



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 008 659 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
14.06.2000 Patentblatt 2000/24

(21) Anmeldenummer: **99123069.9**

(22) Anmeldetag: **20.11.1999**

(51) Int. Cl.⁷: **C21D 6/00**, C21D 6/02,
C21D 1/06, C23C 14/02,
C23C 16/02, C23C 8/28,
C22C 38/10, C22C 38/12,
C22C 38/14

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **11.12.1998 DE 19857156**

(71) Anmelder:
**Aktiengesellschaft der Dillinger Hüttenwerke
66763 Dillingen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Dilg, Christoph, Dr.
66763 Dillingen (DE)**

- **Hofmann, Uwe
66701 Beckingen (DE)**
- **Just, Claus, Dr.
66763 Dillingen (DE)**
- **Rögele, Hans-Jürgen
66763 Dillingen (DE)**
- **Schönberger, Helmut
66740 Saarlouis-Beaumarais (DE)**
- **Vogt, Jürgen
66763 Dillingen-Diefflen (DE)**

(74) Vertreter:
**Bernhardt, Winfrid, Dr.-Ing. et al
Patentanwälte Bernhardt
Kobenhüttenweg 43
66123 Saarbrücken (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung eines Bleches aus martensitaushärtendem Stahl**

(57) Ein Verfahren zum Herstellen eines Bleches aus, martensitaushärtendem Stahl, insbesondere der Zusammensetzung $\leq 0,03\%$ C, $\leq 0,1\%$ Si, $\leq 0,1\%$ Mn, $\leq 0,01\%$ P, $\leq 0,01\%$ S, 0,05 bis 0,15% Al, 17,0 bis 19,0% Ni, 7,0 bis 16,0% Co, 4,0 bis 6,5% Mo und 0,5 bis 2% Ti, ggf. ferner $\leq 0,5\%$ Cr, $\leq 0,5\%$ Cu, $\leq 0,2\%$ Nb, $\leq 0,2\%$ V, $\leq 0,2\%$ Zr und/oder $\leq 0,2\%$ W, Rest Fe und verfahrensbedingte Verunreinigungen, bei dem das Blech, insbesondere nach dem Ausschneiden und ggf. sonstigen Formen des Zuschnitts, durch Erwärmen auf eine Temperatur unter der Umwandlungstemperatur Martensit \rightarrow Austenit ausgehärtet wird, ist dadurch gekennzeichnet, daß anschließend zusätzlich eine Oberflächenhärtung vorgenommen wird unter Anwendung einer Temperatur, die gleichfalls unter der Umwandlungstemperatur Martensit \rightarrow Austenit liegt.

Die Oberflächenhärtung kann eine chemisch-thermische Randschichtbehandlung sein. Bevorzugt wird eine Plasmanitrierung.

Weiter sind eine Hartverchromung oder eine Beschichtung mit einem sonstigen Hartstoff, vorzugsweise durch Plasma- oder Flammsspritzen, PVD oder CVD, vorge schlagen.

Das Verfahren kann auch auf die äußere Lage eines Verbundstahles angewandt werden.

EP 1 008 659 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen eines Bleches aus martensitaushärtendem Stahl, insbesondere der Zusammensetzung $\leq 0,03\%$ C, $\leq 0,1\%$ Si, $\leq 0,1\%$ Mn, $\leq 0,01\%$ P, $\leq 0,01\%$ S, 0,05 bis 0,15% Al, 17,0 bis 19,0% Ni, 7,0 bis 16,0% Co, 4,0 bis 6,5% Mo und 0,5 bis 2% Ti, ggf. ferner $\leq 0,5\%$ Cr, $\leq 0,5\%$ Cu, $\leq 0,2\%$ Nb, $\leq 0,2\%$ V, $\leq 0,2\%$ Zr und/oder $\leq 0,2\%$ W, Rest Fe und verfahrensbedingte Verunreinigungen, bei dem das Blech, insbesondere nach dem Ausschneiden und ggf. sonstigen Formen des Zuschnitts, durch Erwärmen auf eine Temperatur unter der Umwandlungstemperatur Martensit \rightarrow Austenit ausgehärtet wird.

