



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2004 059 566 B3 2006.08.03

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2004 059 566.6

(51) Int Cl.⁸: C23C 2/02 (2006.01)

(22) Anmelddatum: 09.12.2004

(43) Offenlegungstag: –

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 03.08.2006

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

ThyssenKrupp Steel AG, 47166 Duisburg, DE

(74) Vertreter:

COHAUSZ & FLORACK, 40211 Düsseldorf

(72) Erfinder:

Leuschner, Ronny, Dipl.-Ing., 44263 Dortmund, DE;
Meurer, Manfred, 47495 Rheinberg, DE;
Warnecke, Wilhelm, Dr., 46499 Hamminkeln, DE;
Zeizinger, Sabine, Dipl.-Ing., 45478 Mülheim, DE;
Nothacker, Gernot, Dipl.-Ing., 44143 Dortmund, DE;
Ullmann, Michael, Dipl.-Ing., 44797 Bochum, DE;
Schaffrath, Norbert, Dipl.-Ing., 59075 Hamm, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

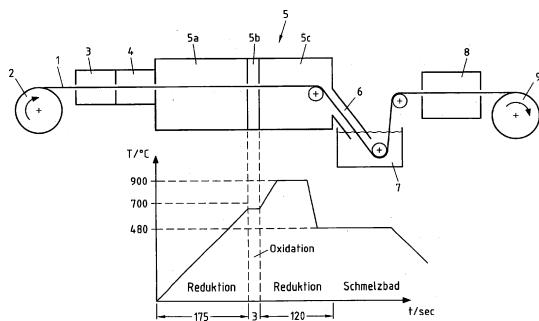
DE 695 07 977 T2

DE 689 12 243 T2

JP 02-2 85 057 A

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Schmelztauchbeschichten eines Bandes aus höherfestem Stahl**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Schmelztauchbeschichten eines Bandes aus höherfestem Stahl mit verschiedenen Legierungsbestandteilen mit Zink und/oder Aluminium. Dafür wird das Band in einem Durchlaufofen zunächst in einer reduzierenden Atmosphäre auf eine Temperatur von ca. 650°C erwärmt, bei der die Legierungsbestandteile in nur geringen Mengen an die Oberfläche des Bandes diffundieren. Die dabei überwiegend aus Reineisen bestehende Oberfläche wird durch eine sehr kurze Wärmebehandlung bei einer Temperatur von bis zu 750°C in einer im Durchlaufofen integrierten Reaktionskammer mit oxidierender Atmosphäre in eine Eisenoxidschicht umgewandelt. Diese Eisenoxidschicht verhindert bei einer anschließenden Glühbehandlung bei einer höheren Temperatur in einer reduzierenden Atmosphäre das Diffundieren der Legierungsbestandteile an die Oberfläche des Bandes. In der reduzierenden Atmosphäre wird die Eisenoxidschicht in eine Reineisenschicht umgewandelt, auf der im Schmelztauchbad das Zink und/oder Aluminium optimal haftend aufgebracht wird.



Beschreibung

[0001] Im Automobilkarosseriebau werden aus Gründen des Korrosionsschutzes warm- oder kaltgewalzte, oberflächenveredelte Bleche aus Stahl eingesetzt. Die an solche Bleche gestellten Anforderungen sind vielfältig. Sie sollen einerseits gut verformbar sein und andererseits eine hohe Festigkeit haben. Die hohe Festigkeit erreicht man durch Zusatz von bestimmten Legierungsbestandteilen, wie Mn, Si, Al und Cr, zum Eisen. Um das Eigenschaftsprofil solcher Stähle zu optimieren, ist es üblich, die Bleche unmittelbar vor dem Beschichten mit Zink und/oder Aluminium im Schmelzbad zu glühen. Während das Schmelztauchbeschichten von Stahlbändern, die nur geringe Anteile an den genannten Legierungsbestandteilen enthalten, unproblematisch ist, gibt es beim Schmelztauchbeschichten von Stahlblech mit höheren Legierungsanteilen Schwierigkeiten. An der Oberfläche des Stahlbleches ergeben sich Haftungsängste des Überzugs, und es bilden sich sogar unbeschichtete Stellen.

Stand der Technik

[0002] Im Stand der Technik gibt es eine Vielzahl von Versuchen, diese Schwierigkeiten zu vermeiden. Eine optimale Lösung des Problems scheint es allerdings noch nicht zu geben.

