

(19)



(11)

EP 2 824 213 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

14.01.2015 Patentblatt 2015/03

(51) Int Cl.:

C23C 2/26 (2006.01)**C23C 22/34** (2006.01)**C23C 22/68** (2006.01)**C23G 1/10** (2006.01)**C23G 1/24** (2006.01)(21) Anmeldenummer: **13176397.1**(22) Anmeldetag: **12.07.2013**

(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: **Voestalpine Stahl GmbH****4020 Linz (AT)**

(72) Erfinder:

- **RIENER, Christian Karl**
4040 Linz (AT)

- **Fritz, Daniel Roman**
4020 Linz (AT)

- **Hagler, Josef**
4060 Leonding (AT)

- **Haslinger, Harald**
4040 Linz (AT)

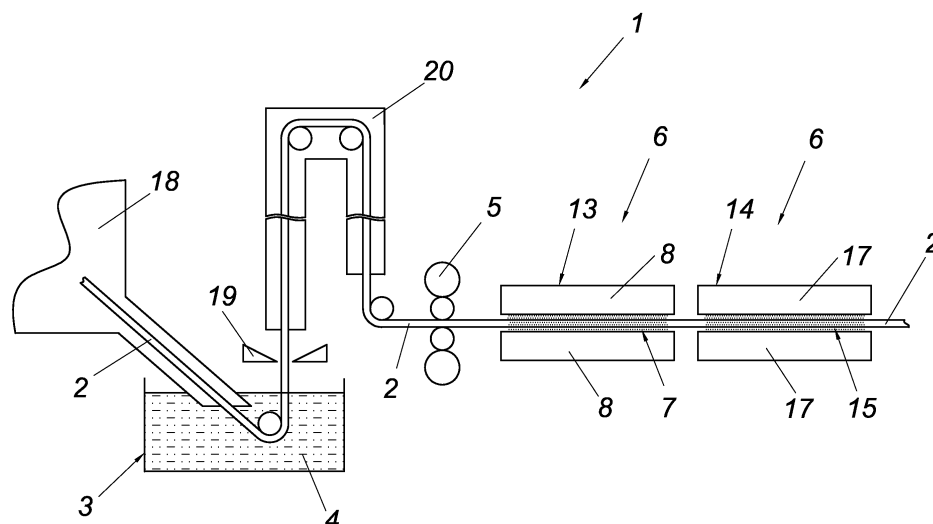
- **Holzer, Edmund**
4614 Marchtrenk (AT)

- **LUCKENEDER, Gerald**
4812 Pinsdorf (AT)

(74) Vertreter: **Jell, Friedrich****Bismarckstrasse 9
4020 Linz (AT)**(54) **Verfahren zur Verbesserung der Haftfähigkeit auf einem schutzbeschichteten Stahlblech**

(57) Es wird ein Verfahren zur Verbesserung der Haftfähigkeit auf einem schutzbeschichteten Stahlblech (2) gezeigt, bei dem in einem kontinuierlichen Verfahren eine Schutzbeschichtung auf Zn-Al-Mg Basis auf das Stahlblech (2) aufgebracht und in einem weiteren Schritt einer Oberflächenbehandlung (6) unterworfen wird, bei der unter Aufbringung einer wässrigen Zusammensetzung (7) die natürliche, Al₂O₃ und MgO aufweisende

Oxidschicht (9), ohne diese dabei zu dekapieren, modifiziert wird. Um die Haftfähigkeit am schutzbeschichteten Stahlblech deutlich zu erhöhen, wird vorgeschlagen, dass das schutzbeschichtete Stahlblech (2) dressiert und anschließend die natürliche Oxidschicht (9) mit einer wässrigen fluoridhaltigen Zusammensetzung (7) unter Reduktion ihres MgO-Anteils reagiert, um damit die natürliche Oxidschicht (9) zu modifizieren.

FIG.1**EP 2 824 213 A1**

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Haftfähigkeit auf einem schutzbeschichteten Stahlblech, bei dem in einem kontinuierlichen Verfahren eine Schutzbeschichtung auf Zn-Al-Mg Basis auf das Stahlblech aufgebracht und in einem weiteren Schritt einer Oberflächenbehandlung unterworfen wird, bei der unter Aufbringung einer wässrigen Zusammensetzung die natürliche, Al_2O_3 und MgO aufweisende Oxidschicht, ohne diese dabei zu dekapieren, modifiziert wird.

[0002] Verfahren zur Passivierung von schutzbeschichteten Stahlblechen sind hinlänglich bekannt. Beispielsweise können hierzu Chromatierung oder Phosphatierung (EP2092090B1) angeführt werden. All diesen Verfahren ist jedoch gemeinsam, die natürliche bzw. native Oxidschicht zu entfernen bzw. zu dekapieren und durch eine andere Passivierungsschicht zu ersetzen. Solche Passivierungsschichten können unter anderem auch zur Verbesserung der Haftung mit einer organischen Beschichtung, z.B. Lacken, beitragen. Nachteilig kann bei einer nachfolgenden Verarbeitung des schutzbeschichteten Stahlblechs ein teilweiser Abtrag der Passivierungsschicht nicht vermieden werden. Dies kann neben einem erhöhten Reinigungsbedarf in nachfolgenden Verfahrenszonen auch zu veränderten Verfahrensparametern führen, was die Reproduzierbarkeit der nachfolgenden Verarbeitung beeinträchtigen kann.

