

(19)



(11)

EP 2 611 946 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
03.10.2018 Patentblatt 2018/40

(51) Int Cl.:
C23C 2/06 (2006.01) **C23C 2/02** (2006.01)
C23C 2/12 (2006.01) **C23C 2/40** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11745783.8**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2011/064222

(22) Anmeldetag: **18.08.2011**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2012/028465 (08.03.2012 Gazette 2012/10)

(54) **VERFAHREN ZUM SCHMELZTAUCHBESCHICHTEN EINES STAHLFLACHPRODUKTS**

METHOD FOR HOT-DIP COATING A FLAT STEEL PRODUCT

PROCÉDÉ DE REVÊTEMENT PAR IMMERSION À CHAUD D'UN PRODUIT PLAT EN ACIER

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **31.08.2010 DE 102010037254**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.07.2013 Patentblatt 2013/28

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

(72) Erfinder:
• **BLUMENAU, Marc
58119 Hagen (DE)**
• **HEILER, Hans-Joachim
47447 Moers (DE)**

- **JINDRA, Fred
57368 Lennestadt (DE)**
- **SCHÖNENBERG, Rudolf
Daphne, AI 36526 (US)**
- **KRAUTSCHICK, Hans-Joachim
42657 Solingen (DE)**

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

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 1 829 983 WO-A1-2006/061151
WO-A1-2007/124781 GB-A- 1 496 398

EP 2 611 946 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 Schmelztauchbeschichten eines aus einem nicht rostenden Stahl, der mehr als 5 Gew.-%, und bis zu 30 Gew.-% Cr, enthält, hergestellten Stahlflachprodukts mit einem metallischen, vor Korrosion schützenden Schutzüberzug. Wenn hier von "Stahlflachprodukten" die Rede ist, so sind damit Stahlbänder oder -bleche gemeint.

[0002] Stähle der hier in Rede stehenden Art mit einem deutlichen, über 5 Gew.-% liegenden und typischerweise bis zu 30 Gew.-% reichenden Chrom-Gehalt zeichnen sich durch eine besonders gute chemische Beständigkeit und hohen Korrosionswiderstand aus. Diese Produkteigenschaft basiert auf der Bildung einer stabilen Chromoxidschicht, welche die Stahloberfläche auch bei höheren Temperaturen wirksam gegen äußere Einflüsse passiviert. Daher werden Stahlgüten mit einem Cr-Anteil > 10,5 Gew.-% auch als rost-, hitze- und säurebeständige (RHS)-Stähle oder kurz als rostfreie Stähle bezeichnet. Weitere Legierungselemente wie Nickel oder Molybdän können diese Passivierung unterstützen.

[0003] Trotz dieser hervorragenden spezifischen Werkstoffeigenschaften gegenüber Umwelteinflüssen kann der Einsatz von chromlegierten Stählen für besonders beanspruchte Komponenten oder Bauteile die Applizierung einer zusätzlichen Schutzbeschichtung technisch erforderlich und/oder wirtschaftlich sinnvoll machen.

[0004] Problematisch erweist sich dabei die chemische Passivität der deckenden Chromoxidschicht. Durch diese Schicht wird sowohl die Benetzungs- als auch die Haftungsreaktion bei der Beschichtung mit einem metallischen Überzug behindert. Daher stellt die Beschichtung von Stählen mit mindestens 5,0 Gew.-% Cr eine besondere Herausforderung dar.

[0005] Aus der AT 392089 B ist bekannt, dass sich rostfreie Stähle im kontinuierlichen Bandprozess ein- und beidseitig elektrolytisch verzinken lassen. Dieses Verfahren ist jedoch vergleichbar kostenaufwändig und hat sich daher in der Praxis nicht durchgesetzt.

[0006] Als kostengünstigere Alternative zur elektrolytischen Beschichtung bietet sich das kontinuierliche Schmelztauchveredeln von Stahlbändern an. Bei diesem Verfahren wird ein Stahlband, nachdem es in einem Durchlaufofen rekristallisierend gegläht worden ist, kurzzeitig in ein metallisches Schmelzbad eingetaucht, das typischerweise auf Zink, Aluminium oder deren Legierungen basiert.

[0007] Die Schmelztauchveredelung legierter Stähle verlangt besondere Sorgfalt, da bei diesen Stählen während der Glühphase sauerstoffaffine Legierungsbestandteile selektiv an der Stahloberfläche oxidieren können. Erfolgt die selektive Oxidation extern, d. h. mit Sauerstoff der Umgebungsatmosphäre, muss mit Benetzungstörungen und Haftungs-mängel gerechnet werden.

[0008] Für hoch-/höchstfeste Mehrphasenstähle, welche einen vergleichsweise geringen, typischerweise 0,3 - 2,0 Gew.-% betragenden Cr-Legierungsanteil aufweisen, hat sich ein in der EP 2 010 690 B1 beschriebenes Verfahren bewährt, bei dem das jeweilige Stahlflachprodukt in einem ersten Arbeitsschritt in einer reduzierenden Atmosphäre mit einem H₂-Gehalt von mindestens 2 Vol.-% bis 8 Vol.-% auf eine Temperatur von > 750 °C bis 850 °C erwärmt wird, bei dem anschließend die überwiegend aus Reineisen bestehende Oberfläche durch eine 1 bis 10 sec dauernde Wärmebehandlung des Stahlflachproduktes bei einer Temperatur von > 750 °C bis 850 °C in einer im Durchlaufofen integrierten Reaktionskammer mit einer oxidierenden Atmosphäre mit einem O₂-Gehalt von 0,01 Vol.-% bis 1 Vol.-% in eine Eisenoxidschicht umgewandelt wird und bei dem schließlich das Stahlflachprodukt in einer reduzierenden Atmosphäre mit einem H₂-Gehalt von 2 Vol.-% bis 8 Vol.-% durch Erwärmung bis auf maximal 900 °C über einen Zeitraum gegläht wird, der um so viel länger ist als die Dauer der zur Bildung der Eisenoxidschicht durchgeführten Wärmebehandlung, dass die zuvor gebildete Eisenoxidschicht mindestens an ihrer Oberfläche in Reineisen reduziert wird. Das so vorbehandelte Stahlflachprodukt lässt sich dann im erwärmten Zustand in einem insgesamt mindestens 85 Gew.-% Zink und/oder Aluminium enthaltenden Schmelzenbad mit dem metallischen Überzug schmelztauchbeschichten.

[0009] Aus der EP 2 184 376 A1 ist des Weiteren ein mit Aluminium schmelztauchveredeltes Stahlflachprodukt für Abgasanlagen bekannt. Jedoch geht aus diesem Dokument nicht hervor, wie die Schmelztauchbeschichtung in der Praxis durchgeführt werden kann. Allerdings wird die Möglichkeit einer Vorbeschichtung mit Eisen angedeutet gehalten, was die Feueraluminierung deutlich erleichtern würde, jedoch kostenintensiver ist.

[0010] Für die Schmelztauchveredelung von Stählen mit mehr als 5 Gew.-% Cr, insbesondere mehr als 10 Gew.-% Cr, sind grundsätzlich zwei Verfahrenstypen bekannt, die jeweils davon ausgehen, dass das zu beschichtende Stahlband durch eine Glühbehandlung so vorbereitet werden kann, dass ein optimales Beschichtungsergebnis erzielt wird. Der erste Verfahrenstyp sieht ein Glühen unter stark reduzierender Atmosphäre vor.

