

(12) **Patentschrift**

(21)	Anmeldenummer:	A 50665/2018	(51)	Int. Cl.:	C23C 2/02	(2006.01)
(22)	Anmeldetag:	31.07.2018			C23C 2/06	(2006.01)
(45)	Veröffentlicht am:	15.06.2019			C23C 2/12	(2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
US 2013288073 A1
US 5948172 A
JP H11269683 A
ZA 9711591 B

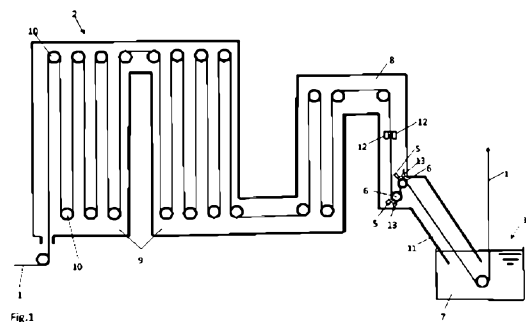
(73) Patentinhaber:
ANDRITZ AG
8045 Graz (AT)

(72) Erfinder:
LAVRIC Tomaz Dr.
2340 Mödling (AT)
SANTER Hannes Mag.
1050 Wien (AT)

(74) Vertreter:
Tschinder Thomas Dr.
8045 Graz (AT)

(54) **VERFAHREN ZUR VERBESSERUNG DER BESCHICHTBARKEIT EINES METALLBANDES**

(57) Den Gegenstand dieser Erfindung bildet ein Verfahren zur Behandlung eines Metallbandes (1). Dabei wird das Metallband (1) in einem Ofen (2) wärmebehandelt und nachfolgend in einer Beschichtungsanlage (3) beschichtet. Erfindungsgemäß werden nach der Wärmebehandlung und vor der Beschichtung Oberflächenoxide am Metallband (1) mit Hilfe eines Lasers (5) entfernt.



Beschreibung

VERFAHREN ZUR VERBESSERUNG DER BESCHICHTBARKEIT EINES METALLBANDES

[0001] Den Gegenstand dieser Erfindung bildet ein Verfahren zur Behandlung eines Metallbandes. Dabei wird das Metallband in einem Ofen wärmebehandelt und nachfolgend in einer Beschichtungsanlage beschichtet.

[0002] Hochfeste Stahlsorten wie Dualphasenstahl (DP-Stahl), Mehrphasenstahl, Complexphasenstahl (CP-Stahl), AHSS (Advanced High Strength Steels) oder UHSS (Ultra High Strength Steels) kombinieren eine hohe Festigkeit mit optimierter Umformbarkeit. Diese Stähle finden vor allem als Bleche im Automobilbau Anwendung. So ermöglichen sie bei verschiedenen Strukturverstärkungen und Crashbauteilen ein reduziertes Gewicht sowie größere Freiheiten im Design.

[0003] Als Dualphasenstahl (DP-Stahl) werden alle Stähle bezeichnet, deren Gefüge aus einer ferritischen (weichen) Matrix besteht, in die eine überwiegend martensitische (festigkeitssteigernde) Zweitphase inselförmig an den Korngrenzen eingelagert ist. Dieses Gefüge hat eine relativ niedrige und somit für den Umformprozess günstige Streckgrenze sowie hohe Zugfestigkeit. Diese Eigenschaften sind für komplexe Tiefziehteile von Vorteil.

[0004] Advanced High Strength Steel (Deutsch etwa: weiterentwickelter hochfester Stahl) bezeichnet moderne hochfeste Stahlsorten, die zu den Kaltarbeitsstählen gehören. Sie werden im Handel auch Kohlenstoffstahl, Karbonstahl, C-Stahl und AHS-Stahl genannt.

[0005] Damit diese hochfesten Stähle ausreichend gegen Korrosion geschützt sind, werden sie beschichtet. Beispielsweise werden sie in einem Metallbad mit einer Zinkschicht oder einer Zinklegierung überzogen. In neueren Verfahren werden diese Bänder auch im Vakuum mit einer Metallschicht bedampft (Jet Vapor Deposition (JVD)). Vor der Beschichtung werden diese Stähle, die in der Regel kaltgewalzt sind, zur Gefügeänderung einer Wärmebehandlung unterzogen, vorzugsweise in einem Glühofen.

