

(19)



(11)

EP 2 821 520 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
07.01.2015 Patentblatt 2015/02

(51) Int Cl.:
C23C 2/02 (2006.01) C23C 2/30 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13174979.8**

(22) Anmeldetag: **03.07.2013**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL 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 RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(71) Anmelder:
• **ThyssenKrupp Steel Europe AG**
47166 Duisburg (DE)
• **Outokumpu Nirosta GmbH**
47807 Krefeld (DE)

(72) Erfinder:
• **Blumenau, Marc, Dr.-Ing.**
58119 Hagen (DE)
• **Czupryna, Dirk**
47259 Duisburg (DE)
• **Gusek, Christopher, Dr.-Ing.**
58644 Iserlohn (DE)

- **Heiler, Hans-Joachim**
47447 Moers (DE)
- **Jindra, Fred**
57368 Lennestadt (DE)
- **Schmidt, Peter**
57413 Finnentrop (DE)
- **Schönenberg, Rudolf**
Daphne, AL 36526 (US)
- **Schulz, Jennifer**
59427 Unna (DE)
- **Krautschick, Hans-Joachim, Dr.rer.nat.**
42657 Solingen (DE)

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

(54) **Verfahren zum Beschichten von Stahlflachprodukten mit einer metallischen Schutzschicht und mit einer metallischen Schutzschicht beschichtete Stahlflachprodukte**

(57) Die Erfindung ermöglicht es, auf großtechnisch betriebssichere Weise ein gegen korrosive Angriffe besonders geschütztes Stahlflachprodukt zu erzeugen, indem das Stahlflachprodukt im kontinuierlichen Durchlauf a) bereitgestellt wird, b) gebeizt wird, c) mit einem wässrigen Medium gespült wird, d) durch ein Flussmittelbad geleitet wird, das aus einer wässrigen Lösung besteht, die neben prozess- und herstellungsbedingten Verunreinigungen 210 - 250 g/l Chlorid-Ionen und zusätzlich 140 - 160 g/l Zink-Ionen, 5 - 12 g/l Ammonium-Ionen oder 30

- 40 g/l Kalium-Ionen und optional zusätzlich jeweils 0,5 - 1,5 g/l Natrium-Ionen oder Kalzium-Ionen und max. 1 g/l Magnesium-Ionen und Spuren von Ionen der Elemente "Al, Fe, Mn, Mo, Ni, P, Sr, Si und Li" enthält, wobei die Dichte des Flussmittelbads mindestens 1,25 g/cm³ und höchstens 1,45 g/cm³ beträgt, e) getrocknet und auf eine Badeintrittstemperatur von 100 - 230 °C erwärmt wird, f) in einem Schmelzenbad schmelztauchbeschichtet wird, und g) optional thermisch, chemisch oder mechanisch nachbehandelt wird.

EP 2 821 520 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von Stahlflachprodukten mit einem auf Zn- oder Al-basierenden metallischen Schutzüberzug sowie Stahlflachprodukte, die mit einem solchen Schutzüberzug belegt sind.

[0002] Bei den im Sinne der Erfindung zu beschichtenden "Stahlflachprodukten" handelt es sich um aus Stahl durch Warm- oder Kaltwalzen erzeugte Bänder oder Bleche sowie daraus gewonnene Zuschnitte und Platinen.

[0003] Stahlflachprodukte, die aus korrosionsempfindlichen Stählen hergestellt sind und in einer Umgebung eingesetzt werden sollen, bei der ein erhöhtes Korrosionsrisiko besteht, werden üblicherweise mit einem metallischen Schutzüberzug versehen, der das jeweilige Stahlsubstrat gegen korrosive Angriffe schützt. Ein zum Auftrag eines solchen Überzugs bewährtes Verfahren ist das Schmelztauchbeschichten, bei dem das Stahlflachprodukt nach einer Vorbehandlung innerhalb einer kurzen Tauchdauer durch ein Schmelzenbad geleitet wird, so dass beim Verlassen des Schmelzenbades ein Überzug definierter Dicke auf dem Stahlflachprodukt haftet. Die Dicke des Überzugs kann dabei durch geeignete Abstreifeinrichtungen eingestellt werden, die das Stahlflachprodukt beim Austritt aus dem Schmelzenbad passiert.

[0004] Durch dieses in der Fachsprache auch "Schmelztauchveredelung" bezeichnete Vorgehen werden Stahlflachprodukte erhalten, die gegenüber unveredelten Stahlflachprodukten eine deutlich verlängerte Produktlebensdauer besitzen.

[0005] Es sind verschiedenste Varianten von Verfahren bekannt, die bei optimierter Wirtschaftlichkeit jeweils eine optimale Haftung des Überzugs und optimale Gebrauchseigenschaften des mit dem Überzug versehenen Stahlflachprodukts gewährleisten sollen. Als eine dieser Entwicklungen zu nennen ist hier der Vorschlag, durch zusätzliche Zugabe von Mg zu einem Zn-Schmelzenbad den durch den so legierten Überzug bewirkten Korrosionsschutz deutlich zu steigern. Beispiele für auf diesem Vorschlag basierende Beschichtungsverfahren sind in der EP 1 857 566 A1, der EP 2 055 799 A1 und der EP 1 693 477 A1 erläutert.

[0006] Jeweils entscheidend für den Erfolg bei der Beschichtung von Stahlflachprodukten ist eine ausreichende Aktivierung der zu beschichtenden Oberfläche. Darüber hinaus muss sichergestellt sein, dass die betreffende Oberfläche beim Eintauchen in das jeweilige Schmelzenbad weitestgehend frei von Verunreinigungen und Oxiden ist, die das Beschichtungsergebnis stören könnten.

[0007] Mit im kontinuierlichen Durchlauf erfolgenden Schmelztauchbeschichtungsverfahren lassen sich kalt- oder warmgewalzte Stahlbänder mit Breiten von mehr als 600 mm, so genannte "Breitbänder", besonders kosteneffektiv mit einem Schutzüberzug versehen. Bei den in der Praxis eingesetzten Verfahren dieser Art durchläuft das jeweils zu beschichtende Stahlflachprodukt nacheinander und unterbrechungsfrei die Prozessschritte "Reinigung", "Glühgasaktivierung der Oberfläche" und "Schmelztauchbeschichtung". Wie beispielsweise in der WO 2009/030823 A1 beschrieben, erfolgt die Aktivierung der Oberfläche dabei typischerweise in einem Durchlaufofen über eine heterogene Glühgas-Metall-Reaktion unter einer H₂-N₂-haltigen Glühatmosphäre bei Temperaturen von mehr als 700 °C. Sollen warmgewalzte Breitbänder mit einem Schmelztauchüberzug versehen werden, so können sie vor der Glühbehandlung in einer Beizeinrichtung entzundert werden. Darin wird durch Einsatz von Beizmitteln, die eine entsprechend aggressive Säure, insbesondere Salz- oder Schwefelsäure, enthalten, der auf dem warmgewalzten Breitband vorhandene Zunder gelöst.

[0008] In der Praxis hat sich herausgestellt, dass sich Schmalbänder, deren Breite auf max. 600 mm beschränkt ist, mit den für Breitbänder bewährten Beschichtungsverfahren nicht kostendeckend beschichten lassen. In der Praxis werden daher Breitbänder in Schmalbänder vorgegebener Breite längsgeteilt, die dann parallel zueinander eine Beizeinrichtung durchlaufen, um auf den Schmalbändern vorhandene oxidische Rückstände und sonstige Verschmutzungen zu lösen und zu entfernen. Anschließend werden Beizmittelrückstände von den Schmalbändern gespült und die Schmalbänder durch ein Flussmittelbad geleitet. Durch diesen in der Fachsprache auch als "Fluxen" bekannten Vorgang werden einerseits die zu beschichtenden Oberflächen der Schmalbänder weiter gereinigt und gleichzeitig aktiviert. Andererseits wird durch das Flussmittel eine Rückpassivierung der aktivierten Oberfläche bis zum Eintauchen in das Beschichtungsbad verhindert. Anschließend durchlaufen die Schmalbänder immer noch parallel zueinander einen Trocknungs-Ofen, in dem das Flussmittel soweit angetrocknet wird, dass es sicher auf den Schmalbändern haftet, jedoch noch nicht abbrennt. Das Flussmittel stellt so eine gute und gleichmäßige Benetzbarkeit der Schmalbänder im anschließend durchlaufenen Schmelzenbad sicher. Üblicherweise wird der Korrosionsschutzüberzug als Zn-Überzug aufgebracht. Das dann auf Zn basierende Schmelzenbad, in das die Schmalbänder wiederum parallel zueinander gefördert werden, hat dazu typischerweise eine Temperatur von 470 °C. Es ist jedoch auch möglich, die Schmalbänder mit einer auf Al basierenden Beschichtung schmelztauchzubeschichten. Das Schmelzenbad hat in diesem Fall typischerweise eine Temperatur von bis zu 700 °C. An die jeweilige Oberflächenbeschichtung kann sich eine chemische Passivierung anschließen, um auch die Schutzschicht vor Feuchtigkeitseinwirkung zu schützen (s. Broschüre "Feuerverzinkter Bandstahl", veröffentlicht von der ThyssenKrupp Steel Europe AG, Stand 2011, www.thyssenkrupp-steel-europe.com/tiny/cgJ/download.pdf).

