



(11) **EP 3 292 223 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
17.04.2019 Patentblatt 2019/16

(51) Int Cl.:
C21D 6/00 (2006.01) **C21D 8/04** (2006.01)
C22C 38/58 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16723248.7**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2016/000742

(22) Anmeldetag: **04.05.2016**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2016/177473 (10.11.2016 Gazette 2016/45)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FEINBLECH AUS EINEM NICHTROSTENDEN, AUSTENITISCHEN CRMNNI-STAHL**

METHOD FOR PRODUCING THIN SHEET FROM A STAINLESS AUSTENITIC CRMNNI STEEL
PROCÉDÉ DE PRODUCTION DE TÔLES MINCES EN ACIER CRMNNI INOXYDABLE AUSTÉNITIQUE

(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

(30) Priorität: **05.05.2015 DE 102015005742**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.03.2018 Patentblatt 2018/11

(73) Patentinhaber:
• **Technische Universität Bergakademie Freiberg**
09596 Freiberg (DE)
• **Wätas Wärmetauscher Sachsen GmbH**
09526 Olbernhau (DE)
• **Gesmex GmbH**
19061 Schwerin (DE)
• **DBI Gas - und Umwelttechnik GmbH**
04229 Leipzig (DE)

(72) Erfinder:
• **WEISS, Andreas**
09599 Freiberg (DE)

- **SCHRÖDER, Christina**
01773 Altenberg (DE)
- **ENDERS, Torsten**
09496 Marienberg OT Niederlauterstein (DE)
- **SCHUBERT, Volker**
09496 Marienberg OT Lauterbach (DE)
- **BÖNKENDORF, Marcus**
19055 Schwerin (DE)
- **GIESEL, Steffen**
04329 Leipzig (DE)

(74) Vertreter: **Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG mbB**
Leopoldstraße 4
80802 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-2008/009722 WO-A1-2016/020519
WO-A2-2013/064698 DE-A1-102007 060 133

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).

EP 3 292 223 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Feinblech aus einem nichtrostenden, austenitischen CrMnNi-Stahl, sowie dessen Verwendung. Ferner betrifft die Erfindung einen nichtrostenden austenitischen Stahl.

Stand der Technik

[0002] Nichtrostende austenitische Stähle werden vielseitig eingesetzt. Bevorzugt lassen sich streck- und tiefgezogene Bauteile herstellen, die erhöhten Temperaturen und korrosiven wässrigen Medien ausgesetzt sind, wie beispielsweise Wärmetauscher. Der Wirkungsgrad von Wärmetauschern wird unter anderem vom Wärmedurchgangskoeffizienten bestimmt. Dieser verhält sich proportional zur spezifischen Wärmeleitfähigkeit des Werkstoffes und umgekehrt proportional zur Materialdicke. Obwohl austenitische Stähle eine schlechtere Wärmeleitfähigkeit aufweisen, lassen sie sich im Gegensatz zu ferritischen oder martensitischen Stählen sehr gut strecken und tiefziehen und zeigen eine höhere Beständigkeit gegenüber korrosiven Medien.

[0003] Austenitische Feinbleche mit Materialstärken von weniger als 1 mm werden bevorzugt bei der Herstellung von Streck- und Tiefziehblechen eingesetzt. Dabei wird in Kauf genommen, dass die austenitischen Stähle aufgrund ihrer relativ hohen Legierungsgehalte, besonders an Nickel, in ihrer Herstellung kostenintensiv sind. Es gibt zahlreiche Versuche, besonders den Nickelgehalt der austenitischen Stähle zu reduzieren und gleichzeitig die gute Kaltumformbarkeit und Korrosionsbeständigkeit der austenitischen Stähle beizubehalten bzw. zu verbessern. Die Entwicklung von stickstoff- und/oder kupferlegierten austenitischen CrMnNi-Stählen trägt diesen Ressourceneffizienzbestrebungen Rechnung.

[0004] Die handelsüblichen austenitischen Stähle mit den EN-Werkstoffnummern 1.4301 (X5CrNi18-10) und 1.4404 (X2CrNiMo17-12-2) sind charakteristische CrNi-Stähle für die Herstellung von Feinblech aus welchem u. a. Bauelemente für Tiefziehbleche, wie zum Beispiel Wärmetauscher und / oder für den Korrosionsschutz in wässrigen und schwach säurehaltigen Medien gefertigt werden. Die Herstellung von nichtrostendem austenitischen Feinblech mit Dicken kleiner 1 mm setzt eine besonders hohe Kaltumformbarkeit voraus. Das Kaltumformvermögen des Stahls 1.4301 ist höher als das des Stahls 1.4404. Jedoch zeichnet sich der Stahl 1.4404 aufgrund seines erhöhten Gehalts an Nickel und Molybdän durch eine höhere Korrosionsbeständigkeit aus.

[0005] Aus dem Stand der Technik sind bereits unterschiedlichste stickstoff- bzw. kupferlegierte CrMnNi-Stähle bekannt.

[0006] Beispielsweise beschreibt die JP 56146862 einen austenitischen CrMnNi-Stahl, der nur geringe Stickstoffgehalte kleiner 0,03 % enthält. Darüber hinaus beinhaltet der ausgewiesene Stahl einen Kohlenstoffgehalt kleiner 0,03 %, einen Siliziumgehalt kleiner 0,5 %, einen Mangangehalt von nur 2,2 bis 3,0 %, einen Chromgehalt von 14 bis 18 %, einen Nickelgehalt von 6,0 bis 9,0 %, einen Molybdängehalt von 0,15 bis 0,5 % und einen Kupfergehalt von 1,0 bis 3,0 %. Auf die Zugabe von mehr als 0,03 % Stickstoff ist verzichtet worden, da der Stahl neben hohen Kupfergehalten gleichzeitig relativ hohe Nickelgehalte enthält.

[0007] Ein weiteres Beispiel für austenitische CrMnNi-Stähle ist in der WO 2010/029012 A1 beschrieben. Insbesondere sind ein nichtrostender Stahl und ein daraus hergestelltes Kaltflächprodukt offenbart, das im kalt gewalzten Zustand 5 bis 15 % Ferrit mit restlichem Austenit aufweist. Der Stahl weist 0,05 bis 0,14 % C, 0,1 bis 1,0 % Si, 4,0 bis 12,0 % Mn, > 17,5 bis 22,0 % Cr, 1,0 bis 4,0 % Ni, maximal 0,5 % Mo, 0,03 bis 0,2 % N und 1,0 bis 3,0 % Cu auf. Zur Herstellung eines Kaltbandes aus einem Warmband werden Warmumformgrade von maximal 50 % und Kaltumformgrade von ebenso maximal 50 % angestrebt. Gemäß dieser Druckschrift sollen Spannungsrisse durch Martensitbildung vermieden werden. Daher wird die Legierung so moduliert, dass 5 bis 15 Vol% δ -Ferrit im Stahl erhalten bleiben. Der Austenit wird somit stabilisiert. Das so erzeugte 0,8 mm starke Kaltband weist gegenüber dem Kaltband aus 1.4301 eine höhere Festigkeit, jedoch eine geringere Bruchdehnung auf.

[0008] Aus der EP1352982 B1 wird ein Stahl mit einer sehr breiten chemischen Zusammensetzung bekannt. Aus diesem Stahl wird ein spannungsrisssfreies Formteil durch Kaltumformung erzeugt. Um Spannungsrisse zu vermeiden, wird die Martensitbildung während der Kaltumformung vermieden. Darüber hinaus besteht der Stahl aus einem zweiphasigen Gefüge mit Ferrit und Austenit. Durch die Anwesenheit von Ferrit wird der Austenit gegenüber der Martensitbildung stabilisiert. Der δ -Ferritanteil beträgt mindestens 15 bis maximal 40 Vol%.

[0009] In der Regel sind die kalt umformbaren, austenitischen CrMnNi-Stähle aus Kostengründen nicht mit Molybdän legiert bzw. ihr Molybdängehalt ist kleiner als 0,5 %. Nur in speziellen Anwendungsfällen, vor allem bei einer geforderten erhöhten Korrosionsbeständigkeit wird Molybdän zulegiert.

[0010] Ein Beispiel für einen solchen Stahl ist in der EP 1319091 B1 offenbart. Der dort beschriebene Stahl weist folgende Zusammensetzung auf: maximal 5,0 % Mo, 0,01 bis 0,2 % C, 5,0 bis 12,0 % Mn, 15,0 bis 24,0 % Cr, maximal 3,0 % Ni, 0,10 bis 0,60 % N und maximal 2,0 % Cu. Darüber hinaus enthält der Stahl 0,30 bis 3,0 % Aluminium und/oder 0,50 bis 3,00 % Silizium, wobei die Summe der Gehalte an Aluminium und Silizium 3,00 % nicht überschreitet.

[0011] Durch steigende Chrom- und Molybdängehalte wird die Korrosionsbeständigkeit der austenitischen Stähle

erhöht. In EP0969113 B1 wird ein solcher Stahl beschrieben. Dieser Stahl ist mit 1,0 bis 4,0 % Kupfer legiert und enthält keinen Stickstoff als Legierungselement.

