

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
02. April 2020 (02.04.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/064546 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C23C 22/57 (2006.01) C23F 3/00 (2006.01)
C23C 22/50 (2006.01) C23G 1/12 (2006.01)
C23C 22/56 (2006.01) C23C 22/76 (2006.01)
C23C 2/26 (2006.01) C23C 22/78 (2006.01)
C23C 2/30 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/075329

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. September 2019 (20.09.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2018 216 317.0
25. September 2018 (25.09.2018) DE

(71) Anmelder: **THYSSENKRUPP STEEL EUROPE AG**
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Straße 100, 47166 Duisburg

(DE). **THYSSENKRUPP AG** [DE/DE]; ThyssenKrupp
Allee 1, 45143 Essen (DE).

(72) Erfinder: **JUNGE, Fabian**; Ostendorfstraße 4, 40239 Düsseldorf (DE). **ALTGASSEN, Christian**; Espenstraße 47, 44143 Dortmund (DE). **LEWE, Tobias**; Hoher Heckenweg 1, 48147 Münster (DE). **CETINKAYA, Burak William**; Am Knappenberg 114, 44139 Dortmund (DE).

(74) Anwalt: **THYSSENKRUPP STEEL EUROPE AG**; Patente, Kaiser-Wilhelm-Straße 100, 47166 Duisburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,

(54) Title: METHOD FOR MODIFYING HOT-DIP GALVANIZED SURFACES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR MODIFIKATION VON FEUERVERZINKTEN OBERFLÄCHEN

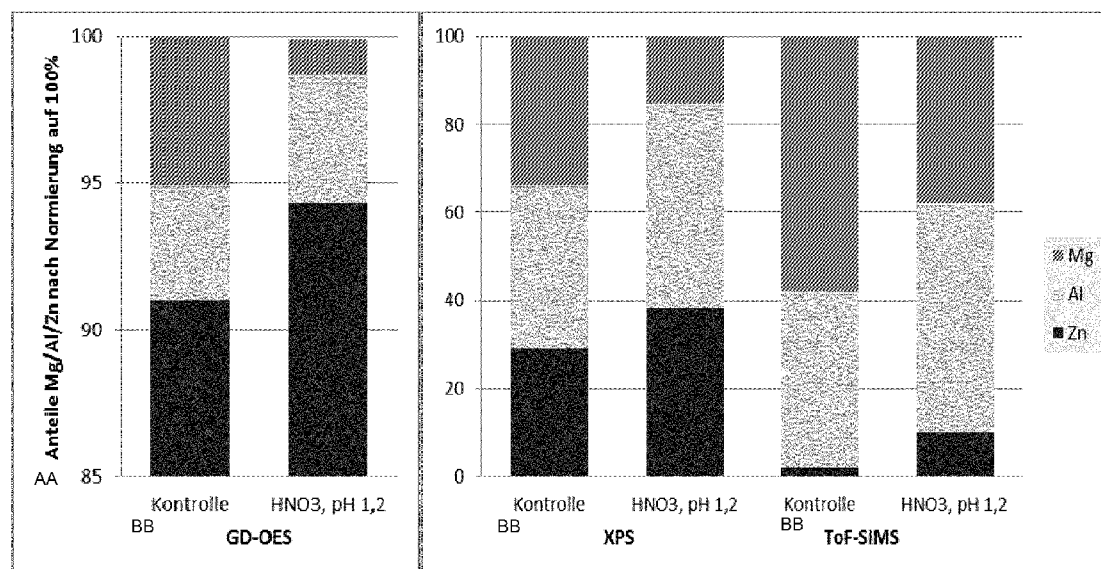


Fig. 1

AA Proportions Mg/Al/Zn after standardization to 100%
BB Control

(57) Abstract: The invention relates to a method for increasing the relative concentration of zinc and/or aluminium, and to the reduction of the relative concentration of magnesium in a Zn-Al-Mg coating of a substrate, in each case in comparison with a non-treated control.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der relativen Konzentration von Zink und/oder Aluminium sowie die Verringerung der relativen Konzentration von Magnesium in einer Zn-Al-Mg-Beschichtung eines Substrats, jeweils im Vergleich zu einer nicht behandelten Kontrolle.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Verfahren zur Modifikation von feuerverzinkten Oberflächen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der relativen Konzentration von Zink und/oder Aluminium sowie die Verringerung der relativen Konzentration von Magnesium in einer Zn-Al-Mg-Beschichtung eines Substrats, jeweils im Vergleich zu einer nicht behandelten Kontrolle.

Metallbleche und Metallbänder werden zur Verbesserung ihrer Beständigkeit, insbesondere gegen Korrosion, mit metallischen Überzügen beschichtet, die überwiegend aus Zink oder zinkreichen Legierungen bestehen. Die Zugabe von Legierungselementen wie zum Beispiel Aluminium und/oder Magnesium oder weiteren Elementen hat einen starken Einfluss auf die chemische Zusammensetzung im oberflächennahen Bereich. Der oberflächennahe Bereich hat wiederum einen großen Einfluss auf die weiterverarbeitenden Prozessschritte wie Vorbehandlung, Kleben, Phosphatierung und/oder Lackieren.

Besonders im Automobilbau sind die Prozesse so ausgelegt, dass eine möglichst große Vielzahl an Material- und Oberflächenkonzepten und Arbeitsschritte in einem Prozess durchgesetzt werden können.

Bei Einführung neuer Werkstoff- oder Oberflächenkonzepten kann es aufgrund der Zusammensetzung der oberflächennahen Bereiche dazu kommen, dass diese nicht optimal vom vorhandenen Prozessfenster abgedeckt werden. Dies wirkt sich anschließend negativ auf Eigenschaften wie zum Beispiel die Lackhaftung oder das Bruchverhalten von verklebten Oberflächen aus. Deshalb können neue Werkstoffe oder Werkstoffe mit neuen Oberflächen nicht unmittelbar eingesetzt werden und/oder erfordern eine umständliche Anpassung der vorhandenen Prozessfenster. Dabei beschreibt ein Prozessfenster die Grenzen innerhalb derer ein bestimmter Prozess ablaufen muss, um die höchstmögliche Qualität des Produkts und/oder des Verfahrens zu gewährleisten.

Metallische Überzüge von Metallblechen oder Metallbändern können, insbesondere im oberflächennahen Bereich, Stoffe bzw. Legierungselemente enthalten, welche die Folgeprozesse behindern; bzw. können im oberflächennahen Bereich Stoffe bzw. Legierungselemente fehlen, welche die Folgeprozesse begünstigen.

Aus der EP 2824213A1 ist ein Verfahren zur Verbesserung der Haftfähigkeit auf einem mit einer Schutzbeschichtung auf Zn-Al-Mg-Basis versehenen Stahlblech bekannt, bei dem unter Aufbrin-

gung einer wässrigen Zusammensetzung auf Basis von Natriumfluorid die natürliche Al_2O_3 und MgO aufweisende Oxidschicht modifiziert wird, ohne diese zu dekapieren.

5 In der US 2015125714A wird ein Verfahren zur Herstellung eines Metallblechs beschrieben, dessen beide Seiten eine Zink, 0,1-20 wt% Aluminium und 0,1-10 wt % Magnesium enthaltende Metallbeschichtung aufweisen. Dazu wird das Substrat in einem Tauchbad beschichtet und nach Abkühlung werden die Schichten von Magnesiumoxid oder Magnesiumhydroxid, die sich auf der äußeren Oberfläche eine Metallbeschichtung gebildet haben, durch Aufbringen einer Säurelö-
10 sung auf die äußeren Oberflächen und/oder durch Anwenden mechanischer Kräfte unter Verwendung einer Walzenrichtmaschine, einer Bürstvorrichtung oder einer Sandstrahlvorrichtung geändert. Anschließend wird eine Ölschicht auf der äußeren Oberfläche der Metallbeschichtung aufgebracht. Die US 2015382825A beschreibt ebenfalls ein Verfahren zum Herstellen eines Metallblechs mit Metallbeschichtung auf Zn-Al-Mg-Basis, wobei vor dem Auftrag eines Klebstoffs, eine Säurelösung mit pH-Wert von 1-4 auf die äußere Oberfläche der Metallbeschichtung aufge-
15 tragen wird.

Es ist ferner ist bekannt, dass die chemische Zusammensetzung von ZM-Oberflächen (also eine Zink-Magnesium-Beschichtung, die auch Aluminium enthalten kann) verglichen mit Z-Oberflächen (verzinkte Oberfläche) zu einer Verschlechterung von Lackhaftung und/oder Klebeeigen-
20 schaften führen kann. Eine Verbesserung kann durch Veränderungen der Magnesiumoxidschicht, wie oben beschrieben, erzielt werden oder durch Aufbringen eines Haftvermittlers, der allerdings vor einer weiteren Verarbeitung entfernt werden muss.

Es besteht daher die Notwendigkeit neue Oberflächen bzw. die oberflächennahen Bereiche neuer
25 Werkstoffe so anzupassen, dass diese in den vorhandenen Prozessfenstern optimal verarbeitet werden können. Insbesondere sollen die Vorteile einer Zn-Al-Mg-Beschichtung, wie zum Beispiel verbesserter Korrosionsschutz, nicht durch Nachteile in der Weiterverarbeitung eingeschränkt werden. Deshalb müssen die Oberflächen so verändert werden, dass sowohl die Haftung organischer Beschichtungen als auch der notwendige Korrosionsschutz gewährleistet ist.

