

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 380 663 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

14.01.2004 Patentblatt 2004/03

(51) Int Cl.7: **C22C 38/00, C22C 38/12**

(21) Anmeldenummer: **02014692.4**

(22) Anmeldetag: **03.07.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **ThyssenKrupp Stahl AG**

47166 Duisburg (DE)

(72) Erfinder:

- **Bode, Rolf, Dipl.-Ing**
46485 Wesel (DE)

• **Escher, Christine, Dr.**

41236 Mönchengladbach (DE)

• **Menne, Manfred, Dipl.-Ing.**

44803 Bochum (DE)

(74) Vertreter: **COHAUSZ & FLORACK**

Patent- und Rechtsanwälte

Bleichstrasse 14

40211 Düsseldorf (DE)

(54) **Kaltband aus ULC - Stahl und Verfahren zu seiner Herstellung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Kaltband und ein Verfahren, das mit Bake-Hardening-Eigenschaften von $BH_0 > 15 \text{ N/mm}^2$ und $BH_2 > 20 \text{ N/mm}^2$, gute Verformungseigenschaften, eine Streckgrenze von 170 N/mm^2 bis 230 N/mm^2 sowie einen n-Wert $\geq 0,18$ aufweist, enthaltend (in Gew.-%) C: $\leq 0,0030$ %, Nb: $\geq 0,005$ % mit der Maßgabe, daß der Gehalt an Nb $< \frac{93}{12} \cdot \%C$ beträgt, mit %C = C-Gehalt in Gew.-%, Ti: $< 0,0050$ %, wahlweise eines oder mehrere der folgenden Legie-

rungelemente Si: $\leq 0,10$ %, Mn: $\leq 0,20$ %, P: $\leq 0,015$ %, S: $\leq 0,015$ %, Al_g: $0,005 - 0,05$ %, N: $\leq 0,0040$ %, Cr: $\leq 0,05$ %, Cu: $\leq 0,05$ %, Ni: $\leq 0,05$ %, Mo: $< 0,020$ %, Sn: $< 0,020$ %, B: $< 0,0004$, und als Rest Eisen sowie übliche Verunreinigungen.

EP 1 380 663 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Kaltband aus einem ULC-Stahl, welches gute Bake-Hardening-Eigenschaften und gute Verformungseigenschaften bei einer hohen Streckgrenze aufweist. Darüber hinaus betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Herstellen eines solchen Kaltbands. Dabei soll das erfindungsgemäße Kaltband sich in besonderer Weise für eine Zinkbeschichtung eignen.

[0002] Ein Kaltband der voranstehend genannten Art, welches insbesondere zur Herstellung von Panelen mit einer ausgezeichneten Oberflächenbeschaffenheit geeignet sein soll, und ein Verfahren zu dessen Herstellung sind beispielsweise aus der EP 0 816 524 A1 bekannt. Das bekannte Stahlblech ist aus einem extrem wenig Kohlenstoff enthaltenden Stahl hergestellt, der (in Gew.-%) 0,0010 bis 0,01 % C, $\leq 0,2$ % Si, 0,1 bis 1,5 % Mn, 0 bis 0,05 % P, $\leq 0,02$ % S, 0,03 bis 0,1 % sol. Al und $\leq 0,0040$ % N sowie mindestens eines der Elemente Nb und Ti enthält. Zusätzlich ist Nb in Gehalten von 0,005 bis 0,08 Gew.-% und Ti in Gehalten von 0,01 bis 0,07 Gew.-% vorhanden.

[0003] In dem aus der EP 0 816 524 A1 bekannten Stahl wird Mangan als unverzichtbares Element benötigt, um die Festigkeit des Stahls ohne eine Verminderung der Verzinkbarkeit zu erhöhen und der Warmbrüchigkeit durch Bildung von MnS vorzubeugen. Dementsprechend enthalten die in der EP 0 816 524 A1 angegebenen, die gemäß dem Stand der Technik erforderlichen Nb- bzw. Ti-Gehalte aufweisenden Ausführungsbeispiele jeweils Mn-Gehalte von mindestens 0,26 Gew.-%.

[0004] Gleichzeitig haben bei gemäß der EP 0 816 524 A1 ausgebildeten Stahlblechen der Nb-Gehalt "%Nb", der Ti-Gehalt "%Ti" und der N-Gehalt "%N" folgende Bedingungen zu erfüllen: $\{(12/93)\%Nb + (12/48)\%Ti\} \geq 0,0005$ und $0 \leq \{(12/93)\%Nb + (12/48)\%Ti\} \leq 0,0015$, mit $\%Ti^* = \%Ti - \{(12/93)\%Nb + (48/14)\%N\}$. Titan und Niob werden im Stand der Technik in diesem Zusammenhang als im gleichen Maße wesentliche Bestandteile des bekannten Stahls bezeichnet. Ihr Zweck wird in der Bildung von Ausscheidungen, wie NbC, TiC etc., gesehen, deren Gehalt in dem bekannten Stahl nicht weniger als 5 ppm betragen soll. Mit der speziellen Bemessung der Gehalte an Niob bzw. Titan soll gemäß der EP 0 816 524 A1 der n-Wert des erhaltenen Kaltbandes gesteigert und der Gehalt an gelöstem Kohlenstoff auf höchstens 15 ppm beschränkt werden.

[0005] Die gemäß der EP 0 816 524 A1 einzuhaltenden Obergrenzen der Ti- und Nb-Gehalte werden damit begründet, daß bei höherem Anteil dieser Elemente nicht mehr genügend gelöster Kohlenstoff zur Verfügung stehe, um die gewünschten Bake-Hardening-Eigenschaften zu erreichen. Sofern bei den in der EP 0 816 524 A1 angegebenen Beispielen Ti-Gehalte angegeben sind, betragen diese jeweils mindestens 0,018 Gew.-%. Die Nb-Gehalte liegen bei den betreffenden Beispielen, sofern gleichzeitig mit Ti vorhanden, zwischen 0,009 Gew.-% und 0,023 Gew.-%, während dann, wenn kein Ti vorhanden ist, die in der EP 0 816 524 A1 angegebenen Beispiele zwischen 0,006 Gew.-% und 0,054 Gew.-% aufweisen.

[0006] In der Praxis zeigt sich, daß die aus der EP 0 816 524 A1 bekannten Stahlbleche die beispielsweise von der Automobilindustrie hinsichtlich der Umformbarkeit und den allgemeinen mechanischen Eigenschaften solcher Bleche aufgestellten Anforderungen nicht sicher erfüllen.

[0007] Die Aufgabe der Erfindung bestand daher darin, ein gut verformbares und gleichzeitig für eine Zinkbeschichtung geeignetes Stahlblech und ein Verfahren zu dessen Herstellung zu schaffen.

[0008] Diese Aufgabe wird zum einen durch ein Kaltband gelöst, das (in Gew.-%) $\leq 0,0030$ % C, $\geq 0,005$ % Nb mit der Maßgabe, daß der Gehalt an Nb $< \frac{93}{12} * \%C$ beträgt, wobei mit "%C" der C-Gehalt in Gew.-% bezeichnet ist, $< 0,0050$ % Ti sowie wahlweise eines oder mehrere der folgenden

Legierungselemente: Si: ≤ 10 %, Mn: $\leq 0,20$ %,

P: $\leq 0,015$ %, S: $\leq 0,015$ %, Al: 0,005 - 0,05 %,

N: $\leq 0,0040$ %, Cr: $\leq 0,05$ %, Cu: $\leq 0,05$ %, Ni: $\leq 0,05$ %,

Mo: $< 0,020$ %, Sn: $< 0,020$ %, B: $< 0,0004$, und als Rest Eisen sowie übliche Verunreinigungen enthält.

[0009] Das in dieser Weise erfindungsgemäß zusammengesetzte Stahlblech weist eine gute Verzinkbarkeit und Bake-Hardening-Eigenschaften von $BH_0 > 15$ N/mm² und $BH_2 > 20$ N/mm², sich im n-Wert $\geq 0,18$ niederschlagende gute Verformungseigenschaften sowie eine Streckgrenze von 170 N/mm² bis 230 N/mm² auf. Die Zugfestigkeit erfindungsgemäßer Kaltbänder liegt regelmäßig im Bereich von 280 - 340 N/mm². Ebenso werden Dehnungen A_{80} von ≥ 35 % und r_m -Werte $> 1,3$ erreicht. Bei Ausnutzung einer oder mehrerer der nachfolgend erläuterten Möglichkeiten der Optimierung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung können Bake-Hardening-Werte BH_0 von 25 N/mm² - 45 N/mm² und BH_2 von 25 N/mm² - 45 N/mm² erzielt werden.

[0010] Die Besonderheit des erfindungsgemäßen Stahlblechs liegt neben seinen gegenüber dem Stand der Technik verbesserten mechanischen Eigenschaften darin, daß der Titan-Gehalt weitestgehend reduziert ist und der Nb-Gehalt im Verhältnis zum C-Gehalt so gewählt ist, daß nach einer entsprechenden Wärmebehandlung mehr gelöster Kohlenstoff vorliegt, als dies bei höheren Ti-Gehalten der Fall ist. Dies gilt insbesondere im Vergleich zu solchen Titan und Niob enthaltenden Stählen, bei denen mindestens eine zur stöchiometrischen Abbindung des Stickstoffs ausreichende Menge an Titan dem Stahl zugegeben worden ist. Daher weist erfindungsgemäßes Blech einen unter Berücksichtigung seines erfindungsgemäß vorgeschriebenen Verhältnisses zum C-Gehalt zugegebenen Gehalt an Nb von mindestens

0,005 Gew.% auf. Besonders sicher werden die durch die Erfindung erzielten Effekte dabei dann erreicht, wenn der Nb-Gehalt bei im übrigen unveränderten Zugabevorschriften mindestens 0,008 Gew.-% beträgt.

