



(11) **EP 2 054 536 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
03.11.2010 Patentblatt 2010/44

(51) Int Cl.:
C23C 2/02 ^(2006.01) **C23C 2/06** ^(2006.01)
C23C 2/12 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07802701.8**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2007/058602

(22) Anmeldetag: **20.08.2007**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2008/022980 (28.02.2008 Gazette 2008/09)

(54) **VERFAHREN ZUM BESCHICHTEN EINES 6 - 30 GEW.-% MN ENTHALTENDEN WARM- ODER KALTGEWALZTEN STAHLBANDS MIT EINER METALLISCHEN SCHUTZSCHICHT**

PROCESS FOR COATING A HOT- OR COLD-ROLLED STEEL STRIP CONTAINING 6 - 30% BY WEIGHT OF MN WITH A METALLIC PROTECTIVE LAYER

PROCÉDÉ DE RECOUVREMENT D'UN FEUILLARD D'ACIER LAMINÉ À CHAUD OU À FROID ET CONTENANT DE 6 À 30 % EN POIDS DE MN PAR UNE COUCHE MÉTALLIQUE DE PROTECTION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE
SI SK TR**

- **LEUSCHNER, Ronny**
01099 Dresden (DE)
- **HOFMANN, Harald**
44357 Dortmund (DE)

(30) Priorität: **22.08.2006 DE 102006039307**

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.05.2009 Patentblatt 2009/19

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

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 1 612 288 WO-A-2005/017214
BE-A6- 1 011 131

(72) Erfinder:
• **MEURER, Manfred**
47495 Rheinberg (DE)

EP 2 054 536 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 zum Beschichten eines 6 - 30 Gew.-% Mn enthaltenden warm- oder kaltgewalzten Stahlbands mit einer metallischen Schutzschicht, insbesondere einer auf Zink basierenden Schutzschicht, bei dem das zu beschichtende Stahlband bei einer 800 - 1100 C° betragenden Glühtemperatur unter einer Stickstoff, Wasser und Wasserstoff enthaltenden Glühatmosfera geglüht und anschließend einer Schmelztauchbeschichtung unterzogen wird.

[0002] Stähle mit hohen Mangan-Gehalten eignen sich aufgrund ihrer günstigen Eigenschaftskombination aus hohen Festigkeiten von bis zu 1.400 MPa einerseits und extrem hohen Dehnungen (Gleichmaßdehnungen bis zu 70 % und Bruchdehnungen bis zu 90 %) andererseits grundsätzlich im besonderen Maße für die Verwendung im Bereich des Fahrzeugbaus, insbesondere im Automobilbau. Für diesen Einsatzzweck besonders geeignete Stähle mit hohen Mn-Gehalten von 6 Gew.-% bis 30 Gew.-% sind beispielsweise aus der DE 102 59 230 A1, der DE 197 27 759 C2 oder der DE 199 00 199 A1 bekannt. Aus den bekannten Stählen erzeugte Flachprodukte weisen bei hohen Festigkeiten ein isotropes Verformungsverhalten auf und sind darüber hinaus auch bei tiefen Temperaturen noch duktil.

[0003] Diesen Vorteilen steht jedoch gegenüber, dass hochmanganhaltige Stähle zu Lochfraß neigen und nur schwer zu passivieren sind. Diese im Vergleich zu niedriger legierten Stählen bei Einwirken erhöhter Chloridionen-Konzentrationen große Neigung zu lokal zwar begrenzter, jedoch intensiver Korrosion macht die Verwendung von zur Werkstoffgruppe der hochlegierten Stahlbleche gehörenden Stählen gerade im Karosseriebau schwierig. Zudem neigen hochmanganhaltige Stähle zu Flächenkorrosion, die das Spektrum ihrer Verwendung ebenfalls einschränkt.

[0004] Daher ist vorgeschlagen worden, auch Stahlflachprodukte, die aus hochmanganhaltigen Stählen erzeugt sind, in an sich bekannter Weise mit einem metallischen Überzug zu versehen, die den Stahl vor korrosivem Angriff schützt. So ist versucht worden, durch elektrolytisches Beschichten auf das Stahlmaterial eine Zinkbeschichtung aufzutragen.

[0005] Die auf diese Weise beschichteten, hochmanganlegierten Stahlbänder sind zwar durch die aufgetragene metallische Beschichtung gegen Korrosion geschützt. Allerdings ist das dazu erforderliche elektrolytische Beschichten ein verfahrenstechnisch relativ aufwändiges Verfahren. Dazu kommt die Gefahr einer für den Werkstoff schädlichen Wasserstoffaufnahme.

[0006] Praktische Versuche, Stahlbänder mit hohen Mangangehalten durch kostengünstiger durchführbares Schmelztauchbeschichten mit einer metallischen Schutzschicht zu versehen, brachten neben grundsätzlichen Problemen bei der Benetzung mit Schmelze insbesondere im Hinblick auf die bei einer Kaltverformung von dem Überzug geforderten Haftung auf dem Stahlsubstrat unbefriedigende Ergebnisse.

[0007] Als Grund für diese schlechten Haftungseigenschaften wurde die starke Oxidschicht ermittelt, die sich bei der für das Schmelztauchbeschichten unverzichtbaren Glühung einstellt. Die derart oxidierten Blechoberflächen lassen sich nicht mehr mit der erforderlichen Gleichmäßigkeit und Vollständigkeit mit dem Überzugsmetall benetzen, so dass das Ziel eines flächendeckenden Korrosionsschutzes nicht erreicht wird.

[0008] Die aus dem Bereich von hochlegierten, jedoch niedrigere Mn-Gehalte aufweisenden Stählen bekannten Möglichkeiten der Verbesserung der Benetzbarkeit durch Aufbringen einer Zwischenschicht aus Fe oder Ni führten bei Stahlblechen mit mindestens 6 Gew.-% Mangan nicht zu dem gewünschten Erfolg.

