



(11) **EP 2 432 910 B2**

(12) **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**  
Nach dem Einspruchsverfahren

- (45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:  
**03.08.2022 Patentblatt 2022/31**
- (45) Hinweis auf die Patenterteilung:  
**13.02.2019 Patentblatt 2019/07**
- (21) Anmeldenummer: **10717595.2**
- (22) Anmeldetag: **22.04.2010**
- (51) Internationale Patentklassifikation (IPC):  
**C23C 2/02** <sup>(2006.01)</sup> **C23C 2/06** <sup>(2006.01)</sup>
- (52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):  
**C23C 2/02; C23C 2/06**
- (86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2010/055334**
- (87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2010/122097 (28.10.2010 Gazette 2010/43)**

(54) **VERFAHREN ZUM SCHMELZTAUCHBESCHICHTEN EINES 2-35 GEW.-% MN ENTHALTENDEN STAHLFLACHPRODUKTS UND STAHLFLACHPRODUKT**

METHOD FOR HOT-DIP COATING A FLAT STEEL PRODUCT CONTAINING 2-35 WT% MN AND FLAT STEEL PRODUCT

PROCÉDÉ DE REVÊTEMENT PAR IMMERSION À CHAUD D'UN PRODUIT PLAT EN ACIER CONTENANT DE 2 À 35 % EN MASSE DE MN, AINSI QUE PRODUIT PLAT EN ACIER

- (84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK SM TR**
- (30) Priorität: **23.04.2009 DE 102009018577**
- (43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**28.03.2012 Patentblatt 2012/13**
- (73) Patentinhaber: **ThyssenKrupp Steel Europe AG 47166 Duisburg (DE)**
- (72) Erfinder:
  - **MEURER, Manfred 47495 Rheinberg (DE)**
  - **NORDEN, Martin 45134 Essen (DE)**
  - **WARNECKE, Wilhelm 46499 Hamminkeln (DE)**
  - **BLUMENAU, Marc 58119 Hagen (DE)**
  - **DAHLEM, Matthias 47057 Duisburg (DE)**
  - **SCHULZ, Jennifer 59427 Unna (DE)**
  - **PETERS, Klaus, Josef 47802 Krefeld (DE)**
- (74) Vertreter: **Cohausz & Florack Patent- & Rechtsanwälte Partnerschaftsgesellschaft mbB Bleichstraße 14 40211 Düsseldorf (DE)**
- (56) Entgegenhaltungen:  
**WO-A1-2006/002843 WO-A1-2006/042930**  
**WO-A1-2007/109865 WO-A1-2007/109865**  
**WO-A1-2008/102009 WO-A2-2008/022980**  
**WO-A2-2008/022980 BE-A6- 1 011 131**  
**BE-A6- 1 011 131 CN-C- 100 368 580**  
**DE-A1- 2 522 485 DE-B3-102004 059 566**  
**JP-A- 2007 211 279 JP-A- 2008 156 734**
- **KIM et al.:** "Galvanizability of Advanced High-Strength Steels 1180TRIP and 1180CP", Galvanizers Association 100th Annual Meeting, 27 October 2008 (2008-10-27), pages 1-14, Baltimore, Maryland, USA
  - **FOURMENTIN et al.:** "MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF RAPIDLY HEAT TREATED AND GALVANIZED DUAL PHASE STEEL", 7th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet Galvatech'07, 2007, pages 380-385,
  - **GAO et al.:** "GALVANIZING TRIP STEEL USING THE DIRECT REDUCTION PROCESS", 7th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet Galvatech'07, 2007, pages 472-477,
  - **Huin D; Flauder P; J-B Leblond:** "Numerical Simulation of Internal Oxidation of Steels during Annealing Treatments", Oxidation of Metals, vol. 64, no. 1-2, August 2005 (2005-08), pages 131-167,

**EP 2 432 910 B2**

- **Xue Bin Yu, Xin Yan Jin, Quan Cheng Zhang: "Top dross and bath behavior from galvannealing to galvanizing transition", 7th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet Galvatech'07, 18 November 2007 (2007-11-18), - 22 November 2007 (2007-11-22), pages 129-134, Osaka, Japan**

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Schmelztauchbeschichten eines 6 - 35 Gew.-% Mn enthaltenden Stahlflachprodukts mit Zink oder einer Zinklegierung sowie ein mit einem Zink- oder Zinklegierungsüberzug versehenes Stahlflachprodukt.

**[0002]** Im modernen Automobilbau wird verstärkt auf hoch und höchstfeste Stähle zurückgegriffen. Typische Legierungselemente sind Mangan, Chrom, Silicium, Aluminium u.a., die bei konventioneller rekristallisierender Glühbehandlung stabile nicht reduzierbare Oxide an der Oberfläche bilden. Diese Oxide können die reaktive Benetzung mit einer Zinkschmelze hindern.

**[0003]** 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 speziell 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.

**[0004]** 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, wodurch das Spektrum ihrer Verwendung ebenfalls einschränkt wird.

**[0005]** Daher ist vorgeschlagen worden, auch Stahlflachprodukte, die aus hochmanganhaltigen Stählen erzeugt sind, in an sich bekannter Weise mit einem metallischen Überzug zu versehen, der den Stahl vor korrosivem Angriff schützt. Praktische Versuche, Stahlbänder mit hohen Mangangehalten durch ein kostengünstig durchführbares Schmelztauchbeschichten mit einer metallischen Schutzschicht zu versehen, brachten neben grundsätzlichen Problemen bei der Benetzung mit der Zn-Schmelze insbesondere im Hinblick auf die bei einer Kaltverformung von dem Überzug geforderten Haftung auf dem Stahlsubstrat unbefriedigende Ergebnisse.

**[0006]** 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.

**[0007]** 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.

**[0008]** 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.

**[0009]** 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 (FeMn)-Oxid 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. Eine Schmelztauchbeschichtung findet anschließend nicht mehr statt. Vielmehr soll die Mn-Oxidschicht in Kombination mit der (FeMn)-Oxidschicht einen ausreichenden Korrosionsschutz bieten.

**[0010]** Auf einem ähnlichen Prinzip basiert das in der WO 2006/042930 (EP 1 805 341 B1) beschriebene Verfahren, gemäß dem durch zwei aufeinander folgende Glüh Schritte zunächst auf dem hoch Mn-haltigen Stahlsubstrat eine Schicht aus Eisen-Mangan-Mischoxiden und dann auf dieser Schicht eine äußere aus Mn-Mischoxiden bestehende Schicht erzeugt wird. Anschließend wird das so beschichtete Stahlband in ein Schmelzenbad geleitet. Dieses Schmelzenband enthält neben Zink zusätzlich Aluminium in einer Menge, die ausreicht, um die MnO-Schicht vollständig und die (FeMn)O-

Schicht zumindest teilweise zu reduzieren. Im Ergebnis soll so ein Schichtaufbau erreicht werden, in dem drei FeMnZn-Schichten und eine außen liegende Zn-Schicht identifiziert werden können.

**[0011]** Praktische Untersuchungen haben gezeigt, dass auch derart aufwändig vorbeschichtete Stahlbänder in der Praxis nicht die für eine Kaltverformung geforderte Haftung auf dem Stahlsubstrat aufweisen. Darüber hinaus erweist sich das aus der WO 2006/042930 bekannte Verfahren aufgrund der im Schmelzenbad ablaufenden, in der Praxis kaum steuerbaren Reaktionen als nicht ausreichend betriebssicher.

**[0012]** Schließlich ist aus der DE 10 2006 039 307 B3 ein Verfahren zum Schmelztauchbeschichten eines hohen Mn-Gehalte aufweisenden Stahlsubstrats bekannt, bei dem zur Herstellung einer im Wesentlichen von oxidischen Zwischenschichten freien metallischen Schutzschicht auf dem Stahlband das Verhältnis  $\frac{\%H_2O}{\%H_2}$  des Wasser-Gehaltes  $\frac{\%H_2O}{\%H_2}$  zum Wasserstoff-Gehalt  $\%H_2$  der Glühatmosphäre in Abhängigkeit von der jeweiligen Glühtemperatur  $T_G$  so eingestellt wird, dass das Verhältnis  $\frac{\%H_2O}{\%H_2}$  kleiner oder gleich  $8 \cdot 10^{-15} \cdot x \cdot T_G^{3,529}$  ist, wobei mit T die Glühtemperatur bezeichnet ist. Dieser Vorgabe liegt die Erkenntnis zu Grunde, dass durch eine geeignete Einstellung der Glühatmosphäre, nämlich ihres Wasserstoff-Gehaltes im Verhältnis zu ihrem Taupunkt, sich beim Glühen eine Oberflächenbeschaffenheit des zu beschichtenden Stahlbands einstellt, die eine optimale Haftung des anschließend durch Schmelztauchbeschichten aufgetragenen metallischen Schutzüberzuges gewährleistet. Die so eingestellte Glühatmosphäre wirkt sowohl gegenüber dem Eisen als auch gegenüber dem Mangan des Stahlbands reduzierend. Ziel ist dabei, die Entstehung einer die Haftung des Schmelzüberzuges auf dem hochmanganhaltigen Stahlsubstrat beeinträchtigenden Oxidschicht zu vermeiden.