[0002] Ein Stahl zur Durchführung eines solchen Verfahrens ist bekannt aus dem Werkstoffblatt „DILLIDUR X“ der DILLINGER HÜTTE GTS (Spezifikation DH- D 02- B, Ausgabe 11.1992). Er wird angeboten in Blechdicken von 4,5 bis 9,0 mm zum Schutz z.B. von PKWs und Werttransportern gegen Beschuß und Einwirkung von Explosivstoffen. Die Blechdicken sind inzwischen auf 12,0 mm vergrößert.

[0003] Aus der Patentliteratur weiterhin bekannt sind zu gleichen Zwecken Verbundstähle mit einer härteren Außenlage und einer zäheren Innenlage.

[0004] Die DE 43 44 879 C2 beschreibt einen solchen Verbundstahl aus martensitaushärtenden Stählen. Die Außenlage weist 4,0 bis 6,0% Mo, 17,0 bis 18,0% Ni, $< 0,05\%$ Cr, 1,7 bis 1,8% Ti und 14,0 bis 15,0% Co auf, die Innenlage 4,0 bis 6,0% Mo, 17,0 bis 18,0% Ni, $< 0,08\%$ Cr, 0,5 bis 0,8% Ti und 7,0 bis 9,0% Co: beide Lagen enthalten ferner $< 0,02\%$ C, $< 0,06\%$ Si, $< 0,01\%$ Mn, $< 0,01\%$ P, $< 0,01\%$ S und unter $< 0,02\%$ Cu. Das Dickenverhältnis der Außenlage zur Innenlage soll etwa 3:2 betragen.

[0005] Referiert ist in der genannten Patentschrift die DE 29 21 854 C1 mit dem Hinweis, der in dieser Veröffentlichung angegebene Verbundstahl sei nur bedingt einsetzbar, da die beiden fest miteinander verbundenen Stähle unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten besitzen, so daß es zu Verformungen kommen könne.

Die Zusammensetzungen sind hier andere, es handelt sich um kein martensitaushärtendes Material. Die Offenlegungsschrift befaßt sich vornehmlich mit der Schweißbarkeit; vorgesehen ist, die Bleche nur an der weicheren Innenlage zu verschweißen.

Als Stand der Technik erwähnt ist die Verschweißung bestimmter Panzerbleche im Zweiten Weltkrieg, die eine oberflächengehärtete dünne Schicht martensitischen Charakters und auf der anderen Seite eine dicke perlitisch-ferritische Zone aufwiesen, die, wenn auch unter Schwierigkeiten, geschweißt werden konnte. Kritisiert ist an diesem Stand der Technik, die äußere Schicht sei dünn und spröde gewesen, darin entstandene Risse konnten sich bis in den weicheren Bereich fortleiten. Die Herstellung sei aufwendig und mit Verzug der Konstruktion verbunden. Gegenwärtige Anforderungen werden nicht mehr erfüllt.

[0006] Ferner ist ohne Kritik die DE-OS 21 42 360 erwähnt, die eine Panzerung aus einem weiteren Verbundstahl zum Inhalt hat.

[0007] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, mit vergleichsweise geringem Aufwand einen Schutz zu ermöglichen, der hohen Sicherheitsanforderungen gerecht wird.

[0008] Die Erfindung geht zu diesem Zweck aus von dem eingangs angegebenen Verfahren und sieht vor, daß anschließend an das genannte Aushärten zusätzlich eine Oberflächenhärtung vorgenommen wird bei einer Temperatur, die gleichfalls unter der Umwandlungstemperatur Martensit \rightarrow Austenit liegt.

[0009] Die Beschußsicherheit konnte auf diesem Wege mit einer Nitrierbehandlung bei gleicher Blechdicke von 9 mm um im Mittel mehr als 15% gesteigert werden. Umgekehrt ist bei gleicher Schutzwirkung eine Verringerung der Blechdicke um 0,4 mm und damit eine entsprechende Gewichtseinsparung möglich.

[0010] Die gehärtete Schicht hat dabei nur eine Dicke von 0,10 bis 0,15 mm, innerhalb derer überdies die Stickstoffkonzentration und damit die Härte kontinuierlich abnimmt.