[0011] Eine Variante dieses Verfahrenstyps ist jeweils in der US 4,675,214 (EP 0 246 418 B1), US 5,066,549 und US 4,883,723 beschrieben. Dabei geht diese Variante davon aus, dass das zu beschichtende Stahlflachprodukt in einer nicht-oxidativen Atmosphäre aufgeheizt und anschließend bei mehr als 677 °C in einer stark reduktiven Atmosphäre gehalten wird, die mehr als 95 Vol.-% H₂/N₂ für Stähle mit 6,0 - 14,5 Gew.-% Cr aufweist. Die Beschichtung erfolgt dann in einem Aluminium oder Aluminium/Silizium-Schmelzenbad.

[0012] Eine weitere Variante des ersten Verfahrenstyps ist aus der US 5,023,113 bekannt. Diese Variante geht von Stahlflachprodukten mit einem Cr-Gehalt > 10 Gew.-% aus.

[0013] Diese Stahlflachprodukte werden bis 650 °C ohne freien Sauerstoff aufgeheizt und anschließend bei 845 - 955

°C unter einer > 95 Vol.-% H₂/N₂ enthaltenden Atmosphäre gehalten. Ergänzend soll im Rüssel, über den das jeweilige Stahlband aus dem Ofen in das Schmelzenbad geleitet wird, > 97 Vol.-% H₂/N₂ - Atmosphäre mit einem Taupunkt von < -29 °C herrschen.

[0014] Eine dritte Variante des ersten Verfahrenstyps ist aus der US 5,591,531 bekannt. Gemäß dieser Variante werden Stahlbänder mit bis zu 30 Gew.-% Cr einem Haubenglühen unterzogen, bei dem eine eisenreiche Oberflächenschicht erzeugt wird. Das eigentliche Glühen soll dann gemäß einer der beiden voranstehend erläuterten Varianten des ersten Verfahrenstyps erfolgen.

[0015] Das aus der EP 0 467 749 B1 (DE 691 04 789 T2) bekannte Verfahren umgeht diese Glühbedingungen durch ein Vorheizen bis auf Temperaturen von weniger als 500 °C unter einer nicht oxidierenden Atmosphäre, welche dennoch < 3 Vol.-% O₂ enthalten kann. Anschließend erfolgt ein weiteres Heizen auf eine Haltetemperatur von weniger als 950 °C in einer nicht-oxidierenden, nicht-reaktiven N₂- oder H₂/N₂-Atmosphäre mit einem unterhalb von -40 °C liegenden Taupunkt. Für die Schmelztauchbeschichtung wird ebenfalls eine Al- oder AlSi-Schmelze verwendet.

[0016] Der zweite bekannte Verfahrenstyp basiert auf der Anwendung der Oxidations-/Reduktionstechnik ("Voroxidation").

[0017] Eine erste Variante dieses zweiten Verfahrenstyps ist in der JP 3111546 A beschrieben. Gemäß diesem bekannten Verfahren wird ein mit 10,0 - 25,0 Gew.-% Cr legiertes Stahlband in einem direkt befeuerten Vorwärmer bei Temperaturen von 400 - 600 °C oxidiert. Die dabei erzeugte FeO-Schicht wird anschließend während einer Haltephase bei 700 - 950 °C unter einer reduzierenden Atmosphäre reduziert. Das so behandelte Stahlband wird dann einer Feualuminierung unterzogen.

[0018] Gemäß der JP 5311380 A wird gemäß einer zweiten Variante des zweiten Verfahrenstyps in ähnlicher Weise ein 10,0 - 25,0 Gew.-% Cr enthaltendes Stahlband feualuminiert. Dabei erfolgt die Voroxidation ebenfalls während eines direkten Aufheizens bis zu einer Temperatur zwischen 550 - 750 °C durch Regulierung des λ-Werts auf 0,9 - 1,5. Die Reduzierung der FeO-Schicht erfolgt dann unter einer reduzierenden Atmosphäre bei einer Haltetemperatur, die etwa 800 °C beträgt oder bis max. 1050 °C reicht.

[0019] Der erste Verfahrenstyp lässt sich im betrieblichen Alltag an einer Schmelztauchbeschichtungsanlage, welche für konventionell legierte Stähle konzipiert ist, nur mit großem Aufwand realisieren. Die notwendigen hohen Glühtemperaturen sowie der hohe H₂-Verbrauch verursachen deutlich erhöhte Betriebskosten. Ebenso zeigt die großtechnische Praxis, dass ein Taupunkt < -40 °C in der Haltezone des Durchlaufofens nicht prozesssicher einzuhalten ist.

[0020] Die zum zweiten Verfahrenstyp gehörenden Varianten können zwar deutlich leichter im Rahmen der großtechnischen Schmelztauchbeschichtung realisiert werden. Allerdings zeigt auch hier die betriebliche Praxis, dass Benetzungsstörungen bei Stahlflachprodukten aus Stählen mit hohen Cr-Gehalten sich nicht prozesssicher vermeiden lassen. Besonders die in der JP 3111546 A vorgegebenen niedrigen Voroxidationstemperaturen erweisen sich unter den in der Praxis herrschenden Betriebsbedingungen als besonders kritisch.

[0021] Ein weiterer, den voranstehend erläuterten Verfahrenstypen gemeinsamer Nachteil besteht darin, dass sich diese Verfahren jeweils nur auf die Feualuminierung beziehen.

[0022] Neben dem voranstehend erläuterten Stand der Technik ist aus der EP 1 829 983 A1 allgemein ein Verfahren zum Schmelztauchbeschichten von Stahlflachprodukten aus Stahlgüten beschrieben, die Legierungsbestandteile enthalten, welche leichter oxidieren als Eisen. Hierbei wird insbesondere auf Si-haltige Stähle abgestellt. Auf die Probleme, die sich bei der Schmelztauchbeschichtung von Stahlflachprodukten ergeben, die aus einem nicht rostenden Stahl mit mehr als 5 Gew.-% Cr bestehen, geht dieser Stand der Technik allerdings nicht ein.

[0023] Auch in der WO 2006/061151 A1 wird keinerlei Bezug auf die besonderen Probleme genommen, die beim Schmelztauchbeschichten eines nicht rostenden Stahlflachprodukts mit hohen Cr-Gehalten auftreten. So sollen sich mit dem in diesem Dokument beschriebenen Verfahren zwar Stahlflachprodukte mit Cr-Gehalten > 0,3 Gew.-% beschichten lassen. Dieser Hinweis ist jedoch mit der Angabe verkoppelt, dass es sich bei den betreffenden Stählen um höherfeste Stähle handelt. Bei diesen Stählen trägt der Cr-Gehalt bekanntermaßen zur Härtebarkeit bei. Jedoch hat dies nichts mit nicht rostenden Stählen zu tun, die Cr-Gehalte von mehr 5 Gew.-% aufweisen.

[0024] Auch in der WO 2007/124781 A1 ist lediglich erwähnt, dass sich das dort beschriebene Verfahren für höherfeste Stähle mit Cr-Gehalten von mehr als 0,3 Gew.-% eignet, ohne dabei auf die besonderen Herausforderungen einzugehen, die sich beim Schmelztauchbeschichten von nicht rostenden, > 5 Gew.-% Cr enthaltenden Stahlflachprodukten ergeben.

[0025] Vor diesem Hintergrund bestand die Aufgabe der Erfindung darin, ein Verfahren anzugeben, welches es auf kostengünstige und umweltfreundliche Weise erlaubt, für besonders korrosiv beanspruchte Anwendungsfälle vorgesehene Stahlflachprodukte, die mehr als 5,0 Gew.-% und bis zu 30 Gew.-% Chrom enthalten, mit einer Schmelztauchbeschichtung zu versehen.

[0026] Erfindungsgemäß ist diese Aufgabe durch das in Anspruch 1 angegebene Verfahren gelöst worden.