[0006] Diese hochfesten Stähle enthalten in der Regel einen hohen Anteil an Legierungselementen wie Silizium (Si), Mangan (Mn) oder Aluminium (Al), teilweise auch Chrom (Cr) oder Phosphor (P). Einige dieser Spezialstähle können auch Molybdän (Mo), Niob (Nb), Titan (Ti) oder Bor (B) enthalten.

[0007] Diese Legierungselemente bilden während der Wärmebehandlung Oberflächenoxide wie SiO_2 , MnO_2 , MnSiO_3 , Mn_2SiO_4 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 etc. an der Bandoberfläche aus. Die Dicke dieser Oxidschicht ist sehr dünn und liegt in der Regel im Nanometerbereich (200 bis 500 nm). Diese Oxidschichten sind daher im Vergleich zu herkömmlichen Zunderschichten (Eisenoxid), die im Bereich von 7 bis 10 μm liegt, erheblich dünner.

[0008] Trotzdem wirken sich diese Metalloxide an der Bandoberfläche sehr negativ auf die Beschichtbarkeit der Metallbänder aus. Durch die Metalloxide wird beispielsweise die Benetzbarkeit für Zink erheblich reduziert, sodass es bei der Feuerverzinkung zu Problemen kommen kann.

[0009] Im Stand der Technik gibt es bereits mehrere Ansätze, die die Bildung dieser Metalloxide an der Bandoberfläche verhindern sollen, beispielsweise durch eine stark reduzierende Atmosphäre im Glühofen. Jedoch führen bereits kleinste Sauerstoff- bzw. Wassermengen zur Bildung dieser Oxide.

[0010] Die EP 1 829 983 B1 versucht das Problem mit einem Ofen mit einer nicht-oxidierenden Zone, einer oxidierenden Zone und einer reduzierenden Zone zu lösen, wobei das Luft Brennstoff-Verhältnis in der direkt befeuerten Zone bestimmten Vorgaben genügen muss.

[0011] Bei einem anderen Lösungsansatz wird das geglühte Metallband gebeizt, sodass die Oxide der Legierungselemente durch die Säure entfernt werden. Danach muss jedoch das Metallband wieder erneut erwärmt werden, um die passende Temperatur fürs Zinkbad aufzuweisen. Dieser Prozess ist daher aufwändig und teuer, außerdem lassen sich die Oxide der

Legierungselemente in der Regel schwerer entfernen als Eisenoxid.

[0012] In einem weiteren Ansatz wird vor der Wärmebehandlung elektrolytisch eine dünne Eischicht auf das Metallband aufgebracht (Fe flash layer). Es hat sich gezeigt, dass durch diese aufgebrachte Eischicht die Bildung von Mn-, Al- und Si-Oxiden an der Bandoberfläche reduziert wird.

[0013] Dies funktioniert jedoch nicht bei allen hochfesten Stählen zufriedenstellend. Es ist auch bekannt, elektrolytisch eine dünne Nickelschicht (Nickel Flash) aufzubringen, die dann zumindest teilweise als Diffusionssperre für die Legierungselemente dient.

[0014] Die EP 2 956 296 B1 beschreibt ein Verfahren bei dem vor der Wärmebehandlung nacheinander zwei Trennschichten auf das Metallband aufgebracht werden, nämlich zuerst eine Kupferschicht und danach eine Eischicht. Dieses Verfahren ist jedoch recht aufwendig.

[0015] Die EP 2 631 319 A1 versucht das Benetzungsproblem beim Feuerverzinken durch die Zugabe einer definierten Menge Aluminium in das Zinkbad und durch genau definierte Temperaturfenster in den Griff zu bekommen.

[0016] Die US 2013/0288073 A1 offenbart ein Verfahren, bei dem Metalloxide vor der Beschichtung mit Hilfe eines Lasers oder Plasmas entfernt werden.