Bei den Verbundstählen beträgt demgegenüber die Schichtdicke der harten Schicht 3 bis 6 mm und es besteht eine Grenzfläche zwischen den Lagen, die immer eine Schwachstelle bildet.

[0011] Im Unterschied zu der offenbar flammgehärteten, etwa 4 bis 5 mm dicken Schicht der erwähnten Panzerbleche ist die bei wesentlich niedrigerer Temperatur entstandene, nach der Erfindung bevorzugt vorgesehene Nitrierschicht rissefrei und gleichmäßig in das Blech eingebunden. Das Blech bleibt ohne Verzug.

[0012] Als Alternativen zu der Nitrierbehandlung werden eine andere chemisch-thermische Randschichtbehandlung, wie Carbonitrieren oder Sulfonitrieren, sowie Verfahren der Oberflächenveredlung durch Beschichtung, wie Hartverchromen, Plasma- und Flammsspritzen von Hartstoffen oder PVD- oder CVD- Verfahren (physical vapor deposition oder chemical vapor deposition) vorgeschlagen.

[0013] Das Verfahren kann auch auf die äußere Lage eines Verbundstahles angewandt werden. Andere Verwendungen des Stahls als zur Panzerung sind denkbar.

Beispiel:

[0014] Bleche von 9 mm Dicke mit der Zusammensetzung 0,003% C, 0,03% Si, 0,02% Mn, 0,002% P, 0,003% S,

EP 1 008 659 A1

0.001% N, 0,10% Al, 4.06% Mo, 18,50% Ni, 11.35% Co und 1,24% Ti wurden lösungsgeglüht und durch Auslagerung gehärtet.

[0015] Ein Teil der Bleche wurde daraufhin geschliffen und durch Plasmanitrierung zusätzlich oberflächengehärtet.

[0016] Eine erste Probe der nitrierten Bleche zeigte eine metallographisch bestimmte Nitrierhärte tiefe von 0,11 mm.

Die Härte betrug im

Abstand von der Oberseite [mm]	0,04	0,12	0,20	0,28	0,36	0,44
Härte HRC	60,6	59,4	57,5	56,3	57,1	58,1.

[0017] Eine zweite Probe zeigte eine metallographisch bestimmte Nitrierhärte tiefe von 0.10 mm.

