



Europäisches
Patentamt
European
Patent Office
Office européen
des brevets



EP 1 767 670 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
28.03.2007 Patentblatt 2007/13

(51) Int Cl.:
C23F 17/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: 06121111.6

(22) Anmeldetag: 22.09.2006

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL BA HR MK YU

(30) Priorität: 23.09.2005 DE 102005045780

(71) Anmelder: ThyssenKrupp Steel AG
47166 Duisburg (DE)

(72) Erfinder:

- Appel, Dr.-Ing., Tamara
44269 Dortmund (DE)
- Bause, Ralf
44143, Dortmund (DE)
- Köhler, Dr., Stefan
58239, Schwerte (DE)
- Nikolov, Dipl.-Ing., Krasimir
44225, Dortmund (DE)
- Riemer, Dipl.-Ing., Monika
9466 Sennwald (CH)
- Sämann, Dr., Nicole
44879, Bochum (DE)

- Schumacher, Dr., Bernd
44227, Dortmund (DE)
- Schwerdt, Dipl.-Phys., Christian
47051, Duisburg (DE)
- Steinhorst, Dr., Michael
45355, Essen (DE)
- Bode, Dipl.-Ing., Rolf
46485, Wesel (DE)
- Friedel, Dr., Frank
47447, Moers (DE)
- Klare, Dipl.-Ing., Andreas
44532, Lünen (DE)
- Prange, Wilfried
46537, Dinslaken (DE)
- Schulzki, Reinhard
47169, Duisburg (DE)
- Topalski, Slavcho
44225, Dortmund (DE)

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

(54) **Verfahren zum Herstellen eines korrosionsgeschützten Stahlflachprodukts**

(57) Die Erfindung ermöglicht die kostengünstige Herstellung von korrosionsgeschützten Stahlblechen mit für bestimmte Anwendungszwecke guten Gebrauchseigenschaften. Zu diesem Zweck wird bei einem Verfahren zum Herstellen von korrosionsgeschützten Stahlflachprodukten,
- auf ein Stahlflachprodukt eine zinkhaltige Überzugschicht aufgebracht, das Stahlflachprodukt erforderlichenfalls mechanisch und/oder chemisch fertiggereinigt,
- unmittelbar auf die fertiggereinigte zinkhaltige Überzugschicht mittels Dampfphasenabscheidung eine

zweite magnesiumbasierte Überzugsschicht aufgebracht und
- unter Normalatmosphäre nach dem Aufbringen der zweiten Überzugsschicht durch Feuerverzinken eine thermische Nachbehandlung des beschichteten Stahlflachprodukts zur Ausbildung einer Diffusions- oder Konvektionsschicht zwischen der zinkhaltigen und der magnesiumbasierten Überzugsschicht bei einer Behandlungstemperatur durchgeführt, die 335 °C bis 359 °C beträgt.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von korrosionsgeschützten Stahlflachprodukten, die mindestens mit einer ersten zinkhaltigen Überzugschicht und einer darüber liegenden zweiten Überzugschicht versehen sind, die auf reinem Magnesium oder einer Magnesiumlegierung basiert ist. Derartige Verfahren werden beispielsweise zur Herstellung von Stahlfeinblechen eingesetzt, die aufgrund ihrer optimierten Korrosionsbeständigkeit besonders zur Verwendung im Bereich der Bau-, der Haushaltsgeräte- oder der Automobilindustrie geeignet sind.

[0002] Zur Verbesserung ihres Schutzes gegen Korrosion werden auf Stahlbleche Überzüge aufgebracht, die in der überwiegenden Zahl der Anwendungsfälle aus Zink oder Zinklegierungen bestehen. Solche Zink- bzw. Zinklegierungsüberzüge sichern aufgrund ihrer Barrierefunktion und kathodischen Schutzwirkung einen sehr guten Korrosionsschutz der beschichteten Stahlbleche. Allerdings werden trotz der bisher schon erreichten Qualität von den Verarbeitern immer höhere Anforderungen an den Korrosionsschutz und die allgemeinen Eigenschaften von beschichteten Blechen gestellt.

[0003] Dabei besteht neben einem starken Kosten- und Zeitdruck gleichzeitig die Forderung nach einer besseren Verarbeitbarkeit von beschichteten Stahlblechen.

[0004] Insbesondere werden auf den jeweiligen Verwendungszweck bezogene optimierte Oberflächenbeschaffenheiten gefordert.

