(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
26. Januar 2017 (26.01.2017)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/013193 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
*C21D 8/02* (2006.01) *C22C 38/14* (2006.01)
*C21D 9/46* (2006.01) *C22C 38/18* (2006.01)
*C22C 38/02* (2006.01) *C22C 38/34* (2006.01)
*C22C 38/04* (2006.01) *C22C 38/38* (2006.01)
*C22C 38/06* (2006.01) *C22C 38/60* (2006.01)
*C22C 38/12* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/067347

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Juli 2016 (20.07.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2015 111 866.1 22. Juli 2015 (22.07.2015) DE

(71) Anmelder: **SALZGITTER FLACHSTAHL GMBH** [DE/DE]; Eisenhüttenstraße 99, 38239 Salzgitter (DE).

(72) Erfinder: **PALZER, Peter**; Schloßstraße 10, 38704 Liebenburg (DE). **GEORGEOU, Zacharias**; Güldenstraße 26, 38100 Braunschweig (DE).

(74) Anwalt: **MOSER GÖTZE & PARTNER PATENTANWÄLTE MBB**; Paul-Klinger-Str. 9, 45127 Essen (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 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, 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)*

**(54) Title**: FORMABLE LIGHTWEIGHT STEEL WITH IMPROVED MECHANICAL PROPERTIES AND METHOD FOR PRODUCING SEMI-FINISHED PRODUCTS FROM SAID STEEL

**(54) Bezeichnung** : UMFORMBARER LEICHTBAUSTAHL MIT VERBESSERTEN MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HALBZEUG AUS DIESEM STAHL

**(57) Abstract**: The invention relates to a formable lightweight steel having improved mechanical properties and high resistance to delayed hydrogen-induced cracking and hydrogen embrittlement, comprising the following elements (in wt.%): C 0.02 to ≤1.0; Mn 3 to 30; Si ≤4; P max. 0.1; S max. 0.1; N max. 0.03; Sb 0.003 to 0.8, particularly advantageously to 0.5, as well as at least one or more of the following carbide-forming elements in the specified proportions (in wt.%): Al ≤15; Cr >0.1 to 8; Mo 0.05 to 2; Ti 0.01 to 2; V 0.005 to 1; Nb 0.00 to 1; W 0.005 to 1; Zr 0.001 to 0.3; with the remainder consisting of iron including the usual steel-accompanying elements, with the optional addition of the following elements in wt.%: Ni max. 5, Co max. 10, Ca max. 0.005, B max. 0.01 and Cu 0.05 to 2. The invention also relates to a method for producing said lightweight steel.

**(57) Zusammenfassung**: Die Erfindung betrifft einen umformbaren Leichtbaustahl mit verbesserten mechanischen Eigenschaften und einem hohen Widerstand gegen verzögerte wasserstoffinduzierte Rissbildung und Wasserstoffversprödung mit den Elementen (in Gew.-%): C 0,02 bis ≤1,0; Mn 3 bis 30; Si ≤4; P max. 0,1; S max.0,1; N max. 0,03; Sb 0,003 bis 0,8, insbesondere vorteilhaft bis 0,5 sowie mindestens eines oder mehrere der folgenden karbidbildenden Elemente in den angegebenen Gehalten (in Gew.-%): Al ≤15; Cr > 0,1 bis 8; Mo 0,05 bis 2; Ti 0,01 bis 2; V 0,005 bis 1; Nb 0,00 bis 1; W 0,005 bis 1; Zr 0,001 bis 0,3; Rest Eisen einschließlich üblicher stahlbegleitender Elemente, mit optionaler Zugabe folgende Elemente in Gew.-%: max. 5 Ni, max. 10 Co, max. 0,005 Ca, max. 0,01 B und 0,05 bis 2 Cu. Auch betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des vorgenannten Leichtbaustahls.

WO 2017/013193 A1

# UMFORMBARER LEICHTBAUSTAHL MIT VERBESSERTEN MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HALBZEUG AUS DIESEM STAHL

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen umformbaren Leichtbaustahl mit verbesserten mechanischen Eigenschaften und einem hohen Widerstand gegen verzögerte wasserstoffinduzierte Rissbildung, gemäß Patentanspruch 1. Des Weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Halbzeug aus diesem Stahl.

Unter Halbzeug wird im Folgenden aus diesem Stahl hergestelltes Warm- oder Kaltband oder ein daraus hergestelltes Zwischen- oder Endprodukt, wie zum Beispiel Rohre, verstanden.

In den letzten Jahren hat es große Entwicklungsfortschritte auf dem Gebiet der sogenannten Leichtbaustähle gegeben, die sich durch ein geringes spezifisches Gewicht bei gleichzeitig hohen Festigkeiten und Zähigkeiten auszeichnen sowie eine hohe Duktilität aufweisen und damit für den Fahrzeugbau von großem Interesse sind.

Bei diesen im Ausgangszustand austenitischen Stählen wird durch den hohen Anteil von Legierungsbestandteilen (Si, Al) mit einem spezifischen Gewicht weit unterhalb des spezifischen Gewichts von Eisen eine für die Automobilindustrie vorteilhafte Gewichtsreduzierung unter Beibehaltung der bisherigen Konstruktionsbauweise erreicht.

