

(19)



(11)

EP 2 759 614 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
02.01.2019 Patentblatt 2019/01

(51) Int Cl.:
C22C 38/02 ^(2006.01) **C21D 7/13** ^(2006.01)
B22D 11/06 ^(2006.01) **C22C 45/02** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13152793.9**

(22) Anmeldetag: **25.01.2013**

(54) **Verfahren zum Erzeugen eines Stahlflachprodukts mit einem amorphen, teilamorphen oder feinkristallinen Gefüge und derart beschaffenes Stahlflachprodukt**

Method for generating a flat steel product with an amorphous, semi-amorphous or fine crystalline structure and flat steel product with such structures

Procédé destiné à générer un produit plat en acier avec une structure cristalline fine, partiellement amorphe ou amorphe et produit plat en acier conçu de la sorte

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.07.2014 Patentblatt 2014/31

(73) Patentinhaber: **ThyssenKrupp Steel Europe AG**
47166 Duisburg (DE)

(72) Erfinder:
• **Dorner, Dorothee**
40629 Düsseldorf (DE)
• **Höckling, Christian**
47058 Duisburg (DE)
• **Hofmann, Harald**
44357 Dortmund (DE)
• **Schirmer, Matthias**
40235 Düsseldorf (DE)

• **Daamen, Markus**
52062 Aachen (DE)

(74) Vertreter: **Cohausz & Florack**
Patent- & Rechtsanwälte
Partnerschaftsgesellschaft mbB
Bleichstraße 14
40211 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A2-2008/049069 DE-A1-102009 048 165
US-A- 4 219 355 US-A- 5 958 153
US-B1- 6 416 879

• **SPITZER K-H ET AL: "DIRECT STRIP CASTING (DSC) - AN OPTION FOR THE PRODUCTION OF NEW STEEL GRADES", STEEL RESEARCH, DUESSELDORF, DE, Bd. 74, Nr. 11/12, 1. Januar 2003 (2003-01-01), Seiten 724-731, XP009028744, ISSN: 0177-4832**

EP 2 759 614 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Verfahren zum Erzeugen eines Stahlflachprodukts mit einem amorphen, teilamorphen oder feinkristallinen Gefüge, wobei das feinkristalline Gefüge Korngrößen im Bereich von 10 - 10000 nm aufweist, sowie ein Stahlflachprodukt mit einem amorphen, teilamorphen oder feinkristallinen Gefüge dieser Art.

[0002] Gemäß einer ersten Verfahrensvariante wird dabei eine Stahlschmelze in einer Gießeinrichtung zu einem gegossenen Band vergossen und beschleunigt abgekühlt.

[0003] Gemäß einer anderen Verfahrensvariante wird zum Erzeugen eines Stahlflachprodukts mit einem amorphen, teilamorphen oder feinkristallinen Gefüge, eine neben Eisen und herstellungsbedingt unvermeidbaren Verunreinigungen mindestens zwei weitere Elemente aus der Gruppe "Si, B, C und P" enthaltende Stahlschmelze in einer Gießeinrichtung, deren Gießbereich an mindestens einer seiner Längsseiten durch eine sich während des Gießbetriebs in Gießrichtung bewegend und gekühlte Wand gebildet ist, zu einem gegossenen Band vergossen. Als "Gießbereich" wird dabei der Bereich der Gießeinrichtung bezeichnet, in dem das gegossene Band geformt wird.

[0004] Aus der WO 2008/049069 A2 ist es bekannt, dass sich Stahlflachprodukte der voranstehend genannten Art durch Bandgussverfahren erzeugen lassen. Beim Bandgießen wird die Stahlschmelze mit einer Gießeinrichtung vergossen, bei der der Gießbereich bzw. Erstarrungsbereich, in dem das gegossene Band geformt wird, an mindestens einer seiner Längsseiten durch eine während des Gießvorgangs kontinuierlich fortbewegte Wand begrenzt ist.

[0005] Ein Beispiel für ein solches endabmessungsnahes, kontinuierliches Gießverfahren bzw. eine Gießeinrichtung zur Erzeugung eines Stahlflachprodukts ist die so genannte "Zwei-Rollen-Gießeinrichtung", in der Fachsprache auch als "Twin-Roller-Gießmaschine" bezeichnet. Bei einer Zwei-Rollen-Gießvorrichtung rotieren im Gießbetrieb zwei achsparallel zueinander ausgerichtete Gießwalzen bzw. Gießrollen gegenläufig und begrenzen im Bereich ihres engsten Abstands einen den Gießbereich definierenden Gießspalt. Die Gießrollen sind dabei stark gekühlt, so dass die auf sie treffende Schmelze zu jeweils einer Schale erstarrt. Die Drehrichtung der Gießrollen ist dabei so gewählt, dass die Schmelze und mit ihr die aus ihr auf den Gießrollen gebildeten Schalen in den Gießspalt transportiert werden. Die in den Gießspalt gelangenden Schalen werden unter Wirkung einer ausreichenden Bandformungskraft zu dem gegossenen Band zusammengedrückt.

[0006] Eine andere Gießeinrichtung zum Bandgießen basiert auf dem Prinzip der "Belt-Casting"-Technologie. Bei einer für das Belt-Casting-Verfahren bestimmten Gießeinrichtung wird flüssiger Stahl über ein Zuführsystem auf ein umlaufendes Gießband gegossen. Die Laufrichtung des Bands ist dabei so gewählt, dass die Schmelze vom Zuführsystem weggeführt wird. Oberhalb des unteren ersten Gießbands kann ein zweites Gießband angeordnet sein, das gegenläufig zum ersten Gießband umläuft.

[0007] Unabhängig davon, ob ein oder zwei Gießbänder vorgesehen sind, begrenzt auch bei den voranstehend genannten Verfahren mindestens ein Gießband die Kokille, durch die das gegossene Band gebildet wird. Das jeweilige Gießband wird dabei intensiv gekühlt, so dass die mit dem betreffenden Gießband in Kontakt kommende Schmelze am vom Zuführsystem abgewandten Umkehrpunkt des Gießbands zu einem Band verfestigt ist, das von dem Gießband abgenommen werden kann.

[0008] Das aus der jeweiligen Gießeinrichtung austretende gegossene Band wird abgezogen, abgekühlt und der Weiterverarbeitung zugeleitet. Diese Weiterverarbeitung kann eine Wärmebehandlung und ein Warmwalzen umfassen. Der besondere Vorteil des Bandgießens besteht hier darin, dass die auf das Bandgießen folgenden Arbeitsschritte in einer kontinuierlichen, unterbrechungsfreien Abfolge absolviert werden können.

[0009] In der oben bereits erwähnten WO 2008/049069 A2 ist erwähnt, dass Stähle, die zur Herstellung von Stahlbändern mit einem amorphen, teilamorphen oder feinkristallinen Gefüge geeignet sind, Legierungen auf Basis von Eisen und einem oder mehreren Elementen aus der Gruppe "B, C, Si, P, Ga" sein können, wobei neben diesen Elementen zusätzlich Gehalte an Cr, Mo, W, Ta, V, Nb, Mn, Cu, Al, Co und Seltene Erden vorhanden sein können. Aus derart zusammengesetzten Legierungen sollen sich durch Bandgießen gegossene Bänder erzeugen lassen, die ein feinkörniges, nanokristallines oder nahezu nanokristallines Gefüge aufweisen, bei dem mehr als 90 % der Körner 5 Å - 1 µm groß sind, wobei der Schmelzpunkt des Stahls, aus dem die gegossenen Bänder bestehen, im Bereich von 800 - 1500 °C liegt, die kritische Abkühlgeschwindigkeit des Stahls weniger als 10⁵ K/s beträgt und die gegossenen Bänder α-Fe- und / oder γ-Fe-Phasen enthalten.

[0010] Die in der WO 2008/049069 A2 wiedergegebenen Überlegungen beschränken sich auf eine Erörterung der für die Erzeugung von gegossenem Band mit einem amorphen, teilamorphen oder feinkristallinen Gefüge zweckmäßigen Arbeitsschritte.