[0005] Diesen Anforderungen kann in der Praxis nicht alleine durch Anhebung der Überzugsdicke begegnet werden, da zum einen wirtschaftliche und ökologische Gründe dagegen sprechen und zum anderen mit der Erhöhung der Überzugsdicke eine generelle Verschlechterung der Eignung derart verzinkter Stahlbleche zur Weiterverarbeitung einhergeht.

[0006] Die Weiterverarbeitung der verzinkten Stahlbleche zu Gebrauchsgegenständen erfolgt üblicherweise durch Umformen, Fügen, organisches Beschichten (z. B. Lackieren) oder vergleichbare Prozesse. An Bedeutung gewinnt dabei insbesondere im Bereich des Automobil-Karosseriebaus das Verkleben von vorgeformten Blechteilen zu ganzen Baugruppen der Karosserie. Ein weiteres wichtiges Merkmal ist die Umformbarkeit der Überzüge, d. h. deren Fähigkeit, auch stärkeren Umformbeanspruchungen, wie sie beispielsweise beim Tiefziehen auftreten, ohne gravierender Schädigung zu widerstehen. Jede dieser Forderungen lässt sich mit konventionellen reinverzinkten Produkten nicht im gleichen Maße erfüllen. Vielmehr weisen konventionell beschichtete Stahlbleche in der Regel im Bereich eines bestimmten Anforderungsmerkmals besonders gute Eigenschaften auf, während im Bereich der anderen Anforderungsmerkmale Abstriche hingenommen werden müssen.

[0007] So zeichnen sich beispielsweise durch Schmelztauchbeschichteten feuerverzinkte Stahlbleche durch einen hohen Korrosionsschutz im unlackierten wie

lackierten Zustand aus. Elektrolytisch verzinkte Stahlbleche weisen gegenüber feuerverzinkten Stahlblechen zwar im Allgemeinen eine weiter verbesserte Oberflächenqualität und eine ebenso verbesserte Phosphatierbarkeit zur Vorbereitung einer Lackierung auf. Dazu muss allerdings in Kauf genommen werden, dass die Herstellung von elektrolytisch verzinkten Stahlblechen durch den höheren Energieeinsatz und die Entsorgungsmaßnahmen, die der nasschemische Prozess nach sich zieht, kostenintensiver ist als die Feuerverzinkung.

[0008] Eine Verbesserung der Gebrauchseigenschaften von verzinkten Stahlblechen kann dadurch erzielt werden, dass auf die erste, durch die Verzinkung gebildete Veredelungsschicht eine zweite Schicht aufgetragen wird, die auf reinem Magnesium oder einer Magnesiumlegierung basiert. Durch den Auftrag dieser zweiten magnesiumhaltigen Schicht wird eine Eigenschaftskombination erreicht, bei der sich die Eigenschaften der ersten zinkhaltigen Schicht und der zweiten magnesiumbasierten Schicht optimal ergänzen.

[0009] Um diese optimale Eigenschaftskombination der unterschiedlichen Schichten nutzen zu können, wird der Beschichtungsvorgang bevorzugt so vorgenommen, dass eine Durchlegierung der Schichten vermieden wird.

[0010] Ein Verfahren, das den Auftrag einer zweiten Schicht auf ein zuvor mit einer vor Korrosion schützenden Beschichtung versehenes Stahlblech ermöglicht, ist beispielsweise aus der DE 195 27 515 C1 bzw. der korrespondierenden EP 0 756 022 B1 bekannt. Die nach diesem Verfahren hergestellten korrosionsgeschützten Stahlfeinbleche weisen eine verbesserte Umform- und Punktschweißbarkeit auf. Das durch Feuerverzinken oder elektrolytisches Verzinken mit der Zinkschicht versehene Stahlblech wird dazu zunächst mechanisch oder chemisch gereinigt. Dann wird mittels eines geeigneten

[0011] Um den Diffusionsprozess exakt steuern zu können und eine hohe Gleichmäßigkeit der Deckschicht zu erzielen, wird das Stahlfeinblech bei der Durchführung des bekannten Verfahrens vor der Vakuumbeschichtung einer Vakuumvorbehandlung durch Ionenbombardement oder einer Plasmabehandlung unterworfen. Durch diese Vorbehandlung wird das mit der zweiten Metall- schicht zu belegende verzinkte Stahlsubstrat feingerei-

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Um diese optimale Eigenschaftskombination der unterschiedlichen Schichten nutzen zu können, wird der Beschichtungsvorgang bevorzugt so vorgenommen, dass eine Durchlegierung der Schichten vermieden wird. Dazu wird zwischen der zinkhaltigen und der magnesiumbasierten Schicht eine Diffusions- oder Konvektions- schicht gebildet, welche die Anbindung der magnesium- haltigen Schicht an die Zinkschicht gewährleistet.