[0003] Alternativ dazu schlägt die WO2006045570A1 vor, diese Haftfähigkeit auf dem schutzbeschichteten Stahlband durch eine Modifizierung der natürlichen Oxidschicht zu erhöhen, ohne diese natürliche Oxidschicht dabei zu dekapieren. So wird im kontinuierlichen Verfahren der Schutzbeschichtung des Stahlbands eine Abkühlung des Stahlblechs mit einer wässrigen Zusammensetzung bzw. einem Kühlmedium vorgenommen, was die natürliche Oxidschicht der Schutzbeschichtung, beispielsweise aufweisend Zn, Mg und Al, verbessern soll. Der wässrigen Zusammensetzung können lösliche Salze zum Schutz der natürlichen Oxidschicht oder Phosphate zur Stabilisierung der Blechoberfläche zugegeben werden. Zu einer markanten Erhöhung der Haftfähigkeit kann solch ein Verfahren jedoch nicht führen.

[0004] Die Erfindung hat sich daher die Aufgabe gestellt, ausgehend vom eingangs geschilderten Stand der Technik ein Verfahren zu schaffen, mit dem die Oberfläche der Schutzbeschichtung unter möglichst geringem Aufwand derart modifiziert werden kann, dass sich damit die Haftfähigkeit am schutzbeschichteten Stahlblech deutlich erhöht.

[0005] Die Erfindung löst die gestellte Aufgabe dadurch, dass das schutzbeschichtete Stahlblech dressiert und anschließend die natürliche Oxidschicht mit einer wässrigen fluoridhaltigen Zusammensetzung unter Reduktion ihres MgO -Anteils reagiert, um damit die natürliche Oxidschicht zu modifizieren.

[0006] Wird das schutzbeschichtete Stahlblech dressiert und reagiert anschließend die natürliche Oxidschicht mit einer wässrigen fluoridhaltigen Zusammensetzung, so konnte überraschend festgestellt werden, dass damit der MgO -Anteil der natürlichen Oxidschicht der Schutzbeschichtung auf schonende Weise reduziert werden kann. Diese Modifizierung der Oxidschicht kann eine erhebliche Steigerung der Haftfestigkeit zur Folge haben, insbesondere hinsichtlich der Klebeignung und/oder Überlackierbarkeit eines schutzbeschichteten Stahlblechs. Beispielsweise kann damit also die Anbindung eines Klebstoffs verbessert werden, um so ein adhäsives Versagen an Klebestellen auszuschließen. Besonders aber kann sich die Erfindung gegenüber dem Stand der Technik dadurch abheben, dass diese verbesserte Haftfähigkeit ohne Dekapieren der Oxidschicht erreicht werden kann. Die Oxidschicht kann nämlich durch das erfindungsgemäße Dressieren für eine auf Fluorid ansprechende Verarmung von MgO aktiviert werden. Al, das eine vergleichsweise hohe Sauerstoffaffinität besitzt, kann sich deshalb primär in der Oxidschicht ausbilden bzw. die aufgrund der MgO -Reduktion frei werden Stellen der Oxidschicht besetzen. Letzteres kann insbesondere dazu beitragen, dass eine Diffusion von Magnesium in die Oxidschicht bzw. einen Magnesiumdurchbruch vermindern kann. Die sich auf einer Zn-Al-Mg Schutzbeschichtung natürlich ausbildende Oxidschicht kann damit verfahrenstechnisch einfach handhabbar in Richtung erhöhter Anteile an Al_2O_3 und/oder ZnO und verminderter Anteile an MgO verschoben werden. Erfindungsgemäß ist somit ein besonders gut reproduzierbares Verfahren geschaffen.

[0007] Im Allgemeinen wird erwähnt, dass unter der Maßeinheit ppm Gewichts-ppm zu verstehen sind. Zudem wird im Allgemeinen erwähnt, dass sich die Erfindung insbesondere zur Verbesserung der Haftfähigkeit einer organischen Beschichtung auf dem schutzbeschichteten Stahlblech eignen kann.

[0008] Einfach kontrollierbare Verfahrensbedingungen können geschaffen werden, wenn das Fluorid MgO der Oxidschicht herauslöst und in die wässrige Zusammensetzung überführt. Zudem kann damit das Aufwachsen einer Passivierungsschicht, insbesondere von MgF_2 , zurückgehalten werden, wodurch der natürliche Charakter der Oxidschicht erhalten werden kann.

[0009] Indem die Menge an Fluorid in der wässrigen Zusammensetzung auf das Herauslösen von Mg aus der Oxidschicht eingestellt ist, kann eine einfach handzuhabende Verfahrensvorschrift zur reproduzierbaren Modifizierung der Oxidschicht vorgeschlagen werden.

[0010] Für besonders vorteilhafte Verfahrensverhältnisse beim gerichteten Angriff auf das MgO der Oxidschicht kann die wässrige Zusammensetzung 20 bis 3500 ppm F, optional 0 bis 3500 ppm Na, 0 bis 20 ppm P, 0 bis 10 ppm Fe, 0 bis 10 ppm Ni, 0 bis 10 ppm Mn und/oder 0 bis 10 ppm Si und als Rest H_2O sowie herstellungsbedingt unvermeidbare Verunreinigungen aufweisen, wobei hierzu die wässrige Zusammensetzung einen pH-Wert von 4 bis 8 und eine Temperatur von 30 bis 95 °C (Grad Celsius) aufweisen kann. Zudem kann es ausreichen, mit der Einstellung des pH-Werts

von 5 bis 7,5 die Reaktionsgeschwindigkeit der wässrigen Zusammensetzung mit der Zn-Al-Mg Schutzbeschichtung verhältnismäßig einfach an eine Bandlaufgeschwindigkeit des kontinuierlichen Verfahrens angepasst werden. Außerdem kann mit einer sauren Einstellung des pH-Werts eine erhöhte Reduktion des MgO-Anteils in der Oxidschicht festgestellt werden. Eine Temperatur der wässrigen Zusammensetzung von 45 bis 90 °C kann ausreichen, deren Reaktionsgeschwindigkeit mit der nativen Oxidschicht weiter zu erhöhen. Weiters kann Fe, Ni, Mn, P und/oder Si zur Einleitung der MgO-Reduktion oder zur Stabilisierung der modifizierten Oxidschicht dienlich sein. Die unvermeidbaren Verunreinigungen können insgesamt kleiner 50 ppm sein.