Der aus der Offenlegungsschrift DE 10 2004 061 284 A1 bekannte umformbare Leichtbaustahl weist zum Beispiel folgende Legierungszusammensetzung (in Gew.-%) auf: C 0,04 bis ≤ 1,0, Al 0,05 bis < 4,0, Si 0,05 bis ≤ 6,0, Mn 9,0 bis < 18,0, Rest Eisen einschließlich üblicher Stahlbegleitelemente. Optional können je nach Anforderung Cr, Cu, Ti, Zr, V und Nb zugegeben werden.

Dieser Leichtbaustahl weist ein teilstabilisiertes γ-Mischkristall-Gefüge mit definierter Stapelfehlerenergie mit einem z. T. multiplen TRIP-Effekt auf, der die spannungs- oder dehnungsinduzierte Umwandlung eines flächenzentrierten γ-Mischkristalls (Austenit) in einen ε-Martensit (hexagonal dichteste Kugelpackung) und anschließend

bei weiterer Verformung in einen raumzentrierten ε-Martensit und Restaustenit ermöglicht.

Der hohe Umformgrad wird durch TRIP- (Transformation Induced Plasticity) und TWIP- (Twinning Induced Plasticity) Eigenschaften des Stahles erreicht.

Bei diesem und vergleichbaren Stählen kann aber bei Vorliegen von Eigenspannungen im Material in Abhängigkeit vom Gefüge und der Festigkeit eine durch Wasserstoff ausgelöste verzögerte Versprödung und in Folge dessen eine Rissbildung auftreten.

Zur Überwindung dieses Problems ist in der Offenlegungsschrift DE 10 2004 061 284 A1 bereits vorgeschlagen worden, den Wasserstoffgehalt auf < 20 ppm vorzugsweise auf < 5 ppm zu begrenzen.

Dieser Vorschlag ist zwar hilfreich aber noch nicht ausreichend, da selbst bei niedrig eingestellten Wasserstoffgehalten trotzdem noch der Effekt der verzögerten Rissbildung auftreten kann. Außerdem können bei der Stahlherstellung aus verschiedenen Gründen Überschreitungen des festgelegten Maximalwertes für Wasserstoff vorkommen, die legierungsmäßig zwar toleriert werden können, aber die Gefahr des Auftretens einer Wasserstoffversprödung vergrößern.

Aus der Offenlegungsschrift WO 2011/154153 A1 ist ein austenitischer Stahl bekannt, der einen hervorragenden Widerstand gegen verzögerte Rissbildung aufweisen soll. Der Stahl enthält neben Eisen und Verunreinigungen in Gew.-%: 0,5 bis 0,8 C,10 bis 17 Mn, mindestens 1,0 Al, höchstens 0,5 Si, höchstens 0,020 S, höchstens 0,050 P, 50 bis 200 ppm N und 0,050 bis 0,25 V.

Aus der Offenlegungsschrift WO 2009/142362 A1 ist eine Stahllegierung für ein hochfestes kaltgewalztes Stahlblech bekannt, die ebenfalls einen verbesserten Widerstand gegen verzögerte Rissbildung aufweisen soll. Der Stahl enthält neben Eisen und Verunreinigungen in Gew.-%: 0,05 bis 0,3 C, 0,3 bis 1,6 Si, 4,0 bis 7,0 Mn, 0,5 bis 2,0 Al, 0,01 bis 0,1 Cr, 0,02 bis 0,1 Ni, 0,005 bis 0,03 Ti, 5 bis 30 ppm B, 0,01 bis 0,03 Sb und 0,008 oder weniger S.

Des Weiteren ist aus der Offenlegungsschrift EP 2 128 293 A1 ein Leichtbaustahl mit einer verbesserten Dehnung bekannt, aufweisend neben Eisen und Verunreinigungen in Gew.-%: 0,2 bis 0,8 C, 2 bis 10 Mn, 0,2 oder weniger P, höchstens 0,015 S, 3,0 bis 15 Al, höchstens 0,01 N und einem Verhältnis Mn/Al von 0,4 bis 1,0.

Ferner ist in der Offenlegungsschrift US 2009/0050622 A1 bereits ein Verfahren zur kontinuierlichen Wärmebehandlung von Bandstahl beschrieben, dessen Banddicke entlang seiner Länge variiert. Dieser Bandstahl mit variierender Dicke wird kontinuierlich durch sogenanntes flexibles Walzen hergestellt. Hierbei wird ein Walzspalt einer Walzanlage während der Produktion des Bandstahls gezielt variiert.

Aufgabe der Erfindung ist es einen Leichtbaustahl der gattungsgemäßen Art anzugeben, der unter Beibehaltung sehr guter mechanischer Eigenschaften (Duktilität, Festigkeit) nicht den Effekt einer verzögerten Rissbildung bzw. Wasserstoffversprödung aufweist.

Diese Aufgabe wird ausgehend vom Oberbegriff in Verbindung mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruches 1 und in Bezug auf ein Verfahren durch die Merkmale des Anspruchs 6 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind Gegenstand von Unteransprüchen.