Ein Verfahren, das den Auftrag einer zweiten Schicht auf ein zuvor mit einer vor Korrosion schützenden Beschichtung versehenes Stahlblech ermöglicht, ist beispielsweise aus der DE 195 27 515 C1 bzw. der korrespondierenden EP 0 756 022 B1 bekannt. Die nach diesem Verfahren hergestellten korrosionsgeschützten Stahlfeinbleche weisen eine verbesserte Umform- und Punktschweißbarkeit auf. Das durch Feuerverzinken oder elektrolytisches Verzinken mit der Zinkschicht versehene Stahlblech wird dazu zunächst mechanisch oder chemisch gereinigt. Dann wird mittels eines geeigneten Verfahrens der physikalischen Dampfphasenabscheidung (PVD = Physical Vapour Deposition) auf dem zuvor zinkbeschichteten Stahlsubstrat eine Deckschicht abgeschieden. Anschließend durchläuft das so beschichtete Band für mindestens zehn Sekunden eine Wärmebehandlung, die im Temperaturbereich von 300 °C bis 400 °C in Inertgas- bzw. sauerstoffarmer Atmosphäre durchgeführt wird. Infolge dieser Wärmebehandlung diffundiert das Metall der Beschichtung in die erste auf dem Stahlsubstrat liegende zinkhaltige Korrosionsschutzschicht ein.

Um den Diffusionsprozess exakt steuern zu können und eine hohe Gleichmäßigkeit der Deckschicht zu erzielen, wird das Stahlfeinblech bei der Durchführung des bekannten Verfahrens vor der Vakuumbeschichtung einer Vakuumvorbehandlung durch Ionenbombardement oder einer Plasmabehandlung unterworfen. Durch diese Vorbehandlung wird das mit der zweiten Metall- schicht zu belegende verzinkte Stahlsubstrat feingerei-

nigt und so konditioniert, dass sich das bei der anschließenden PVD-Beschichtung abgeschiedene Metall in einer dünnen Schicht flächendeckend und dicht auf der Zinkschicht verteilt. Eine entsprechende Feinreinigung ist nach den Feststellungen der Fachwelt insbesondere dann erforderlich, wenn zur Verbesserung seiner Verkleb- und Lackierbarkeit auf ein verzinktes Stahlfeinblech als Außenschicht eine magnesiumbasierte Schicht aufgetragen wird.

[0012] Trotz der bei Anwendung des in der DE 195 27 515 C1 bzw. in der EP 0 756 022 B1 beschriebenen Verfahrens erzielbaren Eigenschaftsverbesserungen hat sich dieses Verfahren in der Praxis nicht durchgesetzt. Dies ist unter anderem in den hohen Erstellungs- und Betriebskosten begründet, die bei der Herstellung und dem Unterhalt einer für die Durchführung des bekannten Verfahrens eingerichteten Fertigungslinie anfallen. Diese werden unter anderem dadurch verursacht, dass ein großer Teil der Arbeitsschritte des bekannten Verfahrens unter Vakuum durchgeführt werden müssen, um mit mindestens einer Zink- und einer darauf aufgetragenen Deckschicht beschichtete Stahlflachprodukte herzustellen, die den strengen Anforderungen der Verwender genügen. Darüber hinaus erweist es sich im großtechnischen Maßstab als schwierig, bei einer wirtschaftlichen, im Durchlauf erfolgenden Verarbeitung innerhalb des in der DE 195 27 515 C1 vorgegebenen engen Zeitfensters eine Erwärmung des Bandes auf 300 - 400 °C mit homogener Temperaturverteilung über den Bandquerschnitt zu bewerkstelligen.

[0013] Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Verfahren zu schaffen, das die kostengünstige Herstellung von korrosionsgeschützten Stahlblechen mit für bestimmte Anwendungszwecke guten Gebrauchseigenschaften ermöglicht.