[0009] Wie eingangs erwähnt, werden in der voranstehend erläuterten Weise üblicherweise Stahlflachprodukte beschichtet, die in hohem Maße korrosionsempfindlich sind.

[0010] Stähle mit einem deutlichen Legierungsanteil an Cr und Ni 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. Mo unterstützt diese Passivierung zusätzlich. Daher werden Stahlgüten mit einem Cr-Anteil > 10,5 Gew.-% auch als rost-, hitze- und säurebeständige (RHS)-Stähle oder kurz als "rostfreie Stähle" bezeichnet. Ni als Legierungselement in Stahl stabilisiert ähnlich wie z. B. Mn oder N den austenitischen Gefügezustand zu tieferen Temperaturen hin, was gezielt genutzt werden kann, um die mechanischen Werkstoffeigenschaften zu verbessern. Vollaustenitische Stahlgüten mit > 8 Gew.-% Ni besitzen weiterhin keinen Spröd-Duktil-Übergang, was Tieftemperaturanwendungen ermöglicht. Im Vergleich zu hoch-Mn-legierten Stahlgüten weisen Ni-legierte Vollaustenite eine deutlich bessere Umweltbeanspruchungseignung auf. Aufgrund dieser hervorragenden Werkstoffeigenschaften besteht ein großes Einsatzpotential für Ni-legierte Stahlflachprodukte für Hoch- und Tieftemperaturanwendungen u. a. in der automobilen Fahrzeugstruktur, dem chemischen Apparatebau, Maschinen- und Anlagenbau sowie für dekorative Elemente.

[0011] Trotz dieser hervorragenden spezifischen Werkstoffeigenschaften, insbesondere gegenüber schädlichen Umwelteinflüssen, können die Einsatzqualitäten CrNi-legierter Stähle durch eine metallische Beschichtung zusätzlich gesteigert werden. Auch hierzu kommen in der Praxis Schmelztauchbeschichtungsverfahren der voranstehend erläuterten Art zum Einsatz.

[0012] Vor dem Hintergrund des voranstehend erläuterten Standes der Technik bestand die Aufgabe der Erfindung darin, ein großtechnisch kostengünstig durchführbares Verfahren anzugeben, das bei optimaler Reproduzierbarkeit des Beschichtungsergebnisses die wirtschaftliche Erzeugung von gegen korrosive Angriffe besonders geschützten Stahlflachprodukten ermöglicht.

[0013] Diese Aufgabe ist erfindungsgemäß dadurch gelöst worden, dass beim Beschichten eines Stahlflachprodukts die in Anspruch 1 angegebenen Arbeitsschritte durchlaufen werden.

[0014] Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben und werden nachfolgend wie der allgemeine Erfindungsgedanke im Einzelnen erläutert.

[0015] Die Erfindung geht von dem Gedanken aus, an Stelle der bei der Schmelztauchbeschichtung zur Reinigung und Aktivierung der zu beschichtenden Oberflächen von Breitbändern üblichen Glühbehandlung entsprechend der aus dem Stand der Technik ebenfalls grundsätzlich bekannten Vorgehensweise eine Fluxbehandlung mit anschließender Antrocknung des bei der Fluxbehandlung auf das Stahlflachprodukt aufgetragenen Flussmittels durchzuführen. Dabei ist das erfindungsgemäß zum Einsatz kommende Flussmittel so modifiziert, dass sich für Stahlflachprodukte, die aus einer großen Bandbreite unterschiedlichst legierter Stähle bestehen, optimale Beschichtungsergebnisse ergeben.

[0016] Um dies zu leisten, umfasst ein erfindungsgemäßes Verfahren zum Beschichten eines Stahlflachprodukts mit einem metallischen, auf Zn oder Al basierenden Schutzüberzug folgende im kontinuierlichen Durchlauf absolvierte Arbeitsschritte:

a) Bereitstellen des Stahlflachprodukts;

b) Beizen des Stahlflachprodukts zur Entfernung von auf dem Stahlflachprodukt haftendem Zunder und zur Aktivierung der Oberfläche des Stahlflachprodukts;

c) Entfernen von auf dem gebeizten Stahlflachprodukt nach dem Beizen vorhandenem Beizmittel durch Spülen des Stahlflachprodukts mit einem wässrigen Medium;

d) Durchleiten des gebeizten und gespülten Stahlflachprodukts durch ein Flussmittelbad, das aus einer wässrigen Lösung besteht, die neben prozess- und herstellungsbedingten Verunreinigungen Chlorid-Ionen und mindestens Ionen eines der Elemente aus der Gruppe "Zink, Ammonium und Kalium" sowie optional zusätzlich Ionen der Elemente "Na, Ca und Mg" ebenso optional Spuren der Elemente "Al, Fe, Mn, Mo, Ni, P, Sr, Si und Li" mit der Maßgabe enthält, dass

- die Gesamtkonzentration an Chlorid-Ionen $c(\text{Cl}^-)$ mindestens 210 g/l und höchstens 250 g/l,
- die Gesamtkonzentration an Zink-Ionen $c(\text{Zn}^{2+})$ mindestens 140 g/l und höchstens 160 g/l,
- die Gesamtkonzentration an Ammonium-Ionen $c(\text{NH}_4^+)$ mindestens 5 g/l und höchstens 12 g/l,
- die Gesamtkonzentration an Kalium-Ionen $c(\text{K}^+)$ mindestens 30 g/l und höchstens 40 g/l,
- die Gesamtkonzentration an optional vorhandenen Natrium-Ionen $c(\text{Na}^+)$ mindestens 0,5 g/l und höchstens 1,5 g/l,

- die Gesamtkonzentration an optional vorhandenen Kalzium-Ionen $c(\text{Ca}^{2+})$ mindestens 0,5 g/l und höchstens 1,5 g/l,
- die Gesamtkonzentration an optional vorhandenen Magnesium-Ionen $c(\text{Mg}^{+})$ höchstens 1 g/l,
- die Gehalte an den in Spuren vorhandenen Ionen der Elemente Al, Fe, Mn, Mo, Ni, P, Si, Sr und Li höchstens 10 mg/l und
- die Dichte des Flussmittelbads mindestens 1,25 g/cm³ und höchstens 1,45 g/cm³ beträgt, wobei insbesondere keine Ionen der Elemente Fluor, Zinn, Blei, Indium, Thallium, Antimon, Wismut oder Bor im Flussmittelbad enthalten sind;

e) Trocknen des aus dem Flussmittelbad austretenden Stahlflachprodukts und Erwärmen des Stahlflachprodukts auf eine 100 - 230 °C betragende Badeintrittstemperatur;

f) Schmelztauchbeschichten des Stahlflachprodukts mit einem auf Zn oder Al basierenden metallischen Schutzüberzug in einem Schmelzenbad, in das das Stahlflachprodukt mit der Badeintrittstemperatur eintritt;

g) optional durchgeführtes thermisches, chemisches oder mechanisches Nachbehandeln des mit dem Schutzüberzug schmelztauchbeschichteten Stahlflachprodukts.

[0017] Die erfindungsgemäße Vorgehensweise erlaubt es, bei gegenüber einer Stückverzinkung erheblich verbesserter Wirtschaftlichkeit im kontinuierlichen Durchlauf Stahlflachprodukte mit metallischen Schutzüberzügen zu versehen. Durch Verzicht auf einen energieintensiven Glühprozessschritt wird eine erhebliche Energie- und Betriebsmittelsparung erzielt und eine kosteneffektive und umweltschonende Schmelztauchveredelung insbesondere von Schmalbändern ermöglicht, deren Breite auf höchstens 600 mm beschränkt ist. Mehrere solcher Schmalbänder können selbstverständlich auch das erfindungsgemäße Verfahren parallel durchlaufen.

[0018] Dabei eignet sich die erfindungsgemäße Vorgehensweise für den Auftrag von metallischen Beschichtungen sowohl auf Zn als auch auf Al-Basis.