Nach der Lehre der Erfindung weist der umformbare Leichtbaustahl mit TRIP- und TWIP-Eigenschaften folgende Elemente in Gew.-% auf:

C 0,02 bis ≤1,0

Mn 3 bis 30

Si ≤ 4

P max. 0,1

S max. 0,1

N max. 0,03

Sb 0,003 bis 0,8, vorteilhaft bis max. 0,5

sowie mindestens eines oder mehrere der folgenden karbidbildenden Elemente in den angegebenen Gehalten (in Gew.-%):

Al ≤ 15

Cr > 0,1 bis 8

Mo 0,05 bis 2

Ti 0,01 bis 2
V 0,005 bis 1
Nb 0,005 bis 1
W 0,005 bis 1
Zr 0,001 bis 0,3
Rest Eisen einschließlich üblicher stahlbegleitender Elemente, mit optionaler Zugabe folgender Elemente in Gew.-%: max. 5 Ni, max. 10 Co, max. 0,005 Ca, max. 0,01 B und 0,05 bis 2 Cu.

Überraschend wurde im Rahmen von umfangreichen Untersuchungen erkannt, dass durch Zulegieren von Antimon (Sb) in den angegebenen Grenzen die Diffusion von Elementen, insbesondere C, N und O, behindert wird und dadurch in Verbindung mit einer gezielten Wärmebehandlung das Werkstoffverhalten vorteilhaft beeinflusst werden kann.

Die Zugabe von Antimon führt dazu, dass die Karbide langsamer wachsen und somit feiner verteilt und kleiner ausgeschieden werden. Dadurch werden Legierungselemente effektiver genutzt, was zu kostengünstigeren Legierungskonzepten führt bei verbesserten mechanischen Eigenschaften und einer deutlichen Verbesserung im Hinblick auf die Vermeidung von verzögerter wasserstoffinduzierter Rissbildung (delayed fracture) und Wasserstoffversprödung (hydrogen embrittlement).

Als günstig hat es sich herausgestellt, wenn das Verhältnis von Sb/C einen Wert von 1,5 nicht überschreitet. Werte über 1,5 bringen keinen weiteren Vorteil im Sinne der Erfindung und bewirken vor allem negative Effekte wie beispielsweise einen Verlust an Duktilität und Zähigkeit durch Ausscheidung von Antimon an den Korngrenzen.

Erfindungsgemäß wird bei der Beurteilung der mechanischen Eigenschaften das Produkt aus Zugfestigkeit und Bruchdehnung zugrunde gelegt, das ein Maß für die Leistungsfähigkeit des Werkstoffes ist.

Bei Versuchen wurde festgestellt, dass bei den erfindungsgemäßen Legierungen die Zugfestigkeit und Bruchdehnung durch die Zugabe von Antimon im Vergleich zu Stahllegierungen, bei denen kein Antimon zugegeben wird, deutlich höher ist,

wodurch kostengünstigere und höherwertigere Stähle erzeugt werden können.

Es wurde außerdem erkannt, dass die oben beschriebene Wirkung von Antimon durch eine Wärmebehandlung des Stahls deutlich gesteigert werden kann.

Um eine weitere Verbesserung der geforderten Eigenschaften zu erzielen, wird das aus der erfindungsgemäßen Legierung durch Umformung erzeugte Produkt bzw. Halbzeug, das zum Beispiel Warmband, Kaltband, flexibel gewalztes Warm- oder Kaltband, ein Rohr oder ein Karosseriebauteil sein kann, daher vorteilhaft einer Wärmebehandlung bei 480 bis 770 °C für 1 Minute bis 48 h Stunden, beispielsweise in einer Haubenglühe mit vorwiegend langen Glühzeiten oder in einer Durchlaufglühe mit vorwiegend kurzen Glühzeiten unterzogen.

Eine solche Glühung kann aber auch bereits schon vor der endgültigen Formgebung zu einem Fertigprodukt stattfinden, beispielsweise am Kaltband, welches anschließend weiterverarbeitet wird. Der Zeitpunkt der Glühung kann daher flexibel dem Fertigungsprozess angepasst werden. Eine Glühung des Endproduktes zusätzlich zu einer bereits erfolgten Glühung des Halbzeuges kann zu einer weiteren Verbesserung der Werkstoffeigenschaften führen.

Weiterhin wird die Erfindung durch ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Stahls mit folgenden Schritten realisiert:

- Vergießen des Stahls nach dem Stranggussverfahren oder Dünnbrammengießverfahren oder einem endabmessungsnahen horizontalen oder vertikalen Bandgießverfahren,
- Warmwalzen der gegossenen Bramme beziehungsweise des gegossenen Bandes mit einer Dicke von mehr als 5 mm auf eine einheitliche Dicke oder flexibles Warmwalzen der gegossenen Bramme beziehungsweise des gegossenen Bandes mit einer Dicke von mehr als 5 mm auf unterschiedliche Dicken,
- Optionales Kaltwalzen des auf eine einheitliche Dicke gewalzten Warmbandes oder mittels endabmessungsnahem Gießverfahren hergestellten maximal 5 mm dicken gegossen Bandes auf eine einheitliche Dicke oder optionales flexibles Kaltwalzen des auf eine einheitliche Dicke gewalzten Warmbandes oder mittels endabmessungsnahem Gießverfahren hergestellten maximal 5 mm dicken gegossen Bandes auf unterschiedliche Dicken,

- Optionales Glühen des Warm- oder Kaltbandes mit folgenden Parametern: Glühtemperatur: 480 bis 770 °C, Glühdauer: 1 Minute bis 48 Stunden.