**[0013]** Praktische Untersuchungen haben gezeigt, dass gemäß dem voranstehend erläuterten bekannten Verfahren vorbereitete Stahlflachprodukte zwar ein gutes Benetzungsverhalten und eine für viele Anwendungen ausreichende Haftung des Zn-Überzuges aufweisen. Jedoch ergab sich bei der Verformung von entsprechend beschichteten Stahlflachprodukten zu Bauteilen, dass es bei hohen Verformungsgraden nach wie vor zu Ablösungen und Rissbildungen des Überzuges kommt.

**[0014]** Ferner können die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, insbesondere bei Anwendung von hohen Prozesstemperaturen, die mechanischen Eigenschaften im Stahlflachprodukt negativ beeinflussen. Des Weiteren ist mit den bestehenden Prozessen kein ökonomischer, den ökologischen Anforderungen gerecht werdender Betrieb möglich.

**[0015]** Vor diesem Hintergrund bestand die Aufgabe der Erfindung darin, ein Verfahren anzugeben, das es erlaubt, hohe Gehalte an Mn aufweisende Stahlflachprodukte mit einem vor Korrosion schützenden Zinküberzug zu versehen, bei dem eine weiter verbesserte Haftung des Überzuges auf dem Stahlsubstrat gewährleistet ist. Darüber hinaus sollte ein Stahlflachprodukt geschaffen werden, bei dem auch unter hohen Verformungsgraden der jeweils aus Zink oder eine Zinklegierung gebildete Zn-Überzug sicher auf dem Stahlsubstrat haftet.

**[0016]** In Bezug auf das Verfahren ist diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass beim Schmelztauchbeschichten eines hohen Mn-Gehalte aufweisenden Stahlflachproduktes die in Anspruch 1 angegebenen Arbeitsschritte absolviert werden.

**[0017]** In Bezug auf das Produkt ist die voranstehend angegebene Aufgabe zudem durch ein Stahlflachprodukt gelöst worden, das erfindungsgemäß die in Anspruch 7 angegebenen Merkmale besitzt.

**[0018]** Gemäß der Erfindung wird zum Schmelztauchbeschichten eines 6 - 35 Gew.-% Mn enthaltenden Stahlflachproduktes in einem kontinuierlichen Verfahrensablauf zunächst ein Stahlflachprodukt in Form eines Stahlbands oder Stahlblechs zur Verfügung gestellt.

**[0019]** Die erfindungsgemäße Vorgehensweise bei der Beschichtung ist insbesondere für solche Stahlbänder geeignet, die hoch legiert sind, um hohe Festigkeiten und gute Dehnungseigenschaften zu gewährleisten.

**[0020]** Stahlbänder, die in erfindungsgemäßer Weise durch Schmelztauchbeschichten mit einem metallischen Schutzüberzug versehen werden, enthalten (in Gew.-%) C:  $\leq 1,6$  %, Mn: 6 - 35 %, Al:  $\leq 10$  %, Ni:  $\leq 10$  %, Cr:  $\leq 10$  %, Si:  $\leq 10$  %, Cu:  $\leq 3$  %, Nb:  $\leq 0,6$  %, Ti:  $\leq 0,3$  %, V:  $\leq 0,3$  %, P:  $\leq 0,1$  %, B:  $\leq 0,01$  %, Mo:  $\leq 0,3$  %, N:  $\leq 1,0$  %, Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen.

**[0021]** Erfindungsgemäß 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.

**[0022]** 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.

**[0023]** Wie bei der üblichen Schmelztauchbeschichtung können als Stahlflachprodukte sowohl warmgewalzte als auch kaltgewalzte Stahlbänder in erfindungsgemäßer Weise beschichtet werden, wobei sich das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere bei der Verarbeitung von kaltgewalztem Stahlband bewährt.

**[0024]** Die so zur Verfügung gestellten Flachprodukte werden in einem Arbeitsschritt b) gegläht. Die Glühtemperatur

T<sub>g</sub> beträgt dabei 600 - 1100 °C, während die Glühdauer, über die das Stahlflachprodukt auf der Glüh­temperatur gehalten wird, 10 - 240 s beträgt.

**[0025]** Für die Erfindung entscheidend ist, dass der bei der voranstehend genannten Glüh­temperatur T<sub>g</sub> und Glühdauer unter einer in Bezug auf Eisenoxid FeO, das auf dem Stahlflachprodukt vorhanden ist, reduzierend und in Bezug auf das im Stahlsubstrat enthaltene Mangan oxidierend wirkt. Dazu enthält die Glüh­atmosphäre 0,01 - 85 Vol.-% H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und als Rest N<sub>2</sub> sowie technisch bedingt unvermeidbare Verunreinigungen und weist einen zwischen -50 °C und +60 °C liegenden Taupunkt auf, wobei für das H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>-Verhältnis gilt:

$$8 \times 10^{-15} \cdot T_g^{3,529} < H_2O/H_2 \leq 0,957$$

**[0026]** Erfindungsgemäß ist also das Verhältnis H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> so einzustellen, dass es einerseits größer als  $8 \times 10^{-15} \cdot T_g^{3,529}$  und andererseits höchstens gleich 0,957 ist, wobei mit T<sub>g</sub> die jeweilige Glüh­temperatur bezeichnet ist.

**[0027]** Bei praxistypischen Anwendungen, die insbesondere darauf abzielen, auf dem jeweiligen Stahlsubstrat in erfindungsgemäßer Weise ein Mg-haltigen Zinklegierungsüberzug in einem einstufigen Glüh­verfahren zu erzeugen, liegt der Taupunkt der Atmosphäre im Bereich von - 50 °C bis + 60 °C. Gleichzeitig enthält die Glüh­atmosphäre in diesem Fall typischerweise 0,1 - 85 Vol.-% H<sub>2</sub>. Eine besonders wirtschaftliche Betriebsweise des zum Glühen erfindungsgemäß genutzten Durchlaufofens kann dadurch erreicht werden, dass der Taupunkt der Atmosphäre bei - 20 °C bis +20 °C gehalten wird.

**[0028]** Im Ergebnis wird so durch eine vor dem Schmelztauchbeschichten durchgeführte Glühung auf dem Stahlflach­produkt eine 20 - 400 nm dicke, das Stahlflachprodukt mindestens abschnittsweise bedeckende Mn-Mischoxidschicht erzeugt, wobei es im Hinblick auf die Haftung des Zn-Überzuges auf dem Stahlsubstrat besonders günstig ist, wenn die Mn-Mischoxidschicht die Oberfläche des Stahlflachproduktes nach dem Glühen im Wesentlichen vollständig bedeckt. Die Mn-Mischoxidschicht ist dabei im Sinne der Erfindung als MnO·Fe<sub>metall</sub> definiert. D.h., in dieser Mn-Mischoxidschicht liegt metallisches Eisen vor und nicht, wie beim Stand der Technik, oxidiertes Eisen.

**[0029]** Erfindungsgemäß wird also über mindestens eine Glüh­stufe gezielt eine Mn-Mischoxidschicht eingestellt, indem die Glühung (Arbeitsschritt b)) unter einer für FeO reduzierenden und einer für Mn oxidierenden Atmosphäre durchgeführt wird.

**[0030]** Überraschend hat sich gezeigt, dass auf diese Weise ein Stahlflachprodukt erhalten wird, das eine gute Be­netzung bei der anschließend durchgeführten Schmelztauchbeschichtung sicherstellt. Ebenso bildet die auf dem Stahl­substrat erfindungsgemäß erzeugte Schicht aus Mn-Mischoxiden einen Haftgrund, auf dem die anschließend aufge­brachte Zinkschicht überraschender Weise besonders sicher haftet. Im Gegensatz zum in der WO 2006/042930 be­schriebenen Stand der Technik bleibt dabei die Mn-Mischoxidschicht während des Schmelztauchbeschichtungsvor­gangs weitestgehend erhalten, so dass sie auch im fertigen Produkt den dauerhaften Zusammenhalt von Zn-Überzug und Stahlsubstrat gewährleistet. Nach dem voranstehend erläuterten Glüh­schritt wird das geglühte Stahlflachprodukt auf eine Bade­eintrittstemperatur abgekühlt, mit der es in das Zn-Schmelzenbad eintritt. Typischerweise liegt die Bade­eintrittstemperatur des Stahlflachprodukts im Bereich von 310 - 710 °C.