[0014] Diese Aufgabe ist ausgehend von dem voranstehend erläuterten Stand der Technik durch ein Verfahren zum Herstellen von einem korrosionsgeschützten Stahlflachprodukt gelöst worden, bei dem erfundungsgemäß auf ein Stahlflachprodukt eine zinkhaltige Überzugsschicht durch Feuerverzinken aufgebracht wird, bei dem das Stahlflachprodukt erforderlichenfalls mechanisch und/oder chemisch fertiggereinigt wird, bei dem unmittelbar auf die fertiggereinigte zinkhaltige Überzugsschicht mittels Dampfphasenabscheidung eine zweite magnesiumbasierte Überzugsschicht aufgebracht wird und bei dem nach dem Aufbringen der zweiten Überzugsschicht unter Normalatmosphäre eine thermische Nachbehandlung des beschichteten Stahlflachprodukts zur Ausbildung einer Diffusions- oder Konvektionschicht zwischen der zinkhaltigen und der magnesiumbasierten Überzugsschicht bei einer Behandlungstemperatur durchgeführt wird, die 335 °C bis 359 °C beträgt.

[0015] Gemäß der Erfindung wird das Stahlsubstrat, bei dem es sich um ein Flachprodukt, wie Band oder Blech, aus kohlenstoffarmem Stahl handelt, zunächst in konventioneller Weise verzinkt und in ebenso konventioneller Weise auf mechanischem oder chemischem Wege

gereinigt. Die mechanische oder chemische Reinigung kann dabei alternativ oder kombiniert eingesetzt werden, um eine weitestgehend fettfreie und von lose aufliegendem Zinkmaterial und anderen Rückständen befreite Oberfläche der Zinkbeschichtung zu gewährleisten.

[0016] Für die Erfindung wesentlich ist, dass das verzinkte Stahlflachprodukt am Ende dieser Reinigung abschließend gereinigt ist. Somit findet abweichend von der bisher bei der Fachwelt bestehenden Vorstellung, dass ein solcher Zwischenschritt unverzichtbar sei, beim erfundungsgemäßen Verfahren vor dem Abscheiden der magnesiumhaltigen Überzugsschicht auf der Zn-Schicht keine weitere Feinreinigung mehr statt. Stattdessen läuft erfundungsgemäß das mit der Zinkschicht versehene Stahlflachprodukt im nur mechanisch und/oder chemisch fertiggereinigten Zustand in die Dampfabscheidung ein, in der es mit der magnesiumhaltigen Außenschicht belegt wird.

[0017] Überraschend hat sich herausgestellt, dass auch ein derart unter Verzicht auf eine vorgeschaltete Plasmafeinreinigung mit einer Magnesiumschicht versehenes, zuvor verzinktes Stahlblech oder -band neben einer hinsichtlich seiner optischen Erscheinung optimierten Oberflächenbeschaffenheit eine Klebeignung besitzt, die allen im praktischen Einsatz derartiger Bleche sich stellenden Anforderungen gerecht wird.

[0018] Ein in der Automobil- und der stahlerzeugenden Industrie eingeführter Test zur Beurteilung der Klebeignung eines beschichteten Stahlblechs ist die so genannte "Kleberaupen-Prüfung".

[0019] Bei dieser Untersuchung wird ein handelsüblicher, für das Verkleben von Karosseriebauteilen geeigneter Struktur-Klebstoff auf die zu prüfende, zuvor entfettete Oberfläche aufgetragen. Der Klebstoff wird in Form von zwei parallel angeordneten Klebstoffraupen aufgebracht, deren Breite bei einer Höhe von 4 - 5 mm etwa 10 mm beträgt. Um standardisierte Bedingungen zu gewährleisten, wird die Geometrie der Raupe dann mittels einer Schablone eingestellt. Nach dem erforderlichenfalls durch Wärmezufuhr unterstützten Aushärten des Klebstoffs erfolgt ein Abkanten des Blechs um einen Winkel von ca. 100°. Infolge der durch das Abkanten erzeugten Spannungen zwischen dem Klebstoff und der Beschichtungssoberfläche bricht dabei in der Regel die Klebstoffraupe zunächst senkrecht zur Probenfläche und schält sich dann entlang der Probenfläche ab.

[0020] Bei beschichteten Blechen mit unzureichender Klebeignung findet das Abschälen im Übergangsbereich zwischen den einzelnen Überzugsschichten oder zwischen der untersten Überzugsschicht und dem Stahlsubstrat statt. Bei erfundungsgemäßer Herstellungsweise dagegen ist der Abschälvorgang, sofern er überhaupt eintritt, auf die Grenze zwischen der freien Oberfläche der außen liegenden Überzugsschicht oder auf den Bereich der Klebstoffraupe selbst beschränkt. D.h., trotz der durch die Erfindung erzielten Verfahrensvereinfachung haften bei einem in erfundungsgemäßer Weise mit einem Zink-Magnesium-Überzugssystem versehenen Stahl-