[0027] Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben und werden wie der allgemeine Erfindungsgedanke nachfolgend im Einzelnen erläutert.

[0028] Gemäß der Erfindung wird ein bereitgestelltes, mit einem hohen Cr-Gehalt legiertes Stahlflachprodukt in einem in einer kontinuierlich aufeinander folgenden Arbeitsschrittfolge absolvierten Prozess zuerst in einem Durchlaufofen

wärmebehandelt und unmittelbar anschließend in-line oberflächenveredelt. Je nach angestrebtem Verwendungszweck kann dabei erfindungsgemäß ein Zink-, Zink/Aluminium-, Zink/Magnesium-, Aluminium- oder Aluminium/Silizium-Schmelztauchüberzug appliziert werden.

[0029] Das erfindungsgemäße Verfahren zum Schmelztauchbeschichten eines Stahlflachprodukts, das aus einem nicht rostenden Stahl, der mehr als 5 Gew.-% und bis zu 30 Gew.-% Cr enthält, hergestellt ist, mit einem metallischen, vor Korrosion schützenden Schutzüberzug, umfasst zu diesem Zweck die im Anspruch 1 angegebenen Arbeitsschritte.

[0030] Gemäß der Erfindung werden somit eine besonders gute Benetzung und gute Haftung des Schmelztauchüberzugs auch bei hohen Umformgraden durch eine gezielte Temperatur- und Atmosphärenregelung im Durchlaufofen prozesssicher dadurch erzielt, dass ein zweistufiges Aufheizen als Kombination aus einer schnellen Erwärmung (erste Aufheizstufe - Arbeitsschritt a)) und einem konventionellen Weiterheizen (zweite Aufheizstufe - Arbeitsschritt b)) bis hin zur Haltetemperatur durchgeführt wird. Dieser Verfahrensweg erlaubt eine besonders homogene und somit besonders effektive Voroxidation während der zweiten Aufheizstufe, welche gut kontrollierbar ist. Dadurch wird auf dem zu beschichtenden Stahlflachprodukt eine gleichmäßig deckende FeO-Schicht erzeugt, die als Diffusionsbarriere der Cr-Oxidation entgegenwirkt.

[0031] Optimale Arbeitsergebnisse ergeben sich, wenn die Temperatur des Stahlflachprodukts am Ende der Aufheizphase (Arbeitsschritt a)) im Bereich von 200 - 500 °C liegt.

[0032] Die Aufheizphase (Arbeitsschritt a)) sollte bevorzugt nur 1 - 5 sec dauern.

[0033] In der Praxis lässt sich das erfindungsgemäße schnelle Aufheizen (Arbeitsschritt a)) mit Hilfe einer so genannten "Booster-Heizeinrichtung" durchführen, wie sie beispielsweise in der DE 10 2006 005 063 A1 beschrieben ist. Bei dieser bekannten Booster-Einrichtung wird der Brenner mit einem Brennstoff, insbesondere einem Brenngas, und einem sauerstoffhaltigen Gas betrieben. Das zu erwärmende Stahlflachprodukt wird in unmittelbarem Kontakt mit der von dem Brenner erzeugten Flamme gebracht, wobei innerhalb der Flamme die Luftzahl λ in Abhängigkeit von der Ausgangstemperatur und/oder der Zieltemperatur eingestellt wird. Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden dabei die Temperatur, Atmosphäre und λ -Wert der Boosterflammen so eingestellt, dass gegenüber den Metall-/ Metall-oxid-Gleichgewichten der Legierungselemente nichtreaktive oder reduzierende thermodynamische Bedingungen herrschen. Eine Oxidation der Stahloberfläche während des Arbeitsschritts a) ist dabei zwingend zu vermeiden.

[0034] Die Aufheizatmosphäre während Arbeitsschritt a) enthält neben N₂ und technisch unvermeidbaren Verunreinigungen optional 1 - 50 Vol.-% H₂.

[0035] Sowohl die Aufheizatmosphäre als auch die Voroxidationsatmosphäre können beispielsweise H₂O, CO oder CO₂ als herstellungsbedingt unvermeidbare Verunreinigungen enthalten.

[0036] Während die beim Arbeitsschritt a) aufrechterhaltene Aufheizatmosphäre sauerstofffrei sein soll, d. h. in ihr O₂ allenfalls in technisch unvermeidbaren, unwirksamen Mengen vorhanden ist, weist die Voroxidationsatmosphäre neben N₂ und technisch unvermeidbaren Verunreinigungen 0,1 - 3,0 Vol.-% O₂ bei einem Taupunkt von -20 °C bis +25 °C auf, um das gewünschte Oxidationsergebnis zu erzielen.

[0037] Die Voroxidation (Arbeitsschritt b) dauert typischerweise 1 - 15 Sekunden. Sie kann beispielsweise in einem direkt beheizten Ofen des DFF-Typs ("DFF" = Direct Fired Furnace) durchgeführt werden. Bei einem DFF-Ofen kann an den eingesetzten Gasbrennern das Oxidationspotential durch Einstellung der Luftzahl λ in der das Band umgebenden Atmosphäre erzeugt werden. Die Erwärmung im DFF-Ofen hat den zusätzlichen Vorteil, dass auf der Oberfläche des Stahlflachproduktes vorhandene organische Verschmutzungen durch Verbrennung entfernt werden. Alternativ ist es auch denkbar, einen Ofen des RTF-Typs (RTF = Radiant Tube Furnace) zu verwenden, bei dem ausschließlich Strahlrohre verwendet werden und die Voroxidation des Eisens über eine Einstellung des Sauerstoffpartialdrucks der Voroxidationsatmosphäre erfolgt.

[0038] Optimalerweise wird das Stahlflachprodukt dabei zur Vermeidung einer externen Chromoxidschicht auf der Stahloberfläche in einem Oxidationstemperaturbereich von 550 - 800 °C, idealerweise bei einer Oxidationstemperatur von 600 - 700 °C, über eine Dauer oxidiert, die typischerweise 1 - 15 s beträgt. Dazu kann auf dem Ofenabschnitt, über den der betreffende Bereich der Oxidationstemperatur vorliegt, die vorgegebene N₂/ H₂-Glühatmosfera zusätzlich mit 0,1 - 3,0 Vol.-% O₂ beaufschlagt werden, während im davor und dahinter liegenden Ofenbereich jeweils eine weitestgehend sauerstofffreie Atmosphäre aufrechterhalten wird. Diese oxidierende Atmosphäre kann bei einer DFF-Anlage gezielt dadurch eingestellt werden, dass in dem jeweiligen Ofenabschnitt ein λ -Werte > 1 eingestellt wird. Bei einer RTF-Anlage kann dagegen eine gegenüber den vorhergehend und dem nachfolgend durchlaufenen Bereich abgeschottete Ofenzone ausgebildet werden, in der die sauerstoffhaltige Atmosphäre besteht. Alternativ kann die Voroxidation auch über eine zusätzliche zwischengeschaltete Booster-Einrichtung erfolgen.

[0039] Im Zuge der erfindungsgemäß durchgeführten Voroxidation entsteht auf der Stahloberfläche eine Eisenoxidschicht mit einer Dicke, die weniger als 300 nm beträgt, idealerweise im Bereich von 20 - 200 nm liegt. Die Dicke dieser optimalerweise deckend ausgebildeten Schicht sollte über die jeweils betrachtete Oberfläche des Stahlflachprodukts möglichst homogen ausgebildet sein, um eine wirksame Diffusionsbarriere gegenüber der externen selektiven Cr-Oxidation zu bewirken. Der Taupunkt der im Oxidationsabschnitt des Ofenpunkts aufrechterhaltenen Atmosphäre kann dazu zwischen -20 - +25 °C liegen.