[0011] Neben dem voranstehend erläuterten Stand der Technik ist aus der US 6,416,879 B1 ein Fe-basiertes amorphes Dünnband mit einer Dicke von 10 - 100 µm bekannt, das in Atom-% 78 - 90 % Fe, 2 - 4,5 % Si, 5 - 16 % B, 0,02 - 4 % C und 0,2 - 12 % P enthält und optimierte magnetische Eigenschaften besitzen soll. Zur Herstellung des Dünnbands wird eine entsprechend zusammengesetzte Schmelze unter Laborbedingungen auf eine schnell rotierende Kühlwalze gegossen, erstarrt dort und wird dann von der Walze abgezogen. Auf diese Weise werden Gießgeschwindigkeiten erreicht, die im Bereich von ca. 25 m/s liegen. Weiter wird erwähnt, dass die Herstellung eines solchen Dünnbands auch

in einer Zwei-Walzen-Gießmaschine gelingen soll. Jedoch fehlen hierzu weitere Erläuterungen. Auch geht aus diesem Stand der Technik nicht hervor, wie die bekannte Vorgehensweise in der großtechnischen Praxis, in der größere Blechdicken und andere Eigenschaften des erhaltenen Bands gewünscht werden, umgesetzt werden könnte.

[0012] Ein dem voranstehend beschriebenen Stand der Technik ähnlicher Stand der Technik ist aus der US 4,219,355 A bekannt. Dort besteht ebenfalls die Zielrichtung, ein dünnes, folienartiges Band mit einer Dicke von 30 - 100 µm herzustellen, das optimierte magnetische Eigenschaften besitzt. Zu diesem Zweck wird auch in diesem Fall eine geeignet zusammengesetzte Schmelze auf eine rotierende Walze gegossen, auf der es mit einer Geschwindigkeit von 10⁵ - 10⁶ °C/s abgekühlt wird, um ein amorphes Gefüge zu erzeugen. Dabei bleibt ebenso offen, wie dies in der Praxis großtechnisch umgesetzt werden soll, wenn Flachprodukte größerer Dicke und mit einem anderen Anforderungsprofil erzeugt werden sollen.

[0013] Aus der DE 10 2009 048 165 A1 ist schließlich ein Verfahren zum Bandgießen eines Stahls mit einem Chromgehalt von mehr als 15 Gew.-% bekannt, bei dem eine Stahlschmelze in einer horizontalen Bandgießanlage vergossen wird, die einen Schmelzofen, eine Gießpfanne und ein Transportband zur Aufnahme und zum Abkühlen eines aus der Gießpfanne herausfließenden flüssigen Stahlbands umfasst. Die Dicke der so hergestellten Stahlbänder beträgt 8 - 25 mm. Welche Abkühlgeschwindigkeiten bei einer solchen Anlage erzielt werden können und ob sie geeignet wären, beispielsweise eines der voranstehend erläuterten Stahlflachprodukte herzustellen, bleibt dabei offen.

[0014] Vor dem Hintergrund des voranstehend erläuterten Standes der Technik bestand daher die Aufgabe der Erfindung darin, praxisgerechte Verfahren zur Herstellung von Stahlflachprodukten anzugeben, die ein amorphes, teilamorphes oder feinkörniges Gefüge besitzen.

[0015] Darüber hinaus sollte ein Stahlflachprodukt angegeben werden, das sich auf praxisgerechte Weise kostengünstig herstellen lässt. Als Stahlflachprodukt wird dabei ein gegossenes oder gewalztes Stahlband oder -blech sowie daraus gewonnene Platinen, Zuschnitte oder desgleichen verstanden.

[0016] Ein gemäß der Erfindung erstes diese Aufgabe lösendes Verfahren ist in Anspruch 1 angegeben.

[0017] In Bezug auf das Stahlflachprodukt besteht die erfindungsgemäße Lösung der voranstehend angegebenen Aufgabe darin, dass ein solches Stahlflachprodukt die in Anspruch 14 genannten Merkmale besitzt.

[0018] Den verschiedenen hier genannten Verkörperungen der Erfindung liegt der gemeinsame Gedanke zu Grunde, dass sich durch endabmessungsnähe Gießverfahren Stahlflachprodukte erzeugen lassen, die aus amorph, teilamorph oder nanokristallin bzw. feinkristallin erstarrenden Stählen bestehen. Dabei sind die erfindungsgemäß jeweils verarbeiteten Stähle so zusammengesetzt, dass sich der gewünschte Gefügestand sicher einstellt. Wenn hier im Zusammenhang mit Stahllegierungen "%"-Angaben gemacht werden, sind diese immer als "Gew.-%" zu verstehen, sofern nichts anderes ausdrücklich angegeben ist.

[0019] Gleichzeitig nennt die Erfindung Betriebsbedingungen, mit denen sich mit für die Praxis hinreichender Reproduzierbarkeit aus einem Stahl, der neben Eisen und unvermeidbaren Verunreinigungen mindestens zwei weitere Elemente aus der Gruppe "Si, B, Cu, P" enthält, gegossene Bänder mit amorpher, teilamorpher oder feinkristalliner Struktur erzeugen lassen.

[0020] Das erfindungsgemäße erste Verfahren zum Erzeugen eines Stahlbands mit einem amorphen, teilamorphen oder feinkristallinen Gefüge sieht vor, dass die Stahlschmelze neben Eisen und herstellungsbedingt unvermeidbaren Verunreinigungen mindestens zwei weitere Elemente aus der Gruppe "Si, B, C, P" enthält. Dabei liegen gemäß der ersten Erfindungsvariante die Gehalte der jeweils mindestens vorhandenen beiden Elemente aus der Gruppe "Si, B, C, P" jeweils in folgenden Bereichen (in Gew.-%):

Si: 1,2 - 7,0 %,

B: 0,4 - 4,0 %,

C: 0,5 - 4,0 %,

P: 1,5 - 8,0 %

[0021] Grundsätzlich werden erfindungsgemäß solche Legierungen bevorzugt, bei denen neben den jeweils herstellungsbedingt unvermeidbaren, jedoch hinsichtlich der Eigenschaften der erfindungsgemäß erzeugten Stahlflachprodukte unwirksamen Bestandteilen neben Eisen nur zwei weitere Elemente der Gruppe "Si, B, C, P" in den erfindungsgemäß vorgegebenen Gehalten vorhanden sind. Bei solchen Legierungen sind dann im Stahl neben Fe und unvermeidbaren Verunreinigungen jeweils nur die Legierungselementepaare Si und B, Si und C, Si und P, B und C, B und P oder C und P anwesend. Derart zusammengesetzte Stahllegierungen sind insbesondere für eine amorphe oder teilamorphe Erstarrung geeignet. Erforderlichenfalls können dabei innerhalb der erfindungsgemäßen Vorgaben die genannten Legierungspaare um jeweils ein oder zwei andere Legierungselemente der Gruppe "Si, B, C, P" ergänzt werden. Dabei ist es genauso möglich, dass die Legierungselemente der Gruppe "Si, B, C, P", die jeweils nicht innerhalb der erfindungsgemäßen Vorgaben liegen, zwar in messbaren Gehalten vorhanden sind, bei denen sie zwar eine Wirkung haben mögen, bei denen sie jedoch allenfalls untergeordnet zur Ausbildung des erfindungsgemäß angestrebten Gefüges beitragen. D.h., erfindungsgemäß müssen in einem für die Erzeugung von erfindungsgemäßigem Stahlflachprodukt jeweils zwei

Elemente aus der Gruppe "Si, B, C, P" in den erfindungsgemäß vorgegebenen Gehalten vorhanden sein, was nicht ausschließt, dass die jeweils anderen Elemente der Gruppe "Si, B, C, P" in Gehalten vorhanden sind, die außerhalb der erfindungsgemäßen Vorgaben liegen. Eine Anwesenheit eines jeweils außerhalb der erfindungsgemäßen Vorgaben enthaltenen Legierungselements der Gruppe "Si, B, C, P" ist insbesondere dann möglich, wenn sein Gehalt unterhalb

der erfindungsgemäß für den Gehalt an dem betreffenden Element vorgeschriebenen Untergrenze liegt.
[0022] Die breiteste Zusammensetzung eines erfindungsgemäßen Stahls umfasst als Pflichtbestandteile somit wenigstens zwei der Elemente Bor, Silizium, Kohlenstoff und Phosphor sowie als Rest Eisen und unvermeidliche Verunreinigungen. Diese Elemente erweisen sich als besonders vorteilhaft, weil sie zu relativ geringen Kosten beschafft werden können. Mit den in den Ansprüchen genannten Gehalten an diesen Elementen ermöglicht das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren eine reproduzierbare Herstellung eines Stahlprodukts mit einem amorphen, teilamorphen oder feinkristallinen Gefüge. Ein erfindungsgemäß erzeugtes Stahlflachprodukt weist ein feinkristallines Gefüge mit Korngrößen im Bereich von 10 - 10000 nm auf, wobei sich in der Praxis regelmäßig Stahlflachprodukte erzeugen lassen, deren Korngrößen auf maximale 1000 nm beschränkt sind.