blech die aufgetragenen Überzugsschichten so stark aneinander und auf dem Stahlsubstrat, dass im Kleberaupen-Biegetest der Abriss des Klebstoffs nicht in den Überzugsschichten oder zwischen den Überzugsschichten und dem Stahlsubstrat stattfindet, sondern allenfalls zwischen dem Kleber und dem Überzug oder nur im Kleber selbst. Die Qualität einer mit einem erfindungsgemäß Flachprodukt hergestellten Klebverbindung ist somit nur noch vom Haftungsvermögen des Klebers an der Oberfläche des Überzugs abhängig. Ein Abplatzen oder Aufspalten des auf das Stahlsubstrat aufgebrachten Überzugssystems ist trotz des erfindungsgemäßen Verzichts auf eine Feinreinigung vor dem Dampfabscheiden der Magnesiumschicht durch die erfindungsgemäß im Anschluss an den Auftrag des Mg-Überzugs durchgeführte Wärmebehandlung sicher verhindert.

[0021] Neben der besonders guten Klebeignung wird auch die Steinschlagbeständigkeit erfindungsgemäß beschichteter Stahlflachprodukte den sich in der Praxis stellenden Anforderungen gerecht. So können insbesondere bei Einhaltung der nachstehend abhängig von der Art der Zinkbeschichtung als bevorzugt angegebenen Temperaturfenster der Wärmebehandlung trotz des Verzichts auf die Plasmafeinreinigung vor der Dampfabscheidungsbeschichtung für erfindungsgemäß überzogene Stahlbleche Steinschlagbeständigkeiten gewährleistet werden, die denen von auf konventionelle Weise beschichteten Blechen entsprechen.

[0022] Dementsprechend eignen sich erfindungsgemäß erzeugte Flachprodukte insbesondere zur Herstellung von Fahrzeug-Karosseriebauteilen, die durch einzelne miteinander verklebte Blechteile gebildet sind.

[0023] Voraussetzung für die erfindungsgemäß erzielte gute Klebeignung ist, dass das unter Verzicht auf die Feinreinigung mit der Magnesiumschicht erfindungsgemäß dampfbeschichtete Stahlband im Anschluss an die Dampfabscheidung eine Wärmebehandlung durchläuft, bei der es im Temperaturbereich von 335 °C - 359 °C gehalten wird, um die Diffusions- bzw. Konvektionschicht zwischen der Zinkbeschichtung und der Magnesiumschicht auszubilden. Die Temperaturen der Wärmebehandlung werden dabei im Hinblick auf eine möglichst gute Klebeigenschaft des fertig verarbeiteten Stahlflachproduktes bevorzugt gezielt so gewählt, dass sie jeweils im oberen Abschnitt des für den jeweiligen Anwendungsfall optimalen Temperaturbereich liegen.

[0024] Für die Eignung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur wirtschaftlichen großtechnischen Anwendung von besonderer Bedeutung ist dabei, dass die erfindungsgemäß thermische Nachbehandlung an Luft durchgeführt werden kann. Auch dies trägt dazu bei, dass der apparative Aufwand und damit einhergehend die mit der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verbundenen Kosten auf ein Minimum reduziert sind.

[0025] Die thermische Nachbehandlung wird dabei bevorzugt so durchgeführt, dass das beschichtete Band jeweils für eine Zeitspanne von bis zu 15 Sekunden, ins-

besondere 5 - 10 Sekunden, im jeweils durch die Erfindung vorgegebenen Bereich der optimalen Behandlungstemperatur gehalten wird, so dass es beim Verlassen des Wärmebehandlungsofens an seiner Oberfläche die betreffende Behandlungstemperatur aufweist.

[0026] Zur Messung der jeweiligen Behandlungstemperatur lassen sich übliche Messeinrichtungen, wie schleifend auf die Bandoberfläche aufgesetzte Temperaturfühler, verwenden, die beispielsweise im Auslaufbereich des Ofens an einer Stelle positioniert werden, an der einerseits ihre Signale und Funktion nicht mehr durch den Betrieb des Ofens gestört werden und andererseits sicher gestellt ist, dass noch keine wesentliche Abkühlung des den Ofen verlassenden Bandes erfolgt ist. Eine geeignete Positionierung der Messeinrichtung ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn für die thermische Nachbehandlung ein Induktionsofen mit entsprechend streuenden elektromagnetischen Feldern eingesetzt wird.

