



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
27.12.2023 Patentblatt 2023/52

(21) Anmeldenummer: **23180236.4**

(22) Anmeldetag: **20.06.2023**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):

C23C 2/06 (2006.01)	C23C 2/20 (2006.01)
C23C 2/26 (2006.01)	C23C 2/40 (2006.01)
C23C 22/05 (2006.01)	C23F 1/00 (2006.01)
C23F 1/30 (2006.01)	C23G 1/02 (2006.01)
C23C 22/18 (2006.01)	C23C 22/78 (2006.01)
C23C 22/80 (2006.01)	C23G 1/08 (2006.01)
C23G 1/10 (2006.01)	

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):

C23C 2/06; C23C 2/20; C23C 2/26; C23C 2/40;
C23C 22/184; C23C 22/78; C23C 22/80;
C23F 1/00; C23F 1/30; C23G 1/081; C23G 1/10;
C23C 2222/20

(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 ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(30) Priorität: **23.06.2022 DE 202022115670 U**

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

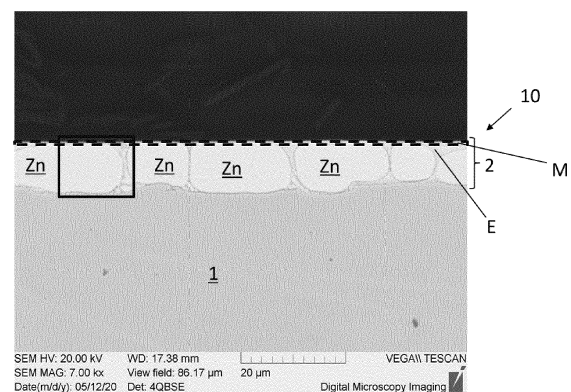
(72) Erfinder:

- **Schulz, Jennifer**
59427 Unna (DE)
- **Junge, Fabian**
46485 Wesel (DE)

(74) Vertreter: **ThyssenKrupp Steel Europe AG**
Patente/Patent Department
Kaiser-Wilhelm-Straße 100
47166 Duisburg (DE)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES SCHMELZTAUCHBESCHICHTETEN STAHLBLECHS UND SCHMELZTAUCHBESCHICHTETES STAHLBLECH**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines schmelztauchbeschichteten Stahlblechs, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst: Bereitstellen eines Stahlblechs, Schmelztauchbeschichten des Stahlblechs mit einem zinkbasierten Überzug, wobei das Stahlblech ein Schmelzbad durchläuft, welches Aluminium zwischen 0,1 und 4,0 Gew.-%, optional Magnesium zwischen 0,1 und 4,0 Gew.-% und Rest Zink und unvermeidbare Verunreinigungen umfasst, Herausführen des mit flüssiger Schmelze beschichteten Stahlblechs aus dem Schmelzenbad und Abstreifen eines Teils des noch mit flüssiger Schmelze beschichteten Stahlblechs mit einem gasförmigen Abstreifmedium in einer Abstreifumgebung, wobei die auf dem Stahlblech verbleibende flüssige Schmelze nach dem Abstreifen vollständig erstarrt und den Überzug auf dem Stahlblech bildet; sowie ein schmelztauchbeschichtetes Stahlblech.



Figur 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines schmelztauchbeschichteten Stahlblechs, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst: Bereitstellen eines Stahlblechs; Schmelztauchbeschichten des Stahlblechs mit einem zinkbasierten Überzug, wobei das Stahlblech ein Schmelzbad durchläuft, welches Aluminium zwischen 0,5 und 4,0 Gew.-%, Magnesium zwischen 0,5 und 4,0 Gew.-% und Rest Zink und unvermeidbare Verunreinigungen umfasst; Herausführen des mit flüssiger Schmelze beschichteten Stahlblechs aus dem Schmelzenbad und Abstreifen eines Teils des noch mit flüssiger Schmelze beschichteten Stahlblechs mit einem gasförmigen Abstreifmedium in einer Abstreifumgebung, wobei die auf dem Stahlblech verbleibende flüssige Schmelze nach dem Abstreifen vollständig erstarrt und den Überzug auf dem Stahlblech bildet. Des Weiteren betrifft die Erfindung auch ein schmelztauchbeschichtetes Stahlblech. Ein solcher Zn-Mg-Al-Überzug wird auch als ZM-Überzug bezeichnet.

[0002] Bei einer herkömmlichen Herstellung von Zn-Mg-Al-Überzügen auf Stahlblechen kommt es während und nach dem Einstellen der Überzugsdicke durch Abstreifen des noch schmelzflüssigen Überzugs zur Abkühlung des Überzugs und somit zur Kristallisation. Dabei bilden sich in erster Linie Zinkkristalle, welche von magnesium- und aluminiumreichen Phasen umgeben sind, vgl. CN 110 983 224 A. Bei der Erstarrung von Zn-Mg-Al-Schmelzen kommt es lokal in unterschiedlichem Maße zwischen, über und unter den primär ausgeschiedenen Zinkkörnern zur Ausbildung von binären (Zink-Magnesium) und/oder ternären (Zink-Aluminium-Magnesium) eutektischen Phasen. Diese eutektischen Phasen sind aus dem Eutektikum und Reinformen, d. h. diese eutektischen Phasen weisen neben dem Eutektikum zusätzlich sekundäre Zinkkörner und gegebenenfalls Aluminiumphasen (Aluminiumkörner) auf. Diese sekundären Zinkkörner sind nicht mit den primär ausgeschiedenen Zinkkörnern zu verwechseln, da sie ein im Vergleich zu den primären Zinkkörnern um mehrere Größenordnungen geringeres Volumen aufweisen. Während die primären Zinkkörner einen Durchmesser von teilweise bis 30 μm und sogar darüber aufweisen können, liegt der Durchmesser der in den eutektischen Phasen befindlichen sekundären Zinkkörner bei bis zu 2 μm . Des Weiteren werden diese sekundären Phasen vor oder nach dem Eutektikum ausgeschieden. In der Literatur werden die oben beschriebenen eutektischen Phasen als hypo- oder hyper-eutektischen Phasen bezeichnet, je nachdem ob sie vor oder nach dem Eutektikum ausgeschieden werden. Der Schichtaufbau eines Zn-Mg-Al-Überzugs weist eine nicht flächendeckende, aber über die gesamte Fläche verteilte Anreicherung von eutektischen Phasen auf, die über den Zinkkörnern (und gegebenenfalls auch in den Zinkkörnern) angeordnet sind. Bei dem Eutektikum und den eutektischen Phasen handelt es sich im Wesentlichen um magnesiumreiche Phasen, gegebenenfalls aluminiumreiche Phasen, insbesondere in Form von Mischkristallen. Die über die gesamte Fläche verteilte Anreicherung von eutektischen Phasen kann im Mittel bis zu 100 %, insbesondere bis zu 90 %, beispielsweise bis zu 80 % betragen.

[0003] Im Allgemeinen bewirkt die Zugabe von Magnesium in die Schmelze eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit, sowie einen reduzierten Werkzeugverschleiß während des Umformens. Bei der Ausbildung des binären Eutektikums im ZM-Überzug werden die zinkreichen sowie die intermetallischen MgZn_2 Phasen lamellenartig, das heißt in alternierenden Schichten, aus der Schmelze abgeschieden. Im Falle des ternären Eutektikums wird zusätzlich die aluminiumreiche Phase in den lamellenartigen Schichtaufbau integriert. Die im Eutektikum enthaltenen Zinkphasen werden auch als sekundäre Zinkkörner bezeichnet.

[0004] Das verbesserte Korrosionsverhalten wird gemäß dem Stand der Technik auf die Mikrostruktur der eutektischen Phasen im Überzug zurückgeführt. Dabei sind im Wesentlichen dichte eutektische Strukturen bestehend aus Zink-, Zink-Magnesium(MgZn_2)- und optional aus Aluminiumphasen entscheidend, damit die anfänglich entstehenden magnesiumreichen Phasen eine ebenfalls dichte Sperrschicht bilden und so den weiteren Korrosionsprozess verlangsamen. Eine Vergrößerung des Flächenanteils der dichten eutektischen Phasen auf dem Überzug sorgt dementsprechend für eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit. Das effizientere Umformverhalten des Zn-Mg-Al-Überzuges ist gemäß dem Stand der Technik noch nicht in Gänze verstanden, es wird jedoch vermutet, dass es auf den veränderten Harteigenschaften der sich an der Überzugsoberfläche ausbildenden Phasen basiert. Im Vergleich zu den weichen Zinkkörnern sind die im Eutektikum befindlichen intermetallischen Zink-Magnesium (MgZn_2)-Phasen wesentlich härter und dementsprechend resistenter gegenüber Verschleiß.

[0005] Um eine erfolgreiche Lackanbindung an den mit Zn-Mg-Al-Überzügen beschichteten Stahlblechen gewährleisten zu können, ist zudem eine chemische Behandlung und Modifikation der Oberfläche des Überzugs erforderlich. Im Automobilbereich wird im Rahmen eines Phosphatierungsprozesses ein hoher Aufwand betrieben, damit auf einem in der Regel schmelztauchbeschichteten Überzug ein flächendeckendes Wachstum von Phosphatkristallen eingestellt und so eine ausreichende Adhäsion und ein homogenes Erscheinungsbild des Lackes erreicht werden kann. Bevor es zu einer Kristallbildung kommt, wird die Oberfläche des schmelztauchveredelten Stahlblechs durch die in der Phosphatierungslösung vorhandene Phosphorsäure "angebeizt", um die zwangsläufig im Beschichtungsprozess entstandene und nicht reaktive Oxidschicht an der Oberfläche des Überzugs zumindest teilweise zu entfernen/lösen. Erst nachdem diese Reaktionsbarriere (Oxidschicht) abgelöst wird/ist, kann eine erfolgreiche Konversionschemie ausgebildet werden, vgl. beispielsweise DE 10 2019 204 224 A1 und EP 2 474 649 A1.

[0006] Sowohl im Automobil- als auch im Coil-Coating-Bereich bedarf es einer gewissen Kontaktzeit mit dem "bei-

zenden" Medium, die im Idealfall so lang sein sollte, dass die Oxidschicht auf der Oberfläche dem Überzug im Wesentlichen vollständig abgetragen wird. Ist dies nicht der Fall, kann es beim Phosphatieren zu einer Fleckenausbildung kommen, die auf lokal unterschiedliches Kristallwachstum zurückzuführen ist. Auch die Anbindung von automobiltypischen Haftvermittlern oder Vorbehandlungen aus dem Coil-Coating-Bereich, die für eine Applikation auf metallische Überzüge konzipiert worden sind, können durch die vorhandene, insbesondere dickere Oxidschicht nicht ihre Wirkung vollständig und zufriedenstellend entfalten. Eine fehlerhafte Anbindung derartiger Systeme bringt im Allgemeinen eine schlechtere Klebeeignung und/oder eine schlechtere Lackhaftung mit sich. Bereiche, in denen die Oxidschicht nicht vollständig abgebeizt worden ist, können im ungünstigsten Fall Sollbruchstellen darstellen. Dieses Problem taucht nicht nur im Automobil-Bereich auf, sondern auch in anderen Bereichen in denen schmelztauchbeschichtete Stahlbleche eingesetzt werden, die neben einem hervorragenden Korrosionsverhalten auch eine ausreichende aktivierbare Oberfläche aufweisen, um anschließend lackiert und/oder mit weiteren Werkstoffen (Folien etc.) beschichtet werden zu können, beispielsweise im sogenannten Bandbeschichtungsprozess (coil-coating).

