



(11) **EP 2 732 062 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
29.06.2016 Patentblatt 2016/26

(21) Anmeldenummer: **12735114.6**

(22) Anmeldetag: **05.07.2012**

(51) Int Cl.:
C22C 38/02 (2006.01) **C22C 38/04** (2006.01)
C22C 38/06 (2006.01) **C22C 38/18** (2006.01)
C22C 38/22 (2006.01) **C22C 38/38** (2006.01)
C23C 2/02 (2006.01)

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2012/063069

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2013/007578 (17.01.2013 Gazette 2013/03)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES DURCH SCHMELZTAUCHBESCHICHTEN MIT EINER METALLISCHEN SCHUTZSCHICHT VERSEHENEN STAHLFLACHPRODUKTS**

METHOD FOR PRODUCING A FLAT STEEL PRODUCT WHICH IS PROVIDED WITH A METALLIC PROTECTIVE LAYER BY MEANS OF HOT DIP COATING

PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UN PRODUIT PLAT EN ACIER MUNI PAR IMMERSION À CHAUD D'UNE COUCHE DE PROTECTION MÉTALLIQUE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ 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: **11.07.2011 DE 102011051731**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.05.2014 Patentblatt 2014/21

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

(72) Erfinder:
• **BLUMENAU, Marc**
44287 Dortmund (DE)
• **BREHM, Oliver**
47807 Krefeld (DE)

- **PETERS, Michael**
47533 Kleve (DE)
- **SCHÖNENBERG, Rudolf**
58675 Hemer (DE)
- **WESTERFELD, Andreas**
47877 Willich (DE)
- **NORDEN, Martin**
45276 Essen (DE)

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

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 1 693 477 **EP-B1- 2 010 690**
WO-A1-2007/109865 **WO-A1-2012/028465**
DE-B3-102009 018 577

EP 2 732 062 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 ein Verfahren zur Herstellung eines durch Schmelztauchbeschichten mit einer metallischen Schutzschicht versehenen Stahlflachprodukts, insbesondere eines hochfesten Stahlflachprodukts mit einer Zugfestigkeit von mindestens 500 MPa oder eines höchstfesten Stahlflachprodukts mit einer Zugfestigkeit von mindestens 1000 MPa.

[0002] Wenn im Folgenden von Stahlflachprodukten die Rede ist, dann sind damit jegliche kalt- oder warmgewalzte Stahlbänder, Stahlbleche, Stahlblechzuschnitte oder desgleichen gemeint, wobei hier insbesondere die Verarbeitung von in Bandform vorliegenden Stahlflachprodukten im Mittelpunkt steht.

[0003] Hoch-/ höchstfeste Stahlflachprodukte werden aufgrund ihrer vorteilhaften Kombination aus Festigkeit und Umformbarkeit in zunehmender Menge nachgefragt. Dies gilt insbesondere für Blechanwendungen im automobilen Karosseriebau. Dabei beruhen die herausragenden mechanischen Eigenschaften solcher Stahlflachprodukte auf einer mehrphasigen Mikrostruktur des Werkstoffs, ggf. unterstützt durch induzierte Plastizität austenitischer Phasenanteile (TRIP-, TWIP- oder SIP-Effekt). Um eine solch komplexe Mikrostruktur zu erhalten, weisen die hier in Rede stehenden Stahlflachprodukte üblicherweise nennenswerte Gehalte an bestimmten Legierungselementen auf, zu denen typischerweise Mangan (Mn), Aluminium (Al), Silizium (Si) oder Chrom (Cr) zählen. Eine Oberflächenveredelung in Form einer metallischen Schutzschicht erhöht dabei nicht nur die Beständigkeit der Stahlflachprodukte gegen Korrosion und damit einhergehend deren Produktlebensdauer, sondern verbessert auch ihre optische Anmutung.

[0004] Es sind verschiedene Verfahren zum Auftragen einer metallischen Schutzschicht bekannt. Hierzu zählen die elektrolytische Abscheidung und die Schmelztauchbeschichtung. Neben einer elektrolytisch erzeugten Veredelung hat sich die Schmelztauchveredelung als ökonomisch und ökologisch besonders günstiges Verfahren etabliert. Beim Schmelztauchbeschichten wird das zu beschichtende Stahlflachprodukt in ein metallisches Schmelzbad eingetaucht.

[0005] Als besonders kosteneffektiv erweist sich die Schmelztauchveredelung dann, wenn ein im walzarten Zustand angeliefertes Stahlflachprodukt-Vormaterial in einem kontinuierlichen Durchlauf den Verfahrensschritten Reinigung, Rekristallisationsglühen, Schmelztauchbeschichten, abkühlen, optionales thermisches, mechanisches oder chemisches Nachbehandeln und Aufhaspeln zu einem Coil unterzogen wird.

[0006] Die auf diese Weise durchgeführte Glühbehandlung kann zur Aktivierung der Stahloberfläche genutzt werden. Dazu wird üblicherweise in dem im kontinuierlichen Durchlauf durchlaufenen Glühofen eine N₂-H₂-Glühgasatmosphäre mit typischerweise unvermeidbaren Spuren an H₂O und O₂ aufrechterhalten.

[0007] Die Anwesenheit von Sauerstoff in der Glühatmosphäre hat den Nachteil, dass die im jeweils zu behandelnden Stahlflachprodukt enthaltenen sauerstoffaffinen Legierungselemente (Mn, Al, Si, Cr,...) selektiv passive, nicht-benutzbare Oxide auf der Stahloberfläche bilden, wodurch die Überzugsqualität oder -haftung auf dem Stahlsubstrat nachhaltig verschlechtert werden kann. Es sind daher verschiedene Versuche unternommen worden, die Glühbehandlung von hoch- und höchstfesten Stählen der hier in Rede stehenden Art so durchzuführen, dass die selektive Oxidation der Stahloberfläche weitestgehend unterdrückt wird.

[0008] Ein erstes Verfahren dieser Art ist aus der DE 10 2006 039 307 B3 bekannt. Bei diesem Verfahren zur Schmelztauchveredelung von Stählen mit 6 - 30 Gew.-% Mn wird das schmelztauchzubeschichtende Stahlflachprodukt unter besonders reduktiven Atmosphärebedingungen (niedriges H₂O/H₂-Verhältnis der Glühgasatmosphäre und hohe Glühtemperatur) blankgeglüht.

[0009] In der EP 1 936 000 A1 und der JP 2004 315 960 A sind jeweils Verfahrenskonzepte beschrieben, bei denen die Atmosphärenbedingungen im Durchlaufofen innerhalb bestimmter Grenzen und in Abhängigkeit von der Temperatur des jeweils verarbeiteten Stahlflachprodukts eingestellt werden. Auf diese Weise soll jeweils die interne Oxidation der sauerstoffaffinen Legierungselemente gefördert werden, ohne dass dabei FeO auf der Oberfläche des Stahlflachprodukts gebildet wird. Voraussetzung dafür ist allerdings ein genau abgestimmtes Zusammenspiel der verschiedenen Einflussfaktoren auf die Glühgas-Metall-Reaktion, wie Glühgaszusammensetzung, -feuchte oder Glühtemperatur. Diese liegen in der Regel anlagenbedingt inhomogen über den kompletten Ofenraum verteilt vor. Diese Inhomogenität macht es schwierig, diese Prozesse im großindustriellen Maßstab effektiv zu nutzen.

[0010] Eine andere Möglichkeit, der im Zuge einer Glühbehandlung durchgeführten Vorbereitung eines Stahlflachprodukts für das Schmelztauchbeschichten besteht darin, dass in einem für das Glühen eingesetzten Durchlaufglühofens innerhalb einer Vorwärmzone nach DFF-Bauart ("DFF" = Direct Fired Furnace) Voroxidationen durchgeführt werden. Bei einem DFF-Ofen wirken von Gasbrennern ausgebrachte Flammen direkt auf das zu behandelnde Stahlflachprodukt. Indem die Brenner mit O₂-Übersch (Vertrimmung zu einer Luftzahl $\lambda > 1$) betrieben werden, wird das Oxidationspotenzial der das Stahlflachprodukt umgebenden Atmosphäre so eingestellt, dass sich auf den Oberflächen des Stahlflachprodukts gezielt eine deckende FeO-Schicht bildet. Diese FeO-Schicht unterbindet die selektive Oxidation der sauerstoffaffinen Legierungselemente des Stahlflachprodukts. In einem anschließend in einer Haltezone durchgeführten zweiten Glühschritt wird die FeO-Schicht wieder vollständig zu metallischem Eisen zurück reduziert.

[0011] Ein Verfahrensansatz dieser Art ist seit langem aus der DE 25 22 485 A1 bekannt. Der Vorteil der Vorerwärmung des Stahlflachprodukts in einem in DFF-Bauweise ausgeführten Vorwärmofen besteht dabei neben den voranstehend erläuterten Effekten darin, dass sich besonders hohe Aufheizraten des Stahlbands erzielen lassen, was die Dauer des

EP 2 732 062 B1

Glühzyklus merklich verkürzt und somit die Ausbringung der mit einem entsprechenden Durchlaufofen verkoppelten Schmelztauchbeschichtungsanlage deutlich erhöhen kann. Die Einstellung einer als optimal angesehenen FeO-Schichtdicke von 20 - 200 nm in einer homogenen, gleichmäßigen Verteilung über die Bandbreite ist jedoch alleine über eine Vertrimmung der DFF-Brennerflammen nur schwer kontrollierbar. Sowohl eine zu geringe als auch eine zu Dicke FeO-Schicht können zu Benetzungs- und Haftungsstörungen führen.

[0012] Eine sehr gleichmäßige Voroxidation aufgrund des direkten Bandkontakts zu einer Hüllflamme erlaubt ein so genannter "DFI-Booster" ("DFI" - Direct Flame Impingement), wie er in der DE 10 2006 005 063 A1 beschrieben ist. Allerdings ist der Einsatz eines solchen DFI-Boosters nur unter bestimmten baulichen Voraussetzungen möglich, wie sie bei vielen bestehenden Schmelztauchbeschichtungsanlagen nicht gegeben sind.

[0013] Aus der EP 2 010 690 B1 und der DE 10 2004 059 566 B3 sind des Weiteren Verfahren bekannt, bei denen eine FeO-Schicht auf der Oberfläche des jeweils verarbeiteten Stahlflachprodukts durch Einspeisung von 0,01 - 1 Vol.-% O₂ über eine Dauer von 1 - 10 s in eine geschlossene Reaktionskammer erzeugt wird. Die Installation einer solchen Reaktionskammer ist allerdings nur in einem indirekt beheizten RTF-Ofen möglich, bei dem die Beheizung des Stahlflachprodukts über Wärmestrahlung erfolgt ("RTF": Radiant Tube Furnace).

