



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 292 392 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) B 21 B 3/02
C 22 C 38/04
B 21 B 1/22
C 21 D 7/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD B 21 B / 338 297 8 (22) 02.03.90 (44) 01.08.91

(71) VEB Bandstahlkombinat „Hermann Matern“, O - 1220 Eisenhüttenstadt, DE
(72) Pusch, Günter, Dipl.-Ing.; Bieler, Katrin, Dipl.-Ing.; Grams, Kerstin; Zimmermann, Heinz, DE
(73) VEB Eisenhüttenkombinat Ost, O - 1220 Eisenhüttenstadt, DE

(54) Kaltgewalztes Stahlblech für die Direktweißemaillierung und Verfahren zu seiner Herstellung

(55) Stahlblech; Stahl; Direktweißemaillierung; Konverter; Vakuumentkohlung; Stranggießen; Warmwalzen; Haspeltemperatur; Kaltwalzen; Verformungsgrad; Dressieren; Walzenrauheit; Ferritkorngröße; Oberflächenrauheit
(57) Die Erfindung beinhaltet ein kaltgewalztes Stahlblech für die Direktweißemaillierung und ein Verfahren zu seiner Herstellung im metallurgischen Prozeß Stahlwerk, Warmwalzwerk und Kaltwalzwerk. Es besteht die Aufgabe, den üblicherweise erforderlichen Beizabtrag bei der Direktweißemaillierung um etwa 50% zu reduzieren. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Stahlschmelze mit einer chemischen Zusammensetzung in sehr engen Grenzen erzeugt, in einer Vakuumbehandlung der Entkohlung unterzogen und quasiberuhigt strangvergossen wird. Nach dem Warmwalzen der Bramme mit den genannten Bedingungen erfolgt das Kaltwalzen bei einem Umformgrad zwischen 60 und 72%, anschließend ein Rekristallisationsglühen und das Dressieren mit aufgerauhten Walzen einer Mittenrauheit $Ra \geq 4 \mu m$. Das erfindungsgemäß hergestellte Stahlblech weist eine definierte Mittenrauheit $Ra \geq 1,5 \mu m$ und eine gleichmäßige Gefügestruktur mit einer Ferritkorngröße KN 8-9 auf. Bei der Direktweißemaillierung mit wesentlich reduziertem Beizabtrag zeigt sich eine sehr gute Haftung, ausgezeichnete Oberflächenqualität und keine Fischschuppenanfälligkeit.

Patentanspruch:

1. Kaltgewalztes Stahlblech für die Direktweißemaillierung mit Naßauftrag als auch für die Einschichtpulveremaillierung aus strangvergossenem, vakuumentkohltem und warmgewalztem Konverterstahl, **dadurch gekennzeichnet**, daß es eine Ferritkorngröße KN8 bis 9 mit einem Korndurchmesser 15 bis 22 µm aufweist und dessen Oberflächenrauheit mit $Ra \geq 1,5 \mu m$ charakterisiert ist.
2. Verfahren zur Herstellung eines kaltgewalzten Stahlbleches für die Direktweißemaillierung aus einem im Konverter erschmolzenen, vakuumentkohlten, strangvergossenen Stahl mit den Bestandteilen

C	höchstens 0,01 %
Mn	<0,04 %
S	0,007–0,022 %
P	0,011 %
Cu	0,03 %
Al	0,02 %
Si	0–0,05 %
N ₂	0,0060–0,0086 %
Cr	0,025 %
Ni	0,020 %
O ₂	0,010–0,085 %
Rest Fe,	

der bis 950°C warmgewalzt, mit einer Haspeltemperatur von 600–800°C aufgewickelt, mit einem Verformungsgrad von 30–90% kaltgewalzt anschließend in einer Haubenglühanlage rekristallisationsgeglüht und nachfolgend dressiert wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Bestandteile in den genannten Grenzen bei Nichtnennung beibehalten (C) werden oder sonst konkreter so definiert sind, daß innerhalb der bekannten Bereiche Eingrenzungen erfolgen, wie

Mn	0,20–0,30 %
S	ab 0,015
Si	bis 0,03 % max.
N ₂	bis 0,008 %
O ₂	0,015–0,05 %,

die bekannten Grenzwerte über- bzw. unterschritten werden, wie

S	bis 0,025 %
P	bis max. 0,020 %
N ₂	ab 0,003 %
Cr	bis max. 0,03 %
Ni	bis max. 0,03 %

oder die feststehenden Werte Grenzwerte sind, wie

Cu	max. 0,03 %
Al	max. 0,01 %,

der Rest Fe beträgt, der Stahl quasiberuhigt vergossen wird, die Haspeltemperatur nach dem Warmwalzen nicht unter 720°C liegt, der Verformungsgrad beim Kaltwalzen im Bereich 60–72% eingegrenzt ist sowie der Nachwalzgrad bis 3%, vorzugsweise bei 1,2% beträgt und mit aufgerauhten Arbeitswalzen mit einer Mittenrauheit von $Ra \geq 4,5 \mu m$ dressiert wird.