[0040] Optimale Prozesszeiten bei gleichzeitig einfacher Verfahrensführung ergeben sich, wenn die aufeinander folgend absolvierten Arbeitsschritte des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer Wärmebehandlungslinie durchgeführt werden, bei der eine Boostereinrichtung, ein DFF-Ofen und/oder ein RTF-Ofen miteinander kombiniert sind und bei dem sich an den Ofenteil eine Halte- bzw. Kühlzone anschließt, die in eine Rüsselzone übergeht, die in das jeweilige Schmelztauchbad führt.

[0041] Im Zuge des Arbeitsschritts b) wird das Stahlflachprodukt ausgehend von der nach dem Arbeitsschritt a) erreichten, 100 - 600 °C betragenden Aufheiztemperatur auf die angestrebte Haltetemperatur von 750 - 950 °C weiter erwärmt. Im Fall, dass das verarbeitete Stahlflachprodukt vor dem Arbeitsschritt a) bereits zur Entfestigung einer rekristallisierenden Glühung unterzogen worden ist, kann dabei die Haltetemperatur auf 750 - 850 °C beschränkt werden. Tritt das Stahlflachprodukt dagegen im walzharten Zustand in den Arbeitsschritt a) ein, so hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Haltetemperatur auf 800 - 850 °C einzustellen, um im Zuge des Haltens eine Rekristallisation zu bewirken.

[0042] Mit Erreichen einer Haltetemperatur wird das in erfindungsgemäßer Weise zweistufig erwärmte und dabei voroxidierte Stahlflachprodukt über eine ausreichende Dauer auf der jeweiligen Haltetemperatur gehalten (Arbeitsschritt c)). Neben der erforderlichenfalls erzielten Rekristallisation des Gefüges wird während der Haltephase (Arbeitsschritt c)) die zuvor erzeugte FeO-Schicht unter einer entsprechend eingestellten Halteatmosphäre wieder zu metallischem Eisen reduziert.

[0043] Die neuerliche Bildung externer Cr-Oxide kann effektiv durch Forcierung der internen Cr-Oxidation vermieden werden. Dies lässt sich dadurch erreichen, dass der Taupunkt der Halteatmosphäre bei -30 bis +25 °C, insbesondere bei mehr als -25 °C, gehalten wird. Ein solcher Taupunkt sichert ein so hohes H₂O/H₂-Verhältnis, dass eine ausreichende Stoffmenge an Sauerstoff zur Verfügung steht. Optimale Ergebnisse des Haltens bei der Haltetemperatur ergeben sich dementsprechend, wenn die Halteatmosphäre während des Haltens neben N₂ und technisch unvermeidbaren Verunreinigungen 1,0 - 50,0 Vol.-% H₂ enthält und einen Taupunkt von -30 °C bis +25 °C aufweist. Indem der Taupunkt der Halteatmosphäre mindestens -30 °C beträgt, insbesondere im Bereich von -25 bis 0 °C liegt, wird, wie erwähnt, die von außen erfolgende Cr-Oxidation zusätzlich gehemmt. Die Dauer der Haltephase wird in der Praxis typischerweise 10 - 120 s betragen, wobei sich bei heute zur Verfügung stehenden Anlagen eine Haltedauer von 30 - 60 s als optimal erwiesen hat.

[0044] Im Anschluss an das Halten (Arbeitsschritt c)) und der optional durchgeführten Überalterungsbehandlung (Arbeitsschritt d)) wird das Stahlflachprodukt auf die jeweilige Schmelzenbadtemperatur abgekühlt und über eine an sich bekannte Rüsselkonstruktion in das jeweilige Schmelzenbad geleitet (Arbeitsschritt e)). Dabei hat es sich für das Benetzungsergebnis als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die Rüsselatmosphäre einen Taupunkt von -80 bis -25 °C, insbesondere weniger als -40 °C, besitzt.

[0045] Ein derart tiefer Taupunkt kann in der Praxis durch eine zusätzliche N₂- oder H₂-Einspeisung direkt in die Rüsselzone realisiert werden.

[0046] Das in einen geeigneten Schmelzenbadkessel an sich bekannter Art eingefüllte Schmelzenbad wird anschließend von dem in erfindungsgemäßer Weise vorbereiteten Stahlflachprodukt im kontinuierlichen Durchlauf passiert, wobei sich in der Praxis eine Eintauchdauer von 0,5 - 10 s, insbesondere 1 - 3 s, bewährt hat. Im Schmelzenbadkessel benetzt das Schmelzbad die Stahloberfläche und es erfolgt eine chemische Reaktion zwischen dem metallischen Eisen des Stahlbands und dem Schmelzenbad zu einer intermetallischen Grenzschicht, welche die gute Überzugshaftung gewährleistet. Die Bandeintauch- und Schmelzbadtemperaturen ergeben sich dabei in Abhängigkeit der Schmelzenbadzusammensetzung. In Tabelle 1 sind für Überzüge auf Zn- (z. B. Zn-, ZnAl-, ZnMg- oder ZnMgAl-Überzüge) und Al-Basis (z. B. AlZn-, AlSi-Überzüge) typische Bereiche für die Temperatur, mit der das Stahlflachprodukt in das jeweilige Schmelzenbad eintaucht, sowie der passende Bereich der Temperatur des jeweiligen Schmelzenbades angegeben.

Tabelle 1

Schmelzbad	Bandeintauchtemperatur	Schmelzbadtemperatur
Zn-Basis	430-650 °C	420- 600 °C
Al-Basis	650-800 °C	650- 780 °C

[0047] Im Fall, dass das Schmelztauchbeschichten als Feueraluminieren durchgeführt wird und ein Überaltern des Stahlflachprodukts durchgeführt wird, kann die Überalterungstemperatur auf 650 - 780 °C eingestellt werden, um eine weiter optimierte Haftung des Überzugs zu erzielen.

[0048] Nach Verlassen des Schmelzenbades wird die Überzugsdicke erforderlichenfalls mittels Abstreifdüsen eingestellt und das erhaltene schmelztauchbeschichtete, Cr-legierte Stahlflachprodukt abgekühlt. An die Abkühlung können sich jeweils optional eine Nachverformung (Dressierwalzen), eine Passivierung, eine Beölung sowie ein Aufhaspeln des Stahlflachprodukts zu einem Coil anschließen.

[0049] Abhängig vom jeweils applizierten Überzug eignet sich das erfindungsgemäß beschichtete Stahlflachprodukt

für eine ein-, zwei- oder mehrstufig durchgeführte Kalt- oder Warmumformung zu einem Bauteil. Vorteile gegenüber konventionellen Stahlflachprodukten und nicht schmelztauchveredelten Cr-legierten Stahlflachprodukten ergeben sich dabei insbesondere hinsichtlich der deutlich verbesserten Korrosionsbeständigkeit von Bauteilen, die in einer Umgebung mit hohem Korrosionspotenzial eingesetzt werden. Dies erweist sich insbesondere dann als vorteilhaft, wenn an dem

betreffenden Einsatzort erhöhte Temperaturen herrschen.

[0050] Eine besondere Vielseitigkeit der Verwendbarkeit von erfindungsgemäß beschichteten Stahlflachprodukten ergibt sich auch daraus, dass organische Beschichtungen oder Kleber, welche für verzinkte Oberflächen optimiert sind, nun auch für aus nicht rostenden Cr-legierten Stählen bestehende Bauteile effektiv genutzt werden können. Dies erweitert das Einsatzspektrum Cr-legierter Stahlprodukte z. B. für Strukturanwendungen im automobilen Karosseriebau oder

chemischen Apparate- und Anlagenbau.