[0011] Vorteilhaft kann sich eine Konzentration an Fluorid von 20 bis 3500 ppm in der wässrigen Zusammensetzung zum gerichteten Angriff auf MgO der Oxidschicht bzw. einem Herauslösen von Mg herausstellen. Als ausreichend hierfür kann jedoch bereits eine Konzentration an Fluorid von 30 bis 1500 ppm, vorzugsweise von 30 bis 300 ppm, sein.

[0012] Für eine ausreichende Reduktion an MgO kann die Schutzbeschichtung mit der wässrigen Zusammensetzung 0,5 bis 20 sec. (Sekunden), insbesondere 1,5 bis 15 sec. (Sekunden), oberflächenbehandelt werden. Zudem kann sich eine derart kurze Behandlung für ein kontinuierliches Verfahren besonders gut eignen.

[0013] Im Allgemeinen wird erwähnt, dass je nach Höhe des ppm-Werts an Fluorid in der wässrigen Zusammensetzung die Behandlungsdauer geringer ausfallen kann. So kann beispielsweise bei 1500ppm Fluorid mit einer Behandlungsdauer von 1,5 Sekunden das Auslagen gefunden werden, während bei 20ppm Fluorid eine Behandlungsdauer von 20 Sekunden angestrebt sein sollte, um der natürlichen Oxidschicht, ohne diese zu dekapieren, ihren MgO-Gehalt zu reduzieren.

[0014] Die Herstellung der wässrigen Zusammensetzung kann vereinfacht werden, wenn hierfür NaF verwendet wird.

[0015] Das erfindungsgemäße Verfahren kann sich insbesondere bei einer Schutzbeschichtung auszeichnen, die 0,1 bis 7 Gew.-% Aluminium, 0,2 bis 5 Gew.-% Magnesium und als Rest Zink sowie herstellungsbedingt unvermeidbare Verunreinigungen aufweist. Derartige Zn-Al-Mg Schutzbeschichtungen können eine Oxidschicht mit gegenüber unmodifizierten Oxidschichten gleicher Legierungszusammensetzung in ihrem MgO-Anteil besonders gut reduziert werden, was für eine erhebliche Steigerung der Haftfestigkeit genutzt werden kann.

[0016] Bevorzugt kann die vorstehend spezifizierte Schutzbeschichtung 1 bis 4 Gew.-% Aluminium und 1 bis 3 Gew.-% Magnesium aufweisen, um neben einer Verbesserung der Haftfestigkeit auch die Reproduzierbarkeit des Verfahrens zu erhöhen.

[0017] Die Aktivierung der Oxidschicht für eine nachfolgende Oberflächenbehandlung kann verbessert werden, wenn beim Dressieren des Stahlblechs Dressiereindrücke in die Schutzbeschichtung eingebracht werden. Zudem kann sich bei diesen Dressiereindrücken, vorzugsweise in deren Randbereichen, eine verbesserte Angriffsfläche für Fluorid ausbilden, um MgO vermehrt aus der natürlichen Oxidschicht zu lösen. Weiter konnte hier bzw. in diesem Randbereich die Ausbildung von Magnesiumfluorid (MgF_2) beobachtet werden, was die Haftfestigkeit noch weiter verbessern kann. Zudem kann nach der erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlung im Bereich der Dressiereindrücke vermehrt $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ (Zinkhydroxidcarbonat) anstelle von ZnO festgestellt werden, was die Haftfähigkeit zusätzlich verbessern kann.

[0018] Die Fluorid enthaltende wässrige Zusammensetzung kann auf einfache Weise von der Oberfläche der Schutzbeschichtung entfernt werden, wenn die Schutzbeschichtung unmittelbar nach der Oberflächenbehandlung mit der ersten, Fluorid enthaltenden wässrigen Zusammensetzung mit einer weiteren Flüssigkeit gespült wird. Zudem kann diese Nachbehandlung mit solch einer Flüssigkeit den Abtrag an MgO zusätzlich erhöhen, wobei sich hierfür als Flüssigkeit insbesondere H_2O auszeichnen kann.

[0019] Weist die zweite Flüssigkeit bis 20 ppm P und/oder Si, sowie als Rest H_2O und unvermeidbare Verunreinigungen auf, kann damit die in MgO reduzierte native Oxidschicht weiter stabilisiert werden. Bei P ist damit zu rechnen, dass dieses als Phosphat in der Flüssigkeit vorkommt.

[0020] Der Spülwirkung der zweiten Flüssigkeit kann erheblich verbessert werden, wenn die Flüssigkeit eine Temperatur von 20 bis 90 °C, insbesondere von 35 bis 85 °C aufweist.

[0021] Als ausreichende Spüldauer kann sich herausstellen, wenn die Schutzbeschichtung mit der zweiten Flüssigkeit 1 bis 10 sec. lang gespült wird.