[0014] Aus der US 2010/0173072 A1 ist es schließlich bekannt, dass der Taupunkt der Oxidationsatmosphäre in einem Glühofen durch eine gezielte Befeuchtung so eingestellt werden kann, dass die angestrebte innere Oxidation der Legierungselemente des jeweils verarbeiteten Stahlflachprodukts gewährleistet ist. Die Voroxidation des Stahlflachprodukts wird dabei in einem indirekt beheizten Ofen des RTF-Typs durchgeführt. DE 10 2009 018577 offenbart auch ein Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Stahlflachprodukts mittels Schmelztauchbeschichtens. Vor dem Hintergrund des voranstehend erläuterten Standes der Technik bestand die Aufgabe der Erfindung darin, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem sich hoch- und höchstfeste Stähle mit nennenswerten Legierungsanteilen an sauerstoffaffinen Legierungselementen (Mn, Al, Si, Cr,...) an einer kontinuierlich arbeitenden Anlage kosten- und ressourceneffektiv schmelztauchbeschichten lassen.

[0015] Diese Aufgabe ist erfindungsgemäß durch das in Anspruch 1 angegebene Verfahren gelöst worden.

[0016] Vorteilhafte Ausgestaltungen und Varianten der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben und werden nachfolgend wie der allgemeine Erfindungsgedanke im Einzelnen erläutert.

[0017] Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung eines durch Schmelztauchbeschichten mit einer metallischen Schutzschicht versehenen Stahlflachprodukts, umfasst demnach mindestens folgende Arbeitsschritte:

a) Bereitstellen eines kalt- oder warmgewalzten Stahlflachprodukts, das neben Fe und unvermeidbaren Verunreinigungen (in Gew.-%) bis zu 35,0 % Mn, bis zu 10,0 % Al, bis zu 10,0 % Si, bis zu 5,0 % Cr, bis zu 2,0 % Ni, jeweils bis zu 0,5 % an Ti, V, Nb, Mo, jeweils bis zu 0,1 % an S, P, N, bis zu 1,0 % C enthält;

b) optionales Reinigen des Stahlflachprodukts;

c) Aufheizen des Stahlflachprodukts auf eine 600 - 1100 °C betragende Haltetemperatur, wobei das Aufheizen

c.1) innerhalb einer Aufheizzeit von 5 - 60 s

c.2) in einem Vorwärmofen des DFF-Typs erfolgt,

c.3) in dem ein Voroxidationsabschnitt ausgebildet ist, in dem das Stahlflachprodukt eine Voroxidationstemperatur von 550 - 850 °C aufweist und in dem das Stahlflachprodukt für 1 - 15 s einer oxidierenden Atmosphäre mit einem Sauerstoff-Gehalt von 0,01 - 3,0 Vol.-% ausgesetzt wird, der durch Einblasen eines sauerstoffhaltigen Gasstroms in die Flamme mindestens eines dem Voroxidationsabschnitt zugeordneten Brenners in die Voroxidationsatmosphäre eingebracht wird, um auf der Oberfläche des Stahlflachprodukts eine deckende FeO-Schicht zu bilden,

c.4) während außerhalb des Voroxidationsabschnitts in dem Vorwärmofen eine gegenüber der Stahloberfläche reduzierende oder neutrale Atmosphäre herrscht, die aus N₂ und zusätzlich 5 - 15 Vol.-% CO₂, 0,1 - 2,0 Vol.-% CO und in Summe höchstens 10 Vol.-% H₂, O₂ und H₂O besteht;

d) rekristallisierendes Glühen des Stahlflachprodukts durch Halten des Stahlflachprodukts für eine Haltedauer von 30 - 120 s auf der Haltetemperatur in einem Glühofen, der im Anschluss an den Vorwärmofen durchlaufen wird, um eine Rekristallisierung des Stahlflachprodukts zu bewirken, wobei

d.1) in dem Glühofen eine gegenüber FeO reduzierend wirkende Glühatmosfera herrscht, die 0,01 - 85,0 Vol.-% H₂, bis zu 5 Vol.-% H₂O, weniger als 0,01 Vol.-% O₂ und als Rest N₂ enthält und

EP 2 732 062 B1

d.2) der Taupunkt der Glühatmosfera über den gesamten Weg des Stahlflachprodukts durch den Glühofen zwischen -40 °C und +25 °C gehalten wird, indem durch Zufuhr von Feuchtigkeit mittels mindestens einer Befeuchtungseinrichtung Verluste oder Unregelmäßigkeiten der Verteilung der Feuchtigkeit der Atmosphäre ausgeglichen werden;

- 5
- e) Abkühlen des Stahlflachprodukts auf eine 430 - 800 °C betragende Badeintrittstemperatur, wobei die Abkühlung unter einer Abkühlatmosfera erfolgt, die aus 100 % N₂, aus N₂ mit bis zu 50,0 Vol.-% H₂ oder 100% H₂ sowie unvermeidbaren Verunreinigungen besteht;
- 10
- f) optionales Halten des Stahlflachprodukts für 5 - 60 s bei der Badeintrittstemperatur und unter der Abkühlatmosfera;
- g) Einleiten des Stahlflachprodukts in ein Schmelzenbad, dessen Temperatur 420 - 780 °C beträgt, wobei im Übergangsbereich zu dem Schmelzenbad die Abkühlatmosfera aufrechterhalten bleibt und der Taupunkt der Abkühlatmosfera auf -80 °C bis -25 °C eingestellt wird;
- 15
- h) Durchleiten des Stahlflachprodukts durch das Schmelzenbad und Einstellen der Dicke der auf dem aus dem Schmelzenbad austretenden Stahlflachprodukt vorhandenen metallischen Schutzschicht;
- 20
- i) optionales Wärmebehandeln des mit der metallischen Schutzschicht versehenen Stahlflachprodukts.

[0018] Erfindungsgemäß wird also das jeweils bereitgestellte Stahlflachprodukt in einem kontinuierlich ablaufenden Verarbeitungsprozess an einer Schmelztauchbeschichtungsanlage mit DFF-Vorwärmer und einer Haltezone wärmebehandelt, unmittelbar anschließend abgekühlt und in-line oberflächenveredelt. Je nach Verwendungszweck kann dabei auf das Stahlflachprodukt ein Zink-, Zink/ Aluminium-, Zink/ Magnesium-, Aluminium- oder Aluminium/ Silizium-Schmelztauchüberzug appliziert werden. Überzüge dieser Art werden in der Fachwelt auch beispielsweise mit den Kurzbezeichnungen "Z", "ZF", "ZM", "ZA", "AZ", "AS" bezeichnet. Eine höchsten Anforderungen genügende Benetzung und Haftung durch den Schmelztauchüberzug werden dabei dadurch sichergestellt, dass das jeweilige Stahlflachprodukt im Zuge des erfindungsgemäßen Verfahrens durch eine gezielte Kombination einer besonders homogenen Voroxidation im DFF-Vorwärmer und einer gezielten Befeuchtung der Glühatmosfera in der Haltezone so vorbereitet wird, dass die Oberfläche des Stahlflachprodukts bei Eintritt in das jeweilige Schmelztauchbad weitestgehend frei von störenden Oxiden ist.

[0019] Das erfindungsgemäß verarbeitete, in warm- oder kaltgewalzten Zustand bereitgestellte Stahlflachprodukt weist typischerweise eine Dicke von 0,2 - 4,0 mm auf und enthält neben Fe und unvermeidbaren Verunreinigungen (in Gew.-%)

- 25
- 30
- 35
- bis zu 35 % Mn, insbesondere bis zu 2,5 % Mn, wobei, Mn-Gehalte von mindestens 0,5 % typisch sind,
 - bis zu 10,0 % Al, insbesondere bis zu 2,0 % Al, wobei, sofern Al in wirksamen Gehalten vorhanden ist, Al-Gehalte von mindestens 0,005 % typisch sind,
 - bis zu 10,0 % Si, insbesondere bis zu 2,0 % Si, wobei, sofern Si in wirksamen Gehalten vorhanden ist, Si-Gehalte von mindestens 0,2 % typisch sind,
 - bis zu 5,0 % Cr, insbesondere bis zu 2,0 % Cr, wobei, sofern Cr in wirksamen Gehalten vorhanden ist, Cr-Gehalte von mindestens 0,005 % typisch sind,
 - Ni-Gehalte von bis zu 2,0 %, wobei, sofern Ni in wirksamen Gehalten vorhanden ist, Ni-Gehalte von mindestens 0,01 % typisch sind,
 - Gehalte an Ti, V, Nb, Mo von jeweils bis zu 0,5 %, wobei, sofern Ti, V, Nb, Mo in wirksamen Gehalten vorhanden ist, der Gehalt an diesen Elementen jeweils mindestens 0,001 % beträgt,
 - optional Gehalte an B von 0,0005 - 0,01 %,
 - Gehalten an S, P, N von jeweils bis zu 0,1 %, sowie
 - C-Gehalte von bis zu 1,0 %, insbesondere mindestens 0,005 %, wobei die Obergrenze des C-Gehaltes auf 0,2 % beschränkt ist.
- 40
- 45
- 50

[0020] Das so bereitgestellte Stahlflachprodukt wird, sofern erforderlich, einer konventionell durchgeführten Reinigung unterzogen.

[0021] Daraufhin wird das Stahlflachprodukt innerhalb einer Aufheizzeit von 5 - 60 s, insbesondere 5 - 30 s, in einem Vorwärmofen des DFF-Typs auf eine 600 - 1100 °C, insbesondere 750 - 850 °C, betragende Haltetemperatur erwärmt. Eine Aufheizzeit von mindestens 5 s ist erforderlich, um das Stahlflachprodukt auf die erforderliche Mindesttemperatur von 600 °C zu erwärmen. Eine Aufheizzeit von maximal 60 s sollte nicht überschritten werden, um ein für den Glühprozess optimales Ausgangsgefüge einzustellen. Darüber hinausgehende Aufheizzeiten bergen das Risiko, die erforderlichen

mechanischen Eigenschaften des Endprodukts nicht zu erreichen. Eine Verkürzung der Aufheizzeit auf maximal 30 s trägt zur Verbesserung der Anlagenausbringung und der Wirtschaftlichkeit des Prozesses bei.

[0022] In dem DFF-Vorwärmer wird dabei eine gegenüber der Stahloberfläche reduzierende oder neutrale Atmosphäre aufrechterhalten, die im Wesentlichen aus N_2 und zusätzlich 5 - 15 Vol.-% CO_2 , 0,1 - 2,0 Vol.-% CO und in Summe höchstens 10 Vol.-% H_2 , O_2 und H_2O besteht. Auch bei in Summe bis zu 10 Vol.-% an $H_2+O_2+H_2O$ ist der Anteil an Sauerstoff in der Atmosphäre dabei so gering, dass die Atmosphäre neutral bzw. reduzierend gegenüber dem Eisen des Stahlsubstrats ist.