[0007] Die Alterung der Zn-Al-Mg-Überzüge bei Lagerung an Luft oder in sauerstoffhaltiger Atmosphäre kann eine Änderung der chemischen Zusammensetzung der oberflächennahen Schichten zur Folge haben, und damit auch zu Bildung und Wachstum von Oxiden und Oxidschichten in und auf dem metallischen Überzug führen. Die Bildung und das Wachstum dieser Oxide und Oxidschichten ist mit dem Eindringen von Sauerstoff in die eutektischen Phasen der Schutzschicht verbunden und führt zu einer zusätzlichen Verschlechterung der Weiterverarbeitung. Überraschenderweise zeigt sich ein bevorzugtes Eindringen von Sauerstoff von der Oberfläche aus in und entlang der magnesiumreichen Phasen, so dass diese bevorzugt oxidiert werden. Dabei werden elementare Metallatome aus dem Eutektikum und den eutektischen Phasen zu Oxiden und/oder Hydroxiden oder ähnlichen Verbindungen oxidiert (Metalloxide). In dem entsprechenden bzw. in demselben Zeitraum werden zink- und/oder aluminiumreiche Phasen kaum oxidiert. Die Metalloxide sind in oberflächennahen Schichten, also in den oberen Schichten des Überzugs angeordnet, insbesondere in einer Tiefe von ca. 0,01 und 0,1 μm . Diese Schicht wird auch als Oxidschicht bezeichnet.

[0008] Um positiv Einfluss auf die Verbesserung der Phosphatierbarkeit und/oder Lackanmutung von Zn-Mg-Al-Überzügen nehmen zu können, schlägt die DE 10 2020 208 991 A1 vor, eine im Vergleich zum Stand der Technik geringere Oxidschichtdicke nach dem Applizieren des flüssigen Überzugs auf dem Stahlblech entstehen zu lassen, was der Reduzierung der Kontaktzeit mit "beizenden" Medien zugutekommt, indem das Abstreifen in einer inerten Atmosphäre erfolgt, welche Wasserstoff zwischen 0,1 und 10 Vol.-%, Rest Stickstoff und unvermeidbare Verunreinigungen enthält und einen Taupunkt zwischen -50 °C und +5 °C besitzt. Dadurch können sich Oxidschichten mit bis zu 10 nm auf dem Überzug ausbilden, wobei neben der geringen Oxidschichtdicke sich zudem auch eine im Wesentlichen homogene Dicke auf dem Überzug einstellt.

[0009] Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines schmelztauchbeschichteten Stahlblechs anzugeben, mit welchem der Anteil der eutektischen Phasen in der oberflächennahen Schicht des Überzugs gesteigert werden kann, sowie ein entsprechendes schmelztauchbeschichtetes Stahlblech anzugeben.

[0010] Die Aufgabe der Erfindung ist es ferner, ein Stahlblech anzugeben, welches einen sehr guten Korrosionsschutz und eine hervorragende Oberfläche für weitere Applikationen bereitstellt.

[0011] Gelöst wird die Aufgabe in Bezug auf das Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 und in Bezug auf das schmelztauchbeschichtete Stahlblech mit den Merkmalen des Patentanspruchs 10.

[0012] Im Zuge der Erstarrung und/oder nach der Erstarrung der nach dem Abstreifen auf dem Stahlblech verbleibenden flüssigen Schmelze bilden sich primäre Zinkkörner und magnesium- und/oder aluminiumreiche Phasen sowie eutektische Phasen, insbesondere mindestens intermetallische Zink-Magnesium-Phasen, im Überzug aus. Wird der aus Aluminium und Magnesium, Rest Zink und unvermeidbaren Verunreinigungen bestehenden Schmelze ausreichend Zeit für die Abkühlung und somit für die Erstarrung gegeben, wachsen die Zinkkristalle ungestört im Überzug bis in den oberflächennahen Schicht und/oder sogar lokal bis an die Oberfläche und schieben die nicht oder schwer löslichen Elemente Aluminium und Magnesium beiseite, welche mit voranschreitender Abkühlung zu magnesium- und aluminiumreichen Phasen sowie zu eutektischen Phasen erstarren, in die Bereiche zwischen den entstehenden primären Zinkkörnern verdrängt werden. Die in den Zinkkornzwischenbereichen verteilte Anreicherung von u. a. eutektischen Phasen kann somit im Mittel bis zu 50 (Flächen-) % betragen, insbesondere betrachtet unterhalb der Oxidschicht an der Oberfläche des Überzugs. Aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität des Magnesiums im Überzug bildet sich zwangsläufig eine magnesiumreiche Oxidschicht auf dem Überzug aus, welche auch aluminium- und/oder zinkreiche Oxide enthalten kann. Die auf dem Überzug entstandene Oxidschicht kann zwischen 0,01 und 0,1 μm oder mehr betragen.

[0013] Die Erfinder haben überraschend festgestellt, dass, wenn dem bisher bekannten Erstarrungs-Mechanismus nicht genügend Zeit gegeben wird und dadurch die primären Zinkkristalle nicht schnell genug wachsen können, kein wesentliches Verschieben der magnesium- und aluminiumreichen Phasen sowie der eutektischen Phasen stattfinden kann.

[0014] Dadurch kann sich ein entsprechend höherer Flächenanteil an eutektischen Phasen in der oberflächennahen Schicht und/oder an der Oberfläche des Überzugs und somit auch oberhalb der primären Zinkkörner innerhalb des Überzugs (also unterhalb der Oxidschicht an der Oberfläche des Überzugs) ausbilden, wenn das Abstreifmedium mit

einer Temperatur unterhalb von 15 °C zum Abstreifen zugeführt wird und/oder in der Abstreifumgebung eine Temperatur unterhalb von 15 °C eingestellt wird. Der höhere Flächenanteil an eutektischen Phasen liegt im Vergleich zu einer Kontrolle vor, die analog hergestellt wurde, allerdings ein Abstreifmedium mit einer Temperatur oberhalb von 15 °C zum Abstreifen zugeführt wird und/oder in der Abstreifumgebung eine Temperatur oberhalb von 15 °C vorliegt. Aufgrund des

erfindungsgemäßen Verfahrens liegt nach dem Erstarren des Überzugs ein Flächenanteil an eutektischen Phasen in der oberflächennahen Schicht und/oder an der Oberfläche des Überzugs und somit auch oberhalb der primären Zinkkörner innerhalb des Überzugs (also unterhalb der Oxidschicht an der Oberfläche des Überzugs) von mindestens 65 %, insbesondere mindestens 70 %, 75 % oder 80 %, vorzugsweise mindestens 85 % oder 90 %, bevorzugt mindestens 95 %, 96 %, 97 %, 98 %, 99 % oder mehr, bis 100 % vor.

[0015] Außerdem haben die Erfinder festgestellt, dass sich durch das erfindungsgemäße Verfahren die Dicken der abgeschiedenen Lamellen, also der Phasen in dem lamellenartigen Schichtaufbau des Eutektikums, verringern, sodass sich Nanostrukturen aus Zinkphasen, bevorzugt aus den als Teil des Eutektikums sekundären Zinkkörnern und den weiteren Phasen des Eutektikums, insbesondere den unterschiedlichen Mischkristallen auf der Oberfläche bilden.

[0016] Die sekundären Zinkkörner die in dem erfindungsgemäßen Verfahren oberflächennah im Eutektikum gebildet werden, haben einen mittleren Durchmesser von maximal 1 µm, bevorzugt maximal 800 nm, 700 nm oder 600 nm, besonders bevorzugt maximal 500 nm, 400 nm oder 300 nm, insbesondere maximal 250 nm und mindestens 1 nm, bevorzugt mindestens 10 nm, 20 nm oder 30 nm, besonders bevorzugt mindestens 50 nm, 60 nm oder 75 nm, insbesondere maximal 100 nm.

[0017] Durch den Einfluss der Temperatur wird der Mechanismus des primären Zinkkristallwachstums verringert werden, vorteilhaft zugunsten der vermehrten Entstehung der eutektischen Phasen im oberflächennahen Bereich und/oder an der Oberfläche des Überzugs. Dies wird erreicht, indem entweder a) das Abstreifmedium mit einer Temperatur unterhalb von 15 °C zum Abstreifen zugeführt wird, b) in der Abstreifumgebung eine Temperatur unterhalb von 15 °C eingestellt wird oder c) das Abstreifmedium mit einer Temperatur unterhalb von 15 °C zum Abstreifen zugeführt wird und in der Abstreifumgebung eine Temperatur unterhalb von 15 °C eingestellt wird. Dadurch erhöht sich die Temperaturdifferenz zwischen dem einwirkenden Medium und/oder der einwirkenden Umgebung und des noch schmelzflüssigen Überzugs, so dass quasi eine schnelle in-situ "Schock-" Abkühlung die Ausbildung bzw. Entstehung der eutektischen Phasen im oberflächennahen Bereich und/oder an der Oberfläche des Überzugs begünstigt.

[0018] In einer Standard-Schmelztauchbeschichtungsanlage muss der schmelzflüssige Überzug vollständig auf dem aus dem Schmelzbad und die Abstreifvorrichtung passierenden Stahlblech/-band vor dem Erreichen einer ersten Umlenkrolle, beispielsweise im Kühlturm der Beschichtungsanlage, erstarrt sein, so dass der Prozess nicht nachteilig beeinflusst wird. Im Kühlturm wird somit das schmelztauchbeschichtete Stahlband (weiter) abgekühlt.

[0019] Unter oberflächennaher Schicht im Überzug ist eine Tiefe von der Oberfläche (inklusive der Oxidschicht) ausgehend bis mindestens 0,020 µm und insbesondere bis maximal 0,20 µm gemeint.

[0020] Die Oxidschichtbildung hat auf die Verteilung und/oder Anordnung der eutektischen Phasen im Überzug keinen oder kaum einen Einfluss.

[0021] Die Temperatur des Abstreifmediums und/oder in der Abstreifatmosphäre kann insbesondere unterhalb von 10 °C, vorzugsweise unterhalb von 5 °C, bevorzugt unterhalb von 0 °C sein. Die Temperatur kann bis -50 °C, insbesondere bis -40 °C, vorzugsweise bis -30 °C beschränkt sein.

[0022] Insbesondere zur Einstellung einer vorgegebenen Dicke des Überzugs, welche im festen Zustand zwischen 2 µm und 60 µm betragen kann, wird die noch im flüssigen Zustand auf dem Stahlblech applizierte Schmelze abgestreift, dadurch, dass nach dem Verlassen des Schmelzbads das mit flüssiger Schmelze beschichtete Stahlblech durch eine Abstreifvorrichtung hindurchgeführt wird, welche Mittel aufweist, beispielsweise Düsen, insbesondere Schlitzdüsen, welche beidseitig auf das Stahlblech mit einem gasförmigen Abstreifmedium zum Abstreifen der flüssigen Schmelze einwirken. Im Bereich des Auftreffens bzw. Einwirkens des gasförmigen Abstreifmediums bildet sich eine Abstreifumgebung aus, welche sich in Bewegungsrichtung des Stahlblechs aufwärts und abwärts und je nach Intensität des Abstreifens (Volumen, Geschwindigkeit, Druck etc.) somit (passiv) um den Auftreffbereich des gasförmigen Abstreifmediums auf das mit schmelzflüssigem Überzug beschichtete Stahlblech erstreckt. Diese passive Abstreifumgebung kann in erster Näherung als quaderförmiges Volumenelement beschrieben werden. Das Abstreifen kann auch in einer sogenannten Einhausung erfolgen, so dass die Abstreifumgebung im Wesentlichen durch die Einhausung (aktiv) vorgegeben sein kann. Die Abstreifumgebung kann somit passiv oder aktiv vorliegen, wobei beispielsweise die aktive Ausführung gezielter einstellbar ist.