[0009] In der DE 10 2005 008 410 B3 ist vorgeschlagen worden, auf ein 6 - 30 Gew.-% Mn enthaltendes Stahlband vor der dem Schmelztauchbeschichten vorangehenden letzten Glühung eine Aluminiumschicht aufzutragen. Das auf dem Stahlband haftende Aluminium verhindert bei der der Schmelzbeschichtung vorgeschalteten Glühung des Stahlbands, dass dessen Oberfläche oxidiert. Anschließend bewirkt die Aluminium-Schicht nach Art eines Haftvermittlers, dass der durch die Schmelzbeschichtung erzeugte Überzug auch dann fest und vollflächig auf dem Stahlband haftet, wenn das Stahlband selbst aufgrund seiner Legierung dazu ungünstige Voraussetzungen bietet. Dazu wird bei dem bekannten Verfahren der Effekt genutzt, dass es bei der der Schmelzbeschichtung notwendig vorgeschalteten Glühbehandlung zu einer Diffusion des Eisens des Stahlbands in die Aluminiumschicht kommt. Im Zuge der Glühung entsteht auf dem Stahlband somit eine metallische, im Wesentlichen aus Al und Fe bestehende Auflage, die stoffschlüssig mit dem durch das Stahlband gebildeten Untergrund verbunden ist.

[0010] Ein anderes Verfahren zum Beschichten eines hochmanganhaltigen, 0,35 - 1,05 Gew.-% C, 16 - 25 Gew.-% Mn, Rest Eisen sowie unvermeidbare Verunreinigungen enthaltendes Stahlband ist aus der WO 2006/042931 A1 bekannt. Gemäß diesem bekannten Verfahren wird das derart zusammengesetzte Stahlband zunächst kaltgewalzt und anschließend rekristallisierend in einer Atmosphäre geglüht, die sich in Bezug auf Eisen reduzierend verhält. Dabei sind die Glühparameter so gewählt, dass sich auf dem Stahlband beidseitig eine Zwischenschicht einstellt, die im Wesentlichen vollständig aus amorphem Oxid (FeMn)O besteht, und sich zusätzlich eine äußere Schicht einstellt, die aus kristallinem Mn-Oxid besteht, wobei die Dicke der beiden Schichten mindestens 0,5 µm beträgt. Praktische Untersuchungen haben gezeigt, dass auch derart aufwändig vorbeschichtete Stahlbänder in der Praxis nicht die für eine Kaltverformung geforderte Haftung auf dem Stahlsubstrat aufweisen.

[0011] Neben dem voranstehend erläuterten Stand der Technik ist aus der JP 07-216524 A ein Verfahren zum Heißtauchbeschichten einer warmgewalzten Stahlplatte bekannt, die eine hohe Zugfestigkeit aufweist. Im Zuge dieses

bekannten Verfahrens wird die Stahlplatte zunächst entzundert, gebeizt und gereinigt. Dann wird sie schwach oxidiert, um auf ihr einen Eisenoxidfilm zu erzeugen, der eine Dicke von 500 - 10.000 Å aufweist. Dieser Eisenoxidfilm wird anschließend durch reduzierendes Erhitzen zu aktivem metallischem Eisen reduziert. Die reduzierende Erhitzung wird dabei so durchgeführt, dass eine selektive Oxidation von Si und Mn in dem Stahl und eine Konzentrierung dieser Elemente an der Oberfläche vermieden werden. Zu diesem Zweck wird das reduzierende Erhitzen unter einer Atmosphäre durchgeführt, deren Wasserstoffkonzentration im Bereich von 3 - 25 Vol-% so reguliert wird, dass sie einerseits ein für die Reduzierung des Eisenoxids ausreichendes Reduktionsvermögen aufweist, andererseits jedoch die selektive Oxidation von Si und Mn unterbleibt.

[0012] EP1612288 offenbart ein Verfahren zum Beschichten eines 0,1 - 2,5 Gew.-% Mn enthaltenden Stahlbands mit einer auf Zink basierenden Schutzschicht, bei dem das zu beschichtende Stahlband bei einer 650 - 900 °C betragenden Glühtemperatur unter einer Stickstoff, Wasser und Wasserstoff enthaltenden Glühatmosphäre gegläht und anschließend einem Schmelztauchbeschichten unterzogen wird.

[0013] BE1011131A6 offenbart ein Verfahren zum Beschichten eines Stahlbands mit einer auf Zink basierenden Schutzschicht, bei dem das zu beschichtende Stahlband unter einer Glühatmosphäre gegläht und anschließend einem Schmelztauchbeschichten unterzogen wird. Das Verhältnis des Wasser-Gehaltes zum Wasserstoff-Gehalt der Glühatmosphäre ist zwischen 0,07 und 0,35.

[0014] Ausgehend von dem voranstehend erläuterten Stand der Technik bestand die Aufgabe der Erfindung darin, ein Verfahren anzugeben, mit dem sich auf kostengünstige Weise hohe Mangangehalte aufweisende Stahlbleche Schmelztauchbeschichten lassen.

[0015] Diese Aufgabe ist bei einem Verfahren der eingangs angegebenen Art dadurch gelöst worden, dass erfindungsgemäß zur Herstellung einer im Wesentlichen von oxidischen Zwischenschichten freien metallischen Schutzschicht auf dem Stahlband das Verhältnis $\%H_2O/\%H_2$ des Wasser-Gehaltes $\%H_2O$ zum Wasserstoff-Gehalt $\%H_2$ der Glühatmosphäre in Abhängigkeit von der jeweiligen Glühtemperatur T_G wie folgt eingestellt wird:

$$\%H_2O/\%H_2 \leq 8 \cdot 10^{-15} \cdot T_G^{3,529}$$

[0016] Bei Berücksichtigung dieses $\%H_2O/\%H_2$ -Verhältnisses lässt sich über den gesamten Bereich der in Frage kommenden Glühtemperaturen T_G ein optimales Arbeitsergebnis gewährleisten.