[0003] Bei einem bekannten Verfahren zum Schmelztauchbeschichten eines Bandes aus Stahl mit Zink durchläuft das zu beschichtende Band einen direkt beheizten Vorwärmer (DFF = Direct Fired Furnace). An den eingesetzten Gasbrennern kann durch Veränderung des Gas-Luft-Gemisches eine Erhöhung des Oxidationspotentials in der das Band umgebenden Atmosphäre erzeugt werden. Das erhöhte Sauerstoffpotential führt zu einer Oxidation des Eisens an der Bandoberfläche. In einer anschließenden Ofenstrecke wird die so gebildete Eisenoxid schicht reduziert. Eine gezielte Einstellung der Oxidschichtdicke an der Bandoberfläche ist sehr schwierig. Bei großer Bandgeschwindigkeit ist sie dünner als bei kleiner Bandgeschwindigkeit. Folglich lässt sich in der reduzierenden Atmosphäre keine eindeutig definierte Beschaffenheit der Bandoberfläche erzeugen. Das kann wiederum zu Haftungsproblemen des Überzugs an der Bandoberfläche führen.

[0004] In modernen Schmelztauchbeschichtungslinien mit einem RTF-Vorwärmer (RTF = Radiant Tube Furnace) werden im Gegensatz zur vorbeschriebenen bekannten Anlage keine gasbeheizten Brenner verwendet. Eine Voroxidation des Eisens über eine Veränderung des Gas-Luft-Gemisches kann daher nicht erfolgen. In diesen Anlagen erfolgt vielmehr die komplette Glühbehandlung des Bandes in einer Schutzgasatmosphäre. Bei einer solchen Glühbehandlung eines Bandes aus Stahl mit höheren Legie-

rungsbestandteilen können jedoch diese Legierungs bestandteile an die Bandoberfläche diffundieren und hier nicht reduzierbare Oxide bilden. Diese Oxide behindern eine einwandfreie Beschichtung mit Zink und/oder Aluminium im Schmelzbad.

[0005] Aus der Patentliteratur sind verschiedene Verfahren zum Schmelztauchbeschichten eines Stahlbandes mit verschiedenen Beschichtungsmaterialien bekannt.

[0006] Aus der DE 689 12 243 T2 ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Heisstauchbeschichtung eines Stahlbandes mit Aluminium bekannt, bei dem das Band in einem Durchlaufofen erwärmt wird. In einer ersten Zone werden Oberflächenverunreinigungen entfernt. Dafür hat die Ofenatmosphäre eine sehr hohe Temperatur. Da das Band diese Zone aber mit hoher Geschwindigkeit durchläuft, wird es nur etwa auf die halbe Temperatur der Atmosphäre erwärmt. In der anschließenden zweiten Zone, die unter Schutzgas steht, wird das Band auf die Temperatur des Beschichtungsmaterials Aluminium erwärmt.

[0007] Aus der DE 695 07 977 T2 ist ein zweistufiges Heisstauchbeschichtungsverfahren eines Chrom enthaltenden Stahllegierungsbandes bekannt, hier wird das Band in einer ersten Stufe geglüht, um an der Bandoberfläche eine Eisenanreicherung zu erhalten. Anschließend wird das Band in einer nicht oxydierenden Atmosphäre auf die Temperatur des Beschichtungsmetalls erhitzt.

[0008] Aus der JP 02285057 A ist bekannt, ein Stahlband in einem mehrstufigen Verfahren zu verzinken. Dafür wird das zuvor gereinigte Band in einer nicht oxydierenden Atmosphäre bei einer Temperatur von etwa 820 °C behandelt. Dann wird das Band bei etwa 400 °C bis 700 °C in einer schwach oxydierenden Atmosphäre behandelt, bevor es an seiner Oberfläche in einer reduzierenden Atmosphäre reduziert wird. Abschließend wird das auf etwa 420 °C bis 500 °C abgekühlte Band in üblicher Weise verzinkt.

Aufgabenstellung

[0009] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Schmelztauchbeschichten eines Bandes aus höherfestem Stahl mit Zink und/oder Aluminium zu entwickeln, mit dem ein Stahlband mit einer optimal veredelten Oberfläche in einer RTF-Anlage produziert wird.