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, dass einerseits die Oberfläche von Metallbeschichtungen in Hinblick auf deren Weiterverarbeitung verbessert und andererseits den Korrosionsschutz zumindest nicht verschlechtert, bevorzugt sogar verbessert. Das Verfahren soll ohne aufwendige Anpassung in vorhandene Prozessfenster integrier-
35 bar sein und mit einfachen Mitteln qualitativ hohe Beschichtungen ermöglichen, sodass das Verfahren nicht an den Einsatz aufwendiger Geräte oder Vorrichtungen gebunden ist. Deshalb soll

auch eine Vorbehandlung durch Anwendung mechanischer Kräfte wie zum Beispiel Dressieren, Bürsten, Sandstrahlen und Ähnliches nicht notwendig sein bzw. ausgeschlossen werden.

Durch ein solches Verfahren soll insbesondere im oberflächennahen Bereich der jeweiligen Zn-Al-Mg-Beschichtung der Anteil von Magnesium verringert werden und gleichzeitig der Anteil von Aluminium und/oder Zink erhöht werden.

Weitere Aufgabe ist es eine Verbesserung der Klebeeignung, der Lackhaftung und/oder einer homogenen Benetzung durch polare Medien einer Zn-Al-Mg Beschichtung herbeizuführen.

10 Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Erhöhung der relativen Konzentration von Zink und/oder Aluminium in einer Zink- Aluminium- Magnesium-Beschichtung (Zn-Al-Mg-Beschichtung) eines Substrats im Vergleich zu einer nichtbehandelten Kontrolle, umfassend oder bestehend aus folgenden Schritten:

- a) Bereitstellen eines Substrats mit einer Zink- Aluminium- Magnesium-Beschichtung,
 - 15 b) In Kontaktbringen der Oberfläche der Zn-Al-Mg-Beschichtung mit einer anorganischen Säure;
 - c) Erhöhung der relativen Konzentration von Zink und/oder Aluminium um mindestens 5 Prozentpunkte, 10, 15, bevorzugt 20, 25, besonders bevorzugt 30, 35, 40, insbesondere 45, 50, 60, oder mehr Prozentpunkte in einer an die Oberfläche grenzenden Schicht mit einer
 - 20 Dicke die gleich der XPS-typischen Informationstiefe ist;
- wobei die absolute Konzentration von Zink, Aluminium und Magnesium mittels XPS bestimmt und relativ betrachtet wird.

In einer Ausführung der vorliegenden Erfindung wird die relative Konzentration von Zink und Aluminium auf mindestens 50%, 55%, bevorzugt 60 %, 62 %, 64 %, 66 %, 68 %, 70 %, 71 %, 72 %, 73 %, 74 %, 75 %, 76 %, 77 %, 78 %, 79 %, besonders bevorzugt 80 %, 81 %, 82 %, 83 %, 84 %, 85 %, 86 %, 87 %, 88 %, 89 %, insbesondere 90 % in einer an die Oberfläche grenzende Schicht von 5 nm erhöht; wobei die relative Konzentration an Zink und Aluminium mittels XPS bestimmt wird.

30 Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Verringerung der relativen Konzentration von Magnesium in einer Zink- Aluminium- Magnesium-Beschichtung eines Substrats im Vergleich zu einer nichtbehandelten Kontrolle, umfassend oder bestehend aus folgenden Schritten:

- a) Bereitstellen eines Substrats mit einer Zink- Aluminium- Magnesium-Beschichtung,
- 35 b) in Kontaktbringen der Oberfläche der Zn-Al-Mg-Beschichtung mit einer anorganischen Säure;

- c) Verringerung der relativen Konzentration von Magnesium um mindestens 5 Prozentpunkte, 10, 12, 15, 18, 20, bevorzugt 22, 25, besonders bevorzugt 27, 30, insbesondere 32, 34, 36, 38, 40, oder mehr Prozentpunkte in einer an die Oberfläche grenzenden Schicht mit einer Dicke, die gleich der XPS-typischen Informationstiefe ist; wobei die absolute Konzentration von Zink, Magnesium und Aluminium mittels XPS bestimmt und relativ betrachtet wird.

Im Sinne der Erfindung entspricht die XPS-typische Informationstiefe einer Schicht mit einer Dicke von im Wesentlichen 5 nm.

- 10 Im Sinne der Erfindung bedeutet der Begriff im Wesentlichen entsprechend bzw. im Wesentlichen gleich oder äquivalente Aussagen, eine Abweichung von einem bestimmten, vorgegebenen Wert bzw. einen Unterschied zwischen 2 Werten von maximal 50 %, 45%, 40 %, bevorzugt 30%, 25%, besonders bevorzugt 20%, 19%, 18%, 17%, 16%, 15%, 14%, 13%, 12%, 11%, insbesondere 10%, 9%, 8%, 7%, 6%, 5%, 4%, 3%, 2%, 1% oder 0,5%, 0,1%.
- 15 Im Sinne der Erfindung erfolgt die Bestimmung der Schichtdicke bzw. der Tiefe einer Schicht immer vom obersten Atom der jeweiligen Oberfläche aus.

- Erfindungsgemäß erfolgt die XPS-Messung mit einem Gerät: Phi Quantera II SXM Scanning XPS Microprobe von Physical Electronics GmbH. (Das Gerät weist folgende allgemeine Geräteparameter auf: Arbeitsdruck in Hauptkammer: $< 1 \times 10^{-6}$ Pa; Schleusendruck: $< 2,7 \times 10^{-4}$ Pa; Röntgenquelle: Al 1486,6 eV monochromatisch; Maximale Probengröße: 70 mm x 70 mm x 15 mm (Höhe); Neutralisationsmittel: Ar und Elektronen; Neutralisationsspannung: 1,5 V; Neutralisationstromstärke: 20,0 μ A; Strahldurchmesser: 100 μ m; Pass Energy (Durchlassenergie): 280 eV; Spektrale Auflösung: 1 eV.)

- 25 Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Erhöhung der relativen Konzentration von Zink und/oder Aluminium in einer Zink- Aluminium- Magnesium-Beschichtung eines Substrats im Vergleich zu einer nichtbehandelten Kontrolle, umfassend oder bestehend aus folgenden Schritten:

- 30 a) Bereitstellen eines Substrats mit einer Zink- Aluminium- Magnesium-Beschichtung,
b) in Kontakt bringen der Oberfläche der Zn-Al-Mg-Beschichtung mit einer anorganischen Säure;
c) Erhöhung der relativen Konzentration von Zink und/oder Aluminium um mindestens 0,5 Prozentpunkte, 1 Prozentpunkt, 2, 3, 4, bevorzugt 5, 6, 7, besonders bevorzugt 8, 9, 10, insbesondere 12, 15, 20 oder mehr Prozentpunkte in einer an die Oberfläche grenzenden Schicht mit einer Dicke von 75 nm;
- 35

wobei die absolute Konzentration an Zink, Magnesium und Aluminium mittels GD-OES bestimmt und relativ betrachtet wird.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Verringerung der relativen Konzentration von Magnesium in einer Zink- Aluminium- Magnesium-Beschichtung eines Substrats im Vergleich zu einer nichtbehandelten Kontrolle, umfassend oder bestehend aus folgenden Schritten:

a) Bereitstellen eines Substrats mit einer Zink- Aluminium- Magnesium-Beschichtung,
b) in Kontakt bringen der Oberfläche der Zn-Al-Mg-Beschichtung mit einer anorganischen Säure;

c) Verringerung der relativen Konzentration von Magnesium um mindestens 0,5 Prozentpunkte, 1 Prozentpunkt, 2, 3, 4, bevorzugt 5, 6, 7, besonders bevorzugt 8, 9, 10, insbesondere 12, 15, 20 oder mehr Prozentpunkte in einer an die Oberfläche grenzenden Schicht mit einer Dicke von 75nm;

wobei die absolute Konzentration an Zink, Magnesium und Aluminium mittels GD-OES bestimmt und relativ betrachtet wird.

Erfindungsgemäß erfolgt die GD-OES-Messung mittels eines Glimmentladungsspektrometers „Spectrumba GDA750“. Dieser Vakuum-Simultanspektrometer weist eine Brennweite von 750mm und eine nach dem Grimm-Typ aufgebaute Entladungsquelle auf sowie eine Messmöglichkeit im DC- und RF-Modus.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Erhöhung der relativen Konzentration von Zink und/oder Aluminium in einer Zink- Aluminium- Magnesium-Beschichtung eines Substrats im Vergleich zu einer nichtbehandelten Kontrolle, umfassend oder bestehend aus folgenden Schritten:

a) Bereitstellen eines Substrats mit einer Zink- Aluminium- Magnesium-Beschichtung,
b) in Kontakt bringen der Oberfläche der Zn-Al-Mg-Beschichtung mit einer anorganischen Säure;

c) Erhöhung der relativen Konzentration von Zink und/oder Aluminium um mindestens 5 Prozentpunkte, 10, 11, 12, 13, 14, 15, bevorzugt 16, 17, 18, 19, 20, besonders bevorzugt 21, 22, 23, 24, insbesondere 25, oder mehr Prozentpunkte in der an der Oberfläche befindlichen atomaren Monolage;

wobei die Konzentration von Zink, Magnesium und Aluminium durch die jeweiligen Signalintensitäten widergegeben wird und mittels ToF-SIMS bestimmt und relativ betrachtet wird.