[0017] Die Erfindung geht von der Erkenntnis aus, dass durch eine geeignete Einstellung der Glühatmosphäre, nämlich ihres Wasserstoff-Gehaltes im Verhältnis zu ihrem Wasser-Gehalt sowie ihres Taupunktes, sich beim Glühen eine Oberflächenbeschaffenheit des zu beschichtenden Stahlbands einstellt, die eine optimale Haftung des anschließend durch Schmelztauchbeschichten aufgetragenen metallischen Schutzüberzuges gewährleistet. Die erfindungsgemäß eingestellte Glühatmosphäre wirkt dabei sowohl gegenüber dem Eisen als auch gegenüber dem Mangan des Stahlbands reduzierend. Im Gegensatz zum beispielsweise in der WO 2006/042931 A1 beschriebenen Stand der Technik wird gemäß der Erfindung die Entstehung einer nach Feststellung der Erfinder die Haftung des Schmelzüberzuges auf dem hochmanganhaltigen Stahlsubstrat beeinträchtigenden Oxidschicht somit gezielt vermieden. Im Ergebnis wird auf diese Weise ein mit einem metallischen Überzug versehenes, hochfestes und gleichzeitig gut verformbares Stahlband erhalten, bei dem trotz seines hohen Mangangehalts eine überlegene Haftung des Überzuges gewährleistet ist. Diese ermöglicht es, erfindungsgemäß beschichtetes Stahlband problemlos zu Formteilen umzuformen, wie sie im Karosseriebau, insbesondere im Bereich des Automobilkarosseriebaus regelmäßig benötigt werden.

[0018] Typische, bei einem erfindungsgemäßen Verfahren angewendete Glühtemperaturen liegen im Bereich von 800 - 1100 °C. Über den gesamten Bereich dieser Glühtemperaturen sollte erfindungsgemäß das $\%H_2O/\%H_2$ -Verhältnis jeweils unterhalb von $4,5 \cdot 10^{-4}$ liegen.

[0019] Indem entsprechend des erfindungsgemäß vorgegebenen Zusammenhangs mit abnehmender Glühtemperatur auch das $\%H_2O/\%H_2$ -Verhältnis gesenkt wird, können optimierte Arbeitsergebnisse erreicht werden. Praktische Versuche haben dazu ergeben, dass sich der Erfolg der Erfindung bei einer Glühtemperatur von 850 °C besonders sicher einstellt, wenn das $\%H_2O/\%H_2$ -Verhältnis auf bis $2 \cdot 10^{-4}$ beschränkt wird. Bei einer Glühtemperatur von 950 °C ergibt sich eine besonders hohe Betriebssicherheit, wenn das $\%H_2O/\%H_2$ -Verhältnis höchstens $2,5 \cdot 10^{-4}$ beträgt. Vermindert werden kann das Verhältnis $\%H_2O/\%H_2$ dadurch, dass der H_2 -Gehalt angehoben oder der H_2O -Gehalt des Atmosphärgases abgesenkt wird.

[0020] Wird das erfindungsgemäß verarbeitete Stahlband ein oder mehrstufig kaltgewalzt, so kann das Stahlband bei den zwischen den einzelnen Kaltwalzschritten vorgenommenen Zwischenglühungen oder beim im Anschluss an das Kaltwalzen durchgeführte Glühen zur Vorbereitung des Schmelztauchbeschichtens unter der erfindungsgemäß eingestellten Glühatmosphäre gegläht werden.

[0021] Alternativ oder ergänzend dazu lassen sich das Glühen und das Schmelztauchbeschichten im kontinuierlichen Durchlauf durchführen. Diese Art der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens bietet sich insbesondere dann

an, wenn das Beschichten in einer konventionellen Bandbeschichtungsanlage ausgeführt wird, bei der in üblicher Weise ein Glühofen und das Schmelztauchbad inline angeordnet sind und in einer unterbrechungsfreien Abfolge kontinuierlich aufeinander folgend durchlaufen werden.

[0022] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zum Schmelztauchbeschichten von hochmanganhaltigen Stahlbändern mit einer im Wesentlichen vollständig aus Zn und unvermeidbaren Verunreinigungen bestehenden Schicht (so genannte "Z-Beschichtung"), mit einer Zink-Eisen-Schicht, die aus bis zu 92 Gew.-% Zn und bis zu 12 Gew.-% Fe besteht (so genannte "ZF-Beschichtung"), mit einer Aluminium-Zink-Schicht, deren Al-Gehalt bis zu 60 Gew.-% und deren Zn-Gehalt bis zu 50 Gew.-% (so genannte "AZ-Beschichtung") beträgt, mit einer Aluminium-Silizium-Schicht, die einen Al-Gehalt von bis zu 92 Gew.-% und einen Si-Gehalt von bis zu 12 Gew.-% aufweist (so genannte "AS-Beschichtung"), mit einer Zink-Aluminium-Schicht, die einen Gehalt von bis zu 10 Gew.-% Al, Rest Zink und unvermeidbare Verunreinigungen aufweist (so genannte "ZA-Beschichtung") oder mit einer Zink-Magnesium-Schicht, die einen Zn-Anteil von bis zu 99,5 Gew.-% und einen Mg-Anteil von bis zu 5 Gew.-% besitzt (so genannte "ZnMg-Beschichtung") sowie zusätzlich wahlweise bis zu 11 Gew.-% Al, bis zu 4 Gew.-% Fe und bis zu 2 Gew.-% Si enthalten kann.

[0023] Die erfindungsgemäße Vorgehensweise bei der Beschichtung ist insbesondere für solche Stahlbänder geeignet, die hoch legiert sind, um hohe Festigkeiten und gute Dehnungseigenschaften zu gewährleisten. Die Stahlbänder, die sich in erfindungsgemäßer Weise durch Schmelztauchbeschichten mit einem metallischen Schutzüberzug versehen lassen, enthalten dementsprechend typischerweise (in Gew.-%) C: $\leq 1,6$ %, Mn: 6 - 30 %, Al: ≤ 10 %, Ni: ≤ 10 %, Cr: ≤ 10 %, Si: ≤ 8 %, Cu: ≤ 3 %, Nb: $\leq 0,6$ %, Ti: $\leq 0,3$ %, V: $\leq 0,3$ %, P: $\leq 0,1$ %, B: $\leq 0,01$ %, N: $\leq 1,0$ %, Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen.