[0023] Als gasförmiges Abstreifmedium eignen sich (alle) Gase, die konventionell im Abstreifprozess zum Einsatz kommen, wie zum Beispiel Stickstoff, Luft, Stickstoff-Luft-Gemisch etc., und auf die gewünschte Temperatur herunterkühlbar sind, ohne dass sie ihren Aggregatzustand verändern und/oder eine nachteilige Wirkung auf den Abstreifprozess haben. Um das Gas auf die gewünschte Temperatur herunter zu kühlen, kann das Gas beispielsweise in einem Wärmeübertrager oder durch und/oder in einer anderen Vorrichtung respektive Prozess entsprechend behandelt werden, bevor zum Abstreifen und/oder zur Einstellung der Temperatur in der Abstreifumgebung, was bei Verwendung einer Einhausung quasi einem Fluten der Einhausung entsprechen würde. Entweder kann das Gas mit entsprechender Tem-

peratur bereitgestellt werden oder es wird mittels geeigneten und gängigen Vorrichtungen und Verfahren auf die gewünschte Temperatur heruntergekühlt. Luft, insbesondere warme Luft, mit beliebiger Feuchte wird beispielsweise über einen Verdampfer, z. B. ein Rohrleitungspaket mit Alulamellen, geführt und abgekühlt, dadurch kondensiert der in der Luft enthaltene Wasserdampf zu Wasser. Die somit abgekühlte bzw. kalte Luft ($< 15\text{ }^{\circ}\text{C}$) kann erfindungsgemäß verwendet werden.

[0024] Das Abstreifen dient dazu, überschüssige auf dem Stahlblech befindliche Schmelze in das Schmelzbad zurückzuführen und eine vorgegebene einzustellende Dicke des Überzugs (im festen Zustand) einzustellen. Nach dem Einstellen der vorgegebenen Dicke und somit nach dem Abstreifen wird die noch im flüssigen Zustand auf dem Stahlblech befindliche Schmelze anschließend in einen erstarrten Zustand durch (weitere) Abkühlung überführt. Abstreifvorrichtungen und Verfahren zum Abstreifen flüssiger Schmelze auf schmelztauchbeschichteten Stahlblechen sowie das Zuführen der gasförmigen Abstreifmedien zum Abstreifen und somit die Einstellung vorgegebener Dicken der Überzüge sind Stand der Technik. Auch die Verwendung von einer die Abstreifvorrichtung umgebenden Einhausung ist Stand der Technik.

[0025] Stahlbleche mit zinkbasiertem Überzug weisen einen sehr guten kathodischen Korrosionsschutz auf, welcher seit Jahren im Automobilbau eingesetzt wird. Ist ein verbesserter Korrosionsschutz vorgesehen, weist der Überzug zusätzlich Magnesium mit einem Gehalt von mindestens 0,5 Gew.-%, insbesondere von mindestens 0,8 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 1,0 Gew.-% auf. Aluminium ist zusätzlich zu Magnesium mit einem Gehalt von mindestens 0,5 Gew.-%, insbesondere von mindestens 0,8 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 1,0 Gew.-% vorhanden. Besonders bevorzugt weist der zinkbasierte Überzug Aluminium und Magnesium mit jeweils mindestens 1,0 Gew.-% auf, um eine verbesserte kathodische Schutzwirkung bereitstellen zu können. Je nach Anforderung können die Gehalte an Aluminium und Magnesium jeweils insbesondere auf maximal 3,5 Gew.-%, jeweils vorzugsweise auf maximal 3,0 Gew.-%, jeweils bevorzugt auf maximal 2,7 Gew.-% und jeweils besonders bevorzugt auf maximal 2,5 Gew.-% beschränkt sein. Das Aluminium mit einem Gehalt größer als 4,0 Gew.-% im Überzug kann zu einer Verschlechterung gewünschter Verarbeitungseigenschaften, wie zum Beispiel thermischen Fügen, führen. Ein Gehalt an Magnesium größer als 4,0 Gew.-% im Überzug und somit auch in der Schmelze führt zu keinem verbesserten Korrosionsschutz und kann im Beschichtungsprozess zu vermehrter Schlackenbildung führen. Des Weiteren würde ein erhöhter Einsatz von Aluminium und vor allem Magnesium die Solidustemperatur des Eutektikums sehr weit absenken, was sich nach dem Abstreifen nachteilig auf die Prozessführung in der Schmelztauchbeschichtungsanlage auswirken könnte.

[0026] Als Verunreinigungen im Schmelzbad respektive im Überzug können Elemente wie Bismut, Zirkon, Nickel, Chrom, Blei, Titan, Mangan, Silizium, Kalzium, Zinn, Lanthan, Cer, Eisen in Gehalten einzeln oder kumuliert bis zu 0,4 Gew.-% vorhanden sein.

[0027] Unter Stahlblech (Substrat) ist ein Stahlflachprodukt in Bandform oder Blech-/Platinenform zu verstehen. Es weist eine Längserstreckung (Länge), eine Querstreckung (Breite) sowie eine Höhererstreckung (Dicke) auf. Das Stahlblech kann ein Warmband (warmgewalztes Stahlband) oder Kaltband (kaltgewalztes Stahlband) sein oder aus einem Warmband oder aus einem Kaltband hergestellt sein. Bevorzugt ist das Stahlflachprodukt ein Kaltband.

[0028] Die Dicke des Stahlblechs beträgt beispielsweise 0,5 bis 4,0 mm, insbesondere 0,6 bis 3,0 mm, vorzugsweise 0,7 bis 2,5 mm.

[0029] Gemäß einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens weist der zinkbasierte Überzug eine Dicke zwischen 2 und 60 μm , insbesondere zwischen 4 und 58 μm , vorzugsweise zwischen 5 und 55 μm , auf. Mithin kann die Dicke des ZM-Überzugs insbesondere zwischen mindestens 4 μm , vorzugsweise mindestens 5 μm und maximal 58 μm , vorzugsweise zwischen 5 und maximal 55 μm unabhängig voneinander jeweils pro Seite betragen. Dies entspricht der vorgegebenen Dicke, welche gezielt beim Abstreifen der noch flüssigen Schmelze vor der Erstarrung einstellbar ist.

[0030] Gemäß einer Ausgestaltung wird das schmelztauchbeschichtete Stahlblech dressiert. Durch das Dressieren wird in das schmelztauchbeschichtete Stahlblech eine Oberflächenstruktur eingeprägt, welche beispielsweise eine deterministische Oberflächenstruktur sein kann. Unter deterministischer Oberflächenstruktur sind insbesondere regelmäßig wiederkehrende Oberflächenstrukturen zu verstehen, welche eine definierte Form und/oder Ausgestaltung bzw. Dimensionierung aufweisen. Insbesondere gehören hierzu zudem Oberflächenstrukturen mit einer (quasi-)stochastischen Anmutung, die sich aus stochastischen Formelementen mit einer wiederkehrenden Struktur zusammensetzen. Alternativ ist auch das Einbringen einer stochastischen Oberflächenstruktur denkbar. In einer weiteren Ausgestaltung kann das schmelztauchbeschichtete Stahlblech gerichtet und/oder streckgerichtet werden. In einer weiteren Ausgestaltung wird das schmelztauchbeschichtete Stahlblech nach dem Dressieren gerichtet und/oder streckgerichtet.

[0031] Gemäß einer Ausgestaltung kann das schmelztauchbeschichtete Stahlblech mit einer wässrigen Reinigerlösung benetzt werden. Als wässrige Reinigerlösung kann eine saure oder alkalische Lösung eingesetzt werden. Die Oberfläche des schmelztauchbeschichteten Stahlblechs kann für eine Zeit von 1 bis 60 s, insbesondere zwischen 2 und 50 s, vorzugsweise zwischen 3 und 40 s, bevorzugt zwischen 3 und 30 s, und bei einer Temperatur von 15 bis 80 $^{\circ}\text{C}$, insbesondere von 20 bis 80 $^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise von 30 bis 80 $^{\circ}\text{C}$, bevorzugt von 40 bis 80 $^{\circ}\text{C}$ mit einer wässrigen Reinigerlösung benetzt werden. Die Benetzung kann mit einer wässrigen Reinigerlösung durch Spülen mit Wasser und/oder einer wässrigen Lösung beendet werden.

[0032] Gemäß einer Ausgestaltung kann das schmelztauchbeschichtete Stahlblech mit einer wässrigen Lösung einer anorganischen Säure konditioniert werden. Die wässrige Lösung einer anorganischen Säure weist einen pH-Wert kleiner 7, insbesondere kleiner 6, vorzugsweise kleiner 5, bevorzugt kleiner 4 auf. Der pH-Wert kann mindestens 0,5, insbesondere mindestens 1,0, vorzugsweise mindestens 1,5 aufweisen. Eine anorganische Säure wird ausgewählt aus der Gruppe enthaltend oder bestehend aus: H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_3 , HNO_2 , HF , oder eine Mischung von 2 oder mehrerer dieser Säuren als wässrige Lösung eingesetzt. Die Ermittlung des pH-Werts ist bekannt.

[0033] Das Konditionieren der Oberfläche des schmelztauchbeschichteten Stahlblechs ist im Sinne der vorliegenden Erfindung dreidimensional auszulegen. Dabei werden entweder definierte Bereiche der Oberfläche oder aber die Oberfläche vollständig mit einer wässrigen Lösung einer anorganischen Säure benetzt. Zwar werden zweidimensionale Bereiche benetzt, das Benetzen jedoch in oberflächennahen Schichten des Überzugs wirkt, also in die Tiefe und somit in die dritte Dimension. Aufgrund des Benetzens mit einer anorganischen Säure werden tiefer gelegene Schichten des Überzugs (inkl. Oxidschicht) freigelegt, wobei der oberflächliche Abtrag bis zu einer Tiefe von mindestens 50 nm, insbesondere mindestens 0,070 μm , 0,10 μm , 0,125 μm , 0,150 μm , 0,20 μm , 0,250 μm , 0,30 μm , bis zu maximal 2 μm , insbesondere bis zu maximal 1,8 μm , 1,75 μm , 1,7 μm , vorzugsweise bis zu maximal 1,6 μm , 1,25 μm , bevorzugt bis zu maximal 1 μm , in Bezug auf die Oberfläche, also insbesondere Phasengrenze/Atmosphäre eines (des) ursprünglichen, unkonditionierten Überzugs.