Außerdem ist die vorliegende Erfindung auch auf ein Verfahren zur Verringerung der relativen Konzentration von Magnesium in einer Zink- Aluminium- Magnesium-Beschichtung eines Sub-

strats im Vergleich zu einer nichtbehandelten Kontrolle gerichtet, umfassend oder bestehend aus folgenden Schritten:

- a) Bereitstellen eines Substrats mit einer Zink- Aluminium- Magnesium-Beschichtung,
 - b) in Kontakt bringen der Oberfläche der Zn-Al-Mg-Beschichtung mit einer anorganischen
5 Säure;
 - c) Verringerung der relativen Konzentration von Magnesium um mindestens 5 Prozentpunkte, 10, 11, 12, 13, 14, 15, bevorzugt 16, 17, 18, 19, 20, besonders bevorzugt 21, 22, 23, 24, insbesondere 25, oder mehr Prozentpunkte in der an der Oberfläche befindlichen atomaren Monolage;
- 10 wobei die Konzentration von Zink, Magnesium und Aluminium durch die jeweiligen Signalintensitäten widergegeben wird und mittels ToF-SIMS bestimmt und relativ betrachtet wird.

Mittels ToF-SIMS bestimmte relative Konzentrationen werden gemessen, in dem die ZM-Oberfläche innerhalb einer repräsentativen Messfläche ($5 \times 5 \text{ mm}^2$) rasternd untersucht wird. Dabei wird
15 an jeder Position des Rasters ein Spektrum in der positiven Polarität aufgenommen und die Rohsignale für die Hauptbestandteile Mg, Al und Zn aufgenommen. Die relative Konzentration des Elements X, welches in diesem Fall entweder für das Element Magnesium, Zink und Aluminium stehen kann, ergibt sich aus dem Quotienten $[X\text{-Rohsignal-Integral} / (\text{Zn-Rohsignal-Integral} + \text{Mg-Rohsignal-Integral} + \text{Al-Rohsignal-Integral})]$.

20 Wobei "Rohsignal" bei dieser Definition die Peak-Fläche bedeutet bzw. „Rohsignal-Integral“ das über alle Rasterpositionen die integrierte Intensität darstellt, welche dem jeweiligen Element zugeordnet wird.

25 Erfindungsgemäß erfolgt die ToF-SIMS-Messung mittels eines Geräts TOF.SIMS 5, der Firma ION-TOF GmbH.

Die Bestimmung der relativen Konzentration von Zink, Aluminium und Magnesium erfolgt erfindungsgemäß durch Bestimmung der absoluten Konzentration dieser Elemente und anschließende Normierung auf 100 %; dabei wird die Summe der Konzentration an Zink, Aluminium und
30 Magnesium gleich 100 gesetzt und der Anteil des jeweiligen Elements an diesem 100 % als relative Konzentration, also bezogen auf 100%, gewertet bzw. gewichtet. Die relative Konzentration eines Elements (Al, Mg, Zn) bezieht sich mithin auf die Summe der Konzentrationen der drei Elemente Al, Mg, Zn, indem diese Summe 100% darstellt.

Da die absolute Konzentration der 3 Elemente Al, Mg und Zn von Beschichtung zu Beschichtung variieren kann, erfolgt erfindungsgemäß die Angabe für das allgemein einzusetzende Verfahren als relative Konzentration und in Prozentpunkten, um die Änderungen genau zu definieren.

- 5 Dabei wird das Vorkommen der Elemente Zink, Magnesium und Aluminium Sinne der Erfindung unabhängig von der Form erfasst in welche diese vorliegen, es spielt mithin keine Rolle ob diese Elemente als neutrale Atome oder als Ionen, in einem Verbund wie zum Beispiel Legierung oder intermetallische Phasen oder in einer Verbindungen wie zum Beispiel komplexe, Oxide, Salze, Hydroxide oder Ähnliches vorliegen. Somit können die Begriffe "Zink", "Aluminium" und "Magne-
- 10 sium" im Sinne der Erfindung nicht nur die Elemente in reiner Form, sondern zusätzlich oxidische und/oder hydroxidische bzw. jegliche Form von Verbindungen, die diese Elemente enthalten, erfassen.

- Eine nicht behandelte Kontrolle im Sinne der Erfindung ist Substrat mit einer Zn-Al-Mg- Beschich-
- 15 tung welches einschließlich der Beschichtung identisch mit der Probe die erfindungsgemäß eingesetzt wird, d. h. die Kontrolle hat bis auf das erfindungsgemäße Verfahren dieselben Prozesse und Herstellungsschritte durchlaufen. Der einzige Unterschied zu dem erfindungsgemäß eingesetzten Substrat mit einer Zn-Al-Mg-Beschichtung ist, dass die Kontrolle nicht dem erfindungsge-
- 20 mäßen Verfahren unterzogen wird.

- Ein erfindungsgemäß einzusetzendes Substrat ist ein Metallblech, bevorzugt aus Aluminium oder Stahl, bevorzugt ein Stahlfachprodukt ausgewählt aus der Gruppe enthaltend oder bestehend aus kalt- oder warmgewalzte Stahlbänder, Coils, Stahlbleche, Platinen und Stahlblechzuschnitte, die eine Zn-Al-Mg-Beschichtung aufweisen.

- 25 Die Beschichtung des Stahlblechs kann in bekannter Weise erfolgen, beispielsweise im Schmelztauchverfahren (Feuerverzinkung) oder durch elektrolytische Abscheidung, bevorzugt im Schmelztauchverfahren. Entsprechende Verfahren sind dem Fachmann an sich bekannt.

- 30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Kombinationen der oben beschriebenen Verfahren. So betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Erhöhung der relativen Konzentration von Zink und/oder Aluminium in einer Zink- Aluminium- Magnesium-Beschichtung eines Substrats im Vergleich zu einer nichtbehandelten Kontrolle, umfassend oder bestehend aus folgenden Schritten:
- a) Bereitstellen eines Substrats mit einer Zink- Aluminium- Magnesium-Beschichtung,
- 35 b) in Kontakt bringen der Oberfläche der Zn-Al-Mg-Beschichtung mit einer anorganischen Säure; und mindestens 2 unterschiedliche Schritte c) folgen, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend oder bestehend aus den Schritten

- 5 c-i) Erhöhung der relativen Konzentration von Zink und/oder Aluminium um mindestens 5 Prozentpunkte, 10, 15, bevorzugt 20, 25, besonders bevorzugt 30, 35, 40, insbesondere 45, 50, 60, oder mehr Prozentpunkte in einer an die Oberfläche grenzenden Schicht mit einer Dicke, die gleich der XPS-typischen Informationstiefe ist; wobei die absolute Konzentration von Zink, Magnesium und Aluminium mittels XPS bestimmt und relativ betrachtet wird;
- 10 c-ii) Verringerung der relativen Konzentration von Magnesium um mindestens 5 Prozentpunkte, 10, 12, 15, 18, 20, bevorzugt 22, 25, besonders bevorzugt 27, 30, insbesondere 32, 34, 36, 38, 40, oder mehr Prozentpunkte in einer an die Oberfläche grenzenden Schicht mit einer Dicke die gleich der XPS-typischen Informationstiefe ist; wobei die absolute Konzentration von Zink, Magnesium und Aluminium mittels XPS bestimmt und relativ betrachtet wird;
- 15 c-iii) Erhöhung der relativen Konzentration von Zink und/oder Aluminium um mindestens 0,5 Prozentpunkte 1 Prozentpunkt, 2, 3, 4, bevorzugt 5, 6, 7, besonders bevorzugt, 8, 9, 10, insbesondere 12, 15, 20 oder mehr Prozentpunkte in einer an die Oberfläche grenzenden Schicht mit einer Dicke von 75nm; wobei die absolute Konzentration an Zink, Magnesium und Aluminium mittels GD-OES bestimmt und relativ betrachtet wird;
- 20 c-iv) Verringerung der relativen Konzentration von Magnesium um mindestens 0,5 Prozentpunkte, 1 Prozentpunkt, 2, 3, 4, bevorzugt 5, 6, 7, besonders bevorzugt, 8, 9, 10, insbesondere 12, 15, 20 oder mehr Prozentpunkte in einer an die Oberfläche grenzenden Schicht mit einer Dicke von 75nm; wobei die absolute Konzentration an Zink, Magnesium und Aluminium mittels GD-OES bestimmt und relativ betrachtet wird;
- 25 c-v) Erhöhung der relativen Konzentration von Zink und/oder Aluminium um mindestens 5 Prozentpunkte, 10, 11, 12, 13, 14, 15, bevorzugt 16, 17, 18, 19, 20, besonders bevorzugt 21, 22, 23, 24, insbesondere 25, oder mehr Prozentpunkte in der an der Oberfläche befindlichen atomaren Monolage; wobei die Konzentration von Zink, Magnesium und Aluminium mittels ToF-SIMS bestimmt und relativ betrachtet wird und
- 30 c-vi) Verringerung der relativen Konzentration von Magnesium um mindestens 5 Prozentpunkte, 10, 11, 12, 13, 14, 15, bevorzugt 16, 17, 18, 19, 20, besonders bevorzugt 21, 22, 23, 24, insbesondere 25, oder mehr Prozentpunkte in der an der Oberfläche befindlichen atomaren Monolage; wobei die Konzentration von Zink, Magnesium und Aluminium mittels ToF-SIMS bestimmt und relativ betrachtet wird.