[0022] Einfache Verfahrensverhältnisse können sich einstellen, wenn die wässrige Zusammensetzung und/oder die Flüssigkeit im Spritz-, Tauch- oder Walzverfahren auf das schutzbeschichtete Stahlblech aufgebracht wird/werden.

[0023] Besonders kann sich die Erfindung gegenüber Bekanntem auszeichnen, wenn eine wässrige fluoridhaltige Zusammensetzung zur Reduktion des MgO-Anteils der natürlichen Oxidschicht einer Zn-Al-Mg Schutzbeschichtung auf einem dressierten Stahlblech verwendet wird, ohne dabei die natürliche Oxidschicht zu dekapieren.

[0024] In der Figur ist beispielsweise der Erfindungsgegenstand anhand einer Ausführungsvariante näher dargestellt. Es zeigen

Fig. 1 eine schematisch dargestellte Vorrichtung zur Modifizierung der Oxidschicht eines Stahlblechs mit Zn-Al-Mg Schutzbeschichtung und

Fig. 2 und 3 Draufsichten auf die nativen Oxidschichten zweier schutzbeschichteter Stahlbleche.

[0025] Nach Fig. 1 wird beispielsweise eine Vorrichtung 1 dargestellt, mit der ein kontinuierliches Verfahren zur Verbesserung der Haftfähigkeit auf einem schutzbeschichteten Stahlblech 2 ermöglicht wird. So wird zunächst in einem kontinuierlichen Verfahren auf ein bewegtes Stahlblech 2 eine Schutzbeschichtung auf Zn-Al-Mg Basis aufgebracht, und zwar mithilfe eines Schmelztauchverfahrens 3. Als Schmelztauchverfahren 3 ist insbesondere ein kontinuierliches Feuerverzinken (Bandverzinken) angedacht - andere Beschichtungsverfahren sind jedoch vorstellbar. Zur Veranschaulichung des Schmelztauchverfahrens 3 wurde die Darstellung der diesbezüglichen Anlagenteile der Vorrichtung 1 der Übersichtlichkeit halber auf einen Durchlaufofen 18, ein Schmelzbad 3, einen Abstreifer 19 zur Einstellung der Beschichtungsaufgabe und eine Kühlung 20 beschränkt. Nach Durchführung des Schmelztauchverfahrens 3 weist das Stahlblech 2 eine Zn-Al-Mg Schutzbeschichtung auf, die eine natürliche Oxidschicht 9 ausbildet. Diese native Oxidschicht 9 weist bekanntermaßen Al_2O_3 10, MgO 11 und auch, wenngleich in geringem Ausmaß, ZnO 12 auf. Der Anteil an MgO 11 in der Oxidschicht 9 ist vergleichsweise hoch, wie dies nach Fig. 2 erkannt werden kann.

[0026] Gemäß Fig. 2 ist MgO 11 an der hellen Fläche, Al_2O_3 10 an der dunklen Fläche und ZnO 12 an einer Mischung von heller und dunkler Fläche zu erkennen. Durch eine überwiegend helle MgO -Fläche auf der Oberfläche der Zn-Al-Mg Schutzbeschichtung ist mit einer erheblichen reduzierten Haftfähigkeit zu rechnen.

[0027] Erfindungsgemäß werden solche dominanten MgO -Ansammlungen in der Oxidschicht 9 vermieden, indem das mit einer Zn-Al-Mg Schutzbeschichtung versehene Stahlblech 2 durch ein Dressiergerüst 5 geführt und so zur Modifizierung seiner nativen Oxidschicht 9 vorbereitet wird - und zwar vorbereitet für eine Oberflächenbehandlung 6 unter Aufbringung einer wässrigen fluoridhaltigen Zusammensetzung 7, um ohne Dekapieren der natürlichen Oxidschicht 9 ihren MgO -Anteil zu reduzieren. Gemäß Fig. 1 ist dieser Verfahrensschritt mit beidseitig des Stahlblechs 2 angeordnete Spritzbalken 8 verwirklicht, die die wässrige fluoridhaltige Zusammensetzung 7 auf das Stahlblech 2 auftragen bzw. aufspritzen. Anstatt des Spritzverfahrens 13 ist selbstverständlich auch eine Applikation mit einem nicht weiter dargestellten Walz- oder Tauchverfahren vorstellbar.

[0028] Das Fluorid der wässrigen Zusammensetzung löst in weiterer Folge MgO 11 aus der Oxidschicht 9 heraus und führt dies in die wässrige Zusammensetzung 7 über. Hierfür ist die Menge an Fluorid, gemessen mit einer fluoridsensitiven Elektrode, in der wässrigen Zusammensetzung 7 auf ein Herauslösen von Mg der Oxidschicht 9 eingestellt. Der Anteil an MgO 11 in der nativen Oxidschicht 9 wird demnach reduziert, sodass sich aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität von Al vermehrt Al_2O_3 10 auf der modifizierten natürlichen bzw. nativen Oxidschicht 9 ausprägen kann.

[0029] Dieser Umstand ist deutlich nach Fig. 3 zu erkennen. Fig. 3 zeigt zwar auch MgO 11 an hellen Flächen, im Vergleich zu Fig. 2 ist jedoch der MgO 11 Anteil äußerst gering. So überwiegen Al_2O_3 10 (dunkle Fläche) und ZnO 12 bzw. $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ (Mischung von heller und dunkler Fläche) eindeutig. Die modifizierte natürliche Oxidschicht 9 nach Fig. 3 weist im Wesentlichen Al_2O_3 10 auf und bildet so eine Sperrschicht aus, die nicht nur einen Durchbruch von Mg in die Oxidschicht 9 zur Ausbildung von MgO 11, sondern auch die Diffusion von O durch die Oxidschicht vermindert. Selbst bei vergleichsweise langen Lagerzeiten des Stahlblechs 2 zeigt diese modifizierte natürliche Oxidschicht 9 immer noch eine vergleichsweise hohe Haftfähigkeit.