[0051] Der nicht rostende Stahl, aus dem das erfindungsgemäß verarbeitete Stahlflachprodukt erzeugt ist, enthält neben Eisen und unvermeidbaren Verunreinigungen (in Gew.-%) Cr: 5,0 - 30,0 %, Mn: weniger als 6,0 %, Mo: weniger als 5,0 %, Ni: bis zu 30,0 %, Si: weniger als 2,0 %, Cu: weniger als 2,0 %, Ti: weniger als 1,0 %, Nb: weniger als 1,0 %, V: weniger als 0,5 %, N: weniger als 0,2 %, Al: weniger als 0,2 %, C: weniger als 0,1 %. Durch das Zulegieren von bis zu 30,0 Gew.-% Ni kann dabei ein austenitisches oder ferritisch-austenitisches Duplex-Gefüge erzeugt werden, welches die Umformbarkeit des Stahlflachprodukts weiterhin steigert. Ebenso wird dadurch der Korrosionswiderstand zusätzlich erhöht und die Umformbarkeit des Stahlflachprodukts verbessert.

[0052] Besonders geeignet für das erfindungsgemäße Verfahren sind Stahlbleche oder -bänder, die aus einem auf der voranstehend angegebenen Legierungsvorschrift basierenden Stahl produziert sind, der (in Gew.-%) Cr: 10,0 - 13,0 %, Ni: weniger als 3,0 %, Mn: weniger als 1,0 %, Ti: weniger als 1,0 %, C: weniger als 0,03 % aufweist.

[0053] Sollen erfindungsgemäß vorbereitete Stahlflachprodukte feuerverzinkt werden, so eignen sich dafür Schmelzenbäder, die neben Zink und unvermeidbaren, gegebenenfalls Spuren von Si und Pb umfassende Verunreinigungen (in Gew.-%) 0,1 - 60,0 % Al und bis zu 0,5 % Fe aufweisen. Ebenso kann ein Verzinkungsbad zur Anwendung kommen, das nach Art des Standes der Technik, der in der EP 1 857 566 A1, der EP 2 055 799 A1 und der EP 1 693 477 A1 jeweils dokumentiert ist, deren Inhalte insoweit in den Inhalt der vorliegenden Anmeldung einbezogen werden. Demnach kann das Schmelzenbad neben Zink und unvermeidbaren Verunreinigungen (in Gew.-%) 0,1 - 8,0 % Al, 0,2 - 8,0 % Mg, < 2,0 % Si, < 0,1 % Pb, < 0,2 % Ti, < 1 % Ni, < 1 % Cu, < 0,3 % Co, < 0,5 % Mn, < 0,1 % Cr, < 0,5 % Sr, < 3,0 % Fe, < 0,1 % B, < 0,1 % Bi mit der Maßgabe enthalten, dass für das aus dem Al-Gehalt %Al und dem Mg-Gehalt %Mg der Schmelze gebildete Verhältnis %Al/%Mg gilt: %Al/%Mg < 1. Unabhängig von der Zusammensetzung des Schmelzenbades ergeben sich optimale Beschichtungsergebnisse beim Feuerverzinken dann, wenn die Schmelzenbadtemperatur 420 - 600 °C beträgt.

[0054] Sollen erfindungsgemäß vorbereitete Stahlflachprodukte feualuminisiert werden, so eignen sich dafür Schmelzenbäder, die neben Aluminium und unvermeidbaren, gegebenenfalls Spuren an Zn umfassende Verunreinigungen (in Gew.-%) bis zu 15 % Si und bis zu 5 % Fe aufweisen.

[0055] Optimale Beschichtungsergebnisse ergeben sich dabei dann, wenn die Schmelzenbadtemperatur 660 - 680 °C beträgt. Die Eintauchdauer beträgt beim Feualuminisieren typischerweise 0,5 - 10 s, insbesondere 1 - 3 s. Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

[0056] Die Figur zeigt schematisch eine für die erfindungsgemäße Beschichtung eines Stahlbands S bestimmte Schmelztauchveredelungsanlage 1.

[0057] Die Schmelztauchveredelungsanlage 1 umfasst eine Boosterzone 2, in der das Stahlband S schnell von Raumtemperatur auf eine Temperatur von 100 - 600 °C erwärmt wird. In der durch ein Gehäuse gegenüber der Umgebung abgeschirmten Boostereinrichtung wird das Stahlband unter einer sauerstofffreien Atmosphäre, die neben Stickstoff optional bis zu 5 Vol.-% H₂ enthält und deren Taupunkt bei -20 °C bis +25 °C gehalten wird, innerhalb von 1 - 30 s schnell auf eine 100 - 950 °C betragende Bandtemperatur erwärmt (Arbeitsschritt a)).

[0058] Im Anschluss an die Boosterzone 2 läuft das Stahlband S unterbrechungsfrei und ohne mit der Umgebungsatmosphäre U in Kontakt zu kommen in eine Voroxidationszone 3 ein. Dort wird das Stahlband auf eine bis zu 950 °C betragende Bandtemperatur unter einer Atmosphäre erwärmt, die aus Stickstoff sowie bis zu 50 Vol.-% H₂ und 0,1 - 3 Vol.-% O₂ gebildet ist und deren Taupunkt bei -15 °C bis +25 °C gehalten wird. Als Heizeinrichtung kommen auch hier DFF-Brenneinrichtungen zum Einsatz, wobei deren λ-Wert hier > 1 eingestellt ist, um die Oberfläche des Stahlbands S gezielt zu oxidieren.

[0059] Anschließend durchläuft das Stahlband S eine ebenfalls gegenüber der Umgebung abgeschirmte Haltezone 4, in der das Stahlband S bei der zuvor erzielten, im Bereich von 750 - 950 °C liegenden Bandtemperatur gehalten wird. Die Atmosphäre in der Haltezone 4 besteht neben Stickstoff und unvermeidbaren Verunreinigungen aus 1 - 50 Vol.-% H₂, um neben der Rekristallisation eine Reduktion des Stahlbands S zu erzielen. Der Taupunkt der Haltezonatmosphäre wird dabei zwischen -30 °C und +25 °C gehalten.

[0060] An die Haltezone 4 angeschlossen ist eine Kühlzone 5, in der das Stahlband S unter der unveränderten Haltezonatmosphäre auf die jeweilige Eintrittstemperatur abgekühlt wird, mit der es in das Schmelzenbad 6 gelangt.

[0061] Die Einleitung des Stahlbands S in das Schmelzenbad 6 erfolgt über einen Rüssel 7, den das Stahlband S

EP 2 611 946 B1

unterbrechungsfrei von der Kühlzone 5 kommend und weiterhin gegenüber der Umgebung U abgeschirmt durchläuft. In dem Rüssel 7 wird eine Rüsselatmosphäre aufrechterhalten, die entweder aus Stickstoff oder aus Wasserstoff oder einem Gemisch dieser beiden Gase besteht. Der Taupunkt der Rüsselatmosphäre wird dabei bei -80 °C bis -25 °C gehalten.

[0062] In Tabelle 2 ist die Zusammensetzung eines für die Herstellung des Stahlbands S verwendeten Stahls angegeben (Angaben in Gew.-%, Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen).