Die Härte betrug im

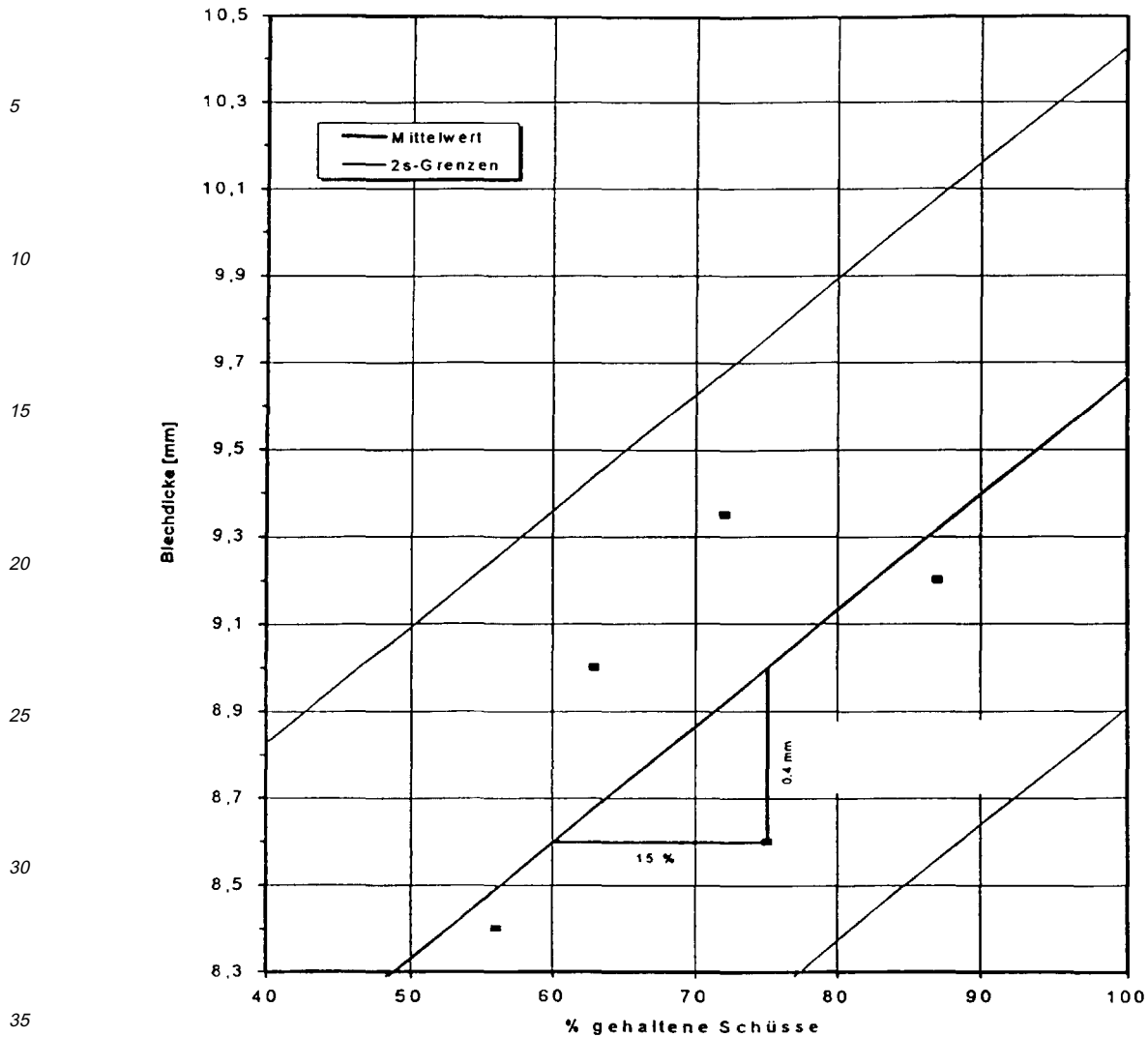
Abstand von der Oberseite [mm]	0,04	0,12	0,20	0,28	0,36	0,44
HRC	61,0	57,9	57,6	57,1	58,8	58,1.

[0018] Die Beschußsicherheit der verschiedenen Bleche wurde von zwei Beschußämtern untersucht.
Ergebnis:

	nitriert			nicht nitriert			Δ nitriert - nicht nitriert [%]	Mittlere Verbesserung [%]
Beschuß- amt	Anzahl		Prozent *)	Anzahl		Prozent *)		
	Durch- schuß	Kein Durch- schuß	Kein Durch- schuß	Durch- schuß	Kein Durch- schuß	Kein Durch- schuß		
A	2	16	88,9	3	10	77	11,9	15,75
B	7	16	69,6	6	6	50	19,6	

*) 100% = Gesamtanzahl Schüsse je Beschußamt und Behandlung

[0019] In dem nachstehenden Diagramm ist die Abhängigkeit der Beschußsicherheit von der Blechdicke für Stähle vergleichbarer Zusammensetzung aufgetragen.



[0020] Ausgehend von dieser Abhängigkeit findet man für die erzielte Verbesserung der Beschußsicherheit von 15% den Gegenwert von 0,4 mm Blechdicke.

[0021] Erfordert beispielsweise die Ausstattung eines Fahrzeugs in einem bestimmten Beschußsicherheitsniveau 900 kg Blech von 7,7 mm Dicke, so bedeutet die nach der Erfindung mögliche Verringerung um 0,4 mm eine Gewichts-einsparung von rund 50 kg bzw. 5,5%.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Bleches aus, martensitaushärtendem Stahl, insbesondere der Zusammensetzung $\leq 0,03\%$ C, $\leq 0,1\%$ Si, $\leq 0,1\%$ Mn, $\leq 0,01\%$ P, $\leq 0,01\%$ S, 0,05 bis 0,15% Al, 17,0 bis 19,0% Ni, 7,0 bis 16,0% Co, 4,0 bis 6,5% Mo und 0,5 bis 2% Ti, ggf. ferner $\leq 0,5\%$ Cr, $\leq 0,5\%$ Cu, $\leq 0,2\%$ Nb, $\leq 0,2\%$ V, $\leq 0,2\%$ Zr und/oder $\leq 0,2\%$ W, Rest Fe und verfahrensbedingte Verunreinigungen, bei dem das Blech, insbesondere nach dem Ausschneiden und ggf. sonstigen Formen des Zuschnitts, durch Erwärmen auf eine Temperatur unter der Umwandlungstemperatur Martensit \rightarrow Austenit ausgehärtet wird dadurch gekennzeichnet, daß anschließend zusätzlich eine Oberflächenhärtung vorgenommen wird unter Anwendung einer Temperatur, die gleichfalls unter der Umwandlungstemperatur Martensit \rightarrow Austenit liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