[0023] In einem Prozessfenster, in dem das Stahlflachprodukt 550 - 850 °C, insbesondere 600 - 700 °C warm ist, wird das Stahlflachprodukt innerhalb der Aufheizphase für 1 - 15 s einer Voroxidationsatmosphäre ausgesetzt, die 0,01 - 3,0 Vol.-% O_2 enthält. Die Voroxidation soll bei Temperaturen von mindestens 550 °C durchgeführt werden, weil erst ab dieser Temperatur die durch die Voroxidation zu verhindernde selektive Oxidation der Legierungselemente einsetzt. Die Voroxidation wird bei Temperaturen bis maximal 850 °C durchgeführt, weil bei höheren Temperaturen die Oxidschicht zu dick wird. Experimente haben gezeigt, dass eine Voroxidation im Temperaturbereich von 600 - 700 °C optimale Beschichtungsergebnisse liefert. Unter der Voroxidationsatmosphäre bildet sich auf dem jeweils verarbeiteten Stahlflachprodukt eine 20 - 300 nm, optimalerweise 20 - 200 nm dicke FeO-Schicht, welche die Stahloberfläche deckend belegt. Temperaturen von mindestens 600 °C sind dabei erforderlich, um eine ausreichende Rekristallisation des Grundwerkstoffs zu erzielen. Gleichzeitig sollten Temperaturen von maximal 1100 °C nicht überschritten werden, um Grobkornbildung zu vermeiden. Die Haltetemperatur liegt bevorzugt bei 750 - 850 °C, weil dies den optimalen Produktionsbereich hinsichtlich der Anlagenauslastung bzw. Wirtschaftlichkeit des Prozesses darstellt.

[0024] Das betreffende Prozessfenster innerhalb der Aufheizphase kann dadurch realisiert werden, dass mindestens einer der der Voroxidationszone zugeordneten Brenner mit O_2 -Überschuss ($\lambda > 1$) betrieben wird. Ziel ist es dabei, eine sehr homogene FeO-Schicht von gleichmäßiger Dicke auf dem Stahlflachprodukt zu erzeugen.

[0025] Zu diesem Zweck kann ein nennenswerter O_2 - oder Luftstrom mittels eines sogenannten "Jet-Rohrs" separat in die Brennflamme eingeblasen werden. Ein Beispiel für ein solches Jet-Rohr ist DE 10 2004 047 985 A1 beschrieben. Jet-Rohre erlauben es, einen hoch konzentrierten Gasstrom mit hoher Strömungsgeschwindigkeit und entsprechend hoher kinetischer Energie auszubringen. Der erfindungsgemäß in die Brennerflamme gerichtete, von dem Jet-Rohr ausgebrachte Gasstrom bewirkt eine starke Verwirbelung der Brennerflamme. Auf diese Weise wird die Verteilung der Gasbestandteile, insbesondere des in den Vorwärmöfen eingeblasenen Sauerstoffs über den Ofenquerschnitt wesentlich vergleichmäßigt. Dabei ergibt sich eine optimale Wirkung, wenn die Einblasgeschwindigkeit des Gasstroms auf 60 - 180 m/s eingestellt wird. Die Temperatur des eingeblasenen Gases kann dabei bis 100 °C oberhalb der Voroxidationstemperatur liegen.

[0026] Optimaler Weise werden in dem Vorwärmofen mindestens zwei Brenner eingesetzt, von denen der eine der Oberseite und der andere der Unterseite des jeweils verarbeiteten Stahlflachprodukts zugeordnet ist.

[0027] Alternativ ist es auch denkbar, mittels eines DFI-Boosters, der mit mindestens einer der Oberseite und einer der Unterseite des Stahlflachprodukts zugeordneten Rampe ausgestattet ist und mit O_2 -Überschuss betrieben wird ($\lambda > 1$), den notwendigen Sauerstoffüberschuss in der Voroxidationsatmosphäre zu erzeugen. Als "Rampe" werden dabei die mit Brennerdüsen besetzten Gestelle bezeichnet, die die Flammen so direkt gegen die ihnen jeweils zugeordnete Oberfläche des Stahlflachprodukts richten, dass das Stahlflachprodukt von den Brennerflammen eingehüllt ist.

[0028] Erforderlichenfalls kann dem DFF-Vorwärmofen ein zusätzlicher DFI-Booster vorgeschaltet sein, welcher ohne vorzuoxidieren das Stahlband gleichmäßig und schnell erwärmt und die Bandreinigung verbessert. Dadurch kann die Anlagenausbringung zusätzlich gesteigert werden.

[0029] Nach dem Aufheizen auf die Haltetemperatur durchläuft das erfindungsgemäß voroxidierte Stahlflachprodukt für 30 - 120 s, insbesondere 30 - 60 s, einen an den Vorwärmofen angeschlossenen Glühofen, in dem es einer rekristallisierenden Glühung bei der jeweiligen Haltetemperatur unterzogen wird. Der Glühofen, in dem das Halten bei der Haltetemperatur durchgeführt wird, ist dabei typischerweise in RTF-Bauart ausgelegt. Die Mindestdurchlaufzeit von 30 s ist erforderlich, um den Werkstoff voll auszurekristallisieren. Die maximale Durchlaufzeit von 120 s sollte nicht überschritten werden, um einer Grobkornbildung vorzubeugen. Eine Durchlaufzeit von 30 - 60 s erweist sich nicht nur im Hinblick auf einen optimalen Ofendurchsatz und eine ebenso optimale Anlagenausbringung aus wirtschaftlichen Gründen als vorteilhaft, sondern auch, um nach dem Auflösen der FeO-Schicht, zu dem es in Folge der reduzierend auf Fe wirkenden Atmosphäre kommt, eine externe Oxidation der Legierungselemente (Mn, Si, Al, Cr, ...) des Stahlsubstrats zu vermeiden.

[0030] Die in dem Glühofen herrschende Glühgasatmosphäre besteht aus 0,01 - 85,0 Vol.-% H_2 , bis zu 5 Vol.-% H_2O , weniger als 0,01 Vol.-% O_2 und als Rest N_2 . Der bevorzugte Bereich für den Wasserstoffanteil liegt bei 3,0 - 10,0 Vol.-%. Ab 3 Vol.-% Wasserstoff in der Atmosphäre ist es möglich, auch bei kurzen Glühdauern ein ausreichendes Reduktionspotenzial gegenüber FeO einzustellen. Es werden bevorzugt Anteile von weniger als oder gleich 10,0 Vol.-% Wasserstoff zur Ressourcenersparnis eingestellt und um den H_2 -Verbrauch zu reduzieren.

[0031] Der Taupunkt "TP" der Glühatmosfera wird dabei bei -40 °C bis +25 °C gehalten. Der Taupunkt beträgt einerseits -40 °C oder mehr, um die Triebkraft der externen Oxidation der Legierungselemente (z. B. Mn, Al, Si, Cr) zu

minimieren. Andererseits wird durch einen Taupunkt von maximal +25 °C eine ungewollte Oxidation von Eisen vermieden. Experimentell konnte gezeigt werden, dass sich bei einem Taupunkt von wenigstens -30 °C besonders gute Oberflächenergebnisse einstellen. Gleichzeitig liegt der Taupunkt bevorzugt bei höchstens 0 °C, um das Risiko einer Randentkohlung zu minimieren.

5 **[0032]** Die Glühparameter des rekristallisierenden Glühens sind dementsprechend insgesamt so einzustellen, dass während des Glühens eine Reduktion des FeO bewirkt wird, welches im Zuge der vorangegangenen Voroxidation (Arbeitsschritt c)) auf den Oberflächen des Stahlflachprodukts gebildet worden ist. Am Ausgang des Glühofens weist das erfindungsgemäß geglühte Stahlflachprodukt eine im Wesentlichen aus metallischem Eisen bestehende Oberfläche auf.

10 **[0033]** Entscheidend für dieses Arbeitsergebnis ist, dass der Taupunkt der Glühatmosfera über den gesamten Weg des Stahlflachprodukts durch den Glühofen nie unter -40 °C sinkt, wobei sich die gewünschte Beschaffenheit der Oberfläche des Stahlflachprodukts dann besonders sicher einstellt, wenn der Taupunkt jeweils oberhalb von -30 °C gehalten wird. Bei einem unterhalb des kritischen Werts von -40 °C liegenden Taupunkt kann es zu einer externen Oxidation der sauerstoffaffinen Legierungselemente des Stahlflachprodukts kommen, wodurch sich auf dem Stahlflachprodukt die unerwünschten, Benetzung oder Haftung des metallischen Überzugs störenden Oxide bilden könnten.

15 **[0034]** Dieser Effekt wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren durch die erfindungsgemäß im Glühofen durchgeführte Reduktion des auf dem voroxidierten Stahlflachprodukt vorhandenen FeO in Kombination mit einer gezielten Befeuchtung des Glühofenabschnitts verhindert. Die beim Eintritt in den Glühofen noch vollständig auf dem voroxidierten Stahlflachprodukt vorhandene FeO-Schicht wird durch die einsetzende Reduktion durch den in der Glühatmosfera enthaltenen H₂ unter Bildung von gasförmigen H₂O zu metallischem Eisen umgewandelt. Da über die im Glühofen zurückgelegte Förderstrecke in Richtung des Ausgangs des Glühofens immer weniger FeO auf dem Stahlflachprodukt zur Verfügung steht und der entstehende Wasserdampf in dem Glühofen anlagenbedingt unregelmäßig verteilt ist, ist erfindungsgemäß mindestens eine Befeuchtungseinrichtung vorgesehen, mit der der Glühatmosfera gezielt Feuchtigkeit zugeführt werden kann, um Feuchtigkeitsverluste oder -unregelmäßigkeiten auszugleichen.

25 **[0035]** Typischerweise werden zum rekristallisierenden Glühen eines Stahlflachprodukts eingesetzte Glühöfen von einer von ihrem Ausgang in Richtung ihres Eingangs gegen die Förderrichtung des jeweils zu behandelnden Stahlflachprodukts gerichteten Gasströmung durchströmt. Besonders zweckmäßig ist es daher, die für die gezielte Feuchtigkeitzufuhr vorgesehene mindestens eine Befeuchtungseinrichtung benachbart zum Ausgang des Glühofens anzuordnen. Diese Anordnung führt nicht nur zur gleichmäßigen, durch den Gasstrom unterstützten Verteilung der Feuchtigkeit, sondern berücksichtigt auch den Umstand, dass die Menge des durch die Reduktion des FeO-Belags des Stahlflachprodukts entstehenden Wasserdampfs in Richtung des Ausgangs des Glühofens stetig abnimmt und dementsprechend ohne die Zufuhr von zusätzlicher Feuchtigkeit der Taupunkt unter den kritischen Wert fallen könnte. Im Ergebnis wird durch die gezielte Einbringung der Feuchtigkeit in die Glühatmosfera somit über die gesamte Länge des Förderwegs durch den Glühofen eine Atmosphäre gewährleistet, deren Taupunkt stets oberhalb des kritischen Schwellwertes liegt.

30 **[0036]** Die erfindungsgemäß vorgesehene Befeuchtungsvorrichtung kann aus einem geschlitzten oder gelochten Rohr bestehen, wobei optimaler Weise jeweils ein solches Rohr quer zur Förderrichtung des Stahlflachprodukts ausgerichtet ober- und unterhalb des Förderweges angeordnet wird. Die individuelle Anlagenauslegung kann es erforderlich machen, weitere Befeuchtungsvorrichtungen über die Haltezonenlänge verteilt zu installieren, um die gewünschte Homogenität der Glühatmosfera in Bezug auf den Taupunkt zu gewährleisten.

35 **[0037]** Als Trägermedium für die eingespeiste Feuchtigkeit empfiehlt sich Dampf oder befeuchtetes N₂- oder N₂-H₂-Gas.