Mithin wird in einer Variante die relative Konzentration von Zink und/oder Aluminium erhöht und gleichzeitig die relative Konzentration von Magnesium verringert - jeweils wie oben angegeben - in einer an die Oberfläche grenzenden Schicht, wobei diese Schicht eine Dicke bzw. Tiefe aufweisen kann, die gleich der XPS-typischen Informationstiefe ist, in einer Schicht mit einer Dicke von 75 nm und/oder in der an der Oberfläche befindlichen atomaren Monolage.

In einer weiteren Ausführung weist die relative Konzentrationen von Magnesium in einer an die Oberfläche grenzenden Schicht mit einer Dicke von 75 nm einen Wert kleiner 4 % ist, bevorzugt kleiner 3 %, besonders bevorzugt kleiner 2 % auf, wobei die absolute Konzentration an Zink, Magnesium und Aluminium mittels GD-OES bestimmt und relativ betrachtet wird.

5

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in eine Ausführung die anorganische Säure ausgewählt aus der Gruppe enthaltend oder bestehend aus: H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , H_2SO_3 , H_3PO_3 , HF , bevorzugt H_2SO_4 , HCl , HNO_3 .

10 In einer Alternative wird besonders bevorzugt Salpetersäure (HNO_3) eingesetzt. In einer weiteren Alternative wird besonders bevorzugt Salzsäure (HCl) eingesetzt. Eine Alternative in der Schwefelsäure (H_2SO_4) eingesetzt wird, ist ebenfalls besonders bevorzugt.

15 In einer weiteren Ausführung wird eine Mischung enthaltend oder bestehend aus mindestens 2 der oben genannten Säuren eingesetzt.

Eine weitere Variante betrifft den Einsatz von Mischungen enthaltend oder bestehend aus mindestens 2 anorganischen Säuren, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend oder bestehend aus: H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl , HNO_3 , H_2SO_3 , H_3PO_3 , HF , bevorzugt H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl , HNO_3 , bevorzugt in verdünnter Form, bevorzugt als wässrige Lösung. Im Folgenden umfasst der Begriff des Inkontaktbringens des beschichteten Substrats mit einer anorganischen Säure auch das Inkontaktbringen mit einer verdünnten anorganischen Säure, insbesondere mit einer wässrigen Lösung einer anorganischen Säure.

25 In einer Alternative weist diese wässrige Lösung einer der oben genannten anorganischen Säuren oder einer Mischung aus mindestens 2 der oben genannten anorganischen Säuren, einen pH-Wert zwischen 1 und 4, bevorzugt 1-3, besonders bevorzugt 1,0 – 2,1, insbesondere 1,0-1,7 auf. In einer Alternative weist die wässrige Lösung eine Konzentration der oben genannten anorganischen Säure von 1 mM bis 100 mM auf.

30 Erfindungsgemäß wird das mit einer Zn-Al-Mg-Schutzschicht versehene Substrat so lange mit einer anorganischen Säuren in Kontakt gebracht, bis eine bestimmte Konzentration von Zink, Aluminium und/oder Magnesium erreicht wird, wobei diese wie oben beschrieben als relative Konzentration mittels XPS, GD-OES und/oder ToF-SIMS bestimmt wird.

35 In einer Ausführung wird die Zn-Al-Mg-Schutzschicht für eine Zeit von 0,5-600 Sekunden, bevorzugt 1 - 300 Sekunden, 1 - 180 Sekunden, besonders bevorzugt 1 - 120 Sekunden, 1 - 60 Se-

kunden, insbesondere 5 - 60 Sekunden, 10 - 50 Sekunden, 20 - 40 Sekunden, 5 - 30 Sekunden mit der anorganischen Säure in Kontakt gebracht wird.

5 In einer weiteren Ausführung erfolgt das Inkontaktbringen des beschichteten Substrat mit der anorganischen Säure bei einer Temperatur von 10 °C bis 90 °C, 20 °C bis 70 °C, bevorzugt 20 °C bis 50 °C, besonders bevorzugt 20 °C bis 40 °C, insbesondere 10 °C bis 30 °C, 20 °C bis 30 °C.

10 Das Inkontaktbringen des beschichteten Substrats mit der anorganischen Säure erfolgt in einer Alternative kontinuierlich. Hierzu wird die anorganische Säure durch ein Verfahren ausgewählt aus der Gruppe oder bestehend aus Spritzen, Sprühen, Tauchen und Coil-Coating-Verfahren auf das beschichtete Substrat aufgetragen.

15 In einer weiteren Alternative erfolgt das Inkontaktbringen des beschichteten Substrats mit der anorganischen Säure batchweise, zum Beispiel durch ein Verfahren ausgewählt aus der Gruppe oder bestehend aus Spritzen, Sprühen und Tauchen.

20 In einer weiteren Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nach einem Schritt c1), Einstellen der gewünschten Konzentration, in einem ein Schritt c2) der Kontakt der Zn-Al-Mg-Schutzschicht mit der anorganischen Säure durch Spülen mit Wasser und/oder einem Alkohol, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe enthaltend oder bestehend aus Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Ethanol, bevorzugt Isopropanol oder einer wässrigen Lösung unterbrochen. In einer Alternative erfolgt das Spülen in 2 Teilschritten, in einem 1. Teilschritt mit Wasser; in einem 2. 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
25 Schritt, bevorzugt als Mischung von Wasser mit einem der oben angegebenen Alkohole. Im Sinne der Erfindung beschreibt Schritt c1) mindestens einen der oben offenbarten Schritte c-i) bis c-vi).

30 Der Schritt c2) erfolgt in einer Alternative ebenfalls kontinuierlich, wobei ein Verfahren ausgewählt aus der Gruppe oder bestehend aus Spritzen, Sprühen, Tauchen und Coil-Coating-Verfahren eingesetzt wird. In einer weiteren Alternative erfolgt Schritt c2) batchweise, wobei ein Verfahren ausgewählt aus der Gruppe oder bestehend aus Spritzen, Sprühen und eingesetzt wird.

35 In einer Alternative wird die Zn-Al-Mg-Schutzschicht für eine Zeit von 0,5-600 Sekunden, bevorzugt 1 - 300 Sekunden, 1 - 180 Sekunden, besonders bevorzugt 1 - 120 Sekunden, 1 - 60 Sekunden, insbesondere 5 - 60 Sekunden, 10 - 50 Sekunden, 20 - 40 Sekunden, 5 - 30 Sekunden mit Wasser oder einer wässrigen Lösung in Kontakt gebracht wird.

In einer weiteren Alternative wird die Schutzschicht durch Temperaturerhöhung (bis maximal 100 °C) oder durch ein Gebläse getrocknet. In einer weiteren Alternative wird die Schutzschicht Luftgetrocknet ohne weitere Hilfsmittel. Eine weitere Alternative ist auf das Trocknen der Schutzschicht durch Druckverminderung gerichtet.

Eine weitere Ausführung betrifft das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die Zn-Al-Mg-Schutzschicht nach dem Kontakt mit der anorganischen Säure in einem weiteren Teilschritt c3 mit Luft oder einer sauerstoffenthaltenden Atmosphäre in Kontakt gebracht wird. In einer Alternative erfolgt das Inkontaktbringen mit Luft oder einer sauerstoffenthaltenden Atmosphäre unmittelbar nach dem Inkontaktbringen mit einer anorganischen Säure. In einer weiteren Alternative erfolgt das Inkontaktbringen mit Luft oder einer sauerstoffenthaltenden Atmosphäre im Anschluss an Schritt c2). In einer Ausführung wird das beschichtete Substrat in dem Schritt c3 getrocknet, bevorzugt durch einblasen mit Luft, bevorzugt mit Luft eine Temperatur unterhalb der Raumtemperatur.

Durch den Kontakt mit einer sauerstoffhaltiger Atmosphäre werden insbesondere an der Oberfläche der Zn-Al-Mg Beschichtung Oxide und gegebenenfalls Hydroxide dieser Elemente gebildet. So weist die Beschichtung, insbesondere an ihrer Oberfläche Magnesiumoxid und oder Magnesiumhydroxid auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in eine Ausführung vollständig unter natürlicher Luftatmosphäre durchgeführt, insbesondere nicht in einer (inerten) Schutzatmosphäre.