[0034] Die Oberfläche des schmelztauchbeschichteten Stahlblechs kann für eine Zeit von 0,1 bis 5 s und bei einer Temperatur von 10 °C bis 90 °C mit der wässrigen Lösung einer anorganischen Säure benetzt werden. Der Überzug wird für eine Zeit von mindestens 0,1 s, insbesondere mindestens 0,2 s, vorzugsweise mindestens 0,3 s, 0,4 s, bevorzugt mindestens 0,5 s, und maximal 5 s, insbesondere maximal 4 s, vorzugsweise maximal 3 s, 2 s, 1,8 s, bevorzugt maximal 1,5 s, 1,2 s, 1,0 s mit einer wässrigen Lösung einer anorganischen Säure benetzt. Das Benetzen des Überzugs mit einer wässrigen Lösung einer anorganischen Säure erfolgt bei einer Temperatur von 10 °C bis 90 °C, insbesondere 20 °C bis 70 °C, vorzugsweise 20 °C bis 50 °C, bevorzugt 20 °C bis 40 °C, besonders bevorzugt 20 °C bis 30 °C.

[0035] Die Benetzung kann durch Spülen mit Wasser und/oder einer wässrigen Lösung beendet werden. Hierzu wird das Benetzen mit einer wässrigen Lösung einer anorganischen Säure durch Spülen mit Wasser und/oder einem Alkohol, beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe enthaltend oder bestehend aus Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Ethanol, insbesondere Isopropanol oder einer wässrigen Lösung unterbrochen. In einer Alternative erfolgt das Spülen in 2 Teilschritten, in einem ersten Teilschritt mit Wasser; in einem zweiten Teilschritt mit einem Alkohol oder einer wässrigen Lösung eines Alkohols wie oben angegeben. In einer anderen Alternative erfolgt das Spülen mit Wasser und einem Alkohol in einem Schritt, bevorzugt als Mischung von Wasser mit einem der oben angegebenen Alkohole. Das Spülen erfolgt bevorzugt kontinuierlich, wobei insbesondere ein Verfahren ausgewählt aus der Gruppe oder bestehend aus Spritzen, Sprühen, Tauchen und Auftragen (Coil-Coating-Verfahren) eingesetzt werden kann. Vorzugsweise wird nach der Benetzung durch Spülen eine Trocknung durchgeführt, wobei bevorzugt der "gespülte" Überzug durch Temperaturerhöhung (bis maximal 100 °C) oder durch ein Gebläse getrocknet wird.

[0036] In einer Alternative wird der "gespülte" Überzug luftgetrocknet, beispielsweise ohne weitere Hilfsmittel.

[0037] Gemäß einer Ausgestaltung kann das schmelztauchbeschichtete Stahlblech mit einer wässrigen Aktivierungslösung benetzt werden. Die eine wässrige Aktivierungslösung kann enthalten oder bestehen aus: 0,8 bis 1,5 g/l eines Titansalzes, welches insbesondere aus der Gruppe Titandioxid, Kaliumtitanfluorid, Dikaliumhexafluorotitanat, Titanylsulfat, Titantetrachlorid, Titantetrafluorid, Titantrichlorid, Titanhydroxid, Titanitrit, Titanitrat, Kaliumtitanoxidoxalat, Titancarbid ausgewählt ist, Rest Wasser und unvermeidbare Verunreinigungen.

[0038] Alternativ oder zusätzlich kann eine wässrige Aktivierungslösung enthalten oder bestehen aus: mindestens einer Verbindung aus der Gruppe Oxalsäure, Nickelposphat, Manganphosphat, Calciumphosphat, Eisenphosphat, Aluminiumphosphat, Cobalt(II,III)phosphat, Kupfer, Kupfersulfat, Kupfernitrat, Kupferchlorid, Kupfercarbonat, Kupferoxid, Silber, Cobalt, Nickel, Jernstedtsalz, Bleiacetat, Zinn(tertra)chlorid, Arsenoxid, Zirkonchlorid, Zirkonsulfat, Zirkon, Eisen, Lithium, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_2\text{Ni}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$.

[0039] Die Oberfläche des schmelztauchbeschichteten Stahlblechs kann für eine Zeit von 1 bis 60 s, insbesondere zwischen 2 und 50 s, vorzugsweise zwischen 3 und 40 s, bevorzugt zwischen 3 und 30 s, und bei einer Temperatur von 15 bis 80 °C, insbesondere von 20 bis 80 °C, vorzugsweise von 30 bis 80 °C, bevorzugt von 40 bis 80 °C mit einer wässrigen Aktivierungslösung benetzt werden.

[0040] Alternativ kann auf eine Aktivierung verzichtet werden, wodurch ein Schritt im Gesamtprozess eingespart werden kann und somit gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung die Oberfläche des schmelztauchbeschichteten Stahlblechs nicht mit einer wässrigen Aktivierungslösung benetzt wird.

[0041] Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung kann das schmelztauchbeschichtete Stahlblech mit einer wässrigen Lösung auf Silanbasis benetzt werden. Die eine wässrige Lösung auf Silanbasis kann enthalten oder bestehen aus einer oder zwei oder mehreren Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe (3,4-Epoxyalkyl)trialkoxysilan, (3,4-Epoxy-cycloalkyl)alkyltrialkoxysilan, 3-Acryloxyalkyl-trialkoxysilan, 3-Glycidioxyalkyltrialkoxysilan, 3-Methacryloxyalkyltrialkoxysilan, 3-(Tri-alkoxysilyl) alkylbernsteinsäuresilan, 4-Amino-dialkylalkyltrialkoxysilan, 4-Amino-dialkylalkylalkyl-dialkoxysilan, Aminoalkylaminoalkyltrialkoxysilan, Aminoalkylaminoalkylalkyldialkoxysilan, Amino-alkyltrialkoxysilan, Bis-(trialk-

oxysilylalkyl)amin, Bis-(trialkoxysilyl)ethan, Gamma-Acryloxyalkyltrialkoxysilan, Gamma-Aminoalkyltrialkoxysilan, Gamma-Methacryloxyalkyl-trialkoxysilan, (Gamma-Trialkoxysilylalkyl)dialkylentriamin, Gamma-Ureidoalkyltrialkoxysilan, N-2-Aminoalkyl-3-aminopropyltrialkoxysilan, N-(3-trialkoxysilylalkyl)alkylendiamin, N-Alkylaminoisoalkyltrialkoxysilan, N-(Aminoalkyl)aminoalkylalkyldialkoxysilan, N-beta-(aminoalkyl)-gamma-aminoalkyltrialkoxysilan, N-(gamma-trialkoxysilylalkyl)dialkylentriamin, N-Phenyl-aminoalkyl-trialkoxysilan, Poly(aminoalkyl)alkyldialkoxysilan, Tris(3-trialkoxysilyl)alkylisocyanurat, Ureidoalkyltrialkoxysilan und Vinylacetoxysilan, Rest Wasser und unvermeidbare Verunreinigungen. Die Oberfläche des schmelztauchbeschichteten Stahlblechs kann für eine Zeit von 1 bis 200 s, insbesondere zwischen 2 und 150 s, vorzugsweise zwischen 3 und 100 s, bevorzugt zwischen 3 und 40 s, und bei einer Temperatur von 15 bis 40 °C, insbesondere von 20 bis 35 °C, vorzugsweise von 25 bis 30 °C mit einer wässrigen Lösung auf Silanbasis benetzt werden.

[0042] Gemäß einer Ausgestaltung besteht das Stahlblech, also das Substrat, aus einem Stahlwerkstoff mit folgender chemischen Zusammensetzung in Gew.-%:

- C bis 0,1 %, insbesondere zwischen 0,0002 % und 0,1 %,
- Mn bis 2,0 %, insbesondere zwischen 0,01 % und 2,0 %,
- Si bis 0,3 %, insbesondere zwischen 0,0002 % und 0,3 %,
- P bis 0,1 %, insbesondere bis 0,05 %,
- S bis 0,1 %, insbesondere bis 0,05 %,
- N bis 0,1 %, insbesondere bis 0,01 %,
- sowie optional eines oder mehrerer Legierungselemente aus der Gruppe (Al, Cr, Cu, Nb, Mo, Ti, V, Ni, B, Sn, Ca):
- Al bis 0,2 %, insbesondere zwischen 0,001 % und 0,1 %,
- Cr bis 1,0 %, insbesondere bis 0,8 %,
- Cu bis 0,2 %, insbesondere bis 0,18 %,
- Nb bis 0,1 %, insbesondere bis 0,05 %,
- Mo bis 0,2 %, insbesondere bis 0,1 %,
- Ti bis 0,2 %, insbesondere bis 0,15 %,
- V bis 0,2 %, insbesondere bis 0,1 %,
- Ni bis 0,2 %, insbesondere bis 0,18 %,
- B bis 0,005 %, insbesondere bis 0,004 %,
- Sn bis 0,1 %, insbesondere bis 0,05 %,
- Ca bis 0,1 %, insbesondere bis 0,01 %,
- Rest Fe und unvermeidbare Verunreinigungen.

[0043] Gemäß einer zweiten Lehre betrifft die Erfindung ein schmelztauchbeschichtetes Stahlblech mit einem zinkbasierten Überzug, welcher Aluminium zwischen 0,5 und 4,0 Gew.-%, Magnesium zwischen 0,5 und 4,0 Gew.-% und Rest Zink und unvermeidbare Verunreinigungen aufweist, wobei der Überzug Zinkkörner, magnesiumreiche und/oder aluminiumreiche Phasen sowie eutektische Phasen enthält, und auf dem Überzug ist eine magnesium- und/oder aluminium- und/oder zinkreiche Oxidschicht ausgebildet. Erfindungsgemäß sind die eutektischen Phasen in der oberflächennahen Schicht und/oder an der Oberfläche des Überzugs und somit auch oberhalb der primären Zinkkörner innerhalb des Überzugs (also unterhalb der Oxidschicht an der Oberfläche des Überzugs) in einem Flächenanteil von mindestens 65 %, insbesondere mindestens 70 %, 75 % oder 80 %, vorzugsweise mindestens 85 % oder 90 %, bevorzugt mindestens 95 %, 96 %, 97 %, 98 %, 99 % oder mehr, bis 100 % vorhanden, ermittelt anhand einer im Querschnitt betrachteten REM-Aufnahme, wobei ausgehend von der Oberfläche der Oxidschicht eine Messtiefe von 1 µm und eine Messlänge von 80 µm eine rechteckige aufgespannte Messfläche in die Aufnahme gelegt wird und der Flächenanteil der eutektischen Phasen in Bezug auf die aufgespannte Messfläche bestimmt wird.

[0044] REM-Aufnahmen sind geläufig und gehören zum Stand der Technik. Auch die Erfassung von Flächenanteilen in einer definierten aufgespannten Messfläche, hier 80 µm × 1 µm, gehört zum

[0045] Stand der Technik und lässt sich insbesondere durch Bildsoftware, beispielsweise ImageAccess durch Erstellen von Linien innerhalb der Messfläche und somit Erzeugung eines Rasters, so dass die einzelnen Rasterelemente eine eutektische Phase aufzeigen oder nicht. Je größer und feiner das Raster gewählt wird, umso genauer die Bestimmung. Dabei wird entschieden, wenn die eutektische Phase in einem Rasterelement mehr als 50 % des Rasterelements flächig einnimmt, erhält das Rasterelement eine 1, ist es weniger dann eine 0. Das Verhältnis aller aufsummierten Rasterelemente mit 1 zu allen vorliegenden Rasterelementen (Summe der Rasterelemente 0 und 1) × 100 ergeben somit den Flächenanteil der eutektischen Phasen in der Messfläche in %.