**[0031]** Anschließend wird das auf die Bade­eintrittstemperatur abgekühlte Stahlflachprodukt innerhalb einer Tauchzeit von 0,1 - 10 Sekunden, insbesondere 0,1 - 5 s, durch ein an Eisen gesättigtes, 420 - 520 °C heißes Zn-Schmelzenbad geleitet, das aus dem Hauptbestandteil Zink und unvermeidbaren Verunreinigungen sowie 0,05 - 8 Gew.-% Al und/ bis zu 8 Gew.-% Mg, insbesondere 0,05 - 5 Gew.-% Al und bis zu 5 % Gew.-% Mg, besteht. Zusätzlich sind in dem Schmelzenbad optional Si < 2 %, Pb < 0,1 %, Ti < 0,2 %, Ni < 1 %, Cu < 1 %, Co < 0,3 %, Mn < 0,5 %, Cr < 0,2 %, Sr < 0,5 %, Fe < 3 %, B < 0,1 %, Bi < 0,1 %, Cd < 0,1 % vorhanden, um in an sich bekannter Weise bestimmte Eigenschaften des Überzugs einzustellen.

**[0032]** Das so erhaltene, mit einem vor Korrosion schützenden Zn-Schutzüberzug schmelztauchbeschichtete Stahl­flachprodukt wird schließlich abgekühlt, wobei vor dem Abkühlen noch in an sich bekannter Weise die Dicke des Überzugs eingestellt werden kann.

**[0033]** Der erfindungsgemäße Zn-Überzug enthält notwendig Al-Gehalte von 0,05 - 8 Gew.-% und zusätzlich Gehalte an bis zu 8 Gew.-% Mg, wobei die Obergrenze der Gehalte beider Elemente in der Praxis typischerweise auf maximal 5 Gew.-% beschränkt ist.

**[0034]** Ein erfindungsgemäßes Stahlflachprodukt mit einem Mn-Gehalt von 6 - 35 Gew.-% und einem vor Korrosion schützenden Zn-Schutzüberzug ist dementsprechend dadurch gekennzeichnet, dass der Zn-Schutzüberzug eine auf dem Stahlflachprodukt im Wesentlichen deckende und haftende Mn-Mischoxidschicht, in der metallisches Eisen vorliegt, und eine das Stahlflachprodukt und die auf ihm haftende Mn-Mischoxidschicht gegenüber der Umgebung abschirmende Zn-Schicht aufweist.

**[0035]** Eine besonders gute Haftung der Zinkschicht auf dem Stahlsubstrat ergibt sich dann, wenn der Zn-Schutz­überzug eine zwischen der Mn-Mischoxidschicht und der Zn-Schicht angeordnete Fe(Mn)<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>-Schicht umfasst. Diese

entsteht dann, wenn in dem Schmelzenbad eine ausreichende Menge an Aluminium von 0,05 - 5 Gew.-% Al vorhanden ist. Die  $\text{Fe}(\text{Mn})_2\text{Al}_5$ -Schicht bildet dabei eine Sperrschicht, durch die die Reduktion der Mn-Mischoxidschicht beim Schmelztauchen sicher verhindert wird. In Abhängigkeit vom insbesondere zwischen 0,05 - 0,15 Gew.-% liegenden Al-Gehalt kann sich die Sperrschicht in FeZn-Phasen umwandeln, wobei die Mn-Oxidschicht dennoch erhalten bleibt.

**[0036]** Die MnO-Schicht und die  $\text{Fe}(\text{Mn})_2\text{Al}_5$ -Schicht eines erfindungsgemäß erzeugten und beschaffenen Überzugs stellen somit auch nach dem Schmelztauchbeschichten noch sicher, dass die außen liegende Zn-Schicht unter hohen Verformungsgraden fest auf dem Stahlsubstrat haftet.

**[0037]** Jedoch wirkt sich die erfindungsgemäße Anwesenheit einer Mn-Mischoxidschicht auf der Oberfläche des Stahlsubstrats nicht nur dann positiv aus, wenn sich zusätzlich die  $\text{Fe}(\text{Mn})_2\text{Al}_5$ -Schicht bildet, sondern auch dann, wenn in dem Schmelzenbad Magnesium alternativ oder ergänzend zu Aluminium in wirksamen Gehalten vorhanden ist. Auch bei Erzeugung einer ZnMg-Überzugsschicht auf dem Stahlsubstrat stellt die erfindungsgemäß erzeugte MnO-Schicht eine besonders gute und gleichmäßige Benetzung des Stahlflachproduktes bei gleichzeitig optimaler Haftung und minimiertem Risiko einer Rissbildung oder Abplatzung auch bei hohen Umformgraden sicher.

**[0038]** Eine besonders praxisgerechte Ausgestaltung der Erfindung ergibt sich in diesem Zusammenhang, wenn für das Verhältnis des Al-Gehalts %Al und des Mg-Gehalts %Mg gilt:  $\%Al/\%Mg < 1$ . Bei dieser Ausgestaltung der Erfindung ist also der Al-Gehalt des Schmelzenbades stets kleiner als dessen Mg-Gehalt. Dies hat den Vorteil, dass die erfindungsgemäß angestrebte Grenzschichtbildung auch ohne eine besondere Glühsequenz im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens zu einer Erhöhung des metallischen Eisens in der Mischoxidschicht führt. Magnesium zeichnet sich dabei durch ein höheres Reduktionspotential auf MnO als Aluminium aus. Deshalb erfolgt bei Anwesenheit von höheren Mg-Gehalten in der Schmelzschicht eine forcierte Auflösung des MnO-Gerüsts der Mischoxidschicht. Da das Mischoxid starker aufgelöst wird, steht effektiv mehr metallisches Eisen " $\text{Fe}_{\text{metall}}$ " aus der "Tiefe" der Mischoxidschicht an der Reaktionsfront Mischoxidschicht/Zinkbad zur Verfügung, so dass sich die deckende  $\text{Fe}(\text{Mn})_2\text{Al}_5$ -Grenzschicht als Haftvermittler besonders effektiv ausbilden kann. Dementsprechend trägt die MnO-Reduktion durch gelöstes Magnesium in-situ mit besonders hoher Wirksamkeit zur erfindungsgemäß angestrebten, die besonders gute Haftung des Zn-Überzuges gewährleistenden Grenzschichtbildung bei.

**[0039]** Der zur Vorbereitung des Schmelztauchbeschichtens im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführte Glühschritt (Arbeitsschritt b)) kann ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Im Fall, dass die Glühung einstufig durchgeführt wird, sind in Abhängigkeit vom Taupunkt verschiedene Wasserstoffgehalte in der Glühatmosfera möglich. Liegt der Taupunkt im Bereich von  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $+20\text{ }^\circ\text{C}$  kann die Glühatmosfera mindestens 0,01 Vol.-%  $\text{H}_2$ , jedoch weniger als 3 Vol.-%  $\text{H}_2$  enthalten. Wird dagegen ein Taupunkt von mindestens  $+20\text{ }^\circ\text{C}$  bis einschließlich  $+60\text{ }^\circ\text{C}$  eingestellt, sollte der Wasserstoffgehalt im Bereich von 3 % bis 85 % liegen, damit die Atmosphäre reduzierend für Eisen wirkt. Unter Berücksichtigung der anderen während der Durchführung des erfindungsgemäßen Glühschritts zu berücksichtigenden Parameter wird so die reduzierende Wirkung in Bezug auf das gegebenenfalls vorhandene FeO und die oxidierende Wirkung in Bezug auf das im Stahlsubstrat vorhandene Mn sicher erreicht.

**[0040]** Soll dagegen das Stahlflachprodukt vor dem Eintritt in das Schmelzenbad in zwei Stufen gegläht werden, so kann dazu dem erfindungsgemäß durchgeführten Glühschritt (Arbeitsschritt b) von Anspruch 1) ein zusätzlicher Glühschritt vorgeschaltet werden, bei dem das Stahlflachprodukt bei einer Glühtemperatur von 200 - 1100  $^\circ\text{C}$  für eine Glühdauer von 0,1 - 60 s unter einer für sowohl Fe als auch für Mn oxidativen Atmosphäre gehalten wird, die 0,0001 - 5 Vol.-%  $\text{H}_2$  sowie optional 200 - 5500 Vol.-ppm  $\text{O}_2$  enthält und einen im Bereich von  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $+60\text{ }^\circ\text{C}$  liegenden Taupunkt besitzt. Anschließend wird dann der erfindungsgemäße Glühschritt bei einem Taupunkt im Bereich von  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $+20\text{ }^\circ\text{C}$  in einer 0,01 - 85 % Wasserstoff enthaltenden Atmosphäre unter Berücksichtigung der anderen während der Durchführung des erfindungsgemäßen Glühschritts zu berücksichtigenden Parameter durchgeführt, bevor das Stahlflachprodukt in das Schmelzenbad geleitet wird.

**[0041]** Optimale Haftungseigenschaften des Zn-Überzuges werden bei einem erfindungsgemäß erzeugten Überzug erreicht, wenn die Dicke der nach dem Glühen (Arbeitsschritt b)) erhaltenen Mn-Mischoxidschicht 40 - 400 nm, insbesondere bis zu 200 nm, beträgt.