[0012] Chrom und Molybdän fördern die Ferritbildung. Nachteilig ist, dass durch die Ferritbildung das Kaltumformvermögen eingeschränkt wird. Für die Herstellung von austenitischen Stählen muss deshalb der Summengehalt an Chrom und Molybdän und weiterer ferritstabilisierender Elemente begrenzt werden.

[0013] Kupfer hat eine ähnlich austenitstabilisierende Wirkung wie Nickel, ist aber weniger kostenintensiv. Beim Warmwalzen von kupferlegierten austenitischen Stählen besteht jedoch die Gefahr, dass sich kupferreiche Ausscheidungen bilden, die zu Warmrissen führen können. Das hat dazu geführt, den maximalen Kupfergehalt zu begrenzen und darüber hinaus die Warmumformbedingungen auf den im Stahl vorhandenen Kupfergehalt abzustimmen. Aus dem Stand der Technik leitet sich ab, dass stickstofflegierte austenitische CrMnNi-Stähle in den meisten Fällen mit Kupfer legiert sind.

[0014] Eine Ausnahme bezüglich des Kupfergehaltes stellt der Stahl AISI 201 L dar. Der Stahl AISI 201 L weist einen Kohlenstoffgehalt kleiner 0,03 %, einen Siliziumgehalt kleiner 0,75 %, einen Mangangehalt von 5,5 bis 7,5 %, einen Chromgehalt von 16,0 bis 18,0 %, einen Nickelgehalt von 3,5 bis 5,5 % und einen Stickstoffgehalt kleiner 0,25 % auf. Der Stahl ist nicht mit Molybdän, Aluminium und Kupfer legiert. Der austenitische Stahl AISI 201 L weist im lösungsgeglühtem Zustand eine sehr gute Kombination von Festigkeit und Zähigkeitseigenschaften aus, weshalb er sich gut kalt umformen lässt. So liegen die 0,2 %-Mindestdehnungsgrenze bei 396 MPa, die Zugfestigkeit bei 785 MPa und die Bruchdehnung bei 56 %.

[0015] Im Allgemeinen werden Bleche und Bänder mit einer Stärke von kleiner 3 mm als Feinblech bezeichnet. Kaltgewalztes Feinblech wird überwiegend in Dicken von 0,4 bis 3,0 mm und in Breiten bis 2000 mm aus Warmband mit Dicken von größer 2 mm hergestellt. Durch Kaltwalzen in mehreren Kaltwalzstufen wird das Warmband plastisch verformt und gedünnt. Dabei wird in jeder Kaltwalzstufe das Material in mehreren Stichen umgeformt.

[0016] Während der Kaltumformung verfestigt der Stahl. Durch die Kaltverfestigung wird die Kaltumformbarkeit eingeschränkt, so dass nach jeder Kaltwalzstufe eine Zwischenglühung oberhalb der Rekristallisationstemperatur des Stahles erforderlich ist. Während der Zwischenglühung entfestigt das Material und kann einer erneuten Kaltumformung unterzogen werden.

[0017] Dieses Wechselspiel von Kaltwalzen und Zwischenglühen kann mehrfach wiederholt werden. Das dadurch bedingte zunehmende Verfestigungsverhalten des Stahles setzt diesem Prozessablauf ein Ende. Bisher ist das Erreichen von Gesamtumformgraden von bis zu 1,14 durch Kaltwalzen üblich. Darüber hinaus nimmt gemäß des bekannten Verfahrens mit steigender Stichzahl innerhalb einer Kaltwalzstufe der Umformgrad ab.

[0018] Für austenitische Stähle ist eine Kaltwalztechnologie festgelegt, die nicht zwischen austenitischen Stählen mit und ohne TRIP/TWIP-Eigenschaften unterscheidet. Eine effektive Herstellungstechnologie von metastabilen austenitischen Stählen mit TRIP/TWIP-Eigenschaften wäre möglich, wird aber in der Praxis in der Regel nicht ausgeschöpft. Metastabile austenitische Stähle mit TRIP/TWIP-Eigenschaften verfügen über ein höheres Kaltumformvermögen.

[0019] In der DE 10052745 A1 wird offenbart, dass unabhängig von der Art der Kaltumformung der höchste Umformgrad erreicht wird, wenn die Kaltumformbedingungen so auf die chemische Zusammensetzung des Stahles abgestimmt werden, dass ca. 20 bis 25 % α' -Umformmartensit nach maximaler Beanspruchung entstehen. Sind allerdings mehrstufige Kaltumformungen mit Zwischenglühungen erforderlich, so wie es für die Herstellung dünner Bleche aus Warmband notwendig ist, so verbietet sich eine maximale Beanspruchung innerhalb einer Kaltbandstufe aus Gründen der vorzeitigen Bruchgefahr. Das geschilderte Verfahren ist deshalb nur auf eine Kaltumformung mit einer Kaltumformstufe anwendbar. Welcher Anteil an α' -Umformmartensit in höheren Kaltumformstufen anzustreben ist, um das optimale Kaltumformvermögen des Stahles auszuschöpfen, ist unbekannt.

[0020] Zusätzlich besteht bei der Fertigung von Feinblech aus austenitischem Stahl die Gefahr der Kantenrissbildung. Die Rissanfälligkeit ist bei relativ instabilen Stählen besonders ausgeprägt. Sie wird zusätzlich verstärkt, wenn Randentkohlungen während der Glühbehandlung aufgetreten sind. Glühungen unter Schutzgas mindern die Kantenrissbildung. Entstandene Risse müssen durch ein Besäumen des Kaltbandes vor seiner Weiterverarbeitung beseitigt werden.

[0021] Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von Feinblech aus einem stickstofflegierten austenitischen CrMnNi-Stahl im industriellen Maßstab bereitzustellen. Ferner soll ein kostengünstiger stickstofflegierter austenitischer CrMnNi-Stahl zur Verfügung gestellt werden, der zur Herstellung von Wärmetauschern und korrosiv beanspruchten Bauelementen verwendet wird.

[0022] Diese Aufgabe wird in Bezug auf das Verfahren durch ein Verfahren zur Herstellung von Blechen und Bändern, insbesondere von Feinblech, aus nichtrostendem austenitischem Stahl, mit folgender Zusammensetzung: Mn: 7,6 bis 8,7 Gew.-%; Cr: 16,50 bis 16,99 Gew.-%; Ni: 3,8 bis 4,3 Gew.-%; Mo: 0,51 bis 1,0 Gew.-%; N: 0,18 bis 0,45 Gew.-%; C: < 0,04 Gew.-%; Si: < 0,5 Gew.-%; P: < 0,04 Gew.-%; S: < 0,01 Gew.-%; Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen, gelöst, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst: Erschmelzen des Stahles mit einem herkömmlichen Schmelzverfahren, Vergießen der Stahlschmelze im Strang- oder zu einem Gussblock, Warmwalzen des Stranges oder des Blockes zu einer Bramme, weiterverarbeiten der Bramme zu einem Vorband und anschließend zu einem Warmband, gegebenenfalls Entzundern und Glühen des Warmbands und Kaltwalzen zu einem Kaltband, wobei der Stahl im lösungsgeglühten Zustand δ -Ferritanteile < 3 Vol.-% aufweist und im kaltgewalzten Zustand zusätzlich einen α' -Marten-

sitanteil von bis zu 50 Vol.-% enthält.

[0023] Die Verfahrensschritte während des Kaltwalzens und Zwischenglühens werden hierbei spezifisch auf den Stahl abgestimmt. Es hat sich überraschenderweise herausgestellt, dass der Stahl mit der konkret beanspruchten Zusammensetzung ein höheres Kaltumformvermögen mit TRIP/TWIP-Eigenschaften im Vergleich zu den bekannten Stählen 1.4301 und 1.4404 aufweist. Hierbei werden die Kaltumformbedingungen so gewählt, dass der erforderliche Gesamtumformgrad erreicht wird. Die Kaltwalzstufen, einschließlich der Kaltumformstiche innerhalb einer Kaltwalzstufe und die Zwischenglühungen können so aufeinander abgestimmt werden, dass die Anzahl der Kaltumformstufen und Zwischenglühungen minimiert werden und ein Besäumen des Bandes nicht erforderlich ist, wodurch das Verfahren als Gesamtes kostengünstiger ist. Das endgefertigte Feinband kann hierbei im geglühten oder im kalt verfestigten Zustand vorliegen.

[0024] Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann der Mehraufwand des bekannten Verfahrens reduziert, Kosten und Material eingespart und die Wirtschaftlichkeit erhöht werden.

[0025] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann das endgefertigte Feinblech eine Dicke von 1,25 bis 0,04 mm aufweisen, d.h. eine Dicke die üblicherweise in der Produktion eingesetzt wird.

[0026] Ferner kann das Warmband vor dem Kaltwalzen und nach dem Entzundern im Temperaturbereich zwischen 950°C bis 1100°C lösungsgeglüht werden, wobei die Haltezeit mindestens 10 min beträgt. Die Werte haben sich für das erfindungsgemäße Verfahren als besonders geeignet erwiesen.