[0010] Die Lösung dieser Aufgabe besteht in folgenden Verfahrensschritten:

- Das Band wird in einer reduzierenden Atmosphäre mit einem H₂-Gehalt von mindestens 2% bis 8% auf eine Temperatur von 650°C bis 750°C erwärmt, bei der die Legierungsbestandteile noch nicht oder in nur geringen Mengen an die Oberflä-

che diffundieren.

b) Die überwiegend aus Reineisen bestehende Oberfläche wird durch eine 1 bis 10 sec dauernde Wärmebehandlung des Bandes bei einer Temperatur von 650°C bis 750°C in einer im Durchlaufofen integrierten Reaktionskammer mit einer oxidierenden Atmosphäre mit einem O₂-Gehalt von 0,01 bis 1% in eine Eisenoxidschicht umgewandelt.

c) Das Band wird anschließend in einer reduzierenden Atmosphäre mit einem H₂-Gehalt von 2% bis 8% durch weitere Erwärmung bis auf maximal 900°C geglüht und anschließend bis auf die Temperatur des Schmelzbades abgekühlt, wobei die Eisenoxidschicht mindestens an ihrer Oberfläche in Reineisen reduziert wird.

[0011] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird im ersten Schritt verhindert, dass bei der Erwärmung wesentliche Legierungsbestandteile an die Oberfläche des Bandes diffundieren. Optimal wäre es, wenn eine Diffusion von Legierungsbestandteilen an die Oberfläche des Bandes ganz verhindert werden könnte, was allerdings aus praktischen Gründen kaum möglich ist. Entscheidend ist, dass die Diffusion von Legierungsbestandteilen an die Oberfläche so weit unterdrückt wird, dass im folgenden Schritt eine wirksame Eisenoxidschicht gebildet werden kann, die verhindert, dass bei der erhöhten Glühtemperatur weitere Legierungsbestandteile an die Oberfläche diffundieren. So kann bei der Glühbehandlung in der reduzierenden Atmosphäre eine Reineisen-schicht entstehen, die für eine vollflächige und fest haftende Beschichtung aus Zink und/oder Aluminium sehr gut geeignet ist.

[0012] Optimal ist das Ergebnis dann, wenn die in der oxidierenden Atmosphäre erzeugte Eisenoxidschicht vollständig in Reineisen reduziert wird, weil dann der Überzug auch bezüglich seiner Verformungs- und Festigkeitseigenschaften optimiert ist.

[0013] Nach einer Ausgestaltung der Erfindung wird bei der Behandlung des Bandes auf der Strecke mit der oxidierenden Atmosphäre die Dicke der sich bildenden Oxidschicht gemessen und in Abhängigkeit von dieser Dicke und der von der Durchlaufgeschwindigkeit des Bandes abhängigen Behandlungszeit der O₂-Gehalt derart eingestellt, dass die Oxidschicht anschließend vollständig reduziert werden kann. Die Änderung der Durchlaufgeschwindigkeit des Bandes z.B. infolge von Störungen lässt sich auf diese Art und Weise ohne Nachteil für die Oberflächenqualität des schmelzauchbeschichteten Bandes berücksichtigen.

[0014] Gute Ergebnisse bei der Durchführung des Verfahrens wurden erzielt, wenn eine Oxidschicht mit einer Dicke von maximal 300 Nanometer erzeugt wird. Gute Ergebnisse wurden ferner erzielt, wenn

die der Oxidation vorgeschaltete Erwärmung des Bandes auf 650 bis 750°C max. 250 sec dauert. Die der Oxidation nachgeschaltete Wärmebehandlung mit anschließender Abkühlung des Bandes sollte länger als 50 sec dauern.

[0015] Als Legierungsbestandteile sollte der höherfeste Stahl mindestens eine Auswahl folgender Bestandteile enthalten: Mn > 0,5%, Al > 0,2%, Si > 0,1%, Cr > 0,3%. Weitere Bestandteile wie z.B. Mo, Ni, V, Ti, Nb und P können beigegeben werden.

[0016] Ein wesentliches Charakteristikum der Erfindung ist, dass die Wärmebehandlung des Bandes in der reduzierenden Atmosphäre sowohl beim Aufwärmen als auch späteren Glühen im Vergleich zur Wärmebehandlung in der oxidierenden Atmosphäre um ein Vielfaches länger dauert. Das führt dazu, dass das Volumen der oxidierenden Atmosphäre im Vergleich zum übrigen Volumen der reduzierenden Atmosphäre sehr klein ist. Das hat den Vorteil, dass auf Veränderungen des Behandlungsprozesses, insbesondere der Durchlaufgeschwindigkeit und der Bildung der Oxidationsschicht schnell reagiert werden kann. In diesem Sinne erfolgt die Wärmebehandlung des Bandes in der reduzierenden Atmosphäre in einem Durchlaufofen mit einer integrierten Kammer mit der oxidierenden Atmosphäre, wobei das Volumen der Kammer zu dem übrigen Volumen des Durchlaufofens um ein Vielfaches kleiner ist.