**[0042]** Ebenso trägt es zur Optimierung des Verformungsverhaltens eines erfindungsgemäß erzeugten Stahlflachproduktes bei, wenn das mit der Mn-Mischoxidschicht versehene Stahlflachprodukt vor dem Eintritt in das Schmelzenbad einer Überalterungsbehandlung unterzogen wird.

**[0043]** Nachfolgend wird die Erfindung von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 ein mit einem Al-haltigen Zn-Überzug versehenes Stahlflachprodukt in einer schematischen Schnittdarstellung;

Fig. 2 einen Schrägschliff einer Probe eines mit einem Zn-Überzugs versehenen Stahlflachproduktes;

Fig. 3 ein mit einem ZnMg-Überzug versehenes Stahlflachprodukt in einer schematischen Schnittdarstellung;

Fig. 4 einen Schrägschliff einer Probe eines mit einem ZnMg-Überzugs versehenen Stahlflachproduktes.

## EP 2 432 910 B2

**[0044]** Aus einem hoch manganhaltigen Stahl mit der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung ist in bekannter Weise ein kaltgewalztes Stahlband erzeugt worden.

Tabelle 1

C	Mn	P	Si	v	Al	Cr	Ti	Nb
0,634	22,2	0,02	0,18	0,2	0,01	0,08	0,001	0,001
Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen, Angaben in Gew.-%								

**[0045]** Eine erste Probe des kaltgewalzten Stahlbands ist daraufhin in einem einstufig durchgeführten Glühprozess geglüht worden.

**[0046]** Dazu ist die Stahlband-Probe mit einer Erwärmungsrate von 10 K/s auf eine Glühtemperatur  $T_g$  von 800 °C aufgeheizt worden, bei der die Probe dann für 30 Sekunden gehalten worden ist. Die Glühung erfolgte dabei unter einer Glühatmosphäre, die zu 5 Vol.-%  $H_2$  und zu 95 Vol.-% aus  $N_2$  bestand und deren Taupunkt bei +25 °C lag. Anschließend ist das geglühte Stahlband mit einer Abkühlrate von 20 K/s auf eine Badeintrittstemperatur von 480 °C abgekühlt worden, bei der es zunächst für 20 Sekunden einer Überalterungsbehandlung unterzogen worden ist. Die Überalterungsbehandlung fand dabei unter der unveränderten Glühatmosphäre statt. Ohne die Glühatmosphäre zu verlassen, ist das Stahlband daraufhin in ein 460 °C heißes, an Fe gesättigtes Zink-Schmelzenbad geleitet worden, das neben Zn, unvermeidbaren Verunreinigungen und Fe zusätzlich 0,23 Gew.-% Al enthält. Nach einer Tauchzeit von 2 Sekunden ist das nun schmelztauchbeschichtete Stahlband aus dem Schmelzbad herausgeleitet und auf Raumtemperatur abgekühlt worden.

**[0047]** In einem zweiten Versuch ist eine zweite Probe des gemäß Tabelle 1 zusammengesetzten kaltgewalzten Stahlbands in einem ebenfalls kontinuierlich durchlaufenen Verfahrensablauf in einem zweistufigen Prozess geglüht und anschließend schmelztauchbeschichtet worden.

**[0048]** Dazu ist das Stahlband zunächst mit einer Heizrate von 10 K/s auf 600 °C erwärmt und bei dieser Glühtemperatur für 10 Sekunden gehalten worden. Die Glühatmosphäre enthielt dabei 2000 ppm  $O_2$  und als Rest  $N_2$ . Ihr Taupunkt lag bei -30 °C.

**[0049]** In unmittelbarem Anschluss daran ist das Stahlband in einem zweiten Glühschritt auf eine 800 °C betragende Glühtemperatur  $T_g$  erwärmt worden, bei der es für 30 Sekunden unter einer 5 Vol.-%  $H_2$ , Rest  $N_2$  enthaltenden Glühatmosphäre gehalten worden ist, deren Taupunkt bei -30 °C lag. Darauf ist das Stahlband nach wie vor unter der Glühatmosphäre mit einer ca. 20 K/s betragenden Abkühltemperatur auf 480 °C abgekühlt und für 20 Sekunden einer Überalterungsbehandlung unterzogen worden. Im Anschluss daran ist das Stahlband mit einer Badeintrittstemperatur von 480 °C in ein 460 °C heißes, an Fe gesättigtes Schmelzenbad geleitet worden, das wiederum 0,23 Gew.-% Al sowie andere Elemente in unwirksamen Verunreinigungsspuren und als Rest Zink enthielt. Nach einer Tauchzeit von 2 Sekunden ist das fertig schmelztauchbeschichtete Stahlflachprodukt dann aus dem Schmelzenbad herausgeleitet und auf Raumtemperatur abgekühlt worden.

**[0050]** In Fig. 1 ist schematisch der Aufbau des auf diese Weise auf dem Stahlsubstrat S erhaltenen Überzugs Z dargestellt. Demnach liegt auf dem Stahlsubstrat S eine  $Mn_yO_x$  Mangan-Mischoxidschicht M ( $M = MnO \cdot Fe$ ) auf, auf der sich eine  $Fe(Mn)_2Al_5$ -Zwischenschicht F ( $F = MnO \cdot Fe (Mn)_2Al_5$ ) oder bei Al-Gehalten von maximal 0,15 Gew.-% im Schmelzenbad eine FeMnZn-Schicht gebildet hat, die wiederum gegenüber der Umgebung durch eine Zn-Schicht Zn ( $\eta$ -Phase) abgeschirmt ist. Die Dicke der Mn-Mischoxidschicht M beträgt dabei 20 - 400 nm, während die Dicke der  $Fe(Mn)_2Al_5$ -Zwischenschicht F 10 - 200 nm beträgt. Die Gesamtdicke der Überzugsschichten M und F beträgt dementsprechend 20 - 600 nm. Die Zink-Schicht Zn ist dagegen mit 3 - 20  $\mu m$  deutlich dicker.

**[0051]** In Fig. 2 ist ein Schrägschliff einer in der voranstehend beschriebenen Weise erzeugten Probe wiedergegeben. Deutlich sind das Stahlsubstrat S sowie die darauf liegende  $Mn_yO_x$  Mangan-Mischoxidschicht M mit eingelagertem metallischen Eisen, die auf der Mischoxidschicht M liegende  $Fe(Mn)_2Al_5$ -Zwischenschicht F und die auf der Zwischenschicht F liegende Zn-Schicht zu erkennen.

**[0052]** Zur Überprüfung des Erfolgs der erfindungsgemäßen Verfahrensweise sind zwanzig zusätzliche Versuche 1 - 20 durchgeführt worden, bei denen das Schmelzenbad neben Zn und unvermeidbaren Verunreinigungen jeweils 0,23 Gew.-% Al enthielt. An den so erhaltenen Proben sind jeweils der Benetzungsgrad und die Zinkhaftung visuell untersucht worden. Als Prüfprinzip ist der Kerbschlagtest gemäß SEP 1931 angewendet worden. Die Versuchsparameter und Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 2 angegeben.

**[0053]** Darüber hinaus sind weitere sechzehn Versuche 21 - 36 durchgeführt worden, bei denen das Schmelzenbad neben Zn und unvermeidbaren Verunreinigungen 0,11 Gew.-% Al enthielt. Gegenüber der im oben erläuterten Versuch aufgezeigten, als  $Fe(Mn)_2Al_5$ -Schicht ausgebildeten Sperrschicht stellte sich bei diesem niedrigeren Al-Gehalt des Schmelzenbads eine FeMnZn-Sperrschicht ein. An den so erhaltenen Proben sind ebenfalls jeweils der Benetzungsgrad und die Zinkhaftung untersucht worden. Die Versuchsparameter und Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 3 angegeben.

**[0054]** Auf Grundlage weiterer Proben des aus dem gemäß Tabelle 1 zusammengesetzten Stahl kaltgewalzten hochmanganhaltigen Stahlbands ist der Einfluss des Taupunkts der jeweiligen Glühatmosphäre auf das Beschichtungsergebnis untersucht worden. Die Proben sind dazu jeweils einem Glühprozess unterzogen worden, bei dem sie ebenfalls mit einer Erwärmungsrate von 10 K/s auf eine Glühtemperatur  $T_g$  von 800 °C aufgeheizt worden sind. Auf dieser Glühtemperatur sind die Probe dann für 60 Sekunden gehalten worden ist. Die Glühung erfolgte jeweils unter einer Glühatmosphäre, die jeweils zu 5 Vol.-%  $H_2$  und zu 95 Vol.-% aus  $N_2$  bestand, wobei der jeweilige Taupunkt der Glühatmosphäre zwischen -55 °C und +45 °C variiert worden ist.