[0019] Praktische Versuche haben beispielsweise gute Beschichtungsergebnisse ergeben, wenn das im Arbeitsschritt

a) bereitgestellte Stahlflachprodukt aus einem Baustahl hergestellt ist, der neben Eisen und herstellungsbedingt unvermeidbaren Verunreinigungen (in Gew.-%)

C: 0,001- 0,7 %;

Mn: 0,10 - 2,0 %;

Al: 0,01 - 2,0 %;

sowie jeweils optional eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe "Si, P, S, Cr, Cu, Mo, N, Ni, Nb, Ti, V, Zr, B" mit der Maßgabe enthält, dass für die Gehalte an den optional zugegebenen Elementen gilt:

Si: 0,001 - 2,0 %;

P: bis zu 0,055 %;

S: bis zu 0,055 %;

Cr: 0,01 - 2,0 %

Cu: bis zu 0,6 %;

Mo: bis zu 0,2 %;

N: bis zu 0,030 %;

Ni: bis zu 2,1 %;

Nb: bis zu 0,2 %;

Ti: bis zu 0,2 %;

V: bis zu 0,2 %;

Zr: bis zu 0,2 %;

B: bis zu 0,0060.

[0020] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich aber auch zum Schmelztauchbeschichten von Stahlflachprodukten, die ein ferritisches, austenitisches, Mehrphasen- oder Duplex-Gefüge besitzen und aus einem nicht rostenden CrNi-Stahl bestehen können, der neben Eisen und herstellungsbedingt unvermeidbaren Verunreinigungen (in Gew.-%)

C: 0,001- 0,5 %;
 Mn: 0,10 - 6,0 %;
 Al: 0,01 - 2,0 %;
 Cr: 5,0 - 30,0 %;
 Ni: 2,00 - 30,0 %

sowie jeweils optional eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe "Si, Cu, Mo, N, Nb, Ti, V" mit der Maßgabe enthält, dass für die Gehalte an den optional zugegebenen Elementen gilt:

Si: 0,001 - 2,0 %;
 Cu: bis zu 2,0 %;
 Mo: bis zu 5,0 %;
 N: bis zu 0,2 %;
 Nb: bis zu 1,0 %;
 Ti: bis zu 1,0 %;
 V: bis zu 0,5 %.

[0021] Das jeweils erfindungsgemäß verarbeitete Stahlflachprodukt kann im kalt- oder warmgewalzten Zustand mit bereits vorgebeizter oder ungebeizter Oberfläche angeliefert werden. Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens wirken sich besonders bei der Verarbeitung von ungebeiztem Warmband aus, wobei sich die erfindungsgemäße Vorgehensweise bei der Verarbeitung von Schmalband als besonders wirtschaftlich herausgestellt hat.

[0022] Im Arbeitsschritt b) durchläuft das jeweils zu beschichtende Stahlflachprodukt ein Beizbecken, in dem auf ihm haftender Zunder entfernt wird. Die Beizdauer beträgt dabei optimaler Weise 10 - 120 s. Neben der Reinigung erfolgt bereits beim Beizen eine Aktivierung der Oberfläche des zu beschichtenden Stahlflachprodukts. Als Beizmittel können an sich zu diesem Zweck bekannte Flüssigkeiten eingesetzt werden, die auf einer Säure, insbesondere Salz- oder Schwefelsäure, basieren. Hierbei hat sich für die Effektivität des Beizvorgangs eine Beizmitteltemperatur von 30 - 100 °C als besonders vorteilhaft herausgestellt. Bei in den genannten Bereichen liegenden Beiztemperaturen und Beizzeiten wird ein optimaler Reinigungseffekt erzielt und eine zu starke Anbeizung der Korngrenzen an der Stahloberfläche vermieden. Weiterhin wird durch Einhaltung des erfindungsgemäß vorgegebenen Temperaturbereichs ein übermäßiger Verdampfungsverlust vermieden. Dies gilt insbesondere dann, wenn die maximale Beiztemperatur auf 70 °C beschränkt ist.

[0023] Die Fe-Konzentration im Beizmittelbad sollte zwischen 5 - 130 g/l liegen, um ebenfalls eine optimale Wirksamkeit des Beizvorgangs zu unterstützen.

[0024] Nach dem Beizen wird auf dem Stahlflachprodukt zurückgebliebenes Beizmittel durch Spülen des Stahlflachprodukts mit einem wässrigen Medium entfernt. Die Spülzeit beträgt hier optimalerweise 10 - 30 s bei einer Spülmitteltemperatur von optimalerweise 30 - 100 °C, insbesondere 30 - 70 °C. Durch Einhaltung dieser Spültemperatur- und Spülzeitbereiche ist ein effektives Abspülen der Restsäure gewährleistet, so dass Einschleppungen von Beizrückständen in das folgende Fluxbad vermieden werden. Wird die für die Spültemperatur angegebene Obergrenze überschritten, erhöht der verstärkte Verdampfungsverlust an Spülmedium die Betriebskosten. Die maximale Spültemperatur beträgt deshalb vorteilhafter Weise 70 °C.

[0025] Besondere Bedeutung kommt beim erfindungsgemäßen Verfahren dem Arbeitsschritt d) zu, bei dem das Stahlflachprodukt ein Fluxen durchläuft. Der Zweck dieser Behandlung besteht darin, die Aktivierung der im Zuge des Beizens bereits aktivierten Oberfläche des Stahlflachprodukts zu vervollständigen und eine Rückpassivierung zu verhindern. Hierzu wird das Stahlflachprodukt durch ein Flussmittel geleitet, das nach Maßgabe der Erfindung in der oben angegebenen Weise durch die Zugabe von Ammoniumchlorid so eingestellt ist, dass betriebssicher gute Beschichtungsergebnisse erzielt werden.

[0026] Ammonium-Ionen sind in Gehalten von 5 - 12 g/l, Chlorid-Ionen in Gehalten von 210 - 250 g/l und Zink-Ionen in Gehalten von 140 - 160 g/l im das erfindungsgemäß vorgegebenen Flussmittelbad bildenden Fluxmedium enthalten, damit während des Trocknens ein $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ -Salzgemisch an der Stahloberfläche entsteht. Dieses bildet durch thermische Spaltung während des Trocknens HCl, was eine Aktivierung sowohl gegenüber der Stahloberfläche als auch gegenüber der Oberschlacke des Beschichtungsbad sicherstellt. Bei Über-/ oder Unterschreitung der angegebenen Grenzen ist die Aktivierung nicht effektiv oder das Abbrennen des Fluxmediums während des Trocknens zu stark. Insbesondere zeigt sich bei einem zu geringen Chlorid-Ionen-Anteil eine nicht ausreichende Reduktion von Oberflächenschlacke. Ist der Anteil an Chlorid- und Zink-Ionen zu hoch, können sich bereits im flüssigen Fluxmedium Chlorhydroxozinksäuren bilden, die die Eisenauflösung in den Fluxmediumkessel unnötig erhöhen.

[0027] Kalium-Ionen sind im Fluxmedium in Gehalten von 30 - 40 g/l vorhanden, da durch die Zugabe von Kalium-Ionen das Flussmittel gegenüber dem Angriff oder der Reaktion mit dem Al des Beschichtungsbad stabilisiert wird. Dadurch reduziert sich die Rauchentwicklung beim Eintauchen des Stahlbands in das Beschichtungsbad, was sich wiederum positiv auf Umwelt- und den Arbeiterschutz auswirkt. Ist der Kalium-Ionen-Anteil des Fluxmediums zu

gering, zeigt sich dieser Effekt nicht ausreichend effektiv. Ist der Kalium-Ionen-Gehalt dagegen zu hoch, kann der Aktivierungseffekt des Fluxmediums zu schwach sein. Jeweils optional können Kalzium-Ionen in Gehalten von 0,5 - 1,5 g/l, Natrium-Ionen in Gehalten von 0,5 - 1,5 g/l und Magnesium-Ionen in Gehalten von < 1 g/l im erfindungsgemäß verwendeten Fluxmedium vorhanden sein. Ca, Na und Mg unterstützen die Wirkung der im Fluxmittel pflichtweise vorhandenen Kalium-Ionen und reduzieren die Oberflächenspannung des Fluxmittels. Dies verbessert die Benetzung der Stahloberfläche durch das Fluxmedium. Eine Erhöhung der jeweiligen Gehalte über die jeweils zugeordnete Obergrenze hinaus verringert die Rauchentwicklung jedoch nicht weiter, sondern kann zu einer Schwächung des Aktivierungseffekts des Fluxmediums führen.

[0028] Ionen von Fe, Mn, Al, Mo, Ni, P, Si, Sr, Li können als unvermeidbare Verunreinigungen in geringen Spuren vorhanden sein, wobei deren Gehalt jeweils weniger als 10 mg/l betragen soll.

[0029] Optimale Ergebnisse der Flux-Behandlung ergeben sich dann, wenn die Eintauchdauer, über die der jeweils in das Flussmittelbad tauchende Abschnitt des Stahlflachprodukts dem Flussmittel ausgesetzt ist, 10 - 120 s beträgt. Die Wirksamkeit des Flussmittels kann dadurch gesteigert werden, dass seine Temperatur 40 - 100 °C, insbesondere 40 - 70 °C, beträgt. Bei Einhaltung dieser für die Eintauchdauer und die Fluxmitteltemperatur vorgegebenen Bereiche wird bei Vermeidung eines übermäßigen Verdampfungsverlustes ein optimaler Feinstreinigungseffekt der Stahloberfläche erzielt und ein übermäßiger Angriff der Korngrenzen an der Stahloberfläche vermieden.