[0023] C in Gehalten von bis zu 4,0 Gew.-% fördert in erfindungsgemäß erzeugten Stahlflachprodukten die Amorphisierung des Werkstoffs. Um diesen Effekt sicher zu erreichen, kann der C-Gehalt auf mindestens 1,0 Gew.-%, insbesondere 1,5 Gew.-%, gesetzt werden.

[0024] Für die Praxis zweckmäßige Einstellungen der Gehalte an Si, B, C und P ergeben sich dann, wenn für den Si-Gehalt $\%Si \geq 2,0 \text{ Gew.}\% \leq \%Si \leq 6,0 \text{ Gew.}\%$, insbesondere $3,0 \text{ Gew.}\% \leq \%Si \leq 5,5 \text{ Gew.}\%$, wenn für den B-Gehalt $\%B \geq 1,0 \text{ Gew.}\% \leq \%B \leq 3,0 \text{ Gew.}\%$, insbesondere $1,5 \text{ Gew.}\% \leq \%B \leq 3,0 \text{ Gew.}\%$, wenn für den C-Gehalt $\%C \geq 1,5 \text{ Gew.}\% \leq \%C \leq 3,0 \text{ Gew.}\%$ oder wenn für den P-Gehalt $\%P \geq 2,0 \text{ Gew.}\% \leq \%P \leq 6,0 \text{ Gew.}\%$. Dabei kann es günstig sein, jeweils eines oder mehrere der Elemente Si, B, C und P in den angegebenen enger eingegrenzten Gehalten zuzugeben, während die anderen Elemente der Gruppe "Si, B, C, P" innerhalb der erfindungsgemäß erlaubten maximalen Vorgaben zugegeben werden. Genauso kann es zweckmäßig sein, jedes der jeweils in erfindungsgemäßen Gehalten vorhandenen Elemente in den hier angegebenen engeren Grenzen zuzugeben.

[0025] Auch wenn es erfindungsgemäß als vorteilhaft angesehen wird, die Gruppe der Legierungselemente eines erfindungsgemäßen Stahls neben Fe und unvermeidbaren Verunreinigungen auf Si, B, C und P zu beschränken, kann es unter bestimmten Umständen für die Einstellung bestimmter Eigenschaften der erhaltenen Stahlflachprodukte zweckmäßig sein, dem Stahl optional eines oder mehrere der Elemente aus der Gruppe "Cu, Cr, Al, N, Nb, Mn, Ti, V" zuzugeben. Die hierzu erfindungsgemäß jeweils in Frage kommenden Gehaltsbereiche lauten (in Gew.-%):

Cu: bis zu 5,0 %, insbesondere bis zu 2,0 %,
 Cr: bis zu 10,0 %, insbesondere bis zu 5,0 %,
 Al: bis zu 10,0 %, insbesondere bis zu 5,0 %,
 N: bis zu 0,5 %, insbesondere bis zu 0,2 %,

 Nb: bis zu 2,0 %,

 Mn: bis zu 3,0 %,

 Ti: bis zu 2,0 %,

 V: bis zu 2,0 %.

[0026] Durch die Zugabe von Cu kann die Duktilität des Werkstoffs erhöht werden, wohingegen die Wirkung von Cr hauptsächlich in einer Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit liegt. Auch die Zugabe von Al steigert die Korrosionsbeständigkeit, wirkt aber auch unterstützend auf die Bildung eines amorphen Gefüges. N kann als möglicher Substituent für C angesehen werden. So unterstützt die Anwesenheit von N genauso wie höhere C-Gehalte die verstärkte Bildung eines amorphen Gefüges.

[0027] Um die positiven Einflüsse der optional zugegebenen Legierungselemente Cu, Cr, Al und N nutzen zu können, kann die Stahlschmelze jeweils optional (in Gew.-%) mindestens 0,1 % Cu, mindestens 0,5 % Cr, mindestens 1,0 % Al und mindestens 0,005 % N enthalten.

[0028] Die erfindungsgemäße Stahllegierung kann mit in der Stahlindustrie gängigen und vergleichsweise kostengünstigen Legierungselementen als Pflichtbestandteile hergestellt werden.

[0029] Aufgrund der hohen Gehalte an "leichten" Elementen sind aufgrund reduzierter Dichte sowie der hohen Festigkeit erhebliche Leichtbauvorteile gegenüber konventionellen Stählen denkbar.

[0030] Entsprechend den voranstehenden Erläuterungen lässt sich erfindungsgemäß ein Stahlband mit einem amorphen, teilamorphen oder feinkristallinen Gefüge aus einer Stahlschmelze, in der neben Fe und unvermeidbaren Verunreinigungen mindestens zwei der Elemente Si, B, C oder P enthalten sind, durch ein Gießverfahren erzeugen, bei dem eine erfindungsgemäß zusammengesetzte Stahlschmelze in einer Gießeinrichtung zu einem gegossenen Band vergossen wird, deren Gießbereich, in dem das gegossene Band geformt wird an mindestens einer seiner Längsseiten durch eine sich während des Gießbetriebs bewegende und gekühlte Wand gebildet ist. Die den Gießbereich begrenzende, sich im Gießbetrieb bewegende Wand kann insbesondere durch zwei gegenläufig rotierende Gießrollen oder ein

sich während des Gießbetriebs in Gießrichtung bewegendes Band gebildet sein. Erfindungsgemäß wird dabei die Stahlschmelze über den Kontakt mit der sich bewegenden Wand mit mindestens 200 K/s abgekühlt.

[0031] Dabei gelten die oben bereits gegebenen Erläuterungen zur Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Stahls für das hier vorgestellte erfindungsgemäße Verfahren genauso wie für ein erfindungsgemäßes Stahlflachprodukt.

[0032] Die Ausbildung des angestrebten Gefüges des Stahlflachprodukts kann dadurch gesichert werden, dass das schnelle Abkühlen in der Praxis bis unterhalb der Glasübergangstemperatur T_G des jeweiligen Stahls durchgeführt werden. Auf diese Weise wird zunächst ein amorphes oder teilamorphes Gefüge gebildet. Auf der Grundlage dieses Gefüges kann dann mittels einer nachfolgenden Wärmebehandlung oberhalb der Kristallisationstemperatur T_x durch die sich dadurch einstellende Kristallkeimbildung und Auskristallisation ein feinkristallines Gefüge erzeugt werden. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, dass die Feinkörnigkeit sehr präzise einstellbar ist, wobei sich aufgrund der Vielzahl sich bildender Kristallisationskeime eine sehr homogene Korngrößenverteilung mit sehr geringer Schwankungsbreite einstellt.

[0033] Um sicherzustellen, dass das gegossene Band auch nach dem Austritt aus dem jeweiligen Gießbereich in einer für die Ausbildung eines amorphen oder teilamorphen Gefüges ausreichenden Geschwindigkeit bis zur hierfür kritischen Glasbildungstemperatur des jeweils verarbeiteten Stahls abgekühlt wird, kann die im Gießbereich einsetzende schnelle Abkühlung des gegossenen Bands nach Austritt aus dem Gießbereich fortgesetzt werden. Die fortgesetzte Abkühlung setzt dabei vorteilhafter Weise im unmittelbaren Anschluss an den Austritt aus dem Gießbereich ein, so dass eine weitestgehend kontinuierliche beschleunigte Temperaturabnahme im gegossenen Band gewährleistet ist, bis der jeweils angestrebte Gefügezustand erreicht ist.