**[0055]** Nach der Wärmebehandlung ist das geglühte Stahlband wie bei der voranstehend beschriebenen Versuchsserie mit einer Abkühlrate von 20 K/s auf eine Badeintrittstemperatur von 480 °C abgekühlt worden, bei der es zunächst für 20 Sekunden einer Überalterungsbehandlung unterzogen worden ist. Die Überalterungsbehandlung fand dabei unter der unveränderten Glühatmosphäre statt. Ohne die Glühatmosphäre zu verlassen, ist das Stahlband daraufhin in ein 460 °C heißes, an Fe gesättigtes Zink-Schmelzenbad geleitet worden, das neben Zn, unvermeidbaren Verunreinigungen und Fe zusätzlich jeweils in Kombination 0,4 Gew.-% Al und 1,0 Gew.-% Mg oder alleine 0,14 Gew.-%, 0,17 Gew.-% oder 0,23 Gew.-% Al enthielt. Nach einer Tauchzeit von 2 Sekunden ist das nun schmelztauchbeschichtete Stahlband aus dem Schmelzbad herausgeleitet und auf Raumtemperatur abgekühlt worden.

**[0056]** In Fig. 3 ist schematisch der Aufbau des auf diese Weise auf dem Stahlsubstrat S' erhaltenen ZnMg-Überzugs Z' dargestellt. Demnach liegt auf dem Stahlsubstrat S' eine  $Mn_yO_x$  Mangan-Mischoxidschicht M' (M = MnO·Fe) auf, auf der sich eine  $Fe(Mn)_2Al_5$ -Zwischenschicht F (F = MnO·Fe (Mn) $_2$ Al $_5$ ) oder bei Al-Gehalten von maximal 0,15 Gew.-% im Schmelzenbad eine FeMnZn-Schicht gebildet hat, die wiederum gegenüber der Umgebung durch eine ZnMg-Schicht abgeschirmt ist. Die Dicke der Mn-Mischoxidschicht M' beträgt 20 - 400 nm, während die Dicke der  $Fe(Mn)_2Al_5$ -Zwischenschicht F' 10 - 200 nm beträgt. Die Gesamtdicke der Überzugsschichten M' und F' beträgt dementsprechend 20 - 600 nm. Die Zink-Schicht ZnMg ist dagegen mit 3 - 20  $\mu$ m deutlich dicker.

**[0057]** In Fig. 4 ist ein Schrägschliff einer in der voranstehend beschriebenen Weise erzeugten Probe wiedergegeben. Deutlich sind das Stahlsubstrat S' sowie die darauf liegende  $Mn_yO_x$  Mangan-Mischoxidschicht M' mit eingelagertem metallischen Eisen, die auf der Mischoxidschicht M liegende  $Fe(Mn)_2Al_5$ -Zwischenschicht F' und die auf der Zwischenschicht F' liegende ZnMg-Schicht zu erkennen.

**[0058]** Neben der bereits erwähnten Variation der Taupunkte der Glühatmosphäre sind bei zur Überprüfung des Erfolgs der erfindungsgemäßen Verfahrensweise durchgeführten einundzwanzig Versuchen 37 - 57 die Al- und Mg-Gehalte des Schmelzenbades variiert worden. An den so erhaltenen Proben sind jeweils der Benetzungsgrad und die Zinkhaftung visuell untersucht worden. Als Prüfprinzip ist auch hier der Kerbschlagtest gemäß SEP 1931 angewendet worden. Die Versuchsparameter und Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 4 angegeben.

**[0059]** Es zeigt sich, dass bei kombinierter Anwesenheit von Al und Mg und einer Einstellung des Taupunkts auf den Bereich von -50 °C bis +60 °C auch im einstufig erfolgenden Glühprozess zuverlässig auf hochmanganhaltigen Stahlsubstraten zinkbasierte Überzüge erzeugen lassen.

**[0060]** Zum Vergleich sind aus einem kaltgewalzten Stahlband, das aus einem Al-TRIP-Stahl VS1 bestand, und einem Stahlband, das aus einem ebenfalls kaltgewalzten Si-TRIP-Stahl VS2 bestand, weitere jeweils drei Proben V1-V3 und V4 - V6 gewonnen worden. Die Zusammensetzung der Stähle VS1 und VS2 sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5

	C	Mn	P	Si	v	Al	Cr	Ti	Nb
VS1	0,22	1,1	0,02	0,1	0,002	1,7	0,06	0,1	0,001
VS2	0,18	1,8	0,02	1,8	0,002	0	0,06	0,01	0,001
Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen, Angaben in Gew.-%									

**[0061]** Auch die Vergleichsproben V1-V6 sind in der für die erfindungsgemäßen Proben voranstehend beschriebenen Weise wärmebehandelt worden, bevor sie im Schmelzenbad schmelztauchbeschichtet worden sind. Das Schmelzenbad enthielt dabei neben Zn und unvermeidbaren Verunreinigungen jeweils 0,4 Gew.-% Al und 1 Gew.-% Mg. An den so beschichteten Proben V1 - V6 sind ebenfalls jeweils der Benetzungsgrad und die Zinkhaftung untersucht worden. Die Versuchsparameter und Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 6 aufgelistet. Es zeigt sich, dass aufgrund der niedrigeren Mangan-Gehalte der Stähle VS1 und VS2 sich keine MnO-Struktur in der Mischoxidationsschicht an der Oberfläche des Stahlsubstrats bildet. Infolgedessen bildet sich auch keine deckende  $Fe(Mn)_2$ -Schicht als Haftvermittler. Als Resultat kommt es im Schmelzenbad zu keiner ausreichenden MnO-Reduktion durch gelöstes Magnesium, so dass bei den Vergleichsproben auch keine ausreichende Benetzung und dementsprechend auch keine ausreichende Haftung der Beschichtung erzielt werden kann.

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

Tabelle 2

Versuchs-Nr.:	1. Glühstufe			2. Glühstufe				Zinkbenetzung	Zinkhaftung	Erfindungsgemäß
	Glühtemp. [°C]	Glühdauer [s]	O <sub>2</sub> -Gehalt [ppm]	Glühtemp. Tg [°C]	Glühdauer [s]	H <sub>2</sub> -Gehalt [%]	Taupunkt [°C]			
1				800	60	5	-50	Nein	Nein	Nein
2				800	60	5	-30	Nein	Nein	Nein
3				800	60	5	-15	Stark gestört	Nein	Nein
4				800	60	5	-5	Stark gestört	Nein	Nein
5				800	60	5	5	Stark gestört	Nein	Nein
6				800	60	5	+15	Gestört	Eingeschränkt	Nein
7				800	60	5	+25	Ja	Ja	Nein
8				800	60	5	+45	Ja	Ja	Nein
9	500	10	2000	800	30	5	-30	Störstellen	Ja	Nein
10	600	10	2000	800	60	5	-30	Ja	Ja	Nein
11	700	10	2000	800	30	5	-15	Störstellen	Ja	Nein
12	800	10	2000	800	30	5	-15	Störstellen	Ja	Nein
13	500	10	2500	800	30	5	-15	Störstellen	Ja	Nein
14	600	10	2500	800	30	5	-30	Ja	Ja	Nein
15	700	10	2500	800	30	5	-30	Ja	Ja	Nein
16	800	10	2500	800	30	5	-30	Ja	Ja	Nein
17	500	6	2500	800	30	5	-30	Störstellen	Ja	Nein
18	600	6	2500	800	30	5	-30	Ja	Ja	Nein
19	700	6	2500	800	30	5	-30	Ja	Ja	Nein
Glühtemp. [°C]	Glühdauer [s]	O <sub>2</sub> -Gehalt [ppm]	Glühtemp. Tg [°C]	Glühdauer [s]	H <sub>2</sub> -Gehalt [%]	Taupunkt [°C]				
20	800	6	2500	800	30	5	-30	Ja	Ja	Nein

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

Tabelle 3

Versuchs-Nr.:	1. Glühstufe			2. Glühstufe				Zinkbenetzung	Zinkhaftung	Erfindungsgemäß
	Glühtemp. [°C]	Glühdauer [s]	O <sub>2</sub> -Gehalt [ppm]	Glühtemp. Tg [°C]	Glühdauer [s]	H <sub>2</sub> -Gehalt [%]	Taupunkt [°C]			
21				800	60	5	-50	Nein	Nein	Nein
22				800	60	5	-30	Nein	Nein	Nein
23				800	60	5	-15	Starkgestört	Nein	Nein
24				800	60	5	-5	Starkgestört	Nein	Nein
25				800	60	5	+5	Starkgestört	Nein	Nein
26				800	60	5	+15	Gestört	Eingeschränkt	Nein
27				800	60	5	+25	Ja	Ja	Nein
28				800	60	5	+45	Ja	Ja	Nein
29	500	10	2000	800	30	5	-30	Störstellen	Ja	Nein
30	600	10	2000	800	60	5	-30	Ja	Ja	Nein
31	700	10	2000	800	30	5	-15	Störstellen	Ja	Nein
32	800	10	2000	800	30	5	-15	Störstellen	Ja	Nein
33	500	10	2500	800	30	5	-15	Störstellen	Ja	Nein
34	600	10	2500	800	30	5	-30	Ja	Ja	Nein
35	700	10	2500	800	30	5	-30	Ja	Ja	Nein
Glühtemp. [°C]	Glühdauer [s]	O <sub>2</sub> -Gehalt [ppm]	Glühtemp. Tg [°C]	Glühdauer [s]	H <sub>2</sub> -Gehalt [%]	Taupunkt [°C]				
36	800	10	250 0	800	30	5	-30	Ja	Ja	Nein