[0027] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist es bevorzugt, wenn das Warmband bei einer Umformtemperatur von weniger als 80°C, vorzugsweise bei 40°C, einer Kaltumformung unterworfen wird. Dabei wird in jeder Kaltwalzstufe ein TRIP- und/oder TWIP-Effekt ausgelöst.

[0028] Vorteilhafterweise kann das Warmband einer Kaltumformung mit einem Gesamtumformgrad ϕ von bis zu 4,43 unterworfen werden, wobei die Kaltumformung in mehreren Kaltwalzstufen mit einem Kaltumformgrad von jeweils ca. 0,75 durchgeführt wird.

[0029] Hierbei hat es sich als besonders bevorzugt erwiesen, wenn pro Kaltwalzstufe jeweils mehrere Stiche mit einem in etwa gleich hohem Kaltumformgrad von 0,13 bis 0,26, vorzugsweise 0,15 pro Stich durchgeführt werden.

[0030] Ferner hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn nach jeder Kaltwalzstufe ein Rekristallisationsglühen unter Schutzgas im Temperaturbereich zwischen 950 °C und 1100°C, vorzugsweise bei 1050°C, mit nachfolgender Abkühlung durchgeführt wird.

[0031] Vorteilhafterweise kann nach der letzten Kaltwalzstufe das Rekristallisationsglühen entfallen, was sich vorteilhaft auf die Verfahrensdauer, wie auch auf die Verfahrenskosten auswirkt.

[0032] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann das Feinblech nach der Abkühlung ein rekristallisiertes Gefüge und eine Passivschicht aufweisen. Nach der Glühung unter Stickstoffatmosphäre als Schutzgas und anschließender Abkühlung kann das Feinblech ein rekristallisiertes Gefüge mit Passivschicht und eine passivierende Chromnitridschicht im Randbereich bis zu 30 μm aufweisen. Ferner kann das Feinblech nach der Abkühlung ein kaltverfestigtes Gefüge mit einer Passivschicht mit bzw. ohne einer passivierenden Chromnitridschicht aufweisen. Gemäß der Erfindung können somit auf einfache Weise die gewünschten Eigenschaften des Feinblechs eingestellt werden.

[0033] Hierbei kann das Feinblech eine 0,2 %-Dehngrenze von 326 bis 390 MPa, eine Zugfestigkeit von 760 bis 780 MPa, eine Bruchdehnung von 60 bis 70 %, eine Passivierungsstromdichte in 0,5 M Schwefelsäure von 0,013 bis 0,017 mA/cm², eine Stromdichte von 0,0025 mA/cm² bei 400mV und ein Durchbruchpotential bei Lochfraßprüfung in 0,5 M NaCl-Lösung von 317 mV aufweisen.

[0034] Vorzugsweise kann das Feinblech mit einem Umformgrad von 0,3 eine 0,2 %-Dehngrenze von 940 bis 1070 MPa, eine Zugfestigkeit von 1187 bis 1288 MPa und eine Bruchdehnung von 13 bis 20 %, eine Passivierungsstromdichte in 0,5 M Schwefelsäure von 0,005 bis 0,010 mA/cm², eine Stromdichte von 0,0024 mA/cm² bei 400 mV und ein Durchbruchpotential bei Lochfraßprüfung in 0,5 M NaCl-Lösung von 307 mV aufweisen.

[0035] Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die erfindungsgemäße Aufgabe erzielt werden kann, indem geeignete Umformbedingungen festgelegt werden. Das betrifft besonders die Einstellung der Umformtemperatur und der Umformgeschwindigkeit einerseits und die Kühlung und Schmierung des Walzgutes andererseits. In jeder Kaltwalzstufe wird ein TRIP- und/oder TWIP-Effekt ausgelöst. Der TRIP-Effekt kann durch den Nachweis des α' -Umformmartensits und der TWIP-Effekt durch den Nachweis von Verformungszwillingen belegt werden. Die Messung des Martensitanteils erfolgt mittels magnetischer Messungen. Für die zerstörungsfreie Messung während der laufenden Produktion wird das Feritscope eingesetzt. Diese Messergebnisse können nachfolgend durch zerstörende Messverfahren präzisiert werden. Zu diesem Zweck kommen magnetische Sättigungsverfahren mittels MSAT oder der magnetischen Waage zur Anwendung. Für den Nachweis von Verformungszwillingen im Austenit werden EBSD-Messungen durchgeführt.

[0036] Bezüglich des Stahles wird die Erfindung durch einen nichtrostenden austenitischen Stahl mit folgender Zusammensetzung gelöst: Mn: 7,6 bis 8,7 Gew.-%; Cr: 16,5 bis 16,99 Gew.-%; Ni: 3,8 bis 4,3 Gew.-%; Mo: 0,51 bis 1,0 Gew.-%; N: 0,18 bis 0,45 Gew.-%, C: < 0,04 Gew.-%; Si: < 0,5 Gew.-%; P: < 0,04 Gew.-%; S: < 0,01 Gew.-%; Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen.

[0037] Der erfindungsgemäße Stahl ist im Gegensatz zu den bekannten stickstofflegierten austenitischen CrMnNi-Stählen nicht mit Kupfer, Aluminium, Niob, Titan oder Vanadin legiert und weist im Unterschied zum Stahl AISI 201 L

einen höheren Mangan- und Molybdängehalt auf. Der erfinderische Stahl zeichnet sich darüber hinaus durch seinen geringen Nickelgehalt und dem Zusatz an Stickstoff gegenüber den bisher gebräuchlichen austenitischen CrNi-Stählen 1.4301 und 1.4404 aus.

[0038] Es hat sich gezeigt, dass der erfinderische Stahl gegenüber den genannten Stählen sowohl ein verbessertes Kaltumformvermögen als auch eine annähernd gleiche bzw. höhere Korrosionsbeständigkeit in wässrigen Lösungen besitzt.

[0039] Die vorliegende Erfindung betrifft des Weiteren ein aus dem erfindungsgemäßen Stahl hergestelltes Feinblech. Vorzugsweise wird das Feinblech hierbei gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt.

[0040] Das erfindungsgemäß hergestellte Feinblech kann besonders bevorzugt als Bauelement für Tief- und Streckziehbleche, insbesondere Platten und/oder Lamellen in Wärmetauschern verwendet werden.

[0041] Ferner kann das erfindungsgemäß hergestellte Feinblech insbesondere bevorzugt für korrosiv beanspruchte Bauelemente, insbesondere Behälter und Verkleidungen verwendet werden.

[0042] Es hat sich gezeigt, dass die Umformeigenschaften als auch das Passivierungsverhalten und die Lochfraßbeständigkeit des Feinbandes ähnlich oder höher sind als die der handelsüblichen CrNi-Stähle 1.4301 und 1.4404. Der Einsatz des erfinderischen Feinbleches stellt somit eine kostengünstige Alternative zum Einsatz von Feinblechen der Stähle 1.4404, 1.4301 und AISI 201 L dar.

[0043] Die Erfindung stellt einen nichtrostenden, stickstoff- und molybdänlegierten, austenitischen CrMnNi-Stahl mit höheren Gehalten an Mangan und niedrigeren Gehalten an Nickel gegenüber den bisher eingesetzten Stählen 1.4301 (X5CrNi18-10) und 1.4404 (X2CrNiMo17-12-2) zur Verfügung. Vom Stahl AISI 201 L unterscheidet sich der erfinderische Stahl durch seinen erhöhten Mangangehalt und seinen Molybdänzusatz. Der erfinderische Stahl ist nicht mit Kupfer legiert, wie eine Vielzahl der neuen stickstofflegierten austenitischen CrMnNi-Stähle.

[0044] Der erfindungsgemäße Stahl ist ein austenitischer Stahl mit einem δ -Ferritanteil von maximal 3 Vol.-%. Die Legierungsbestandteile des erfinderischen Stahles sind dabei so gewählt, dass das Gefüge nach dem Lösungsglühen einen δ -Ferritgehalt kleiner 3 % aufweist. Der metastabile δ -Ferrit reduziert sich bei jeder Rekristallisationsglühung, so dass der Stahl nach ca. drei Zwischenglühungen einen δ -Ferritgehalt kleiner 1 % besitzt. Im kalt gewalzten Zustand enthält das Gefüge darüber hinaus einen α' -Martensitanteil von bis zu 50 %, vorzugsweise ca. 20 %. Dieser α' -Martensitanteil ist eine Folge des während der Kaltumformung induzierten α' -TRIP-Effekts. Der Martensitanteil ist so bemessen, dass dadurch ein hohes Kaltumformvermögen ermöglicht wird. Das ist die Voraussetzung dafür, dass die Arbeitsschritte bis zum Fertigblech betreffs der notwendigen Kaltwalzstufen und Zwischenglühungen reduziert werden und ein Feinblech mit einstellbar hoher Festigkeit und / oder hoher Zähigkeit im lösungsgeglühten und / oder kalt gewalzten Zustand entsteht. Der erfinderische Stahl weist eine bessere Umformbarkeit gegenüber den Stählen 1.4404, 1.4301 und AISI 201 L auf.