[0034] Hierzu kann eine zusätzliche Kühleinrichtung vorgesehen sein, die unmittelbar an den Gießbereich der zum Gießen des gegossenen Bands eingesetzten Gießeinrichtung angeschlossen ist. Mit einer solchen Kühleinrichtung kann die Stahlschmelze mit der erfindungsgemäß vorgegebenen Abkühlrate sicher bis unter die Glasübergangstemperatur T_G abgekühlt werden, um ein amorphes oder teilamorphes Gefüge im gegossenen Stahlflachprodukt zu erzeugen. Dabei gewährleistet die zusätzliche Kühleinrichtung sicher, dass in Fällen, in denen es im Gießbereich der Gießeinrichtung selber durch den Kontakt mit der sich bewegenden und gekühlten Wand des Gießbereichs nur zu einer unzureichenden Wärmeabfuhr gekommen ist, die Abkühlung des Bands im Anschluss an den Gießbereich so schnell fortgesetzt wird, dass der erfindungsgemäß zu erzeugende Gefügezustand sicher erreicht wird.

[0035] Ein weiterer Vorteil der zusätzlichen, im Anschluss an die Gießeinrichtung erfolgenden Kühlung besteht darin, dass sich mit einer solchen Kühlung eine speziell angepasste Abkühlkurve kontrolliert variieren lässt. Dies kann zweckmäßig sein, wenn gezielt gegossene Bänder mit einem teilamorphen oder feinkristallinen Gefüge als Ergebnis des Gieß- und Abkühlprozesses erhalten werden sollen. So kann die Abkühlung so vorgenommen werden, dass die Glasübergangstemperatur T_G zwar beschleunigt, jedoch nicht in einer für die Ausprägung eines vollständig amorphen Gefüges ausreichenden Geschwindigkeit abgekühlt wird.

[0036] Alternativ kann das gegossene Band zwar entsprechend den erfindungsgemäßen Vorgaben beschleunigt abgekühlt werden, diese Abkühlung jedoch vor Erreichen der Glasübergangstemperatur T_G des jeweils verarbeiteten Stahls abgebrochen werden. Dieser Weg stellt eine erste Möglichkeit dar, ein vorbestimmtes, feinkristallines Gefüge im erhaltenen Stahlflachprodukt zu erzeugen. Das feinkristalline Gefüge wird hier unmittelbar aus der Schmelze gebildet, indem eine über die zusätzliche Kühlung gesteuerte Kristallisation zugelassen wird.

[0037] Ein anderer Weg, ein erfindungsgemäßes Stahlflachprodukt mit feinkristallinem Gefüge zu erzeugen, besteht darin, zunächst ein Band mit amorphem oder teilamorphem Gefüge herzustellen, das erst danach durch einen Glühprozess und eine dadurch bewirkte Auskristallisation in einen feinkristallinen Zustand überführt wird. Die Besonderheit dieser Vorgehensweise liegt darin, dass die Kristallisation an einer Vielzahl von Kristallkeimen erfolgt und daher die sich bildenden Kristallkörner sehr gleichmäßig im Werkstoff verteilt sind.

[0038] Die für die Ausprägung des feinkristallinen Gefüges wichtige Kristallisationstemperatur T_x liegt im Durchschnitt etwa 30 - 50 K oberhalb der Glasübergangstemperatur T_G des jeweils verarbeiteten Stahls. Für die Herstellung eines erfindungsgemäßen Stahlflachprodukts mit amorphem oder teilamorphem Gefüge ist es daher erforderlich, beim Abkühlen der Schmelze die Temperatur T_G möglichst schnell mit einer Abkühlgeschwindigkeit $v > v_{krit}$ zu unterschreiten, wobei v_{krit} erfindungsgemäß 200 K/s ist. Auf diese Weise wird der amorphe Zustand des Stahls "eingefroren", wohingegen beim Aufheizen auf eine oberhalb der Temperatur T_x liegende Wärmebehandlungstemperatur die Kristallisation des Stahls einsetzt.

[0039] Die erfindungsgemäß erforderlichenfalls vorgesehene zusätzliche Kühlvorrichtung kann so ausgebildet sein, dass ein Kühlmedium direkt auf das gegossene Band gegeben wird. Bei diesem Kühlmedium kann es sich um Wasser, flüssigen Stickstoff oder eine andere entsprechend wirksame Kühlflüssigkeit handeln. Alternativ oder ergänzend können auch Kühlgase, wie gasförmiger Stickstoff, Wasserstoff, ein Gasgemisch oder Wasserdampf, aufgebracht werden. Hierzu geeignete Kühlvorrichtungen sind aus dem Stand der Technik bekannt (KR2008/0057755A).

[0040] Die zur Erreichung eines amorphen Gefüges kritische Abkühlgeschwindigkeit hängt unter anderem von der jeweils eingestellten Zusammensetzung der Stahlschmelze ab. So kann es zweckmäßig sein, die Abkühlgeschwindigkeiten von mehr als 250 K/s, mehr als 450 K/s oder sogar mehr als 800 K/s vorzusehen.

[0041] Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens lässt sich somit gezielt ein in der erfindungsgemäßen Weise legiertes Band mit amorphem oder teilamorphem Gefüge erzeugen.

[0042] Ein besonderer Aspekt von feinkristallinen Stählen der erfindungsgemäß erzeugten Art ist ihre Fähigkeit zur strukturellen Superplastizität. Demzufolge können auf Basis von erfindungsgemäßen Stahlflachprodukten komplexeste Bauteilgeometrien durch Korngrenzgleitvorgänge bei angehobenen Temperaturen (thermische Aktivierung) dargestellt werden.

[0043] Wie oben bereits erwähnt, sieht eine besonders prozesssichere Möglichkeit der Erzeugung eines Stahlflachprodukts mit feinkristallinem Gefüge vor, dass das aus dem Gießspalt der Gießeinrichtung austretende und optional im Anschluss daran zusätzlich abgekühlte gegossene Band ein amorphes oder teilamorphes Gefüge aufweist und dass das gegossene und derart beschaffene Band anschließend bei einer mindestens der Kristallisationstemperatur T_x des jeweiligen Stahls entsprechenden Glühtemperatur $T_{\text{Glüh}}$ geglüht wird, bis der gewünschte Gefügezustand erreicht ist. Bei innerhalb der erfindungsgemäßen Vorgaben liegenden Stahlzusammensetzungen betragen die hierzu geeigneten Glühtemperaturen $T_{\text{Glüh}}$ 500 - 1000 °C. Um ein rein feinkristallines Gefüge zu erreichen, sind dabei, abhängig von der jeweils konkret gewählten Zusammensetzung typischerweise Glühzeiten von 2 s - 2 h ausreichend.

[0044] Die Bandgeschwindigkeiten, mit denen das gegossene Band aus dem Gießspalt austritt, liegen in der Praxis typischerweise im Bereich von 0,3 - 1,7 m/s.

[0045] Die Banddicken, mit denen das erfindungsgemäß gegossene und abgekühlte Band den Gießspalt verlässt, liegen typischerweise im Bereich von 0,8 - 4,5 mm, insbesondere 0,8 - 3,0 mm.

[0046] Nach dem Gießen des Bandes und dem optional zusätzlich im Anschluss daran durchgeführten Kühlen kann das gegossene Band einem Warmwalzen unterzogen werden, bei dem die Warmwalzanfangstemperatur 500 - 1000 °C betragen sollte. Durch die inline auf den Gieß- und Abkühlvorgang folgenden Warmwalzschriffe kann einerseits die gewünschte Enddicke des Bands und andererseits die Oberflächenbeschaffenheit eingestellt sowie die Mikrostruktur optimiert werden, indem beispielsweise im gegossenen Zustand noch vorhandene Kavitäten geschlossen werden. Um einen amorphen oder teilamorphen Zustand des gegossenen Bands beizubehalten, kann das Warmwalzen zudem bei einer im Bereich zwischen der Glasübergangstemperatur T_G und der Kristallisationstemperatur T_x liegenden Warmwalzanfangstemperatur zu dem Warmband warmgewalzt werden.