40 **[0038]** Eine Regulierung des Taupunkts sowie die Taupunkt-Verteilung im Glühofen können zusätzlich durch eine Regelung des jeweils eingespeisten Trägergasvolumenstroms oder der Geschwindigkeit der Gasströmung innerhalb des Glühofens erfolgen. Die Geschwindigkeit der den Glühofen durchströmenden Gasströmung kann dabei dadurch manipuliert werden, dass das Druckgefälle zwischen dem Ausgangsbereich des Glühofens und einer Absaugung verändert wird, welche typischerweise am Anfang des Vorwärmofens positioniert ist. Diese Veränderung kann über eine Regelung der Absaugleistung oder der eingespeisten Glühgasmenge in den Ofenraum geschehen. Das Druckgefälle wird dabei üblicherweise auf Werte von 2 - 10 mmWs eingestellt.

45 **[0039]** Um zu verhindern, dass H₂ aus dem Glühofen in den Bereich des Vorwärmofens gelangt und dort die gewünschte Oxidation des Stahlflachprodukts durch eine parasitäre Reaktion des eindringenden H₂ mit dem in der Voroxidationsatmosfera vorhandenen O₂ zu H₂O behindert, sollte der Vorwärmofen von dem Glühofen so abgeteilt werden, dass die möglicherweise aus dem Glühofen ausgetragenen, in Richtung des Vorwärmofens strömenden H₂-Volumenanteile vor Erreichen der Voroxidationszone abgebunden werden. Hierzu kann am Anfang des Glühofens H₂ im Bereich des Übergangs vom Vorwärmofen zum Glühofen eine O₂-haltige, beispielsweise als reine O₂-Gasströmung oder Luftströmung vorliegende Gasströmung eingebracht werden, um vom Glühofen in diesen Bereich eindringendes H₂ zu H₂O abzureagieren. Die jeweils eingespeiste O₂-Menge wird dabei so reguliert, dass im in der Regel tunnelartig ausgebildeten Übergangsbereich zwischen Vorwärm- und Glühofen messtechnisch weitestgehend kein H₂ nachweisbar ist.

55 **[0040]** Alternativ oder ergänzend kann die gezielte Abreaktion von in den Vorwärmofen gelangendem Wasserstoff

auch dadurch erfolgen, dass mindestens ein in der Nähe des Ausgangs des Vorwärmofens angeordneter letzter Brenner des Vorwärmofens mit einem so hohen O₂-Überschuss betrieben wird, dass in Folge dieses Überschusses der dort überschüssige O₂-Anteil der Voroxidationsatmosphäre wiederum den gegebenenfalls in den Vorwärmofen eindringenden Wasserstoff zu Wasserdampf abbildet.

[0041] Im Anschluss an das rekristallisierende Glühen unter der in Bezug auf das auf dem Stahlflachprodukt nach der Voroxidation vorhandene FeO reduzierend wirkenden Glühatmosfera wird das Stahlflachprodukt, das nun eine im Wesentlichen aus metallischem Eisen bestehende, aktive Oberfläche aufweist, auf die erforderliche Badeintrittstemperatur abgekühlt. Abhängig von der Art des Schmelztauchbades wird die Badeintrittstemperatur dabei zwischen 430 - 800 °C variiert. So liegt die Badeintrittstemperatur im Fall, dass das Stahlflachprodukt mit einer metallischen Schutzschicht auf Zink-Basis schmelztauchbeschichtet werden soll, typischerweise bei 430 - 650 °C und die Temperatur des Schmelzenbades im Bereich von 420 - 600 °C. Soll dagegen das Stahlflachprodukt mit einer metallischen Schutzschicht auf Aluminium-Basis schmelztauchbeschichtet werden, so werden typischerweise Badeintrittstemperaturen des Stahlflachprodukts von 650 - 800 °C bei Schmelzenbadtemperaturen von 650 - 780 °C gewählt.

[0042] Optional kann sich nach dem Abkühlen eine sich über 5 - 60 s erstreckende Überalterungsbehandlung bei der Badeintrittstemperatur anschließen. Eine solche Überalterungsbehandlung ist bei einigen Stählen zweckmäßig, um die zur Erreichung der geforderten Werkstoffeigenschaften notwendigen Mikrostrukturen einzustellen. Dies ist z. B. bei TRIP-Stählen der Fall, bei denen durch die Überalterungsbehandlung Zeit und Temperatur für die Diffusion des Kohlenstoffs zur Verfügung gestellt werden.

[0043] Das auf die Badeintrittstemperatur abgekühlte Stahlflachprodukt wird unter Vermeidung eines Kontaktes mit einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre, insbesondere mit der Umgebungsatmosphäre, in das metallische Schmelzbad geleitet. Dazu wird üblicherweise ein so genannter Rüssel verwendet, der an das Ende der Abkühlzone oder die optional vorhandene Überalterungszone des Glühofens angeschlossen ist und mit seinem freien Ende in das Schmelzenbad taucht. In der Kühlzone, der optional vorhandenen Überalterungszone und in dem Rüssel herrscht dabei eine Schutzgasatmosphäre aus 100 % N₂, N₂ mit bis zu 50,0 Vol.-%, insbesondere bis zu 10,0 Vol.-% H₂, oder 100 % H₂ die gegenüber dem Stahlband nicht-reaktiv oder reduzierend wirkt. Eine Zugabe von Wasserstoff zur Schutzgasatmosphäre im Rüssel ist nicht grundsätzlich erforderlich. Sie erweist sich allerdings als vorteilhaft in Abhängigkeit von Bandgeschwindigkeit und Bandabmessungen, um Beschichtungsfehler durch Oberschlacke zu vermeiden. Eine Wasserstoffzugabe von bis zu 10 Vol.-% hat sich in diesem Zusammenhang als besonders günstig erwiesen.

[0044] Innerhalb des Rüssels sollte der Taupunkt dabei zwischen -80 - -25 °C, insbesondere -50 °C bis -25 °C liegen. Der Taupunkt der Schutzgasatmosphäre im Rüssel sollte nicht unterhalb von -80 °C liegen, weil darunter die Atmosphäre zu trocken wird. Dies könnte zu Staubbildung führen, wodurch wiederum das Beschichtungsergebnis negativ beeinflusst würde. Gleichzeitig soll der Taupunkt der Schutzgasatmosphäre im Rüssel nicht oberhalb von -25 °C liegen, weil sonst die Atmosphäre zu feucht würde, was wiederum eine vermehrte Schlackebildung mit sich bringen würde. Ein minimiertes Risiko der Staubbildung und eine gleichzeitig hohe Prozessstabilität ergeben sich dann, wenn der Taupunkt im Rüssel zwischen -50 °C bis -25 °C beträgt.

[0045] Das so in das Schmelzenbad geleitete Stahlflachprodukt durchläuft das Schmelzenbad innerhalb einer 1 - 10 s, insbesondere 2 - 5 s betragenden Verweilzeit. Indem die Durchlaufzeit mindestens 1 s beträgt, ist sichergestellt, dass im Schmelzenbad eine reaktive Benetzung zwischen Stahloberfläche und Beschichtungsbad abläuft. Dabei sollte die Durchlaufzeit nicht länger als 10 s dauern, um ein unerwünschtes Durchlegieren des Überzugs zu vermeiden. Die Zeitspanne von 2 - 5 s für die Durchlaufzeit hat sich als besonders geeignet erwiesen, um eine hinsichtlich des Beschichtungs- und Haftungsergebnisses optimierte Oberflächenbeschaffenheit zu gewährleisten.

[0046] Die Zusammensetzung des Schmelzenbades richtet sich dabei nach den jeweiligen Vorgaben des Endverwenders und kann beispielsweise wie folgt beschaffen sein (alle Gehaltsangaben in Gew.-%):

i) so genannte "Z-", "ZA-", "AZ-Überzüge":

0,1 - 60,0 %, insbesondere 0,15 - 0,25 %, Al, bis zu 0,5 % Fe, und als Rest Zn und unvermeidbare Verunreinigungen, darunter Spuren von Si, Mn, Pb und Seltenen Erden;

ii) so genannte "ZM-Überzüge":

0,1 - 8,0 % Al, 0,2 - 8,0 % Mg, weniger als 2,0 % Si, weniger als 0,1 % Pb, weniger als 0,2 % Ti, weniger als 1 % Ni, weniger als 1 % Cu, weniger als 0,3 % Co, weniger als 0,5 % Mn, weniger als 0,1 % Cr, weniger als 0,5 % Sr, weniger als 3,0 % Fe, weniger als 0,1 % B, weniger als 0,1 % Bi, weniger als 0,1 % Cd, Rest Zn und unvermeidbare Verunreinigungen, darunter Spuren von Seltenen Erden, wobei für das Verhältnis %Al/%Mg des jeweiligen Al-Gehalts %Al zum jeweiligen Mg-Gehalt %Mg gelten soll: %Al/%Mg < 1;

iii) Überzüge der in der EP 1 857 566 Al, der

EP 2 055 799 A1 oder der EP 1 693 477 A1 dokumentierten Art;

iv) so genannte AS-Überzüge:

5 weniger als 15 % Si, weniger als 5,0 % Fe, Rest Al und unvermeidbare Verunreinigungen, darunter Spuren von Zn und Seltenen Erden;

[0047] Beim Austritt aus dem Schmelzenbad wird die Dicke der auf dem aus dem Schmelzenbad austretenden Stahl-
10 flachprodukt vorhandenen metallischen Schutzschicht in konventioneller Weise eingestellt. Hierzu können an sich be-
kannte Einrichtungen, wie Abstreifdüsen oder vergleichbares eingesetzt werden.

[0048] Soll ein so genanntes "Galvannealing-Produkt" zur Verfügung gestellt werden, so kann das schmelztauchbe-
schichtete Stahlflachprodukt inline auf die Schmelztauchbeschichtung folgend zur Erzeugung eines Fe-Zn-Legierungs-
überzugs ("ZF-Überzug") thermisch nachbehandelt werden. In diesem Fall hat sich ein Schmelzbad bewährt, das neben
15 Zink und unvermeidbaren Verunreinigungen, darunter Spuren an Si, Mn und Pb, 0,1 - 0,15 Gew.-% Al und bis zu 0,5
Gew.-% Fe enthält.

[0049] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen jeweils sche-
matisch:

Fig. 1 eine zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Schmelztauchbeschichtungsanlage;

20 Fig. 2 eine in der Schmelztauchbeschichtungsanlage gemäß Fig. 1 eingesetzte Kombination aus Brenner und Jet-
Rohr zur Erzeugung einer besonders homogenen O₂-Verteilung innerhalb der Brennflamme zwecks Voroxi-
dation;

25 Fig. 3 eine Darstellung einer erfindungsgemäß installierten Befeuchtungseinrichtung zur gezielten Befeuchtung der
Glühofenatmosphäre;

Fig. 4 eine Darstellung der erfindungsgemäßen Taupunkt-Stabilisierung oberhalb der kritischen Taupunkt-Grenze
30 über die gesamte Länge des Glühofens durch kombinierte Nutzung von gezielter Voroxidation (Taupunkt in
Folge FeO-Reduktion) und Befeuchtung (Taupunkt in Folge Befeuchtung).