[0030] Über die im Bereich von 1,25 - 1,45 g/cm³ eingestellte Dichte des Flussmittels kann dabei Einfluss auf das Auflagengewicht der auf dem Stahlsubstrat zu erzeugenden Beschichtung genommen werden. Wird die für die Dichte des Fluxmediums erfindungsgemäß vorgegebene Untergrenze unterschritten, ist das Medium zu wässrig und der Feinstreinigungseffekt der Stahloberfläche zu gering. Wird dagegen die für die Dichte des Fluxmediums erfindungsgemäß vorgesehene Obergrenze überschritten, ist das Fluxen zu scharf und die Korngrenzen an der Stahloberfläche können zu stark angegriffen werden.

[0031] Sollen beispielsweise Zn-basierte Überzüge mit einem Auflagengewicht von 400 - 600 g/m² auf das jeweilige Stahlflachprodukt aufgebracht werden, so haben sich Flussmittelbäder mit einer Dichte von 1,25 - 1,35 g/cm³ bewährt. Sollen dagegen Zn-basierte Überzüge mit einem Auflagengewicht von weniger als 400 g/m² auf das jeweilige Stahlflachprodukt aufgebracht werden, so haben sich Flussmittelbäder mit einer Dichte von >1,35 - 1,45 g/cm³ als günstig erwiesen.

[0032] Zur besonderen Wirksamkeit des erfindungsgemäß eingesetzten Flussmittels trägt es darüber hinaus bei, wenn sein pH-Wert 4 - 4,5 beträgt. Wird die für den pH-Wert des Fluxmediums angegebene Obergrenze überschritten, ist das Medium zu wässrig und der Feinstreinigungseffekt der Stahloberfläche zu gering. Wird die für den pH-Wert des Fluxmediums angegebene Untergrenze unterschritten, ist das Fluxen wiederum zu scharf und die Korngrenzen an der Stahloberfläche können zu stark angegriffen werden.

[0033] Im Arbeitsschritt e) wird das aus dem Flussmittelbad austretende Stahlflachprodukt getrocknet und auf die Eintrittstemperatur gebracht, mit der es in das anschließend durchlaufene Schmelzenbad eintritt. Die Mindesttemperatur sollte dabei so hoch sein, dass das auf der Stahlflachprodukt-Oberfläche aus dem Flussmittelbad mitgeführte Fluxmedium ausreichend angetrocknet wird, um Benetzungstörungen bei der Beschichtung im Schmelzenbad zu vermeiden. Gleichzeitig sollte die Trocknungstemperatur jedoch nicht zu hoch sein, um ein Abbrennen des Fluxmediums zu vermeiden. Als besonders geeigneter Temperaturbereich für die Trocknung hat es sich deshalb erwiesen, wenn das Stahlflachprodukt auf eine Temperatur von 100 - 230 °C erwärmt wird. Die Bandeintrittstemperatur sollte während des Trocknens für mindestens 10 s gehalten werden, um das Stahlflachprodukt adäquat durchzuwärmen. Die maximal zulässige Trocknungsdauer hängt von der Leistungsfähigkeit der jeweils eingesetzten Trocknungsanlage ab. Praktische Versuche haben hier belegt, dass bei den in der heutigen Praxis eingesetzten Anlagen eine Höchstdauer von 30 s sinnvoll ist.

[0034] Im Arbeitsschritt f) durchläuft das Stahlflachprodukt das Schmelzenbad. Optimale Beschichtungsergebnisse ergeben sich dabei dann, wenn die Verweildauer, über die der jeweilige Abschnitt des Stahlflachprodukts dem Schmelzenbad ausgesetzt ist, 1 - 120 s, insbesondere 1 - 60 s, beträgt. Dabei können über eine entsprechend eingestellte Legierung des Schmelzenbads Zn- oder Al-Überzüge auf dem jeweiligen Stahlflachprodukt erzeugt werden. Zu den Zn- oder Al-basierten Überzügen zählen dabei:

- Z-Überzüge, die basierend auf einem Schmelzenbad erzeugt werden, das neben Zn und herstellungs- und prozessbedingt unvermeidbaren Verunreinigungen Al in Gehalten von mehr als 0,10 Gew.-% und bis zu 0,3 Gew.-%, Si in Gehalten von bis zu 0,2 Gew.-% und Fe in Gehalten von weniger als 0,5 Gew.-% enthält,
- ZA-Überzüge, die basierend auf einem Schmelzenbad erzeugt werden, das neben Zn und herstellungs- und prozessbedingt unvermeidbaren Verunreinigungen Al in Gehalten von mehr als 0,10 Gew.-% und bis zu 5 Gew.-%, Si in Gehalten von bis zu 0,2 Gew.-% und Fe in Gehalten von weniger als 0,5 Gew.-% enthält,
- ZM-Überzüge, die basierend auf einem Schmelzenbad erzeugt werden, das neben Zn und herstellungs- und prozessbedingt unvermeidbaren Verunreinigungen Al in Gehalten von mehr als 0,10 Gew.-% und bis zu 8,0 Gew.-%,

Mg in Gehalten von 0,2 - 8,0 Gew.-%, Si in Gehalten von weniger als 2,0 Gew.-%, Pb in Gehalten von weniger als 0,1 Gew.-%, Ti in Gehalten von weniger als 0,2 Gew.-%, Ni in Gehalten von weniger als 1 Gew.-%, Cu in Gehalten von weniger als 1 Gew.-%, Co in Gehalten von weniger als 0,3 Gew.-%, Mn in Gehalten von weniger als 0,05 Gew.-%, Cr in Gehalten von weniger als 0,1 Gew.-%, Sr in Gehalten von weniger als 0,5 Gew.-%, B in Gehalten von weniger als 0,1 Gew.-%, Bi in Gehalten von weniger als 0,1 Gew.-%, Cd in Gehalten von weniger als 0,1 Gew.-% und Fe in Gehalten von weniger als 3,0 Gew.-% enthält, wobei für das Verhältnis $\%Al/\%Mg$ des Al-Gehalts $\%Al$ zum Mg-Gehalt $\%Mg$ gilt $\%Al/\%Mg \leq 1$,

- ZF-Überzüge, die basierend auf einem Schmelzenbad erzeugt werden, das neben Zn und herstellungs- und prozessbedingt unvermeidbaren Verunreinigungen Al in Gehalten von mehr als 0,1 Gew.-% und bis zu 0,15 Gew.-%, Si in Gehalten von bis zu 0,2 Gew.-% und Fe in Gehalten von weniger als 0,5 Gew.-% enthält, sowie
- AS-Überzüge, die basierend auf einem Schmelzenbad erzeugt werden, das neben Al und herstellungs- und prozessbedingt unvermeidbaren Verunreinigungen Si in Gehalten von 1 - 15 Gew.-% und Fe in Gehalten von 1,0 - 5,0 Gew.-% enthält.

[0035] Versuche haben belegt, dass Stahlflachprodukte, die aus unter die oben genannte Legierungsvorschrift fallenden rostfreien CrNi-Stählen gefertigt und in erfindungsgemäßer Weise prozessiert worden sind, sich mit jedem der voranstehend erläuterten Überzüge beschichten lassen und dass sich aus einem Baustahl der oben angegebenen Art gefertigte Stahlflachprodukte besonders gut mit einem in erfindungsgemäßer Weise aufgetragenen ZM-Überzug gegen Korrosion schützen lassen. Stahlflachprodukte, die aus nicht rostendem Stahl hergestellt und in erfindungsgemäßer Weise mit einem AS-Überzug versehen sind, eignen sich insbesondere bei Hochtemperaturanwendungen. Durch die AS-Beschichtung werden solche Stahlflachprodukte gegen die Bildung von Anlauffarben geschützt.

[0036] Im Fall, dass es sich bei dem Schmelzenbad um ein Zn-basiertes Bad handelt, beträgt die Schmelzenbadtemperatur 430 - 700 °C, typischerweise 430 - 530 °C, während bei einem Schmelzenbad, das Al-basiert ist, die Badtemperatur typischerweise bis zu 780 °C, insbesondere 650 - 780 °C, beträgt.

[0037] Soll das schmelztauchbeschichtete Stahlflachprodukt in-line thermisch nachbehandelt werden (Galvannealing), um einen Fe-Zn-Legierungsüberzug zu erzeugen, so hat es sich bewährt, wenn das Schmelzenbad so eingestellt wird, dass auf dem Stahlsubstrat ein ZF-Überzug erzeugt wird.

[0038] Ebenso optional wie die Galvannealing-Behandlung kann das erhaltene schmelztauchbeschichtete Stahlflachprodukt einer Passivierung durch eine entsprechende chemische Behandlung oder einem Nachwalzen unterzogen werden, um eine Maßhaltigkeit und seine mechanischen Eigenschaften zu verbessern.