In Bezug auf das mittels eines endabmessungsnahen Gießverfahrens hergestellte maximal 5 mm dicke gegossene Band ist besonders vorteilhaft, dies auf eine einheitliche Dicke kaltzuwalzen wird oder auf unterschiedliche Dicken flexibel kaltzuwalzen und dann das Kaltband mit folgenden Parametern zu glühen: Glühtemperatur: 480 bis 770 °C, Glühdauer: 1 Minute bis 48 Stunden.

Bei Legierungen mit Al-Gehalten von > 1 Gew.-% wird die Glühbehandlung bevorzugt bei Temperaturen von 670 bis 770 °C bei Glühzeiten von 1 Minute bis 12 Stunden durchgeführt, da niedrigere Temperaturen und längere Glühzeiten zu geringerer Zugfestigkeit und Bruchdehnung führen.

Für die Glühung selbst wird bei Warmband, Kaltband und flexibel gewalzten Bändern für kurze Glühzeiten bevorzugt eine Durchlaufglühe und für lange Glühzeiten bevorzugt eine Haubenglühe genutzt. Für andere Halbzeuge und Produkte können andere Glühvorrichtungen, mit den vorgegebenen Parametern, wie zum Beispiel ein Muffelofen, eingesetzt werden.

Mit der Erfindung ist die Herstellung kostengünstiger Sb-legierter höher manganhaltiger Stähle möglich, die eine bessere Zugfestigkeit und Bruchdehnung aufweisen als nicht Sb-legierte höher manganhaltige Stähle mit gleicher chemischer Zusammensetzung.

Außerdem wird durch die Zugabe von Antimon auch das Verhalten gegenüber Wasserstoff (verzögerte Rissbildung und Wasserstoffversprödung) deutlich verbessert.

Ursächlich für die Verbesserung der Werkstoffeigenschaften ist, dass durch Antimon die Diffusion von Kohlenstoff und Aluminium behindert wird. Des Weiteren senkt Antimon die Grenzflächenenergie, was zu einer feineren Verteilung der Karbide führt. Die verminderte Kohlenstoffdiffusion verzögert somit die lokale Anreicherung von Kohlenstoff an den Korngrenzen und im Gefüge sowie in Verbindung mit Aluminium die Bildung von Kappa-Karbiden beziehungsweise insbesondere mit V, Nb, Mo, Cr,

W, Zr und Ti die Bildung lokaler größerer Karbide. Die Homogenität des Werkstoffs wird dadurch verbessert mit den beschriebenen positiven Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften und den Widerstand gegen verzögerte Rissbildung und Wasserstoffversprödung. Die Ausscheidung fein verteilter Karbide führt zu einer Kornfeinung im Gefüge, welche mit einer Verbesserung des Verhaltens gegenüber wasserstoffbedingter negativer Effekte (verzögerte Rissbildung, Wasserstoffversprödung) sowie einer Erhöhung der Festigkeit und Verbesserung der Zähigkeits- und Dehnungseigenschaften einher geht.

Durch die erfindungsgemäße Zugabe von Antimon in geringen Gehalten bis max. 0,8 Gew. % wird das Verhalten des Werkstoffs gegenüber wasserstoffbedingten Einflüssen daher deutlich verbessert.

Die Zugabe zu großer Mengen Antimon bewirkt dagegen eine unerwünscht starke Ausscheidung von Antimon an den Korngrenzen und vermindert dadurch die Zähigkeit- und Dehnungseigenschaften. Damit Antimon wirksam werden kann, sind mindestens Gehalte von 30 ppm notwendig. Antimon-Gehalte von über 0,8 Gew.-% verspröden allerdings den Werkstoff und sind deshalb zu vermeiden. Optimal liegt der maximale Gehalt an Antimon bei 0,5 Gew.-%.

Die kleinen im Vergleich zum Stand der Technik sehr viel feiner verteilt ausgeschiedenen Karbide (vorwiegend Cr-, Mo-, Ti-, Nb-, V-, W-, Zr- und Kappa-Karbide) verbessern den Nutzungsgrad der entsprechenden Legierungselemente, was potentiell eine Verringerung der Zugabemenge ermöglicht. Des Weiteren wird durch die verringerte Kohlenstoffdiffusion und das verringerte Kornwachstum aufgrund der Zulegierung von Antimon das Prozessfenster für die erfindungsgemäß notwendigen Wärmebehandlungen vergrößert, das heißt, der Stahl reagiert bezüglich der resultierenden mechanischen Eigenschaften unempfindlicher auf Prozessschwankungen (Temperatur, Zeit).