[0050] Die Schmelztauchbeschichtungsanlage A weist in horizontal ausgerichteter Förderrichtung F des als Stahlband
vorliegenden, zu beschichtenden Stahlflachprodukts S in unmittelbarem Anschluss aufeinander folgend einen optional
zum Vorwärmen des Stahlflachprodukts S vorgesehenen DFI-Booster 1, einen mit seinem Eingang 2 an den DFI-Booster
35 angeschlossenen Vorwärmofen 3, in dem ein Voroxidationsabschnitt 4 ausgebildet ist, einen Glühofen 6, der mit einem
Übergangsbereich 7 an den Ausgang 8 des Vorwärmofens 3 angeschlossen ist, eine an den Ausgang 9 des Glühofens
6 angeschlossene Abkühlzone 10, einen an die Abkühlzone 10 angeschlossenen Rüssel 11, der an den Ausgang 12
der Abkühlzone 10 angeschlossen ist und mit seinem freien Ende in ein Schmelzenbad 13 taucht, eine in dem Schmel-
zenbad 13 angeordnete erste Umlenkeinrichtung 14, eine Einrichtung 15 zum Einstellen der Dicke des auf dem Stahl-
40 flachprodukt S im Schmelzenbad 13 aufgetragenen metallischen Überzugs sowie eine zweite Umlenkeinrichtung 16 auf.

[0051] Der Vorwärmofen 3 ist vom DFF-Typ. In ihm sind über die Förderstrecke des Vorwärmofens 3 verteilt in Fig.
1 der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellte Brenner angeordnet. Eine Gruppe dieser Brenner ist dabei der Unterseite
und eine andere Gruppe der Oberseite des zu beschichtenden Stahlflachprodukts S zugeordnet. Außerhalb des Vor-
oxidationsabschnitts 4 sind die Brenner in konventioneller Weise ausgebildet und werden in bekannter Weise mit dem
45 erforderlichen Brenngas und Sauerstoff versorgt.

[0052] Im Bereich des Voroxidationsabschnitts 4 bilden die Brenner jeweils mit einem Jet-Rohr eine Brenner/Jet-Rohr-
Kombination 17 der in Fig. 2 dargestellten Art. Die Brenner 18 der Brenner/Jet-Rohr-Kombinationen 17 sind dabei jeweils
über eine Brenngasleitung 19 an eine hier nicht dargestellte Brenngasversorgung und über eine Sauerstoffversorgungs-
leitung 20 an eine ebenfalls hier nicht gezeigte Sauerstoffversorgung angeschlossen. Vor dem Eintritt in den Brenner
50 18 ist über ein Regelventil 21 jeweils eine Sauerstoffabzweigung 22 an die Sauerstoffversorgungsleitung 20 ange-
schlossen. Die Sauerstoffabzweigung 22 führt jeweils zu einem nach Art des in der DE 10 2004 047 985 A1 erläuterten
Standes der Technik gestalteten Jet-Rohr 23, das den aus ihm mit hoher Strömungsenergie und Konzentration austre-
tenden Sauerstoff-Gasstrahl in die Brennerflamme richtet. Auf diese Weise wird eine starke Verwirbelung der Bren-
nerflamme und damit einhergehend ein intensiver Kontakt der Brennerflamme und der in der Voroxidationszone herr-
schenden Voroxidationsatmosphäre mit dem zu beschichtenden Stahlflachprodukt S bewirkt.

[0053] Im Übergangsbereich 7 ist eine hier ebenfalls im Einzelnen nicht gezeigte Einrichtung zum gezielten Einspeisen
von Sauerstoff oder Luft in den Übergangsbereich 7 vorgesehen. Zweck dieser Einspeisung ist die Abbindung von
Wasserstoff, der möglicherweise in Folge der im Glühofen 6 von dessen Ausgang 9 in Richtung von dessen Eingang

EP 2 732 062 B1

strömenden Gasströmung G in den Übergangsbereich 7 gelangt. Gleichzeitig ist im Bereich des Eingangs des Glühofens 6 eine Absaugeinrichtung 24 angeordnet, die die zum Eingang des Glühofens gelangende Gasströmung G absaugt.

[0054] Benachbart zum Ausgang 9 des Glühofens 6 sind zwei Befeuchtungseinrichtungen 25,26 angeordnet, von denen die eine der Oberseite und die andere der Unterseite des zu beschichtenden Stahlflachprodukts S zugeordnet ist. Die Befeuchtungseinrichtungen 25,26 sind als geschlitzte oder gelochte, quer zur Förderrichtung F des Stahlflachprodukts S ausgerichtete Rohre ausgebildet und an eine Versorgungsleitung 27 angeschlossen, über die die Befeuchtungseinrichtungen 25,26 mit Dampf- oder einem befeuchteten Trägergas, wie N₂ oder N₂/H₂, versorgt werden.

[0055] Die Abkühlzone 10 kann so ausgelegt sein, dass das auf die jeweilige Badeintrittstemperatur abgekühlte Stahlflachprodukt S vor seinem Eintritt in den Rüssel 11 noch in der Abkühlzone 10 eine Überalterungsbehandlung bei der Badeintrittstemperatur durchläuft.

[0056] Im Schmelzenbad 13 wird das Stahlflachprodukt S an der ersten Umlenkeinrichtung 14 in vertikaler Richtung umgelenkt und durchläuft die Einrichtung 15 zur Einstellung der Dicke der metallischen Schutzschicht. Anschließend wird das mit der metallischen Schutzschicht versehene Stahlflachprodukt S an der zweiten Umlenkeinrichtung 16 wieder in die horizontale Förderrichtung F umgelenkt und gegebenenfalls weiteren Behandlungsschritten in hier nicht dargestellten Anlagenteilen unterzogen.

[0057] In einer der Schmelztauchanlage A entsprechenden Beschichtungslinie sind zum Nachweis der Wirkung des erfindungsgemäßen Verfahrens verschiedene Proben von Stahlflachprodukten in Versuchen V1 - V14 mit einer metallischen Schutzschicht schmelztauchbeschichtet worden.

[0058] Die schmelztauchbeschichteten Proben bestanden dabei jeweils aus einem der hoch-/ höchstfesten Stählen S1 - S7, deren Zusammensetzung in Tabelle 1 angegeben ist.

Tabelle 1

Stahl	C	Mn	Si	Cr	Al	Mo
S1	0,23	1,60	0,12	0,05	1,00	0,004
S2	0,07	1,45	0,11	0,49	0,03	<0,002
S3	0,12	1,75	0,10	0,50	1,30	0,100
S4	0,22	1,75	0,10	0,10	1,55	0,100
S5	0,16	1,60	1,60	0,06	0,05	0,010
S6	0,15	1,85	0,25	0,70	0,70	<0,002
S7	0,24	1,22	0,25	0,13	0,03	<0,002
Alle Angaben in Gew.-%, Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen						

[0059] In Tabelle 2 sind die bei den Versuchen eingestellten Versuchsparameter für die Schmelztauchveredelung der untersuchten Proben angegeben. Hierbei gelten folgende Bezeichnungen:

- Stahl = chemische Legierungszusammensetzung des Stahlflachprodukts gemäß Tabelle 1
- T1 = Voroxidationstemperatur in °C
- Atm1 = Zusammensetzung der Voroxidationsatmosphäre während des Voroxidationsschritts (die %-Angaben bezeichnen die Gehalte des jeweiligen Bestandteils in Vol.-%)
- T2 = Haltetemperatur in °C
- Atm2 = Zusammensetzung der Glühatmosphäre während des Haltens (die %-Angaben bezeichnen die Gehalte des jeweiligen Bestandteils in Vol.-%)
- TP1 = Taupunkt am Anfang des Glühofens in °C
- TP2 = Taupunkt in der Mitte des Glühofens in °C
- TP3 = Taupunkt am Ende des Glühofens in °C
- B = aktive Glühofen-Befeuchtung zugeschaltet?
- T4 = Bandeintrittstemperatur in °C
- Atm3 = Atmosphärenzusammensetzung Rüsselzone (die %-Angaben bezeichnen die Gehalte des jeweiligen Bestandteils in Vol.-%)
- TP4 = Taupunkt der Abkühlatmosphäre in der Rüsselzone in °C
- Bad = Schmelzbadzusammensetzung (Angaben in Gew.-%)
- Galv = Ist eine thermische Nachbehandlung (Galvannealing) durchgeführt worden?

[0060] Die Beurteilungen der Beschichtungsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Sie belegen eindeutig, dass die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens optimale Resultate ergibt, während nicht erfindungsgemäß erzeugte Stahlflachprodukte Mängel aufweisen.

5 **[0061]** Ein nach erfindungsgemäßen Verfahren schmelztauchbeschichtetes Stahlflachprodukt eignet sich aufgrund seiner mechanischen Eigenschaften und seiner Oberflächeneigenschaften hervorragend, um mittels ein-, zwei- oder mehrstufiger Kalt- oder Warmumformung zu einem hoch-/ höchstfesten Blechbauteil weiterverarbeitet zu werden. Dies gilt vorrangig für Anwendungen der Automobilindustrie, aber auch für Apparate-, Maschinen- oder Hausgerätebau sowie die Bauindustrie. Neben den herausragenden mechanischen Bauteileigenschaften zeichnet sich ein solches Blechbauteil
10 weiterhin durch besondere Widerstandsfähigkeit gegenüber Umwelteinflüssen aus. Die Anwendung eines erfindungsgemäß schmelztauchveredelten Stahlflachprodukts hebt somit nicht nur Leichtbaupotential, sondern verlängert auch die Produktlebensdauer.

[0062] Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch das erfindungsgemäße Verfahren bei einem schmelztauchbeschichteten Stahlflachprodukt eine optimale Benetzung und Haftung des Schmelztauchüberzugs durch eine Voroxidation in einem DFF-Vorwärmofen und eine Befeuchtung der Glühatmosphäre in einer Haltezone erzielt werden.
15 Dazu wird zunächst das 550 - 850 °C heiße Stahlflachprodukt in einem Voroxidationsabschnitt des DFF-Ofens innerhalb von 1 - 15 s einer oxidierenden durch Einblasen eines sauerstoffhaltigen Gasstroms in die Flamme eines Brenners eingebrachte Atmosphäre ausgesetzt, um auf seiner Oberfläche eine deckende FeO-Schicht zu bilden, wogegen außerhalb des Voroxidationsabschnitts im DFF-Ofen eine gegenüber der Stahloberfläche reduzierende oder neutrale Atmosphäre herrscht. Dann wird das Stahlflachprodukt derart auf eine Haltezeittemperatur von 600 - 1100 °C aufgeheizte
20 Stahlflachprodukt unter einer FeO reduzierenden Atmosphäre rekristallisierend geglüht, deren Taupunkt durch Feuchtigkeitszugabe bei -40 °C bis +25 °C gehalten wird, unter einer ≤ 100 % N₂ und einen Taupunkt von -80 °C bis -25 °C aufweisenden Atmosphäre auf eine Badeintrittstemperatur von 420 - 780 °C abgekühlt und durch ein Schmelzenbad geleitet.