[0017] Der Erfindung liegt daher ebenfalls die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, bei dem wärmebehandelte Metallbänder, die vorzugsweise Legierungselemente wie Si, Mn, und Al enthalten, zuverlässig beschichtet werden können, vorzugsweise handelt es sich dabei um eine metallische Beschichtung, also beispielsweise um eine Zinkschicht oder um eine Aluminiumschicht überzogen werden können. Es kann sich dabei um eine Zinkschicht mit geringem Aluminiumanteil (Galfan), um eine Zinkschicht mit höheren Aluminiumanteil (Galvalume) oder auch um eine Zinkschicht mit Mangan oder mit Al/Si Zusätzen handeln.

[0018] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren gemäß Patentanspruch 1.

[0019] Erfindungsgemäß werden nach der Wärmebehandlung und vor der Beschichtung Oberflächenoxide am Metallband mit Hilfe zumindest eines Lasers entfernt. Durch den Laserstrahl wird die dünne Oxidschicht verdampft bzw. zum Abplatzen gebracht. Dadurch kann die nachfolgende Beschichtung problemlos durchgeführt werden. Es ist zu erwarten, dass die Oxide nicht die gesamte Metallbandoberfläche bedecken, sondern nur bereichsweise, beispielsweise als Spots, vorliegen. Diesbezüglich ist erfindungsgemäß vorgesehen, die Metalloberfläche mit einem Scanner abzutasten und die mit Oxid bedeckten Bereiche zu identifizieren. Die Laserbehandlung erfolgt dann nur in diesen Bereichen.

[0020] Die vorliegende Erfindung eignet sich besonders zur Behandlung von kaltgewalzten wärmebehandelten hochfesten Stahlbändern, die Elemente enthalten, wie beispielsweise Silizium, Mangan oder Aluminium, welche während der Wärmebehandlung an die Oberfläche diffundieren und dort durch den Restsauerstoffgehalt der Ofenatmosphäre diverse Oxide bilden. Diese Oxide sind dann in der normalen reduzierenden Atmosphäre sehr schwer bzw. kaum wegzubringen.

[0021] Gegenwärtige Metallbänder, die von der Beschichtungsproblematik durch die Oberflächenoxide besonders betroffen sind, beinhalten folgende Legierungselemente:

[0022] Si: 0,5 - 2,5%

[0023] Mn: 0,5 - 2,5%

[0024] Al: 0,5 - 1,5%

[0025] Cr: 0,2 - < 1%

[0026] Mo: < 1 %

[0027] Zukünftige Stahlsorten können aber auch Silizium-, Mangan- und Aluminiumanteile von bis zu 5% aufweisen. Es gibt auch Spezialstähle mit einem sehr hohen Mangananteil von 30 -

50%.

[0028] Es ist auch denkbar, dass es sich bei der Beschichtung um eine Passivierungsschicht als Korrosionsschutz handelt. Diese Passivierungsschichten werden häufig auf Aluminiumbändern oder Aluminiumlegierungen aufgetragen, sie dienen als Korrosionsschutz, verbessern aber auch die Haftbarkeit von Lacken, Klebern und Pulverbeschichtungen. Beispielsweise könnten Oberflächenoxide von Aluminiumbändern nach der Wärmebehandlung und vor der Passivierung mit einem Laser entfernt werden.

[0029] Vorzugsweise wird das Metallband kontinuierlich in einem Ofen wärmebehandelt.

[0030] Dabei ist es günstig, wenn der Ofen einen Heizabschnitt und einen nachfolgenden Kühlabschnitt aufweist und wenn die Oberflächenoxide im Kühlabschnitt entfernt werden. Kontinuierliche Öfen haben häufig am Ende des Kühlabschnittes zwei Bandzugrollen, die für einen entsprechenden Bandzug im Ofen sorgen. Die Laserbehandlung kann vorzugsweise im Bereich dieser Bandzugrollen stattfinden, idealerweise beidseitig, da dort der Bandlauf sehr stabil ist.

[0031] Es ist vorteilhaft, wenn das Metallband direkt im Anschluss an den Ofen in ein Metallbad, beispielsweise in ein Zinkbad (gegebenenfalls mit Legierungszusätzen wie Aluminium) eintaucht und beschichtet wird.