[0017] Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders gut für das Feuerverzinken geeignet. Das Schmelzbad kann aber auch aus Zink-Aluminium oder Aluminium mit Silizium-Zusätzen bestehen. In jedem Fall, ob Zink oder Aluminium allein oder gemeinsam, sollte deren Anteil an der Schmelze in der Summe mindestens 85% ausmachen. Dafür bekannte, charakteristische Überzüge sind z.B.:

Z: 99%Zn

ZA: 95%Zn + 5%Al

AZ: 55%Al + 43,4%Zn + 1,6%Si

AS: 89–92%Al + 8–11%Si

[0018] Im Falle eines Zinküberzugs (Z) kann dieser durch Wärmebehandlung (Diffusionsglühen) in eine verformungsfähige Zink-Eisenschicht (galvanealed Überzug) umgewandelt werden.

Ausführungsbeispiel

[0019] Im folgenden wird die Erfindung anhand einer Skizze näher erläutert, die eine Verzinkungsanlage mit einem Durchlaufofen schematisch zeigt, wobei für den Durchlaufofen über der Durchlaufzeit die Temperatur aufgetragen ist.

[0020] Ein warmgewalztes oder kaltgewalztes Band 1 aus höherfestem Stahl mit Gehalten an Mn, Al, Si und Cr oder einigen dieser Legierungsbestandteile,

gegebenenfalls aber auch mit weiteren Legierungsbestandteilen, insbesondere TRIP-Stahl, wird von einem Coil **2** abgezogen und durch eine Beize **3** und/oder eine andere Anlage **4** zur Oberflächenreinigung geleitet. Das gereinigte Band **1** gelangt dann in einen Durchlaufofen **5**. Aus dem Durchlaufofen **5** gelangt das Band **1** über eine zur Atmosphäre abgeschlossene Schleuse **6** in ein Schmelzauchbad **7** mit Zink. Von dort gelangt es über eine Kühlstrecke **8** oder eine Einrichtung zur Wärmebehandlung zu einer Aufwickelstation **9** in Form eines Coils. Anders als in der Skizze dargestellt, durchläuft das Band **1** in Wirklichkeit nicht in gerader Linie den Durchlaufofen **5**, sondern mäanderförmig, um bei praktikabler Länge des Durchlaufofens **5** ausreichend lange Behandlungszeiten erreichen zu können.

[0021] Der Durchlaufofen **5** ist in drei Zonen **5a**, **5b**, **5c** aufgeteilt. Die mittlere Zone **5b** bildet eine Reaktionskammer und ist gegenüber der ersten und letzten Zone **5a**, **5c** atmosphärisch abgeschlossen. Ihre Länge beträgt nur etwa 1/100 der gesamten Länge des Durchlaufofens **5**. Aus Gründen der besseren Darstellung ist die Zeichnung insoweit nicht maßstabgerecht. Entsprechend der unterschiedlichen Längen der Zonen sind auch die Behandlungszeiten des durchlaufenden Bandes **1** in den einzelnen Zonen **5a**, **5b**, **5c** unterschiedlich.

[0022] In der ersten Zone **5a** herrscht eine reduzierende Atmosphäre. Eine typische Zusammensetzung dieser Atmosphäre besteht aus 2% bis 8% H₂ und Rest N₂. In dieser Zone **5a** des Durchlaufofens **1** erfolgt eine Erwärmung des Bandes auf 650 bis 750°C. Bei dieser Temperatur diffundieren die genannten Legierungsbestandteile in nur geringen Mengen an die Oberfläche des Bandes **1**.

[0023] In der mittleren Zone **5b** wird die Temperatur der ersten Zone **5a** im wesentlichen nur gehalten. Ihre Atmosphäre ist aber sauerstoffhaltig. Der O₂-Gehalt liegt zwischen 0,01 bis 1%. Er kann eingestellt werden. Er hängt davon ab, wie lang die Behandlungszeit ist. Ist die Behandlungszeit kurz, ist der O₂-Gehalt hoch, während er bei langer Behandlungszeit gering ist. Bei dieser Behandlung bildet sich an der Oberfläche des Bandes eine Eisenoxidschicht. Die Dicke dieser Eisenoxidschicht kann durch optische Mittel gemessen werden. In Abhängigkeit von der gemessenen Dicke und der Durchlaufgeschwindigkeit wird der O₂-Gehalt der Atmosphäre eingestellt. Da die mittlere Zone **5b** im Vergleich zur gesamten Ofenlänge sehr kurz ist, ist das Kamervolumen entsprechend klein. Deshalb ist die Reaktionszeit für eine Änderung der Zusammensetzung der Atmosphäre klein.