[0011] Die bei erfindungsgemäßen Stählen nach Durchlauf der Wärmebehandlung vorhandene große Menge an gelöstem Kohlenstoff bestätigt die Feststellung der Erfinder, daß es bei Stählen mit oberhalb der erfindungsgemäß vorgeschriebenen Obergrenze liegenden Ti-Gehalten zur Entstehung von Ti-Karbosulfiden kommt, welche sich im Zuge einer Wärmebehandlung nur schwer lösen lassen. Erfindungsgemäß zusammengesetzte Bleche mit auf ein Minimum reduziertem Ti-Gehalt weisen dagegen bei gleichen Nb/C-Verhältnissen regelmäßig bessere Bake-Harden-
 5 ning-Eigenschaften auf als Titan enthaltende Stahlbleche. So erreichen erfindungsgemäße Stahlbleche sicher BH-Werte von mindestens 15 N/mm².

[0012] Wesentlich für das sichere Erreichen derart guter Werte der Bake-Harden-
 10 ing-Eigenschaft ist neben der Reduzierung des Ti-Gehalts die gegenüber Kohlenstoff unterstöchiometrische Zugabe an Nb. Die Einhaltung dieses Nb/C-Verhältnisses ist von besonderer Bedeutung, wenn die Wärmebehandlung des Stahls bei Temperaturen von weniger als 850 °C durchgeführt werden soll. Überraschend hat sich herausgestellt, daß bei erfindungsgemäß zusammengesetzten Stählen ein bei diesen Temperaturen durchgeführtes Glühen zu gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Bake-Harden-
 15 ing-Eigenschaften führt. So lassen sich bei niedrigen Glüh-temperaturen und Einhaltung des erfindungsgemäßen Verhältnisses von Niob- zu Kohlenstoffgehalt BH₂-Werte gewährleisten, die sicher im Bereich von 20 N/mm² bis 40 N/mm² liegen. Bei in Bezug auf das Verhältnis der Gehalte an Niob und Kohlenstoff überstöchiometrischen Zusammensetzungen werden derart gute Bake-Harden-
 20 ing-Eigenschaften erst bei weit über 850 °C liegenden Glüh-temperaturen erreicht.

[0013] Dabei zeichnen sich erfindungsgemäß beschaffene, weitestgehend Ti-freie Stähle (Ti-Gehalt ≤ 0,0010 Gew.-%) durchgängig auch gegenüber solchen Stählen durch bessere mechanische Eigenschaften aus, die nur geringfügig angehobene Ti-Gehalte (Ti-Gehalte > 0,0050 Gew.-%) aufweisen. Dies ist im wesentlichen auf das Vorliegen von fein verteilten Ti-Nitriden bei den Ti-haltigen Stählen zurückzuführen, die bei den Ti-freien Stählen weitgehend fehlen.

[0014] Bei Ti-freiem Stahl wirkt sich darüber hinaus der gegenüber Ti-haltigen Stählen frühere Beginn der Rekristal-
 25 lisation günstig in Bezug auf den r-Wert aus. So konnte unter Laborbedingungen nachgewiesen werden, daß die Streckgrenze und die Zugfestigkeit erfindungsgemäß weitestgehend Ti-freier Stähle um 10 bis 20 N/mm² niedriger lagen als bei Stählen, die Ti-Gehalte von > 0,0050 bis 0,0070 Gew.-% bei (Ti/N)_{atomar}-Verhältnissen von 0,67 bis 0,90 aufwiesen. Die Bruchdehnung erfindungsgemäßer Stähle war um 2 % bis 3 %, der r_q-Wert um 0,1 bis 0,4 und der n-Wert um 0,01 bis 0,02 höher als bei den verglichenen Ti-armen Stählen. Die betriebliche Erprobung des erfindungsgemäßen Legie-
 30 rungskonzeptes bestätigte dessen Vorteile gegenüber den Ti-armen Stahlzusammensetzungen. In erfindungsgemäßem Stahl wird der Gehalt an Ti daher bevorzugt auf < 0,0015 Gew.-%, insbesondere < 0,0010 Gew.-%, beschränkt.

[0015] Sofern erfindungsgemäßer Stahl überhaupt Gehalte an Mangan aufweist, so besteht der Zweck dieser Mn-Zugabe ausschließlich in der Abbindung von Schwefel zu Mangansulfid. Daher ist der Mn-Gehalt erfindungsgemäß auf höchstens 0,2 Gew.-%, vorzugsweise jedoch auf höchstens 0,15 Gew.-% Mn bzw. darunter liegende Werte be-
 35 schränkt. Um die Abbindung von Schwefel sicher zu bewerkstelligen, sollte dabei der Mn-Gehalt jedoch nicht weniger als 0,11 Gew.-% betragen.

[0016] Die Sicherheit, mit der die günstige Wirkung des Niobs in erfindungsgemäß zusammengesetzten Stählen eintritt, ist dann besonders hoch, wenn die Nb-Gehalte im Bereich von 0,008 - 0,020 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0,010 - 0,016 Gew.-% Nb gewählt werden.

[0017] Ebenso trägt es zur Sicherheit, mit dem die erfindungsgemäßen Ziele erreicht werden, bei, wenn für das Verhältnis %Nb/%C gilt: 3,0 < %Nb/%C < 7,75, insbesondere 4,5 < %Nb/%C < 7,5, wobei mit "%Nb" der Nb-Gehalt und mit "%C" der Gehalt an C bezeichnet sind.

[0018] In Bezug auf das Verfahren wird die oben angegebene Aufgabe dadurch gelöst, daß eine Stahlschmelze mit einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung, vorzugsweise im Strang, zu einem Vormaterial vergossen wird, daß
 45 das Vormaterial zu Warmband mit einer bevorzugt oberhalb der A₃-Temperatur, insbesondere oberhalb von 900 °C, liegenden Warmwalzendtemperatur warmgewalzt wird, daß das Warmband mit einer bevorzugt mehr als 650 °C, insbesondere mehr als 700 °C, betragenden Haspeltemperatur gehaspelt wird, daß das Warmband zu Kaltband kaltge-
 50 walzt wird, und daß das Kaltband einer Wärmebehandlung im Durchlauf unterzogen wird, wobei die Temperatur T_{HZ} in der Haltezone der dazu eingesetzten Wärmebehandlungseinrichtung > 820 °C beträgt.

[0019] Indem ein in erfindungsgemäßer Weise zusammengesetzter Stahl auf diese Weise verarbeitet wird, wird einerseits durch die Minimierung der Gehalte an Titan die Entstehung von komplexen, schwer löslichen Titankarbo-
 55 sulfiden oder Ti-Nb-Karbid-
 60 en verhindert. Mit den sich statt dessen in erfindungsgemäßigem Stahl bildenden, nicht komplexen Nb-C-Verbindungen läßt sich im Zuge der Wärmebehandlung anschließend der für den Bake-Harden-
 65 Eff-
 70 kt benötigte Gehalt an gelöstem Kohlenstoff einstellen. Überraschend hat sich dabei herausgestellt, daß dazu schon Glüh-temperaturen ausreichend sind, die auf einem, verglichen mit dem Stand der Technik niedrigen Niveau liegen. So werden gute Arbeitsergebnisse sicher erreicht, wenn das Kaltband im Zuge der Wärmebehandlung auf einer Tem-
 75 peratur T_{HZ} gehalten wird, die 840 °C bis 860 °C beträgt.

[0020] Die durch die Erfindung ermöglichten niedrigen Glüh-temperaturen machen das erfindungsgemäße Verfahren

insbesondere zur Kombination mit einer Feuerverzinkung geeignet. So läßt sich die im Durchlauf erfolgende Wärmebehandlung im Zuge einer Feuerverzinkungsbehandlung des Kaltbandes durchführen. Das erhaltene Kaltband weist gute Bake-Hardening Eigenschaften auf, ohne daß es dazu einer Glühung bei hohen, 850 °C beträchtlich überschreitenden Temperaturen bedarf.

[0021] Um eine im wesentlichen ausschließlich aus Eisen und Zink bestehende, sich durch eine besonders hohe Belastbarkeit auszeichnende "Galvanealed"-Beschichtung zu erhalten, kann im Anschluß an die Feuerverzinkung eine weitere Wärmebehandlung durchgeführt werden. Diese an sich bekannte Kombination eines Verzinkens mit einer anschließenden Glühung wird in der Fachsprache als "Galvannealing" bezeichnet.

[0022] Um das Vorhandensein einer ausgeprägten Streckgrenze zu unterdrücken und die Maßhaltigkeit des erhaltenen Kaltbandes zu erhöhen, kann das Kaltband nach der Wärmebehandlung dressiert werden. Der während des Dressierens erzielte Umformgrad beträgt dabei 0,5 % bis 2,0 %, bevorzugt 1,0 % bis 1,5 %.

[0023] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

[0024] Für einen ersten Betriebsversuch wurde ein Stahl mit der in Tabelle 1.1 angegebenen Zusammensetzung erschmolzen, zu Brammen vergossen, wiedererwärmt, bei Temperaturen $> A_{r3}$ zu Warmband warmgewalzt und bei einer Haspeltemperatur HT zu einem Coil gehaselt.