[0032] Es ist aber auch denkbar, dass das Metallband in einer Beschichtungsanlage durch das Ablagern von Metaldampf (Jet Vapor Deposition) beschichtet wird oder auch elektrolytisch beschichtet wird. Die Erfindung setzt nicht voraus, dass das Metallband unmittelbar nach der Wärmebehandlung beschichtet werden muss. Es kann auch eine Zwischenlagerung des Metallbandes erfolgen. Wesentlich ist nur, dass zwischen dem Wärmebehandlungsprozess und dem Beschichtungsprozess eine Oberflächenreinigung mit Hilfe zumindest eines Lasers erfolgt, zur Beseitigung der während der Wärmebehandlung gebildeten Oxide an der Metallbandoberfläche.

[0033] Idealerweise werden durch den oder die Laserstrahlen die Oberflächenoxide auf beiden Bandseiten entfernt.

[0034] Es ist günstig, wenn die entfernten Oberflächenoxide unmittelbar nach deren Loslösung abgesaugt werden. Die Oberflächenoxide können dabei in Dampfform oder als feine Partikel vorliegen.

[0035] Im Folgenden werden mehrere Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand von Zeichnungen beschrieben.

[0036] Die Figuren 1 bis 3 zeigen drei mögliche Ausführungsbeispiele des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer Feuerverzinkungslinie.

[0037] Die Figuren 4 und 5 zeigen zwei Ausführungsbeispiele für eine Anlage, in der das Metallband im Vakuum mit Metaldampf beschichtet wird.

[0038] Gleiche Bezugszeichen in den Figuren bezeichnen jeweils gleiche Anlagenteile.

[0039] Figur 1 zeigt eine Feuerverzinkungsanlage in der ein Metallband 1 zuerst in einem Ofen 2 kontinuierlich wärmebehandelt und danach in einer Beschichtungsanlage 3 beschichtet wird. Die Wärmebehandlung im Ofen 2 ist notwendig, um das durch den vorangegangenen Kaltwalzschrift walzhart gewordene Metallband 1 wieder weich zu glühen und um dort die gewünschten Eigenschaften des Metallbandes 1 durch entsprechende Glüh- und Kühlzyklen zu definieren. Im Ofen 2 wird das Metallband 1 über diverse Umlenkrollen 10 hindurchgeführt.

[0040] Der beheizte Abschnitt 9 des Ofens 2 kann entweder direkt befeuert (DFF, direct fired furnace) oder über Strahlrohre indirekt beheizt (RTF, radiant tube furnace) werden, auch eine Induktionsheizung ist denkbar. In der Regel sind mehrere dieser Heizkonzepte in einem Ofen 2 vereint.

[0041] Im Kühlabschnitt 8 des Ofens 2 wird das Metallband 1 beispielsweise mit Wasserstoff gekühlt. Der notwendige Bandzug im Ofen 2 wird durch die beiden Bandzugrollen 6 am Ende

des Kühlabschnittes 8 erzeugt. Im Anschluss an den Ofen 2 taucht das Metallband 1 in an sich bekannter Art und Weise über den Rüssel 11 in das Zinkbad 7 ein und wird dort verzinkt.

[0042] Im Bereich der beiden Bandzugrollen 6 befinden sich die Laser 5. Die Laserstrahlen sind dabei auf die jeweilige von der Bandzugrolle 6 wegweisende Metallbandoberfläche gerichtet.

[0043] Bei den Lasern 5 kann es sich beispielsweise um einen Nd:YAG-, einen CO₂- oder um einen Diodenlaser handeln.

[0044] Durch die Laser 5 werden die bei der Wärmebehandlung gebildeten Oxide entfernt und durch die Absaugung 13 abgesaugt. Abhängig von der Laserleistung werden die Oxide verdampft oder sie platzen von der Metallbandoberfläche ab.