[0024] In der anschließenden letzten Zone **5c** findet eine weitere Erwärmung bis auf ca. 900°C statt, bei der das Band **1** geglüht wird. Diese Wärmebehand-

lung erfolgt in einer reduzierenden Atmosphäre mit einem H₂-Gehalt von 2% bis 8% und Rest N₂. Während dieser Glühbehandlung verhindert die Eisenoxidschicht, dass Legierungsbestandteile an die Bandoberfläche diffundieren. Da die Glühbehandlung in einer reduzierenden Atmosphäre erfolgt, wird die Eisenoxidschicht in eine Reineisenbeschichtung umgewandelt. Das Band **1** wird dabei auf seinem weiteren Weg in Richtung des Schmelzauchbades **7** weiter abgekühlt, so dass es bei Verlassen des Durchlaufofens **5** etwa die Temperatur des Schmelzauchbades **7** von etwa 480°C hat. Da das Band **1** nach Verlassen des Durchlaufofens **5** an seiner Oberfläche aus Reineisen besteht, bietet es für das Zink des Schmelzauchbades **7** eine optimale Grundlage für eine haftfeste Verbindung.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Schmelzauchbeschichten eines Bandes aus höherfestem Stahl mit verschiedenen Legierungsbestandteilen, insbesondere Mn, Al, Si und/oder Cr, in einem Schmelzbad aus insgesamt mindestens 85% Zink und/oder Aluminium im Durchlauf mit folgenden Verfahrensschritten:

- a) Das Band wird in einer reduzierenden Atmosphäre mit einem H₂-Gehalt von mindestens 2% bis 8% auf eine Temperatur von 650°C bis 750°C erwärmt, bei der die Legierungsbestandteile noch nicht oder nur in geringen Mengen an die Oberfläche diffundieren.
- b) Die überwiegend aus Reineisen bestehende Oberfläche wird durch eine 1 bis 10 s dauernde Wärmebehandlung des Bandes bei einer Temperatur von 650°C bis 750°C in einer im Durchlaufofen integrierten Reaktionskammer mit einer oxidierenden Atmosphäre mit einem O₂-Gehalt von 0,01% bis 1% in eine Eisenoxidschicht umgewandelt.
- c) Das Band wird anschließend in einer reduzierenden Atmosphäre mit einem H₂-Gehalt von 2% bis 8% durch weitere Erwärmung bis auf maximal 900°C geglüht und anschließend bis auf Schmelzbadtemperatur abgekühlt, wobei die Eisenoxidschicht mindestens an ihrer Oberfläche in Reineisen reduziert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erzeugte Eisenoxidschicht vollständig in Reineisen reduziert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Behandlung des Bandes auf der Strecke mit der oxidierenden Atmosphäre die Dicke der sich bildenden Oxidschicht gemessen und in Abhängigkeit von dieser Dicke und der von der Durchlaufgeschwindigkeit des Bandes abhängigen Behandlungszeit der O₂-Gehalt derart eingestellt wird, dass die Oxidschicht anschließend vollständig reduziert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine Oxidschicht mit einer Dicke von

max. 300 nm erzeugt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die der Oxidation vorgeschaltete Erwärmung des Bandes auf 650°C bis 750°C max. 250 s dauert.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die der Oxidation nachgeschaltete weitere Wärmebehandlung mit anschließender Abkühlung des Bandes länger als 50 s dauert.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der höherfeste Stahl mindestens eine Auswahl folgender Legierungsbestandteile enthält: Mn > 0,5%, Al > 0,2%, Si > 0,1%, Cr > 0,3%.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmebehandlung des Bandes in der reduzierenden Atmosphäre in einem Durchlaufofen mit einer integrierten Kammer mit der oxidierenden Atmosphäre erfolgt, wobei das Volumen der Kammer zu dem übrigen Volumen des Durchlaufofens um ein Vielfaches kleiner ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Band nach dem Feuerverzinken wärmebehandelt wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