[0025] Anschließend sind die Warmbänder zu Kaltbändern KB1, KB2, KB3, KB4, KB5 mit einer für die Verarbeitung zu Karosseriebauteilen geeigneten Dicke von 0,8 mm kaltgewalzt und in einem Durchlaufofen einer Glühung unterzogen worden, bei der die Kaltbänder in der Haltezone des Ofens auf eine Temperatur T_{HZ} gehalten worden sind. Nach der Wärmebehandlung sind die Kaltbänder KB1 - KB5 bei Dressiergraden G dressiert worden.

[0026] Nach dem Dressieren sind für die in diesem Zustand streckgrenzdehnungsfreien Bleche KB1 - KB5 die mechanisch-technologischen Eigenschaften Dehngrenze R_p , Zugfestigkeit R_m , Gleichmaßdehnung A_{g1} , Dehnung A_{80} , r-Wert, n-Wert, BH_0 -Wert und BH_2 -Wert der Kaltbänder KB1, KB2 ermittelt worden. Anschließend sind Proben der Kaltbänder KB1 - KB5 einer künstlichen Alterungsbehandlung unterzogen worden, bei der sie für eine Stunde bei einer Temperatur von 100 °C gehalten worden sind.

[0027] Die bei der Herstellung der Kaltbänder KB1 - KB5 jeweils eingestellten Betriebsparameter sind in Tabelle 1.2 eingetragen. Tabelle 1.3 enthält die mechanisch-technologischen Eigenschaften der Kaltbänder KB1 bis KB5 im dressierten Zustand. In Tabelle 1.4 sind die mechanisch-technologischen Eigenschaften der Proben der Kaltbänder KB1 bis KB5 im gealterten Zustand angegeben.

[0028] Die Wärmebehandlung der Kaltbänder KB1 bis KB5 war Teil eines Beschichtungsprozesses, innerhalb dessen die Kaltbänder KB1 bis KB5 in bekannter Weise mit einem Galvanealed-Überzug versehen worden sind.

[0029] Zum Nachweis der besonderen mechanischen Eigenschaften von erfindungsgemäß erzeugten Kaltbändern mit niedrigem Ti-Gehalt und in erfindungsgemäßer Weise abgestimmten Nb-Gehalt wurden zusätzlich unter Laborbedingungen Kaltbandproben C1 - C5, CH1 - CH5 und Cerf erzeugt, deren Zusammensetzung in Tabelle 2 angegeben ist. Bei den Kaltbandproben C1 - C5 und CH1 - CH5 handelte es sich dabei um zum Vergleich gefertigte, nicht erfindungsgemäße Beispiele, während das Beispiel Cerf eine erfindungsgemäß im wesentlichen Titan-freie Zusammensetzung aufweist.

[0030] Zur Überprüfung des Einflusses der Glühtemperatur auf erfindungsgemäß erzeugte Kaltbänder wurden Glühversuche an den Kaltbandproben bei 810 °C und 840 °C durchgeführt.

[0031] Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Diagrammen Diag. 1 bis Diag. 12 dargestellt. Dabei sind für die Proben C1 - C5, CH1 - CH5 und Cerf die Streckgrenze (Diag. 1), die Zugfestigkeiten (Diag. 2), die r_q -Werte (Diag. 3) und die n-Werte (Diag. 4), die sich nach einer Glühung bei 810 °C ergeben, jeweils über das Verhältnis Nb-Gehalt/C-Gehalt aufgetragen. Dementsprechend sind in den Diagrammen 5 bis 8 für die Proben C1 - C5, CH1 - CH5 und Cerf die Streckgrenze (Diag. 5), die Zugfestigkeiten (Diag. 6), die r_q -Werte (Diag. 7) und die n-Werte (Diag. 8) angegeben, die sich nach einer Glühung bei 840 °C einstellen.

[0032] Im Diagramm Diag. 9 und im Diagramm Diag. 10 sind die nach einer Glühung von 810 °C und in den Diagrammen Diag. 11 und Diag. 12 die nach einer Glühung bei 840 °C für die Proben C1 - C5, CH1 - CH5 und Cerf feststellbaren BH_0 - (Diag. 9, 11) bzw. BH_2 -Werte (Diag. 10, 12) über das Verhältnis Nb-Gehalt/C-Gehalt aufgetragen.

[0033] Es zeigte sich, daß die Proben C1 - C5, obwohl sie gegenüber den Proben CH1 - CH5 die Ti-Gehalte von ~ 0,0060 Gew.-% schon einen relativ geringen Titangehalt aufweisen ($Ti \sim 0,0060 \text{ wt\%}$, $(Ti/N)_{at} = \text{"atomic ratio"} < 1,0$), verglichen mit der erfindungsgemäß Titan-freien Probe Cerf ($Ti < 0,0005 \text{ wt\%}$, $(Ti/N)_{at} < 0,1$) deutlich schlechtere Eigenschaften besitzen. Durch die erfindungsgemäß weitestgehende Reduzierung des Ti-Gehaltes lassen sich somit gezielt deutliche Eigenschaftsverbesserungen erzielen, die bei bekannten, höhere Ti-Gehalte aufweisenden Stählen so nicht erreichbar waren.

[0034] Darüber hinaus belegen die Ergebnisse der Untersuchungen an den Proben C - C5, CH1 - CH5, Cerf, daß mit stärkerer Abbindung des Kohlenstoffs, d.h. mit erfindungsgemäß steigendem Nb/C-Verhältnis, sowie mit zunehmender Glühtemperatur sich die mechanischen Eigenschaften verbessern.

[0035] Bemerkenswert ist auch, daß die Bake-Hardening-Eigenschaften der erfindungsgemäß titanfreien Probe Cerf bei gleichem Nb/C-Verhältnis auf dem Niveau der Bake-Hardening-Werte der gering titanhaltigen Variante $((Ti/N)_{at} <$

EP 1 380 663 A1

1) liegen. Dabei besitzt die erfindungsgemäße Probe Cerf gleichzeitig gegenüber den gering Ti-haltigen Proben verbesserte mechanische Eigenschaften. Ebenso aus den Diagrammen Diag. 9 bis 12 erkennbar sind die wesentlich schlechteren Bake-Hardening-Werte bei einer zu Stickstoff überstöchiometrischen Titanzugabe.

[0036] In Tabelle 3 sind die Eigenschaften der aus dem erfindungsgemäßen Stahl gefertigten Kaltbänder den Eigenschaften von aus einem konventionellen, einen höheren Ti-Gehalt aufweisenden ULC-Stahl (C: 0,002 %, Mn: 0,20 %, P: 0,01 %, S: 0,006 %, Si: 0,046 %, Al: 0,035 %, N: 0,0022 %, Cu: 0,011 %, Cr: 0,026 %, Ni: 0,019 %, Nb: 0,002 %, Ti: 0,012 %, Mo: 0,002 %, B: 0,0003 %, Sn: 0,010 % (alle Angaben in Gew.-%)) hergestelltem Kaltband gegenüber gestellt.

[0037] Im ungealterten Zustand waren die erfindungsgemäßen Kaltbänder streckgrenzendehnungsfrei. Auch nach künstlicher Alterung ist aus den mechanischen Eigenschaften abzuleiten, daß ausreichende Sicherheit zur Vermeidung von Fließfiguren bei der Abpressung von Bauteilen bis zu einem Zeitraum von mindestens 3 Monaten (nach Herstellung des Bleches) vorliegt.

Tabelle 1.1

C	Si	Mn	P	S	Al _g	Cr	Cu
0,0020	0,08	0,10	0,008	0,006	0,031	0,030	0,006
Mo	N	Ni	B	Nb	Sn	Ti	%Nb/%C
0,001	0,0018	0,015	--	0,010	0,002	0,001	5
Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen, Angaben in Gew.-%							

Tabelle 1.2

Kaltband	WET [°C]	T _{HZ} [°C]	G [%]
KB1	926	845	1,04 - 1,20
KB2	930	850	1,04 - 1,23
KB3	941	722	1,05 - 1,20
KB4	926	728	1,2
KB5	932	732	1,2

Tabelle 1.3

Kaltband	R _p	R _m	A _{gl}	A ₈₀	r	n	BH ₀	BH ₂
	[N/mm ²]		[%]				[N/mm ²]	
KB1	204	313	24,7	43,5	1,60	0,214	29	31
KB2	203	311	22,6	39,5	1,63	0,211	35	38
KB3 -	199	311	24,6	42,3	1,58	0,210	17	32
KB4	193	306	21,8	43,9	1,92	0,207	52	32
KB5	201	310	23,1	39,6	1,84	0,202	47	47

Tabelle 1.3

Kaltband	R _p	R _{eL}	R _{eH}	R _m	A _{gl}	A ₈₀	r	n
	[N/mm ²]				[%]			
KB1	--	210	211	318	21,0	35,1	1,59	0,196
KB2	204	--	--	316	21,7	38,3	1,74	0,191
KB3	201	--	--	314	22,7	40,7	1,55	0,187
KB4	204	--	--	311	22,5	40,9	1,96	0,180

EP 1 380 663 A1

Tabelle 1.3 (fortgesetzt)

Kaltband	R _p	R _{eL}	R _{eH}	R _m	A _{gl}	A ₈₀	r	n
	[N/mm²]				[%]			
KB5	204	--	--	320	20,4	40,6	1,82	0,177