[0047] Als Gießeinrichtung für die Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren eignet sich beispielsweise eine Zwei-Rollen-Gießeinrichtung, deren gegeneinander um achsparallel zueinander ausgerichtete Achsen rotierende Rollen jeweils eine sich im Gießbetrieb in Gießrichtung kontinuierlich fortbewegende gekühlte Längswand des Gießbereichs bilden, in dem das Band geformt wird.

[0048] Die erfindungsgemäßen Verfahren erfordern nur geringe Veränderungen an bestehenden Verfahren bzw. Einrichtungen zur kontinuierlichen Herstellung von endabmessungsnahen Flachstahlprodukten.

[0049] Nachfolgend wird die Erfindung anhand einer ein Ausführungsbeispiel darstellenden Zeichnung näher erläutert. Die einzige Figur zeigt schematisch eine Vorrichtung zum Erzeugen von gegossenem Band in seitlicher Ansicht.

[0050] Die Anlage 1 zum Erzeugen eines gegossenen Bands B umfasst eine Gießeinrichtung 2, die als konventionelle Zwei-Rollen-Gießeinrichtung aufgebaut ist und dementsprechend zwei gegeneinander um achsparallel zueinander und auf gleicher Höhe ausgerichtete Achsen X_1, X_2 rotierende Rollen 3,4 umfasst. Die Rollen 3,4 sind mit einem die Dicke D des zu produzierenden gegossenen Bands B festlegenden Abstand angeordnet und begrenzen so an dessen Längsseiten einen als Gießspalt ausgebildeten Gießbereich 5, in dem das gegossene Band B geformt wird. An seinen Schmalseiten ist der Gießbereich 5 in ebenso bekannter Weise durch hier nicht sichtbare Seitenplatten abgedichtet, die gegen die Stirnseiten der Rollen 3,4 gedrückt werden.

[0051] Während des Gießbetriebs rotieren die intensiv gekühlten Rollen 3,4 und bilden auf diese Weise Längswände einer durch die Rollen 3,4 und die Seitenplatten gebildeten Gießkokille, die sich im Gießbetrieb kontinuierlich fortbewegen. Die Drehrichtung der Rollen 3,4 ist dabei in Schwerkraftrichtung R in den Gießbereich 5 hinein gerichtet, so dass in Folge der Rotation Schmelze S aus einem im Raum oberhalb des Gießbereichs 5 zwischen den Rollen 3,4 anstehenden Schmelzenpool in den Gießbereich 5 gefördert wird. Dabei erstarrt die Schmelze S, wenn sie die Umfangsfläche der Rollen 3,4 berührt, aufgrund der dort stattfindenden intensiven Wärmeabfuhr zu jeweils einer Schale. Die auf den Rollen 3,4 haftenden Schalen werden durch die Rotation der Rollen 3,4 in den Gießbereich 5 gefördert und dort unter Wirkung einer Bandformungskraft K zu dem gegossenen Band B zusammengepresst. Die im Gießbereich 5 wirksame Kühlleistung und die Bandformungskraft K sind dabei so aufeinander abgestimmt, dass das kontinuierlich aus dem Gießbereich 5 austretende gegossene Band B weitestgehend vollständig erstarrt ist.

[0052] Um Kristallisationseffekte zu unterdrücken, läuft das gegossene Band B im Anschluss an den Gießbereich 5 in eine Kühleinrichtung 7 ein, die das gegossene Band B mit einem Kühlmedium beaufschlagt, so dass es weiter abkühlt. Die Abkühlung durch die Kühleinrichtung 7 setzt dabei im unmittelbaren Anschluss an den Gießbereich 5 ein und erfolgt dabei derart stark, dass die Temperatur T des gegossenen Bands B stetig abnimmt, bis sie unterhalb der Glasübergangstemperatur T_G der jeweils vergossenen Schmelze S liegt. Jegliche Kristallisation des Gefüges des gegossenen Bands B wird so unterdrückt, so dass es sich bei Erreichen der Förderstrecke 6 nach wie vor in einem amorphen Zustand befindet.

[0053] Das aus dem Gießbereich 5 austretende Band B wird zunächst in Schwerkraftrichtung R vertikal abgefördert und anschließend in bekannter Weise in einem kontinuierlich gekrümmten Bogen in eine horizontal ausgerichtete Förderstrecke 6 umgelenkt.

[0054] Auf der Förderstrecke 6 kann das gegossene Band B anschließend eine Erwärmungseinrichtung 8 durchlaufen, in der das Band B bei einer oberhalb der Kristallisationstemperatur T_x der jeweils vergossenen Stahlschmelze S liegenden Glühtemperatur $T_{\text{Glüh}}$ über eine Glühzeit $t_{\text{Glüh}}$ durcherwärmt wird. Ziel dieser Wärmebehandlung ist die kontrollierte Bildung eines feinkristallinen Gefüges mit im Bereich von 10 - 10000 nm liegenden Korngrößen im gegossenen Band B. Das derart wärmebehandelte gegossene Band B wird anschließend in einem Warmwalzgerüst 9 zu Warmband WB warmgewalzt.

[0055] In der Anlage 1 ist aus drei Stahlschmelzen S mit den in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzungen Z1,Z2,Z3 jeweils ein gegossenes Band B erzeugt worden. Für jede Zusammensetzung Z1,Z2,Z3 ist die Dicke D der aus der jeweiligen Stahlschmelze S gegossenen Bänder B, die jeweils bei der Abkühlung der Schmelze S im Gießbereich 5 erzielte Abkühlrate AR, die jeweils bei der Abkühlung des aus dem Gießbereich 5 austretenden gegossenen Bands B in der zusätzlichen Kühleinrichtung 7 erzielte Abkühlrate ARZ sowie die Zieltemperatur T_z der zusätzlichen Abkühlung angegeben. Des Weiteren sind in Tabelle 2 der Gefügezustand und die ggf. vorhandenen Gefügebestandteile des erhaltenen Bands aufgeführt.

[0056] An zwei Proben des in der voranstehend erläuterten Weise aus der Stahlschmelze S mit der Zusammensetzung Z1 erzeugten gegossenen Bands B sind unterschiedliche Wärmebehandlungen in der Erwärmungseinrichtung 8 durchgeführt worden. Die dabei jeweils eingestellte Glühtemperatur $T_{\text{Glüh}}$ und die Glühzeit $t_{\text{Glüh}}$ der Wärmebehandlung sind in Tabelle 3 gegenübergestellt.

[0057] Es zeigte sich, dass das gegossene Band B vor der Wärmebehandlung bereits ein feinkristallines Gefüge aus α -Fe, Fe₂B, Fe₃B und Fe₃Si bei einer Härte HV0,5 von 840 - 900 aufwies. Auch nach der Wärmebehandlung bestand das Gefüge aus α -Fe, Fe₂B, Fe₃B und Fe₃Si, jedoch betrug nun die Härte HV0,5 760 - 810.

[0058] Es versteht sich, dass die beschriebene Wärmebehandlung mittels der Erwärmungseinrichtung 8 sowie das Warmwalzen mit dem Warmwalzgerüst 9 nur optionale Verfahrensschritte sind.

[0059] Die Erfindung stellt somit Verfahren zum Erzeugen eines Stahlbands B mit einem amorphen, teilamorphen oder feinkristallinen Gefüge mit Korngrößen im Bereich von 10 - 10000 nm sowie ein entsprechend beschaffenes Stahlflachprodukt zur Verfügung. Gemäß der Erfindung wird dazu eine Stahlschmelze in einer Gießeinrichtung (2) zu einem gegossenen Band (B) vergossen und beschleunigt abgekühlt. Die Schmelze enthält neben Fe und herstellungsbedingt unvermeidbaren Verunreinigungen mindestens zwei weitere Elemente, die der Gruppe "Si, B,C,P" angehören. Gemäß einer ersten Verfahrensvariante gilt für die Gehalte an diesen Elementen (in Gew.-%) Si: 1,2 - 7,0 %, B: 0,4 - 4,0 %, C: 0,5 - 4,0 %, P: 1,5 - 8,0 %. Gemäß einer zweiten Verfahrensvariante wird die Si, B, C und P enthaltende Stahlschmelze in einer Gießeinrichtung (2), deren Gießbereich (5) an mindestens einer seiner Längsseiten durch eine sich während des Gießbetriebs in Gießrichtung (G) bewegende und gekühlte Wand gebildet ist, zu einem gegossenen Band (B) vergossen, wobei die Stahlschmelze (S) durch Kontakt mit der sich bewegenden gekühlten Wand mit einer Abkühlrate von mindestens 200 K/s abgekühlt wird.