Nachfolgend werden die positiven Effekte der erfindungsgemäß verwendeten Legierungs-elemente beschrieben:

Al: Verbessert die Festigkeits- und Dehnungseigenschaften, senkt die spezifische Dichte, und beeinflusst das Umwandlungsverhalten der erfindungsgemäßen

Legierungen. Gehalte an Al von mehr als 15 Gew.-% verschlechtern die Dehnungseigenschaften, weshalb ein Maximalgehalt von 15 Gew.-% festgelegt wird. Hohe Al-Gehalte von größer gleich 4 Gew.-% wirken in Verbindung mit hohen C-Gehalten von größer gleich 0,6 Gew.-% als Karbidbildner für Kappa-Karbide. Unter 4 Gew.-% verzögert Al die Ausscheidung von Karbiden.

B: Verbessert die Festigkeit und stabilisiert den Austenit. Gehalte von mehr als 0,01 Gew.-% führen zu einer Versprödung des Werkstoffs, weshalb ein Maximalgehalt von 0,01 Gew.-% festgelegt wird.

C: Wird benötigt zur Bildung von Karbiden, stabilisiert den Austenit und erhöht die Festigkeit. Gehalte von mehr als 1 Gew.-% C verschlechtern die Schweißeigenschaften und führen zur Ausscheidung unerwünscht großer Karbide und damit zur Verschlechterung der Dehnungs- und Zähigkeitseigenschaften, weshalb ein maximaler Gehalt von 1 Gew.-% festgelegt wird. Um eine ausreichende Festigkeit des Werkstoffs zu erreichen, ist eine Mindestzugabe von 0,01 Gew.-% erforderlich.

Ca: Dient zur Modifikation nichtmetallischer oxidischer Einschlüsse, welche zu Inhomogenitäten und einem unerwünschten Werkstoffversagen führen können. Aufgrund seines hohen Dampfdrucks in flüssigem Stahl wird der Gehalte auf maximal 0,005 Gew.-% begrenzt.

Co: Erhöht Festigkeit des Stahls, stabilisiert den Austenit und verbessert die Warmfestigkeit. Gehalte von über 10 Gew.-% verschlechtern die Dehnungseigenschaften, weshalb ein Maximalgehalt von 10 Gew.-% festgelegt wird.

Cr: Verbessert die Festigkeit und verringert die Korrosionsrate, verzögert die Ferrit- und Perlitbildung und bildet Karbide. Der maximale Gehalt wird mit. 8 Gew.-% festgelegt, da höhere Gehalte eine Verschlechterung der Dehnungseigenschaften zur Folge haben.

Cu: Verringert die Korrosionsrate und steigert die Festigkeit. Gehalte oberhalb 2 Gew.-% verschlechtern die Herstellbarkeit durch Bildung niedrig schmelzender Phasen beim Vergießen und Warmwalzen weshalb ein Maximalgehalt von 2 Gew.-%

festgelegt wird.

Mn: Stabilisiert den Austenit, erhöht die Festigkeit und die Zähigkeit und ermöglicht eine verformungsinduzierte Martensit- und/oder Zwillingsbildung in den erfindungsgemäßen Legierungen. Gehalte kleiner 3 Gew.-% sind nicht ausreichend zur Stabilisierung des Austenits und verschlechtern somit die Dehnungseigenschaften, während bei Gehalten größer 30 Gew.-% keine weiteren Vorteile erwartet werden und die Herstellung aufgrund des niedrigen Mn-Dampfdrucks erschwert wird.

Mo: Wirkt als starker Karbidbildner und erhöht die Festigkeit. Gehalte an Mo von über 2 Gew.-% verschlechtern die Dehnungseigenschaften, weshalb ein Maximalgehalt von 2 Gew.-% festgelegt wird.

Nb + V: Wirken insbesondere durch die Bildung von Karbiden kornfeinend, wodurch gleichzeitig die Festigkeit, Zähigkeit und Dehnungseigenschaften verbessert werden. Gehalte von über 1 Gew.-% bringen keine weiteren Vorteile.

Ni: Stabilisiert den Austenit und verbessert Dehnungseigenschaften insbesondere bei niedrigen Anwendungstemperaturen. Mehr als die Zugabe von 5 Gew.-% Ni bringt keinen weiteren Vorteil.

Si: Behindert die Kohlstoffdiffusion, verringert die spezifische Dichte und erhöht die Festigkeit und Dehnungs- sowie Zähigkeitseigenschaften. Des Weiteren konnte eine Verbesserung der Kaltwalzbarkeit durch Zulegieren von Si beobachtet werden. Gehalte von mehr als 4 Gew.-% führen zu einer Versprödung des Werkstoffs und beeinflussen die Warm- und Kaltwalzbarkeit negativ, weshalb ein maximaler Gehalt von 4 Gew.-% festgelegt wird.

Ti: Wirkt als Karbidbildner kornfeinend, wodurch gleichzeitig die Festigkeit, Zähigkeit und Dehnungseigenschaften verbessert werden und vermindert die interkristalline Korrosion. Gehalte an Ti von über 2 Gew.-% verschlechtern die Dehnungseigenschaften, weshalb ein Maximalgehalt von 2 Gew.-% festgelegt wird.