Tabelle 2

Cr	C	Si	Mn	Mo	Ni	Ti	Nb	Cu	Al
11,52	0,015	0,55	0,39	0,01	0,12	0,212	0,01	0,03	0,02

[0063] Sechs Proben des Stahlband S sind für sechs Versuche V1 - V6 durch die Schmelztauchveredelungsanlage 1 geleitet worden. Der Ausgangszustand der jeweils verarbeiteten Probe, die dabei eingestellten Verfahrensparameter

TB a) = Bandtemperatur am Ende der Boosterzone 2,
TB b) = Bandtemperatur am Ende der Voroxidationszone 3,
Atm b) = Zusammensetzung der Atmosphäre in der Voroxidationszone 3,
TB c) = max. Bandtemperatur in der Haltezone 4,
Atm c) = Zusammensetzung der Atmosphäre in der Haltezone 4,
TP c) = Taupunkt der Atmosphäre in der Haltezone 4,
TB e) = Bandtemperatur in der Rüsselzone 7,
Atm e) = Zusammensetzung der Atmosphäre in der Rüsselzone 7,
TP e) = Taupunkt der Atmosphäre in der Rüsselzone 7 und

die Zusammensetzung des jeweils verwendeten Schmelzenbades sind in Tabelle 3 aufgelistet.

[0064] Die Beurteilungen der Beschichtungsergebnisse für die sechs Versuche V1 - V6 sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die erfindungsgemäß beschichteten Proben optimale Beschichtungsergebnisse gepaart mit einem ebenso optimalen Verhalten des Überzugs bei der Verformung der jeweiligen Probe zu einem Bauteil besitzen, während die nicht erfindungsgemäß verarbeiteten Proben diese Eigenschaftskombination nicht erreichen.

Tabelle 3

Versuch	Ausgangszustand	TB a) [°C]	TB b) [°C]	Atm b) [Vol.-%]	TB c) [°C]	Atm c) [Vol. -%]	TP c) [°C]	TB e) [°C]	Atm e) [Vol.-%]	TP e) [°C]	Zusammensetzung Schmelzenbad [Gew.-%]
V1	Ungeglüht	170	656	0,85 % O ₂ Rest N ₂	818	5 % H ₂ Rest N ₂	-21	480	N ₂	-51	0,9 % Al 0,9 % Mg Rest Zn
V2	Geglüht	200	711	0,62 % O ₂ Rest N ₂	810	7 % H ₂ Rest N ₂	-24	715	N ₂	-50	10 % Si Rest Al
V3	Geglüht	200	657	1,16 % O ₂ Rest N ₂	750	5 % H ₂ Rest N ₂	-10	678	N ₂	-57	10 % Si Rest Al
V4	Geglüht	200	685	1,18 % O ₂ Rest N ₂	765	5 % H ₂ Rest N ₂	-10	709	N ₂	-57	10 % Si Rest Al
V5	Ungeglüht	*)	660	N ₂	900	10 % H ₂ Rest N ₂	-29	680	N ₂	-50	10 % Si Rest Al
V6	Geglüht	*)	730	0,10 % O ₂ Rest N ₂	804	5 % H ₂ Rest N ₂	-24	462	N ₂	-53	0,9 % Al 0,9 % Mg Rest Zn
*) Arbeitsschritt a) (Schnellerwärmung in der Boosterzone 2) entfällt											

Tabelle 4

Versuch	Überzug		Mechanische Sollwerte	Erfindungsgemäß
V1	Gut	Gut	Erfüllt	JA
V2	Gut	Gut	Erfüllt	JA
V3	Gut	Gut	Erfüllt	JA
V4	Gut	Gut	Erfüllt	JA
V5	Gestört	Gestört	Nicht erfüllt	NEIN
V6	Gestört	Gestört	Nicht erfüllt	NEIN

Patentansprüche

1. Verfahren zum Schmelztauchbeschichten eines Stahlflachprodukts, das aus einem nicht rostendem Stahl, der (in Gew.-%) Cr: 5,0 - 30,0 %, Mn: < 6,0 %, Mo: < 5,0 %, Ni: < 30,0 %, Si: < 2,0 %, Cu: < 2,0 %, Ti: < 1,0 %, Nb: < 1,0 %, V: < 0,5 %, N: < 0,2 %, Al: < 0,2 %, C: < 0,1 %, Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen enthält, hergestellt ist, mit einem metallischen, vor Korrosion schützenden Schutzüberzug, umfassend folgende in einem kontinuierlich aufeinanderfolgenden Ablauf absolvierte Arbeitsschritte:

- a) Innerhalb von 1 - 30 s erfolgendes Erwärmen des Stahlflachprodukts auf eine 100 - 600 °C betragende Aufheiztemperatur unter einer bis auf betriebsbedingte Verunreinigungen sauerstofffreien, eine Oxidation der Oberfläche des Stahlflachproduktes ausschließenden Aufheizatmosphäre, wobei die Aufheizatmosphäre neben N₂ und technisch unvermeidbaren Verunreinigungen optional 1 - 50 Vol.-% H₂ enthält;
- b) Fortsetzen der Erwärmung des Stahlflachprodukts bis zu einer 750 - 950 °C betragenden Haltetemperatur, wobei die Erwärmung

- bis zu einem Voroxidationstemperaturfenster von 550 - 800 °C unter einer inerten oder reduzierenden Erwärmungsatmosphäre,
- innerhalb des Voroxidationstemperaturfensters die Erwärmung für 1 bis 15 s unter einer oxidierenden Voroxidationsatmosphäre, um eine Voroxidation der Oberfläche des Stahlflachprodukts zu bewirken, wobei die Voroxidationsatmosphäre neben N₂ und technisch unvermeidbaren Verunreinigungen 0,1 - 3,0 Vol.-% O₂ sowie optional 1 - 50 Vol.-% H₂ enthält und einen Taupunkt von -20 °C bis +25 °C aufweist, und
- nach Verlassen des Voroxidationstemperaturfensters wieder unter einer inerten oder reduzierenden Atmosphäre

durchgeführt wird, bis die Haltetemperatur erreicht ist;

c) Halten des voroxidierten Stahlflachprodukts bei der Haltetemperatur für 10 - 120 s unter einer reduzierenden Halteatmosphäre;

d) Optional: Überaltern des Stahlflachprodukts für 1 - 30 s unter einer inerten oder reduzierend wirkenden Überalterungsatmosphäre bei einer 430 - 780 °C betragenden Überalterungstemperatur; wobei die Halteatmosphäre während des Haltens oder die Überalterungsatmosphäre während des optional durchgeführten Überaltens jeweils neben N₂ und technisch unvermeidbaren Verunreinigungen 1,0 - 50,0 Vol.-% H₂ enthält und einen Taupunkt von -30 °C bis +25 °C aufweist;

e) Durchleiten des Stahlflachprodukts durch eine Rüsselzone und darauffolgend durch ein Schmelzenbad, in dem das Stahlflachprodukt mit dem metallischen Überzug schmelztauchbeschichtet wird, wobei das Stahlflachprodukt bis zum Eintritt in das Schmelzenbad in der Rüsselzone unter einer inerten oder reduzierenden Rüsselatmosphäre gehalten wird, die einen Taupunkt von -80 °C bis -25 °C aufweist und entweder neben N₂ und technisch unvermeidbaren Verunreinigungen optional 1 - 50 Vol.-% H₂ enthält oder neben technisch unvermeidbaren Verunreinigungen vollständig aus H₂ besteht, und die Temperatur des Stahlflachproduktes während des Durchlaufs durch die Rüsselzone 430 - 780 °C beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Arbeitsschritt a) innerhalb von 1 - 5 s absolviert wird.

3. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Aufheiztemperatur im Arbeitsschritt a) 200 - 500 °C beträgt.
- 5 4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Stahlflachprodukt vor dem Arbeitsschritt a) einer rekristallisierenden Glühung unterzogen worden ist und die
Haltetemperatur 750 - 850 °C beträgt.
- 10 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Stahlflachprodukt im walzharten Zustand in den Arbeitsschritt a) einläuft und die Haltetemperatur 800 - 850 °C
beträgt.
- 15 6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Schmelztauchbeschichten als Feuerverzinken durchgeführt wird und die während des optional durchgeführten
Überaltens eingestellte Überalterungstemperatur 430 - 650 °C beträgt.
- 20 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Schmelztauchbeschichten als Feueraluminieren durchgeführt wird und die während des optional durchgeführten
Überaltens eingestellte Überalterungstemperatur 650 - 780 °C beträgt.
- 25 8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Schmelztauchbeschichten des Stahlflachprodukts als Feuerverzinken ausgeführt wird und die Schmelzenbad-
temperatur 420 - 600 °C beträgt.
- 30 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Schmelztauchbeschichten des Stahlflachprodukts als Feueraluminieren ausgeführt wird und die Schmelzen-
badtemperatur 650 - 780 °C beträgt.
- 35 10. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Stahl (in Gew.-%) Cr: 10,0 - 13,0 %, Ni: < 3,0 %, Mn: < 1,0 %, Ti: < 1,0 %, C: < 0,03 % enthält.

40 Claims

1. Method for hot-dip coating a flat steel product which has been produced from a stainless steel containing (in % by
weight) Cr: 5.0 - 30.0 %, Mn: < 6.0 %, Mo: < 5.0 %, Ni: < 30.0 %, Si: < 2.0 %, Cu: < 2.0 %, Ti: < 1.0 %, Nb: < 1.0
%, V: < 0.5 %, N: < 0.2 %, Al: < 0.2 %, C: < 0.1 %, remainder iron and unavoidable contaminants, with a metallic
45 protective coating protecting against corrosion, comprising the following working steps which are completed in a
continuously successive sequence:

a) heating the flat steel product within a period of 1 - 30 seconds to a heating temperature of 100 - 600°C under
an oxygen-free, except for operational contaminants, heating atmosphereruling out an oxidation of the surface
50 of the flat steel product, wherein the heating atmosphere optionally contains 1 - 50 % by volume of H₂ in addition
to N₂ and technically unavoidable contaminants;
b) continuing the heating of the flat steel product up to a holding temperature of 750 - 950°C, wherein the heating
procedure

- is carried out up to a pre-oxidation temperature window of 550 - 800°C under an inert or reducing heating
55 atmosphere
- is carried out within the pre-oxidation temperature window for 1 to 15 seconds under an oxidising pre-
oxidation atmosphere to cause a pre-oxidation of the surface of the flat steel product, the pre-oxidation

atmosphere containing, in addition to N₂ and technically unavoidable contaminants, 0.1 - 3.0 % by volume of O₂ and optionally 1 - 50 % by volume of H₂, and having a dew point of -20°C to +25°C, and
- after leaving the pre-oxidation temperature window, is again carried out under an inert or reducing atmosphere

until the holding temperature is reached;

c) keeping the pre-oxidised flat steel product at the holding temperature for 10 - 120 seconds under a reducing holding atmosphere;

d) optionally: overaging the flat steel product for 1 - 30 seconds under an inert or reducing overaging atmosphere at an overaging temperature of 430 - 780°C;

wherein the holding atmosphere contains during the holding procedure, or the overaging atmosphere contains during the optionally performed overaging procedure in each case 1.0 - 50.0 % by volume of H₂ in addition to N₂ and technically unavoidable contaminants, and has a dew point of -30°C to +25°C;

e) passing the flat steel product through a nozzle zone and thereafter through a molten bath in which the flat steel product is hot-dip coated with the metallic coating, wherein the flat steel product is held under an inert or reducing nozzle atmosphere in the nozzle zone until it passes into the molten bath, which nozzle atmosphere has a dew point of -80°C to -25°C and either optionally contains 1 - 50 % by volume of H₂ in addition to N₂ and technically unavoidable contaminants, or completely consists of H₂ in addition to technically unavoidable contaminants, and the temperature of the flat steel product while passing through the nozzle zone is 430-780°C.

2. Method according to Claim 1, **characterised in that** working step a) is completed within 1 to 5 seconds.

3. Method according to any of the preceding claims,
characterised in that
the heating temperature in working step a) is 200 - 500°C.

4. Method according to any of the preceding claims,
characterised in that
before working step a), the flat steel product is subjected to a recrystallising annealing procedure, and the holding temperature is 750 - 850°C.

5. Method according to any of Claims 1 to 3,
characterised in that
the flat steel product passes into working step a) in a hard rolled state, and the holding temperature is 800 - 850°C.

6. Method according to any of the preceding claims,
characterised in that
the hot-dip coating process is carried out as a hot-dip galvanising process, and the overaging temperature which is set during the optionally performed overaging procedure is 430 - 650°C.

7. Method according to any of Claims 1 to 5,
characterised in that
the hot-dip coating process is carried out as a hot-dip aluminising process, and the overaging temperature which is set during the optionally performed overaging procedure is 650 - 780°C.

8. Method according to any of the preceding claims,
characterised in that
the hot-dip coating process of the flat steel product is carried out as a hot-dip galvanising process, and the temperature of the molten bath is 420 - 600°C.

9. Method according to any of Claims 1 to 7,
characterised in that
the hot-dip coating process of the flat steel product is carried out as a hot-dip aluminising process, and the temperature of the molten bath is 650 - 780°C.

10. Method according to any of the preceding claims,
characterised in that
the steel contains (in % by weight) Cr: 10.0 - 13.0 %, Ni: < 3.0 %, Mn: < 1.0 %, Ti: < 1.0 %, C: < 0.03 %.

Revendications

1. Procédé de revêtement par immersion à chaud d'un produit plat en acier, lequel est fabriqué à partir d'un acier inoxydable qui contient (en % massiques) du Cr : 5,0 à 30,0 %, du Mn : < 6,0 %, du Mo : < 5,0 %, du Ni : < 30,0 %, du Si : < 2,0 %, du Cu : < 2,0 %, du Ti : < 1,0 %, du Nb : < 1,0 %, du V : < 0,5 %, du N : < 0,2 %, de l'Al : < 0,2 %, du C : < 0,1 %, le reste étant du fer et d'inévitables impuretés, avec un revêtement protecteur métallique protégeant contre la corrosion, comprenant les étapes de travail suivantes, exécutées en un déroulement séquentiel continu :

a) réchauffage, effectué en 1 à 30 s, du produit plat en acier à une température d'échauffement de 100 à 600 °C sous une atmosphère d'échauffement exempte d'oxygène, à l'exception des impuretés opérationnelles, excluant une oxydation de la surface du produit plat en acier, l'atmosphère d'échauffement contenant, en option, de 1 à 50 % volumiques de H₂ en plus du N₂ et des impuretés techniquement inévitables ;

b) poursuite du réchauffage du produit plat en acier jusqu'à une température de maintien de 750 à 950 °C, le réchauffage étant effectué

- jusqu'à une fenêtre de température de pré-oxydation de 550 à 800 °C sous une atmosphère de réchauffage inerte ou réductrice,

- à l'intérieur de la fenêtre de température de pré-oxydation, pendant 1 à 15 s sous une atmosphère de pré-oxydation afin de provoquer une pré-oxydation de la surface du produit plat en acier, l'atmosphère de pré-oxydation contenant, en plus du N₂ et des impuretés techniquement inévitables, de 0,1 à 3,0 % vol. d'O₂ et, en option, de 1 à 50 % vol. de H₂ et possédant un point de condensation de -20 °C à +25 °C, et