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

Tabelle 4

Versuchs-Nr.:	Glühung			Schmelzenbad			Zinkbenetzung	Zinkhaftung	Erfindungsgemäß
	Glühtemp. T <sub>g</sub> [°C]	Haltezeit [s]	H <sub>2</sub> -Gehalt [%]	Taupunkt [°C]	Mg-Gehalt [Gew.-%]	Al-Gehalt [Gew.-%]			
37.	800	60	5	+5	1	0,4	Ja	Ja	Ja
38.	800	60	5	+15	1	0,4	Ja	Ja	Ja
39.	800	60	5	+25	1	0,4	Ja	Ja	Ja
40.	800	60	5	+45	1	0,4	Ja	Ja	Ja
41.	800	60	5	-50	-	0,14	Nein	Nein	Nein
42.	800	60	5	-30	-	0,14	Nein	Nein	Nein
43.	800	60	5	-15	-	0,14	Nein	Nein	Nein
44.	800	60	5	-50	-	0,17	Nein	Nein	Nein
45.	800	60	5	-30	-	0,17	Nein	Nein	Nein
46.	800	60	5	-15	-	0,17	Nein	Nein	Nein
47.	800	60	5	-50	-	0,23	Nein	Nein	Nein
48.	800	60	5	-30	-	0,23	Nein	Nein	Nein
49.	800	60	5	-15	-	0,23	Nein	Nein	Nein
50.	800	60	5	-55	1	0,9	Störstellen	Nein	Nein
51.	800	60	5	-30	1	0,9	Ja	Ja	Ja
52.	800	60	5	-15	1	0,9	Ja	Ja	Ja
53.	800	60	5	-5	1	0,9	Ja	Ja	Ja
54.	800	60	5	-55	5	1	Störstellen	Nein	Nein
55.	800	60	5	-30	5	1	Ja	Ja	Ja
56.	800	60	5	-15	5	1	Ja	Ja	Ja
57.	800	60	5	-5	5	0,4	Ja	Ja	Ja

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

Tabelle 6

Versuchs-Nr.:	Stahl	Glüfung				Schmelzenbad		Zinkbenetzung	Zinkhaftung	Erfindungsgemäß
		Glühtemp. Tg [°C]	Haltezeit [s]	H <sub>2</sub> -Gehalt [%]	Taupunkt [°C]	Mg-Gehalt [Gew.-%]	Al-Gehalt [Gew.-%]			
V1	VS1	800	60	5	-50	1	0,4	Nein	Nein	Nein
V2	VS1	800	60	5	-30	1	0,4	Nein	Nein	Nein
V3	VS1	800	60	5	-15	1	0,4	Nein	Nein	Nein
V4	VS2	800	60	5	-50	1	0,4	Nein	Nein	Nein
V5	VS2	800	60	5	-30	1	0,4	Nein	Nein	Nein
V6	VS2	800	60	5	-15	1	0,4	Nein	Nein	Nein

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Schmelztauchbeschichten eines aus (in Gew.-%) C:  $\leq 1,6$  %, Mn: 6 - 35 %, Al:  $\leq 10$  %, Ni:  $\leq 10$  %, Cr:  $\leq 10$  %, Si:  $\leq 10$  %, Cu:  $\leq 3$  %, Nb:  $\leq 0,6$  %, Ti:  $\leq 0,3$  %, V:  $\leq 0,3$  %, P:  $\leq 0,1$  %, B:  $\leq 0,01$  %, Mo:  $\leq 0,3$  %, N:  $\leq 1,0$  %, Rest Eisen und unvermeidbaren Verunreinigungen bestehenden Stahlflachprodukts mit Zink oder einer Zinklegierung, umfassend folgende Arbeitsschritte:

- a) Bereitstellen des Stahlflachproduktes;  
b) Glühen des Stahlflachproduktes

- bei einer 600 - 1100 °C betragenden Glühtemperatur  $T_g$ ,  
- für eine Glühdauer von 10 - 240 s unter einer in Bezug auf auf dem Stahlflachprodukt vorhandenes FeO reduzierend und in Bezug auf das im Stahlsubstrat enthaltene Mn oxidierend wirkenden Glühatmosfera, die 0,01 - 85 Vol.-%  $H_2$ ,  $H_2O$  und als Rest  $N_2$  sowie technisch bedingt unvermeidbare Verunreinigungen enthält und einen zwischen -50 °C und +60 °C liegenden Taupunkt aufweist, wobei für das  $H_2O/H_2$ -Verhältnis gilt:

$$8 \times 10^{-15} * T_g^{3,529} < H_2O/H_2 \leq 0,957,$$

- so dass auf dem Stahlflachprodukt eine 20 - 400 nm dicke, das Stahlflachprodukt mindestens abschnittsweise bedeckende Mn-Mischoxidschicht entsteht;

- c) Abkühlen des geglühten Stahlflachproduktes auf eine Badeintrittstemperatur;  
d) Durchleiten des auf die Badeintrittstemperatur abgekühlten Stahlflachprodukts innerhalb einer Tauchzeit von 0,1 - 10 s durch ein an Eisen gesättigtes, 420 - 520 °C heißes Zn-Schmelzenbad, so dass das Stahlflachprodukt mit einem vor Korrosion schützenden Zn-Schutzüberzug schmelztauchbeschichtet wird, wobei das Zn-Schmelzenbad aus dem Hauptbestandteil Zink und unvermeidbaren Verunreinigungen sowie 0,05 - 8 Gew.-% Al und bis zu 8 Gew.-% Mg sowie optional Si  $< 2$  %, Pb  $< 0,1$  %, Ti  $< 0,2$  %, Ni  $< 1$  %, Cu  $< 1$  %, Co  $< 0,3$  %, Mn  $< 0,5$  %, Cr  $< 0,2$  %, Sr  $< 0,5$  %, Fe  $< 3$  %, B  $< 0,1$  %, Bi  $< 0,1$  %, Cd  $< 0,1$  % besteht;  
e) Abkühlen des aus dem Schmelzenbad auslaufenden, mit der Zn-Beschichtung versehenen Stahlflachprodukts.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Stahlflachprodukt als kaltgewalztes Stahlband zur Verfügung gestellt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem Glühen (Arbeitsschritt b)) ein Glühschritt vorgeschaltet wird, bei dem das Stahlflachprodukt bei einer Glühtemperatur von 200 - 1100 °C für eine Glühdauer von 0,1 - 60 s unter einer für Fe und Mn oxidativen Atmosphäre gehalten wird, die 0,0001 - 5 Vol.-%  $H_2$  sowie optional 200 - 5500 Vol.-ppm  $O_2$  enthält und einen im Bereich von -60 °C bis +60 °C liegenden Taupunkt besitzt.

4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Tauchzeit im Zn-Schmelzenbad 0,1 - 5 s beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Al-Gehalt jeweils kleiner als der Mg-Gehalt des Schmelzenbades ist.

6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur des Stahlflachproduktes beim Eintritt in das Schmelzenbad 360 - 710 °C beträgt.

7. Stahlflachprodukt, mit einem Stahlsubstrat, das aus (in Gew.-%) C:  $\leq 1,6$  %, Mn: 6 - 35 %, Al:  $\leq 10$  %, Ni:  $\leq 10$  %, Cr:  $\leq 10$  %, Si:  $\leq 10$  %, Cu:  $\leq 3$  %, Nb:  $\leq 0,6$  %, Ti:  $\leq 0,3$  %, V:  $\leq 0,3$  %, P:  $\leq 0,1$  %, B:  $\leq 0,01$  %, Mo:  $\leq 0,3$  %, N:  $\leq 1,0$  %, Rest Eisen und unvermeidbaren Verunreinigungen besteht, und mit einem vor Korrosion schützenden, aus Zink oder einer Zinklegierung gebildeten Zn-Schutzüberzug **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zn-Schutzüberzug eine das Stahlflachprodukt im Wesentlichen deckende und auf dem Stahlflachprodukt haftende, aus  $MnO \cdot Fe_{\text{metall}}$  bestehende Mn-Mischoxidschicht und eine das Stahlflachprodukt und die auf ihr haftende  $MnO \cdot Fe_{\text{metall}}$ -Schicht gegenüber der Umgebung abschirmende Zn-Schicht aufweist.