[0046] Das verbesserte bzw. positive Korrosionsverhalten des erfindungsgemäßen Überzugs ist auf zwei Phänomene zurückzuführen:

- 1.) das Magnesium in den intermetallischen Zink-Magnesium-Phasen opfert sich aufgrund seiner im Vergleich zum

Zink unedleren Eigenschaften,

2.) durch den erhöhten Flächenanteil der intermetallischen Zink-Magnesium-Phasen bildet sich eine Korrosionsbarriere, welche die fortschreitende Korrosion verlangsamt.

[0047] Die Messung der Oxidschichtdicke kann beispielsweise mittels Röntgenphotoelektronen-spektroskopie durch eine Tiefenprofilmessung durchgeführt werden, wobei die bei der Berechnung der Oxidschichtdicke zugrundeliegende Abtragrate beispielsweise der von Siliziumdioxid auf einem Siliziumwafer entspricht.

[0048] Das erfindungsgemäße schmelztauchbeschichtete Stahlblech wie oben beschrieben, hergestellt bevorzugt mit dem erfindungsgemäßen Verfahren, weist Nanostrukturen aus Zinkphasen, bevorzugt aus den als Teil des Eutektikums sekundären Zinkkörnern und den weiteren Phasen des Eutektikums, insbesondere den unterschiedlichen Mischkristallen auf der Oberfläche auf.

[0049] Die sekundären Zinkkörner, die oberflächennah im Eutektikum angeordnet sind, haben einen mittleren Durchmesser von maximal 1 μm , bevorzugt maximal 800 nm, 700 nm oder 600 nm, besonders bevorzugt maximal 500 nm, 400 nm oder 300 nm, insbesondere maximal 250 nm und mindestens 1 nm, bevorzugt mindestens 10 nm, 20 nm oder 30 nm, besonders bevorzugt mindestens 50 nm, 60 nm oder 75 nm, insbesondere maximal 100 nm.

[0050] An der Oberfläche des ZM-Überzugs ist eine Nanostruktur angeordnet, d. h. der ZM-Überzug weist eine zerklüftete Oberfläche auf, welche durch die Oxidschicht bedeckt wird und welche die Nanostruktur im Wesentlichen beibehalten wird, da die Oxidschicht dem Verlauf der Nanostruktur im Wesentlichen folgt. Aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität des Magnesiums im ZM-Überzug bildet sich zwangsläufig eine magnesiumreiche Oxidschicht auf dem ZM-Überzug aus, welche auch aluminiumreiche Oxide enthalten kann. Die auf dem ZM-Überzug entstandene Oxidschicht kann zwischen 5 und 50 nm oder mehr betragen. Erstarrungsbedingt liegen die weiteren Phasen des Eutektikums, insbesondere die Mischkristall-Phasen des Eutektikums niedriger als die Zinkphasen, also die sekundären Zinkkörner. Die Nanostruktur dient somit als optimaler Ausgangspunkt für die Verankerung mindestens einer auf der Oxidschicht applizierten Schicht.

[0051] Als zukünftiger Trend könnte sich abzeichnen, dass der Einsatz von phosphatfreien, nanoskaligen Vorbehandlungen weiter zunehmen und den bislang üblichen Phosphatierungsprozess in der Nachbehandlung von schmelztauchbeschichteten Überzügen verdrängen wird. Entsprechende nanoskalige Vorbehandlungen enthalten meist Zirkon- und/oder organische Siliziumverbindungen und können über Spritzen, Tauchen oder Coil-Coating-Prozesse appliziert werden. Die Zielschichtdicken liegen zwischen 5 bis ca. 100 nm und sind somit geringer als Zinkphosphatkristalle im Bereich zwischen 0,5 bis 10 μm .

[0052] Bei der Phosphatierung handelt es sich um einen Konversionsprozess, d.h. die Zinkoberfläche wird angebeizt und auf der so aufgerauten Oberfläche kommt es zum Ausfällen der Kristalle. Beim Applizieren der nanoskaligen Vorbehandlungen kommt es zu keiner erkennbaren Konversionschemie. Wegen der relativ dünnen Zielschichtdicke ist es umso wichtiger, dass die Vorbehandlung flächendeckend appliziert werden kann und auch entsprechend auf der Oberfläche verbleibt. Dadurch bekommt zum Einen die Benetzbarkeit und zum Anderen die Möglichkeit der (weiteren) Nachbehandlung, sich auf der Oberfläche festzuhalten, einen viel höheren Stellenwert, als beim üblichen Phosphatierungsprozess.

[0053] Eine Nanostruktur an der Oberfläche des Überzugs kann bevorzugt erzeugt werden, wenn das oben beschriebene Verfahren eingesetzt wird. Dadurch erhöht sich die Temperaturdifferenz zwischen dem einwirkenden Medium und/oder der einwirkenden Umgebung und des noch schmelzflüssigen Überzugs, so dass quasi eine schnelle in-situ "Schock-" Abkühlung die Ausbildung bzw. Entstehung der eutektischen Phasen im oberflächennahen Bereich und/oder an der Oberfläche des Überzugs mit der Nanostruktur begünstigt.

[0054] In einer (Standard-)Schmelztauchbeschichtungsanlagen muss der schmelzflüssige Überzug vollständig auf dem aus dem Schmelzbad und die Abstreifvorrichtung passierende Stahlblech/-band vor dem Erreichen einer ersten Umlenkrolle, beispielsweise im Kühlturm der Beschichtungsanlage, erstarrt sein, so dass der Prozess nicht nachteilig beeinflusst wird. Im Kühlturm wird somit das schmelztauchbeschichtete Stahlblech/-band (weiter) abgekühlt.

[0055] Die Oxidschichtbildung hat auf die Verteilung und/oder Anordnung der Nanostruktur im Überzug keinen oder kaum einen Einfluss.

[0056] Die Temperatur des Abstreifmediums und/oder in der Abstreifatmosphäre kann insbesondere unterhalb von 10 °C, vorzugsweise unterhalb von 5 °C, bevorzugt unterhalb von 0 °C sein. Die Temperatur kann bis -50 °C, insbesondere bis -40 °C, vorzugsweise bis -30 °C beschränkt sein. Alternativ oder kumulativ kann auch über das Zulegieren von Aluminium in der Schmelze respektive im Überzug Einfluss auf die Nanostruktur genommen werden, wobei der maximale Gehalt auf 4,0 Gew.-% eingeschränkt werden muss.

[0057] Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein schmelztauchbeschichtetes Stahlblech, wie oben beschrieben, bevorzugt hergestellt mit dem erfindungsgemäßen Verfahren, das die oben beschriebene Nanostruktur aufweist mit einer darauf angeordneten nativen Oxidschicht, die dem Verlauf der Nanostruktur im Wesentlichen folgt und darauf eine Schicht enthaltend oder bestehend aus Zirkonverbindungen und/oder organischen Siliziumverbindungen.

[0058] Die Schicht enthaltend oder bestehend aus Zirkonverbindungen und/oder organischen Siliziumverbindungen

ist durch Chemisorption an den metallischen Überzug gebunden, d. h. durch chemische Bindung. Im weitesten Sinne ist die chemische Bindung eine ionische Bindung, kovalente Bindung, koordinative Bindung oder schwache Bindung über elektro-statische Anziehung oder Van der Waals-Kräfte.

[0059] In einer Ausführung weist die mindestens eine Schicht einen Si-Gehalt von mindestens 1,0 mg/m², insbesondere von mindestens 2,5 mg/m², vorzugsweise von mindestens 5,0 mg/m², bevorzugt von mindestens 7,5 mg/m² und von maximal 100,0 mg/m² oder 75,0 mg/m², insbesondere von maximal 50,0 mg/m² oder 40,0 mg/m², vorzugsweise von maximal 30,0 mg/m² oder 20,0 mg/m², bevorzugt von maximal 15,0 mg/m² oder 12,5 mg/m² auf. Eine quantitative Bestimmung des aufgetragenen Schichtgewichtes folgt beispielsweise über die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) oder GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy). Der Ausdruck, die Schicht weist ein Schichtgewicht mit einer Auflage eines bestimmten Elements in einer angegebenen Masse pro Flächeneinheit auf, bedeutet, dass die Schicht das entsprechende Element (unabhängig von der Form, also elementar, atomar, ionisch oder oxidisch) in der angegebenen Masse pro Flächeneinheit enthält. Für den Fall, dass die Si-Konzentration des Stahlblechs, also des Stahlsubstrats, die Si-Bestimmung in der Schicht stören sollte, also möglicherweise zu fehlerhaften Ergebnissen führen könnte, führt der Fachmann Referenz- bzw. Differenzmessungen an Stellen des Stahlblechs durch, an denen keine Schicht vorliegt, bzw. zu Messzwecken entfernt wurde. Die Angabe betrifft das Vorkommen des Elementes Si (Silizium) unabhängig von der Form, in welcher dieses vorliegt, es spielt mithin keine Rolle, ob dieses Element als neutrale Atome, als Ionen oder in Verbindungen wie zum Beispiel organischen Verbindungen, wie zum Beispiel Alkohole, Ester, Polymere oder Komplexe, Oxide, Salze, Hydroxide oder Ähnliches vorliegt.

[0060] In einer Ausführung enthält oder besteht diese mindestens eine Schicht aus organischen Siliziumverbindungen, bevorzugt aus einer oder mehreren Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe umfassend oder bestehend aus: Silanen, Silanolen, Siloxanen, Alkoxysilanen, Derivaten von Silanen, Siloxanen und/oder Alkoxysilanen sowie Polymeren und Derivaten davon. Bevorzugte Derivate sind ein oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe umfassend oder bestehend aus: Silanen, Siloxanen, Alkoxysilanen mit funktionellen Gruppen wie -OR mit R als H oder Alkyl, bevorzugt C1 bis C7, Vinyl, Phenyl, Benzyl; -NR₂ mit R als H oder Alkyl, bevorzugt C1 bis C7, Vinyl, Phenyl, Benzyl; Kondensationsprodukten unter Wasserabspaltung hydrolysierter Alkoxysilane, also Silanole bzw. Alkoxysilane mit Hydroxylgruppen; mindestens ein Silan, Silanol oder/und Siloxan mit mindestens einer Alkoxygruppe, mit mindestens einer Amidogruppe, mit mindestens einer Aminogruppe, mit mindestens einer Harnstoffgruppe, sowie Kondensationsprodukte, Copolymere und Polymere, aus mindestens 2 der oben genannten Verbindungen.