[0045] Es können hierbei mehrere Laser 5 über die Bandbreite nebeneinander angeordnet sein, damit die gesamte Bandbreite gleichzeitig behandelt werden kann. Es ist auch möglich, dass ein oder mehrere Laserstrahlen die Bandoberfläche zeilenförmig abfahren (quer zur Bandaufrichtung). Die Laser 5 können auch außerhalb des Ofens 2 angeordnet sein, die Laserstrahlen werden dann durch spezielle Lichtwellenleiter oder Spezialglasfenster ins Ofeninnere geleitet.

[0046] Über Scanner 12 werden die beiden Bandoberflächen kontinuierlich gescannt und so die Oberflächenbereiche identifiziert, auf denen sich die Oxide befinden. Es ist nämlich denkbar, dass die Oxide die Metallbandoberfläche nicht vollflächig bedecken. Die Laserstrahlen werden dann so gesteuert, dass nur die mit Oxid bedeckten Bereiche gereinigt bzw. behandelt werden.

[0047] Natürlich ist es auch denkbar, dass immer die gesamte Bandoberfläche mit dem Laser oder den Lasern behandelt wird.

[0048] Fig. 2 zeigt eine ähnliche Anlage wie Figur 1, nur sind hier die Scanner 12, die Laser 5 und die Absaugung 13 im Kühlabschnitt 8 bereits vor den Bandzugrollen 6 angeordnet.

[0049] In Figur 3 sind die Scanner 12, die Laser 5 und die Absaugung 13 im Rüssel 11 der Beschichtungsanlage 3 angeordnet.

[0050] Figur 4 zeigt eine weitere Anlage 4 zur Beschichtung eines Metallbandes 1. Nach der Wärmebehandlung 14 passiert das Metallband 1 zunächst ein Schleusensystem 15 aus mehreren Rollen 16. Hier wird der Druck schrittweise abgebaut, da die Beschichtung im Vakuum bzw. bei Unterdruck durchgeführt wird. Danach erfolgt eine kurze Aufwärmung über Heizelemente 17 und dann die Beschichtung in der Vakuumkammer 18. Bei der Beschichtung wird hier dampfförmiges Zink über Düsen 19 auf das Metallband 1 abgeschieden. Die Beschichtungsmethode ist in Fachkreisen unter dem Begriff „Jet Vapor Deposition“ bekannt. Anschließend wird der Druck über ein zweites Schleusensystem 20 wieder aufgebaut.

[0051] Direkt vor der Beschichtung in der Vakuumkammer 18, d.h. nach der Erwärmung durch die Heizelemente 17, erfolgt die Oxidentfernung mit Hilfe von Lasern 5. In Figur 4 sind die Laserstrahlen und die Absaugung 13 auf die Umlenkrollen 21 gerichtet.

[0052] In Figur 5 befinden sich die Laser 5 und die Absaugung 13 zwischen den beiden Umlenkrollen 21.

[0053] Auch hier können die mit Oxid bedeckten Oberflächenbereiche durch einen Scanner 12 identifiziert und die Laser 5 entsprechend gesteuert werden.

[0054] Die erfindungsgemäße Laserreinigung nach der Wärmebehandlung kann auch vor einer elektrogalvanischen Beschichtungsanlage (EGL) erfolgen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung eines Metallbandes (1), wobei das Metallband (1) in einem Ofen (2) wärmebehandelt und nachfolgend in einer Beschichtungsanlage (3,4) beschichtet wird, wobei nach der Wärmebehandlung und vor der Beschichtung Oberflächenoxide am Metallband (1) mit Hilfe zumindest eines Lasers (5) entfernt werden, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Metallbandoberfläche mit einem Scanner (12) abgetastet wird, um so die Bereiche, in denen sich die Oberflächenoxide befinden, zu identifizieren und dass nur diese Bereiche mit dem Laser (5) behandelt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Metallband (1) in der Beschichtungsanlage (3, 4) mit einer metallischen Beschichtung beschichtet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Metallband (1) kontinuierlich in einem Ofen (2) wärmebehandelt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Ofen (2) einen Heizabschnitt (9) und einen nachfolgenden Kühlabschnitt (8) aufweist und dass die Oberflächenoxide im Kühlabschnitt (8) entfernt werden.
5. Verfahren einem der Ansprüche 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Metallband (1) direkt im Anschluss an den Ofen (2) in ein Metallbad (7) eintaucht und dort beschichtet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Metallband (1) im Metallbad (7) verzinkt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Metallband (1) in der Beschichtungsanlage (4) durch das Ablagern von Metaldampf beschichtet wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Metallband (1) in der Beschichtungsanlage elektrolytisch beschichtet wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass durch Laser (5) die Oberflächenoxide auf beiden Bandseiten entfernt werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die entfernten Oberflächenoxide abgesaugt werden.
11. Anwendung des Verfahrens gemäß einer der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass damit ein Metallband (1), das auch die Legierungselemente Si, Mn und Al enthält, behandelt wird.