[0030] Zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit kann der pH-Wert schwach sauer in einem Bereich von 4 bis 8 eingestellt werden.

[0031] Besonders vorteilhafte Verfahrensverhältnisse beim gerichteten Angriff auf das MgO der Oxidschicht konnten festgestellt werden, wenn die wässrige Zusammensetzung 20 bis 3500 ppm F, optional 0 bis 3500 ppm Na, 0 bis 20 ppm P, 0 bis 10 ppm Fe, 0 bis 10 ppm Ni, 0 bis 10 ppm Mn und/oder 0 bis 10 ppm Si und als Rest H_2O sowie herstellungsbedingt unvermeidbare Verunreinigungen aufweist, wobei hierzu die wässrige Zusammensetzung einen pH-Wert von 4 bis 8 und eine Temperatur von 30 bis 95 °C (Grad Celsius) aufweist. Als ausreichend hat sich jedoch bereits eine Konzentration an Fluorid von 30 bis 1500 ppm, vorzugsweise von 30 bis 300 ppm, gezeigt.

[0032] Die Fluorid enthaltende wässrige Zusammensetzung 7, die über die Spritzbalken 8 auf das Stahlband 2 aufgebracht worden ist, wird mithilfe einer Spüle, die ein Spritzverfahren 14 durchführt, vom Stahlband 2 entfernt. Hierfür wird die Schutzbeschichtung unmittelbar nach der Behandlung über Spritzbalken 17 mit einer zweiten Flüssigkeit 15 oberflächenbehandelt. Diese zweite Flüssigkeit 15 besteht aus H_2O , kann aber auch P oder Si kleiner 20 mg/l sowie unvermeidbare Verunreinigungen aufweisen, wobei gegebenenfalls P als Phosphat in der Flüssigkeit 15 vorliegt. Eine Behandlungsdauer von 1 bis 10 Sekunden ist als ausreichend festgestellt worden.

[0033] Zudem sind in der Zn-Al-Mg Schutzbeschichtung Dressiereindrücke 16 vorhanden, die vom Dressiergerüst 5 eingebracht werden. Nach den Figuren 2 und 3 treten sich die Ränder der Dressiereindrücke 16 als geschlossene Kontur besonders hervor. Im Gegensatz zur Fig. 2 sind am Rand des Dressiereindrucks 16 nach Fig. 3 MgF_2 Verbindungen zu detektieren, die sich durch die erfindungsgemäße Oberflächenbehandlung des Stahlblechs 2 ergeben und die Anbindung von organischen Schichten steigern.

[0034] Zum Nachweis der erfindungsgemäß erhöhten Haftfähigkeit wurden vier Stahlbleche untersucht.

Tabelle 1: die untersuchten Stahlbleche im Vergleich

	Stahlblech	Beschichtung	Zugscherfestigkeit [MPa]	Bruchbild
A	DX53D	ZnAl ₂ ,5Mg _{1,5}	20,4	100% SCF
B	DX53D	ZnAl ₂ ,5Mg _{1,5}	19,6	20% SCF und 80% AF
C	DX56D	ZnAl ₂ ,4Mg _{2,2}	19,6	100% SCF
D	DX56D	ZnAl ₂ ,4Mg _{2,2}	18,1	20% SCF und 80% AF

[0035] Die beiden feuerverzinkten Stahlbleche A und B weisen eine Tiefziehgüte DX53D und eine Blechdicke von 0,75 mm auf. Als Schutzbeschichtung wurde ZnAl₂,5Mg_{1,5} (96 Gew.-% Zn, 2,5 Gew.-% Al, 1,5 Gew.-% Mg) aufgebracht.

[0036] Bei beiden feuerverzinkten Stahlbleche C und D weisen eine Tiefziehgüte DX56D und eine Blechdicke von 0,7 mm auf. Als Schutzbeschichtung wurde ZnAl₂,4Mg_{2,2} (95,4 Gew.-% Zn, 2,4 Gew.-% Al, 2,2 Gew.-% Mg) aufgebracht.

[0037] Die Stahlbleche A und C wurden wie in Fig. 1 dargestellt der erfindungsgemäßen Modifikation ihrer Oxidschichten unterworfen. Diese umfasste ein Dressieren der Stahlbleche A und B und ein Aufbringen einer wässrigen Zusammensetzung 7 mit einer Konzentration von Fluorid von 30 bis 70 Gewichts-ppm, wobei die Temperatur der wässrigen Zusammensetzung 7 auf siebenzig Grad Celsius eingestellt worden ist. Diese wässrige Zusammensetzung 7 besteht aus Fluorid, H₂O und unvermeidbaren Verunreinigungen kleiner 10ppm. Fluorid wurde der wässrigen Zusammensetzung 7 mit Hilfe von NaF zugesetzt. Die Stahlbleche A und C wurden 20 Sekunden mit der wässrigen Zusammensetzung 7 behandelt. Anschließend wurden die Stahlbleche A und C 10 Sekunden mit H₂O gespült. Bei dieser Flüssigkeit wurde eine Temperatur von 35 Grad Celsius eingestellt.

[0038] Die Stahlbleche B und D wurden hingegen keiner Oberflächenbehandlung unterworfen und wiesen dadurch im Wesentlichen eine nach Fig. 2 dargestellte Oxidschicht auf.