Anwendungsgebiet

Die Erfindung beinhaltet ein kaltgewalztes Emailierblech für die Direktweißemailierung aus strangvergossenen, vakuumentkohlten Konverterstahl und dessen Verfahren zur Herstellung im metallurgischen Prozeß Stahlwerk, Warmwalz- und Kaltwalzwerk.

Anwendungsgebiet für das Verfahren ist die Metallurgie. Das Stahlblech ist auf Grund seiner ausgezeichneten Emailierfähigkeit, sehr gutem Umformverhalten und höchsten Oberflächengüte für die Direktweißemailierung geeignet.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Direktweißemailierung von Stahlblech als ein sehr vorteilhaftes Emailierverfahren stellt an den Grundwerkstoff Stahl sehr hohe Anforderungen.

So ist bekannt, daß für die Direktemailierung ein entkohltes Stahlblech erforderlich ist, um die Gasentwicklung (CO , CO_2 , CH_4) durch Reaktionen zwischen Stahl und Email zu vermeiden. Der Qualität der Blechoberfläche kommt dabei eine besondere Bedeutung zu, da durch diese die Haftung zwischen Stahl und Email wesentlich beeinflußt wird. Im allgemeinen ist deshalb durch eine besondere Vorbehandlung ein Beizabtrag zwischen 20 bis 50 g/m^2 erforderlich. Weiterhin ist zur Gewährleistung der Emailierfähigkeit ein hohes Wasserstoffspeichervermögen notwendig, um Wasserstofffehler, insbesondere in Form von Fischschuppen bzw. Schaumigkeit, auszuschließen.

Diese Forderungen werden mit dem Einsatz von Open-Coil entkohlten Stahlblech auf Basis aluminiumberuhigten strangvergossenen Stahles mit einem Al-Gehalt von 0,02% erreicht. (Mitt. VDEFa 36 [1988] S. 109-116)

Das walzharte Kaltband wird mittels Distanzhalter locker gewickelt (open-coil) und bei etwa 700°C in reduzierender Atmosphäre geglüht.

Es entsteht unter Bildung von CO ein Stahlblech mit etwa 0,005 bis 0,003% C.

Der Nachteil dieser technischen Lösung besteht darin, daß bei der Kaltbandherstellung ein zusätzlicher Verfahrensschritt der Open-Coil-Glühung und im Emailierbetrieb eine umfangreiche Stahlblechvorbehandlung erforderlich ist, um die genannten Anforderungen für die Direktweißemailierung zu erfüllen. In der DE-OS 2835446 wird ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem ein unberuhigter, in einer Kokille vergossener Stahl zum Einsatz kommt und nach der Desoxidation karbidbildende Elemente zur Stabilisierung des Kohlenstoffgehaltes im Kernbereich zugesetzt werden. Das Kaltband wird anschließend derart entkohlend und rekristallisierend geglüht, daß der Kohlenstoff aus der Randschicht zu den karbidbildenden Elementen im Kernbereich diffundiert. Dieser Stahl weist u. a. folgende Bestandteile auf: Cu 0,03%, Cr 0,025%, Ni 0,02% und wird nicht auf Strangußanlagen vergossen.