25 **BEZUGSZEICHEN**

[0063]

- 1 DFI-Booster
- 30 2 Eingang 2 des Vorwärmofens 3
- 3 Vorwärmofen
- 4 Voroxidationsabschnitt des Vorwärmofens 3
- 6 Glühofen
- 7 Übergangsbereich zwischen dem Vorwärmofen 3 und dem Glühofen 6
- 35 8 Ausgang des Vorwärmofens 3
- 9 Ausgang des Glühofens 6
- 10 Abkühlzone
- 11 Rüssel
- 12 Ausgang der Abkühlzone 10
- 40 13 Schmelzenbad
- 14 Umlenkeinrichtung
- 15 Einrichtung zum Einstellen der Dicke des auf dem Stahlflachprodukt S im Schmelzenbad 13 aufgetragenen metallischen Überzugs
- 16 Umlenkeinrichtung
- 45 17 Brenner/Jet-Rohr-Kombinationen
- 18 Brenner
- 19 Brenngasleitung
- 20 Sauerstoffversorgungsleitung
- 21 Regelventil
- 50 22 Sauerstoffabzweigleitung
- 23 Jet-Rohr
- 24 Absaugeinrichtung
- 25,26 Befeuchtungseinrichtungen
- 27 Versorgungsleitung
- 55 A Schmelztauchbeschichtungsanlage
- F Fördereinrichtung des zu beschichtenden Stahlflachprodukts S
- G Gasströmung
- S zu beschichtendes Stahlflachprodukt

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Tabelle 2

	Stahl	T1 [°C]	Atm1	T2 [°C]	Atm2	TP1 [°C]	TP2 [°C]	TP3 [°C]	B	T4 [°C]	Atm3	TP4 [°C]	Bad	Galv
V1	S1	610	N ₂ +0, 5%O ₂	791	N ₂ +5%H ₂	-5	-12	-20	aktiv	482	N ₂ +5%H ₂	-27	Zn+0, 18%Al	Nein
V2	S1	650	N ₂ +0, 5%O ₂	797	N ₂ +5%H ₂	-5	-12	-22	aktiv	485	N ₂ +5%H ₂	-27	Zn+0, 18%Al	Nein
V3	S2	630	N ₂ +0, 8%O ₂	850	N ₂ +5%H ₂	-7	-18	-25	aktiv	483	N ₂ +5%H ₂	-29	Zn+0, 18%Al	Nein
V4	S2	*)	N ₂	843	N ₂ +5%H ₂	-15	-30	-46	aus	479	N ₂ +5%H ₂	-31	Zn+0, 18%Al	Nein
V5	S3	675	N ₂ +2, 5%O ₂	866	N ₂ +5%H ₂	-7	-17	-23	aktiv	480	N ₂ +5%H ₂	-27	Zn+0, 22%Al	Nein
V6	S3	560	N ₂ +5, 5%O ₂	850	N ₂ +5%H ₂	-15	-26	-44	aus	480	N ₂ +5%H ₂	-27	Zn+0, 22%Al	Nein
V7	S4	*)	N ₂	815	N ₂ +10%H ₂	-18	-33	-51	aus	476	N ₂ +10%H ₂	-30	Zn+0, 19%Al	Nein
V8	S4	650	N ₂ +2, 0%O ₂	815	N ₂ +10%H ₂	-10	-15	-22	aktiv	470	N ₂ +10%H ₂	-30	Zn+0, 19%Al	Nein
V9	S5	650	N ₂ +0, 6%O ₂	812	N ₂ +5%H ₂	-5	-14	-25	aktiv	481	N ₂ +5%H ₂	-29	Zn+0, 18%Al	Nein
V10	S5	700	N ₂ +0, 8%O ₂	814	N ₂ +5%H ₂	-9	-15	-22	aktiv	480	N ₂ +5%H ₂	-27	Zn+0, 9%Al+0, 9%Mg	Nein
V11	S6	695	N ₂ +1, 5%O ₂	832	N ₂ +5%H ₂	-3	-12	-22	aktiv	481	N ₂	-28	Zn+0, 12%Al	Ja
V12	S6	*)	N ₂	835	N ₂ +5%H ₂	-15	-29	-44	aus	475	N ₂	-28	Zn+0, 12%Al	Ja
V13	S7	685	N ₂ +1, 2%O ₂	760	N ₂ +5%H ₂	-5	-14	-22	aktiv	678	N ₂	-50	Al+11, 5% Si	Nein
V14	S7	670	N ₂ +1, 2%O ₂	765	N ₂ +5%H ₂	-6	-18	-24	aktiv	680	N ₂	-50	Al+11, 5% Si	Nein

*) es ist keine Voroxidation durchgeführt worden.

Tabelle 3

Versuch	Erfindungsgemäß	Ergebnis
V1	Ja	gute Benetzung und Haftung
V2	Ja	gute Benetzung und Haftung
V3	Ja	gute Benetzung und Haftung
V4	Nein	gestörte Benetzung und Haftung
V5	Ja	gute Benetzung und Haftung
V6	Nein	gestörte Benetzung
V7	Nein	gestörte Benetzung und Haftung
V8	Ja	gute Benetzung und Haftung
V9	Ja	gute Benetzung und Haftung
V10	Ja	gute Benetzung und Haftung
V11	Ja	gute Benetzung und Haftung
V12	Nein	gestörte Benetzung und Haftung
V13	Ja	gute Benetzung und Haftung
V14	Ja	gute Benetzung und Haftung

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines durch Schmelztauchbeschichten mit einer metallischen Schutzschicht versehenen Stahlflachprodukts, umfassend folgende Arbeitsschritte:

a) Bereitstellen eines kalt- oder warmgewalzten Stahlflachprodukts, das neben Fe und unvermeidbaren Verunreinigungen (in Gew.-%) bis zu 35,0 % Mn, bis zu 10,0 % Al, bis zu 10,0 % Si, bis zu 5,0 % Cr, bis zu 2,0 % Ni, jeweils bis zu 0,5 % an Ti, V, Nb, Mo, jeweils bis zu 0,1 % an S, P und N, bis zu 1,0 % C sowie optional 0,0005 - 0,01 % B enthält;

b) optionales Reinigen des Stahlflachprodukts;

c) Aufheizen des Stahlflachprodukts auf eine 600 - 1100 °C betragende Haltetemperatur, wobei das Aufheizen

c.1) innerhalb einer Aufheizzeit von 5 - 60 s

c.2) in einem Vorwärmofen des DFF-Typs ("DFF" = "Direct Fired Furnace") erfolgt,

c.3) in dem ein Voroxidationsabschnitt ausgebildet ist, in dem das Stahlflachprodukt eine Voroxidationstemperatur von 550 - 850 °C aufweist und in dem das Stahlflachprodukt für 1 - 15 s einer oxidierenden Atmosphäre mit einem Sauerstoff-Gehalt von 0,01 - 3,0 Vol.-% ausgesetzt wird, der durch Einblasen eines sauerstoffhaltigen Gasstroms in die Flamme mindestens eines dem Voroxidationsabschnitt zugeordneten Brenners in die Voroxidationsatmosphäre eingebracht wird, um auf der Oberfläche des Stahlflachprodukts eine deckende FeO-Schicht zu bilden,

c.4) während außerhalb des Voroxidationsabschnitts in dem Vorwärmofen eine gegenüber der Stahloberfläche reduzierende oder neutrale Atmosphäre herrscht, die aus N₂ und zusätzlich 5 - 15 Vol.-% CO₂, 0,1 - 2,0 Vol.-% CO und in Summe höchstens 10 Vol.-% H₂, O₂ und H₂O besteht;

d) rekristallisierendes Glühen des Stahlflachprodukts durch Halten des Stahlflachprodukts für eine Haltedauer von 30 - 120 s auf der Haltetemperatur in einem Glühofen, der im Anschluss an den Vorwärmofen durchlaufen wird, um eine Rekristallisierung des Stahlflachprodukts zu bewirken, wobei

d.1) in dem Glühofen eine gegenüber FeO reduzierend wirkende Glühatmosphäre herrscht, die 0,01 - 85,0 Vol.-% H₂, in Summe bis zu 5 Vol.-% H₂O, weniger als 0,01 Vol.-% O₂ und als Rest N₂ enthält und

d.2) der Taupunkt der Glühatmosphäre über den gesamten Weg des Stahlflachprodukts durch den Glühofen zwischen -40 °C und +25 °C gehalten wird, indem durch Zufuhr von Feuchtigkeit mittels mindestens einer

EP 2 732 062 B1

Befeuchtungseinrichtung Verluste oder Unregelmäßigkeiten der Verteilung der Feuchtigkeit der Atmosphäre ausgeglichen werden;

5 e) Abkühlen des Stahlflachprodukts auf eine 430 - 800 °C betragende Badeintrittstemperatur, wobei die Abkühlung unter einer Abkühlatmosphäre erfolgt, die aus 100 % N₂, aus N₂ mit bis zu 50,0 Vol.-% H₂ oder 100 % H₂ sowie unvermeidbaren Verunreinigungen besteht;

f) optionales Halten des Stahlflachprodukts für 5 - 60 s bei der Badeintrittstemperatur und unter der Abkühlatmosphäre;

10 g) Einleiten des Stahlflachprodukts in ein Schmelzenbad, dessen Temperatur 420 - 780 °C beträgt, wobei im Übergangsbereich zu dem Schmelzenbad die Abkühlatmosphäre aufrechterhalten bleibt und der Taupunkt der Abkühlatmosphäre auf -80 °C bis -25 °C eingestellt wird;

h) Durchleiten des Stahlflachprodukts durch das Schmelzenbad und Einstellen der Dicke der auf dem aus dem Schmelzenbad austretenden Stahlflachprodukt vorhandenen metallischen Schutzschicht;

i) optionales Wärmebehandeln des mit der metallischen Schutzschicht versehenen Stahlflachprodukts.

15 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aufheizzeit 5 - 30 s beträgt.

3. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Voroxidationstemperatur 600 - 700 °C beträgt.

20 4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mindestens eine dem Voroxidationsabschnitt zugeordnete Brenner mit O₂-Überschuss (Luftzahl $\lambda > 1$) betrieben wird.

25 5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der sauerstoffhaltige Gasstrom in die Flamme des dem Voroxidationsabschnitt zugeordneten Brenners mittels einer Jet-Düse eingebracht wird, die einen konzentrierten gerichteten Gasstrahl in die Flamme richtet.

30 6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem Voroxidationsabschnitt mindestens zwei Brenner zugeordnet sind.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Brenner ein DFI-Booster eingesetzt wird, bei dem der Oberseite und der Unterseite des Stahlflachprodukts jeweils mindestens eine Brennerrampe zugeordnet ist.

35 8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Haltetemperatur 750 - 850 °C beträgt.

40 9. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Glühofen vom RTF-Typ ("RTF" = "Radiant Tube Furnace") ist.

10. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Glühatmosphäre während des Haltens 3,0 - 10,0 Vol.-% H₂, in Summe bis zu 5 Vol.-% an H₂O, weniger als 0,01 Vol.-% O₂ und als Rest N₂ enthält.

45 11. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Taupunkt der Glühatmosphäre über den gesamten Weg des Stahlflachprodukts durch den Glühofen zwischen -30 °C und 0 °C gehalten wird.