[0039] Alle Stahlbleche A, B, C und D wurden dann mit einer organischen Beschichtung, nämlich mit einem einkomponentigen Epoxidharzklebstoff (z. B.: BM1496), versehen und die Haftfestigkeit des Klebstoffs auf der Schutzbeschichtung über einen Zugscherversuch ermittelt.

[0040] Untersuchungen an den schutzbeschichteten Stahlblechen A, B, C und D zeigten, dass nur an den Stahlblechen A und C ein Bruch an der Grenzfläche zwischen Oxidschicht und Klebstoff vermieden werden kann. Dieser Bruch ist nahezu 100% SCF ("substrate close cohesive failure"), was dem im Automobilbereich geforderten Bruchscenario entspricht. An den Stahlblechen B und D zeigt sich, wie zu erwarten, ein Mischbruch, aus 80 % AF ("adhesive failure") und 20 % SCF, womit diese schutzbeschichteten Stahlbleche B und D für den Automobilbereich ungeeignet sind. Zudem ist durch das erfindungsgemäße Verfahren an den Stahlblechen A und C mit einer verbesserten Anbindung, belegt durch eine erhöhte Zugscherfestigkeit, des Klebstoffs an die Schutzbeschichtung zu erkennen.

[0041] Es ist somit gezeigt, dass das erfindungsgemäße Behandlungsverfahren die Oxidschicht der Zn-Al-Mg Schutzbeschichtung derart modifizieren kann, dass damit die Haftfähigkeit für einen Klebstoff am schutzbeschichteten Stahlblech A bzw. C gegenüber einem Stand der Technik Stahlblech B bzw. D deutlich verbessert ist.

Patentansprüche

- Verfahren zur Verbesserung der Haftfähigkeit auf einem schutzbeschichteten Stahlblech (2), bei dem in einem kontinuierlichen Verfahren eine Schutzbeschichtung auf Zn-Al-Mg Basis auf das Stahlblech (2) aufgebracht und in einem weiteren Schritt einer Oberflächenbehandlung (6) unterworfen wird, bei der unter Aufbringung einer wässrigen Zusammensetzung (7) die natürliche, Al₂O₃ und MgO aufweisende Oxidschicht (9), ohne diese dabei zu dekapieren, modifiziert wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** das schutzbeschichtete Stahlblech (2) dressiert und anschließend die natürliche Oxidschicht (9) mit einer wässrigen fluoridhaltigen Zusammensetzung (7) unter Reduktion ihres MgO-Anteils reagiert, um damit die natürliche Oxidschicht (9) zu modifizieren.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Fluorid MgO (11) der Oxidschicht (9) herauslöst und in die wässrige Zusammensetzung (7) überführt.
- Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge an Fluorid in der wässrigen Zusammensetzung (7) auf das Herauslösen von Mg (11) aus der Oxidschicht (9) eingestellt ist.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Zusammensetzung (7)

20 bis 3500 ppm F, optional

(fortgesetzt)

0	bis	3500 ppm	Na,
0	bis	20 ppm	P,
0	bis	10 ppm	Fe,
0	bis	10 ppm	Ni,
0	bis	10 ppm	Mn und/oder
0	bis	10 ppm	Si

und als Rest H₂O sowie herstellungsbedingt unvermeidbare Verunreinigungen aufweist, wobei die wässrige Zusammensetzung einen pH-Wert von 4 bis 8, insbesondere einen pH-Wert von von 5 bis 7,5, und eine Temperatur von 30 bis 95 °C, insbesondere eine Temperatur von 45 bis 90 °C, aufweist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der wässrigen Zusammensetzung (7) eine Konzentration an Fluorid von 20 bis 3500 ppm, insbesondere von 30 bis 1500 ppm, vorzugsweise von 30 bis 300 ppm vorliegt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schutzbeschichtung mit der wässrigen Zusammensetzung (7) 0,5 bis 20 sec., insbesondere 1,5 bis 15 sec., oberflächenbehandelt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung der wässrigen Zusammensetzung (7) NaF verwendet wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schutzbeschichtung 0,1 bis 7 Gew.-% Aluminium, 0,2 bis 5 Gew.-% Magnesium und als Rest Zink sowie herstellungsbedingt unvermeidbare Verunreinigungen aufweist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schutzbeschichtung 1 bis 4 Gew.-% Aluminium und 1 bis 3 Gew.-% Magnesium aufweist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** beim Dressieren des Stahlblechs (2) Dressiereindrücke (16) in die Schutzbeschichtung eingebracht werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schutzbeschichtung unmittelbar nach der Oberflächenbehandlung mit der ersten, Fluorid enthaltenden wässrigen Zusammensetzung (7) mit einer weiteren Flüssigkeit (15), insbesondere mit H₂O, gespült wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Flüssigkeit (15) bis 20 ppm P und/oder Si, sowie als Rest H₂O und unvermeidbare Verunreinigungen aufweist.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Flüssigkeit (15) eine Temperatur von 20 bis 90 °C, insbesondere von 35 bis 85 °C aufweist.
14. Verfahren nach Anspruch 11, 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schutzbeschichtung mit der Flüssigkeit (15) 1 bis 10 sec. lang gespült wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Zusammensetzung (7) und/oder die Flüssigkeit (15) im Spritz-, Tauch- oder Walzverfahren (13, 14) auf das schutzbeschichtete Stahlblech (2) aufgebracht wird/werden.
16. Verwendung einer wässrigen fluoridhaltigen Zusammensetzung (7) zur Reduktion des MgO Anteils der natürlichen Oxidschicht (9) einer Zn-Al-Mg Schutzbeschichtung auf einem dressierten Stahlblech (2), ohne dabei die natürliche Oxidschicht (9) zu dekapieren.