W: Wirkt als Karbidbildner und erhöht die Festigkeit und Warmfestigkeit. Gehalte an

W von über 1 Gew.-% verschlechtern die Dehnungseigenschaften, weshalb ein Maximalgehalt von 1 Gew.-% festgelegt wird.

Zr: Wirkt als Karbidbildner und verbessert die Festigkeit. Gehalte an Zr von über 0,3 Gew-% verschlechtern die Dehnungseigenschaften, weshalb ein Maximalgehalt von 0,3 Gew.-% festgelegt wird.

Vorteilhafte Legierungskombinationen sind in den Ansprüchen 3 bis 5 widergegeben.

Eine Legierung nach Anspruch 3 weist unter Nutzung optimierter Wärmebehandlungsparameter (siehe Tabelle 1 bis 4) ein Produkt aus Zugfestigkeit und Bruchdehnung von mindestens 20.000 MPa% und eine Zugfestigkeit von mindestens 800 MPa auf. Das Produkt aus Zugfestigkeit und Bruchdehnung ist ein Maß für die Leistungsfähigkeit des Werkstoffs bei der Umformung.

Obwohl die Wärmebehandlung 680°C 10 min aus Tabelle 2 noch nicht optimale Werte für das Produkt aus Zugfestigkeit und Bruchdehnung von mindestens 20.000 MPa% liefert, erkennt man aber auch hier bereits die positive Wirkung der Zulegierung von Antimon.

Eine Legierung nach Anspruch 4 weist ein Produkt aus Zugfestigkeit und Bruchdehnung von mindestens 30.000 MPa% und eine Zugfestigkeit von mindestens 800 MPa auf.

Eine Legierung nach Anspruch 5 weist fein verteilte Kappa-Karbidausscheidungen und ein Produkt aus Zugfestigkeit und Bruchdehnung von mindestens 30.000 MPa% sowie eine Streckgrenze von mindestens 700 MPa und eine Zugfestigkeit von mindestens 800 MPa auf.

In Tabelle 1 sind die untersuchten Legierungszusammensetzungen angegeben. Variiert wurde bei sonst annähernd gleicher chemischer Zusammensetzung der Gehalt an Sb sowie Zugaben von Nb.

Aus diesen Stählen wurden 2 mm dicke Warmbänder hergestellt und diese nach dem Warmwalzen an Luft abgekühlt. Aus diesen Warmbändern wurden Proben

entnommen und daran die Zugfestigkeit und Bruchdehnung ermittelt.

Die Ergebnisse aus dem Produkt aus Zugfestigkeit und Bruchdehnung sind in den Tabellen 2 bis 4 dargestellt, wobei jene Wärmebehandlung mit dem höchstens Produkt aus Zugfestigkeit und Bruchdehnung als am günstigsten für die jeweilige Legierung angesehen wird. Es wird deutlich, dass die erfindungsgemäß mit Sb legierten Stähle stets ein höheres Produkt aus Zugfestigkeit und Bruchdehnung aufweisen als die Vergleichslegierungen.

Tabelle 1: Legierungszusammensetzung

| Legierung | C | Mn | Al | Si | Cr | V | Sb | sonstiges |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| L1 | 0,19 | 7,1 | 2 | 0,55 | 1 | 0,05 | 0 | |
| L2 | 0,19 | 7,1 | 2 | 0,55 | 1 | 0,05 | 0,012 | |
| L3 | 0,19 | 7,1 | 2 | 0,55 | 1 | 0,05 | 0,027 | |
| L4 | 0,19 | 7,1 | 2 | 0,55 | 1 | 0,05 | 0,041 | |
| L5 | 0,21 | 6,3 | 2 | 0,2 | 1 | 0,06 | 0 | Nb 0,05 |
| L6 | 0,21 | 6,3 | 2 | 0,2 | 1 | 0,05 | 0,039 | Nb 0,05 |
| L7 | 0,25 | 7,9 | 1 | 0,5 | 0,9 | 0,08 | 0 | |
| L8 | 0,25 | 7,9 | 1 | 0,5 | 0,9 | 0,08 | 0,04 | |

Tabelle 2: ermittelte Produkte aus Zugfestigkeit und Bruchdehnung L1 bis L4

| Wärmebehandlung | TS*El | | | |
|---|---|---|---|---|
| | L1 | L2 | L3 | L4 |
| 650 °C, 24 h | 22453 | 23195 | 23772 | 22633 |
| 680 °C, 10 min | 15263 | 16695 | 16830 | 16111 |
| 680 °C, 5 h | 27162 | 27997 | 28258 | 29000 |
| 680 °C, 24 h | 26660 | 28985 | 30546 | 29720 |

Tabelle 3: ermittelte Produkte aus Zugfestigkeit und Bruchdehnung L5 und L6

| Wärmebehandlung | TS*El | |
|---|---|---|
| | L5 | L6 |
| 690 °C, 3 h | 19368 | 21449 |
| 750 °C, 10 min | 22751 | 25502 |
| 500 °C, 10 min | 23525 | 26737 |

Tabelle 4: ermitteltes Produkt aus Zugfestigkeit und Bruchdehnung L7 und L8

| Wärmebehandlung | TS*El | |
|---|---|---|
| | L7 | L8 |
| 650 °C, 24 h | 18378 | 20457 |