[0045] Mit seiner hohen Festigkeit und einem Nickelgehalt von 3,8 - 4,3 % stellt der erfinderische Stahl folglich im Vergleich mit bekannten Stählen einen kostengünstigen Alternativwerkstoff dar, der sich vorteilhaft durch Kaltwalzen zu Feinblech mit Dicken bis derzeit 0,04 mm verarbeiten lässt.

[0046] Chrom bzw. Molybdän werden als ferritstabilisierende Elemente zugegeben, die zum Erhalt und zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit in Gehalten von 16,50 bis 16,99 % bzw. 0,51 bis 1,0 % dem erfinderischen Stahl zulegiert werden. Liegen die Chrom- und Molybdängehalte an der oberen Toleranzgrenze, so werden die besten Korrosionseigenschaften erzielt.

[0047] Darüber hinaus wird durch Chrom und Molybdän als auch alle weiteren Legierungselemente die Austenitstabilität gegenüber der Bildung von α' -Verformungsmartensit angehoben. Die verformungsinduzierte α' -Martensitbildung während des Kaltwalzens wird erschwert. Aus diesem Grund sind die Legierungselemente an ferrit- und austenitstabilisierenden Elementen in der Erfindung so aufeinander abgestimmt, dass unter den gegebenen Kaltumformbedingungen während einer Kaltwalzstufe bis zu 50 Vol.-% α' -Verformungsmartensit, vorzugsweise ca. 20 Vol.-%, entsteht.

[0048] Kohlenstoff und Stickstoff sind starke Austenitbildner, die die Bildung von α' -Verformungsmartensit erschweren. Daher werden der Kohlenstoffgehalt mit < 0,04 Masse-% und der Stickstoffgehalt mit 0,18 bis 0,45 Masse-% festgelegt. Hierbei können Stickstoffgehalte bis ca. 0,22 Masse-% dem Stahl ohne metallurgische Sondermaßnahmen zugegeben werden, anderenfalls ist eine Druckaufstickung nötig. Es wird angestrebt, dass Kohlenstoff und Stickstoff im Austenit gelöst vorliegen. Vor allem ist eine Chromkarbidbildung während der Abkühlung von Glühtemperaturen zu unterdrücken, um die interkristalline Korrosionsbeständigkeit zu gewährleisten.

[0049] Ferner ist zu berücksichtigen, dass Kohlenstoff- und Stickstoffatome im gelösten Zustand zu einer Mischkristallverfestigung des Austenits und gleichzeitig zu einer Verspannung des Martensits führen. Dadurch erhöht sich die Festigkeit des Stahles, während sich die Zähigkeitseigenschaften verschlechtern.

[0050] Silizium unterstützt die Bildung von Ferrit. Der erfinderische Stahl weist Siliziumgehalte kleiner 0,5 Masse-% auf.

[0051] Mangan als austenitstabilisierendes Element ist im erfinderischen Stahl mit Gehalten von 7,6 bis 8,7 Masse-% zulegiert. Die Mangangehalte sind gegenüber dem Mangangehalt im Stahl AISI 201 L angehoben. Die Mangangehalte liegen in einem Bereich, der für den Metallurgen nicht als kritisch angesehen wird. Durch Gehalte an Mangan lässt sich der Nickelgehalt gegenüber den Stählen 1.4301 und 1.4404 reduzieren.

[0052] Da auf die Zugabe von Kupfer als Legierungselement verzichtet werden kann, werden Einsparungen von Legierungskosten sowohl gegenüber den herkömmlichen austenitischen CrNi-Stählen als auch gegenüber den aufgestickten kupferlegierten austenitischen Stählen erreicht. Darüber hinaus wird das Recyclingvermögen verbessert.

[0053] Nickel wird dem erfinderischen Stahl als Austenitbildner zulegiert. Der Nickelgehalt ist dabei nur durch einen schmalen Konzentrationsbereich von 3,8 bis 4,3 Masse-% festgelegt. Werden diese Nickelgehalte unterschritten, so ist mit der Bildung von α' -Abkühlmartensit zu rechnen. Gleichzeitig steigt der δ -Ferritanteil über 5 Vol.-%. Beide Effekte führen zu einer Verschlechterung der Kaltumformbarkeit des Stahles. Werden die Nickelgehalte hingegen überschritten, so ist der Austenit relativ stabil. Die Bildung von α' -Verformungsmartensit bleibt aus, wodurch die Kaltumformbarkeit gleichfalls reduziert wird.

[0054] Hinsichtlich der Festigkeits- und Zähigkeitseigenschaften des Feinbleches ist ein entsprechender Quotient m von ferritstabilisierenden zu austenitstabilisierenden Elementen entsprechend der angegebenen Beziehung einzuhalten. Der Wert m sollte in dem Bereich von 1,4 bis 1,5 liegen. Erfindungsgemäß lassen sich die Eigenschaften besonders sicher einstellen, wenn m in der Nähe von 1,46 liegt.

$$m = (\%Cr + 2\% Mo + 1,5\% Si) / (0,3\%Mn + \%Ni + 15 (\%C + \%N))$$

[0055] Das erfindungsgemäße Feinblech mit einer Dicke von 1,25 bis 0,04 mm wird in folgenden Arbeitsschritten hergestellt: "Erschmelzen des Stahles", "Abgießen der Schmelze im Strang oder im Guss und Herstellung eines Strang- oder Gussblocks", "Warmwalzen zur Bramme, zu Vor- und Warmband", "Vorbereiten (Entzundern / Beizen, Lösungsglühen) und Kaltwalzen des Warmbandes".

[0056] Der Schritt des Vorbereitens (Entzundern / Beizen, Lösungsglühen) und Kaltwalzens des Warmbandes umfasst das Lösungsglühen und anschließende Kaltwalzen des Warmbandes zur Herstellung von kalt gewalztem und/oder geglühtem Feinblech mit einer Dicke von 1,25 bis 0,04 mm. Besonders geeignete Bedingungen sind in den Unteransprüchen definiert.

[0057] Ist eine mechanische Entzunderung erfolgt, so hat sich unter Umständen Martensit gebildet. In diesem Fall hat es sich als zweckmäßig erwiesen, wenn das Warmband lösungsgeglüht wird.

[0058] Damit ist gleichzeitig die Einstellung eines homogenen Austenits mit einem maximalen Gesamtumformgrad von ca. 4,43 für Kaltband verbunden.

[0059] Hierbei ist es notwendig die Umformbedingungen auf den Stahl abzustimmen. Das betrifft vor allem die Wahl der Umformtemperatur, die durchzuführenden Kaltwalzstufen und erforderlichen Zwischenglühungen nach erfolgter Kaltwalzstufe. Dadurch wird gewährleistet, dass in jeder Kaltwalzstufe die Bildung von α' -Umformmartensit und/oder Verformungszwillingen zu verzeichnen ist. Das heißt, es wird ein TRIP- und/oder TWIP-Effekt ausgelöst. Für den erfinderischen Stahl liegt die günstigste Umformtemperatur in einem Temperaturbereich von 20°C bis 80°C, vorzugsweise bei 40°C. Um diesen Temperaturbereich einzuhalten, ist in der Regel eine Kühlung des Walzgutes erforderlich. Der sich bildende α' -Umformmartensit liegt maximal bei ca. 50%.

[0060] Darüber hinaus wird der erfinderische Stahl mehreren Kaltwalzstufen ausgesetzt. Der Gesamtumformgrad innerhalb einer Kaltwalzstufe beträgt 0,75 bis 1,00. Die geforderte Enddicke des Feinbleches bestimmt die Anzahl der Kaltwalzstufen. Feinblech mit einer Dicke von z.B. 0,1 mm wurde in 5 Kaltwalzstufen hergestellt. Damit liegt die Anzahl der Kaltwalzstufen niedriger als bei handelsüblichen austenitischen CrNi- bzw. CrNiMn-Stählen mit gleicher Feinblechstärke, so dass die Herstellung des Feinblechs kostengünstiger durchgeführt werden kann. Innerhalb einer Kaltwalzstufe wird das Material darüber hinaus in mehreren Stichen kalt umgeformt. Zweckmäßigerweise sollte ein Umformgrad von 0,15 bis 0,26 pro Stich gewählt werden.

[0061] Nach jeder Kaltwalzstufe erfolgt in der Regel eine Zwischen- bzw. Rekristallisationsglühung im Temperaturbereich zwischen 950 °C und 1050°C, vorzugsweise bei 1000°C. Diese Glühung kann unter Schutzgas im Durchlaufofen oder Haubenofen mit nachfolgender Abkühlung in Bleibad, Wasser oder an Luft durchgeführt werden. Erfolgt die Glühung als Abschlussglühung des Feinbandes, so liegt das endgefertigte Feinblech im geglühten, das heißt, im rekristallisierten Zustand vor. Die Oberfläche des Feinbleches weist eine Passivschicht auf.