[0024] Besonders vorteilhaft wirken sich die durch die Erfindung erzielten Effekte bei der Beschichtung von hochlegierten Stahlbändern aus, die Mangan-Gehalte von mindestens 6 Gew.-% enthalten. So zeigt sich, dass ein Stahlgrundmaterial, welches (in Gew.-%) C: $\leq 1,00$ %, Mn: 20,0 - 30,0 %, Al: $\leq 0,5$ %, Si: $\leq 0,5$ %, B: $\leq 0,01$ %, Ni: $\leq 3,0$ %, Cr: $\leq 10,0$ %, Cu: $\leq 3,0$ %, N: $< 0,6$ %, Nb: $< 0,3$ %, Ti: $< 0,3$ %, V: $< 0,3$ %, P: $< 0,1$ %, Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen enthält, sich besonders gut mit einem vor Korrosion schützenden Überzug beschichten lässt.

[0025] Gleiches gilt, wenn ein Stahl als Grundmaterial eingesetzt wird, der (in Gew.-%) C: $\leq 1,00$ %, Mn: 7,00 - 30,00 %, Al: 1,00 - 10,00 %, Si: $> 2,50$ - 8,00 % (wobei gilt, dass die Summe aus Al-Gehalt und Si-Gehalt $> 3,50$ - 12,00 % ist), B: $< 0,01$ %, Ni: $< 8,00$ %, Cu: $< 3,00$ %, N: $< 0,60$ %, Nb: $< 0,30$ %, Ti: $< 0,30$ %, V: $< 0,30$ %, P: $< 0,01$ %, Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen enthält.

[0026] Mit der Erfindung steht ein kostengünstiger Weg zur Verfügung, hochmanganhaltige Stahlbänder auf wirtschaftliche Weise so gegen Korrosion zu schützen, dass sie für die Produktion von Karosserien für den Fahrzeugbau, insbesondere den Automobilbau, eingesetzt werden können, bei deren praktischem Einsatz sie besonders korrosiven Medien ausgesetzt sind.

[0027] Wie bei der üblichen Schmelztauchbeschichtung können sowohl warmgewalzte als auch kaltgewalzte Stahlbänder in erfindungsgemäßer Weise beschichtet werden.

[0028] Nachfolgend wird die Erfindung anhand einer Ausführungsbeispiel darstellenden Zeichnung näher erläutert. Es zeigen jeweils schematisch:

Abb. 1 die Aufnahme eines in erfindungsgemäßer Weise mit einem Zinküberzug versehenen Stahlblechs nach einem Kugelschlagtest;

Abb. 2 die Aufnahme eines zum Vergleich in einer von der Erfindung abweichenden Weise mit einem Zinküberzug versehenen Stahlblechs nach einem Kugelschlagtest;

Abb. 3 die Aufnahme eines zweiten in erfindungsgemäßer Weise mit einem Zinküberzug versehenen Stahlblechs nach einem Kugelschlagtest;

Abb. 4 die Aufnahme eines zweiten zum Vergleich in einer von der Erfindung abweichenden Weise mit einem Zinküberzug versehenen Stahlblechs nach einem Kugelschlagtest;

Diag. 1 das Verhältnis $\%H_2O/\%H_2$ des Wasser-Gehaltes $\%H_2O$ zum Wasserstoff-Gehalt $\%H_2$ der Glühatmosfera in Abhängigkeit aufgetragen über die Glühtemperatur T_G .

[0029] In drei Versuchsreihen V1, V2, V3 sind drei hochfeste, hochmanganhaltige Stähle S1, S2, S3, deren Zusammensetzung in Tabelle 1 angegeben ist, zu Brammen vergossen und zu Warmband ausgewalzt worden. Das jeweils erhaltene Warmband ist anschließend auf Enddicke kaltgewalzt und in eine konventionelle Schmelztauchbeschichtungsanlage geleitet worden.

[0030] In der Schmelztauchbeschichtungsanlage sind die Stahlbänder in einer kontinuierlich ablaufenden Arbeitsfolge zunächst gereinigt und danach in einem kontinuierlichen Glühprozess auf die jeweilige Glühtemperatur T_G , auf der sie

über eine Glühzeit Z_G von jeweils 30 Sekunden unter einer in erfindungsgemäßer Weise eingestellten wasserstoffhaltigen Glühatmosphäre gehalten worden sind, gebracht worden.

[0031] Nach der Glühbehandlung sind die geglühten Stahlbänder jeweils auf eine Badeintrittstemperatur von 470 °C abgekühlt und im kontinuierlichen Durchlauf durch ein 460 °C warmes Zink-Schmelzbad geleitet worden, das aus 0,2 % Al und als Rest aus Zn und unvermeidbaren Verunreinigungen bestand. Nach Austritt aus dem Zink-Schmelzbad ist mittels eines Düsenabstreifsystems in an sich bekannter Weise die Dicke des Zn-Schutzüberzuges auf dem Stahlband eingestellt worden.

[0032] In der großtechnischen Anwendung kann auf das Schmelztauchbeschichten des Bandes und die Einstellung der Schichtdicke erforderlichenfalls ein Nachwalzen durchgeführt werden, um die Maßhaltigkeit des erhaltenen Bandes, sein Verformungsverhalten oder seine Oberflächenbeschaffenheit an die jeweiligen Anforderungen anzupassen. Im Anschluss kann das mit dem Überzug versehene Stahlband für den Transport zum Endverbraucher eingeölt und zu einem Coil aufgehaspelt werden.

[0033] Die Versuchsreihe V1 umfasste fünf Versuche V1.1 - V1.5 mit einem aus dem Stahl S1 produzierten Stahlband. Im Zuge der Versuchsreihe V2 sind sieben Versuche V2.1 - V2.7 mit einem aus dem Stahl S2 hergestellten Stahlband durchgeführt worden. Bei der Versuchsreihe V3 sind schließlich elf Versuche mit einem aus dem Stahl S3 erzeugten Stahlband gemacht worden.

[0034] Die bei den voranstehend genannten Versuchsreihen jeweils angewendete Glühtemperatur T_G , der jeweilige H_2 -Gehalt % H_2 der Glühatmosphäre, ihr jeweiliger Taupunkt TP, der jeweilige H_2O -Gehalt % H_2O , das Verhältnis % H_2O / % H_2 sowie eine Bewertung des Beschichtungsergebnisses und eine Zuordnung der Versuchsergebnisse als "erfindungsgemäß" bzw. "nicht erfindungsgemäß" sind für die Versuchsreihe V1 in Tabelle 2, für die Versuchsreihe V2 in Tabelle 3 und für die Versuchsreihe V3 in Tabelle 4 angegeben.