[0039] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 eine Anlage zum Schmelztauchbeschichten mit den für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erforderlichen und optional zusätzlich vorgesehenen Arbeitsstationen;
- Fig. 2 eine Querschliffdarstellung eines Stahlflachprodukts mit in erfindungsgemäßer Weise auf ein Stahlflachprodukt appliziertem ZM-Überzug;
- Fig. 3 eine Querschliffdarstellung eines Stahlflachprodukts mit in erfindungsgemäßer Weise auf ein Stahlflachprodukt appliziertem AS-Überzug;
- Fig. 4 eine Querschliffdarstellung eines Stahlflachprodukts mit in erfindungsgemäßer Weise auf ein Stahlflachprodukt appliziertem ZM-Überzug.

[0040] Die Anlage 1 zum Schmelztauchbeschichten eines als warmgewalztes und zu einem Coil C gewickeltes Band bereitgestellten Stahlflachprodukts P umfasst in einer in Förderrichtung F in-line aufeinander folgenden Aufstellung eine Abhaspelstation 2, eine Beizstation 3, eine Spülstation 4, eine Flux-Station 5, eine Trocknungsstation 6, eine Schmelztauchstation 7 und eine Kühlstation 8 und eine Aufhaspelstation 9.

[0041] In der Abhaspelstation 2 wird das zu beschichtende Stahlflachprodukt P vom jeweiligen Coil C abgewickelt und durchläuft zunächst die Beizstation 3 und darauffolgend die Spülstation 4, bevor es in die Flux-Station 5 gelangt. Das aus der Flux-Station 5 austretende Stahlflachprodukt P durchläuft die Trocknungsstation 6 und wird dann in das Schmelzenbad S der Schmelztauchstation 7 geleitet. Das aus dem Schmelzbad S austretende Stahlflachprodukt P durchläuft anschließend die Kühlstation 8, in der es auf Raumtemperatur abgekühlt wird, bevor es in der Aufhaspelstation 9 wieder zu einem Coil gewickelt wird.

[0042] In der Beschichtungsanlage 1 sind 55 Versuche mit als warmgewalzte Bänder angelieferten Stahlflachprodukten

P durchgeführt worden, die aus unterschiedlichen Stählen W1, W2, W3, W4, W5, W6, W7 hergestellt worden sind. Die jeweilige Zusammensetzung der Stähle W1 - W7 ist in Tabelle 1 angegeben. Bei den Stählen W1 - W4 handelt es sich um konventionelle Baustähle, während die Stähle W5 - W7 konventionelle nicht rostende CrNi-Edelstähle sind.

[0043] Die jeweils verarbeiteten Stahlflachprodukte P haben in der Beizstation 3 ein konventionelles auf Salzsäure (basierendes Beizmittelbad B durchlaufen, das auf eine Temperatur TB erwärmt worden ist und das vom jeweiligen Abschnitt des jeweiligen Stahlflachprodukts P innerhalb einer Beizdauer tB passiert worden ist.

[0044] Anschließend haben die Stahlflachprodukte P in der Spüleinrichtung 4 ein aus vollentsalztem Wasser bestehendes Spülbad V durchlaufen, das auf eine Temperatur TS erwärmt worden ist und das vom jeweiligen Abschnitt des jeweiligen Stahlflachprodukts P innerhalb einer Spüldauer tS absolviert worden ist.

[0045] Daraufhin sind die Stahlflachprodukte P in der Flux-Station 5 durch ein Flussmittelbad X geleitet worden, das vom jeweiligen Abschnitt des jeweiligen Stahlflachprodukts P innerhalb einer Dauer tF durchlaufen worden ist und eine Temperatur TF, einen pH-Wert pH_F und eine Dichte r-F hatte. Dabei sind bei den Versuchen zwölf unterschiedlich zusammengesetzte Flussmittelbäder X eingesetzt worden. Die zwölf Zusammensetzungen X1 - X12 der Flussmittelbäder X sind in Tabelle 2 angegeben.

[0046] In der Trocknungsstation 6 sind die Stahlflachprodukte getrocknet und auf die jeweilige Badeintrittstemperatur TE gebracht worden.

[0047] Anschließend haben die Stahlflachprodukte P in der Schmelztauchstation 7 das jeweilige Schmelzenbad S durchlaufen, das auf einer Temperatur TBad gehalten worden ist.

[0048] Beim Austritt aus der Schmelztauchstation 7 ist bei den Stahlflachprodukten die Dicke des jeweils aufgetragenen Schmelztauchüberzugs in an sich bekannter Weise mittels einer hier nicht gezeigten Abstreifeinrichtung eingestellt worden.

[0049] In den Tabellen 3a,3b sind für insgesamt 55 Versuche die jeweils eingestellten Betriebsparameter zusammengefasst. Tabelle 3a enthält dabei die erfindungsgemäß durchgeführten Versuche, die ein gutes, fehlerfreies Beschichtungsergebnis erbracht haben, während in den Tabellen 3b,3c die Versuche zusammengefasst sind, die fehlerhafte Beschichtungsergebnisse ergeben haben.

[0050] Für jeden der 55 Versuche sind dabei der jeweilige Stahl W1 - W7, aus dem das jeweils verarbeitete Stahlflachprodukt P bestand, die jeweilige Temperatur TB des Beizmittels, die Beizdauer tB, die Temperatur TS des Spülmittels und die Spülzeit tS, das in der Flux-Station 5 jeweils durchlaufene Flussmittelbad X1 - X12, die Dauer tF, in der das jeweilige Stahlflachprodukt das jeweilige Flussmittelbad X1 - X12 durchlaufen hat, die jeweilige Flussmittelbad-Temperatur TF, der jeweilige pH-Wert pH_F und die jeweilige Dichte r-F des jeweiligen Flussmittelbads X1 - X12, die jeweilige Trocknungs- bzw. Badeintrittstemperatur TE, die Zusammensetzung des jeweiligen Schmelzenbads S, die Temperatur TBad des jeweiligen Schmelzenbads S und das jeweils auf einer der beschichteten Seiten des Stahlflachprodukts P erreichte Auflagengewicht AG angegeben. Die Verweildauer in der Trocknungsstation betrug jeweils 20 s und die im Schmelzenbad jeweils 10 s.

[0051] Die in Fig. 2 wiedergegebene Querschliffdarstellung ist an dem in Versuch 40 mit einem ZM-Überzug beschichteten erfindungsgemäßen Edelstahl-Stahlflachprodukt genommen worden.

[0052] Die in Fig. 3 wiedergegebene Querschliffdarstellung ist an dem in Versuch 51 mit einem AS-Überzug beschichteten erfindungsgemäßen Edelstahl-Stahlflachprodukt genommen worden.

[0053] Die in Fig. 4 wiedergegebene Querschliffdarstellung ist an dem in Versuch 28 mit einem ZM-Überzug beschichteten erfindungsgemäßen Baustahl-Stahlflachprodukt genommen worden.

[0054] Ein Vergleich der Figuren 2 und 4 ergibt, dass die beiden Verfahrensvarianten, bei denen das jeweilige Stahlflachprodukt P mit einem ZM-Überzug Z schmelztauchbeschichtet worden ist, unabhängig vom Werkstoff des jeweiligen Stahlsubstrats zu annähernd identischen Überzügen führen. So weist der jeweilige Überzug Z eine Deckschicht aus Zn-Mischkristallen (η -Phase) mit zwischen den Zn-Mischkristallen ausgeprägten ZnMg_2 -Phasen sowie eine zwischen dem Stahlflachprodukt P und der Deckschicht ausgebildete, aus Fe-Zn-Phasen bestehende Legierungsschicht Fe-Zn auf, über die die Deckschicht an das durch das Stahlflachprodukt P gebildete Stahlsubstrat dauerhaft haftend angebunden ist.

[0055] Beim in Fig. 3 dargestellten AS-Überzug A liegt eine Deckschicht AS aus AlSi-Phasen auf einer Fe-Al-Si-Legierungsschicht Fe-Al-Si, über die in diesem Fall die Deckschicht AS an das Stahlflachprodukt P angebunden ist.