BEZUGSZEICHEN

[0060]

1	Anlage zum Erzeugen eines gegossenen Bands B
2	Gießeinrichtung
3,4	Rollen der Gießeinrichtung 2
5	Gießbereich
6	horizontal ausgerichtete Förderstrecke
7	Kühleinrichtung
8	Erwärmungseinrichtung
9	Warmwalzgerüst
B	gegossenes Band
D	Dicke des gegossenen Bands B
R	Schwerkraftrichtung
S	Schmelze
K	Bandformungskraft
X1,X2	Rotationsachsen der Rollen 3,4

Tabelle 1

	C	Si	Mn	P	Al	Cr	Cu	Nb	Ti	V	B
Z1	0,038	5, 5	0,44	3,3	0,005	0,3	0,133	0,059	0,11	0,048	2,0
Z2	0,041	3,3	0,51	0,025	0,005	0,4	0,09	0,001	0,09	0,055	2,2
Z3	1,5	3,0	0,64	0,030	1,30	0,4	0,08	0,002	0,08	0,045	1,6
Angaben in Gew.-%, Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen											

Tabelle 2

	D [mm]	AR [K/s]	ARZ [K/s]	T _z [°C]	Gefüge
Z1	1,2	900	900	400	amorph
Z2	1,2	1050	600	600	feinkristallin α -Fe, Fe ₂ B, Fe ₃ B, Fe ₃ Si
Z3	1,1	700	500	500	feinkristallin, α -Fe, Fe ₂ C, Fe ₂ B, Fe ₃ B, Fe ₃ Si

Tabelle 3

	D [mm]	Tglüh [°C]	tglüh [°C]	Gefüge
Z1	1,2	600°C	1 min	Teilamorph (amorph + α -Fe, Fe ₂ B, Fe ₃ B, Fe ₃ Si)
Z1	1,2	600°C	20 min	feinkristallin α -Fe, Fe ₂ B, Fe ₃ B, Fe ₃ Si

Patentansprüche

- Verfahren zum Erzeugen eines Stahlflachprodukts mit einem amorphen, teilamorphen oder feinkristallinen Gefüge, wobei das feinkristalline Gefüge Korngrößen im Bereich von 10 - 10000 nm aufweist, bei dem eine Stahlschmelze in einer Gießereinrichtung (2) zu einem gegossenen Band (B) vergossen und dabei beschleunigt abgekühlt wird, wobei die Stahlschmelze neben Eisen und herstellungsbedingt unvermeidbaren Verunreinigungen mindestens zwei weitere Elemente, die der Gruppe "Si,B,C,P" angehören, mit der Maßgabe (in Gew.-%)

Si: 1,2 - 7,0 %,
 B: 0,4 - 4,0 %,
 C: 0,5 - 4,0 %,
 P: 1,5 - 8,0 %

sowie optional eines oder mehrere der Elemente aus der Gruppe "Cu,Cr,Al,N,Nb,Mn,Ti,V" enthält mit der Maßgabe (in Gew.-%):

Cu: bis zu 5,0 %,
 Cr: bis zu 10,0 %,
 Al: bis zu 10,0 %,
 N: bis zu 0,5 %,
 Nb: bis zu 2,0 %,
 Mn: bis zu 3,0 %,
 Ti: bis zu 2,0 %,
 V: bis zu 2,0 %

dadurch gekennzeichnet,

da s s die Gießereinrichtung (2) einen Gießbereich (5), in dem das gegossene Band (B) geformt wird, aufweist, der an mindestens einer seiner Längsseiten durch eine sich während des Gießbetriebs bewegende und gekühlte Wand gebildet ist, die durch zwei gegenläufig rotierende Gießrollen (3,4) oder ein sich während des Gießbetriebs in

Gießrichtung (G) bewegendes Band gebildet ist, und **dass** das gegossene Band (B) 0,8 - 4,5 mm dick ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Stahlschmelze mit einer Abkühlrate von mindestens 200 K/s bis unterhalb der Glasübergangstemperatur T_G abgekühlt wird.

3. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das amorph oder teilmorph gegossene Band (B) bei einer im Bereich zwischen der Glasübergangstemperatur T_G und der Kristallisationstemperatur T_x liegenden Warmwalzanfangstemperatur zu dem Warmband warmgewalzt wird

4. Verfahren gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Stahlschmelze (S) durch Kontakt mit der sich bewegendes gekühlten Wand mit einer Abkühlrate von mindestens 200 K/s abgekühlt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das gegossene Band (B) nach Austritt aus dem Gießbereich (5) fortgesetzt mit einer Abkühlrate von mindestens 200 K/s abgekühlt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das aus dem Gießbereich (5) austretende gegossene Band (B) kontinuierlich abgekühlt wird, bis die Glasübergangstemperatur T_G des jeweiligen Stahls unterschritten ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 - 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das gegossene Band (B) bei einer 500 - 1000 °C betragenden Warmwalzanfangstemperatur zu einem Warmband warmgewalzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 - 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das aus dem Gießbereich (5) der Gießeinrichtung (2) austretende und optional zusätzlich abgekühlte gegossene Band (B) ein amorphes oder teilmorphes Gefüge aufweist und **dass** das so beschaffene gegossene Band (B) bei einer mindestens der Kristallisationstemperatur T_x des jeweiligen Stahls entsprechenden Glühtemperatur $T_{Glüh}$ geblüht wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Glühtemperatur $T_{Glüh}$ im Bereich von 500 - 1000 °C liegt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Stahlschmelze (S) neben den mindestens zwei Elementen aus der Gruppe von Si, B, C und P mindestens ein Element aus der Gruppe von Cu, Cr, Al, N, Nb, Mn, Ti und V enthält.

11. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gießeinrichtung (2) eine Zwei-Rollen-Gießeinrichtung ist, deren gegeneinander um achsparallel zueinander ausgerichtete Achsen (X1,X2) rotierende Rollen (3,4) jeweils eine sich im Gießbetrieb in Gießrichtung (G) kontinuierlich fortbewegende gekühlte Längswand des Gießbereichs (5) bilden, in dem das Band (B) geformt wird.

12. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** für mindestens eines der Elemente aus Gruppe "Si,B,C,P" jeweils eine der folgenden Maßgaben gilt (in Gew.-%):

Si: 2,0 - 6,0 %,
B: 0,4 - 3,0 %,
C: 0,5 - 3,0 %
oder
P: 2,0 - 6,0 %.

13. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Stahlschmelze jeweils optional (in Gew.-%) mindestens 0,1 % Cu, mindestens 0,5 % Cr, mindestens 1,0 % Al und mindestens 0,005 % N enthält.

14. Stahlflachprodukt, das aus einem Stahl besteht, der neben Eisen und unvermeidbaren Verunreinigungen mindestens zwei weitere Elemente aus der Gruppe von Si, B, C und P mit der Maßgabe enthält (in Gew.-%):

Si: 1,2 - 7,0 %,
B: 0,4 - 4,0 %,
C: 0,5 - 4,0 %,

P: 1,5 - 8,0 %,

sowie optional eines oder mehrere der Elemente aus der Gruppe "Cu,Cr,Al,N,Nb,Mn,Ti,V" mit der Maßgabe enthält (in Gew.-%):

Cu: bis zu 5,0 %,
Cr: bis zu 10,0 %,
Al: bis zu 10,0 %,
N: bis zu 0,5 %,
Nb: bis zu 2,0 %,
Mn: bis zu 3,0 %,
Ti: bis zu 2,0 %,
V: bis zu 2,0 %,

wobei das Stahlflachprodukt ein amorphes, teilamorphes oder feinkristallines Gefüge mit Korngrößen aufweist, die im Bereich von 10 - 10000 nm liegen, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Stahlflachprodukt eine Dicke von 0,8 - 4,5 mm aufweist.