Probe	C	Mn	P	S	N	Ti	Nb	Ti/N	Nb/C	Ti/N (at)	Nb/C (at)
C1	0,0026	0,127	0,008	0,006	0,0030	0,0069	0,0094	2,30	3,62	0,67	0,47
C2	0,0023	0,125	0,009	0,005	0,0025	0,0064	0,0137	2,56	5,96	0,75	0,77
C3	0,0024	0,125	0,009	0,005	0,0025	0,0064	0,0148	2,56	6,17	0,75	0,80
C4	0,0019	0,123	0,010	0,005	0,0020	0,0057	0,0190	2,85	10,00	0,83	1,29
C5	0,0019	0,124	0,009	0,005	0,0019	0,0057	0,0200	3,00	10,53	0,88	1,36
Cerf	0,0026	0,139	0,006	0,004	0,0015	< 0,0005	0,0150	< 0,33	5,77	< 0,10	0,75
CH1	0,0026	0,127	0,006	0,007	0,0021	0,0126	0,0094	6,00	3,62	1,75	0,47
CH2	0,0029	0,124	0,007	0,007	0,0021	0,0120	0,0137	5,71	4,72	1,67	0,77
CH3	0,0028	0,122	0,007	0,007	0,0021	0,0119	0,0170	5,67	6,07	1,66	0,78
CH4	0,0026	0,122	0,007	0,007	0,0021	0,0120	0,0190	5,71	7,31	1,67	1,29
CH5	0,0021	0,121	0,008	0,007	0,0021	0,0119	0,0200	5,67	9,52	1,66	1,36

Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen, Angaben in Gew.-%

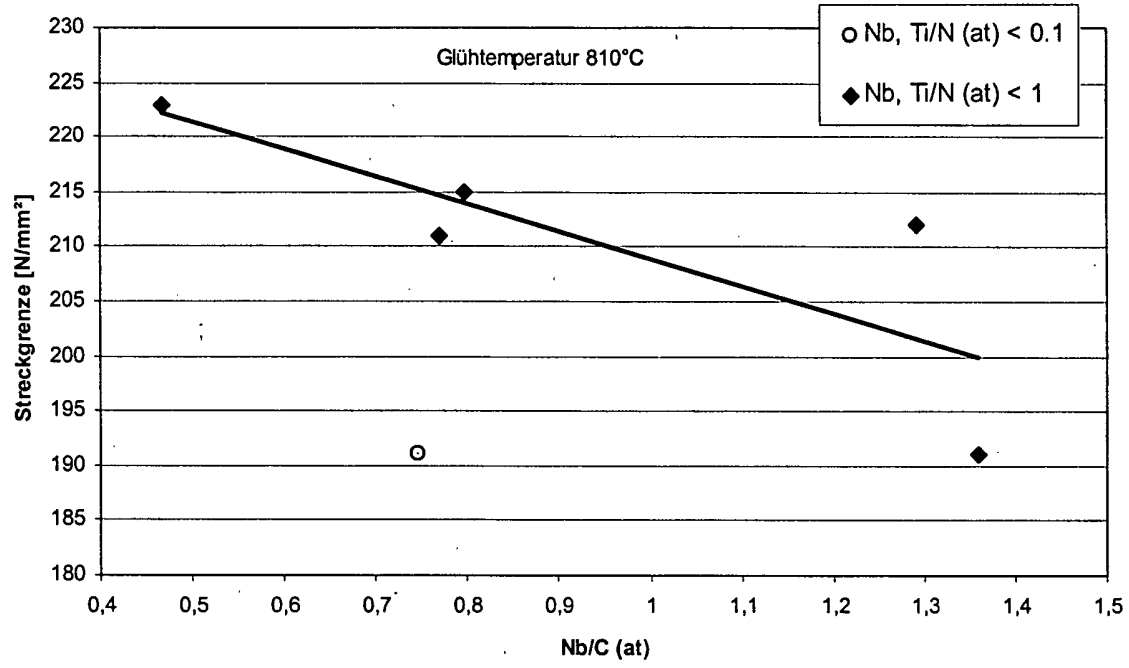
Tabelle 2

	Erfindung	konventioneller Ti-ULC-Stahl
Streckgrenze	190 - 220 N/mm ²	190 - 240 N/mm ²
Zugfestigkeit	300 - 325 N/mm ²	300 - 340 N/mm ²
Bruchdehnung	> 37 % (Mittelwert $\approx$ 41 %)	34 - 44 %
r _q -Wert	> 1,5 (Mittelwert $\approx$ 1,9)	1,4 - 1,7
n-Wert	> 0,18 (Mittelwert $\approx$ 0,19)	0,15 - 0,20
BH ₀ -Wert	15 - 35 N/mm ² *)	14 - 78 N/mm ² **)
BH ₂ -Wert	30 - 45 N/mm ² *)	29 - 71 N/mm ² **)

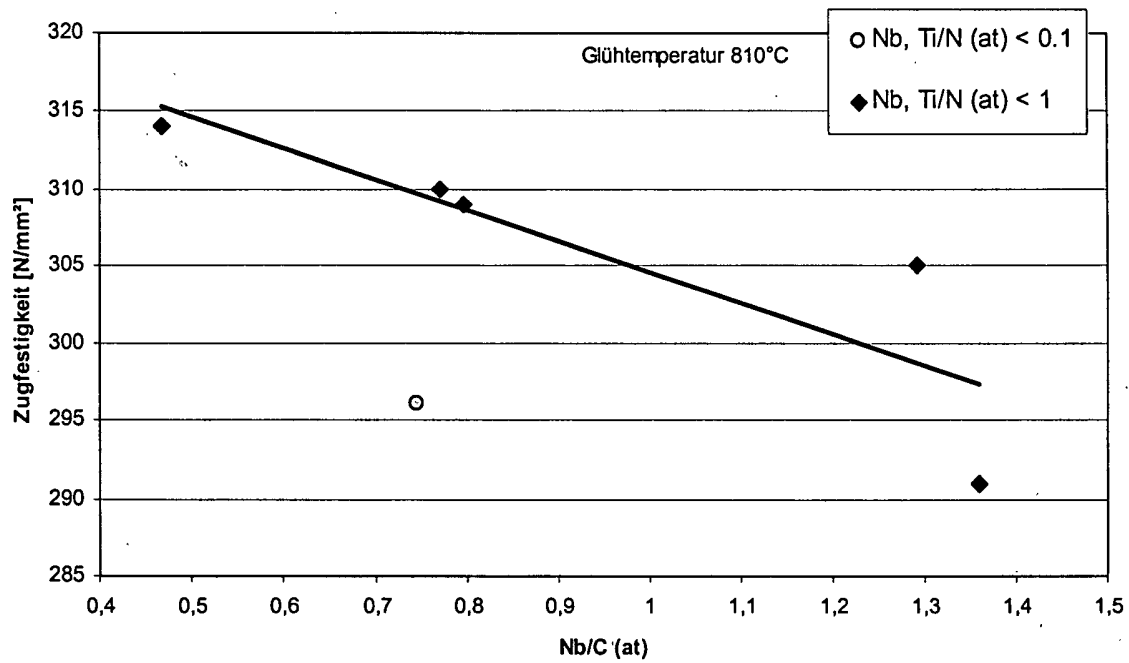
*) Bei Berücksichtigung ausreichender Alterungsbeständigkeit