daß als die Oberflächenhärtung eine chemisch-thermische Randschichtbehandlung vorgenommen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,

5 daß eine Nitrierbehandlung, vorzugsweise eine Plasmanitrierung, vorgenommen wird,

4. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,

10 daß als die Oberflächenhärtung eine Hartverchromung oder eine Beschichtung mit einem sonstigen Hartstoff, vorzugsweise durch Plasma- oder Flammsspritzen, PVD oder CVD, vorgenommen wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,

15 daß es auf die äußere Lage eines Verbundstahles angewandt wird.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 12 3069

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 4 969 378 A (LU MOU-CHIH ET AL) 13. November 1990 (1990-11-13)	1-3	C21D6/00 C21D6/02
A	* Ansprüche 1-9 * * Spalte 5, Zeile 14 - Spalte 6, Zeile 41 *	4,5	C21D1/06 C23C14/02 C23C16/02 C23C8/28
X	WO 96 32508 A (WERNER HERMANN WERA WERKE ; ROSENHAN ROLF GUENTER (DE)) 17. Oktober 1996 (1996-10-17)	1-3	C22C38/10 C22C38/12 C22C38/14
A	* Ansprüche 1-5 * * Seite 3, Absatz 3 - Seite 5, Absatz 1 *	4,5	
X	WO 86 02290 A (STANFORD RES INST INT) 24. April 1986 (1986-04-24)	1,4	
A	* Ansprüche 1-18 * * Tabellen I-VI *	2,3,5	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 05, 30. April 1998 (1998-04-30) & JP 10 025539 A (HONDA MOTOR CO LTD), 27. Januar 1998 (1998-01-27)	1-3	
A	* Zusammenfassung *	4,5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C21D C23C C22C
D,A	DE 43 44 879 A (G & S TECH GMBH SCHUTZ UND SIC) 6. Juli 1995 (1995-07-06)	1-5	
A	* Ansprüche 1-7 *		
A	DE 43 09 558 A (METZGER STAHLBAU GMBH) 29. September 1994 (1994-09-29)	1-5	
A	* Ansprüche 1-14 *		
A	US 4 956 026 A (BELL JAMES A E) 11. September 1990 (1990-09-11)	1,4	
A	* Ansprüche 1-12 *		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 24. März 2000	Prüfer Vlassi, E
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

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

EP 99 12 3069

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

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-03-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4969378 A	13-11-1990	KEINE	
WO 9632508 A	17-10-1996	DE 19513366 A	10-10-1996
		AU 5272796 A	30-10-1996
		EP 0820530 A	28-01-1998
		US 5953969 A	21-09-1999
WO 8602290 A	24-04-1986	DE 3590538 T	18-09-1986
		DK 282286 A	16-06-1986
		EP 0198078 A	22-10-1986
		GB 2178449 A,B	11-02-1987
		JP 62500574 T	12-03-1987
		SE 8602596 A	10-06-1986
		US 4857116 A	15-08-1989
		US 4935073 A	19-06-1990
		US 4943485 A	24-07-1990
		US 5035957 A	30-07-1991
		US 4715902 A	29-12-1987
JP 10025539 A	27-01-1998	KEINE	
DE 4344879 A	06-07-1995	KEINE	
DE 4309558 A	29-09-1994	KEINE	
US 4956026 A	11-09-1990	CA 1270408 A	19-06-1990
		DE 3810955 A	27-10-1988
		FR 2615529 A	25-11-1988
		GB 2203450 A,B	19-10-1988

EPO FORM P0461

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