Tabelle 1

Stahl	C	Si	Mn	Al	Cr	Nb	Mo	Ti	Ni
W1	0,08	0,06	0,50	0,050	0,12	0,003	0,05	0,023	0,12
W2	0,15	0,06	0,80	0,050	0,12	0,003	0,05	0,023	0,12
W3	0,055	0,04	0,30	0,060	0,060	0,004	0,020	0,004	0,090

EP 2 821 520 A1

(fortgesetzt)

Stahl	C	Si	Mn	Al	Cr	Nb	Mo	Ti	Ni
W4	0,080	0,48	1,25	0,070	0,15	0,050	0,040	0,008	0,15
W5	0,03	2,00	2,00	0,20	18,50	1,00	2,50	1,00	13,00
W6	0,15	2,00	2,00	0,20	19,00	1,00	0,80	1,00	9,50
W7	0,07	2,00	2,00	0,20	17,00	0,00	0,00	1,00	10,50
Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen, Angaben in Gew.-%									

Tabelle 2

Fluxnr.	Chlorid- lonen	Zink- lonen	Ammonium- lonen	Kalium- lonen	Natrium- lonen	Kalzium- lonen	Magnesium- lonen
X1	210	150	4*)	0*)	1	0	0
X2	210	150	4*)	0*)	0,6	0,7	0,8
X3	210	150	5	35	0,5	1	0,5
X4	210	150	5	35	0,5	1,5	0
X5	185*)	145	7	35	0,8	1,5	0,7
X6	235	160	8,5	30	1	0,5	0,7
X7	235	160	8,5	20*)	1,5	1,5	1
X8	235	160	8,5	60*)	1,5	0,9	0
X9	235	160	10	40	1,5	0,9	0,2
X10	250	150	12	35	0,8	1,1	0
X11	250	150	12	35	1,2	1,1	0
X12	260*)	150	13*)	35	1,2	1,1	2*)
Angaben in g/l, *) nicht erfindungsgemäß							

Tabelle 3a (erfindungsgemäße Versuche)

Versuch	Stahl	TB [°C]	tB [s]	TS [°C]	tS [s]	Flussmittel	TF [°C]	tF [s]	pH-F	r_F [g/cm ³]	TE [°C]	Schmelzenbad [Gew.-%]				TBad [°C]	AG [g/m ²]
												Basismetall	Al	Mg	Si	Fe	
3	W1	50	30	50	15	X3	60	30	4	1,29	180	Zn	0,8	0,9	-	-	400
4	W1	50	40	50	20	X4	60	40	4,3	1,41	180	Zn	0,8	0,9	-	-	100
10	W2	50	30	50	15	X10	60	30	4,4	1,32	180	Zn	0,8	0,9	-	-	500
11	W2	60	30	50	15	X11	60	30	4,3	1,28	180	Zn	0,8	0,9	-	-	500
15	W2	50	30	50	15	X3	60	30	4	1,29	180	Zn	0,8	0,9	-	-	400
16	W3	50	30	50	15	X4	60	30	4,3	1,41	180	Zn	0,8	0,9	-	-	100
18	W3	50	30	50	15	X6	60	30	4,2	1,28	180	Zn	0,8	0,9	-	-	550
22	W3	50	30	50	15	X10	60	30	4,4	1,32	180	Zn	0,8	0,9	-	-	400
23	W4	50	30	50	15	X11	60	30	4,3	1,28	180	Zn	0,8	0,9	-	-	400
27	W4	50	30	50	15	X3	60	30	4	1,29	180	Zn	0,6	0,9	-	-	400
28	W4	50	30	50	15	X4	60	30	4,3	1,41	180	Zn	0,2	0,9	-	-	100
30	W5	50	30	50	15	X6	60	30	4,2	1,28	180	Zn	1,5	4,8	-	-	450
33	W5	50	30	50	15	X9	60	30	4,3	1,32	180	Zn	0,2	0,9	-	-	450
34	W4	50	30	50	15	X10	60	30	4,4	1,32	180	Zn	0,2	0,9	-	-	450
35	W4	50	30	50	15	X11	60	30	4,3	1,28	180	Zn	0,2	0,9	-	-	450
39	W6	50	30	55	15	X3	60	30	4	1,29	180	Zn	0,2	1,1	-	-	500
40	W6	50	30	55	15	X4	70	30	4,3	1,41	180	Zn	0,2	1,1	-	-	200
45	W7	50	30	55	15	X9	70	30	4,3	1,32	180	Zn	0,8	0,9	-	-	450
49	W5	50	30	50	15	X10	60	30	4,4	1,32	180	Al	-	-	9,5	3,5	100
50	W5	50	30	50	15	X10	60	30	4,4	1,32	180	Al	-	-	9,5	3,5	100
51	W7	50	30	50	15	X11	60	30	4,3	1,28	220	Al	-	-	9,5	3,5	100
52	W6	50	30	50	15	X11	60	30	4,3	1,28	220	Al	-	-	10,5	3,2	150
53	W7	50	30	50	15	X11	60	30	4,3	1,28	220	Al	-	-	10,5	3,2	150

Tabelle 3b (nicht erfindungsgemäße Versuche)

Versuch	Stahl	TB [°C]	tB [s]	TS [°C]	tS [s]	Flussmittel	TF [°C]	tF [s]	pH-F	r_F [g/cm ³]	TE [°C]	Schmelzenbad [Gew.-%]					TBad [°C]	AG [g/m ²]
												Basismetall	Al	Mg	Si	Fe		
1	W1	50	30	50	15	X1	60	30	4,6	1,3	180	Zn	0,8	0,9	-	-	465	400
2	W1	50	30	50	15	X2	60	30	4,3	1,29	180	Zn	0,8	0,9	-	-	465	400
5	W1	50	30	50	15	X5	55	30	4,2	1,24	180	Zn	0,8	0,9	-	-	465	450
6	W1	20	30	20	15	X6	20	30	4,2	1,28	180	Zn	0,8	0,9	-	-	465	450
7	W1	55	30	50	15	X7	60	30	4,2	1,29	180	Zn	0,8	0,9	-	-	465	450
8	W1	50	30	50	15	X8	60	30	4,4	1,28	180	Zn	0,8	0,9	-	-	465	500
9	W2	50	30	50	15	X9	60	30	4,3	1,32	180	Zn	0,8	0,9	-	-	465	500
12	W2	60	30	50	15	X12	60	30	4,4	1,37	180	Zn	0,8	0,9	-	-	465	100
13	W2	65	30	50	15	X1	60	30	4,6	1,3	180	Zn	0,8	0,9	-	-	465	400
14	W2	65	30	50	15	X2	60	30	4,3	1,29	80	Zn	0,8	0,9	-	-	465	400
17	W3	50	30	50	15	X5	60	30	4,2	1,24	180	Zn	0,8	0,9	-	-	465	550
19	W3	50	30	50	15	X7	60	30	4,2	1,29	180	Zn	0,8	0,9	-	-	465	550
20	W3	50	30	50	15	X8	60	30	4,4	1,28	180	Zn	0,8	0,9	-	-	465	400
21	W3	50	30	50	15	X9	60	30	4,3	1,32	180	Zn	0,8	0,9	-	-	465	400
24	W4	50	30	50	15	X12	60	30	4,4	1,37	180	Zn	0,8	0,9	-	-	465	100
25	W4	50	30	50	15	X1	60	30	4,6	1,3	180	Zn	0,6	0,9	-	-	465	400
26	W4	50	30	50	15	X2	60	30	4,3	1,29	80	Zn	0,6	0,9	-	-	465	400
29	W4	50	30	50	15	X5	60	30	4,2	1,24	180	Zn	0,2	1,1	-	-	455	100
31	W5	50	30	50	15	X7	60	30	4,2	1,29	180	Zn	1,5	4,8	-	-	455	450
32	W5	50	30	50	15	X8	60	30	4,4	1,28	180	Zn	1,5	4,8	-	-	455	450
36	W5	50	30	50	15	X12	60	30	4,4	1,37	180	Zn	0,2	0,9	-	-	455	100
37	W6	50	30	55	15	X1	60	30	4,6	1,3	180	Zn	0,2	1,1	-	-	455	500
38	W6	50	30	55	15	X2	60	30	4,3	1,29	180	Zn	0,2	1,1	-	-	455	500

Tabelle 3c (nicht erfindungsgemäße Versuche)

Versuch	Stahl	TB [°C]	tB [s]	TS [°C]	tS [s]	Flussmittel	TF [°C]	tF [s]	pH-F	r_F [g/cm ³]	TE [°C]	Schmelzenbad [Gew.-%]					TBad [°C]	AG [g/m ²]
												Basismetall	Al	Mg	Si	Fe		
41	W6	50	30	55	15	X5	70	30	4,2	1,24	180	Zn	1,5	9,5	-	-	455	400
42	W6	50	30	55	15	X6	70	30	4,2	1,28	180	Zn	1,5	9,5	-	-	455	450
43	W6	50	30	55	15	X7	70	30	4,2	1,29	180	Zn	0,8	0,9	-	-	465	450
44	W7	50	30	55	15	X8	70	30	4,4	1,28	180	Zn	0,8	0,9	-	-	465	450
46	W7	50	30	50	15	X10	60	30	4,4	1,32	250	Zn	0,8	0,9	-	-	465	400
47	W7	50	30	50	15	X11	60	30	4,3	1,28	250	Zn	0,8	0,9	-	-	500	400
48	W7	50	30	50	15	X12	60	30	4,4	1,37	180	Zn	0,8	0,9	-	-	465	100
54	W6	50	30	50	15	X2	60	30	4,3	1,29	180	Al	-	-	10,5	3,2	670	100
55	W7	50	30	50	15	X2	60	30	4,3	1,29	180	Al	-	-	9,5	3,5	670	150