## EP 2 432 910 B2

8. Stahlflachprodukt nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zn-Schutzüberzug eine zwischen der MnO·Fe<sub>metall</sub>-Schicht und der Zn-Schicht angeordnete Fe(Mn)<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>-Schicht umfasst.
9. Stahlflachprodukt nach einem der Ansprüche 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zn-Schutzüberzug eine FeMnZn-Schicht umfasst, die zwischen der MnO·Fe<sub>metall</sub>-Schicht und der Zn-Schicht liegt.
10. Stahlflachprodukt nach einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zn-Schutzüberzug als ZnMg-Legierungsüberzug ausgebildet ist.
11. Stahlflachprodukt nach einem der Ansprüche 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestellt ist.

### Claims

1. Method for hot-dip coating a flat steel product, consisting of (in % wt.) C: ≤1.6 %, Mn: 6 - 35 %, Al: ≤ 10 %, Ni: ≤ 10 %, Cr: ≤10 %, Si: ≤ 10 %, Cu: ≤ 3 %, Nb: ≤ 0.6 %, Ti: ≤ 0.3 %, V: ≤ 0.3 %, P: ≤ 0.1 %, B: ≤ 0.01 %, Mo: ≤ 0.3 %, N: ≤ 1.0 % and the remainder iron and unavoidable impurities, with zinc or a zinc alloy, comprising the following production steps:

- a) providing the flat steel product;  
b) annealing the flat steel product

- at an annealing temperature T<sub>g</sub> of 600 - 1100 °C,  
- for an annealing duration of 10 - 240 s under an annealing atmosphere having a reducing effect in relation to the FeO present on the flat steel product and having an oxidising effect in relation to the Mn contained in the steel substrate, this annealing atmosphere containing 0.01 - 85 % vol. H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> and technically induced unavoidable impurities as the remainder and having a dew point which is between -50 °C and +60 °C, wherein for the H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> ratio the following applies:

$$8 \times 10^{-15} \cdot T_g^{3.529} < H_2O/H_2 \leq 0.957,$$

- so that a 20 - 400 nm thick Mn mixed oxide layer is formed on the steel flat product, covering the steel flat product at least in sections;

- c) cooling the annealed flat steel product down to a bath entry temperature;  
d) passing the flat steel product, cooled down to the bath entry temperature, through a 420 - 520 °C hot Zn molten bath saturated with iron within a dipping time of 0.1 - 10 s, so that the flat steel product is hot-dip coated with a Zn protective coating which protects against corrosion, wherein the Zn molten bath consists of the main constituent zinc and unavoidable impurities, as well as 0.05 - 8 % wt. Al and up to 8 % wt. Mg, as well as optionally Si < 2 %, Pb < 0.1 %, Ti < 0.2 %, Ni < 1 %, Cu < 1 %, Co < 0.3 %, Mn < 0.5 %, Cr < 0.2 %, Sr < 0.5 %, Fe < 3 %, B < 0.1 %, Bi < 0.1 %, Cd < 0.1 %;  
e) cooling the flat steel product flowing out of the molten bath and provided with the Zn coating.

2. Method according to Claim 1, **characterised in that** the flat steel product is provided as a cold-rolled steel strip.
3. Method according to either of Claims 1 and 2, **characterised in that** upstream of the annealing (production step b)) an annealing step is inserted in which the flat steel product is held at an annealing temperature of 200 - 1100 °C for an annealing duration of 0.1 - 60 s under an atmosphere which is oxidative for Fe and Mn, contains 0.0001 - 5 % vol. H<sub>2</sub> and optionally 200 - 5500 vol. ppm O<sub>2</sub> and has a dew point in the range from -60 °C to +60 °C.
4. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the dipping time in the Zn molten bath is 0.1 - 5 s.
5. Method according to Claim 1, **characterised in that** the Al content is in each case less than the Mg content of the molten bath.

6. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the temperature of the flat steel product when it enters the molten bath is 360 - 710 °C.
7. Flat steel product having a steel substrate, which consists of (in % wt.) C: ≤ 1.6 %, Mn: 6 - 35 %, Al: ≤ 10 %, Ni: ≤ 10 %, Cr: ≤ 10 %, Si: ≤ 10 %, Cu: ≤ 3 %, Nb: ≤ 0.6 %, Ti: ≤ 0.3 %, V: ≤ 0.3 %, P: ≤ 0.1 %, B: ≤ 0.01 %, Mo: ≤ 0.3 %, N: ≤ 1.0 % and the remainder iron and unavoidable impurities, and a Zn protective coating which protects against corrosion and is formed from zinc or a zinc alloy, **characterised in that** the Zn protective coating has a Mn mixed oxide layer consisting of MnO Fe<sub>metal</sub>, which essentially covers the flat steel product and adheres to the flat steel product, and has a Zn layer shielding the flat steel product and the MnO Fe<sub>metal</sub> layer adhering to it from the environment.
8. Flat steel product according to Claim 7, **characterised in that** the Zn protective coating comprises an Fe(Mn)<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> layer arranged between the MnO Fe<sub>metal</sub> layer and the Zn layer.
9. Flat steel product according to either of Claims 7 or 8, **characterised in that** the Zn protective coating comprises an FeMnZn layer which lies between the MnO Fe<sub>metal</sub> layer and the Zn layer.
10. Flat steel product according to any one of Claims 7 to 9, **characterised in that** the Zn protective layer is formed as a ZnMg alloy coating.
11. Flat steel product according to any one of Claims 7 to 10, **characterised in that** it is produced according to the method according to any one of Claims 1 to 6.

## Revendications

1. Procédé de revêtement par immersion à chaud d'un produit plat en acier avec du zinc ou un alliage de zinc, ledit produit plat en acier se composant de (en % en poids) C : ≤ 1,6 %, Mn : 6 - 35 %, Al : ≤ 10 %, Ni ≤ 10 %, Cr ≤ 10 %, Si : ≤ 10 %, Cu : ≤ 3 %, Nb : ≤ 0,6 %, Ti : ≤ 0,3 %, V : ≤ 0,3 %, P : ≤ 0,1 %, B : ≤ 0,01 %, Mo : ≤ 0,3 %, N : ≤ 1,0 %, le reste étant du fer et des impuretés inévitables, ce procédé comportant les étapes de travail suivantes :
- a) mise à disposition du produit plat en acier ;  
b) recuit du produit plat en acier
- à une température de recuit T<sub>g</sub> comprise entre 600 - 1 100 °C,  
- pendant une durée de recuit de 10 - 240 s sous une atmosphère de recuit à effet réducteur par rapport au FeO étant présent sur le produit plat en acier et à effet oxydant par rapport au Mn contenu dans le substrat en acier, cette atmosphère de recuit contenant 0,01 - 85 % en volume de H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, et le reste étant du N<sub>2</sub> ainsi que des impuretés techniquement inévitables, et présentant un point de rosée entre -50 °C et +60 °C, où s'applique pour le rapport H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> :
- $$8 \times 10^{-15} * T_g^{3,529} < H_2O/H_2 \leq 0,957,$$
- de sorte qu'une couche d'oxyde mixte de Mn de 20 à 400 nm d'épaisseur, se forme sur le produit plat en acier, recouvrant le produit plat en acier au moins par sections;
- c) refroidissement du produit plat en acier recuit à une température d'entrée en bain ;  
d) passage du produit plat en acier refroidi à la température d'entrée en bain en un temps d'immersion de 0,1 - 10 s à travers un bain de fusion de Zn chaud à 420 - 520 °C et saturé en fer, de telle manière que le produit plat en acier soit revêtu par immersion à chaud d'un revêtement protecteur en Zn anti-corrosion, le bain de fusion de Zn étant composé du constituant principal zinc et d'impuretés inévitables, ainsi que de 0,05 - 8 % en poids de Al et jusqu'à 8 % en poids de Mg ainsi qu'optionnellement de Si < 2 %, Pb < 0,1 %, Ti < 0,2 %, Ni < 1 %, Cu < 1 %, Co < 0,3 %, Mn < 0,5 %, Cr < 0,2 %, Sr < 0,5 %, Fe < 3 %, B < 0,1 %, Bi < 0,1 %, Cd < 0,1%;  
e) refroidissement du produit plat en acier pourvu d'un revêtement en Zn sortant du bain de fusion.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le produit plat en acier est mis à disposition en tant que bande d'acier laminée à froid.