15. Stahlflachprodukt nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** für mindestens eines der Elemente aus Gruppe "Si,B,C,P" jeweils eine der folgenden Maßgaben gilt (in Gew.-%) :

Si: 2,0 - 6,0 %,
B: 0,4 - 3,0 %,
C: 0,5 - 3,0 %
oder
P: 2,0 - 6,0 %.

Claims

1. Method for generating a flat steel product with an amorphous, semi-amorphous or fine crystalline structure, wherein the fine crystalline structure has grain sizes in the range of 10 to 10000 nm, in the case of which a steel melt is cast in a casting device (2) to form a cast strip (B) and rapidly cooled, wherein, in addition to iron and manufacture-related unavoidable impurities, the steel melt contains at least two additional elements belonging to the group "Si, B, C, P", having the proportion (in wt%)

Si: 1.2 to 7.0%,
B: 0.4 to 4.0%,
C: 0.5 to 4.0%,
P: 1.5 to 8.0%

as well as optionally one or a plurality of the elements from the group "Cu, Cr, Al, N, Nb, Mn, Ti, V" with the proportion (in wt%):

Cu: up to 5.0%,
Cr: up to 10.0%,
Al: up to 10.0%,
N: up to 0.5%,
Nb: up to 2.0%,
Mn: up to 3.0%,
Ti: up to 2.0%,
V: up to 2.0%,

characterised in that

the casting device (2) has a casting region (5), in which the cast strip (B) is formed, said casting region is formed on at least one of its longitudinal sides by a wall that is moved and cooled during the casting operation, said wall is formed by two casting rollers (3, 4) rotating in opposing directions or by a strip moving in the casting direction (G)during the casting operation and **in that** the cast strip (B) is 0.8 to 4.5 mm thick.

2. Method according to Claim 1, **characterised in that** the steel melt is cooled at a cooling rate of at least 200 K/s to below the glass transition temperature T_G .
- 5 3. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the amorphous or semi-amorphous cast strip (B) is hot rolled into the hot strip at a hot rolling starting temperature in the range between the glass transition temperature T_G and the crystallisation temperature T_x .
- 10 4. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the steel melt (S) is cooled by contact with the moving cooled wall at a cooling rate of at least 200 K/s.
- 15 5. Method according to Claim 4, **characterised in that** the cast strip (B) continues to be cooled at a cooling rate of at least 200 K/s after leaving the casting region (5).
- 20 6. Method according to Claim 4 or 5, **characterised in that** the cast strip (B) leaving the casting region (5) is continuously cooled until the glass transition temperature T_G of the respective steel is undercut.
- 25 7. Method according to any one of Claims 4 to 6, **characterised in that** the cast strip (B) is hot rolled into a hot strip at a hot rolling starting temperature of 500 to 1000°C.
- 30 8. Method according to any one of Claims 4 to 7, **characterised in that** the cast strip (B) leaving the casting region (5) of the casting device (2) and optionally also cooled has an amorphous or semi-amorphous structure and **in that** the cast strip (B) procured in this manner is annealed at an annealing temperature T_{Anneal} corresponding at least to the crystallisation temperature T_x of the respective steel.
- 35 9. Method according to Claim 8, **characterised in that** the annealing temperature T_{Anneal} is in the range of 500 to 1000°C.
- 40 10. Method according to any one of Claims 4 to 9, **characterised in that**, in addition to the at least two elements from the group of Si, B, C and P, the steel melt (S) contains at least one element from the group of Cu, Cr, Al, N, Nb, Mn, Ti and V.
- 45 11. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the casting device (2) is a two-roller casting device, whose rollers (3, 4) rotating opposed to one another around axes (X1, X2) aligned axially-parallel to one another each form a cooled longitudinal wall of the casting region (5) continually moving forward during the casting operation in the casting direction (G), the strip (B) being formed in said casting region.
- 50 12. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** one of the following proportions respectively applies to at least one of the elements from the group "Si, B, C, P" (in wt%):

Si: 2.0 to 6.0%,
B: 0.4 to 3.0%,
C: 0.5 to 3.0%
or
P: 2.0 to 6.0%.
- 55 13. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the steel melt optionally (in wt%) contains in each case at least 0.1% Cu, at least 0.5% Cr, at least 1.0% Al and at least 0.005% N.
14. Flat steel product consisting of a steel which, in addition to iron and unavoidable impurities, contains at least two additional elements from the group of Si, B, C and P with the proportion (in wt%):

Si: 1.2 to 7.0%,
B: 0.4 to 4.0%,
C: 0.5 to 4.0%,
P: 1.5 to 8.0%,

as well as optionally one or a plurality of the elements from the group "Cu, Cr, Al, N, Nb, Mn, Ti, V" with the proportion

(in wt%):

Cu: up to 5.0%,
Cr: up to 10.0%,
Al: up to 10.0%,
N: up to 0.5%,
Nb: up to 2.0%,
Mn: up to 3.0%,
Ti: up to 2.0%,
V: up to 2.0%,

wherein the flat steel product has an amorphous, semi-amorphous or fine crystalline structure with grain sizes which are in the range of 10 to 10000 nm, **characterised in that** the flat steel product has a thickness of 0.8 to 4.5 mm.

15. Flat steel product according to Claim 14, **characterised in that** one of the following proportions respectively applies to at least one of the elements from the group "Si, B, C, P" (in wt%):

Si: 2.0 to 6.0%,
B: 0.4 to 3.0%,
C: 0.5 to 3.0%,
or
P: 2.0 to 6.0%.

Revendications

1. Procédé de production d'un produit plat en acier avec une structure amorphe, partiellement amorphe ou cristalline fine, où la structure cristalline fine présente des tailles de grains dans le domaine allant de 10 à 10 000 nm, lors duquel de l'acier en fusion est coulé en une bande coulée (B) dans un dispositif de coulée (2), et est refroidi de manière accélérée, où l'acier en fusion contient, outre du fer et des impuretés inévitables inhérentes à la production, au moins deux autres éléments faisant partie du groupe « Si, B, C, P » avec la teneur (en % en poids) :

Si : 1,2 - 7,0 %,
B : 0,4 - 4,0 %,
C : 0,5 - 4,0 %,
P : 1,5 - 8,0 %

ainsi qu'optionnellement un ou plusieurs des éléments du groupe « Cu, Cr, Al, N, Nb, Mn, Ti, V » avec les teneurs (en % en poids) :

Cu : jusqu'à 5,0 %,
Cr : jusqu'à 10,0 %,
Al : jusqu'à 10,0 %,
N : jusqu'à 0,5 %,
Nb : jusqu'à 2,0 %,
Mn : jusqu'à 3,0 %,
Ti : jusqu'à 2,0 %,
V : jusqu'à 2,0 %,

caractérisé en ce que

le dispositif de coulée (2) présente une zone de coulée (5) dans laquelle la bande coulée (B) est formée, cette zone de coulée (5) étant formée sur au moins un de ses côtés longitudinaux par une paroi qui refroidit et se meut pendant l'opération de coulée, cette paroi étant formée par deux rouleaux de coulée en rotation inverse (3, 4) ou par une bande qui se meut dans la direction de coulée (G) pendant l'opération de coulée, , et **en ce que** la bande coulée (B) présente une épaisseur de 0,8 - 4,5 mm.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'acier en fusion est refroidi avec une vitesse de refroidissement d'au moins 200 K/s jusqu'à en-deçà de la température de transition vitreuse T_G .