Hierzu 5 Blatt Zeichnungen



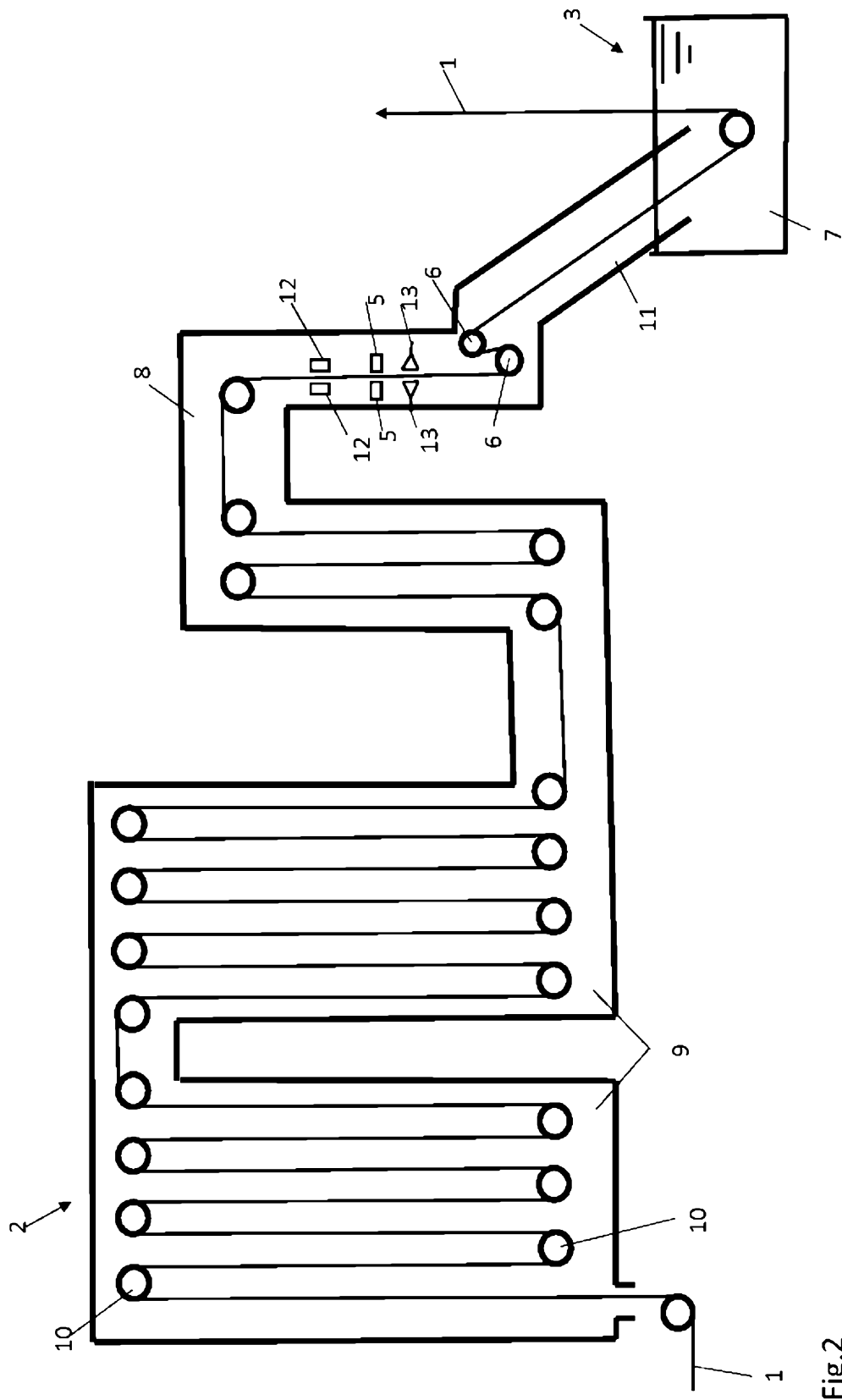