Für besondere Anforderungen bezüglich Sonderumformereigenschaften kommt auch für die Direktweißemailierung ein vorwiegend mit Titan, ggf. Niob mikrolegierter Sondertiefziehstahl, auch Interstitial-Free-Güte genannt, zum Einsatz. Bei diesem IF-Stahl werden durch Vakuumbehandlung im Stahlherstellungsprozeß niedrige Kohlenstoffwerte erreicht und durch die Mikrolegierung wird der Restkohlenstoff durch Titan vollständig abgebunden. Die Titankarbide wirken gleichzeitig als Wasserstoffangstalten und sichern damit eine geringe Neigung zur Fenschuppenanfälligkeit (K. Eckner u. a. VDEFa 29 [1985] S. 143-152). Diese mikrolegierten Stahlbleche sind auf Grund der erforderlichen Legierungselemente mit hohen Herstellungskosten verbunden und im Vergleich zu anderen Stahlgüten sehr kostenaufwendig. Sie finden deshalb kaum Anwendung für die Direktweißemailierung. Nachteilig ist weiterhin eine niedrige Beizgeschwindigkeit und komplizierte Stahlblechvorbehandlung. Die Verwendung eines Stahls für die Einschichtenemailierung u. a. mit den Bestandteilen C max. 0,01% und Si 0-0,05%, der unberuhigt vergossen und in einer Vakuumanlage entkohlt wird, ist in der DE-AS 1533303 offenbart. Dabei geht es in erster Linie um die Vermeidung der Grobkornbildung bei der Verformung des Stahlblechs.

Eine weitere Variante zur Herstellung eines Stahles zum Emailieren wird in der DE-OS 2333467 genannt. Dieser Stahl, der im Konverter erschmolzen und in üblicher Weise gegossen wird, ist unberuhigt und hat neben anderen Bestandteilen S im Bereich von 0,007-0,022% und O_2 0,010-0,085%, er wird heißgewalzt (bis 950°C) und im Temperaturbereich von 600 - 800°C aufgehaspelt.

Durch ein besonders Mn-, S- und O-Verhältnis soll insbesondere die sogenannte Fenschuppenbildung nach dem Emailieren verhindert werden.

Weiterhin sei ein Verfahren zum Herstellen von emailierfähigem Stahlblech gemäß DE-OS 2410826 erwähnt. Diesem Stahl, dessen Kohlenstoffgehalt durch Vakuumentgasung auf nicht mehr als 0,01% herabgesetzt wird, wird Titan und mehrere seltene Erden beigegeben. Weitere Bestandteile des Stahles sind Mn < 0,4%, P 0,011% und N_2 0,0060-0,0086%. Dieser Stahl wird nach dem Warmwalzen mit einem Verformungsgrad von 30-90% kaltgewalzt. Auch dieser Stahl ist durch die Legierungselemente Titan, Lanthan, Cerium, Neodyn, Praseodyn und Samarium relativ teuer.

Alle bekanntgewordenen Lösungen enthalten keine direkten Aussagen zur Oberflächengüte des Stahlbleches und seinem Beizverhalten als Vorbehandlung in der Emailierindustrie.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, in einem metallurgisch vereinfachten Verfahren ein Stahlblech für die Direktweißemailierung herzustellen, das sich durch eine hohe Oberflächengüte auszeichnet und damit den üblicherweise erforderlichen Beizabtrag bei der Direktweißemailierung um etwa 50% reduziert.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von kaltgewalztem Stahlblech für die Direktweißemailierung zu entwickeln, bei dem durch enge Analysenbegrenzung und spezielle Verfahrensschritte im metallurgischen Zyklus der Stahl-, Warmband- und Kaltbandherstellung die Open-Coil-Entkohlung des Kaltbandes entfallen kann und das Stahlblech eine verbesserte Oberflächengüte aufweist, um den Aufwand für die Stahlblechvorbehandlung im Emailierprozeß erheblich zu reduzieren.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der im Konverter erschmolzene Stahl im Prozeß der Stahlnachbehandlung durch Vakuumbehandlung auf einen Kohlenstoffgehalt von max. 0,01 % entkohlt und der Gehalt an Mn, S, Al und O₂ in der Schmelze in den speziellen Analysenbereichen Mn 0,20–0,30%, S 0,015–0,25%, Al max. 0,10% und O₂ 0,015–0,05% eingestellt wird.

Der erfindungsgemäße Stahl hat somit folgende Zusammensetzung:

C max	0,01 %
Mn	0,20–0,30 %
S	0,015–0,025 %
P	höchstens 0,020 %
Cu	höchstens 0,03 %
Al	höchstens 0,010 %
Si	höchstens 0,03 %
N ₂	0,003–0,008 %
Cr	höchstens 0,03 %
Ni	höchstens 0,05 %
O ₂	0,015–0,05 %
Rest	Fe