**) Ausreichende Alterungsbeständigkeit nicht immer gegeben.

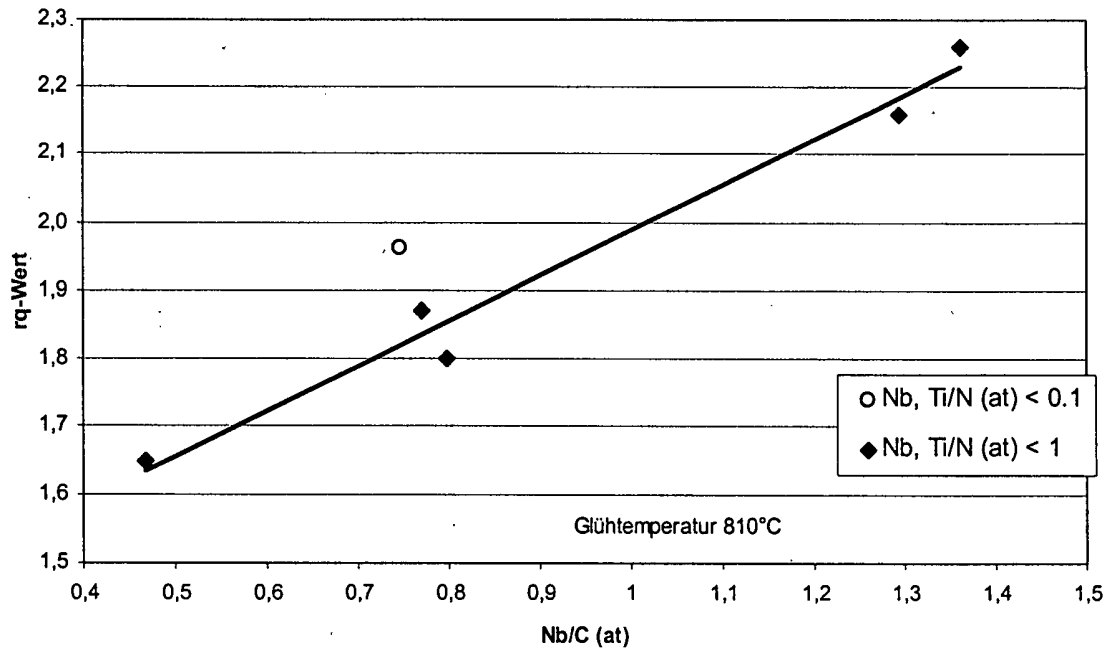
Tabelle 3



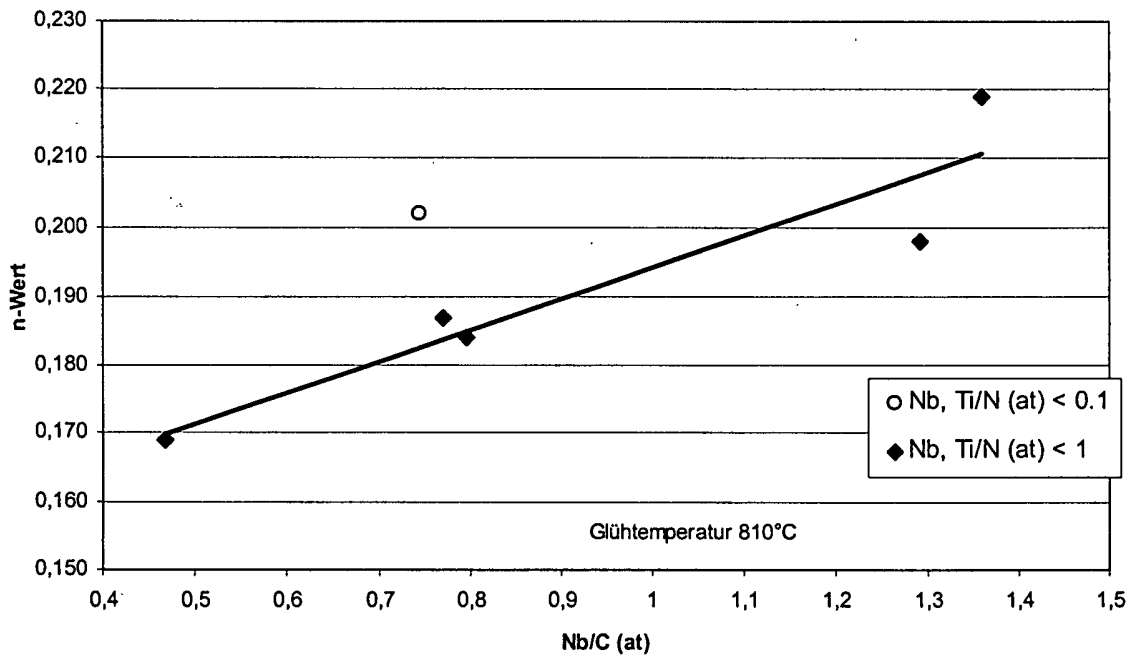
Diag. 1



Diag. 2

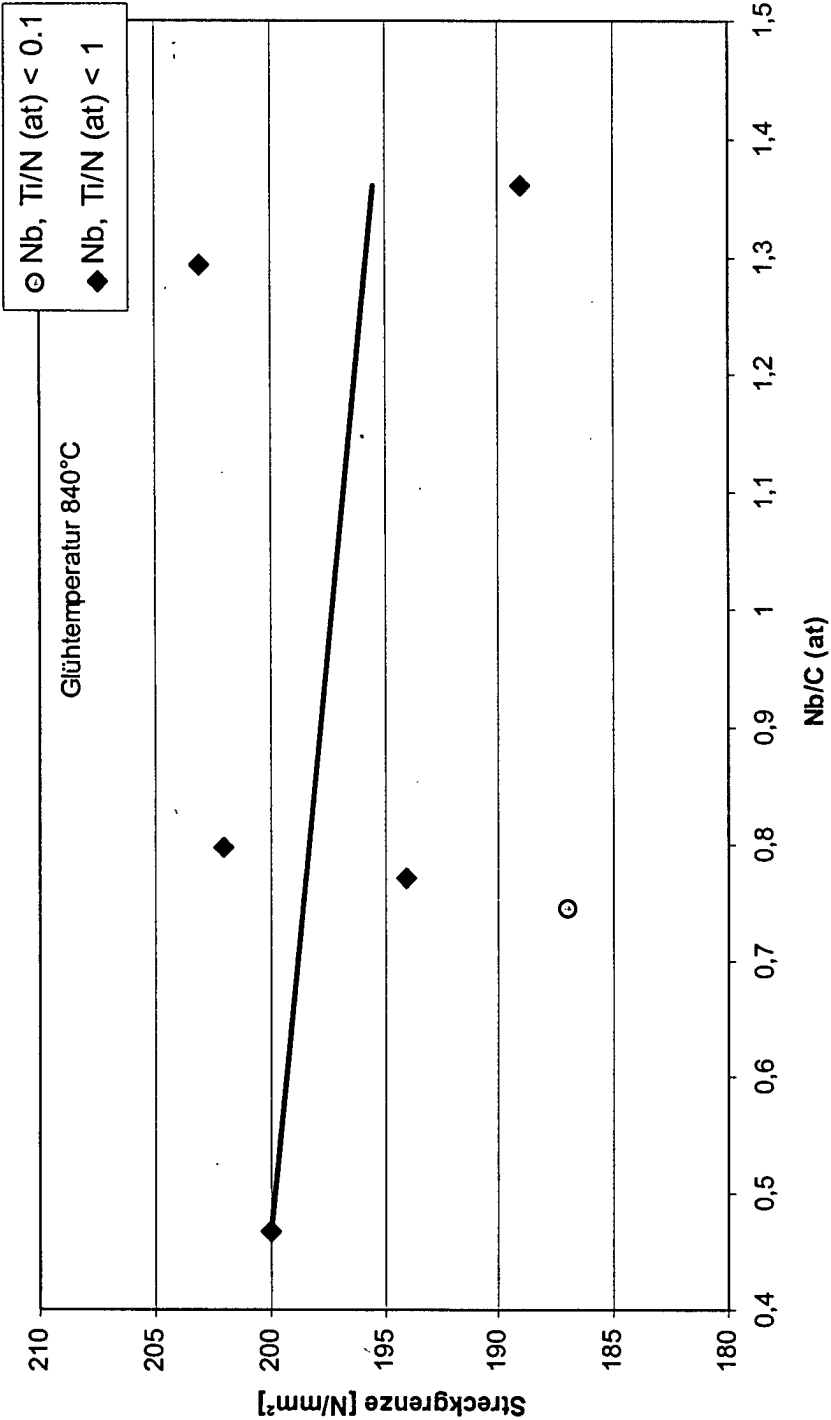


Diag. 3



Diag. 4

Diag. 5



5

10

15

20

25

30

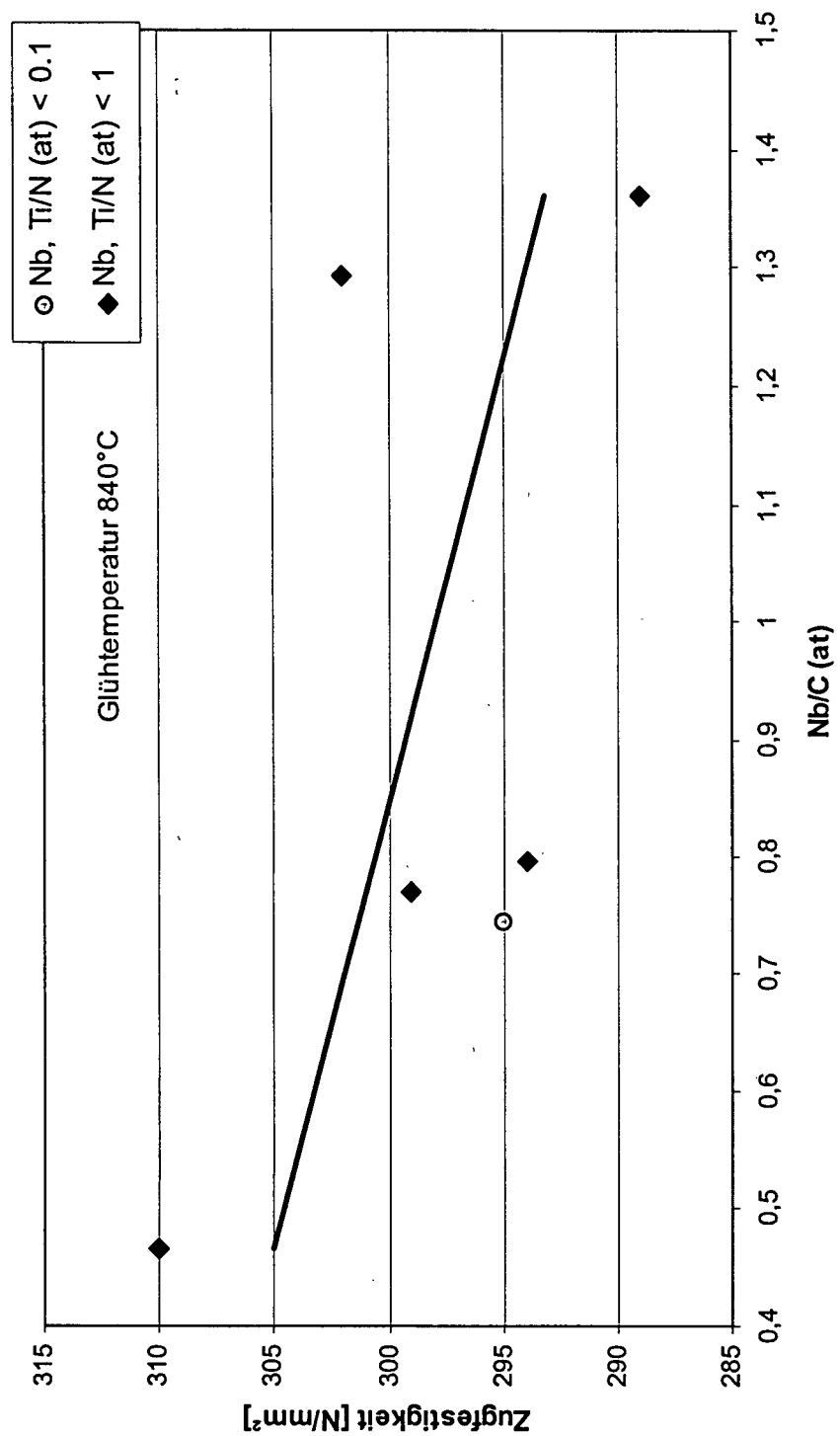
35

40

45

50

55



Diag. 6

5

10

15

20

25

30

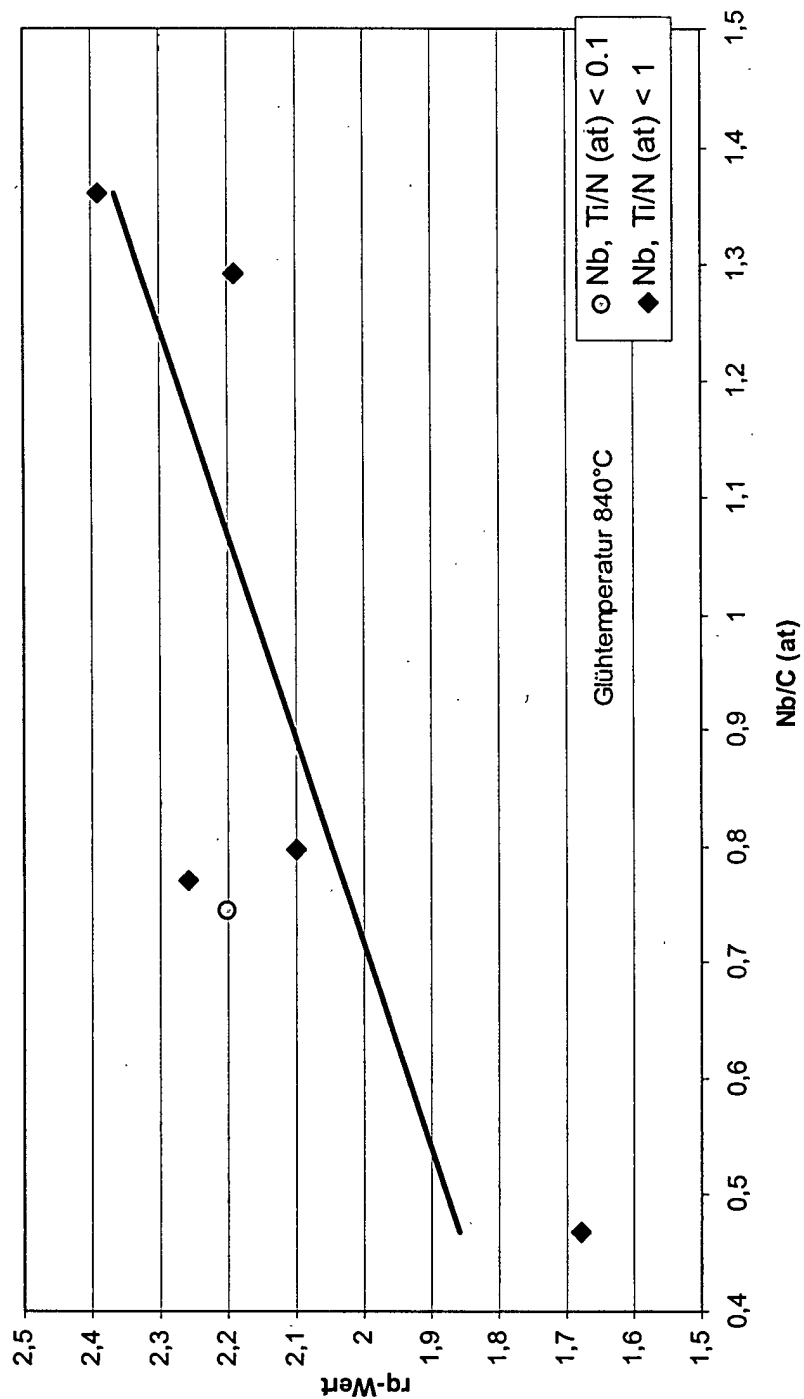
35

40

45

50

55



Diag. 7

5

10

15

20

25

30

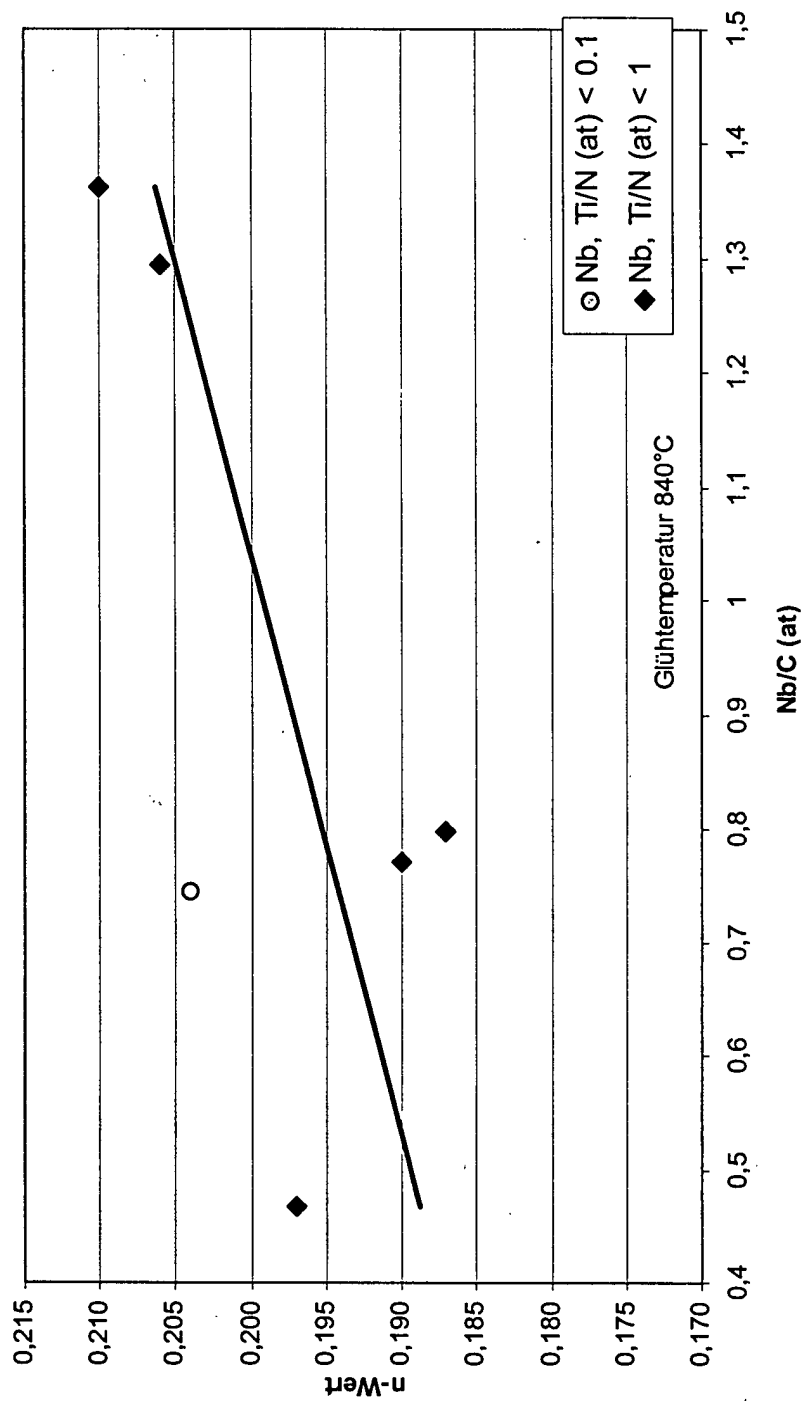
35

40

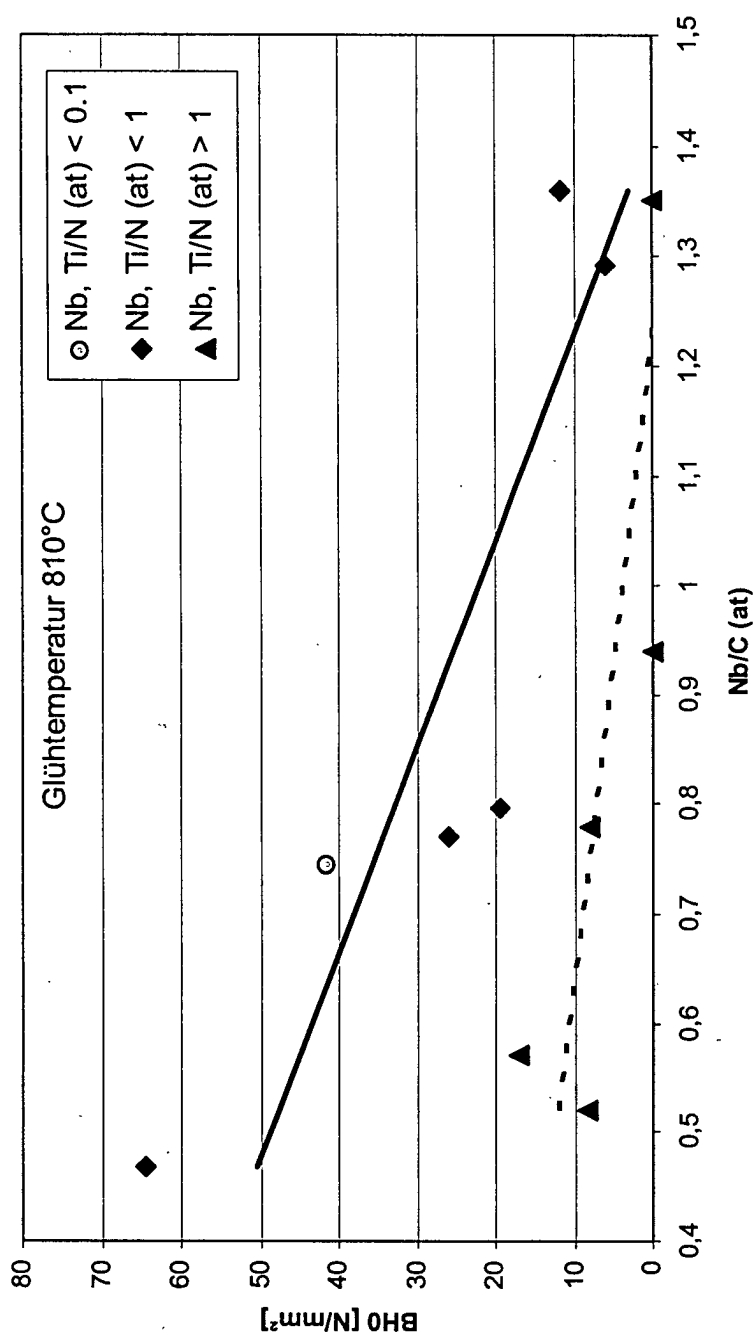
45

50

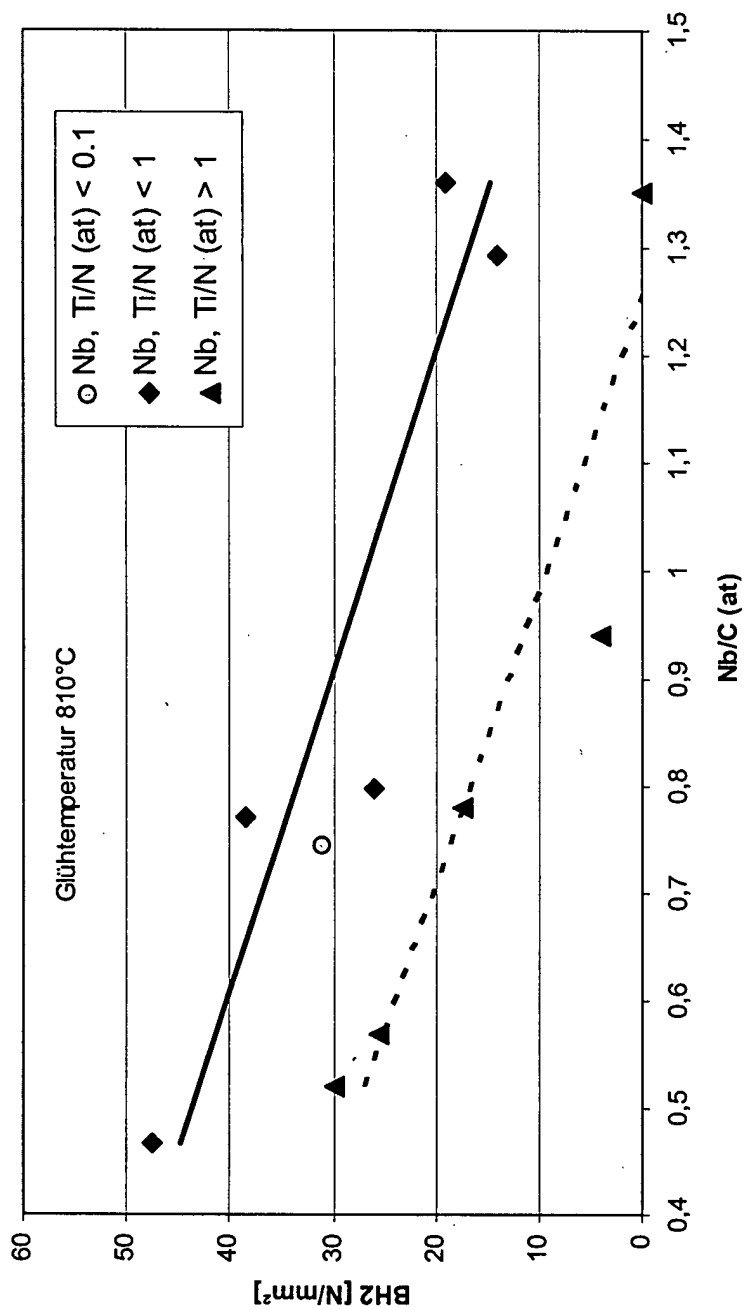
55



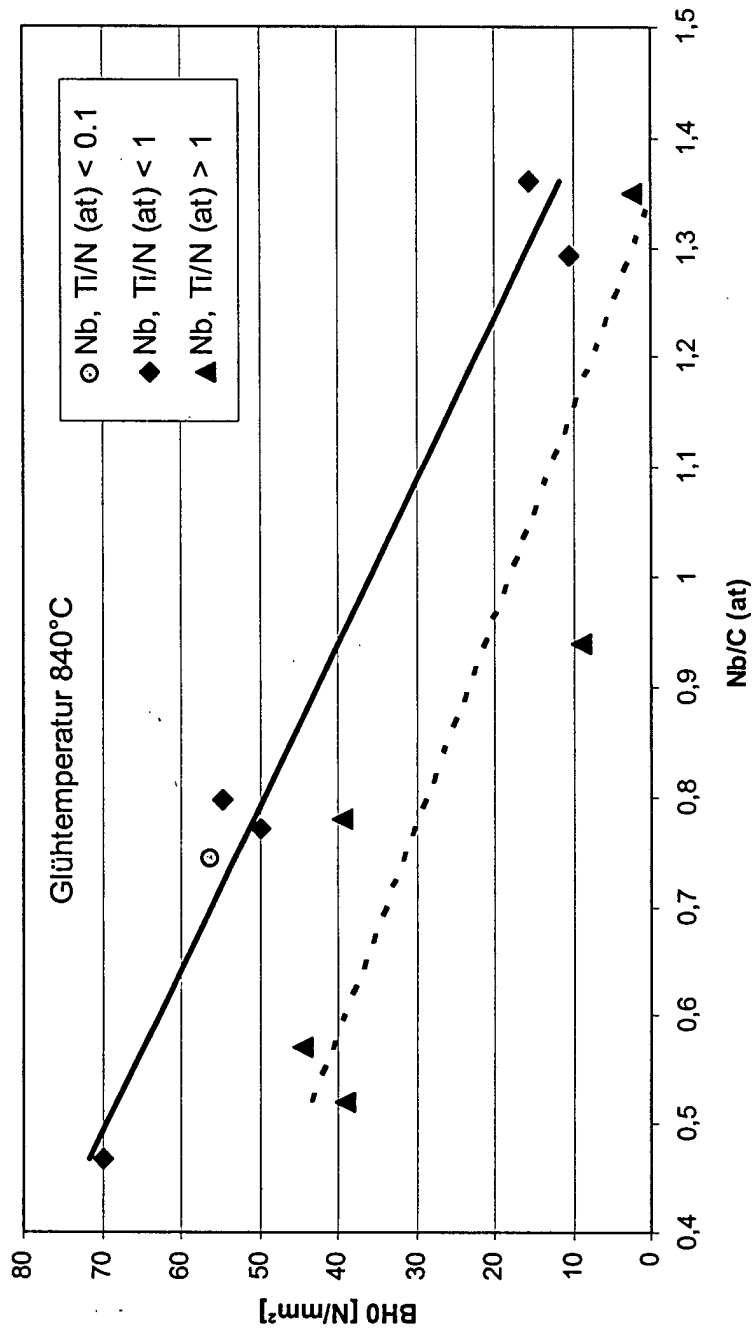
Diag. 8



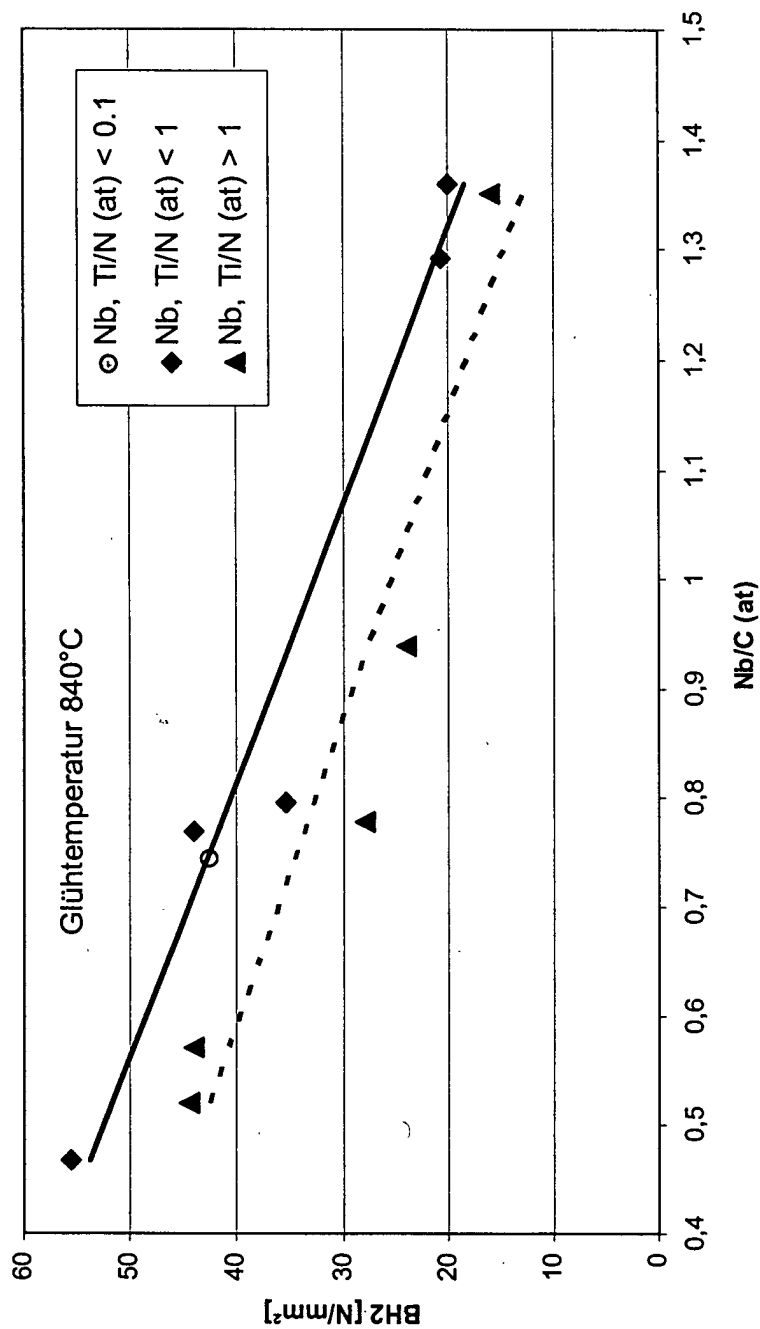
Diag. 9



Diag. 10



Diag. 11



Diag. 12

Patentansprüche

1. Kaltband, das mit Bake-Hardening-Eigenschaften von $BH_0 > 15 \text{ N/mm}^2$ und $BH_2 > 20 \text{ N/mm}^2$, gute Verformungseigenschaften, eine Streckgrenze von 170 N/mm^2 bis 230 N/mm^2 sowie einen n-Wert $\geq 0,18$ aufweist, enthaltend (in Gew.-%)
 $C: \leq 0,0030 \%$,
 $Nb: \geq 0,005 \%$ mit der Maßgabe, daß der Gehalt an Nb $< \frac{93}{12} * \%C$ beträgt, mit $\%C = C\text{-Gehalt in Gew.-%}$,
 $Ti: < 0,0050 \%$,
wahlweise eines oder mehrere der folgenden Legierungselemente

EP 1 380 663 A1

Si: $\leq 0,10$ %,
Mn: $\leq 0,20$ %,
P: $\leq 0,015$ %,
S: $\leq 0,015$ %,
5 Al: $0,005 - 0,05$ %,
N: $\leq 0,0040$ %,
Cr: $\leq 0,05$ %,
Cu: $\leq 0,05$ %,
Ni: $\leq 0,05$ %,
10 Mo: $< 0,020$ %,
Sn: $< 0,020$ %,
B: $< 0,0004$ %,

und als Rest Eisen sowie übliche Verunreinigungen.

2. Kaltband nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es $0,008 - 0,020$ Gew.-% Nb enthält.

3. Kaltband nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es $0,010 - 0,016$ Gew.-% Nb enthält.

4. Kaltband nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** für das Verhältnis %Nb/%C gilt:

$$3,0 < \%Nb/\%C < 7,75$$

mit %Nb : Gehalt an Nb,
%C : Gehalt an C.

5. Kaltband nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** für das Verhältnis %Nb/%C gilt:

$$4,5 < \%Nb/\%C < 7,5$$

mit %Nb : Gehalt an Nb,
%C : Gehalt an C.

6. Kaltband nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es bis zu $0,15$ Gew.-% Mn, vorzugsweise weniger als $0,15$ Gew.-% Mn enthält.

7. Kaltband nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es mindestens $0,11$ Gew.-% Mn enthält.

8. Kaltband nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es $0,02 - 0,04$ Gew.-% Al_g enthält.

9. Kaltband nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es $< 0,0015$ Gew.-% Ti enthält.

10. Kaltband nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es $< 0,0010$ Gew.-% Ti enthält.

11. Kaltband nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es eine Zugfestigkeit von $280 - 340$ N/mm² bei einer Dehnung A₈₀ von ≥ 35 % aufweist.

12. Kaltband nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es r_m-Werte $> 1,3$ aufweist.

13. Kaltband nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** Bake-Hardening-Eigenschaften BH_0 von 25 N/mm² - 45 N/mm² und BH_2 von 25 N/mm²- 45 N/mm² aufweist.

14. Verfahren zur Herstellung eines gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 beschaffenen Kaltbands,

- bei dem eine Stahlschmelze der entsprechenden Zusammensetzung, vorzugsweise im Strang, zu einem Vormaterial vergossen wird,
- bei dem das Vormaterial zu Warmband warmgewalzt wird,
- bei dem das Warmband gehaspelt wird,
- bei dem das Warmband zu Kaltband kaltgewalzt wird, und
- bei dem das Kaltband einer Wärmebehandlung im Durchlauf unterzogen wird, wobei die Temperatur T_{HZ} in der Haltezone der dazu eingesetzten Wärmebehandlungseinrichtung > 820 °C beträgt.

15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, d a ß** die Temperatur T_{HZ} 840 °C bis 860 °C beträgt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet, d a ß** die im Durchlauf erfolgende Wärmebehandlung im Zuge einer Feuerverzinkungsbehandlung des Kaltbandes durchgeführt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** nach der Feuerverzinkung eine weitere Wärmebehandlung (Galvannealing) durchgeführt wird.