50 12. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine Befeuchtungseinrichtung benachbart zum Ausgang des Glühofens angeordnet ist und der Glühofen von einer Gasströmung durchströmt wird, die in Richtung des Eingangs des Glühofens gerichtet ist.

55 13. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Trägermedium für das Einspeisen der Feuchtigkeit durch die Befeuchtungseinrichtung Wasserdampf oder befeuchtetes N₂-Gas mit optionalen Gehalten an H₂ verwendet wird.

14. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in den Bereich des Übergangs von dem Vorwärmofen zum Glühofen eine O₂-haltige Gasströmung eingebracht wird, um vom Glühofen in

diesen Bereich eindringendes H_2 zu H_2O abzureagieren.

15. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Abkühlatmosphäre max. 10,0 Vol.-% H_2 enthält.

5

Claims

10

1. Method for producing a flat steel product provided with a metal protective layer by way of hot dip coating, comprising the following steps:

15

- a) providing a cold- or hot-rolled flat steel product which in addition to Fe and unavoidable impurities (in % by weight) contains up to 35.0 % Mn, up to 10.0 % Al, up to 10.0 % Si, up to 5.0 % Cr, up to 2.0 % Ni, up to 0.5 % Ti, V, Nb, Mo respectively, up to 0.1 % S, P and N respectively, up to 1.0 % C and optionally 0.0005 - 0.01 % B;
 b) optional cleaning of the flat steel product,
 c) heating the flat steel product to a 600 - 1,100 °C holding temperature, wherein heating

20

- c.1) occurs within a heating time of 5 - 60 s
 c.2) in a pre-heating furnace of the DFF type ("DFF" = "Direct Fired Furnace");
 c.3) in which a pre-oxidation section is constructed in which the flat steel product has a pre-oxidation temperature of 550 - 850 °C and in which the flat steel product is exposed for 1 - 15 s to an oxidising atmosphere with an oxygen content of 0.01 - 3.0 vol. %, which by blowing a stream of gas containing oxygen into the flame of at least one burner associated with the pre-oxidation section is introduced into the pre-oxidation atmosphere to form a covering FeO layer on the surface of the flat steel product;
 c.4) whereas outside of the pre-oxidation section an atmosphere prevails in the pre-heating furnace which is reducing or neutral with respect to the surface of the steel and consists of N_2 and additionally 5 - 15 vol. % CO_2 , 0.1 - 2.0 vol. % CO and in total at most 10 vol. % H_2 , O_2 and H_2O ;

25

30

- d) recrystallizing annealing of the flat steel product by holding the flat steel product at the holding temperature in an annealing furnace for a holding period of 30 - 120 s, the product then being passed through the pre-heating furnace to bring about recrystallization of the flat steel product, wherein

35

- d.1) an annealing atmosphere prevails in the annealing furnace which has a reducing effect with respect to FeO and contains 0.01 - 85.0 vol. % H_2 , in total up to 5 vol. % H_2O , less than 0.01 vol. % O_2 and N_2 as the remainder, and
 d.2) the dew point of the annealing atmosphere is held between -40 °C and +25 °C over the entire path of the flat steel product through the annealing oven in that losses or irregularities in the distribution of the moisture of the atmosphere are compensated by supplying moisture by means of at least one humidifier;

40

- e) cooling the flat steel product to a bath entry temperature of 430 - 800 °C, wherein cooling occurs under a cooling atmosphere which consists of 100 % N_2 , N_2 up to 50,0 vol. % H_2 or 100 % , and unavoidable impurities as the remainder;

45

- f) optional holding of the flat steel product for 5 - 60 s at the bath entry temperature and under the cooling atmosphere;
 g) introducing the flat steel product into a molten bath whose temperature is 420 - 780 °C, wherein the cooling atmosphere is maintained in the transition region to the molten bath and the dew point of the cooling atmosphere is adjusted to -80 °C to - 25 °C;
 h) passing the flat steel product through the molten bath and adjusting the thickness of the metal protective layer on the flat steel product issuing from the molten bath,
 i) optional heat treatment of the flat steel product provided with the metal protective layer.

50

2. Method according to claim 1, **characterised in that** the heating time is 5 - 30 s.

55

3. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the pre-oxidation temperature is 600 - 700 °C.

4. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the at least one burner associated with the pre-oxidation section is operated with an excess of O_2 (air ratio $\lambda > 1$).

5. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the flow of gas containing oxygen is introduced into the flame of the burner associated with the pre-oxidation section by means of a jet nozzle which directs a concentrated, guided gas jet into the flame.
- 5 6. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** at least two burners are associated with the pre-oxidation section.
7. Method according to any one of claims 1 to 4, **characterised in that** a DFI booster is used as the burner, in which at least one burner ramp respectively is associated with the top and the bottom of the flat steel product.
- 10 8. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the holding temperature is 750 - 850 °C.
9. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the annealing furnace is of the RTF type ("RTF" = "Radiant Tube Furnace").
- 15 10. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the annealing atmosphere during holding contains 3.0 - 10.0 vol.% H₂, in total up to 5 vol.% H₂O less than 0.01 vol.% O₂ and N₂ as the remainder.
- 20 11. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the dew point of the annealing atmosphere is held between -30 °C and 0 °C over the entire path of the flat steel product through the annealing furnace.
12. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the at least one humidifier is arranged adjacent to the outlet of the annealing furnace and a flow of gas, which is directed in the direction of the entrance to the annealing furnace, flows through the annealing furnace.
- 25 13. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** water vapour or humidified N₂ gas with optional H₂ contents is used as the carrier medium for feeding the moisture through the humidifier.
14. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** in the region of the transition from the pre-heating furnace to the annealing furnace a flow of gas containing O₂ is introduced to react H₂, which has penetrated into this region from the annealing furnace, into H₂O.
- 30 15. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the cooling atmosphere contains a maximum of 10.0 vol.% H₂.
- 35

Revendications

- 40 1. Procédé de fabrication d'un produit plat en acier muni par immersion à chaud d'une couche de protection métallique, comprenant les étapes de travail suivantes :
- 45 a) Préparation d'un produit plat en acier laminé à chaud ou à froid constitué par, outre du fer et des impuretés inévitables, (en % en masse), jusqu'à 35,0 % de Mn, jusqu'à 10,0 % de Al, jusqu'à 10,0 % de Si, jusqu'à 5,0 % de Cr, jusqu'à 2,0 % de Ni, respectivement jusqu'à 0,5 % de Ti, V, Nb, Mo, respectivement jusqu'à 0,1% de S, P et N, jusqu'à 1,0 % de C et, au choix, 0,0005 - 0,01 % de B ;
- b) Nettoyage au choix du produit plat en acier ;
- c) Réchauffement du produit plat en acier à une température de maintien allant de 600 à 1100 °C, auquel cas
- 50 c.1) le réchauffement a lieu pendant une durée de réchauffement allant de 5 à 60 secondes,
- c.2) le réchauffement a lieu dans un four de préchauffage du type DFF (« DFF » = « Direct Fired Furnace »),
- c.3) dans lequel est formée une section de préoxydation, dans lequel le produit plat en acier présente une température de préoxydation de 550 à 850 °C et dans lequel est tout d'abord exposé, pendant 1 à 15 secondes, à une atmosphère oxydante avec une teneur en oxygène de 0,01 - 3,0 % en volume qui est introduite dans une atmosphère de préoxydation par soufflage d'un flux gazeux contenant de l'oxygène
- 55 dans la flamme d'au moins un brûleur associé à la section de préoxydation afin de former sur la surface du produit plat en acier une couche de recouvrement de FeO,
- c.4) tandis qu'il règne hors de la section de préoxydation dans le four de préchauffage une atmosphère réductrice ou neutre par rapport à la surface de l'acier qui se compose de N₂ et, en outre, de 5 - 15 % en

EP 2 732 062 B1

volume de CO₂, 0,1 - 2,0 % en volume de CO et au total au maximum 10 % en volume de H₂, O₂ et H₂O ;

5 d) Recuit de recristallisation du produit plat en acier en maintenant le produit plat en acier pendant une durée de maintien de 30 - 120 secondes à une température de maintien dans un four de recuit qui est situé à la suite du four de préchauffage, afin d'entraîner une recristallisation du produit plat en acier, auquel cas

10 d.1) il règne dans le four de recuit une atmosphère de recuit agissant de manière réductrice par rapport au FeO et étant constituée par 0,01 - 85,0 % en volume de H₂, au total jusqu'à 5 % en volume de H₂O, moins de 0,01 % en volume de O₂, le reste étant de N₂ et

d.2) le point de rosée de l'atmosphère de recuit sur l'ensemble du parcours du produit plat en acier à travers le four de recuit est maintenu entre -40 °C et +25 °C par l'apport d'humidité à l'aide d'au moins d'un dispositif d'humidification servant à compenser les pertes ou irrégularités de la répartition de l'humidification de l'atmosphère ;

15 e) Refroidissement du produit plat en acier à une température d'entrée dans le bain qui se monte à 430 - 800 °C, auquel cas le refroidissement a lieu sous une atmosphère de refroidissement étant constituée de 100 % en volume de N₂, et de N₂ avec jusqu'à 50,0 % en volume de H₂ ou 100 % de H₂, ainsi que des impuretés inévitables ;

20 f) Au choix, maintien du produit plat en acier pendant 5 - 60 secondes à la température d'entrée dans le bain et sous l'atmosphère de refroidissement ;

g) Introduction du produit plat en acier dans un bain de fusion dont la température est de 420 - 780 °C, auquel cas dans la zone de transition vers le bain de fusion l'atmosphère de refroidissement est maintenue et le point de rosée de l'atmosphère de refroidissement est réglé entre -80°C et -25°C ;

25 h) Passage du produit plat en acier à travers le bain de fusion et réglage de l'épaisseur de la couche de protection métallique disponible sur le produit plat en acier sortant du bain de fusion ;

i) Au choix, traitement à chaud du produit plat en acier pourvu de la couche de protection métallique.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la durée de réchauffement est de 5 - 30 secondes.

30 3. Procédé selon une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la température de préoxydation est de 600 - 700 °C.

35 4. Procédé selon une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le au moins un brûleur associé à la section de préoxydation est exploité avec un excédent de O₂ (facteur d'air $\lambda > 1$).

5. Procédé selon une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le courant de gaz contenant de l'oxygène est introduit dans la flamme du brûleur associé à la section de préoxydation par l'intermédiaire d'une buse jet qui dirige un jet gazeux concentré dirigé en direction de la flamme.

40 6. Procédé selon une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**au moins deux brûleurs sont associés à la section de préoxydation.

45 7. Procédé selon une des revendications de 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'on utilise en tant que brûleur un booster DFI, lors duquel une rampe de brûleur est à chaque fois associée à la partie supérieure et partie inférieure du produit plat en acier.

8. Procédé selon une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la température de maintien se monte à 750 - 850 °C.

50 9. Procédé selon une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le four de recuit est du type RTF (« RTF » = « Radiant Tube Furnace »).

55 10. Procédé selon une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'atmosphère de recuit contient, pendant la phase de maintien, 3,0 - 10,0 % en volume de H₂, au total jusqu'à 5 % en volume de H₂O, moins de 0,01 % en volume de O₂, le reste étant de N₂.