[0027] Die Zinkbeschichtung lässt sich in konventioneller Weise durch Feuerverzinken auf das Stahlsubstrat aufbringen. Es werden optimierte Gebrauchseigenschaften, insbesondere eine besonders gute Klebeignung, dann erreicht, wenn die während der thermischen Nachbehandlung gewählte Behandlungstemperatur 335 °C bis 359 °C beträgt.

[0028] Für die Dampfabscheidung des Magnesiums bzw. der Magnesiumlegierung auf dem verzinkten Stahlsubstrat lassen sich alle PVD-Verfahren einsetzen, die sich in der Praxis bereits für diesen Zweck bewährt haben.

[0029] Praktische Versuche haben ergeben, dass sich die durch das erfindungsgemäß Verfahren erzielten Arbeitsergebnisse dadurch weiter verbessern lassen, dass das mit der zinkhaltigen Beschichtung versehene Stahlblech im Zuge seiner Fertigreinigung durch Spülen mit einem geeigneten Vorkonditionierungsmittel nasschemisch vorkonditioniert wird. Zu diesem Zweck kann das verzinkte Stahlband im Zuge der chemischen Fertigreinigung mit einer alkalischen Lösung gespült werden.

[0030] Ebenso kann es im Hinblick auf ein optimiertes Beschichtungsergebnis vorteilhaft sein, wenn die chemische Fertigreinigung beispielsweise ein Dekapieren des Stahlsubstrats durch Spülen mit einer Säure, insbesondere Salzsäure, umfasst. Auf das Dekapieren kann dann eine Spülung mit vollentsalztem Wasser folgen, um auf dem verzinkten Blech nach dem Dekapieren noch vorhandene Säurereste weitestgehend vollständig zu entfernen.

[0031] Eine weitere Optimierung des Beschichtungsergebnisses kann dadurch erreicht werden, dass das mit der zinkhaltigen Beschichtung versehene Stahlsubstrat bei Eintritt in die Dampfabscheidung an seiner freien Oberfläche eine Rauheit Ra von mindestens 1,4 µm, insbesondere 1,4 - 1,6 µm, aufweist, wobei höher als 1,4 µm liegende Rauheitswerte vorteilhaft sind. Ebenso ist es für eine optimierte Haftung des Mg-Überzugs auf der Zinkbeschichtung günstig, wenn das zinkbeschichtete

Stahlflachprodukt bei seinem Eintritt in die Dampfabscheidung eine Spitzenzahl RPC von mindestens 60/cm aufweist. Die Spitzenzahl RPC und die Mittenrauheit Ra werden im Tastschnittverfahren bestimmt, wobei bei der Ermittlung des Mittenrauheit Ra die in der DIN EN ISO 4287:1998 und bei der Ermittlung der Spitzenzahl RPC die im StahlEisen-Prüfblatt SEP 1940 angegebenen Vorgehensweisen zur Anwendung kommen.

[0032] Als günstig für das Ergebnis der Dampfabscheidung hat es sich darüber hinaus erwiesen, wenn das mit der zinkhaltigen Beschichtung versehene Stahlflachprodukt vor seinem Eintritt in die Dampfabscheidung auf eine oberhalb der Raumtemperatur, jedoch unterhalb der Legierungstemperatur liegenden Temperatur erwärmt oder auf dieser gehalten wird. Praktische Versuche haben ergeben, dass die für diesen Zweck besonders geeigneten Temperaturen im Bereich von 230 °C bis 250 °C, insbesondere bei ca. 240 °C, liegen.

[0033] Mit der Erfindung steht somit ein Verfahren zur Verfügung, das sich besonders wirtschaftlich in einem kontinuierlich durchlaufenden Arbeitsablauf durchführen lässt und ein Produkt liefert, dass sich aufgrund seiner Oberflächenbeschaffenheit und seiner Klebepflichtigkeit besonders gut für die Herstellung von Bauteilen für Fahrzeugkarosserien unter Anwendung moderner Fügetechniken, wie Verkleben, eignet.

[0034] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von zwei Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

[0035] Aus einem handelsüblichen, unter der Bezeichnung DX56 angebotenen Stahl, der in Gew.-% 0,002 % C, 0,010 % Si, 0,130 % Mn, 0,012 % P, 0,009 % S, 0,041 % Al, 0,002 % Nb, 0,065 % Ti und als Rest Eisen und unvermeidbare, prozessbedingte Verunreinigungen enthält, wird in herkömmlicher Weise ein Feinblechband erzeugt, das anschließend in ebenso konventioneller Weise in einem üblichen kontinuierlichen Feuerverzinkungsverfahren beidseitig mit einem Zinküberzug von jeweils 35 gm⁻² beschichtet wird.