[0061] In einer Alternative oder zusätzlich werden oben genannte Silane, Silanole, Siloxane, Alkoxysilane und Derivate davon ausgewählt aus der Gruppe umfassend oder bestehend aus: Bistri(m)ethoxysilylalkan, zum Beispiel Bis-triethoxysilylethane, Methyltrimethoxysilan, Tetraethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, 4-Amino-dialkylalkyldialkoxysilan, 2-Aminoethyl-3-amino-propyltrimethoxysilan, 2-Aminoethyl-3-amino-propyltriethoxysilan, Gamma-Aminoalkyltrialkoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, N-Alkylaminoalkyltrialkoxysilan, Poly(aminoalkyl)alkyldialkoxysilan, Aminoalkylaminoalkyltrialkoxysilan, N-(gamma-trialkoxysilylalkyl)dialkylentriamin; Aminoalkylaminoalkyldialkoxysilan, Aminoalkyltrialkoxysilan, Bis-aminosilan, Bis-diaminosilan, Bis-(trialkoxysilylalkyl)amin, wie zum Beispiel Bis(trimethoxysilylpropyl)amin und/oder Bis(triethoxysilylpropyl)amin, Bis-(trialkoxysilyl)ethan, N-(Aminoalkyl)aminoalkyldialkoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Ureidopropyltrimethoxysilan, Gamma-Uridoalkyltrialkoxysilan, Bis-trimethoxysilylpropylharnstoff; 3-[2-(2-Aminoalkylamino)alkylamino]alkyltrialkoxysilan, 3-(2-Aminoethylamino)propyldimethoxymethylsilan, N-(3-(Trialkoxysilyl)alkyl)alkylendiamin, N-beta-(aminoalkyl)-gamma-aminoalkyltrialkoxysilan, 4-Amino-dialkylalkyltrialkoxysilan, 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat, Gamma-(trialkoxysilylalkyl) dialkylentriamin, 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, 3-Triethoxysilyl-N-(1,3-dimethyl-butylidene)propylamin, N-Phenyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N,N-Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamin und/oder N-2-Aminoalkyl-3-aminopropyltrialkoxysilan mit Alkyl bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe umfassend oder bestehend aus: Methyl-, Ethyloder/und Propyl, wie zum Beispiel N-2(aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan, N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan, N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan, Kombinationen von mindestens zwei der oben genannten Verbindungen und/oder Polymeren davon.

[0062] Im Sinne der Erfindung werden mit Siloxan Verbindungen der Formel: R₃Si-[O-SiR₂]_n-O-SiR₃ beschrieben, mit R als H oder Alkyl, bevorzugt C1 bis C7 und n=0 bis 20. Polymere davon mit R=Alkyl werden als Silikone bezeichnet. Alkoxysilane haben die allgemeine Formel (RO)₄-Si, R als Alkyl, bevorzugt C1 bis C7.

[0063] In einer kumulativen oder alternativen Ausführung weist die mindestens eine Schicht einen Zr-Gehalt von mindestens 1,0 mg/m², insbesondere von mindestens 2,5 mg/m², vorzugsweise von mindestens 5,0 mg/m², bevorzugt von mindestens 7,5 mg/m² und von maximal 100,0 mg/m² oder 75,0 mg/m², insbesondere von maximal 50,0 mg/m² oder 40,0 mg/m², vorzugsweise von maximal 30,0 mg/m² oder 20,0 mg/m², bevorzugt von maximal 15,0 mg/m² oder 12,5 mg/m² auf. Eine quantitative Bestimmung des aufgetragenen Schichtgewichtes erfolgt beispielsweise über die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) oder GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) analog zu Si wie oben beschrieben.

[0064] In einer kumulativen oder alternativen Ausführung enthält oder besteht diese mindestens eine Schicht aus organischen Zirkonverbindungen, eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe ZrO₂ und Zirkonat.

[0065] Eine Ausführung betrifft ein schmelztauchbeschichtetes Stahlblech, wie oben beschrieben, bevorzugt hergestellt mit dem erfindungsgemäßen Verfahren, wobei i das Stahlsubstrat aus einem Stahlwerkstoff mit folgender chemischer Zusammensetzung in Gew.-% besteht:

5	C: bis 0,20 %,
	Mn: bis 2,0 %,
	Si: bis 0,30 %,
	P: bis 0,10 %,
	S: bis 0,10 %,
10	N: bis 0,10 %,
	sowie optional eines oder mehrerer Legierungselemente aus der Gruppe (Al, Cr, Cu, Nb, Mo, Ti, V, Ni, B, Sn, Ca):
	Al: bis 0,20 %,
15	Cr: bis 1,0 %,
	Cu: bis 0,20 %,
	Nb: bis 0,10 %,
	Mo: bis 0,20 %,
	Ti: bis 0,20 %,
20	V: bis 0,20 %,
	Ni: bis 0,20 %,
	B: bis 0,005 %,
	Sn: bis 0,10 %,
	Ca: bis 0,10 %,
25	Rest Fe und unvermeidbare Verunreinigungen.

[0066] Eine Ausführung betrifft ein schmelztauchbeschichtetes Stahlblech, wie oben beschrieben, wobei das Stahlblech dressiert ist.

[0067] Eine Ausführung betrifft ein schmelztauchbeschichtetes Stahlblech, wie oben beschrieben, wobei auf der einen Schicht ein temporärer Korrosionsschutz enthaltend oder bestehend aus einem Korrosionsschutzöl aufgebracht ist.

[0068] Im Folgenden werden konkrete Ausgestaltungen der Erfindung im Detail näher erläutert.

[0069] **Figur 1** zeigt eine Rasterelektronenmikroskop- (kurz: REM) (Teil-)Aufnahme von einer im Querschnitt erfassten Probe, welche aus einem erfindungsgemäß hergestellten schmelztauchbeschichteten Stahlblech (10) herausgetrennt worden ist. Die REM-Aufnahme erfolgte in einem Gerät der Fa. Tescan Vega. Die entsprechende Auflösung und verwendeten Parameter sind in der **Figur 1** angegeben. Mit (1) ist ein Stahlblech(-substrat) und mit (2) ein auf dem Stahlblech (1) mittels Schmelztauchbeschichten applizierter Zn-Al-Mg-Überzug inklusive der Oxidschicht gezeigt. Im Überzug (2) sind die primären Zinkkörner (Zn) sehr gut zu erkennen und mit (E) sind die eutektischen Phasen, welche im Wesentlichen eine Kombination aus Zn und Mg umfassen, gezeigt. **Figur 2** zeigt eine Vergrößerung des in **Figur 1** gekennzeichneten rechteckigen Bereichs. **Figur 3a** ist eine schematische (nicht Maßstabs getreue) Wiedergabe des Sachverhaltes wie auch in **Figur 1** und **Figur 2** dargestellt. Zusätzlich wird die Oxidschicht (3) mit der darunter angeordneten Nanostruktur (4) dargestellt. **Figur 3b** ist eine schematische (nicht Maßstabs getreue) Vergrößerung des mit der Strich-Punkt-Linie gekennzeichneten Bereichs der **Figur 3a**. In **Figur 3b** ist die Nanostruktur (4) mit der zerklüfteten Oberfläche des ZM-Überzugs zu erkennen, die sich aus der unterschiedlichen Höhe bei der Erstarrung der sekundären Zinkkörner (Zn-sek) und den weiteren Phasen des Eutektikums (E') bildet. Die Nanostruktur wird durch die Oxidschicht (3) bedeckt wobei die Form beziehungsweise der Verlauf der Oberfläche der Nanostruktur (4) im Wesentlichen beibehalten wird, da die Oxidschicht (3) dem Verlauf der Nanostruktur (4) im Wesentlichen folgt. Zusätzlich ist in **Figur 3b** die Schicht (5) der nanoskaligen Vorbehandlungen enthaltend Zirkon- und/oder organische Siliziumverbindungen dargestellt.

[0070] Mittels eines Schmelztauchsimulators können großtechnisch angewandte Schmelztauchverfahren im Labormaßstab nachgestellt werden. So kam im Schmelztauchsimulator Iwatani HDPS V als Stahlblech die Güte DC04 mit einer Dicke von 0,7 mm zur Anwendung, wobei 18 Versuche mit unterschiedlichen Parametern, wie sie in Tabelle 1 dargestellt sind, durchgeführt wurden. Es wurden Zn-Al-Mg-Überzüge mit verschiedenen Aluminium- [in Gew.-%] und Magnesiumgehalten [in Gew.-%] untersucht. Das Abstreifen erfolgte an Luftatmosphäre und als gasförmiges Abstreifgas kam ein Stickstoff-Luftgemisch mit einem Volumenverhältnis 30:70 zum Abstreifen mit unterschiedlichen Temperatur T [in °C] zur Anwendung. Die Dicke des Überzugs im erstarrten Zustand betrug 12 µm eingestellt. Aus 18 Versuchen wurden Proben abgeschnitten und mittels REM-Aufnahme konnten die eutektischen Phasen (E), s. Tabelle 1, in der bereits vorgenannten, definierten Messfläche (M), strichliniert dargestellt, unter Zuhilfenahme eines Linienrasters in der Bildbearbeitung ImageAccess mit einzelnen Rasterelementen der Abmessung 10 nm x 10 nm ermittelt werden. Die erfindungsgemäßen Ausführungen (erf) sind entsprechend in der Tabelle 1 gekennzeichnet. Mittels Röntgenphotoelek-

EP 4 296 399 A1

tronenspektroskopie konnten an allen Proben Dicken zwischen 0,025 und 0,037 μm gemessen werden. Vor der Untersuchung wurden die Proben wie folgt behandelt:

- Reinigen durch Eintauchen in einer wässrigen Reinigerlösung, Ridoline 124 N mit einer Ansatzkonzentration 12ml/l, Rest Wasser und unvermeidbare Verunreinigungen, pH-Wert=1; und einer Temperatur von 55 °C, Benetzungsdauer 5 s;
- Spülen mit vollentsalztem Wasser durch Eintauchen und einer Temperatur von 20 °C, Benetzungsdauer 5 s.

Tabelle 1

Lfd. Nr.	Zn [%]	Mg [%]	Al [%]	T[°C]	E [%]	erf
1	97,77	1,06	1,17	<u>40</u>	<u>30</u>	n
2	97,76	1,05	1,19	<u>25</u>	<u>45</u>	n
3	97,6	1	1,4	<u>15</u>	<u>50</u>	n
4	97,76	1,07	1,16	10	65	j
5	97,61	1,06	1,33	5	85	j
6	97,77	1,11	1,12	0	90	j
7	97,65	1,15	1,2	5	85	j
8	97,29	1,31	1,4	<u>30</u>	<u>50</u>	n
9	97,07	1,41	1,52	-10	95	j
10	96,96	1,61	1,43	-15	100	j
11	96,58	1,78	1,64	-5	90	j
12	96,54	1,89	1,57	0	85	j
13	96,15	2,01	1,84	5	85	j
14	96,28	2,1	1,62	<u>25</u>	<u>45</u>	n
15	95,9	2,26	1,84	<u>20</u>	<u>50</u>	n
16	95,87	2,24	1,89	5	90	j
17	95,65	2,38	1,97	-10	95	j
18	95,57	2,42	2,01	<u>30</u>	<u>55</u>	n

[0071] Die Proben wurden für weitergehende Untersuchungen erneut gereinigt und gespült, wie oben beschrieben, und bei den Proben 1 bis 9 erfolgten die Schritte:

- Aktivieren durch Tauchen in einer wässrigen Aktivierungslösung, Gardolene ZL 6 mit einer Ansatzkonzentration 6 g/l, Rest Wasser und unvermeidbare Verunreinigungen, pH-Wert=8,2; und einer Temperatur von 20 °C, Benetzungsdauer 15 s;
- Phosphatieren durch Eintauchen in einer wässrigen Phosphatierungslösung, mit 2,5 g/l Gardobond-Additive H 7200, mit 4,8 g/l Gardobond 24 T, mit 6,3 g/l Gardobond-Additive H 7256 und mit 17 g/l Gardobond-Additive H 7101, Rest Wasser und unvermeidbare Verunreinigungen, pH-Wert=2,5; und einer Temperatur von 55 °C, Benetzungsdauer 150 s, wobei die angesetzte Phosphatierungslösung einer Konzentration von etwa 25 Gesamtsäure-Punkten, 1,2 Freie-Säure-Punkten, 5 Beschleuniger-Punkten und einem Zink-Gehalt von 1,3 g/l entsprach;
- Spülen mit vollentsalztem Wasser durch Eintauchen und einer Temperatur von 20 °C, Benetzungsdauer 5 s; - Trocknen.

