



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 663 454 B2**

(12) **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den
Einspruch:
02.01.2002 Patentblatt 2002/01

(51) Int Cl.7: **C23C 2/02, C23C 2/00**

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
15.04.1998 Patentblatt 1998/16

(21) Anmeldenummer: **94112801.9**

(22) Anmeldetag: **17.08.1994**

(54) **Verfahren zur Unterdrückung der Zinkdampfbildung beim Schmelztauchbeschichten eines Stahlbandes**

Process for suppressing the zinc vaporisation during hot dip coating of a steel strip

Procédé pour suppression la vaporisation de Zn lors de l'immersion à chaud d'une bande en acier

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE FR GB IT LU NL SE

• **Warnecke, Wilhelm, Dr.-Ing.**
D-46499 Hamminkeln (DE)

(30) Priorität: **14.01.1994 DE 4400886**

(74) Vertreter: **Cohausz & Florack**
Patentanwälte Kanzlerstrasse 8a
40472 Düsseldorf (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.07.1995 Patentblatt 1995/29

(73) Patentinhaber: **Thyssen Stahl Aktiengesellschaft**
47166 Duisburg (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 480 739 GB-A- 1 319 282
US-A- 4 466 999

(72) Erfinder:
• **Dürr, Wilhelm, Dr. Phys.**
D-46537 Dinslaken (DE)
• **Helberg, Peter, Dipl.-Ing.**
D-47441 Moers (DE)

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 214**
(C-434) 10. Juli 1987 & JP-A-62 030 864
(SUMITOMO METAL IND) 9. Februar 1987

EP 0 663 454 B2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Unterdrückung der Zinkdampfbildung beim Schmelztauchbeschichten eines Stahlbandes.

[0002] Beim kontinuierlichen Schmelztauchbeschichten von Stahlbändern gelangt das in mehreren Stufen vorbehandelte Stahlband über einen Rüssel in das mit flüssigem Zink gefüllte Becken der Schmelztauchbeschichtungsanlage. Aufgrund des hohen Dampfdruckes von Zink über der flüssigen Phase verdampfen von der Badoberfläche im Rüssel verhältnismäßig große Mengen an Zink, wenn man nicht geeignete Gegenmaßnahmen trifft. Der Zinkdampf strömt dann entgegen der Bandlaufrichtung und sublimiert an den kühleren Rüsselwänden oder spätestens an den Wänden im Bereich der vorgeschalteten Kühlzone. Das hat zur Folge, daß sich zum einen die Wände dieser Anlagenbereiche in erheblichem Maße mit Zinksublimat bedecken, wodurch häufige Reinigung erforderlich wird. Störender sind aber abgelagerte Zinkstaubpartikel, die sich während des Betriebs von den Wänden des Rüssels, an denen sie sich zunächst abgelagert hatten, ablösen und auf dem Stahlband niederschlagen. Dort führen die Zinkstaubpartikel nach dem Beschichtungsprozeß zu störenden Oberflächenfehlern. Diese sind angesichts der gestiegenen Anforderungen der Kunden an die Qualität von oberflächenveredeltem Stahlband, z.B. beim Einsatz der Bleche für Außenhautteile von Kraftfahrzeugen, nicht akzeptabel.

[0003] Man hat bereits Maßnahmen getroffen, um der störenden Zinkdampfbildung entgegenzuwirken. So hat man zunächst durch eine Taupunktkontrolle des Schutzgases (Inertgas oder Stickstoff) im Rüssel oberhalb der Zinkbadoberfläche dafür gesorgt, daß möglichst wenig Wasserdampf vorhanden ist, der durch Dissoziation Sauerstoff abspaltet, der sich mit dem Zinkdampf zu Zinkoxid umsetzt. Man war lange der Meinung, daß die auftretenden Oberflächenfehler auf der Bildung von Zinkoxid beruhen. Als weitere Maßnahme hat man in begrenzter Menge Wasserstoff dem Inertgas zugemischt.

[0004] Die EP 0 172 681 enthält dann die Lehre, in genau begrenzter Menge Wasserdampf in die Schutzgasatmosphäre im Rüssel oberhalb der Zinkbadoberfläche einzuleiten. Mit dem eingeleiteten Inert- oder Stickstoffgas wurden 250 bis 4500 ppm Wasserdampf und 1 bis 8 Vol.-% Wasserstoff eingeblasen. Durch Dissoziation des Wasserdampfes wurde auf der Zinkbadoberfläche Zinkoxid gebildet, welches die Zinkbadoberfläche abdeckt und als Sperrschicht eine weitere Zinkverdampfung verhindert. In der Praxis weist dieses bekannte Verfahren gemäß EP 0 172 681 jedoch Nachteile auf. Der angehobene Wasserdampfgehalt im Rüssel führt bei einer Vielzahl von Stählen zu Oberflächenfehlern am Band. Durch den Zerfall von Wassermolekülen entsteht atomarer Wasserstoff, der in die Stahlbandoberfläche eindiffundiert. Beim Abkühlen des

tauchbeschichteten Stahlbandes entstehen im Bereich von Einschlußzeilen, in denen sich der atomare Wasserstoff anlagert, Auswölbungen an der Stahloberfläche. Diese beeinträchtigen die Ebenheit und das Aussehen der beschichteten Stahloberfläche und sind nicht tolerierbar.

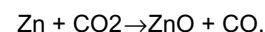
[0005] Außerdem sind aufwendige Kontroll- und Steuerungsmaßnahmen erforderlich, um den Wasserdampfgehalt in den engen Grenzen einzustellen und durch kontrollierte Zufuhr aufrechtzuerhalten.