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten eines Stahlflachprodukts mit einem metallischen, auf Zn oder Al basierenden Schutzüberzug umfassend folgende im kontinuierlichen Durchlauf absolvierte Arbeitsschritte:

a) Bereitstellen des Stahlflachprodukts;
 b) Beizen des Stahlflachprodukts zur Entfernung von auf dem Stahlflachprodukt haftendem Zunder und zur Aktivierung der Oberfläche des Stahlflachprodukts;
 c) Entfernen von auf dem gebeizten Stahlflachprodukt nach dem Beizen vorhandenem Beizmittel durch Spülen des Stahlflachprodukts mit einem wässrigen Medium;
 d) Durchleiten des gebeizten und gespülten Stahlflachprodukts durch ein Flussmittelbad, das aus einer wässrigen Lösung besteht, die neben prozess- und herstellungsbedingten Verunreinigungen Chlorid-Ionen und mindestens Ionen eines der Elemente aus der Gruppe "Zink, Ammonium und Kalium" sowie optional zusätzlich Ionen der Elemente "Na, Ca und Mg" und ebenso optional Spuren von Ionen der Elemente "Al, Fe, Mn, Mo, Ni, P, Sr, Si und Li" mit der Maßgabe enthält, dass

- die Gesamtkonzentration an Chlorid-Ionen $c(\text{Cl}^-)$ mindestens 210 g/l und höchstens 250 g/l,
- die Gesamtkonzentration an Zink-Ionen $c(\text{Zn}^{2+})$ mindestens 140 g/l und höchstens 160 g/l,
- die Gesamtkonzentration an Ammonium-Ionen $c(\text{NH}_4^+)$ mindestens 5 g/l und höchstens 12 g/l,
- die Gesamtkonzentration an Kalium-Ionen $c(\text{K}^+)$ mindestens 30 g/l und höchstens 40 g/l,
- die Gesamtkonzentration an optional vorhandenen Natrium-Ionen $c(\text{Na}^+)$ mindestens 0,5 g/l und höchstens 1,5 g/l,
- die Gesamtkonzentration an optional vorhandenen Kalzium-Ionen $c(\text{Ca}^{2+})$ mindestens 0,5 g/l und höchstens 1,5 g/l,
- die Gesamtkonzentration an optional vorhandenen Magnesium-Ionen $c(\text{Mg}^{2+})$ höchstens 1 g/l,
- die Gehalte an den in Spuren vorhandenen Elementen Al, Fe, Mn, Mo, Ni, P, Si, Sr und Li höchstens 10 mg/l und
- die Dichte des Flussmittelbads mindestens 1,25 g/cm³ und höchstens 1,45 g/cm³ beträgt;

e) Trocknen des aus dem Flussmittelbad austretenden Stahlflachprodukts und Erwärmen des Stahlflachprodukts auf eine 100 - 230 °C betragende Badeintrittstemperatur;
 f) Schmelztauchbeschichten des Stahlflachprodukts mit einem auf Zn oder Al basierenden metallischen Schutzüberzugs in einem Schmelzenbad, in das das Stahlflachprodukt mit der Badeintrittstemperatur eintritt;
 g) optional durchgeführtes thermisches, chemisches oder mechanisches Nachbehandeln des mit dem Schutzüberzug schmelztauchbeschichteten Stahlflachprodukts.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur des Flussmittelbads 40 - 100 °C beträgt.

3. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert des Flussmittelbades 4 - 4,5 beträgt.

4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Eintauchdauer, innerhalb der das Stahlflachprodukt durch das Flussmittelbad geleitet wird, 10 - 120 s beträgt.

5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Trocknungsdauer, über die das Stahlflachprodukt im Arbeitsschritt e) getrocknet wird, 10 - 30 s beträgt.

6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verweildauer des Stahlflachprodukts in dem Schmelzenbad 1 - 120 s beträgt.

7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur des Schmelzenbads 430 - 780 °C beträgt.

8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Stahlflachprodukt höchstens 600 mm breit ist.

9. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass das Schmelzenbad ein Z-, ZA-, ZM-, ZF- oder AS-Schmelzenbad ist.

10. Stahlflachprodukt, bestehend aus einem Baustahl, der neben Eisen und herstellungsbedingt unvermeidbaren Verunreinigungen (in Gew.-%)

C: 0,001- 0,7 %,

Mn: 0,10 - 2,0 %,

Al: 0,01 - 2,0 %,

sowie jeweils optional eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe "Si, P, S, Cr, Cu, Mo, N, Ni, Nb, Ti, V, Zr, B" mit der Maßgabe enthält, dass für die Gehalte an den optional zugegebenen Elementen gilt:

Si: 0,001 - 2,0 %,

P: bis zu 0,055 %,

S: bis zu 0,055 %,

Cr: 0,01 - 2,0 %,

Cu: bis zu 0,6 %,

Mo: bis zu 0,2 %,

N: bis zu 0,030 %,

Ni: bis zu 2,1 %,

Nb: bis zu 0,2 %,

Ti: bis zu 0,2 %,

V: bis zu 0,2 %,

Zr: bis zu 0,2 %,

B: bis zu 0,0060,

wobei das Stahlflachprodukt durch Anwendung des gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 ausgebildeten Verfahrens mit einem metallischen, auf Zn oder Al basierenden Schutzüberzug beschichtet ist.

11. Stahlflachprodukt bestehend aus einem rostfreien Edelstahl, der neben Eisen und herstellungsbedingt unvermeidbaren Verunreinigungen (in Gew.-%)

C: 0,001- 0,5 %,

Mn: 0,10 - 6,0 %,

Al : 0,01 - 2,0 %,

Cr: 5,0 - 30,0 %,

Ni: 2,00 - 30,0 %

sowie jeweils optional eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe "Si, Cu, Mo, N, Nb, Ti, V" mit der Maßgabe enthält, dass für die Gehalte an den optional zugegebenen Elementen gilt:

Si: 0,001 - 2,0 %,

Cu: bis zu 2,0 %,

Mo: bis zu 5,0 %,

N: bis zu 0,2 %,

Nb: bis zu 1,0 %,

Ti: bis zu 1,0 %,

V: bis zu 0,5 %,

wobei das Stahlflachprodukt durch Anwendung des gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 ausgebildeten Verfahrens mit einem metallischen, auf Zn oder Al basierenden Schutzüberzug beschichtet ist.

12. Stahlflachprodukt nach Anspruch 10 oder 11,
dadurch gekennzeichnet, dass der metallische Überzug ein Z-Überzug ist.

13. Stahlflachprodukt nach Anspruch 10 oder 11,
dadurch gekennzeichnet, dass der metallische Überzug ein ZA-Überzug ist.

14. Stahlflachprodukt nach Anspruch 10 oder 11,
dadurch gekennzeichnet, dass der metallische Überzug ein ZM-Überzug ist.

EP 2 821 520 A1

15. Stahlflachprodukt nach Anspruch 10 oder 11,
dadurch gekennzeichnet, dass der metallische Überzug ein ZF-Überzug ist.
16. Stahlflachprodukt nach Anspruch 10 oder 11,
dadurch gekennzeichnet, dass der metallische Überzug ein AS-Überzug ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