[0062] Zum anderen kann die Zwischen- bzw. Rekristallisationsglühung nach jeder Kaltwalzstufe im Temperaturbereich zwischen 950 °C und 1000°C, vorzugsweise bei 980°C, unter Stickstoffatmosphäre im Durchlaufofen mit nachfolgender Abkühlung in Bleibad, Wasser oder an Luft durchgeführt werden. Erfolgt diese Glühung als Zwischen- und Abschlussglühung des Feinbandes, so liegt das endgefertigte Feinblech im geglühten, das heißt, im rekristallisierten Zustand vor, der oberflächennahe Bereich des Feinbleches weist bis zu einer Tiefe von 30 µm passivierende Chromnitridausscheidungen auf.

[0063] Unabhängig von der gewählten Ofenatmosphäre während der Zwischen- bzw. der Rekristallisationsglühung entfestigt der Austenit und wird feiner. Der Austenit wird dadurch wieder kalt umformbar. Im Gegensatz zur ersten Kaltwalzstufe mit einem Umformgrad von 0,71, bei der bis zu 15 Vol.-% α' -Umformmartensit gebildet werden, wird bei

jeder weiteren Kaltwalzstufe die Bildung von α' -Umformmartensit erschwert. Nach 5 Kaltwalzstufen und einem Umformgrad von 0,73 wies das Feinband einen Umformmartensitanteil von 3 Vol.-% auf. Träger der plastischen Deformation des Austenits sind dann bevorzugt induzierte Zwillingsbildungen und Gleitprozesse. In diesen Fällen wird der TRIP-Effekt durch den TWIP-Effekt abgelöst. Das Wechselspiel von TRIP- und TWIP-Effekt ist die Voraussetzung dafür, dass

abweichend von der bisherigen Verfahrensweise ein höherer Gesamtumformgrad erreicht wird.
[0064] Eine Glühung unter Stickstoffatmosphäre im Temperaturbereich unter 1000 °C bedingt die Bildung von Chromnitrid-Ausscheidungen, was sowohl Vor- als auch Nachteile mit sich bringt. So kann zum einen die Widerstandsfähigkeit gegenüber interkristalliner Korrosion erhöht werden und zum anderen ist damit ein Anstieg der Festigkeitseigenschaften und eine Abnahme der Zähigkeitseigenschaften verbunden. Gleichzeitig wird der TRIP-Effekt durch Stabilisierung des Austenits abgeschwächt.

[0065] Die Zwischen- bzw. Rekristallisationsglühung unter Schutzgas bzw. unter Stickstoffatmosphäre nach der letzten Kaltwalzstufe kann auch weggelassen werden. In diesem Fall liegt ein kalt verfestigtes Feinblech mit entsprechender Passivschicht vor. Die Passivschicht des erfindungsgemäßen Feinbleches bestimmt maßgebend die Korrosionseigenschaften.

[0066] Die passivierenden Chromnitridausscheidungen im oberflächennahen Bereich beeinflussen darüber hinaus den Glanz der Oberfläche als auch die mechanischen Eigenschaften des Feinbleches. Im Vergleich zu Feinblech mit unbeeinflusster Passivschicht werden ein höherer Korrosionswiderstand und ein matter, dunkelgrauer Glanz registriert.

[0067] Die Passivierungsstromdichte des erfindungsgemäßen Stahles beträgt im lösungsgeglühten Zustand in 0,05 M Schwefelsäure 0,013-0,017 mA/cm², bei einer Spannung von +400 mV 0,0025 mA/cm². Das Durchbruchpotential der Lochfraßprüfung in 0,5M NaCl-Lösung beträgt 317 mV. Das unter Schutzgas geprühte Feinblech weist eine 0,2%-Dehngrenze von 330 bis 390 MPa, eine Zugfestigkeit von 760 bis 830 MPa und eine Bruchdehnung von 60 bis 83 % auf.

[0068] Das unter Stickstoffatmosphäre geprühte Feinblech weist nach 4 Walzstufen eine Dicke von 0,27 mm auf. Die 0,2%-Dehngrenze beträgt 500 MPa, die mittlere Zugfestigkeit 843 MPa und die Bruchdehnung 25 %. Es liegt ein rekristallisiertes austenitisches Grundgefüge mit Chromnitrid-Ausscheidungen am Rand vor.

[0069] Das mit einem Umformgrad von 0,3 kalt umgeformte Feinblech mit einer Dicke von 0,2 mm bis 0,6 mm, welches keiner Abschlussglühung unterzogen wurde und je nach Anzahl der Zwischenglühungen unter Stickstoff Chromnitride im oberflächennahen Bereich zwischen 15 und 30 µm Tiefe aufweist, zeichnet sich durch eine mit steigendem Chromnitridanteil steigende 0,2%-Dehngrenze von 940 bis 1153 MPa und eine Zugfestigkeit von 1187 MPa bis 1288 MPa aus. Die Bruchdehnung sinkt mit steigendem Chromnitridanteil von 20 % auf 14 %. Nach metallografischen Untersuchungen weist der Stahl ein kaltverfestigtes austenitisches Grundgefüge auf. Der Anteil an Umformmartensit beträgt im kaltverfestigten 0,6 mm dicken Band 5 %, im kaltverfestigten 0,2 mm dicken Band ca. 1 %.

[0070] Die Passivierungsstromdichte in 0,05M Schwefelsäure sinkt durch die Cr-Nitridbildung auf 0,0036 bis 0,0038 mA/cm², bei einer Spannung von +400 mV beträgt die Passivstromdichte 0,0024 mA/cm². Das Durchbruchpotential der Lochfraßprüfung in 0,5M NaCl-Lösung sinkt im Vergleich zum geprühten Material auf 149 mV.

[0071] Bauelemente, die Tief- und Streckziehbeanspruchungen unterliegen, wie zum Beispiel Platten und/oder Lammellen in Wärmetauschern, lassen sich aus dem erfindungsgemäß gefertigten Feinblech wirtschaftlich herstellen. Darüber hinaus eignet sich der erfindungsgemäße Stahl für korrosiv beanspruchte Bauelemente, die wässrigen Lösungen ausgesetzt sind, wie Behälter und Verkleidungen.

[0072] Zum Abschluss der Herstellung des Feinbleches erfolgt ein Endbearbeiten des Kaltbandes (Dressieren, Streckrichten, Besäumen). Jeder dieser Arbeitsschritte kann optionale Arbeitsschritte enthalten entsprechend der Anlagentechnik und den Kundenanforderungen.

[0073] Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert, wobei dieses Ausführungsbeispiel lediglich beispielhaft verstanden werden soll und die Erfindung nicht auf das konkrete Beispiel beschränkt.

Beispiel

[0074] Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Stahles wurde zunächst legierter und unlegierter Schrott und Ferrolegierungen in einem Elektrolichtbogenofen erschmolzen und eine Vorlegierung vorgenommen. In einer VOD-Anlage (Vacuum Oxygen Decarburisation) wurde die Schmelze einem Vakuum-Sauerstoff-Entkohlungsprozess unterzogen, um den geforderten relativ geringen Kohlenstoffgehalt bei gleichzeitig guter Chromausbringung zu ermöglichen. Das VOD-Verfahren bietet optimale Bedingungen zu Verbesserung der Homogenität und des Reinheitsgrades der Schmelze und ermöglicht durch weiteres Legieren die Anpassung an die erfindungsgemäße Stahlzusammensetzung.

[0075] Der solchermaßen erhaltene geschmolzene Stahl wies eine chemische Zusammensetzung von 0,031 Gew.-% C, 0,211 Gew.-% Si, 8,306 Gew.-% Mn, 16,91 Gew.-% Cr, 3,88 Gew.-% Ni, 0,599 Gew.-% Mo und 0,186 Gew.-% N, Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen auf.

[0076] Nachfolgend wurde die Schmelze in eine Kokille steigend zu einem Gussblock vergossen. Die Abmaße der Kokille betrugen 450 mm * 450 mm * 1700 mm. Die Erstarrung erfolgte aufgrund der chemischen Zusammensetzung des Stahles primär ferritisch. Während der Abkühlung auf Raumtemperatur wandelt sich der Ferrit in Austenit um. Es

können jedoch unter Umständen Restanteile von Ferrit in dem austenitisch Gefüge vorhanden sein. Insgesamt wurden im Rahmen dieses Beispiels zwei Blöcke mit einer Gesamttonnage von 5400 kg industriell gegossen.

[0077] Für die nachfolgende Warmumformung wurde jeder Gussblock über einen Zeitraum von 8 Stunden auf 1200 °C erwärmt und auf dieser Temperatur für 6 Stunden gehalten. Anschließend erfolgte in 19-23 (ca. 20) Stichen, d.h. Walzvorgängen, die Umformung zu einer Bramme mit einer Breite von 350-370 mm und 100-110 mm Stärke. Die Umformtemperatur sollte hierbei 1000 °C nicht unterschreiten.