FIG. 1

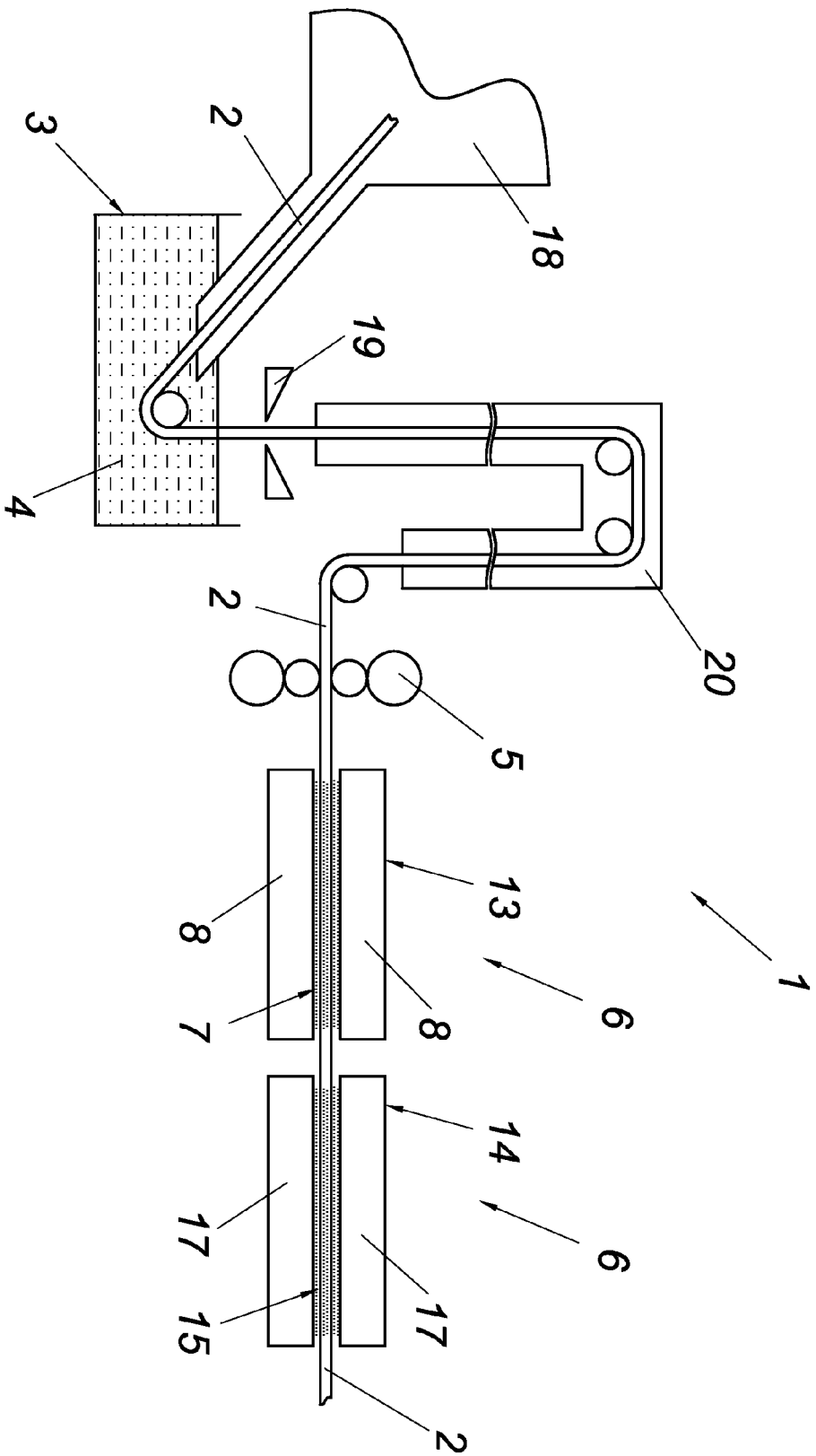


FIG.2

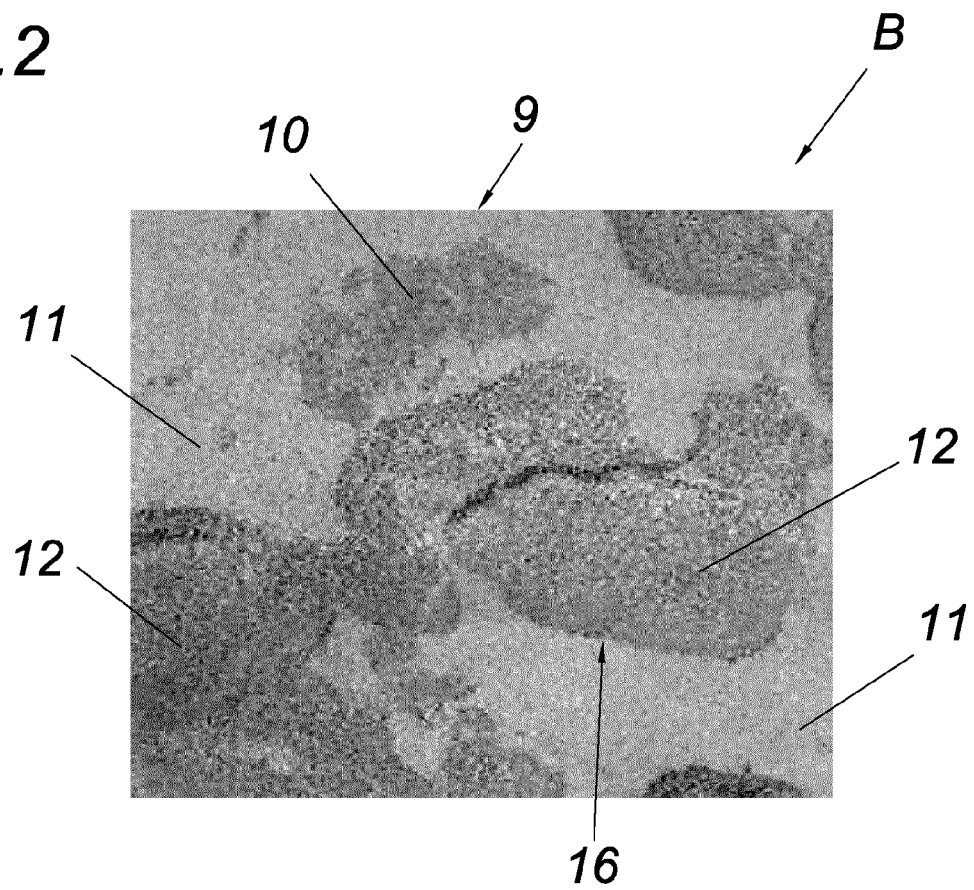
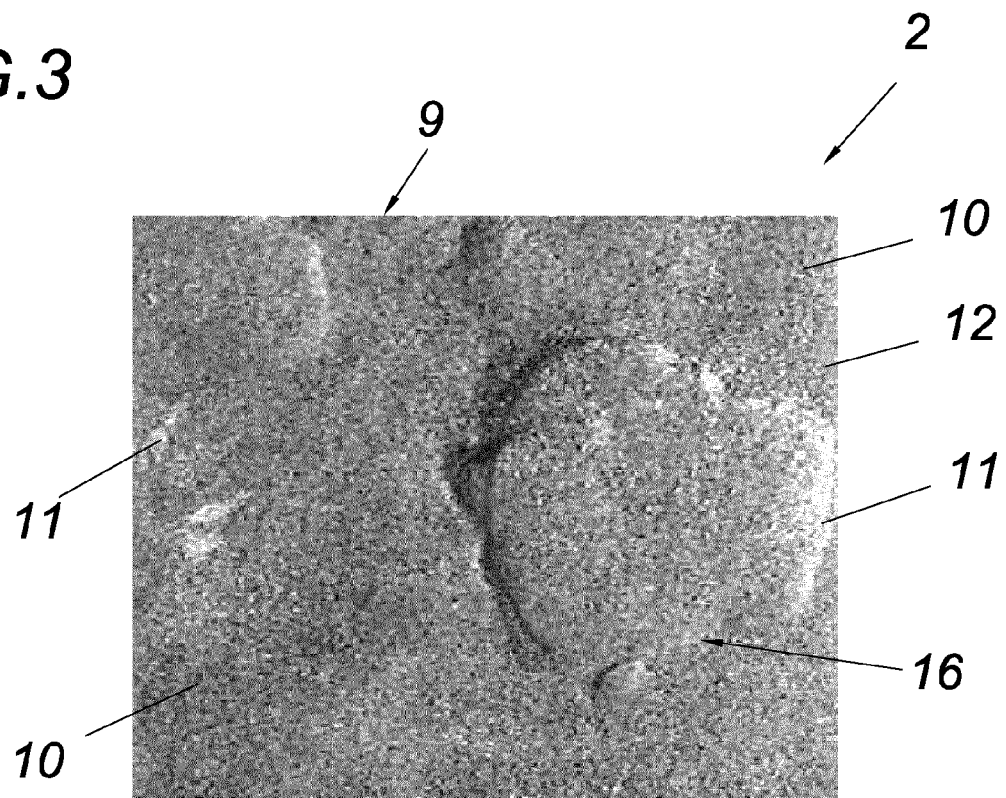


FIG.3





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 13 17 6397

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	WO 2013/027837 A1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL [JP]; YUASA KENSEI [JP]; SHIMODA NOBUYUK) 28. Februar 2013 (2013-02-28) * Absätze [0010] - [0012], [0035], [0036], [0103], [0106], [0174], [0194] *	1-16	INV. C23C2/26 C23C22/34 C23C22/68 C23G1/10 C23G1/24
A	JP 2002 194557 A (NISSHIN STEEL CO LTD) 10. Juli 2002 (2002-07-10) * Absätze [0006], [0011] *	1-16	
A	EP 1 524 326 A1 (NISSHIN STEEL CO LTD [JP]) 20. April 2005 (2005-04-20) * Absatz [0015]; Beispiel 4 *	1-16	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C23C C23G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 18. November 2013	Prüfer Hoyer, Wolfgang
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	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 13 17 6397

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.

18-11-2013

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2013027837 A1	28-02-2013	KEINE	
JP 2002194557 A	10-07-2002	JP 3302680 B2 JP 2002194557 A	15-07-2002 10-07-2002
EP 1524326 A1	20-04-2005	AT 484605 T AU 2002323927 A1 CA 2444460 A1 CN 1503853 A EP 1524326 A1 ES 2350921 T3 NZ 528816 A WO 2004009863 A1	15-10-2010 09-02-2004 24-01-2004 09-06-2004 20-04-2005 28-01-2011 28-10-2005 29-01-2004

EPO FORM P0461

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 2092090 B1 [0002]
- WO 2006045570 A1 [0003]