[0036] Das derart beschichtete und auf eine passende Breite gebrachte Stahlband wird dann in einer Durchlaufanlage für Schmalband (300mm) bei einer Bandgeschwindigkeit von 30 m/min im Durchlauf mit einem Magnesiumüberzug versehen.

[0037] Zur Vorbereitung des Beschichtungsvorgangs durchläuft das Stahlband eine Fertigreinigung, in der zunächst das auf dem Band haftende Korrosionsschutzöl durch eine alkalische Reinigung entfernt wird. Zu diesem Zwecke wird zunächst eine Hochdruckreinigung durchgeführt, bei der ein handelsübliches alkalisches Reinigungsmittel mit einem Druck von ca. 100 bar und einer Temperatur von 80 °C auf die Bandoberfläche ausgebracht wird. Anschließend durchläuft das Stahlband ein ebenfalls aus einem konventionellen Reinigungsmittel gebildetes Ultraschallbad, woraufhin es dann in einer dreifachen Kaskadenspüle mit vollentsalztem Wasser

gespült wird, um auf der Bandoberfläche haftende Reinigungsmittelreste sicher zu entfernen. Zum Abschluss der Fertigreinigung wird das Stahlband mittels Heißluft getrocknet.

5 **[0038]** Das derart fertig gereinigte Stahlband wird dann über mehrere Druckstufen in eine Vakuumkammer geleitet. Dort wird das Stahlband vor der eigentlichen Dampfabscheidung mittels einer Induktionsheizung auf eine Temperatur von 240° erwärmt, bevor es die Dampfabscheidungsquelle passiert. Ohne weiteren direkt auf die Bandoberfläche wirkenden Behandlungsschritt, insbesondere ohne zwischengeschaltete Plasmafeinreinigung, erfolgt dann in einem PVD-Verfahren die Magnesiumbedampfung mittels eines handelsüblichen JET-Verdampfers.

[0039] In dem Verdampfer wird bei einem Restgasdruck von $2 \cdot 10^{-2}$ mbar eine Verdampfungsrate von 18 $\mu\text{m}^2/\text{min}$ eingestellt, so dass sich eine Magnesiumauflage von 600 nm auf dem bereits mit dem Zinküberzug beschichteten Stahlband ergibt.

[0040] Das mit der Mg-Schicht beschichtete verzinkte Stahlband wird anschließend über eine weitere Reihe von Druckstufen wieder an die Normalatmosphäre zurückgeführt. Daraufhin wird es durch einen Induktionsofen geleitet, wo es unter Normalatmosphäre innerhalb von 4s auf eine Temperatur von 345 °C ± 5K aufgeheizt wird, mit der es den Induktionsofen wieder verlässt.

[0041] Die Temperaturüberwachung erfolgt mittels schleifend auf der Bandoberfläche aufgesetzten Thermoelementen am Ende des Induktionsofens. Da der Exaktheit der Temperaturbestimmung und der daraus abgeleiteten Temperaturregelung eine besondere Bedeutung zukommt, ist es bei der Temperaturerfassung wichtig, dass Beeinflussungen der Messung durch den Induktionsofen weitestgehend ausgeschlossen werden. Dementsprechend wird die Anordnung der Messeinrichtungen so gewählt, dass sie nicht durch das von dem Ofen erzeugte elektromagnetische Feld gestört wird, dass die Messung jedoch möglichst nah am Ausgang des Ofens stattfinden kann, um eine möglichst zeitnahe und von einer Abkühlung unbeeinflusste Erfassung der tatsächlichen Temperatur des fertig wärmebehandelten Stahlbands zu erreichen.

[0042] Nach einem freien Bandlauf von 4 m über eine Zeitdauer von ca. 8 s und einer dabei eintretenden Abkühlung an Umgebungsluft um ca. 10 °C wird das Stahlband über Kühlrollen geführt und auf eine Temperatur unterhalb von 100°C abgekühlt.