Patentansprüche

1. Umformbarer Leichtbaustahl mit verbesserten mechanischen Eigenschaften und einem hohen Widerstand gegen verzögerte wasserstoffinduzierte Rissbildung und Wasserstoffversprödung mit den Elementen (in Gew.-%):

C 0,02 bis ≤ 1,0

Mn 3 bis 30

Si ≤ 4

P max. 0,1

S max. 0,1

N max. 0,03

Sb 0,003 bis 0,8, insbesondere vorteilhaft bis 0,5

sowie mindestens eines oder mehrere der folgenden karbidbildenden Elemente in den angegebenen Gehalten (in Gew.-%):

Al ≤ 15

Cr > 0,1 bis 8

Mo 0,05 bis 2

Ti 0,01 bis 2

V 0,005 bis 1

Nb 0,005 bis 1

W 0,005 bis 1

Zr 0,001 bis 0,3

Rest Eisen einschließlich üblicher stahlbegleitender Elemente, mit optionaler Zugabe folgende Elemente in Gew.-%: max. 5 Ni, max. 10 Co, max. 0,005 Ca, max. 0,01 B und 0,05 bis 2 Cu.

2. Leichtbaustahl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis Sb/C kleiner gleich 1,5 ist.

3. Leichtbaustahl nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch die Elemente in Gew.-%:

C 0,03 bis 0,5, insbesondere vorteilhaft 0,1 bis 0,35

Mn 3 bis 10, insbesondere vorteilhaft 5 bis 9

Al 0,1 bis 4, insbesondere vorteilhaft 1 bis 3,5

Si 0,1 bis 3, insbesondere vorteilhaft 0,1 bis 1

Sb 0,005 bis 0,3, insbesondere vorteilhaft 0,01 bis 0,1
Cr > 0,1 bis 5, insbesondere vorteilhaft 0,5 bis 4
V 0,005 bis 1, insbesondere vorteilhaft 0,02 bis 0,1
wobei der Stahl ein Produkt aus Zugfestigkeit und Bruchdehnung von mindestens 20.000 MPa% und eine Zugfestigkeit von mindestens 800 MPa aufweist.

4. Leichtbaustahl nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch die Elemente in Gew.-%:
C 0,4 bis 0,9
Mn 12 bis 18
Al 0,5 bis 4
Si 0,5 bis 3
Sb 0,005 bis 0,4
sowie mindestens eines oder mehrere der folgenden karbidbildenden Elemente in den angegebenen Gehalten (in Gew.-%):
Cr max. > 0,1 bis 4
Mo max. 0,05 bis 1
Ti max. 0,01 bis 0,1
V max. 0,005 bis 0,3
Nb max. 0,005 bis 0,3
W max. 0,005 bis 0,5
Zr max. 0,001 bis 0,3
Rest Eisen einschließlich üblicher stahlbegleitender Elemente, mit optionaler Zugabe folgende Elemente in Gew.-%: max.5 Ni, max. 10 Co, max. 0,005 Ca, max. 0,01 B und 0,05 bis 2 Cu,
wobei der Stahl ein Produkt aus Zugfestigkeit und Bruchdehnung von mindestens 30.000 MPa% und eine Zugfestigkeit von mindestens 800 MPa aufweist.

5. Leichtbaustahl nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch die Elemente in Gew.-%:
C 0,6 bis 1,4
Mn 10 bis 30
Al > 4 bis 15
Si 0,05 bis 0,5
Sb 0,005 bis 0,5

sowie mindestens eines oder mehrere der folgenden karbidbildenden Elemente in den angegebenen Gehalten (in Gew.-%):

Cr max. > 0,1 bis 4

Mo max. 0,05 bis 1

Ti max. 0,01 bis 0,1

V max. 0,005 bis 0,3

Nb max. 0,005 bis 0,3

W max. 0,005 bis 0,5

Zr max. 0,001 bis 0,3

Rest Eisen einschließlich üblicher stahlbegleitender Elemente, mit optionaler Zugabe folgende Elemente in Gew.-%: max. 5 Ni, max. 10 Co, max. 0,005 Ca, max. 0,01 B und 0,05 bis 2 Cu,

wobei der Stahl fein verteilte Kappa-Karbidausscheidungen und ein Produkt aus Zugfestigkeit und Bruchdehnung von mindestens 30.000 MPa% sowie eine Streckgrenze von mindestens 700 MPa und eine Zugfestigkeit von mindestens 800 MPa aufweist.