- après être sortie de la fenêtre de température de pré-oxydation, de nouveau sous une atmosphère de réchauffage inerte ou réductrice jusqu'à ce que la température de maintien soit atteinte ;

c) maintien du produit plat en acier pré-oxydé à la température de maintien pendant 10 à 120 s sous une atmosphère de maintien réduite ;

d) en option : surveillance du produit plat en acier pendant 1 à 30 s sous une atmosphère de surveillance inerte ou à effet réducteur à une température de surveillance de 430 à 780 °C ; l'atmosphère de maintien pendant le maintien ou l'atmosphère de surveillance pendant le surveillance effectué en option contenant respectivement, en plus du N₂ et des impuretés techniquement inévitables, de 1,0 à 50 % vol. de H₂ et possédant un point de condensation de -30 °C à +25 °C ;

e) passage guidé du produit plat en acier à travers une zone de tuyau ascendant et ensuite à travers un bain de matière fondue dans lequel le produit plat en acier est revêtu de la couche métallique par immersion à chaud, le produit plat en acier étant maintenu dans la zone de tuyau ascendant sous une atmosphère de tuyau ascendant inerte ou réductrice jusqu'à l'entrée dans le bain de matière fondue, laquelle possède un point de condensation de -80 °C à -25 °C et, soit contient, en plus du N₂ et des impuretés techniquement inévitables, de 1,0 à 50 % vol. de H₂, soit se compose entièrement de H₂ en plus des impuretés techniquement inévitables, et la température du produit plat en acier pendant le passage à travers la zone du tuyau ascendant étant de 430 à 780 °C.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'étape de travail a) est terminée en 1 à 5 s.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la température d'échauffement à l'étape de travail a) est de 200 à 500 °C.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le produit plat en acier a été soumis à un recuit de recristallisation avant l'étape de travail a) et la température de maintien est de 750 à 850 °C.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le produit plat en acier pénètre à l'état laminé dur dans l'étape de travail a) et la température de maintien est de 800 à 850 °C.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le revêtement par immersion à chaud est réalisé sous la forme d'une galvanisation à chaud et la température de

EP 2 611 946 B1

surveillance réglée pendant le surveillance effectué en option est de 430 à 650 °C.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5,

caractérisé en ce que

le revêtement par immersion à chaud est réalisé sous la forme d'un aluminage à chaud et la température de surveillance réglée pendant le surveillance effectué en option est de 650 à 780 °C.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes,

caractérisé en ce que

le revêtement par immersion à chaud du produit plat en acier est réalisé sous la forme d'une galvanisation à chaud et la température du bain de matière fondue est de 420 à 600 °C.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7,

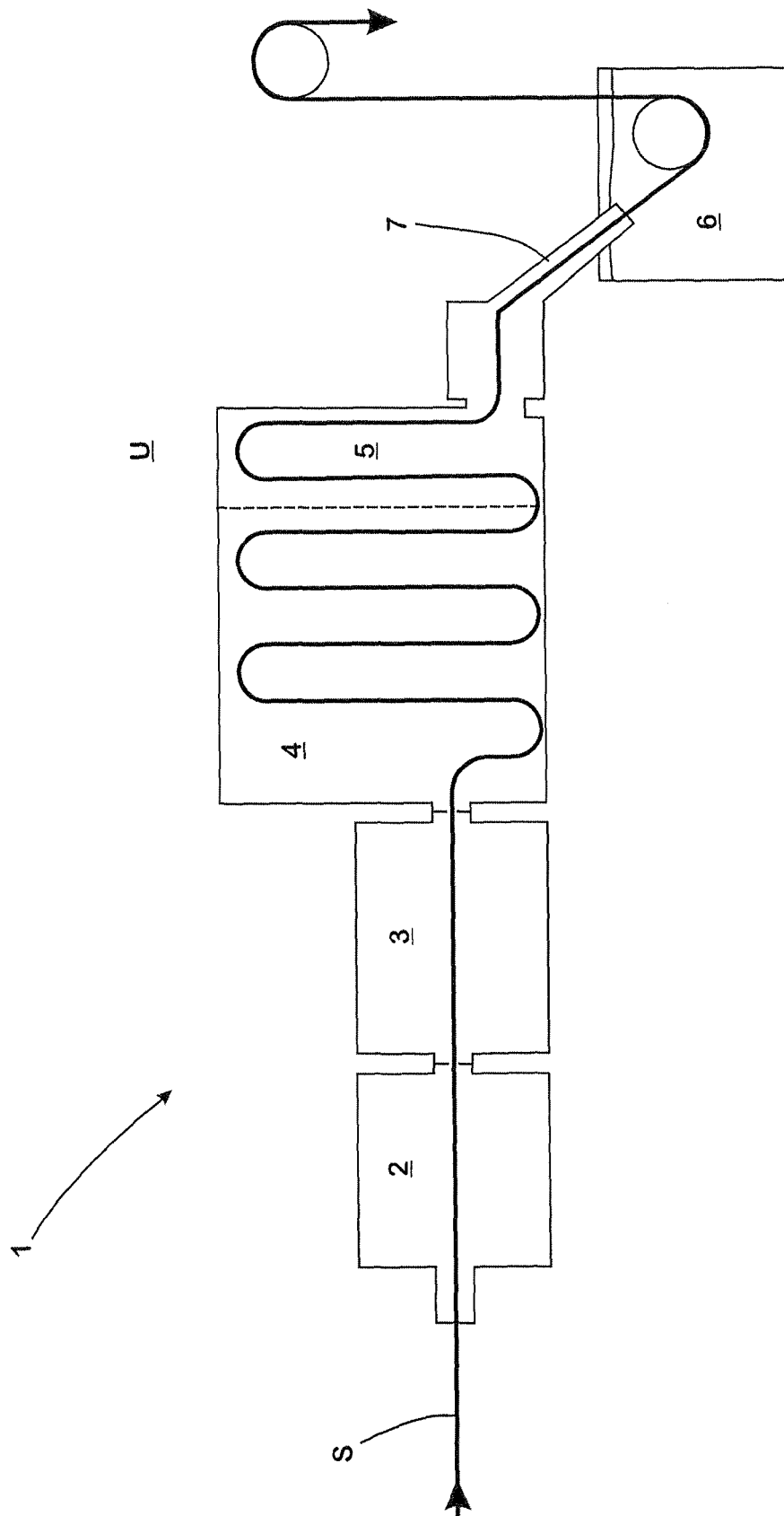
caractérisé en ce que

le revêtement par immersion à chaud du produit plat en acier est réalisé sous la forme d'un aluminage à chaud et la température du bain de matière fondue est de 650 à 780 °C.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes,

caractérisé en ce que

l'acier contient (en % massiques) du Cr : 10,0 à 13,0 %, du Ni : < 3,0 %, du Mn : < 1,0 %, du Ti : < 1,0 %, du C : < 0,03 %.



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

- AT 392089 B [0005]
- EP 2010690 B1 [0008]
- EP 2184376 A1 [0009]
- US 4675214 A [0011]
- EP 0246418 B1 [0011]
- US 5066549 A [0011]
- US 4883723 A [0011]
- US 5023113 A [0012]
- US 5591531 A [0014]
- EP 0467749 B1 [0015]
- DE 69104789 T2 [0015]
- JP 3111546 A [0017] [0020]
- JP 5311380 A [0018]
- EP 1829983 A1 [0022]
- WO 2006061151 A1 [0023]
- WO 2007124781 A1 [0024]
- DE 102006005063 A1 [0033]
- EP 1857566 A1 [0053]
- EP 2055799 A1 [0053]
- EP 1693477 A1 [0053]