[0072] Proben 10 bis 18 erfolgten die Schritte:

- Benetzen durch Eintauchen in einer wässrigen Lösung auf Silanbasis, wobei Oxsilan 9831 in einer Konzentration zugegeben wurde, dass sich in der wässrigen Lösung eine Leitfähigkeit in Höhe von 3 mS/cm einstellte, Rest Wasser und unvermeidbare Verunreinigungen, pH-Wert=4,1; und einer Temperatur von 25 °C, Benetzungsdauer 90 s;
- Spülen mit vollentsalztem Wasser durch Eintauchen und einer Temperatur von 20 °C, Benetzungsdauer 5 s; - Trocknen.

[0073] Bei den Proben 1 bis 9 wurde die Oxidschicht im Wesentlichen entfernt und auch Teile darunterliegenden eutektischen Phasen, so dass eine neue Oberflächenchemie zum Vorschein kam.

[0074] Bei den Proben 10 bis 18 wurde die Oxidschicht im Wesentlichen beibehalten, was der Korrosionsbeständigkeit zugutekam und sich ebenfalls, und alternativ zur Phosphatierung, eine neue Oberflächenchemie ergab.

[0075] Die entsprechenden (neuen) Oberflächen der Proben 1 bis 18 mit einer neuen Oberflächenchemie wurden einer Benetzungsuntersuchung unterzogen. Zur Bestimmung des Benetzungsvermögens respektive der Oberflächenenergie wurde eine statische Kontaktwinkelmessung durchgeführt. Dabei wurde die Oberflächenenergie anhand der Kontaktwinkel von drei verschiedenen Prüfflüssigkeiten gemessen. Die Ergebnisse (Mittelwert aus 3 Kontaktwinkelmessungen pro Prüfflüssigkeit) wurden bei den Proben 1 bis 9 im Mittel mit 65° und bei den Proben 10 bis 18 im Mittel mit 75° ermittelt. Je höher das Benetzungsvermögen ist, umso besser ist die Anbindung weiterer Schichten, wie zum Beispiel Lackschichten.

[0076] Nicht untersucht, aber denkbar kann der Bereich des Austritts des Stahlblechs aus dem Schmelzbad bis zur Abstreifvorrichtung auch mit einer Einhausung versehen sein und, welche mit einem Gas, wie oben beschriebenen, in einer Abstreifumgebung mit einer Temperatur unterhalb von 15 °C eingestellt, geflutet werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines schmelztauchbeschichteten Stahlblechs, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:

- Bereitstellen eines Stahlblechs,
- Schmelztauchbeschichten des Stahlblechs mit einem zinkbasierten Überzug, wobei das Stahlblech ein Schmelzbad durchläuft, welches Aluminium zwischen 0,5 und 4,0 Gew.-%, Magnesium zwischen 0,5 und 4,0 Gew.-%, Rest Zink und unvermeidbare Verunreinigungen umfasst,
- Herausführen des mit flüssiger Schmelze beschichteten Stahlblechs aus dem Schmelzenbad und Abstreifen eines Teils des noch mit flüssiger Schmelze beschichteten Stahlblechs mit einem gasförmigen Abstreifmedium in einer Abstreifumgebung, wobei die auf dem Stahlblech verbleibende flüssige Schmelze nach dem Abstreifen vollständig erstarrt und den Überzug auf dem Stahlblech bildet,

dadurch gekennzeichnet, dass das Abstreifmedium mit einer Temperatur unterhalb von 15 °C zum Abstreifen zugeführt wird und/oder in der Abstreifumgebung eine Temperatur unterhalb von 15 °C eingestellt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Abstreifmedium mit einer Temperatur unterhalb von 0 °C zum Abstreifen zugeführt wird und/oder in der Abstreifumgebung eine Temperatur unterhalb von 0 °C eingestellt wird.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Schmelzbad Al und Mg mit jeweils mindestens 0,8 Gew.-% aufweist.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Schmelzbad Al und Mg mit jeweils mindestens 1,0 Gew.-% aufweist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Abstreifen derart durchgeführt wird, dass eine vorgegebene Dicke des Überzugs im festen Zustand zwischen 2 und 60 µm eingestellt wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das schmelztauch-beschichtete Stahlblech dressiert wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das schmelztauch-beschichtete Stahlblech mit einer wässrigen Reinigerlösung benetzt wird.

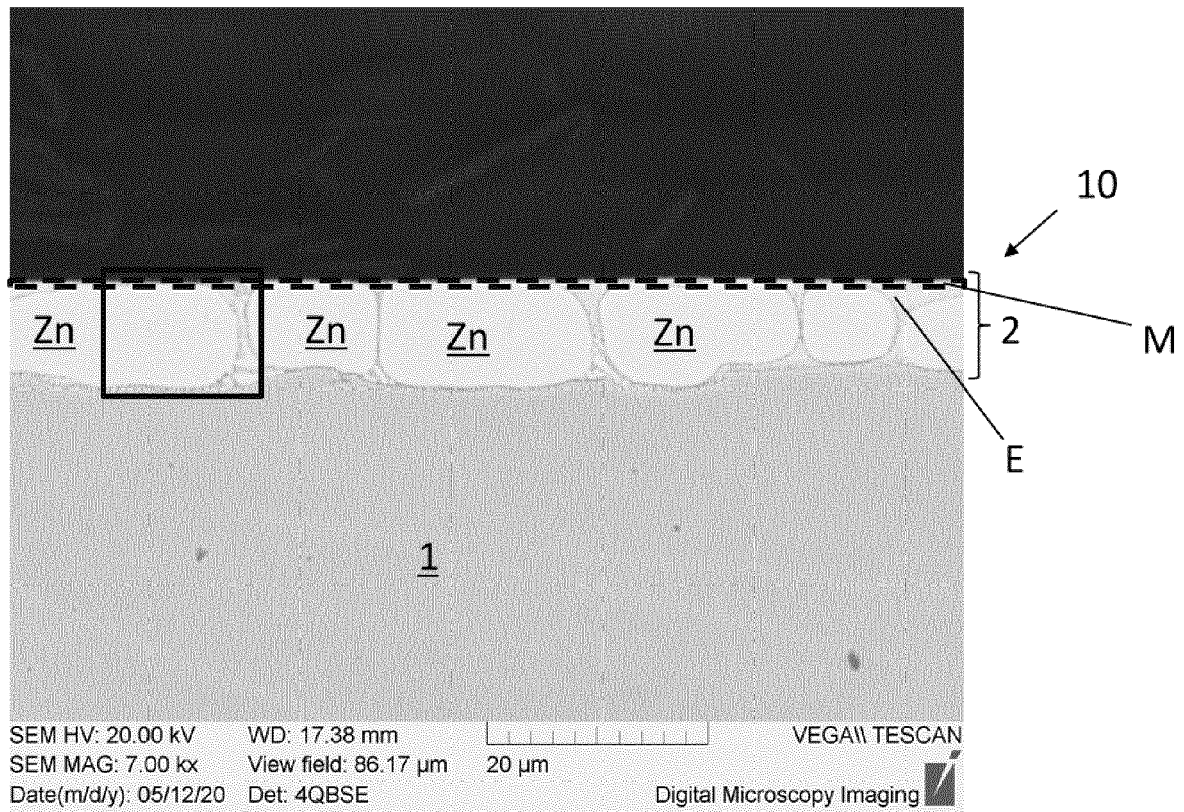
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das schmelztauch-beschichtete Stahlblech mit einer wässrigen Lösung einer anorganischen Säure konditioniert wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das schmelztauch-beschichtete Stahlblech mit einer wässrigen Aktivierungslösung benetzt wird.

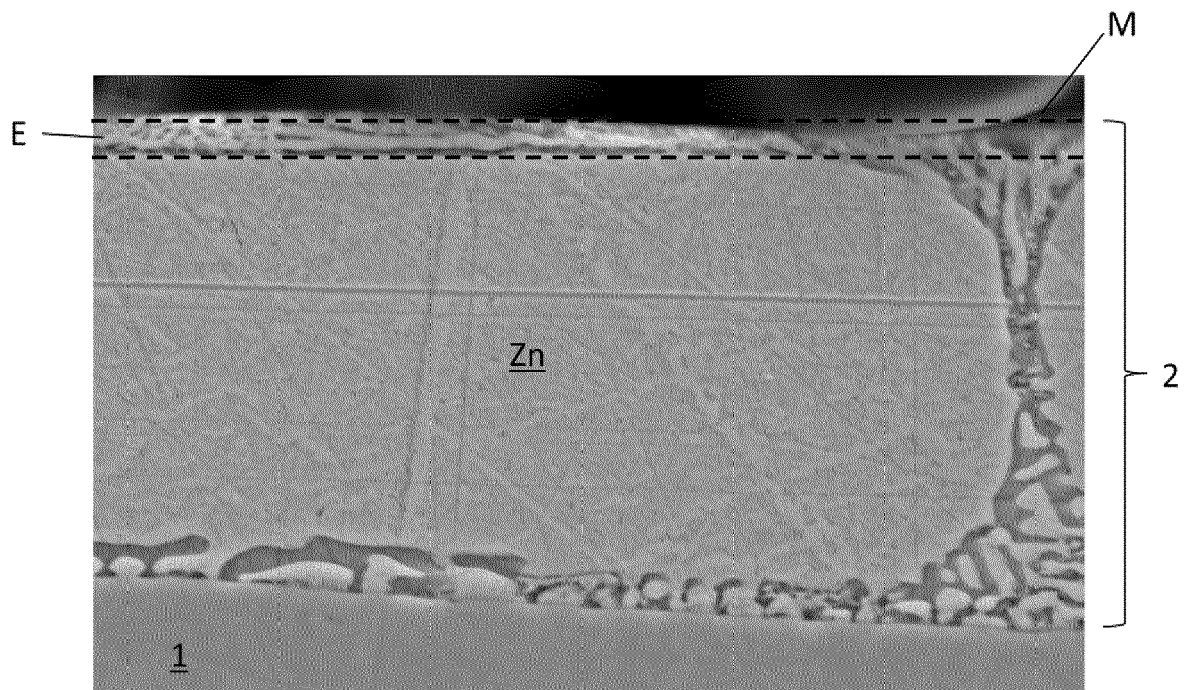
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das schmelztauch-beschichtete Stahlblech mit einer

wässrigen Lösung auf Silanbasis benetzt wird.