[0078] Nach dem Entzundern der Bramme wurde in einem kontinuierlichen Fertigungsprozess in einem Walzgerüst bei Temperaturen von 1200 °C bis 1050 °C zunächst ein 35 mm dickes Vorband und anschließend nach eventueller Wiedererwärmung in acht Warmwalzstichen ein 3,5 mm dickes kontinuierlich gewalztes Warmband hergestellt. Der Umformgrad der einzelnen Stiche des Warmwalzens sollte hierbei 0,35 nicht übersteigen. Der Gesamtumformgrad des Warmbandes betrug ausgehend vom Vorband 2,2. Der Ferritgehalt des Warmbandes betrug bis zu 17 Vol.-%.

[0079] Das nachfolgende Entzundern des Warmbandes diente der Entfernung der während des Warmwalzprozesses entstandenen Oxidschicht auf den Bandoberflächen. Das Band wurde dazu, sofern notwendig, geschliffen und in einem Salzsäure-Bad gebeizt.

[0080] Nach dem Entzundern folgte ein Austenitisieren bei 1100 °C für 10 Minuten unter Schutzgas (75 % H₂/25 % N₂) im Durchzugsglühofen. Dabei wurde der Stahl homogenisiert und der δ-Feritanteil im Stahl auf maximal 3 Vol.-% reduziert. Darüber hinaus formt sich durch dieses Verfahren der Restferritanteil weitgehend ein, wodurch sich das Kaltumformvermögen verbesserte.

[0081] Hierbei ist es gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens wichtig, ein nachträgliches mechanisches Bearbeiten des Warmbandes nach dem Austenitisieren zu vermeiden, um eine vorzeitige Gefügeumwandlung des metastabilen Austenits in a'-Umformmartensit zu verhindern.

[0082] Das nachfolgende Kaltwalzen des Warmbandes erfolgte durch die folgenden Verfahrensschritte, gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von kaltgewalzt und/oder geglühtem Feinblech mit einer Dicke von 1,25-0,04 mm.

[0083] Zur Erzielung eines 0,04 mm dicken Feinbleches erfährt das Warmband eine Kaltumformung mit einem Gesamtumformgrad von 4,43. Entsprechend der geforderten Feinblechdicke wurden bis zu sieben Kaltwalzstufen mit einem Umformgrad von jeweils maximal 0,75 durchgeführt. Innerhalb einer jeden Kaltwalzstufe wurden mehrere Stiche mit einem Umformgrad von 0,15-0,26 pro Stich realisiert.

[0084] Die Umformgeschwindigkeit lag bei Walzung im 20-Rollen-Walzwerk zwischen 50 und 100 m/min und ist so auf den Stahl abgestimmt, dass die Umformtemperatur von 60 °C nicht überschritten wurde. Hierdurch wird die Bildung von a'-Umformmartensit und/oder Verformungszwillingen in jeder durchgeführten Kaltwalzstufe gewährleistet und der gewünschte TRIP/TWIP-Effekt erzielt. Das Kaltumformvermögen des Stahles wird verbessert, was sich in der Reduktion der Kaltwalzstufen äußert.

[0085] Nach jeder Kaltwalzstufe erfolgte eine Zwischenglühung unter Stickstoffatmosphäre im Durchlaufofen in einem Temperaturbereich von 950-980 °C mit anschließender Abkühlung im Bleibad. Das endumgeformte und abschlussgeglühte Feinblech lag nach der Glühbehandlung im rekristallisierten Zustand vor. Mit steigender Anzahl der Zwischenglühungen wurden an der Bandoberfläche bis in 30 µm Tiefe Chromnitridausscheidungen kleiner 1 µm an den Korn- und Zwillingsgrenzen erzeugt. Die entstehende Passivierungsschicht wurde durch Chromnitridausscheidungen positiv beeinflusst. Ausdruck hierfür war eine matt glänzende Oberfläche bzw. eine graue Tönung und ein Anstieg des Korrosionswiderstandes und der Härte.

[0086] Kalt umgeformtes, 0,6 mm dickes Feinblech mit einem Umformgrad von 0,3 und Chromnitriden im passivierten Randbereich, dass keiner Abschlussglühung unterzogen wurde, zeichnete sich durch eine 0,2 %-Dehngrenze von 1030 MPa und eine Zugfestigkeit von 1187 MPa aus. Die Bruchdehnung lag bei 20 %. Im Stahl wurde 5 Vol.-% α'-Umformmartensit gebildet.

[0087] Ähnliche Verfestigungseffekte durch Chromnitrid und Verringerung des TRIP/TWIP- Effektes waren bei 0,2 mm dickem Feinblech mit einem Umformgrad von 0,3 und Chromnitriden im passivierten Randbereich zu verzeichnen. Die 0,2 %-Dehngrenze betrug bei diesem Feinblech 940 MPa, die Zugfestigkeit 1288 MPa und die Bruchdehnung sank auf 14 %. Die Verringerung der Bruchdehnung lag daran, dass einige Chromnitride, die während der Zwischenglühungen unter Stickstoff wuchsen, zu Rissbildung neigten. Der Stahl weist in diesem Zustand kaltverfestigten Austenit auf, mit einem magnetisch bestimmten Anteil an a'-Umformmartensit von < 1 %.

[0088] Wurde das Feinblech einer 15-minütigen Schlussglühung im Temperaturbereich von 1050-1100 °C unterzogen, so gingen die Chromnitridausscheidungen weitgehend in Lösung. Das auf diese Art rekristallisierte Feinblech wies eine Passivschicht auf, die nicht durch Chromnitride beeinflusst ist. Feinbleche mit einer Dicke von 0,6 mm wiesen in diesem Zustand eine 0,2 %-Dehngrenze von 335 MPa und eine Zugfestigkeit von 830 MPa auf. Die Bruchdehnung betrug 83 %.

[0089] Für Feinbleche mit einer Dicke von 0,2 mm betrug nach dem Schlussglühen unter gleichen Bedingungen die 0,2 %-Dehngrenze 385 MPa, die Zugfestigkeit 760 MPa und die Bruchdehnung betrug 61 %. Nach metallographischen und magnetischen Messungen mittels MSAT wies der Stahl ein austenitisches, ferritfreies Gefüge auf. Bei einer nachfolgenden Umformung wird der TRIP/TWIP-Effekt erneut ausgelöst. Im kaltverfestigten Gefüge sind nach dem Zugver-

such bis zu 10 % α' -Umformmartensit nachweisbar.

[0090] Ein 0,1 mm dickes, bei 1100 °C 20 Minuten schlussgeglühtes austenitisches Feinband besaß eine 0,2 %-Dehngrenze von 520 MPa und eine Zugfestigkeit von 866 MPa. Die Bruchdehnung betrug 36 %.

[0091] Das Korrosionsverhalten des erfindungsgemäßen Stahles wurde im Vergleich zu den herkömmlichen Stählen 1.4301 und 1.4404 elektrolytisch geprüft. Die Passivierung in 0,05 M Schwefelsäure bei Raumtemperatur setzt sowohl im geglühten Zustand als auch im kaltverfestigten Zustand ($\varphi = 0,3$) der Banddicken 1,25mm, 0,6 mm und 0,2 mm gegenüber Kompaktproben der Vergleichsstähle rascher ein. Die Passivierungsstromdichte des erfindungsgemäßen Stahles betrug im lösungsgeglühten Zustand in 0,05 M Schwefelsäure 0,013-0,017 mA/cm². Der Passivbereich war vergrößert. Die Stromdichte im Passivierungsbereich betrug bei +400 mV 0,0025 mA/cm². Die Passivschicht wurde somit rascher gebildet und ist beständiger als die Passivschichten der Stähle 1.4301 und 1.4404 mit Stromdichten bei +400 mV von 0,0030 mA/cm² und 0,0035 mA/cm². Der Repassivierungsbereich des erfindungsgemäßen Stahles war ausgeprägter als der Repassivierungsbereich der beiden Vergleichsstähle. Mit Chromnitridausscheidungen im Randbereich sank trotz kaltverfestigtem Zustand die Passivierungsstromdichte auf 0,005-0,010 mA/cm². Die Stromdichte im Passivierungsbereich betrug nahezu unverändert 0,0024 mA/cm² bei +400 mV.

[0092] Das Durchbruchpotential der Lochfraßprüfung in 0,5 M NaCl-Lösung betrug 317 mV in geglühtem chromnitridfreiem Bandstahl. Kaltverfestigtes chromnitridhaltiges Feinblech mit einem Umformungsgrad von 0,3 wies ein Durchbruchpotential von 307 mV auf. In beiden Zuständen war der erfindungsgemäße Stahl beständiger als der herkömmliche Vergleichsstahl 1.4301 mit 159 mV im geglühten Zustand und vergleichbar den Eigenschaften des Stahls 1.4404 mit 318 mV im geglühten Zustand. Die Lochfraßbeständigkeit fiel nach Kaltumformung mit einem Umformungsgrad von 0,3 aufgrund der Chromnitridausscheidungen nur geringfügig im Vergleich zum geglühten Zustand ab. Der erfindungsgemäße Stahl war beständiger als der Vergleichsstahl 1.4301, und besitzt im ausscheidungsfreien Zustand eine vergleichbar hohe Lochfraßbeständigkeit wie der Stahl 1.4404.