Fig.2

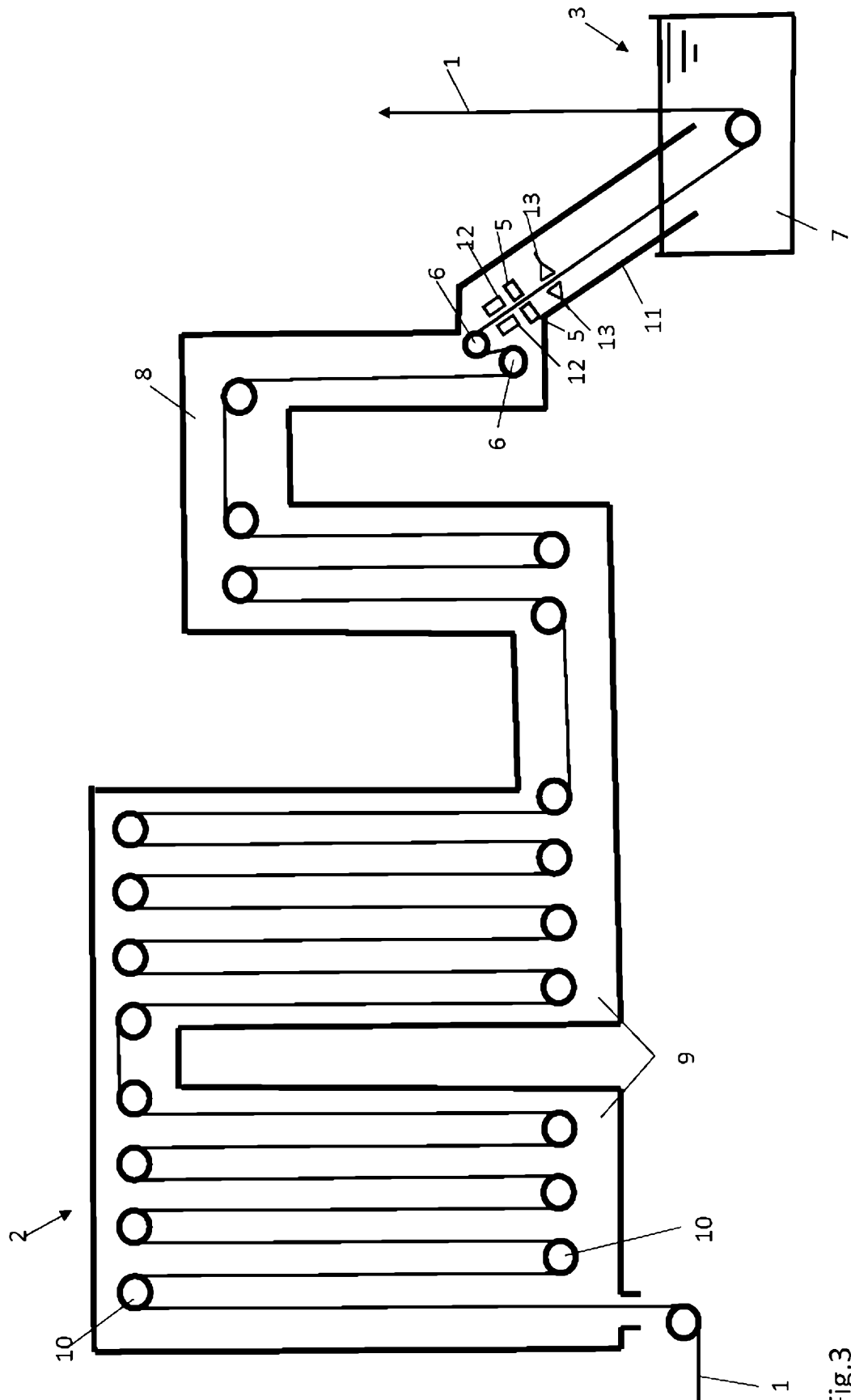