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Kaltband nach der Wärmebehandlung dressiert wird, wobei der Umformgrad während des Dressierens 0,5 % bis 2,0 %, bevorzugt 1,0 % bis 1,5 %, beträgt.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Warmwalzen bei einer Warmwalzendtemperatur > A_{r3} , bevorzugt > 900 °C, beendet wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 19, **dadurch gekennzeichnet, d a ß** das Haspeln des Warmbands bei einer Haspeltemperatur > 650 °C, bevorzugt > 700 °C, beträgt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 01 4692

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 4 496 400 A (IRIE TOSHIO ET AL) 29. Januar 1985 (1985-01-29) * Spalte 3, Zeile 60 - Spalte 4, Zeile 23; Abbildung 2; Beispiel 1 * * Spalte 7, Zeile 32 - Spalte 8, Zeile 51 *	1-20	C22C38/00 C22C38/12
X	EP 0 444 967 A (KOBE STEEL LTD) 4. September 1991 (1991-09-04) * Seite 5, Zeile 45 - Seite 6, Zeile 7; Anspruch 1; Beispiele 8,9 * * Seite 7, Zeile 55 - Seite 8, Zeile 6 *	1-20	
X	EP 0 510 718 A (KAWASAKI STEEL CO) 28. Oktober 1992 (1992-10-28) * Seite 3, Zeile 41 - Seite 8, Zeile 48 *	1-20	
X	EP 1 028 172 A (NIPPON STEEL CORP) 16. August 2000 (2000-08-16) * Seite 2, Zeile 41-57 *	1-13	
Y		14-20	
D,Y	EP 0 816 524 A (NIPPON KOKAN KK) 7. Januar 1998 (1998-01-07) * Seite 9, Zeile 10-44 *	14-20	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
A		1-13	C22C
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 012 (C-040), 24. Januar 1981 (1981-01-24) & JP 55 141555 A (KAWASAKI STEEL CORP), 5. November 1980 (1980-11-05) * Zusammenfassung *	1-13	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 17. Oktober 2002	Prüfer Rolle, S
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 : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 02 01 4692

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

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