[0093] Die Verwendung der erfindungsgemäßen Feinbleche kann als kostengünstigeres Bauelement überall dort erfolgen, wo beispielsweise Bleche aus dem Werkstoff 1.4301 und nach Prüfung der Korrosionsbedingungen der Stahl 1.4404 Anwendung finden. Das sind beispielsweise Behälter und Verkleidungen, die wässrigen Lösungen ausgesetzt sind.

[0094] Insbesondere ist der erfindungsgemäße CrMnNi-Stahl als Feinblech für Tiefziehbleche zum Beispiel in Wärmeübertragern, insbesondere für Platten und/oder Lamellen in Wärmetauschern besonders geeignet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Blechen und Bändern, insbesondere von Feinblech, aus einem nichtrostenden austenitischen CrMnNi-Stahl, mit folgender Zusammensetzung:

Mn: 7,6 bis 8,7 Gew.-%;
 Cr: 16,5 bis 16,99 Gew.-%;
 Ni: 3,8 bis 4,3 Gew.-%;
 Mo: 0,51 bis 1,0 Gew.-%;
 N: 0,18 bis 0,45 Gew.-%,
 C: < 0,04 Gew.-%;
 Si: < 0,5 Gew.-%;
 P: < 0,04 Gew.-%;
 S: < 0,01 Gew.-%;

Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen,
 wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

Erschmelzen des Stahles mit einem herkömmlichen Schmelzverfahren,
 Vergießen der Stahlschmelze im Strang- oder zu einem Gussblock,
 Warmwalzen des Stranges oder des Blockes zu einer Bramme, weiterverarbeiten der Bramme zu einem Vorband und anschließend zu einem Warmband,
 Entzundern und Glühen des Warmbandes und
 Kaltwalzen zu einem Kaltband,

wobei der Stahl im lösungsgeglühten Zustand δ -Ferritanteile < 3 Vol.-% aufweist und im kaltgewalzten Zustand zusätzlich einen α' -Martensitanteil von bis zu 50 Vol.-% enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das endgefertigte Feinblech eine Dicke von 1,25 bis

0,04 mm aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Warmband vor dem Kaltwalzen und nach dem Entzndern im Temperaturbereich zwischen 950°C bis 1100°C lösungsgeglüht wird, wobei die Haltezeit mindestens 10 min beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Warmband bei einer Umformtemperatur von weniger als 80°C, vorzugsweise bei 40°C, einer Kaltumformung unterworfen wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Warmband einer Kaltumformung mit einem Gesamtumformgrad φ von bis zu 4,43 unterworfen wird, wobei die Kaltumformung in mehreren Kaltwalzstufen mit einem Kaltumformgrad von jeweils ca. 0,75 durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** pro Kaltwalzstufe jeweils mehrere Stiche mit einem in etwa gleich hohem Kaltumformgrad von 0,13 bis 0,26, vorzugsweise 0,15 pro Stich durchgeführt werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens während jeder Kaltwalzstufe ein TRIP- und/oder TWIP-Effekt ausgelöst wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach jeder Kaltwalzstufe ein Rekristallisationsglühen unter Schutzgas im Temperaturbereich zwischen 950 °C und 1100°C, vorzugsweise bei 1050°C, mit nachfolgender Abkühlung durchgeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8 **dadurch gekennzeichnet, dass** nach der letzten Kaltwalzstufe kein Rekristallisationsglühen durchgeführt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8 **dadurch gekennzeichnet, dass** das Feinblech nach der Abkühlung ein rekristallisiertes Gefüge und eine Passivschicht aufweist.
11. Verfahren nach Anspruch 8 **dadurch gekennzeichnet, dass** das Feinblech nach der Glühung unter Stickstoffatmosphäre als Schutzgas und anschließender Abkühlung ein rekristallisiertes Gefüge mit Passivschicht und eine passivierende Chromnitridschicht im Randbereich bis zu 30 µm aufweist.
12. Verfahren nach Anspruch 9 **dadurch gekennzeichnet, dass** das Feinblech nach der Abkühlung ein kaltverfestigtes Gefüge mit einer Passivschicht mit bzw. ohne einer passivierenden Chromnitridschicht aufweist.
13. Verfahren nach Anspruch 8 und 10 **dadurch gekennzeichnet, dass** das Feinblech eine 0,2 %-Dehngrenze von 326 bis 390 MPa, eine Zugfestigkeit von 760 bis 780 MPa, eine Bruchdehnung von 60 bis 70 %, eine Passivierungsstromdichte in 0,5 M Schwefelsäure von 0,013 bis 0,017 mA/cm², eine Stromdichte von 0,0025 mA/cm² bei 400mV und ein Durchbruchpotential bei Lochfraßprüfung in 0,5 M NaCl-Lösung von 317 mV aufweist.
14. Verfahren nach Anspruch 9 und 12 **dadurch gekennzeichnet, dass** das Feinblech mit einem Umformgrad von 0,3 eine 0,2 %-Dehngrenze von 940 bis 1030 MPa, eine Zugfestigkeit von 1187 bis 1288 MPa und eine Bruchdehnung von 13 bis 20 %, eine Passivierungsstromdichte in 0,5 M Schwefelsäure von 0,005 bis 0,010 mA/cm², eine Stromdichte von 0,0024 mA/cm² bei 400 mV und ein Durchbruchpotential bei Lochfraßprüfung in 0,5 M NaCl-Lösung von 307 mV aufweist.
15. Nichtrostender austenitischer CrMnNi-Stahl mit folgender Zusammensetzung:

Mn: 7,6 bis 8,7 Gew.-%;
Cr: 16,5 bis 16,99 Gew.-%;
Ni: 3,8 bis 4,3 Gew.-%;
Mo: 0,51 bis 1,0 Gew.-%;
N: 0,18 bis 0,45 Gew.-%,
C: < 0,04 Gew.-%;
Si: < 0,5 Gew.-%;
P: < 0,04 Gew.-%;
S: < 0,01 Gew.-%;

Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen.

16. Nichtrostender austenitischer Stahl nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Stahl im lösungsgeglühten Zustand Deltaferritanteile < 3 Vol.-% aufweist und im kaltgewalzten Zustand zusätzlich einen a'-Martensit-Anteil von bis zu 50 Vol.-% enthält.

17. Feinblech, hergestellt aus dem Stahl gemäß der Ansprüche 15 und 16.

18. Verwendung des gemäß des Verfahrens der Ansprüche 1 bis 14 hergestellten Feinblechs als Bauelement für Tief- und Streckziehbleche, insbesondere Platten und/oder Lamellen in Wärmetauschern.

19. Verwendung des gemäß des Verfahrens der Ansprüche 1 bis 14 hergestellten Feinblechs für korrosiv beanspruchte Bauelemente, insbesondere Behälter und Verkleidungen.

Claims

1. Method for producing sheets and strips, in particular thin sheets, from a stainless austenitic CrMnNi steel, having the following composition:

Mn: 7.6 to 8.7 wt.%;

Cr: 16.5 to 16.99 wt.%;

Ni: 3.8 to 4.3 wt.%;

Mo: 0.51 to 1.0 wt.%;

N: 0.18 to 0.45 wt.%;

C: < 0.04 wt.%;

Si: < 0.5 wt.%;

P: < 0.04 wt.%;

S: < 0.01 wt.%;

rest iron and unavoidable impurities,

the method comprising the following steps:

melting the steel by a conventional casting method,

casting the steel melt in a strand or to an ingot,

hot rolling of the strand or ingot into a slab, further processing of the slab into a pre-strip and then into a hot strip,

descaling and annealing of the hot strip and

cold rolling into a cold strip,

wherein the steel in the solution-annealed condition has σ -ferrite proportions < 3% by volume and in the cold-rolled condition additionally contains an a'-martensite proportion of up to 50% by volume.

2. Method according to claim 1, **characterized in that** the finished thin sheet has a thickness of 1.25 to 0.04 mm.

3. Method according to claim 1 or 2, **characterized in that** the hot strip is solution-annealed before cold rolling and after descaling in the temperature range between 950°C and 1100°C, the holding time being at least 10 minutes.

4. Method according to one of claims 1 to 3, **characterized in that** the hot strip is subjected to cold forming at a forming temperature of less than 80°C, preferably 40°C.

5. Method according to claim 4, **characterized in that** the hot strip is subjected to cold forming with a total degree of forming ϕ of up to 4.43, the cold forming being carried out in a plurality of cold rolling stages each with a degree of cold forming of about 0.75.

6. Method according to claim 5, **characterized in that** a plurality of passes with an approximately equally high cold forming degree of 0.13 to 0.26, preferably 0.15 per pass are carried out in each cold rolling stage.

7. Method according to one of claims 5 to 6, **characterized in that** a TRIP and/or TWIP effect is triggered at least

during each cold rolling stage.