Fig.3



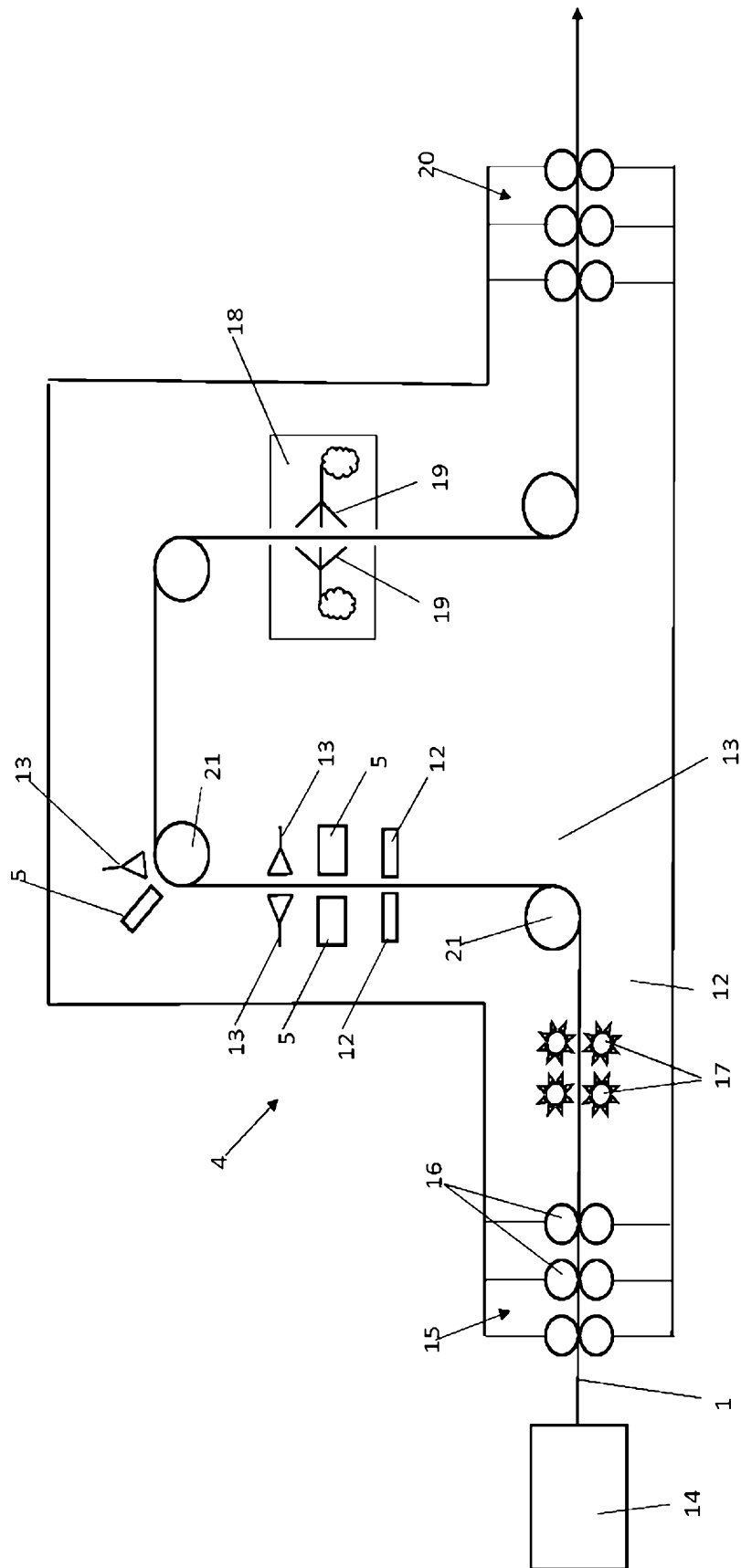


Fig. 5