[0035] In Diag. 1 ist das Verhältnis % H_2O / % H_2 über die Glühtemperatur T_G aufgetragen. Dabei ist durch eine Kurve K der unterhalb dieser Kurve sich befindende Bereich "E", in dem gemäß der Bedingung

$$\%H_2O/\%H_2 \leq 8 \cdot 10^{-15} \cdot T_G^{3,529}$$

die bei der erfindungsgemäßen Einstellung der Glühatmosphäre eingehaltenen Verhältnisse % H_2O / % H_2 liegen, von dem oberhalb der Kurve K sich befindenden Bereich "N" abgetrennt, in dem die Verhältnisse % H_2O / % H_2 einer nicht erfindungsgemäß eingestellten Atmosphäre angeordnet sind.

[0036] Abb. 1 zeigt das Ergebnis eines Kugelschlagtests, der an dem aus im Versuch V1.4 gewonnenen, mit dem Zn-Schutzüberzug versehenen Stahlblech durchgeführt worden ist. Die einwandfreie Haftung des Überzugs auch im am stärksten verformten Bereich der in das Stahlblech eingeformten Kalotte ist deutlich zu sehen.

[0037] Abb. 2 zeigt das Ergebnis eines Kugelschlagtests, der an dem aus Versuch V1.1 hervorgegangenen Stahlblech durchgeführt worden ist. Die Abplatzungen des Überzugs im Bereich der in das Stahlblech eingeformten Kalotte sind klar zu erkennen.

[0038] Abb. 3 zeigt das Ergebnis eines Kugelschlagtests, der an dem aus im Versuch V1.5 gewonnenen Stahlblech durchgeführt worden ist. Auch bei dieser erfindungsgemäß beschichteten Probe haftet der Überzug über die gesamte in das Blech eingeformte Kalotte einwandfrei.

[0039] Abb. 4 zeigt schließlich das Ergebnis eines Kugelschlagtests, der an dem aus dem im Versuch V1.2 beschichteten Stahlblech durchgeführt worden ist. Die mangelhafte Haftung des Überzugs an dem Stahlsubstrat zeigt sich durch die Risse im am stärksten verformten Bereich der in das Stahlblech eingeformten Kalotte.

Tabelle 1

Stahl	C	Si	Mn	P	Cr	Ni	V
S1	0,60	0,28	22,5	0,021	0,003	0,077	0,006
S2	0,63	0,20	22,2	0,014	0,130	0,046	0,200
S3	0,62	0,30	22,5	0,018	0,600	0,170	0,300
Angaben in Gew.-%, Rest Fe und unvermeidbare Verunreinigungen							

EP 2 054 536 B1

Tabelle 2

Versuch	T _G [°C]	%H ₂ [%]	TP [°C]	%H ₂ O [%]	%H ₂ O/%H ₂	Bewertung der Verzinkung	Erfindungsgemäß
V1.1	850	50	-31	0,03375	0,0006750	Schlecht	Nein
V1.2	850	100	-30	0,03747	0,0003747	Schlecht	Nein
V1.3	900	50	-38	0,01584	0,0003168	Schlecht	Nein
V1.4	950	50	-46	0,00630	0,0001260	Gut	Ja
V1.5	950	100	-34	0,02454	0,0002454	Gut	Ja

Tabelle 3

Versuch	T _G [°C]	%H ₂ [%]	TP [°C]	%H ₂ O [%]	%H ₂ O/%H ₂	Bewertung der Verzinkung	Erfindungsgemäß
V2.1	850	50	-40	0,01266	0,0002532	Schlecht	Nein
V2.2	850	100	-42	0,01007	0,0001007	Gut	Ja
V2.3	900	50	-41	0,01130	0,0002260	Schlecht	Nein
V2.4	950	50	-42	0,01007	0,0002014	Gut	Ja
V2.5	950	100	-42	0,01007	0,0001007	Gut	Ja
V2.6	800	5	-60	0,00106	0,0002119	Schlecht	Nein
V2.7	800	5	-70	0,00025	0,0000509	Gut	Ja

Tabelle 4

Versuch	T _G [°C]	%H ₂ [%]	TP [°C]	%H ₂ O [%]	%H ₂ O/%H ₂	Bewertung der Verzinkung	Erfindungsgemäß
V3.1	950	50	-56	0,00181	0,0000362	Gut	Ja
V3.2	950	50	-56	0,00181	0,0000774	Gut	Ja
V3.3	950	50	-47	0,00559	0,0001118	Gut	Ja
V3.4	950	50	-44	0,00798	0,0001596	Gut	Ja
V3.5	950	50	-53	0,00266	0,0000532	Gut	Ja
V3.6	850	50	-53	0,00266	0,0000532	Gut	Ja
V3.7	850	50	-49	0,00438	0,0000876	Gut	Ja
V3.8	850	50	-42	0,01007	0,0002014	Schlecht	Nein
V3.9	1100	5	-34	0,02454	0,0049080	Schlecht	Nein
V3.10	1100	10	-50	0,00387	0,0003874	Gut	Ja
V3.11	1100	5	-56	0,00181	0,0003611	Gut	Ja

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten eines 6 - 30 Gew.-% Mn enthaltenden warm- oder kaltgewalzten Stahlbands mit einer metallischen Schutzschicht, insbesondere einer auf Zink basierenden Schutzschicht, bei dem das zu beschichtende