8. Method according to one of claims 5 to 7, **characterized in that** after each cold rolling stage a recrystallization annealing under protective gas in the temperature range between 950°C and 1100°C, preferably at 1050°C, is carried out with subsequent cooling.

9. Method according to claim 1 to 8, **characterized in that** no recrystallization annealing is carried out after the last cold rolling stage.

10. Method according to claim 8, **characterized in that**, after cooling, the thin sheet has a recrystallized structure and a passive layer.

11. Method according to claim 8, **characterized in that** after annealing under a nitrogen atmosphere as protective gas and subsequent cooling, the thin sheet has a recrystallized structure with a passive layer and a passivating chromium nitride layer in the edge region of up to 30 μm .

12. Method according to claim 9, **characterized in that** the thin sheet after cooling has a work-hardened structure with a passive layer with or without a passivating chromium nitride layer.

13. A method according to claims 8 and 10, **characterized in that** the thin sheet has a 0.2 % yield strength of 326 to 390 MPa, a tensile strength of 760 to 780 MPa, an elongation at break of 60 to 70 %, a passivation current density in 0.5 M sulfuric acid of 0.013 to 0.017 mA/cm², a current density of 0.0025 mA/cm² at 400 mV, and a breakdown potential on pitting corrosion testing in 0.5 M NaCl solution of 317 mV.

14. M method according to claims 9 and 12, **characterized in that** the thin sheet having a degree of deformation of 0.3 has a 0.2% yield strength of 940 to 1030 MPa, a tensile strength of 1187 to 1288 MPa and an elongation at break of 13 to 20%, a passivation current density in 0.5 M sulfuric acid of 0.005 to 0.010 mA/cm², a current density of 0.0024 mA/cm² at 400 mV, and a breakdown potential on potting corrosion testing in 0.5 M NaCl solution of 307 mV.

15. Stainless austenitic CrMnNi steel having the following composition:

Mn: 7.6 to 8.7 wt%;

Cr: 16.5 to 16.99 wt%;

Ni: 3.8 to 4.3 wt%;

Mo: 0.51 to 1.0 wt%;

N: 0.18 to 0.45 wt%;

C: < 0.04 wt%;

Si: < 0.5 wt. %;

P: < 0.04 wt. %;

S: < 0.01 wt. %;

rest iron and unavoidable impurities.

16. Stainless austenitic steel according to claim 15, **characterized in that** the steel in the solution-annealed condition has delta ferrite contents of < 3 vol% and in the cold rolled condition additionally contains an α' -martensite content of up to 50 vol%.

17. Thin sheet produced from the steel according to claims 15 and 16.

18. Use of the thin sheet as a structural element produced according to the method of claims 1 to 14 for deep-drawn and stretch-drawn sheets, in particular plates and/or fins in heat exchangers.

19. Use of the thin sheet produced according to the method of claims 1 to 14 for components subject to corrosive stress, in particular containers and claddings.

Revendications

1. Procédé de production de tôles et de feuillards, en particulier de tôles minces, à partir d'un acier CrMnNi austénitique

inoxydable, présentant la composition ci-dessous:

Mn : 7,6 à 8,7 % en poids ;
 Cr : 16,5 à 16,99 % en poids ;
 Ni : 3,8 à 4,3 % en poids ;
 Mo : 0,51 à 1,0 % en poids ;
 N : 0,18 à 0,45 % en poids ;
 C : < 0,04 % en poids ;
 Si : < 0,5 % en poids ;
 P : < 0,04 % en poids ;
 S : < 0,01 % en poids ;

un reste constitué de fer et d'impuretés inévitables,
 dans lequel le procédé comprend les étapes ci-dessous consistant à :

faire fondre l'acier avec un procédé de fusion traditionnel,
 couler le bain d'acier pour obtenir un bloc formant billette ou lingot,
 laminé à chaud la billette ou le lingot pour obtenir une brame, traiter la brame pour obtenir un feuillard
 semi-fini et ensuite pour obtenir un feuillard à chaud,
 décalaminer et recuire le feuillard à chaud et
 laminé à froid pour obtenir un feuillard à froid,

dans lequel l'acier présente, à l'état recuit en solution, des teneurs en δ -ferrite < 3 % en volume et contient en
 outre, à l'état laminé à froid, une teneur en a'-martensite allant jusqu'à 50 % en volume.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la tôle mince finie présente une épaisseur dans la plage comprise entre 1,25 et 0,04 mm.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le feuillard à chaud est recuit en solution avant le laminage à froid et après le décalaminage dans la plage de température comprise entre 950°C et 1 100°C, dans lequel le temps de séjour est d'au moins 10 minutes.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le feuillard à chaud est soumis à un formage à froid à une température de formage inférieure à 80°C, de manière préférée à 40°C.
5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le feuillard à chaud est soumis à un formage à froid avec un degré de formage total ϕ allant jusqu'à 4,43, dans lequel le formage à froid est mis en oeuvre en plusieurs étapes de laminage à froid avec un degré de formage à froid de respectivement environ 0,75.
6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** respectivement plusieurs passes par étape de laminage à froid sont mises en oeuvre, avec un degré de formage à froid approximativement égal et situé dans la plage comprise entre 0,13 et 0,26, de manière préférée de 0,15 par passe.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 6, **caractérisé en ce qu'un** effet TRIP et/ou TWIP est déclenché au moins pendant chaque étape de laminage à froid.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, **caractérisé en ce qu'après** chaque étape de laminage à froid, un recuit de recristallisation est mis en oeuvre sous gaz protecteur dans la plage de température comprise entre 950°C et 1 100°C, de manière préférée à 1050°C, suivi d'un refroidissement.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'après** la dernière étape de laminage à froid, aucun recuit de recristallisation n'est mis en oeuvre.
10. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** la tôle mince présente une structure recristallisée et une couche passive après refroidissement.
11. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** la tôle mince présente une structure recristallisée avec une couche passive et une couche de nitrure de chrome passivante dans un secteur marginal allant jusqu'à 30 microns après recuit sous atmosphère d'azote en tant que gaz protecteur suivi d'un refroidissement.

12. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** la tôle mince présente après refroidissement une structure écrouie avec une couche passive avec ou sans couche de nitrure de chrome passivante.

13. Procédé selon les revendications 8 et 10, **caractérisé en ce que** la tôle mince présente une limite d'élasticité à 0,2 % de déformation résiduelle dans la plage comprise entre 326 et 390 MPa, une résistance à la traction dans la plage comprise entre 760 et 780 MPa, un allongement à la rupture dans la plage comprise entre 60 et 70 %, une densité de courant de passivation dans 0,5 M d'acide sulfurique dans la plage comprise entre 0,013 et 0,017 mA/cm², une densité de courant de 0,0025 mA/cm² pour 400 mV et un potentiel disruptif de 317 mV dans 0,5 M de solution de NaCl lors d'un test de piqûration.

14. Procédé selon les revendications 9 et 12, **caractérisé en ce que** la tôle présente un degré de formage de 0,3, une limite d'élasticité à 0,2 % de déformation résiduelle dans la plage comprise entre 940 et 1 030 MPa, une résistance à la traction dans la plage comprise entre 1 187 et 1 288 MPa et un allongement à la rupture dans la plage comprise entre 13 et 20 %, une densité de courant de passivation dans 0,5 M d'acide sulfurique dans la plage comprise entre 0,005 et 0,010 mA/cm², une densité de courant de 0,0024 mA/cm² pour 400 mV et un potentiel disruptif de 307 mV dans 0,5 M de solution de NaCl lors d'un test de piqûration.

15. Acier CrMnNi inoxydable austénitique, présentant la composition ci-dessous :

Mn : 7,6 à 8,7 % en poids ;
 Cr : 16,5 à 16,99 % en poids ;
 Ni : 3,8 à 4,3 % en poids ;
 Mo : 0,51 à 1,0 % en poids ;
 N : 0,18 à 0,45 % en poids ;
 C : < 0,04 % en poids ;
 Si : < 0,5 % en poids ;
 P : < 0,04 % en poids ;
 S : < 0,01 % en poids ;
 un reste constitué de fer et d'impuretés inévitables.

16. Acier inoxydable austénitique selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** l'acier présente, à l'état recuit en solution, des teneurs en δ -ferrite < 3 % en volume et contient en outre, à l'état laminé à froid, une teneur en a'-martensite allant jusqu'à 50 % en volume.

17. Tôle mince produite à partir de l'acier selon les revendications 15 et 16.

18. Utilisation de la tôle mince produite conformément au procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 en tant que composant pour des tôles embouties et des tôles étirées, en particulier pour des plaques et/ou des ailettes destinées à des échangeurs de chaleur.

19. Utilisation de la tôle mince produite conformément au procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 pour des composants exposés à la corrosion, en particulier pour des contenants et des habillages.

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

- JP 56146862 B [0006]
- WO 2010029012 A1 [0007]
- EP 1352982 B1 [0008]
- EP 1319091 B1 [0010]
- EP 0969113 B1 [0011]
- DE 10052745 A1 [0019]