In einer weiteren Ausführung der vorliegenden Erfindung werden die beschichteten Substrate vor Inkontaktbringen mit der anorganischen Säure mit alkalischen Reinigungsmitteln entfettet.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt Substrate mit einer Zn-Al-Mg Beschichtung eingesetzt, die in der an der Oberfläche befindlichen atomaren Monolage eine relative Konzentration von Magnesium von größer 10 % aufweisen, bevorzugt 11-80 %, 12-75 %, 20-70 %, besonders bevorzugt 30-60 %, insbesondere 40-60 %; eine relative Konzentration von Aluminium von größer 10 % aufweisen, bevorzugt 15-80 %, 20-70 %, besonders bevorzugt 30-60 %, 40-60 %; sowie in einer an die Oberflächen angrenzenden Schicht mit einer Dicke die gleich der XPS-typischen Informationstiefe ist eine relative Konzentration von Magnesium von größer 10 % aufweisen, bevorzugt 20-70 %, besonders bevorzugt 25-60 %, insbesondere 30-50 %; eine relative Konzentration von Aluminium von größer 10 % aufweisen, bevorzugt 15-80 %, 20-70 %, besonders bevorzugt 30-60 %, 40-60 %. Als Ergebnis des erfindungsgemäßen Verfahrens werden bevorzugt Substrate mit einer Zn-Al-Mg Beschichtung hergestellt, die in der an der Oberfläche befindlichen atomaren Monolage eine relative Konzentration von Magnesium von größer 10

% aufweisen, bevorzugt 11-80 %, 12-70%, 20-60 %, besonders bevorzugt 30-50%, insbesondere 35-40%; eine relative Konzentration von Aluminium größer 20 % aufweisen, bevorzugt 25-70 %, besonders bevorzugt 30-60 %, 40-60 %; sowie in einer an die Oberfläche angrenzenden Schicht mit einer Dicke die gleich der XPS-typischen Informationstiefe ist eine relative Konzentration von Magnesium von größer 10 % aufweisen, bevorzugt 12-50 %, besonders bevorzugt 12-30 %, insbesondere 12-20 %; eine relative Konzentration von Aluminium und größer 20 % aufweisen, bevorzugt 25-70 %, besonders bevorzugt 30-60 %, 40-60 %.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner die Verwendung einer anorganischen Säure, wie oben angegeben, zur Erhöhung der relativen Konzentration von Zink und/oder Aluminium oder der Verringerung relativen Konzentration von Magnesium jeweils in einer Zn-Al-Mg Beschichtung eines Substrats durch Inkontaktbringen der Oberfläche der Zn-Al-Mg Beschichtung mit der anorganischen Säure (wie oben beschrieben) und gegebenenfalls anschließend Spülen und/oder Trocknen, ebenfalls wie oben beschrieben, wobei die absolute Konzentration von Zink, Magnesium und Aluminium mittels XPS, GD-OES und/oder ToF-SIMS bestimmt und relativ betrachtet wird. In einer Alternative wird die relative Konzentration von Zink und/oder Aluminium in einem Schritt, also gleichzeitig, mit der Verringerung der relativen Konzentration von Magnesium erhöht.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Erhöhung des polaren Anteils der Oberflächenenergie und gegebenenfalls der Gesamt-Oberflächenenergie eines Substrats mit einer Zn-Al-Mg Beschichtung, wobei das beschichtete Substrat mit einer wie oben beschriebenen anorganischen Säure in Kontakt gebracht wird und anschließend gegebenenfalls gespült und/oder getrocknet wird, wie oben beschrieben. Anschließend wird die Oberflächenenergie mittels statischer Kontaktwinkelmessung bestimmt.

Mithin ist auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung einer anorganischen Säure zur Erhöhung des polaren Anteils der Oberflächenenergie und gegebenenfalls der Gesamt-Oberflächenenergie eines Substrats mit einer Zn-Al-Mg Beschichtung, wobei das beschichtete Substrat mit einer wie oben beschriebenen anorganischen Säure in Kontakt gebracht wird und gegebenenfalls anschließend gespült und/oder getrocknet wird, ebenfalls wie oben beschrieben. Anschließend wird die Oberflächenenergie mittels statischer Kontaktwinkelmessung bestimmt.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Erhöhung der Benetzbarkeit mit polaren Flüssigkeiten eines Substrats mit einer Zn-Al-Mg Beschichtung durch Inkontaktbringen des Substrats mit einer anorganischen Säure (wie oben beschriebenen) und gegebenenfalls anschließend Spülen und/oder Trocknen, wie oben beschrieben. Gegenstand ist ferner die Verwendung einer anorganischen Säure wie oben beschrieben zur Erhöhung der Benetzbarkeit mit pola-

ren Flüssigkeiten eines mit einer Zn-Al-Mg Beschichtung versehenen Substrats durch Inkontaktbringen mit der anorganischen Säure und gegebenenfalls anschließendem Spülen und Trocknen, wie oben beschrieben.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Erhöhung des kohäsiven Bruchflächenanteils und gegebenenfalls der Zugscherfestigkeit einer Verfü-
gung bzw. Verbindung eines eine Zn-Al-Mg Beschichtung aufweisenden Substrats mit einer anorganischen Poly-
merschicht durch Inkontaktbringen der Beschichtung mit einer organischen Säure (wie oben be-
schrieben), gegebenenfalls anschließendem Spülen und/oder Trocknen (wie oben beschrieben),
10 Auftragen gegebenenfalls Aushärten einer organischen Polymerschicht, wobei Bruchflächenan-
teile in einem Zugscher-Test bestimmt werden.

- Gegenstand ist ferner die Verwendung einer anorganischen Säure wie oben beschrieben zur Er-
höhung des kohäsiven Bruchflächenanteils und gegebenenfalls der Zugscherfestigkeit einer Ver-
15 fügung bzw. Verbindung eines eine Zn-Al-Mg Beschichtung aufweisenden Substrats mit einer
organischen Polymerschicht durch Inkontaktbringen der Beschichtung mit einer anorganischen
Säure (wie oben beschrieben), gegebenenfalls anschließendem Spülen und/oder Trocknen (wie
oben beschrieben), Auftragen gegebenenfalls Aushärten einer organischen Polymerschicht, wo-
bei Bruchflächenanteile in einem Zugscher-Test bestimmt werden.

- 20 In einer Ausführung der vorliegenden Erfindung wird für die erfindungsgemäßen Verfahren und
Verwendungen ein Substrat eingesetzt, dessen Beschichtung einer Bearbeitung mit einer Dres-
sierwalze vorher unterzogen wurde.

- 25 Im Sinne der Erfindung können auch Kombinationen der oben beschriebenen Ausführungen und
Alternativen eingesetzt werden.

- Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die Substrate deren Zn-Al-Mg Beschich-
tung einem der oben beschriebenen Verfahren unterzogen wurde.

30

Beispiele:

1. Vorbereitung der Proben

Platinen in DIN A4 Größe, die eine beidseitige Zn-Al-Mg-Schutzschicht aufwiesen, wurden in eine wässrige Lösung einer anorganischen Säure für 30 Sekunden eingetaucht oder mit der entsprechenden Lösung der verdünnten Säure gespritzt.

- 5 Anschließend wurden die so behandelten Platinen in ein Wasserbad eingetaucht oder mit Wasser gespritzt und mit kühler Luft abgeblasen, bis sie trocken waren.

Bis zur Bestimmung der Konzentration von Zink, Aluminium und Magnesium wurden die so vorbereiteten Platinen der natürlichen Luftatmosphäre ausgesetzt.

10

2. Messung

2.1 XPS

- Die Messung erfolgte mit einem Gerät Gerät: Phi Quantera II SXM Scanning XPS Microprobe von
15 Physical Electronics GmbH.

Parameter:

- Die mittels der XPS gemessenen Elementkonzentrationen wurden Übersichtsspektren entnommen, die bei einer Durchlassenergie von 280eV im Zuge von mindestens 7 Cycles aufgenommen
20 worden sind und sich auf eine Messfläche von 100x100µm² beziehen.

2.2 GD-OES

- Die Messung wurde durchgeführt mit einem Glimmentladungsspektrometer „Spectruma GDA750“ Vakuum-Simultanspektrometer mit einer Brennweite von 750mm und einer nach dem
25 Grimm-Typ aufgebauten Entladungsquelle. Die Messung erfolgte im RF-Modus.

Arbeitsbedingungen:

- Die grundsätzliche Bedienung des Glimmentladungsspektrometers erfolgte nach der Bedienungsanleitung des Herstellers (Spectruma). Das Gerät wurde mit einer 4mm-Anode und Argon
30 5.0 (99,999%) Gas betrieben. Typische Parameter des jeweiligen Geräts für den Betrieb mit einer 4mm Anode waren eine Spannung von 800V, ein Strom von 20mA, eine Leistung von 16W und ein Lampendruck 3-10 hPa. Zusätzlich wurde im Rahmen der Messungen ein Vorplasma der Dauer von 25s vorgeschaltet.

- Mittels der Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES) wurden quantifizierte Sputterprofile gemessen, die über einen Messfleck mit Durchmesser 4mm den relativen Anteil χ_i eines Elements i
35 (also Zink, Aluminium oder Magnesium) in Abhängigkeit von der mittleren Sputtertiefe d wiedergaben. Für jedes Element ließ sich mittels der Trapezregel ein integraler Kennwert S_i berechnen,

der die auf die Länge der Integrationsgrenzen normierte Fläche unter der Funktion $X_i(d)$ approximiert wurde. Der integrale Kennwert $Si(d1,d2)$ hängt von den Grenzen $d1$ und $d2$ ab, welche den zu untersuchenden Flächenbereich unter der Funktion $X_i(d)$ vorgeben. Die Kennwerte wurden durch die Integrationsgrenzen von $d1 = 0\text{nm}$ und $d2 = 75\text{nm}$ festgelegt.