Stahlband bei einer 800 - 1100 C° betragenden Glühtemperatur unter einer Stickstoff, Wasser und Wasserstoff enthaltenden Glühatmosphäre geglüht und anschließend einer Schmelztauchbeschichtung unterzogen wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung einer im Wesentlichen von oxidischen Zwischenschichten freien metallischen Schutzschicht auf dem Stahlband das Verhältnis %H₂O/%H₂ des Wasser-Gehaltes %H₂O zum Wasserstoff-Gehalt %H₂ der Glühatmosphäre in Abhängigkeit von der jeweiligen Glühtemperatur T_G wie folgt eingestellt wird:

$$\%H_2O/\%H_2 \leq 8 \cdot 10^{-15} \cdot T_G^{3,529}$$

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** vor dem Schmelztauchbeschichten ein Walzen des Stahlbands durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Walzen in mehreren Walzschritten durchgeführt und das Stahlband zwischen jedem Walzschrift nach Maßgabe von Anspruch 1 geglüht wird.
4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Glühen und das Schmelztauchbeschichten im kontinuierlichen Durchlauf erfolgt.
5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die metallische Beschichtung im Wesentlichen vollständig aus Zn und unvermeidbaren Verunreinigungen besteht.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die metallische Beschichtung eine Zink-Eisen-Beschichtung mit einem Zn-Gehalt von bis zu 92 Gew.-% und einem Fe-Gehalt von bis zu 12 Gew.-% ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die metallische Beschichtung eine Aluminium-Zink-Beschichtung mit einem Al-Gehalt von bis zu 60 Gew.-% und einem Zn-Gehalt von bis zu 50 Gew.-% ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die metallische Beschichtung eine Aluminium-Silizium-Beschichtung mit einem Al-Gehalt von bis zu 92 Gew.-% und einem Si-Gehalt von bis zu 12 Gew.-% ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die metallische Beschichtung eine Zink-Aluminium-Beschichtung ist, die einen Gehalt an bis zu 10 Gew.-% Al, Rest Zink und unvermeidbare Verunreinigungen aufweist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die metallische Beschichtung eine Zink-Magnesium-Beschichtung ist, die bis zu 99,5 Gew.-% Zn und bis zu 5 Gew.-% Mg enthält.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zink-Magnesium-Beschichtung bis zu 11 Gew.-% Al, bis zu 4 Gew.-% Fe und bis zu 2 Gew.-% Si enthält.
12. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Stahlband (in Gew.-%) C: ≤ 1,6 %, Mn: 6 - 30 %, Al: ≤ 10 %, Ni: ≤ 10 %, Cr: ≤ 10 %, Si: ≤ 8 %, Cu: ≤ 3 %, Nb: ≤ 0,6 %, Ti: ≤ 0,3 %, V: ≤ 0,3 %, P: ≤ 0,1 %, B: ≤ 0,01 %, N: ≤ 1,0 %, Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen enthält.
13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Stahlband (in Gew.-%) C: ≤ 1,00 %, Mn: 20,0 - 30,0 %, Al: ≤ 0,5 %, Si: ≤ 0,5 %, B: ≤ 0,01 %, Ni: ≤ 3,0 %, Cr: ≤ 10,0 %, Cu: ≤ 3,0 %, N: < 0,6 %, Nb: < 0,3 %, Ti: < 0,3 %, V: < 0,3 %, P: < 0,1 %, Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen enthält.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Stahlband (in Gew.-%): C: ≤ 1,00 %, Mn: 7,00 - 30,00 %, B: < 0,01 %, Ni: <

8,00 %, Cu: < 3,00 %, N: < 0,60 %, Nb: < 0,30 %, Ti: < 0,30 %, V: < 0,30 %, P: < 0,01 %, sowie Al: 1,00 - 10,00 % und Si: > 2,50 - 8,00 %, mit der Maßgabe Al-Gehalt + Si-Gehalt > 3,50 - 12,00 %, Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen enthält.

5

Claims

10

1. Method for coating hot-rolled or cold-rolled steel strip containing 6 - 30 wt% Mn with a metallic protective layer, in particular a protective layer based on zinc, wherein the steel strip to be coated is annealed at a temperature of 800 - 1100°C under an annealing atmosphere containing nitrogen, water and hydrogen and is then subjected to hot dip coating, **characterized in that** in order to produce a metallic protective layer substantially free from oxidic sublayers on the steel strip the %H₂O/%H₂ ratio of the water content %H₂O to the hydrogen content %H₂ in the annealing atmosphere is adjusted as a function of the respective annealing temperature T_G as follows:

15

$$\%H_2O/\%H_2 \leq 8 \cdot 10^{-15} \cdot T_G^{3.529}$$

20

2. Method according to Claim 1, **characterized in that** rolling of the steel strip is carried out before hot dip coating.
3. Method according to Claim 2, **characterized in that** rolling is carried out in several rolling steps and the steel strip is annealed between each rolling step according to Claim 1.

25

4. Method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** annealing and hot dip coating take place in a continuous operation.

30

5. Method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the metallic coating consists essentially totally of Zn and unavoidable impurities.

6. Method according to any one of Claims 1 to 4, **characterized in that** the metallic coating is a zinc-iron coating with a Zn-content of up to 92 wt% and an Fe-content of up to 12 wt%.

35

7. Method according to any one of Claims 1 to 4, **characterized in that** the metallic coating is an aluminium-zinc coating with an Al-content of up to 60 wt% and a Zn-content of up to 50 wt%.

8. Method according to any one of Claims 1 to 4, **characterized in that** the metallic coating is an aluminium-silicon coating with an Al-content of up to 92 wt% and an Si-content of up to 12 wt%.

40

9. Method according to any one of Claims 1 to 4, **characterized in that** the metallic coating is a zinc-aluminium coating, which has an Al-content of up to 10 wt%, remainder zinc and unavoidable impurities.

10. Method according to any one of Claims 1 to 4, **characterized in that** the metallic coating is a zinc-magnesium coating, which contains up to 99.5 wt% Zn and up to 5 wt% Mg.

45

11. Method according to Claim 10, **characterized in that** the zinc-magnesium coating contains up to 11 wt% Al, up to 4 wt% Fe and up to 2 wt% Si.

50

12. Method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the steel strip contains (in wt%): C: ≤ 1.6 %, Mn: 6 - 30 %, Al: ≤ 10 %, Ni: ≤ 10 %, Cr: ≤ 10 %, Si: ≤ 8 %, Cu: ≤ 3 %, Nb: ≤ 0.6 %, Ti: ≤ 0.3 %, V: ≤ 0.3 %, P: ≤ 0.1 %, B: ≤ 0.01 %, N: ≤ 1.0 %, remainder iron and unavoidable impurities.