Er wird nachfolgend auf einer Stranggußanlage quasiberuhigt vergossen.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß bei den vorgegebenen Warmwalzbedingungen mit einer Endwalztemperatur um 930°C und einer Haspeltemperatur nicht unter 720°C sowie der Anwendung des erfindungsgemäßen Umformgrades beim Kaltwalzen von 60–72%, den üblicherweise rekristallisierendem Glühen in Haubenöfen sowie den erfindungsgemäßen Dressierbedingungen mit einem Verformungsgrad bis 3% und Arbeitswalzen, die sich durch eine Mittenrauheit von Ra ≥ 45µm auszeichnen, ein Stahlblech mit ausgezeichneter Emaillierungseignung für die Direktweißemallierung erzeugt werden kann. Das so hergestellte Kaltband weist infolge der gewählten chemischen Analyse und Verfahrenstechnologie zielgerichtet hergestellte feinverteilte Einschlüsse auf, die als Fangstellen für den Wasserstoff wirken und damit ein hohes Wasserstoffspeichervermögen ermöglichen.

Ein besonderer Vorteil des nach diesem Verfahren hergestellten Kaltbandes besteht in der Ausbildung einer Ferritkorngroße KN 8–9 mit einem definierten Korndurchmesser von 15 bis 22µm und einer Mittenrauheit der Kaltbandoberfläche von größer 1,5µm.

Die Verarbeitung des so hergestellten Stahlbleches zeigte überraschenderweise ohne die üblicherweise praktizierte Abtragsbeize eine ausgezeichnete Haftung bei der Direktweißemallierung. Diese Haftung wurde bereits bei 50% des üblicherweise notwendigen Beizabtrages erzielt. Der erreichte Effekt ist auf die rauhere Kaltbandoberfläche, eine gleichmäßig ausgebildete Gefügestruktur und eine verbesserte Reaktivität des Stahlbleches zurückzuführen. Die mit der sonst erforderlichen Abtragsbeize notwendige Aufrauung der Kaltbandoberfläche kann somit entfallen.

Eine wesentliche technische und wirtschaftliche Bedeutung des Verfahrens liegt in der Eignung des Stahlbleches für Naß- und Pulverauftragsverfahren bei der Direktemallierung wie auch für dessen Einsatz in der konventionellen Emaillierung.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachfolgend an zwei Beispielen näher erläutert werden:

- Bedingungen für die Stahlherstellung
- Stahlherstellung im Konverterverfahren
- Stahlnachbehandlung zur Entkohlung durch Vakuumbehandlung
- Quasiberuhigtes Vergießen zur Bramme
- Chemische Zusammensetzung

Beispiel 1	Beispiel 2
C 0,005 %	C 0,008 %
Si 0,01 %	Si 0,02 %
Mn 0,24 %	Mn 0,28 %
P 0,012 %	P 0,018 %
S 0,023 %	S 0,015 %
Al 0,008 %	Al 0,007 %
Cu 0,025 %	Cu 0,020 %
Cr 0,012 %	Cr 0,015 %
Ni 0,014 %	Ni 0,020 %
N ₂ 0,004 %	N ₂ 0,005 %
O ₂ 0,015 %	O ₂ 0,030 %

- Warmwalzbedingungen			
Endwalztemperatur	930°C	940°C	
Haspeltemperatur	730°C	750°C	
- Kaltwalzbedingungen			
Verformungsgrad	66%	70%	
- Glühbedingungen			
Temperatur	700°C	700°C	
Haltezeit	9 Std.	9 Std.	
/ Dressierbedingungen			
Dressiergrad	1,2%	2,0%	
Einsatz aufgerauhter Dressierwalzen			
Mittenrauheit	4,5 µm	Mittenrauheit $R_a = 5,0 \mu\text{m}$	

Beispiel 1

Eigenschaften des kgw. Stahlbleches

Mittenrauheit	$R_a = 1,6 \mu\text{m}$	1,9 µm
Korngröße	KN 8	KN 9
Streckgrenze	207 MPa	223 MPa
Zugfestigkeit	301 MPa	301 MPa
Dehnung	38,4%	37,5%

Beispiel 2

- **Verarbeitungsbedingungen**
- Umformung zu Flachteilen für Gas- und Elektroherde
- Beizabtrag 16 g/m² 14 g/m²
- Austauschvernicklung 1,1 g/m² 1,3 g/m²
- Auftrag eines Deckweißemails und Einlörennen bei 830°C 830°C
- **Verarbeitungsergebnisse für beide Beispiele**
- sehr gute Haftung
- ausgezeichnete Oberflächenqualität
- keine Fischschuppenanfälligkeit
- sehr geringe Verzugsneigung