## EP 2 432 910 B2

- 5
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'**une étape de recuit précède le recuit (étape de travail b)), lors de laquelle le produit plat en acier est maintenu à une température de recuit de 200 - 1 100 °C pour une durée de recuit de 0,1 - 60 s sous une atmosphère oxydante pour Fe et Mn, laquelle atmosphère contenant 0,0001 - 5 % en volume de H<sub>2</sub>, ainsi qu'optionnellement 200 à 5 500 ppm en volume de O<sub>2</sub> et possédant un point de rosée se situant dans une plage de -60 °C à +60 °C.
- 10
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le temps d'immersion dans le bain de fusion de Zn est 0,1 - 5 s.
- 15
5. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la teneur en Al est respectivement inférieure à la teneur en Mg du bain de fusion.
- 20
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la température du produit plat en acier lors de l'entrée dans le bain de fusion est 360 - 710 °C.
- 25
7. Produit plat en acier avec un substrat en acier qui se compose de (en % en poids) C : ≤ 1,6 %, Mn : 6 - 35 %, Al : ≤ 10 %, Ni ≤ 10 %, Cr ≤ 10 %, Si : ≤ 10 %, Cu : ≤ 3 %, Nb : ≤ 0,6 %, Ti : ≤ 0,3 %, V : ≤ 0,3 %, P : ≤ 0,1 %, B : ≤ 0,01 %, Mo : ≤ 0,3 %, N : ≤ 1,0 %, le reste étant du fer et des impuretés inévitables, et avec un revêtement protecteur en Zn anti-corrosion, formé de zinc ou d'un alliage de zinc, **caractérisé en ce que** le revêtement protecteur en Zn présente une couche d'oxyde mélangé de Mn, se composant de MnO Fe<sub>métall</sub>, adhérent sur le produit plat en acier et le recouvrant essentiellement, et une couche en Zn protégeant le produit plat en acier et la couche d'oxyde mélangé de Mn y adhérent par rapport à l'environnement.
- 30
8. Produit plat en acier selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** le revêtement protecteur en Zn comporte une couche de Fe (Mn)<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> agencée entre la couche en MnO Fe<sub>métall</sub> et la couche de Zn.
- 35
9. Produit plat en acier selon l'une des revendications 7 ou 8, **caractérisé en ce que** le revêtement protecteur en Zn comporte une couche en FeMnZn se situant entre la couche de MnO Fe<sub>métall</sub> et la couche de Zn.
- 40
10. Produit plat en acier selon l'une des revendications 7 à 9, **caractérisé en ce que** le revêtement protecteur en Zn est conçu en tant que revêtement d'alliage en ZnMg.
- 45
11. Produit plat en acier selon l'une des revendications 7 à 10, **caractérisé en ce qu'**il est fabriqué conformément au procédé selon l'une des revendications 1 à 6.
- 50
- 55

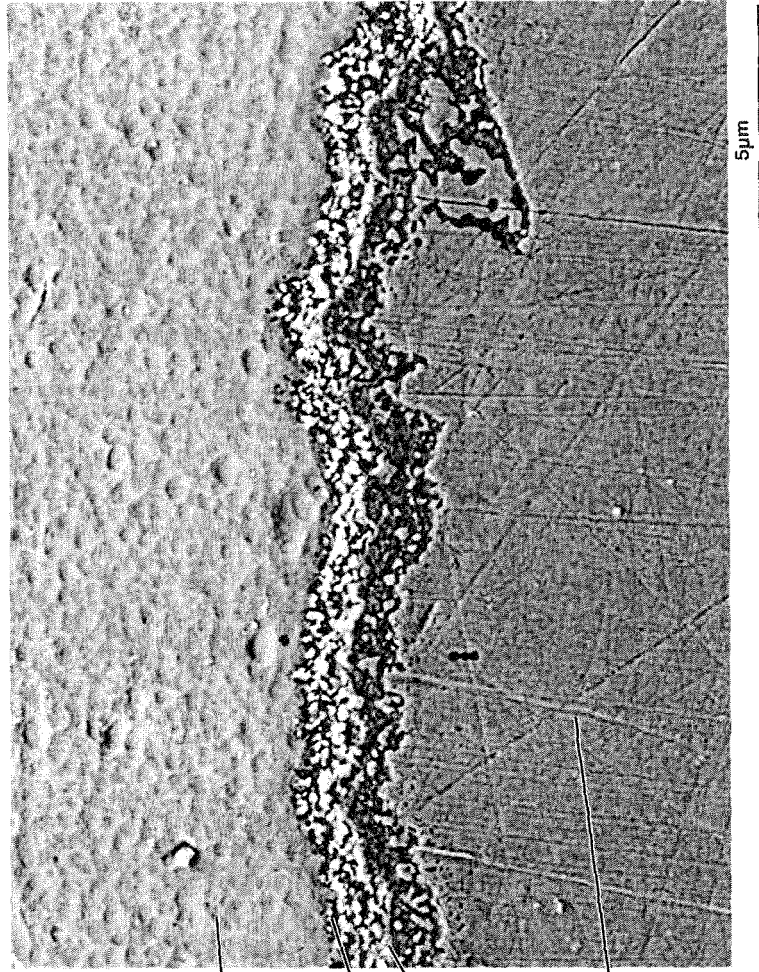


Fig. 2

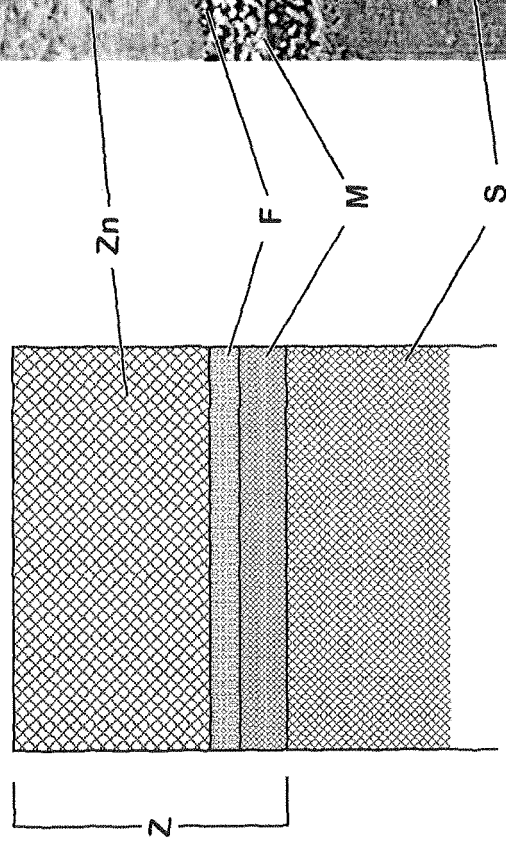


Fig. 1

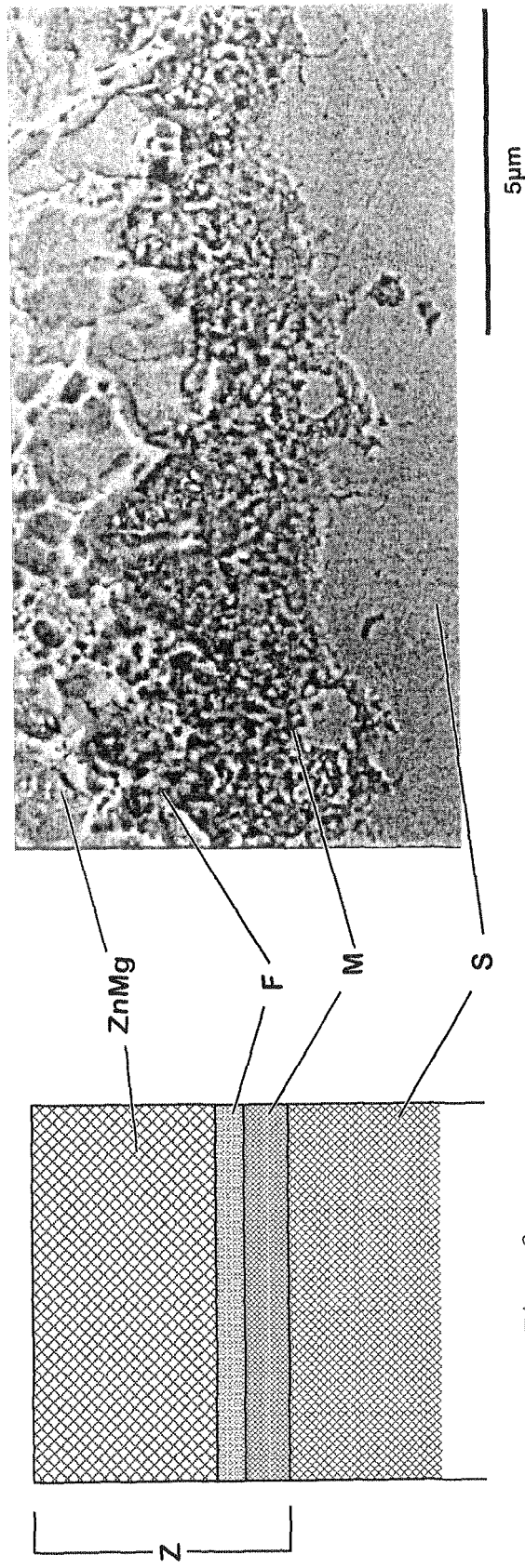


Fig. 3

Fig. 4

## EP 2 432 910 B2

### 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 [0003]
- DE 19727759 C2 [0003]
- DE 19900199 A1 [0003]
- DE 102005008410 B3 [0008]
- WO 2006042931 A1 [0009]
- WO 2006042930 A [0010] [0011] [0030]
- EP 1805341 B1 [0010]
- DE 102006039307 B3 [0012]