13. Method according to Claim 12, **characterized in that** the steel strip contains (in wt%): C: ≤ 1.00 %, Mn: 20.0 - 30.0 %, Al: ≤ 0.5 %, Si: ≤ 0.5 %, B: ≤ 0.01 %, Ni: ≤ 3.0 %, Cr: ≤ 10.0 %, Cu: ≤ 3.0 %, N: < 0.6 %, Nb: < 0.3 %, Ti: < 0.3 %, V: < 0.3 %, P: < 0.1 %, remainder iron and unavoidable impurities.

55

14. Method according to any one of Claims 1 to 12, **characterized in that** the steel strip contains (in wt%): C: ≤ 1.00 %, Mn: 7.00 - 30.00 %, B: < 0.01 %, Ni: < 8.00 %, Cu: < 3.00 %, N: < 0.60 %, Nb: < 0.30 %, Ti: < 0.30 %, V: < 0.30 %, P: < 0.01 %, as well as Al: 1.00 - 10.00 % and Si: > 2.50 - 8.00 %, where the Al-content + the Si-content is >

3.50 - 12.00 %, remainder iron and unavoidable impurities.

Revendications

1. Procédé de revêtement d'un feuillard d'acier laminé à chaud ou à froid, qui contient de 6 à 30 % en poids de Mn, par une couche métallique de protection, en particulier avec une couche de protection à base de zinc, procédé au cours duquel le feuillard d'acier à recouvrir est recuit à une température de recuit de 800 à 1100 °C, dans une atmosphère de recuit contenant de l'azote, de l'eau et de l'hydrogène, et est ensuite soumis à un revêtement par immersion dans un bain de fusion, **caractérisé en ce que**, pour réaliser sur le feuillard une couche métallique de protection sensiblement exempte de couches intermédiaires d'oxydes, on ajuste comme suit le rapport $\%H_2O / \%H_2$ de la teneur en eau $\% H_2O$ à la teneur en hydrogène $\%H_2$, de l'atmosphère de recuit, en fonction de la température de recuit T_G :

$$\%H_2O / \%H_2 \leq 8 - 10^{-15} \cdot T_G^{3,529}.$$

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'un** laminage du feuillard d'acier est exécuté avant le revêtement par immersion dans un bain de fusion.
3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** le laminage est exécuté en plusieurs phases de laminage et que le feuillard d'acier est recuit selon la détermination de la revendication 1, entre chaque phase de laminage.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le recuit et le revêtement par immersion dans un bain de fusion sont effectués en passage continu.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le revêtement métallique consiste sensiblement entièrement en Zn et en impuretés inévitables.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le revêtement métallique est un revêtement de zinc et de fer, avec une teneur en Zn allant jusqu'à 92 % en poids et une teneur en Fe allant jusqu'à 12 % en poids.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le revêtement métallique est un revêtement d'aluminium et de zinc, avec une teneur en Al allant jusqu'à 60 % en poids et une teneur en Zn allant jusqu'à 50 % en poids.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le revêtement métallique est un revêtement d'aluminium et de silicium, avec une teneur en Al allant jusqu'à 92 % et une teneur en Si allant jusqu'à 12 % en poids.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le revêtement métallique est un revêtement de zinc et d'aluminium, qui présente une teneur en Al allant jusqu'à 10 % en poids, le complément étant du zinc et des impuretés inévitables.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le revêtement métallique est un revêtement de zinc et de magnésium, qui contient jusqu'à 99,5 % en poids de Zn et jusqu'à 5 % en poids de Mg.
11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** le revêtement de zinc et de magnésium contient jusqu'à 11 % en poids d'Al, jusqu'à 4 % en poids de Fe et jusqu'à 2 % en poids de Si.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le feuillard d'acier contient (en % en poids) C : $\leq 1,6$ %, Mn : 6 - 30 %, Al : ≤ 10 %, Ni : ≤ 10 %, Cr : ≤ 10 %, Si : ≤ 8 %, Cu : ≤ 3 %, Nb : $\leq 0,6$ %, Ti : $\leq 0,3$ %, V : $\leq 0,3$ %, P : $\leq 0,1$ %, B : $\leq 0,01$ %, N : $\leq 1,0$ %, le complément étant du fer et des impuretés inévitables.
13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** le feuillard d'acier contient (en % en poids) C : $\leq 1,00$ %, Mn : 20,0 - 30,0 %, Al : $\leq 0,5$ %, Si : $\leq 0,5$ %, B : $\leq 0,01$ %, Ni : $\leq 3,0$ %, Cr : $\leq 10,0$ %, Cu : $\leq 3,0$ %, N : $< 0,6$ %, Nb : $< 0,3$ %, Ti : $< 0,3$ %, V : $< 0,3$ %, P : $< 0,1$ %, le complément étant du fer et des impuretés inévitables.

EP 2 054 536 B1

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** le feuillard d'acier contient (en % en poids)
C : $\leq 1,00$ %, Mn : 7,00 - 30,00 %, B : $< 0,01$ %, Ni : $< 8,00$ %, Cu : $< 3,00$ %, N : $< 0,60$ %, Nb : $< 0,30$ %, Ti : $< 0,30$ %, V : $< 0,30$ %, P : $< 0,01$ %, ainsi que Al : 1,00 - 10,00 % et Si $> 2,50 - 8,00$ %, avec la condition d'une teneur en Al + teneur en Si $> 3,50 - 12,00$ %, le complément étant du fer et des impuretés inévitables.