5 Durch eine Vielzahl von GD-OES Messungen an unterschiedlichen Stellen auf demselben Substrat Z (wobei Z lediglich eine Variable ist die für jedes beliebige Substrat stehen kann) wurden mithilfe des oben beschriebenen Verfahrens mittlere Kennwerte $Si(Z)$ sowie deren Standardabweichung $i(Z)$ für jedes Element berechnet und dem Substrat Z zugeordnet. Anschließend wurden
10 die elementspezifischen Kennwerte Si der wie oben beschriebenen Proben Z (1-n) 1 bis n- Mal gemessen, die dem erfindungsgemäßen Verfahren gezogen wurden. Diese Kennwerte lagen für alle Elemente i in einem Bereich einer Standardabweichung um $Si(Z) \pm 2 i(Z)$. Mithin wurden die Kennwerte entsprechend der Kontrolle dem jeweiligen Element zugeordnet.

15 2.3. ToF-SIMS

Die Messung erfolgte mit einem Gerät: TOF.SIMS 5, der Firma ION-TOF GmbH, Münster.

Parameter:

Primärionenstrahl: 25 keV Bi^{3+} , $\sim 0,3$ pA, Pulsdauer: < 1 ns, Messkammervakuum: $\sim 2E-9\text{mbar}$,
Messfeld:

- 20 (a) $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ mit 512×512 Pixeln, 30 Scans, random raster,
(b) $3,08 \times 3,08 \text{ mm}^2$ (308×308 pixel) mit 50 shots per pixel, random raster (innerhalb eines jeden ca. $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ großen „Stitching“-Messfeldes)

Die Auswertung bzw. Bestimmung der relativen Konzentration erfolgte wie oben beschrieben.

25 3. Ergebnisse

3.1 relative Konzentrationen

Die Ergebnisse sind in Fig. 1 für HNO_3 zusammengefasst. Daraus wird deutlich, dass durch das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Verwendung die relative Konzentration
30 von Zink und/oder Aluminium erhöht wird bzw. die relative Konzentration von Magnesium erniedrigt.

Fig. 2 zeigt eine Konzentrationsreihe für Salpetersäure. Auch hier ist eine deutliche Erhöhung der relativen Konzentration von Zink und/oder Aluminium sowie eine Erniedrigung relativen Konzentration von Magnesium deutlich erkennbar.

35 Experimente mit weiteren anorganischen Säuren, wie oben beschrieben, zeigten analoge Ergebnisse.

3.2 Erhöhung der Oberflächenenergie

Substrate mit dressierter Zn-Al-Mg Beschichtung wurden mit alkalischen Reinigungsmittel entfettet und anschließend dem erfindungsgemäßen Verfahren unterzogen. Dabei wurden die vorgebe-

5 behandelten Substrate für 30 Sekunden in die entsprechenden Lösungen der verdünnten anorganischen Säuren getaucht. Anschließend erfolgte ein Spülen mit Wasser und Isopropanol. Die gesamten Versuche wurden unter normale Luftatmosphäre durchgeführt, sodass die behandelten, gespülten Proben einer sauerstoffhaltiger Atmosphäre ausgesetzt wurden. Zur Bestimmung der Oberflächenenergie wurden Kontaktwinkel von drei verschiedenen Prüfflüssigkeiten gemessen.

10 Die Ergebnisse (Mittelwert aus 3 Kontaktwinkelmessungen pro Prüfflüssigkeit) sind in Fig.3 zusammengefasst. Daraus geht eine deutliche Erhöhung des polaren Anteils sowie der gesamten Oberflächenenergie hervor.

3.3 Erhöhung der Zugscherfestigkeit und des kohäsiven Bruchflächenanteils

15 Die Proben wurden wie unter 3.2 vorbereitet. Die Untersuchung der Bruchfläche erfolgte nach Trennung des Haftverbundes von säurebehandeltem ZM-Überzug (Abkürzung für Zn-Al-Mg-Schutzschicht) durch epoxidbasierten Klebstoff geklebt. AF gibt den adhäsiven und CF den kohäsiven Anteil der Bruchfläche. Die Kontaktzeit mit dem ZM-Überzug betrug 30s. Durch die Modifikation der Oxidschicht ergibt sich ein im Vergleich zur Referenz deutlich besseres Bruchverhalten.

20 Die Ergebnisse sind in Fig. 4 zusammengefasst und zeigen eine deutliche Erhöhung des kohäsiven Bruchanteils aufgrund des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. der erfindungsgemäßen Verwendung.

3.4 Erhöhung der Zugfestigkeit und des kohäsiven Bruchflächenanteils im Langzeitversuch

25 Die Proben werden wie unter 3.3 vorbereitet und mit epoxidbasierten Klebstoff geklebt. Anschließend erfolgt eine Lagerung von mehreren Wochen. Die Untersuchung der Bruchfläche erfolgt nach 3.3.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erhöhung der relativen Konzentration von Zink und/oder Aluminium in einer Zink- Aluminium- Magnesium-Beschichtung eines Substrats im Vergleich zu einer nichtbehandelten Kontrolle, umfassend oder bestehend aus folgenden Schritten:

- a) Bereitstellen eines Substrats mit einer Zink- Aluminium- Magnesium-Beschichtung,
- b) in Kontakt bringen der Oberfläche der Zn-Al-Mg-Beschichtung mit einer anorganischen Säure;
- c) Erhöhung der relativen Konzentration von Zink und/oder Aluminium um mindestens 5 Prozentpunkte in einer an die Oberfläche grenzenden Schicht mit einer Dicke die gleich der XPS-typischen Informationstiefe ist;

wobei die absolute Konzentration von Zink, Magnesium und Aluminium mittels XPS bestimmt und relativ betrachtet wird.

2. Verfahren zur Verringerung der relativen Konzentration von Magnesium in einer Zink- Aluminium- Magnesium-Beschichtung eines Substrats im Vergleich zu einer nichtbehandelten Kontrolle, umfassend oder bestehend aus folgenden Schritten:

- a) Bereitstellen eines Substrats mit einer Zink- Aluminium- Magnesium-Beschichtung,
- b) in Kontakt bringen der Oberfläche der Zn-Al-Mg-Beschichtung mit einer anorganischen Säure;
- c) Verringerung der relativen Konzentration von Magnesium um mindestens 10 Prozentpunkte in einer an die Oberfläche grenzenden Schicht mit einer Dicke die gleich der XPS-typischen Informationstiefe ist;

wobei die absolute Konzentration von Zink, Magnesium und Aluminium mittels XPS bestimmt und relativ betrachtet wird.

3. Verfahren zur Erhöhung der relativen Konzentration von Zink und/oder Aluminium in einer Zink- Aluminium- Magnesium-Beschichtung eines Substrats im Vergleich zu einer nichtbehandelten Kontrolle, umfassend oder bestehend aus folgenden Schritten:

- a) Bereitstellen eines Substrats mit einer Zink- Aluminium- Magnesium-Beschichtung,
- b) in Kontakt bringen der Oberfläche der Zn-Al-Mg-Beschichtung mit einer anorganischen Säure;
- c) Erhöhung der relativen Konzentration von Zink und/oder Aluminium um mindestens 0,5 Prozentpunkte in einer an die Oberfläche grenzenden Schicht mit einer Dicke von 75 nm;

wobei die absolute Konzentration an Zink, Magnesium und Aluminium mittels GD-OES bestimmt und relativ betrachtet wird.

4. Verfahren zur Verringerung der relativen Konzentration von Magnesium in einer Zink- Aluminium- Magnesium-Beschichtung eines Substrats im Vergleich zu einer nichtbehandelten Kontrolle, umfassend oder bestehend aus folgenden Schritten:

- a) Bereitstellen eines Substrats mit einer Zink- Aluminium- Magnesium-Beschichtung,
- b) in Kontakt bringen der Oberfläche der Zn-Al-Mg-Beschichtung mit einer anorganischen Säure;
- c) Verringerung der relativen Konzentration von Magnesium um mindestens 0,5 Prozentpunkte in einer an die Oberfläche grenzenden Schicht mit einer Dicke von 75 nm;

wobei die absolute Konzentration an Zink, Magnesium und Aluminium mittels GD-OES bestimmt und relativ betrachtet wird.

5. Verfahren zur Erhöhung der relativen Konzentration von Zink und/oder Aluminium in einer Zink- Aluminium- Magnesium-Beschichtung eines Substrats im Vergleich zu einer nichtbehandelten Kontrolle, umfassend oder bestehend aus folgenden Schritten:

- a) Bereitstellen eines Substrats mit einer Zink- Aluminium- Magnesium-Beschichtung,
- b) in Kontakt bringen der ~~der~~ Oberfläche der Zn-Al-Mg-Beschichtung mit einer anorganischen Säure;
- c) Erhöhung der relativen Konzentration von Zink und/oder Aluminium um mindestens 5 Prozentpunkte in der an der Oberfläche befindlichen atomaren Monolage;

wobei die Konzentration von Zink, Magnesium und Aluminium mittels ToF-SIMS bestimmt und relativ betrachtet wird.