Ausführungsbeispiel 2

[0043] Unter denselben Prozessbedingungen wurden bei einer Bandgeschwindigkeit von 36 m/min sowie bei durch geeignete konstruktive Maßnahmen erweiterter Verdampfungsrate des Verdampfers bis 96 $\mu\text{m}^2/\text{min}$ bei einer Bandgeschwindigkeit von 64 m/min Mg-Auflagen von 1500 nm realisiert und erfindungsgemäß thermisch einlegiert. Auch bei diesen Untersuchungen wurde

die vorteilhafte Ausbildung des Zn-Mg Legierungsüberges nachgewiesen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von korrosionsgeschützten Stahlflachprodukten,
 - bei dem auf ein Stahlflachprodukt eine zinkhaltige Überzugsschicht durch Feuerverzinken aufgebracht wird,
 - bei dem das Stahlflachprodukt erforderlichenfalls mechanisch und/oder chemisch fertiggereinigt wird,
 - bei dem unmittelbar auf die fertiggereinigte zinkhaltige Überzugsschicht mittels Dampfphasenabscheidung eine zweite magnesiumbasierte Überzugsschicht aufgebracht wird und
 - bei dem unter Normalatmosphäre nach dem Aufbringen der zweiten Überzugsschicht eine thermische Nachbehandlung des beschichteten Stahlflachprodukts zur Ausbildung einer Diffusions- oder Konvektionsschicht zwischen der zinkhaltigen und der magnesiumbasierten Überzugsschicht bei einer Behandlungstemperatur durchgeführt wird, die 335 °C bis 359 °C beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mit der zinkhaltigen Beschichtung versehene Stahlflachprodukt im Zuge seiner Fertigreinigung durch Spülen mit einem alkalischen Vorkonditionierungsmittel nasschemisch vorkonditioniert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mit der zinkhaltigen Beschichtung versehene Stahlflachprodukt im Zuge seiner Fertigreinigung durch Spülen mit einer Säure, insbesondere Salzsäure, dekapiert wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Stahlflachprodukt nach dem Dekapieren mit vollentsalztem Wasser gespült wird.
5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die thermische Nachbehandlung innerhalb einer Zeitspanne von höchstens 15 Sekunden abgeschlossen wird.
6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mit der zinkhaltigen Beschichtung versehen Stahlflachprodukt bei Eintritt in die Dampfabscheidung an seiner freien Oberfläche eine Rauheit Ra von mindestens 1,4 µm aufweist.
7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Spitzenzahl RPC des mit der zinkhaltigen Beschichtung versehenen Stahlflachprodukts bei Eintritt in die Dampfabscheidung mindesten 60/cm beträgt.
8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mit der zinkhaltigen Beschichtung versehene Stahlflachprodukt vor seinem Eintritt in die Dampfabscheidung auf eine oberhalb der Raumtemperatur, jedoch unterhalb der Legierungstemperatur der Magnesiumbeschichtung liegende Temperatur erwärmt oder auf dieser gehalten wird.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	
X	WO 2005/028695 A (USINOR [FR]; DE MEYER MARIJKE [BE]; CLAESSENS SERGE [BE]; HOERZENBERGE) 31. März 2005 (2005-03-31) * Absatz [0008] * * Seite 5, Zeilen 15-31 * * Seite 6, Zeilen 17-19 * * Seite 6, Zeile 30 - Seite 7, Zeile 3 * * Seite 7, Zeilen 12-14 * -----	1-8	INV. C23F17/00
X,D	EP 0 756 022 A2 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]; PREUSSAG STAHL AG [DE]; KLOECKNER STAHL) 29. Januar 1997 (1997-01-29) * Spalte 4, Zeilen 7-16,26-29,45-51,58,59 * * Spalte 5, Zeilen 1-8,11-17 * -----	1-8	
A	WO 02/14573 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]; KRETSCHMAR MATTHIAS [DE]; BECHEM WERNER) 21. Februar 2002 (2002-02-21) * Seite 4, Absatz 1 * * Seite 5, letzter Absatz - Seite 6, Absatz 1 * -----	1-8	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (IPC)
			C23F C25C
3	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
München		30. November 2006	Rolle, Susett
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 06 12 1111

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

30-11-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2005028695	A	31-03-2005	BR CA CN EP KR MX US	PI0414309 A 2529612 A1 1809653 A 1518941 A1 20060086932 A PA06001802 A 2006177596 A1		07-11-2006 31-03-2005 26-07-2006 30-03-2005 01-08-2006 04-05-2006 10-08-2006
EP 0756022	A2	29-01-1997	AT DE ES	206489 T 19527515 C1 2167486 T3		15-10-2001 28-11-1996 16-05-2002
WO 0214573	A	21-02-2002	AU DE	7840901 A 10039375 A1		25-02-2002 28-03-2002

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 19527515 C1 [0010] [0012] [0012]
- EP 0756022 B1 [0010] [0012]