6. Verfahren zur Herstellung eines Stahls nach den Ansprüchen 1 bis 5, mit den Schritten:

- Vergießen des Stahls nach dem Stranggussverfahren, Dünnbrammengießverfahren oder einem endabmessungsnahen horizontalen oder vertikalen Bandgießverfahren,
- Warmwalzen der gegossenen Bramme bzw. des gegossenen Bandes mit einer Dicke von mehr als 5 mm auf eine einheitliche Dicke oder flexibles Warmwalzen auf unterschiedliche Dicken,
- Optionales Kaltwalzen des auf eine einheitliche Dicke warmgewalzten Bandes oder mittels endabmessungsnahen Gießverfahren hergestellten maximal 5 mm dicken gegossen Bandes auf eine einheitliche Dicke oder flexibles Kaltwalzen auf unterschiedliche Dicken,
- Optionales Glühen des Warm- oder Kaltbandes mit folgenden Parametern: Glühtemperatur: 480 bis 770 °C, Glühdauer: 1 Minute bis 48 Stunden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das mittels eines endabmessungsnahen Gießverfahrens hergestellte maximal 5 mm dicke gegossene Band auf eine einheitliche Dicke kaltgewalzt wird oder auf unterschiedliche Dicken flexibel kaltgewalzt wird und dann das Kaltband mit folgenden Parametern geglüht

wird:
Glühtemperatur: 480 bis 770 °C, Glühdauer: 1 Minute bis 48 Stunden.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass bei Legierungen mit Al > 1 Gew.-% bevorzugt Glühungen bei Temperaturen von 670 bis 770 °C mit Glühzeiten von 1 Minute bis 12 Stunden durchgeführt werden.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/067347

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C21D8/02 C21D9/46 C22C38/02 C22C38/04 C22C38/06
C22C38/12 C22C38/14 C22C38/18 C22C38/34 C22C38/38
C22C38/60

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)
C21D C22C

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
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<br>Y | EP 2 128 293 A1 (POSCO [KR])<br>2 December 2009 (2009-12-02)<br>cited in the application<br>paragraph [0084]; claims 1-3; example 10; table 1 | 1-5<br>6-8 |
| | ----- | |
| X<br>Y | EP 2 778 247 A1 (POSCO [KR])<br>17 September 2014 (2014-09-17)<br>claims 1,5; example 0; table 1 | 1-5<br>6-8 |
| | ----- | |
| Y | EP 2 383 353 A2 (THYSSENKRUPP STEEL EUROPE AG [DE]) 2 November 2011 (2011-11-02)<br>claim 19 | 6-8 |
| | ----- | |

☐ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 13 September 2016 | 20/09/2016 |

| Name and mailing address of the ISA/ | Authorized officer |
|---|---|
| European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Chalaftris, Georgios |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2016/067347

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---|---|
| EP 2128293 A1 | 02-12-2009 | CN 101591751 A | 02-12-2009 |
| | | EP 2128293 A1 | 02-12-2009 |
| | | JP 5255398 B2 | 07-08-2013 |
| | | JP 2009287114 A | 10-12-2009 |
| | | KR 20090123229 A | 02-12-2009 |
| | | US 2009297387 A1 | 03-12-2009 |
| EP 2778247 A1 | 17-09-2014 | CN 103917681 A | 09-07-2014 |
| | | EP 2778247 A1 | 17-09-2014 |
| | | JP 2015503023 A | 29-01-2015 |
| | | KR 20130050138 A | 15-05-2013 |
| | | US 2014308156 A1 | 16-10-2014 |
| | | WO 2013069937 A1 | 16-05-2013 |
| EP 2383353 A2 | 02-11-2011 | NONE | |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2016/067347

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C21D8/02 C21D9/46 C22C38/02 C22C38/04 C22C38/06
C22C38/12 C22C38/14 C22C38/18 C22C38/34 C22C38/38
C22C38/60

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )
C21D C22C

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 2 128 293 A1 (POSCO [KR])<br>2. Dezember 2009 (2009-12-02)<br>in der Anmeldung erwähnt | 1-5 |
| Y | Absatz [0084]; Ansprüche 1-3; Beispiel 10; Tabelle 1 | 6-8 |
| | ----- | |
| X | EP 2 778 247 A1 (POSCO [KR])<br>17. September 2014 (2014-09-17) | 1-5 |
| Y | Ansprüche 1,5; Beispiel 0; Tabelle 1 | 6-8 |
| | ----- | |
| Y | EP 2 383 353 A2 (THYSSENKRUPP STEEL EUROPE AG [DE]) 2. November 2011 (2011-11-02)<br>Anspruch 19 | 6-8 |
| | ----- | |

☐ 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 |
|---|---|
| 13. September 2016 | 20/09/2016 |

| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde | Bevollmächtigter Bediensteter |
|---|---|
| Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Chalaftris, Georgios |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2016/067347

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|---|---|
| EP 2128293 A1 | 02-12-2009 | CN 101591751 A | 02-12-2009 |
| | | EP 2128293 A1 | 02-12-2009 |
| | | JP 5255398 B2 | 07-08-2013 |
| | | JP 2009287114 A | 10-12-2009 |
| | | KR 20090123229 A | 02-12-2009 |
| | | US 2009297387 A1 | 03-12-2009 |
| EP 2778247 A1 | 17-09-2014 | CN 103917681 A | 09-07-2014 |
| | | EP 2778247 A1 | 17-09-2014 |
| | | JP 2015503023 A | 29-01-2015 |
| | | KR 20130050138 A | 15-05-2013 |
| | | US 2014308156 A1 | 16-10-2014 |
| | | WO 2013069937 A1 | 16-05-2013 |
| EP 2383353 A2 | 02-11-2011 | KEINE | |