5

10

15

20

25

30

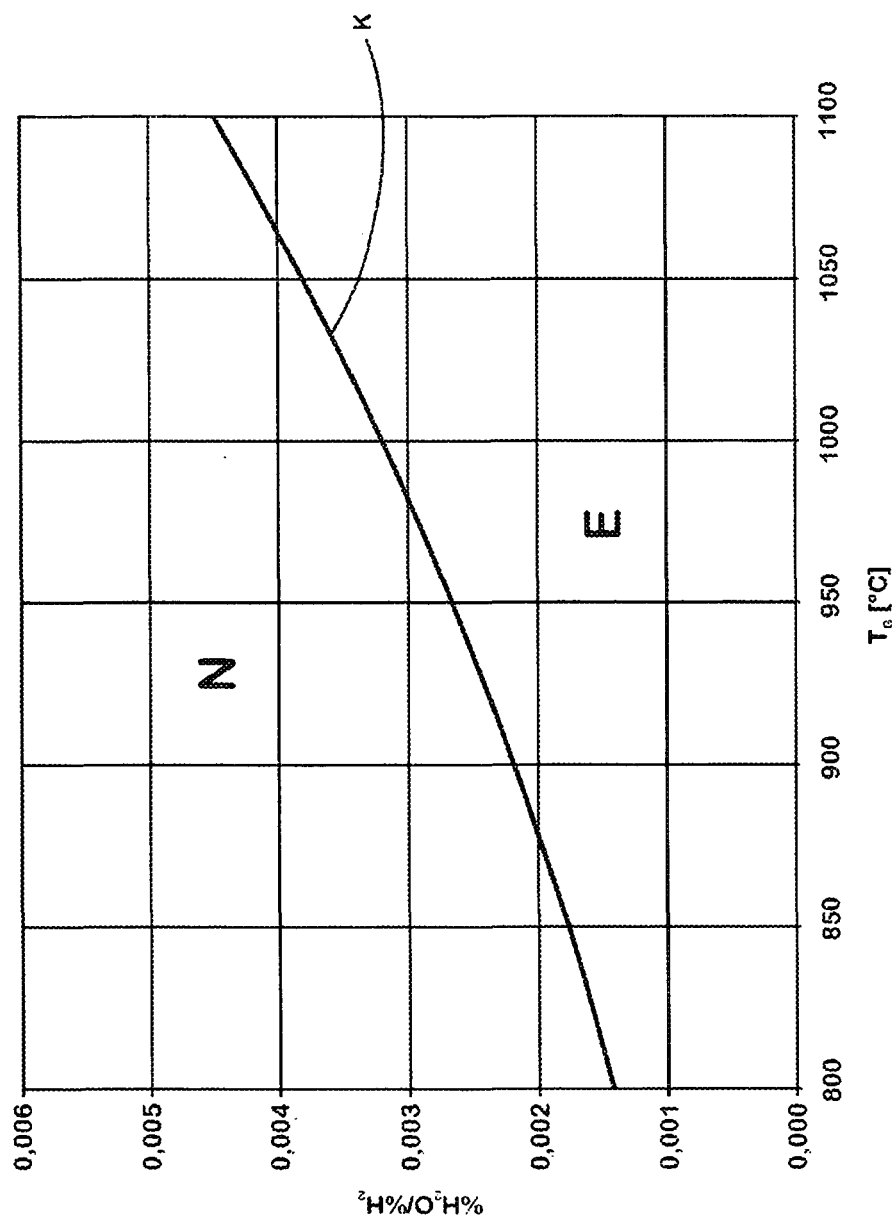
35

40

45

50

55



Diag. 1

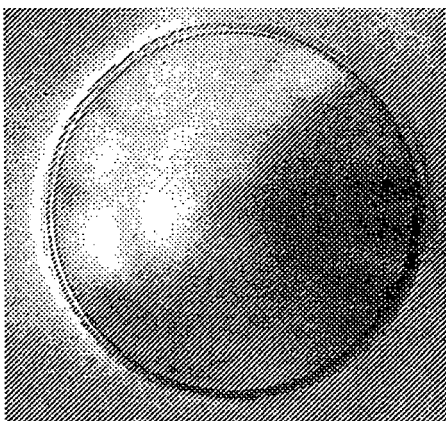


Abb. 3

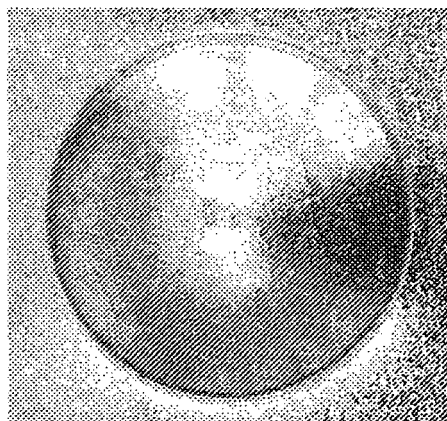


Abb. 4

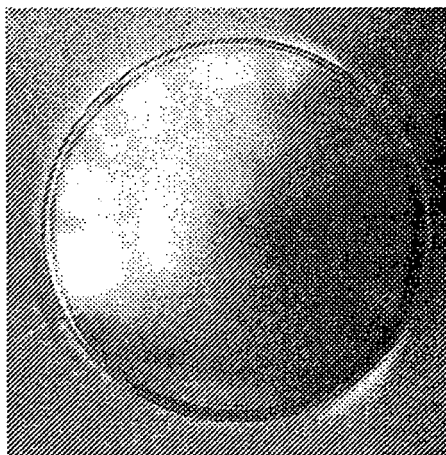


Abb. 1

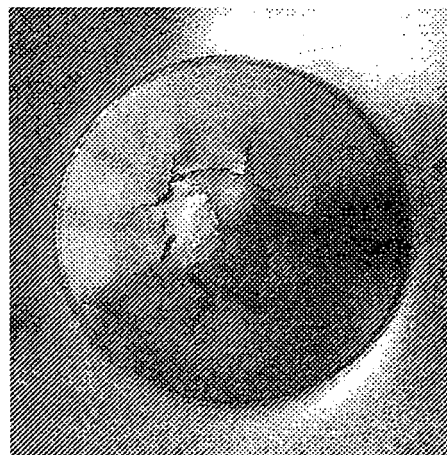


Abb. 2

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 10259230 A1 **[0002]**
- DE 19727759 C2 **[0002]**
- DE 19900199 A1 **[0002]**
- DE 102005008410 B3 **[0009]**
- WO 2006042931 A1 **[0010] [0017]**
- JP 7216524 A **[0011]**
- EP 1612288 A **[0012]**
- BE 1011131 A6 **[0013]**