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la bande coulée (B) amorphe ou partiellement amorphe est laminée à chaud à une température initiale de laminage à chaud se situant dans une plage entre la température de transition vitreuse et la température de cristallisation T_x pour créer le feuillard chaud.
- 5 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'acier en fusion (S) est refroidi par contact avec la paroi refroidie en mouvement avec une vitesse de refroidissement d'au moins 200 K/s.
5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le refroidissement de la bande coulée (B) est poursuivi après la sortie de la zone de coulée (5) avec une vitesse de refroidissement d'au moins 200 K/s.
- 10 6. Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5, **caractérisé en ce que** la bande coulée (B) sortant de la zone de coulée (5) est refroidie en continu jusqu'à dépasser vers le bas la température de transition vitreuse T_G de l'acier respectif.
- 15 7. Procédé selon l'une des revendications 4 à 6, **caractérisé en ce que** la bande coulée (B) est laminée à chaud à une température initiale de laminage à chaud étant de 500 - 1 000 °C pour créer un feuillard chaud.
8. Procédé selon l'une des revendications 4 à 7, **caractérisé en ce que** la bande coulée (B) sortant de la zone de coulée (5) du dispositif de coulée (2) et étant optionnellement additionnellement refroidie, présente une structure amorphe ou partiellement amorphe et en **en ce que** la bande coulée (B) ainsi obtenue est recuite à une température de recuit $T_{Glüh}$ correspondant à au moins la température de cristallisation T_x de l'acier respectif.
- 20 9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** la température de recuit $T_{Glüh}$ se situe dans une plage entre 500 et 1 000 °C.
- 25 10. Procédé selon l'une des revendications 4 à 9, **caractérisé en ce que** l'acier en fusion (S) contient, outre les au moins deux éléments du groupe Si, B, C et P, au moins un élément du groupe Cu, Cr, Al, N, Nb, Mn, Ti et V.
- 30 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le dispositif de coulée (2) est un dispositif de coulée à deux rouleaux, dont les rouleaux (3, 4) contrarotatifs autour d'axes (X1, X2) orientés parallèlement l'un par rapport à l'autre forment, respectivement, une paroi longitudinale refroidie de la zone de coulée (5) avançant, lors de l'opération de coulée, en continu dans la direction de coulée (G) dans laquelle la bande (B) est formée.
- 35 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'une** des teneurs suivantes s'applique respectivement à au moins un des éléments du groupe « Si, B, C, P » (en % en poids) :

Si : 2,0 - 6,0 %,
 B : 0,4 - 3,0 %,

40 C : 0,5 - 3,0 %
 ou
 P : 2,0 - 6,0 %.
- 45 13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'acier en fusion contient, respectivement optionnellement, (en % en poids) au moins 0,1 % de Cu, au moins 0,5 % de Cr, au moins 1,0 % d'Al et au moins 0,005 % de N.
- 50 14. Produit plat en acier constitué d'un acier qui contient, outre du fer et des impuretés inévitables inhérentes à la production, au moins deux autres éléments du groupe Si, B, C et P avec la teneur (en % en poids) :

Si : 1,2 - 7,0 %,
 B : 0,4 - 4,0 %,
 C : 0,5 - 4,0 %,

55 P : 1,5 - 8,0 %,

ainsi qu'optionnellement un ou plusieurs éléments du groupe « Cu, Cr, Al, N, Nb, Mn, Ti, V » avec la teneur (en % en poids) :

EP 2 759 614 B1

Cu : jusqu'à 5,0 %,
Cr : jusqu'à 10,0 %
Al : jusqu'à 10,0 %
N : jusqu'à 0,5 %,
Nb : jusqu'à 2,0 %,
Mn : jusqu'à 3,0 %,
Ti : jusqu'à 2,0 %,
V : jusqu'à 2,0 %,

5

10

le produit plat en acier présentant une structure amorphe, partiellement amorphe ou cristalline fine avec des tailles de grains dans le domaine allant de 10 à 10 000 nm, **caractérisé en ce que** le produit plat en acier présente une épaisseur entre 0,8 et 4,5 mm.

- 15.** Produit plat en acier selon la revendication 14, **caractérisé en ce qu'**une des teneurs suivantes (en % en poids) s'applique respectivement à au moins un des éléments du groupe « Si, B, C, P » :

15

Si : 2,0 - 6,0 %,
B : 0,4 - 3,0 %,
C : 0,5 - 3,0 %,
ou
P : 2,0 - 6,0 %.

20

25

30

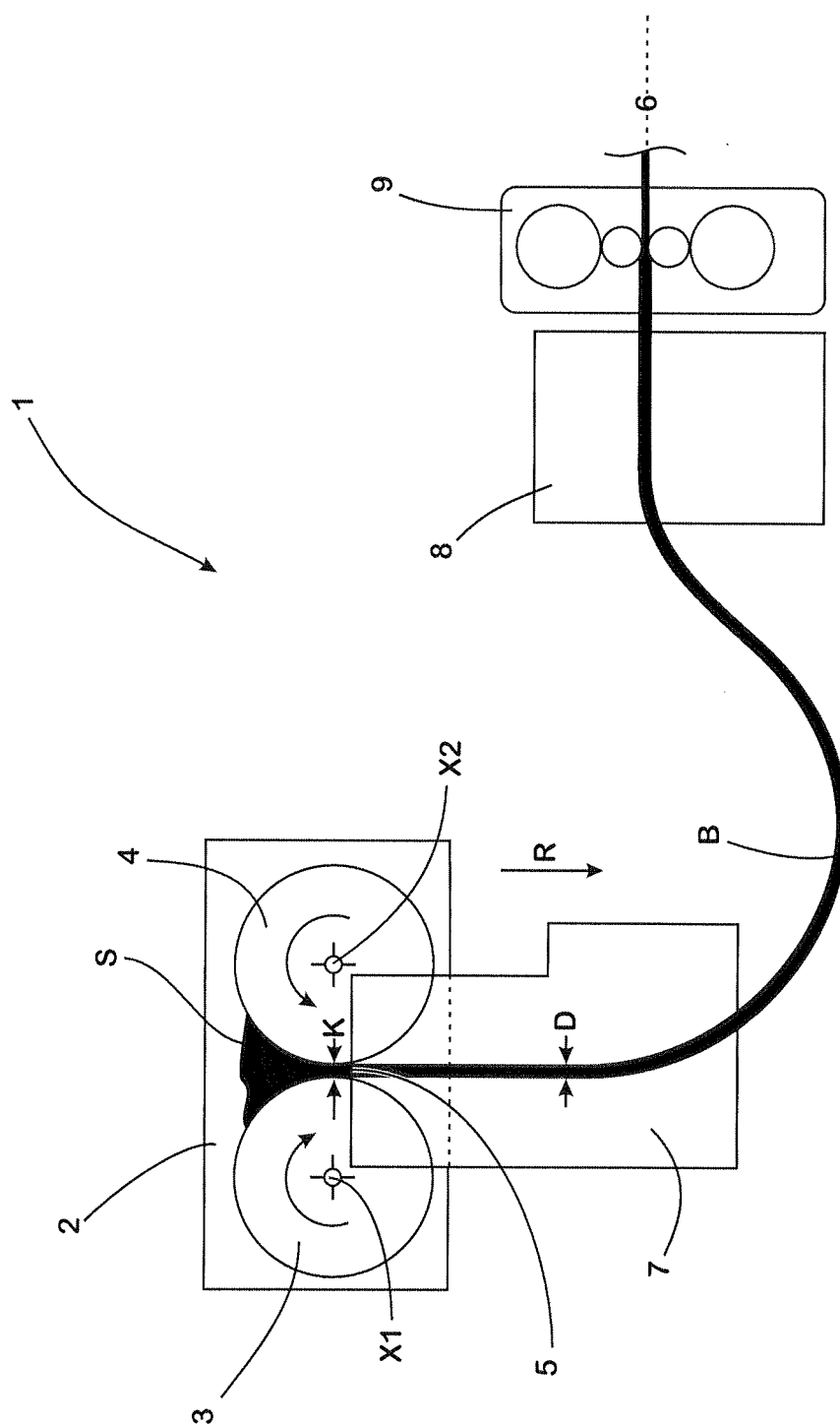
35

40

45

50

55



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2008049069 A2 [0004] [0009] [0010]
- US 6416879 B1 [0011]
- US 4219355 A [0012]
- DE 102009048165 A1 [0013]
- KR 20080057755 A [0039]