6. Verfahren zur Verringerung der relativen Konzentration von Magnesium in einer Zink- Aluminium- Magnesium-Beschichtung eines Substrats im Vergleich zu einer nichtbehandelten Kontrolle, umfassend oder bestehend aus folgenden Schritten:

- a) Bereitstellen eines Substrats mit einer Zink- Aluminium- Magnesium-Beschichtung,
- b) in Kontakt bringen der Oberfläche der Zn-Al-Mg-Beschichtung mit einer anorganischen Säure;
- c) Verringerung der relativen Konzentration von Magnesium um mindestens 5 Prozentpunkte in der an der Oberfläche befindlichen atomaren Monolage;

wobei die Konzentration von Zink, Magnesium und Aluminium mittels ToF-SIMS bestimmt und relativ betrachtet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass
die relative Konzentration von Zink und/oder Aluminium um mindestens 0,5 Prozentpunkte in einer an die Oberfläche grenzenden Schicht mit einer Dicke von 75nm erhöht wird; wobei die absolute Konzentration an Zink, Magnesium und Aluminium mittels GD-OES bestimmt und relativ betrachtet wird

und/oder

die relative Konzentration von Zink und/oder Aluminium um mindestens 5 Prozentpunkte in der an der Oberfläche befindlichen atomaren Monolage erhöht wird;
wobei die Konzentration von Zink, Magnesium und Aluminium mittels ToF-SIMS bestimmt und relativ betrachtet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, dass
die relative Konzentration von Magnesium um mindestens 0,5 Prozentpunkte in einer an die Oberfläche grenzenden Schicht mit einer Dicke von 75nm verringert wird; wobei die absolute Konzentration an Zink, Magnesium und Aluminium mittels GD-OES bestimmt und relativ betrachtet wird

und/oder

die relative Konzentration von Magnesium um mindestens 5 Prozentpunkte in der an der Oberfläche befindlichen atomaren Monolage verringert wird; wobei die Konzentration von Zink, Magnesium und Aluminium mittels ToF-SIMS bestimmt und relativ betrachtet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die relative Konzentrationen von Magnesium in einer Schicht mit einer Tiefe von 75 nm einen Wert kleiner 4 % ist, bevorzugt kleiner 3 %, besonders bevorzugt kleiner 2 % aufweist.
10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine anorganische Säure ausgewählt aus der Gruppe enthaltend oder bestehend aus: H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , H_2SO_3 , H_3PO_3 , HF , oder eine Mischung dieser Säuren als wässrige Lösung eingesetzt wird.
11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass eine wässrige Lösung einer anorganischen Säure mit einem pH-Wert zwischen 1 und 4, bevorzugt 1-3, mit der Zn-Al-Mg-Schutzschicht in Kontakt gebracht wird.
12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die Zn-Al-Mg-Schutzschicht für eine Zeit von 0,5-600 Sekunden und/oder bei einer Temperatur von 10 °C bis 90 °C mit der anorganischen Säure in Kontakt gebracht wird.
13. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass nach einem Schritt c1), Einstellen der gewünschten Konzentration, in einem ein Schritt c2) der Kontakt der Zn-Al-Mg-Schutzschicht mit der anorganischen Säure durch Spülen mit Wasser oder einer wässrigen Lösung unterbrochen wird.
14. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die Zn-Al-Mg-Schutzschicht nach dem Kontakt mit der anorganischen Säure und gegebenenfalls nach Spülen mit Luft oder einer sauerstoffenthaltenden Atmosphäre in Kontakt gebracht wird.