11. Procédé selon une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le point de rosée de l'atmosphère de recuit est maintenu sur l'ensemble du trajet du produit plat en acier à travers le four de recuit entre - 30 °C et 0 °C.

EP 2 732 062 B1

12. Procédé selon une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le au moins un dispositif d'humidification est agencé adjacent à la sortie du four de recuit et le four de recuit est traversé par un écoulement gazeux qui est dirigé en direction de l'entrée de celui-ci.

5 13. Procédé selon une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'on utilise de la vapeur d'eau ou un gaz N_2 humidifié avec au choix une teneur en H_2 en tant qu'agent de support pour l'introduction d'humidité à l'aide du dispositif d'humidification.

10 14. Procédé selon une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**un écoulement gazeux contenant du O_2 est introduit dans la zone de transition allant du four de préchauffage au four de recuit afin de faire réagir le H_2 entrant dans cette zone par le four de recuit en H_2O .

15 15. Procédé selon une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'atmosphère de refroidissement comporte au maximum 10,0 % en volume de H_2 .

20

25

30

35

40

45

50

55

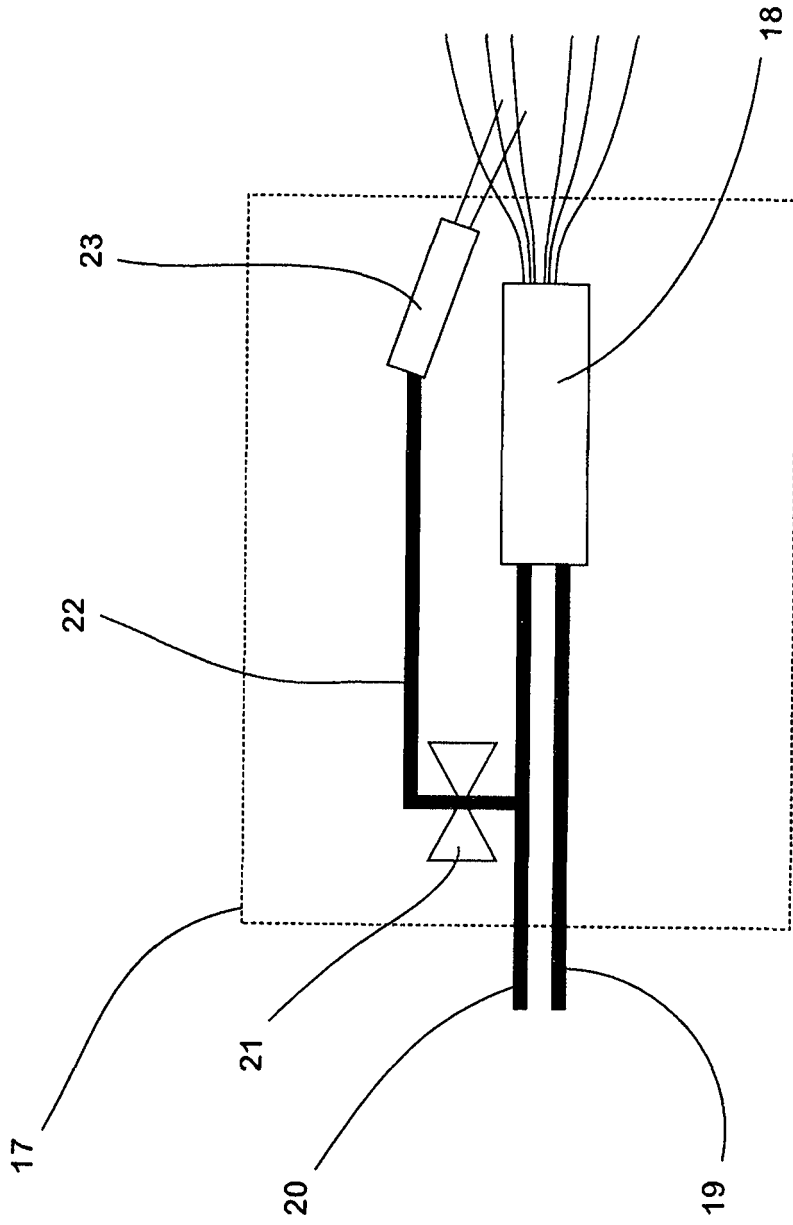


Fig. 2

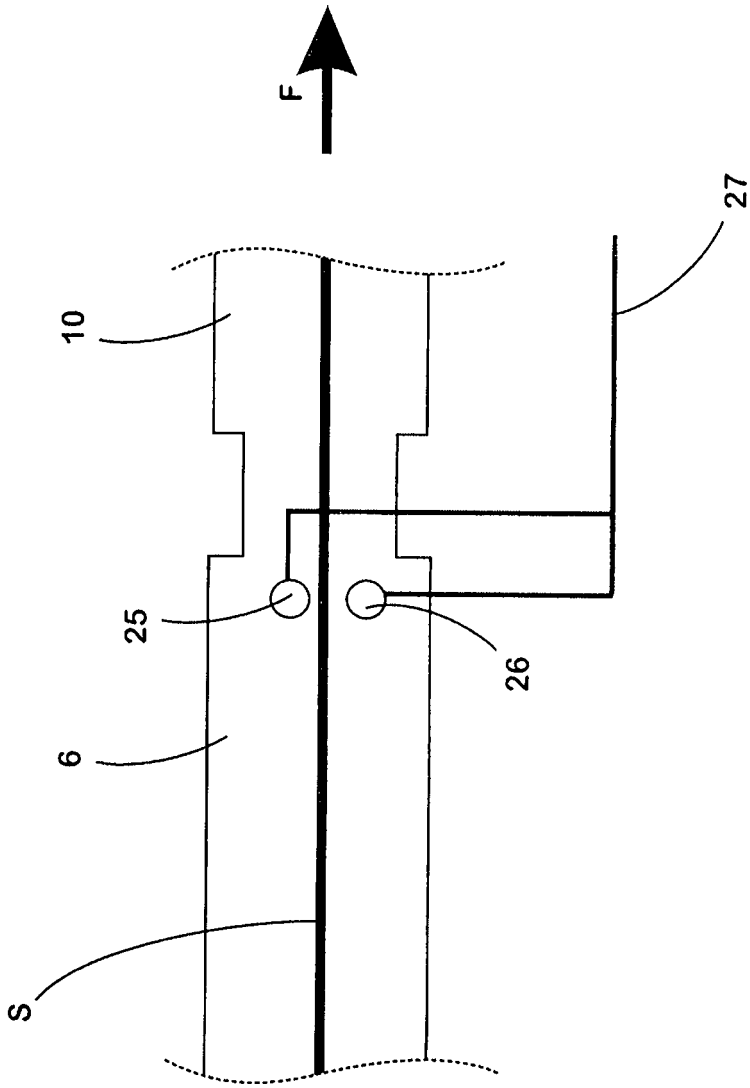


Fig. 3

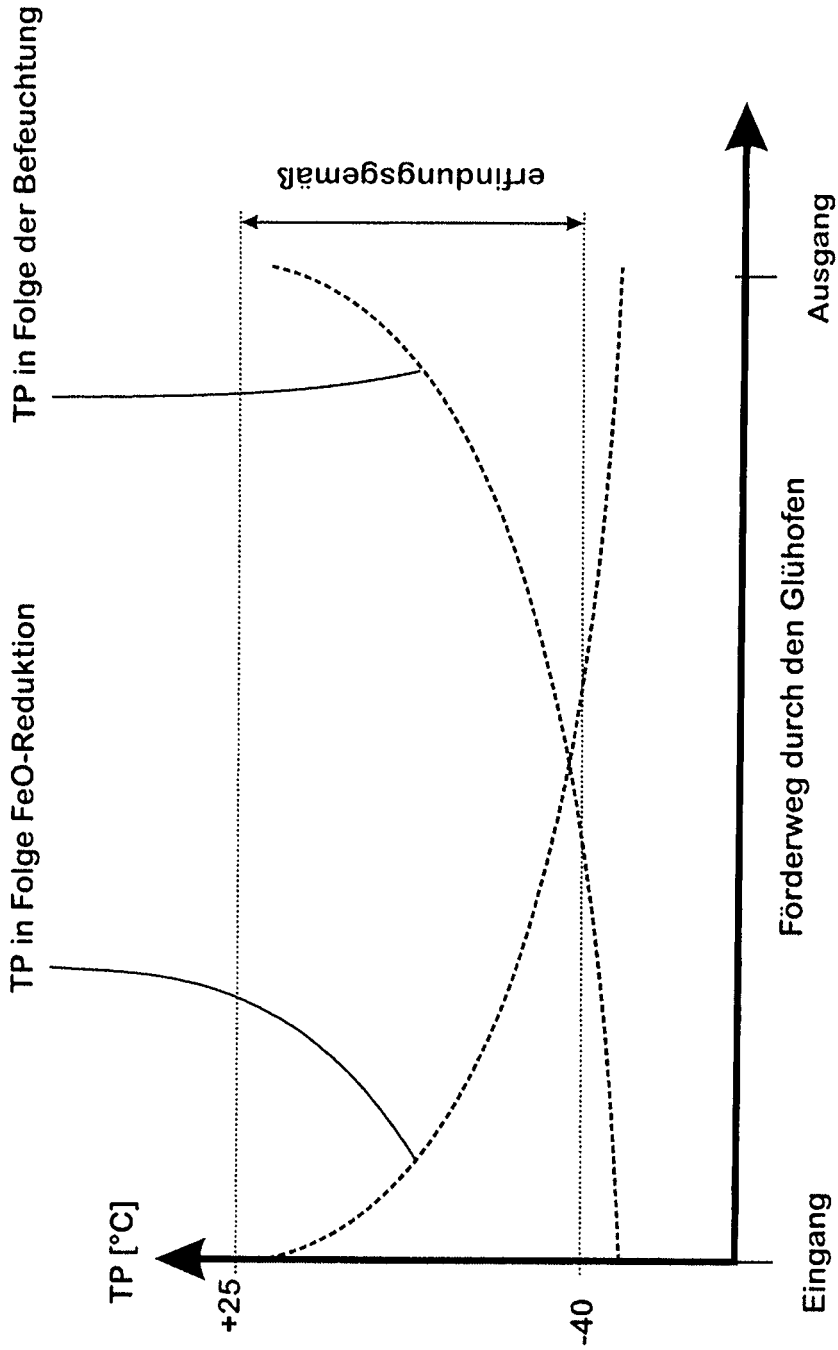


Fig. 4

EP 2 732 062 B1

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

- DE 102006039307 B3 [0008]
- EP 1936000 A1 [0009]
- JP 2004315960 A [0009]
- DE 2522485 A1 [0011]
- DE 102006005063 A1 [0012]
- EP 2010690 B1 [0013]
- DE 102004059566 B3 [0013]
- US 20100173072 A1 [0014]
- DE 102009018577 [0014]
- DE 102004047985 A1 [0025]
- EP 1857566 A [0046]
- EP 2055799 A1 [0046]
- EP 1693477 A1 [0046]
- DE 102004047985 [0052]
- DE A1 [0052]