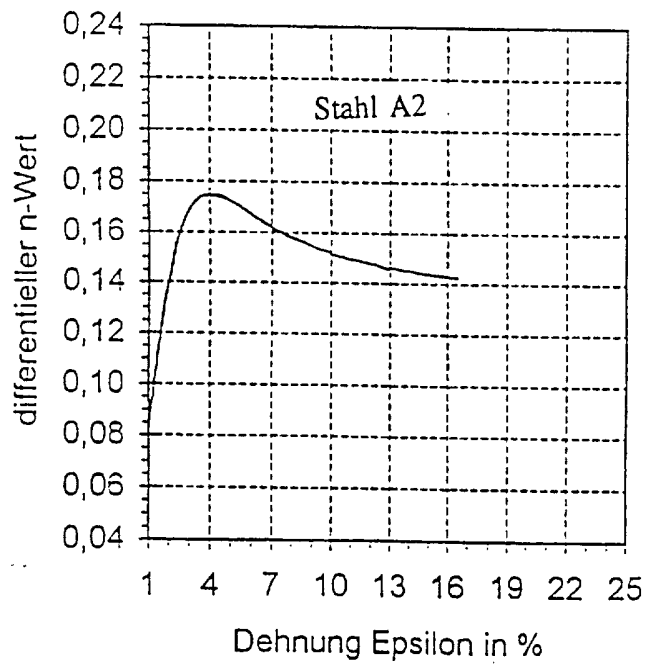


Fig. 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter.    nal Application No  
PCT/EP 97/02169

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6    C21D8/04				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6    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 practical, search terms used)				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	PROCEEDINGS OF THE SYMPOSIUM ON: HIGH-STRENGTH SHEET STEELS FOR THE AUTOMOTIVE INDUSTRY, IRON & STEEL SOCIETY, 16 - 19 October 1994, BALTIMORE, US, pages 135-139, XP002038992 T. HAYASHIDA ET AL.: "Development and application of continuous-annealed low-carbon Al-killed BH steel sheets" cited in the application see the whole document <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	1		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.				
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
* Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                     *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                      *E* earlier document 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                 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                     *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.                      *&amp;* document member of the same patent family                 </td> </tr> </table>			*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document 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
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document 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	Date of mailing of the international search report			
27 August 1997	11.09.97			
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer  Sutor, W		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 97/02169

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	INTERNATIONALE TAGUNG: "STAHL IM AUTOMOBILBAU", VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE, PREPRINTS, 24 - 26 September 1990, WÜRZBURG, DE, pages 85-94, XP002038993 N. MIZUI ET AL.: "Recent Development in Bake-hardenable Sheet Steel for Automotive Body Panels" cited in the application see the whole document ---	1
A	PROCEEDINGS OF THE SYMPOSIUM ON: HIGH-STRENGTH SHEET STEELS FOR THE AUTOMOTIVE INDUSTRY, IRON & STEEL SOCIETY, 16 - 19 October 1994, BALTIMORE, US, pages 141-148, XP002038994 W. BLECK ET AL.: "METALLURGICAL DESIGN OF HIGH-STRENGTH ULC STEELS " cited in the application see the whole document ---	1
A	EP 0 620 288 A (NIPPON STEEL CORPORATION) 19 October 1994 cited in the application see claims 1,13 ---	1
A	DE 38 03 064 C (STAHLWERKE PEINE-SALZGITTER AG) 6 April 1989 see claim 1 ---	1
A,P	DE 195 47 181 C (FRIED. KRUPP AG HOESCH-KRUPP) 10 October 1996 see claim 1 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Application No

PCT/EP 97/02169

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 620288 A	19-10-94	JP 6122939 A WO 9405823 A JP 6122940 A	06-05-94 17-03-94 06-05-94
-----			
DE 3803064 C	06-04-89	DE 3843732 A WO 8907158 A DE 58906176 D EP 0400031 A GR 1000537 B JP 8014003 B JP 3503185 T RU 2018542 C US 5139580 A	05-07-90 10-08-89 16-12-93 05-12-90 25-08-92 14-02-96 18-07-91 30-08-94 18-08-92
-----			
DE 19547181 C	10-10-96	EP 0780480 A PL 317513 A	25-06-97 23-06-97
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 97/02169

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 6 C21D8/04		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C21D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PROCEEDINGS OF THE SYMPOSIUM ON: HIGH-STRENGTH SHEET STEELS FOR THE AUTOMOTIVE INDUSTRY, IRON & STEEL SOCIETY, 16. - 19. Oktober 1994, BALTIMORE, US, Seiten 135-139, XP002038992 T. HAYASHIDA ET AL.: "Development and application of continuous-annealed low-carbon Al-killed BH steel sheets" in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument --- -/--	1
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> 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" älteres Dokument, 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen 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  <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">27. August 1997</p>	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">1 1. 09. 97</p>	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Sutor, W</p>	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 97/02169

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	INTERNATIONALE TAGUNG: "STAHL IM AUTOMOBILBAU", VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE, PREPRINTS, 24. - 26. September 1990, WÜRZBURG, DE, Seiten 85-94, XP002038993 N. MIZUI ET AL.: "Recent Development in Bake-hardenable Sheet Steel for Automotive Body Panels" in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1
A	PROCEEDINGS OF THE SYMPOSIUM ON: HIGH-STRENGTH SHEET STEELS FOR THE AUTOMOTIVE INDUSTRY, IRON & STEEL SOCIETY, 16. - 19. Oktober 1994, BALTIMORE, US, Seiten 141-148, XP002038994 W. BLECK ET AL.: "METALLURGICAL DESIGN OF HIGH-STRENGTH ULC STEELS " in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1
A	EP 0 620 288 A (NIPPON STEEL CORPORATION) 19. Oktober 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,13 ---	1
A	DE 38 03 064 C (STAHLWERKE PEINE-SALZGITTER AG) 6. April 1989 siehe Anspruch 1 ---	1
A,P	DE 195 47 181 C (FRIED. KRUPP AG HOESCH-KRUPP) 10. Oktober 1996 siehe Anspruch 1 -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02169

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 620288 A	19-10-94	JP 6122939 A	06-05-94
		WO 9405823 A	17-03-94
		JP 6122940 A	06-05-94
-----			
DE 3803064 C	06-04-89	DE 3843732 A	05-07-90
		WO 8907158 A	10-08-89
		DE 58906176 D	16-12-93
		EP 0400031 A	05-12-90
		GR 1000537 B	25-08-92
		JP 8014003 B	14-02-96
		JP 3503185 T	18-07-91
		RU 2018542 C	30-08-94
		US 5139580 A	18-08-92
-----			
DE 19547181 C	10-10-96	EP 0780480 A	25-06-97
		PL 317513 A	23-06-97
-----			