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

17-10-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4496400 A	29-01-1985	JP 1389093 C	14-07-1987
		JP 57070258 A	30-04-1982
		JP 60017004 B	30-04-1985
		JP 1346282 C	13-11-1986
		JP 57076131 A	13-05-1982
		JP 61009365 B	22-03-1986
		JP 1388256 C	14-07-1987
		JP 57089432 A	03-06-1982
		JP 61054089 B	20-11-1986
		DE 3176792 D1	28-07-1988
		EP 0064552 A1	17-11-1982
		WO 8201566 A1	13-05-1982
EP 0444967 A	04-09-1991	JP 3253543 A	12-11-1991
		JP 5030900 B	11-05-1993
		JP 2697771 B2	14-01-1998
		JP 4066647 A	03-03-1992
		CA 2037316 A1	03-09-1991
		DE 69104747 D1	01-12-1994
		DE 69104747 T2	02-03-1995
		EP 0444967 A2	04-09-1991
		US 5133815 A	28-07-1992
		KR 9309981 B1	13-10-1993
EP 0510718 A	28-10-1992	JP 2823974 B2	11-11-1998
		JP 4325655 A	16-11-1992
		JP 2818319 B2	30-10-1998
		JP 4325656 A	16-11-1992
		CA 2067043 A1	27-10-1992
		DE 69228403 D1	25-03-1999
		DE 69228403 T2	24-06-1999
		EP 0510718 A2	28-10-1992
		KR 9507472 B1	11-07-1995
		US 5356494 A	18-10-1994
EP 1028172 A	16-08-2000	JP 2000017386 A	18-01-2000
		AU 749441 B2	27-06-2002
		AU 3055999 A	17-01-2000
		BR 9906564 A	15-08-2000
		CA 2301722 A1	06-01-2000
		EP 1028172 A1	16-08-2000
		US 6217675 B1	17-04-2001
		CN 1090246 B	04-09-2002
		WO 0000657 A1	06-01-2000
EP 0816524 A	07-01-1998	CA 2204473 A1	07-11-1997

EPO FORM P0461

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

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

EP 02 01 4692

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

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

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

17-10-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0816524 A		EP 0816524 A1	07-01-1998
		JP 10046289 A	17-02-1998
		KR 227572 B1	01-11-1999
		TW 415969 B	21-12-2000
		US 5853903 A	29-12-1998

JP 55141555 A	05-11-1980	JP 1442653 C	08-06-1988
		JP 62049323 B	19-10-1987

EPO FORM P0461

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