[0006] Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ohne die geschilderten Nachteile des aus der EP 0 172 681 bekannten Verfahrens die Zinkverdampfung aus dem Zinktauchbad zu unterdrücken, insbesondere soll durch die zu treffende Maßnahme das zu beschichtende Stahlband in seiner Qualität nicht beeinträchtigt werden.

[0007] Gegenstand des Erfindung ist ein Verfahren nach dem unabhängigen Anspruch 1; bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche 2 und 3.

[0008] Zur Lösung der gestellten Aufgabe wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, daß die Schutzgasatmosphäre im Rüssel oberhalb der Zinkbadoberfläche zusätzlich Kohlendioxid sowie ein reduzierendes Gas, wie beispielsweise Wasserstoff und/oder Kohlenmonoxid enthält. Bevorzugt soll der Anteil von Kohlendioxid in der Atmosphäre des Rüssels mindestens 0,05 bis etwa 8 Vol.-%, bevorzugt 0,5 bis 4 Vol.-%, betragen. Der Anteil von Wasserstoff kann bis 20 Vol.-%, der von Kohlenmonoxid bis 10 Vol.-% betragen. Das Verhältnis von reduzierendem Gas zu Kohlendioxid in der Schutzgasatmosphäre des Rüssels beträgt, mindestens 1:1 d.h. also, bevorzugt sollte ein Überschuß an reduzierendem Gas vorhanden sein.

[0009] Nach der Erfindung wird in den Rüssel oberhalb der Zinkbadoberfläche ein Gasgemisch, bestehend aus Stickstoff oder einem Inertgasgemisch sowie aus Kohlendioxid und einem reduzierenden Gas eingeleitet. Die einzelnen Gase des Gemisches werden über herkömmliche Massendurchflußregler durch ein Zuleitungsrohr in den Rüssel eingespeist. An der Badoberfläche reagiert Zink mit dem Kohlendioxid nach der chemischen Formel



[0010] Um eine Bildung überschüssigen Sauerstoffs bei der Dissoziation von Kohlendioxid zu vermeiden, muß die Schutzgasatmosphäre im Rüsselbereich ein reduzierendes Gas, wie beispielsweise Wasserstoff oder Kohlenmonoxid, als Regulativ im Überschuß enthalten. Hierdurch wird also verhindert, daß aus der Dissoziation von Kohlendioxid entstehender Sauerstoff mit der Stahlbandoberfläche unter Oxidbildung reagiert.

[0011] Aufgrund der erfindungsgemäßen Verfahrensweise kann auf eine Befeuchtung der Schutzgasatmosphäre mit Wasserdampf verzichtet werden. Dadurch ist

das erfindungsgemäße Verfahren gegenüber der bekannten Taupunktsteuerung der Schutzgasatmosphäre bzw. der gesteuerten Wasserdampfung zur Schutzgasatmosphäre einfacher und kostengünstiger durchführbar.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Unterdrückung der Zinkverdampfung beim Schmelztauchbeschichten eines Stahlbandes mit Zink oder Zinklegierungen, **dadurch gekennzeichnet, daß** im Einlaufbereich der Zinkbeschichtungsanlage eine Schutzgasatmosphäre aus einem Gemisch eines Inertgases, mit Wasserstoff und/oder Kohlenmonoxid als reduzierenden Gasen und zusätzlich Kohlendioxid aufrechterhalten wird, wobei das Verhältnis von reduzierendem Gas zu Kohlendioxid in der Schutzgasatmosphäre mindestens 1:1 beträgt. 10
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Schutzgasatmosphäre 0,05 bis 8 Vol.-%, bevorzugt 0,5 bis 4 Vol.-% CO₂, zugemischt werden. 25
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Schutzgasatmosphäre bis 20 % H₂ und bis 10 % CO zugesetzt werden. 30

Claims

1. A process for suppressing zinc vaporisation during the hot dip coating of a steel strip with zinc or zinc alloys, **characterised in** the inlet zone of the zinc coating installation a protective gas atmosphere is maintained consisting of a mixture of an inert gas with hydrogen and/or carbon monoxide as reducing gases and additional carbon dioxide, wherein the ratio of reducing gases and additional carbon dioxide, wherein the ration of reducing gases to carbon dioxide in the protective gas atmosphere is at least 1:1. 35 40 45
2. A process according to Claim 1 **characterised in that** 0.05 to 8% by volume preferably 0.5 to 4% by volume CO₂ are admixed to the protective gas atmosphere. 50
3. A process according to Claims 1 or 2 **characterised in that** up to 20% H₂ and up to 10% CO are added to the protective gas atmosphere. 55

Revendications

1. Procédé pour la suppression de la vaporisation du zinc lors de la galvanisation à chaud d'une bande en acier au moyen de zinc ou d'alliages de zinc, **caractérisé en ce qu'**une atmosphère de gaz protecteur, formée d'un mélange d'un gaz inerte avec de l'hydrogène et/ou du monoxyde de carbone en tant que gaz réducteur et, en sus, du dioxyde de carbone est maintenue dans la zone d'entrée de l'installation de galvanisation et que le gaz réducteur est par rapport au dioxyde de carbone d'au moins 1 à 1. 5 10
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé à ce que 0,05 à 8% en volume, de préférence 0,5 à 4% en volume, de CO₂ sont mélangés à l'atmosphère de gaz protecteur. 15
3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** jusqu'à 20% de H₂ et jusqu'à 10% de CO sont ajoutés à l'atmosphère de gaz protecteur. 20 25