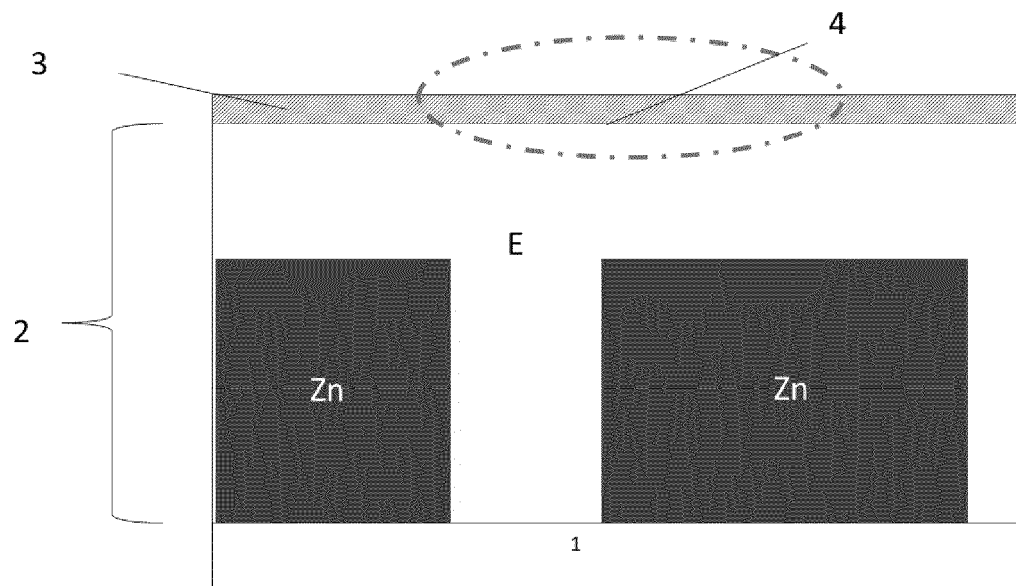
- 5 11. Schmelztauchbeschichtetes Stahlblech mit einem zinkbasierten Überzug, welcher Aluminium zwischen 0,5 und 4,0 Gew.-%, Magnesium zwischen 0,5 und 4,0 Gew.-%, Rest Zink und unvermeidbare Verunreinigungen aufweist, wobei der Überzug Zinkkörner, magnesiumreiche und/oder aluminiumreiche Phasen sowie eutektische Phasen enthält, und auf dem Überzug eine magnesium- und/oder aluminium- und/oder zinkreiche Oxidschicht ausgebildet ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** die eutektischen Phasen in der oberflächennahen Schicht und/oder an der Oberfläche des Überzugs und somit auch oberhalb der Zinkkörner innerhalb des Überzugs in einem Flächenanteil von mindestens 65 % bis 100 % vorhanden sind, ermittelt anhand einer im Querschnitt betrachteten REM-Aufnahme, 10 wobei ausgehend von der Oberfläche der Oxidschicht eine Messtiefe von 1 μm und eine Messlänge von 80 μm eine rechteckige aufgespannte Messfläche in die Aufnahme gelegt wird und der Flächenanteil der eutektischen Phasen in Bezug auf die aufgespannte Messfläche bestimmt wird.
- 15 12. Schmelztauchbeschichtetes Stahlblech nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine Nanostruktur aus Zinkphasen, bevorzugt aus den als Teil des Eutektikums sekundären Zinkkörnern und den weiteren Phasen des Eutektikums, insbesondere den unterschiedlichen Mischkristallen, auf der Oberfläche aufweist.
- 20 13. Schmelztauchbeschichtetes Stahlblech nach Anspruch 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf der Nanostruktur eine native Oxidschicht angeordnet ist, die dem Verlauf der Nanostruktur im Wesentlichen folgt.
- 25 14. Schmelztauchbeschichtetes Stahlblech nach einem der Ansprüche 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf der Oxidschicht eine Schicht enthaltend oder bestehend aus Zirkonverbindungen und/oder organischen Siliziumverbindungen angeordnet ist.
- 30 15. Schmelztauchbeschichtetes Stahlblech nach einem der Ansprüche 11 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schicht enthaltend oder bestehend aus Zirkonverbindungen und/oder organischen Siliziumverbindungen ein Schichtgewicht mit einer Auflage von mindestens 1,0 mg/m² und maximal 100 mg/m² Si und/oder Zr aufweist.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55



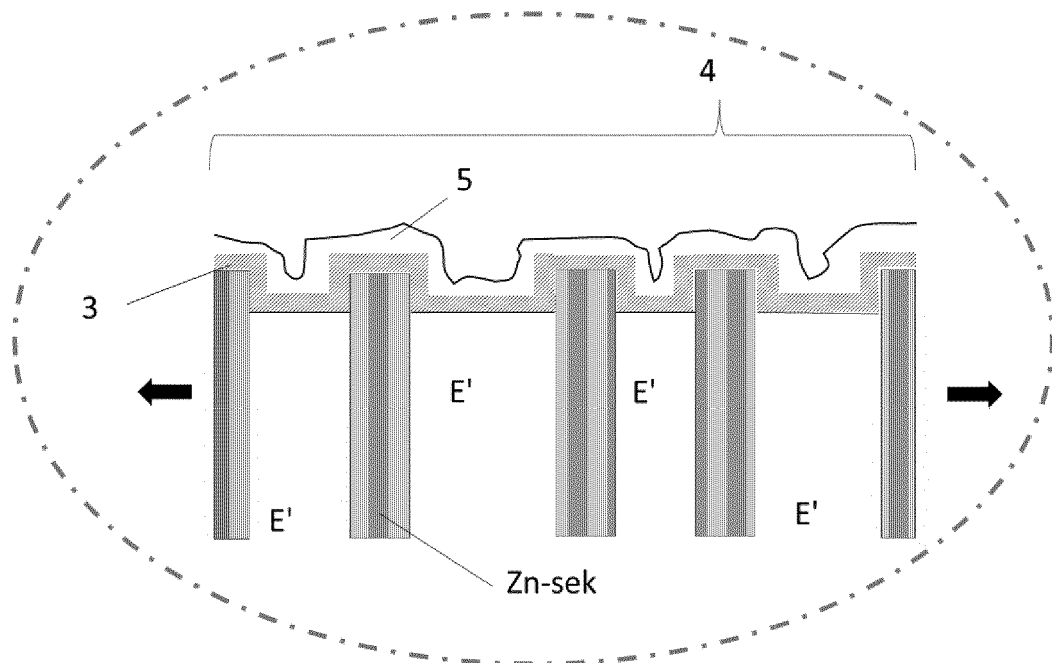
Figur 1



Figur 2



Figur 3a



Figur 3b



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 23 18 0236

5

10

15

20

25

30

35

40

45

1

50

55

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2019/057635 A1 (THYSSENKRUPP STEEL EUROPE AG [DE]; THYSSENKRUPP AG [DE]) 28. März 2019 (2019-03-28)	1,3-10	INV. C23C2/06 C23C2/20
Y	* Ansprüche 1-10,12,13 *	2	C23C2/26
A	* Seite 2 - Seite 4 * * Seite 4, Absatz 4 - Absatz 6 * * Seite 6, Absatz 4 - Seite 7, Absatz 3 *	11-15	C23C2/40 C23C22/05 C23F1/00 C23F1/30
X,D	EP 2 474 649 A1 (VOESTALPINE STAHL GMBH [AT]) 11. Juli 2012 (2012-07-11)	8,11-13	C23G1/02 C23C22/18
Y	* Ansprüche 1-15 *	14,15	C23C22/78
A	* Absätze [0003] - [0016] * * Absätze [0019] - [0021] * * Absätze [0023] - [0030]; Abbildungen 1-3 *	1-7,9,10	C23C22/80 C23G1/08 C23G1/10
X,D	DE 10 2019 204224 A1 (THYSSENKRUPP STEEL EUROPE AG [DE]) 1. Oktober 2020 (2020-10-01) * Ansprüche 1-15 * * Absätze [0013], [0015] - [0019] * * Absätze [0027] - [0043] * * Absätze [0047] - [0049] * * Absatz [0065] *	9	RECHERCHIerte SACHGEBIETE (IPC) C23C C23F C23G
Y	US 4 552 788 A (SATO KENICHI [JP] ET AL) 12. November 1985 (1985-11-12)	2	
A	* Spalte 1, Zeilen 40-55 * * Spalte 2, Zeilen 24-68; Abbildungen 2-3 *	1,3-10	
Y	US 9 481 935 B2 (BUKEIKHANOVA SAULE [DE]; KOMANDER MATHIAS [DE]; CHEMETALL GMBH [DE]) 1. November 2016 (2016-11-01) * Ansprüche 1-10 * * Spalte 1, Zeile 10 - Spalte 2, Zeile 39 * * Spalte 3, Zeile 5 - Zeile 14 *	14,15	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 16. Oktober 2023	Prüfer Ovejero, Elena
KATEGORIE DER GENANNTE 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	



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 23 18 0236

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	LOSTAK THOMAS ET AL: "Organosilane modified Zr-based conversion layer on Zn-Al alloy coated steel sheets", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, NL, Bd. 305, 15. August 2016 (2016-08-15), Seiten 223-230, XP029724314, ISSN: 0257-8972, DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2016.08.030 * Zusammenfassung * * Seite 224, Absatz 2.experimental * -----	14	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 16. Oktober 2023	Prüfer Ovejero, Elena
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	

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 23 18 0236

5 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.

16-10-2023

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2019057635 A1	28-03-2019	CN 111108226 A	05-05-2020
		CN 116288109 A	23-06-2023
		DE 102017216572 A1	21-03-2019
		EP 3684959 A1	29-07-2020
		EP 4253592 A2	04-10-2023
		JP 7288898 B2	08-06-2023
		JP 2020534431 A	26-11-2020
		KR 20200055750 A	21-05-2020
		US 2020224300 A1	16-07-2020
		WO 2019057635 A1	28-03-2019
EP 2474649 A1	11-07-2012	CN 103384729 A	06-11-2013
		EP 2474649 A1	11-07-2012
		EP 2661517 A1	13-11-2013
		JP 2014501854 A	23-01-2014
		KR 20130132574 A	04-12-2013
		US 2013316192 A1	28-11-2013
		WO 2012093150 A1	12-07-2012
DE 102019204224 A1	01-10-2020	DE 102019204224 A1	01-10-2020
		EP 3947777 A1	09-02-2022
		WO 2020193548 A1	01-10-2020
US 4552788 A	12-11-1985	AU 559752 B2	19-03-1987
		CA 1223159 A	23-06-1987
		EP 0113090 A2	11-07-1984
		NZ 206672 A	11-07-1986
		US 4552788 A	12-11-1985
US 9481935 B2	01-11-2016	AU 2011322621 A1	03-10-2013
		BR 112013010384 A2	02-08-2016
		CA 2815720 A1	03-05-2012
		CN 103443329 A	11-12-2013
		DE 102011085230 A1	03-05-2012
		EP 2633099 A1	04-09-2013
		JP 6053687 B2	27-12-2016
		JP 2014502287 A	30-01-2014
		KR 20140033311 A	18-03-2014
		MX 349100 B	11-07-2017
		US 2013295292 A1	07-11-2013
		WO 2012055908 A1	03-05-2012
		ZA 201302999 B	30-07-2014

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

- CN 110983224 A [0002]
- DE 102019204224 A1 [0005]
- EP 2474649 A1 [0005]
- DE 102020208991 A1 [0008]