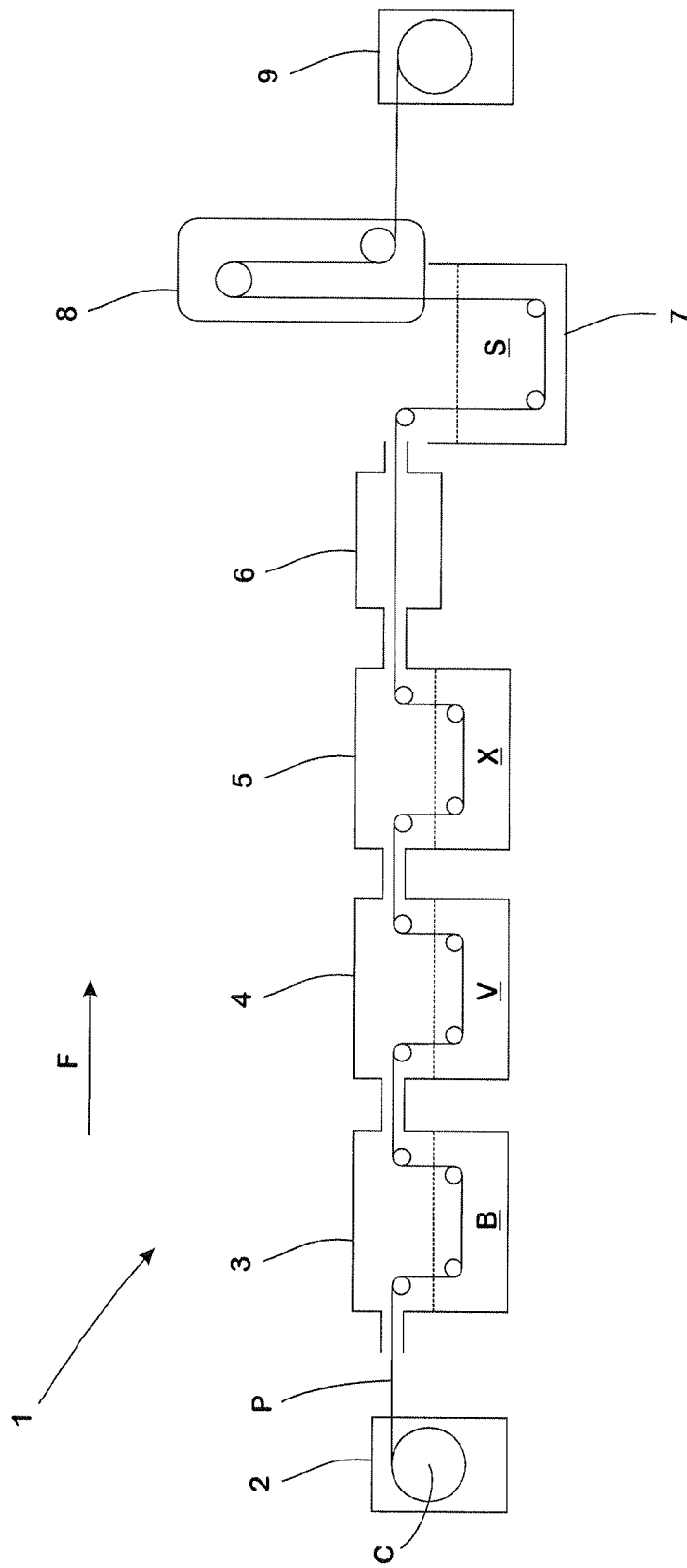


Fig. 1

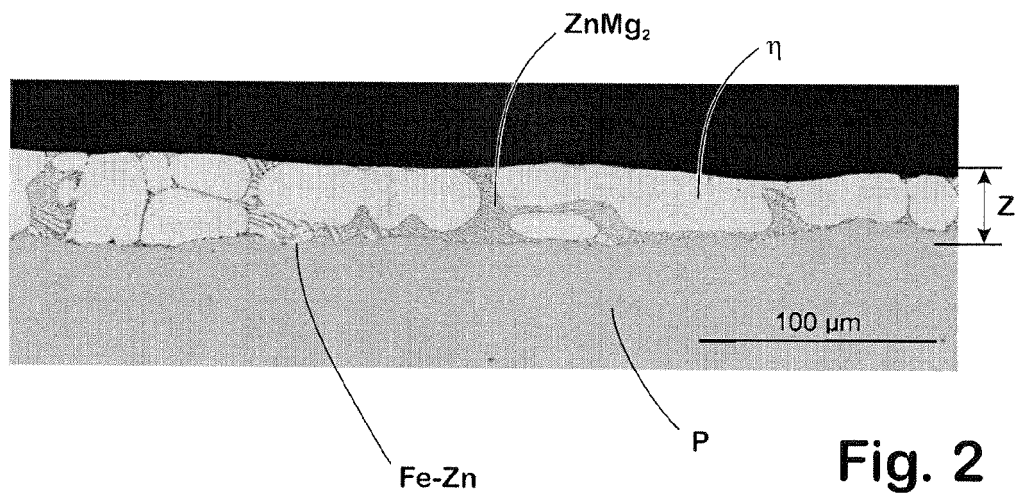


Fig. 2

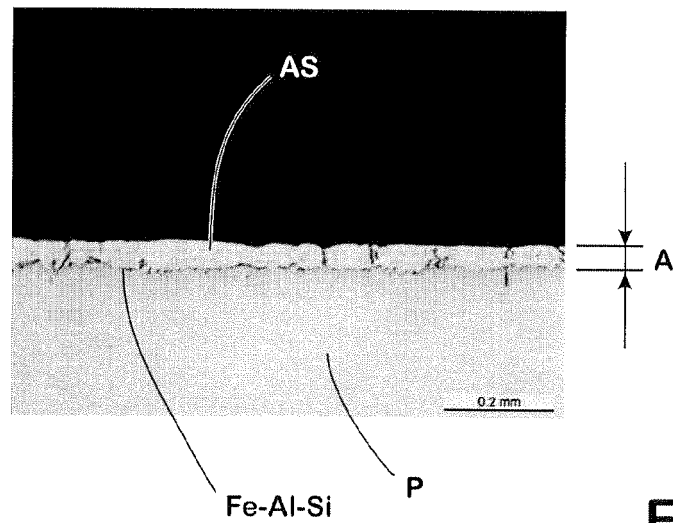


Fig. 3

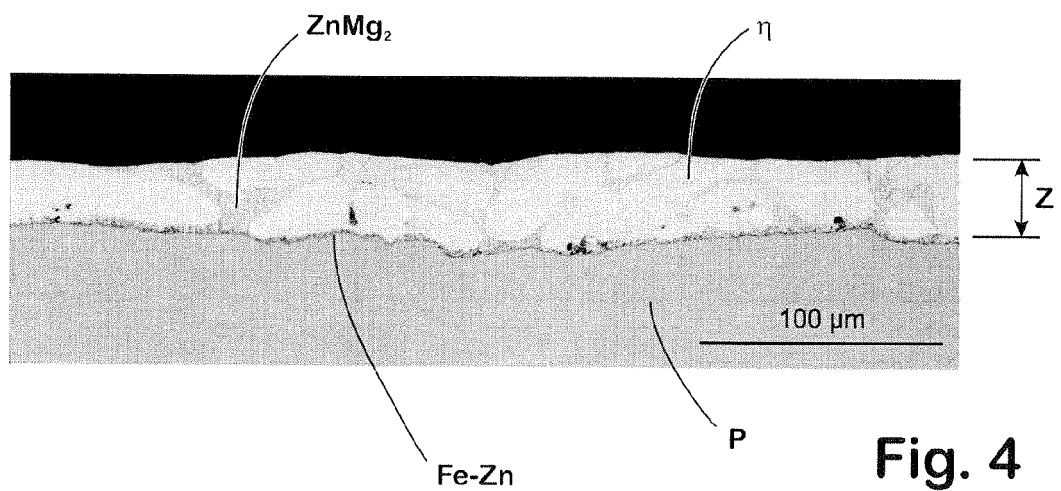


Fig. 4



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 13 17 4979

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	US 5 437 738 A (GERENROT YUM [US] ET AL) 1. August 1995 (1995-08-01) * Ansprüche 1,9,16 *	1-16	INV. C23C2/02 C23C2/30
A	WO 95/04607 A1 (FERRO TECH INC [US]; GERENROT YUM [US]; LEYCHKIS DAVID [US]; RANCK THO) 16. Februar 1995 (1995-02-16) * Ansprüche 21-33 *	1-16	
A	US 4 496 612 A (MCNUTT JAMES E [US] ET AL) 29. Januar 1985 (1985-01-29) * Ansprüche 1-10 *	1-16	
A	EP 0 012 301 A1 (BASF AG [DE]) 25. Juni 1980 (1980-06-25) * Ansprüche 1-3; Beispiele 1-5 *	1-16	
A	DE 38 14 372 A1 (DECA CHEMIE GMBH [DE]; LINNHOF GMBH [DE]) 9. November 1989 (1989-11-09) * das ganze Dokument *	1-16	
A	DE 101 07 936 A1 (FEUERVERZINKUNG HANNOVER GMBH [DE]) 5. September 2002 (2002-09-05) * das ganze Dokument *	1-16	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 20. August 2013	Prüfer Chalaftris, Georgios
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 : mündliche 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	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 13 17 4979

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

20-08-2013

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5437738 A	01-08-1995	KEINE	
WO 9504607 A1	16-02-1995	AU 7554394 A WO 9504607 A1	28-02-1995 16-02-1995
US 4496612 A	29-01-1985	AU 571392 B2 AU 2565484 A BR 8401197 A DE 3466897 D1 DK 156084 A EP 0150251 A1 ES 8605866 A1 GR 81882 A1 IN 162451 A1 JP S60141859 A US 4496612 A	14-04-1988 04-07-1985 13-08-1985 26-11-1987 28-06-1985 07-08-1985 16-09-1986 12-12-1984 28-05-1988 26-07-1985 29-01-1985
EP 0012301 A1	25-06-1980	DE 2852756 A1 EP 0012301 A1	12-06-1980 25-06-1980
DE 3814372 A1	09-11-1989	KEINE	
DE 10107936 A1	05-09-2002	KEINE	

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

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

- EP 1857566 A1 [0005]
- EP 2055799 A1 [0005]
- EP 1693477 A1 [0005]
- WO 2009030823 A1 [0007]