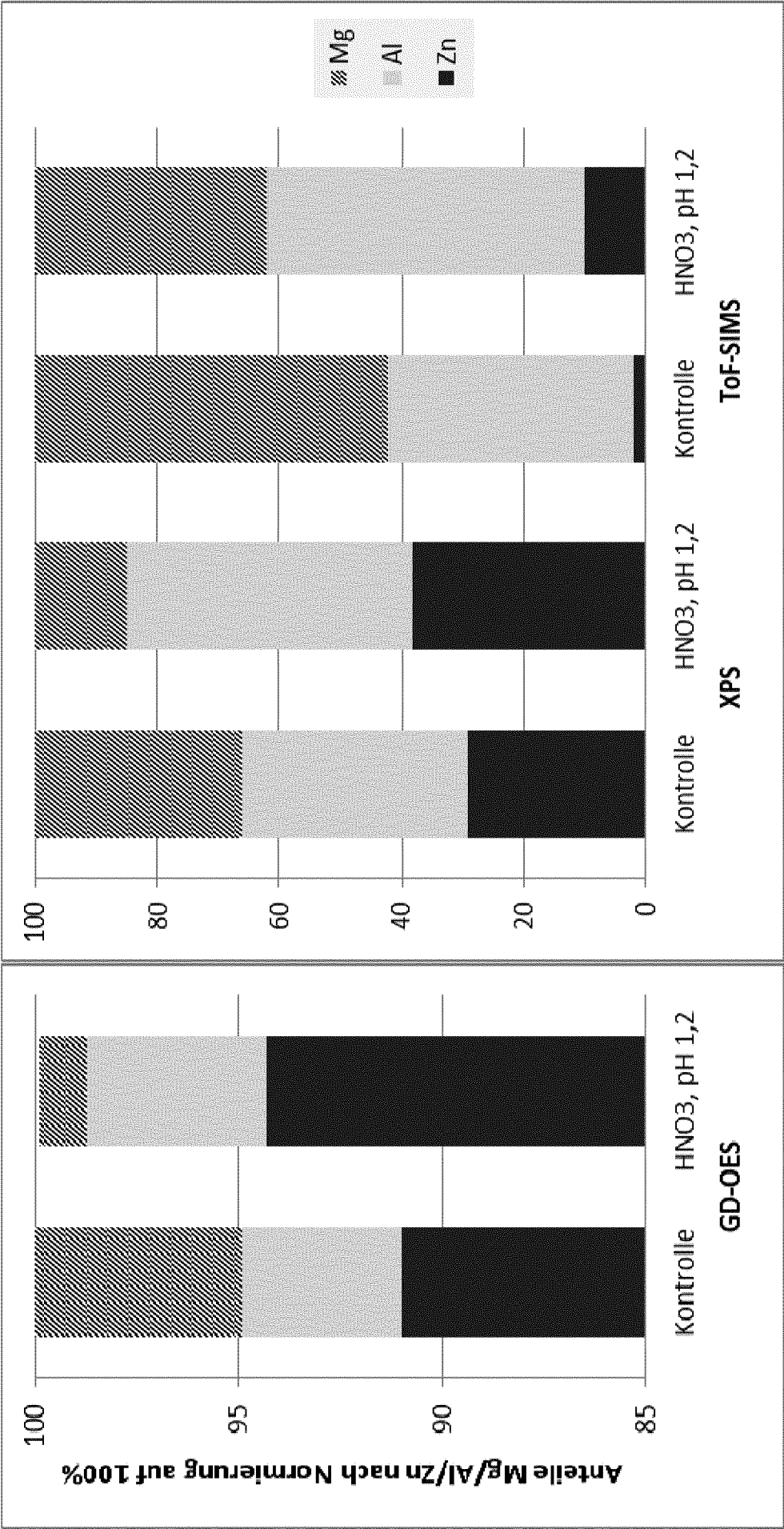


Fig. 1

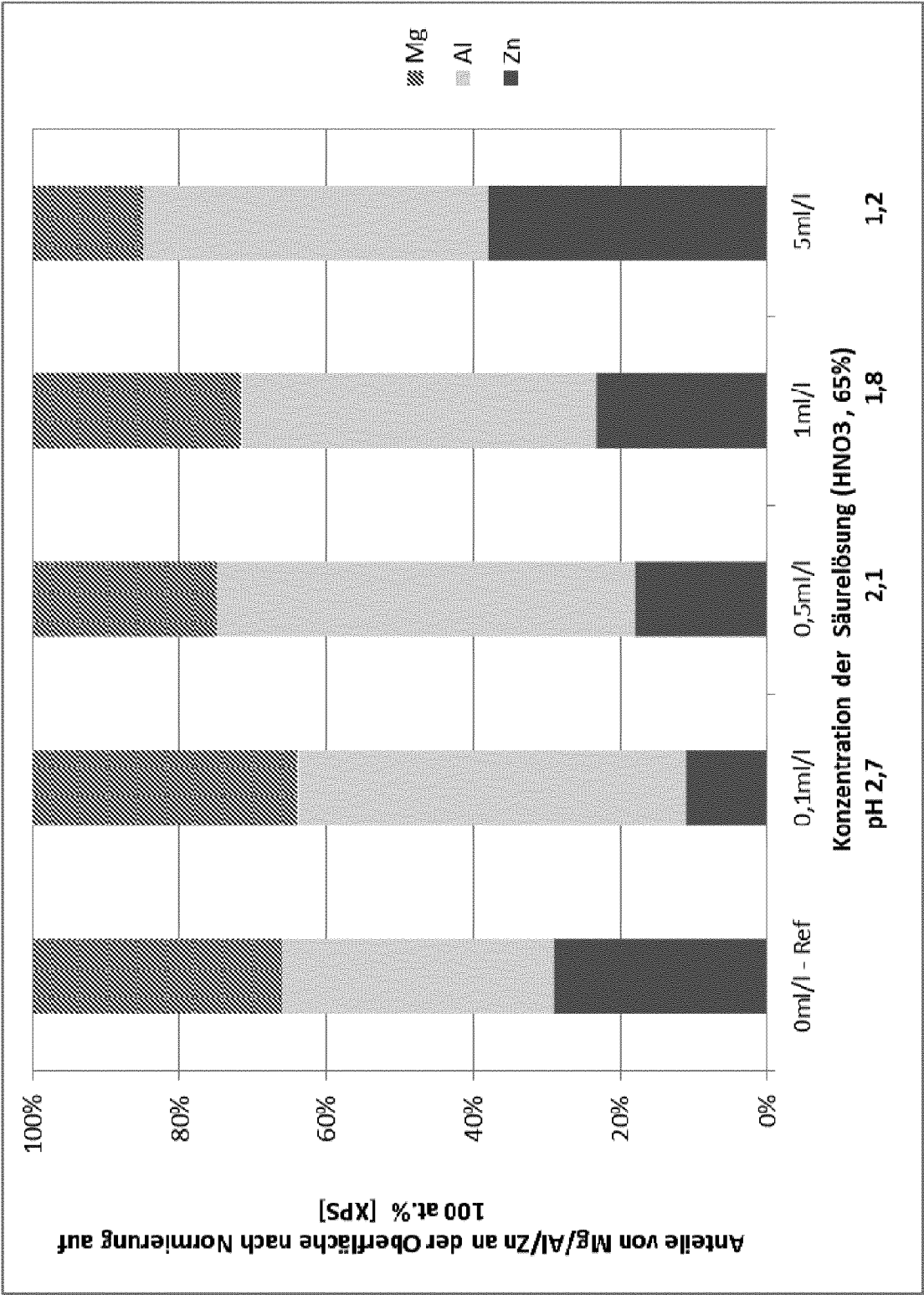


Fig.2

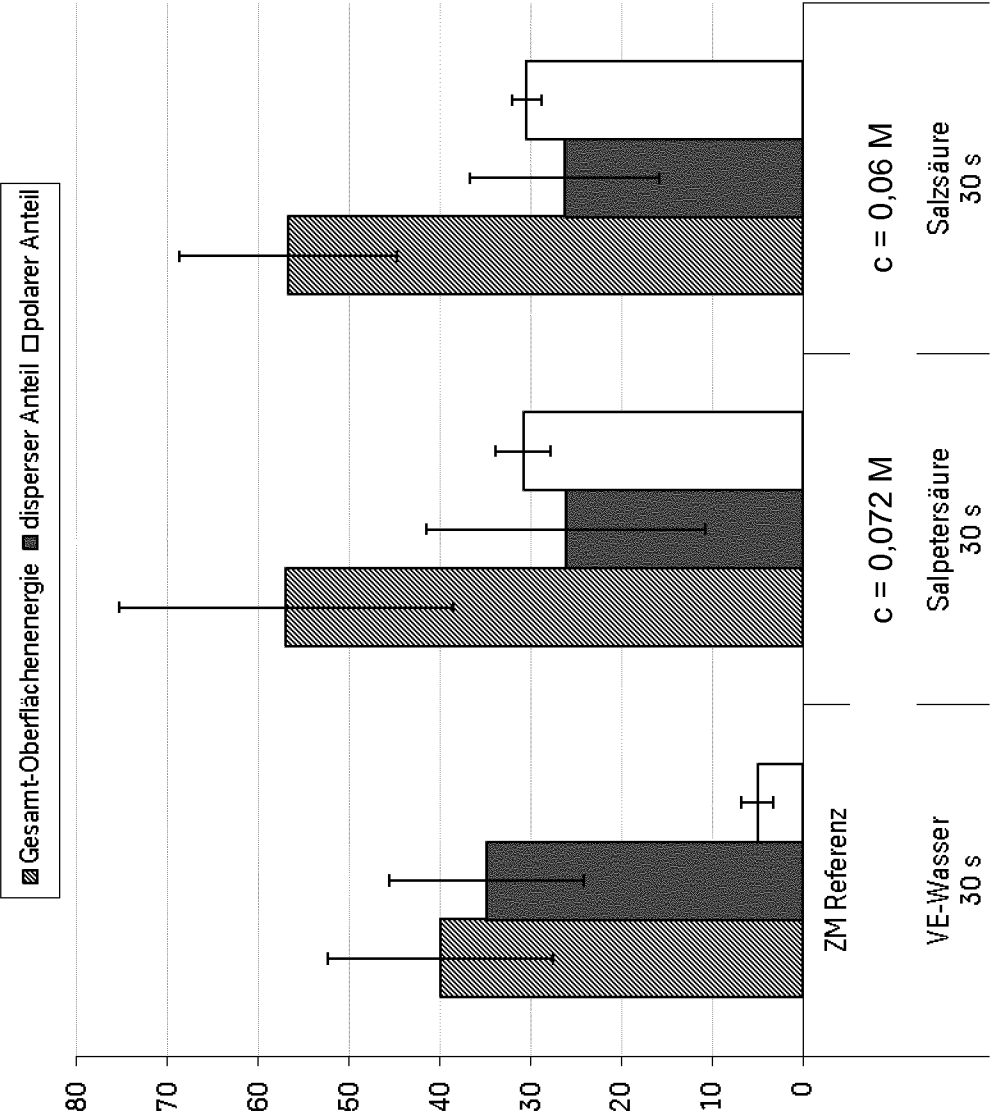


Fig. 3

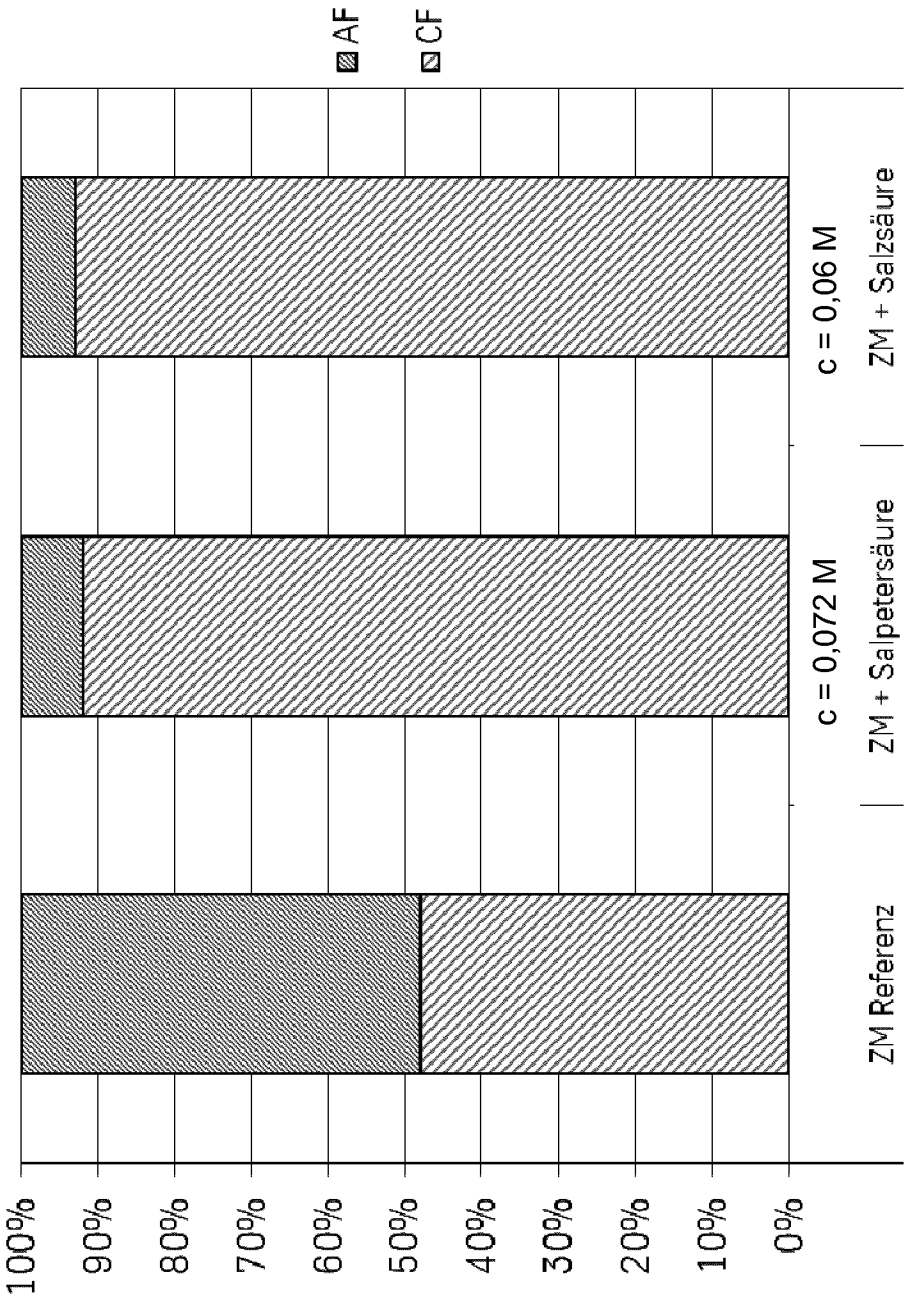


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/075329**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C23C 22/57(2006.01)i; **C23C 22/50**(2006.01)i; **C23C 22/56**(2006.01)i; **C23C 2/26**(2006.01)i; **C23C 2/30**(2006.01)i;
C23F 3/00(2006.01)i; **C23G 1/12**(2006.01)i; C23C 22/76(2006.01)n; C23C 22/78(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C; C23F; C23G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013160566 A1 (ARCELORMITTAL INVESTIGACION Y DESARROLLO SL [ES] ET AL.) 31 October 2013 (2013-10-31) cited in the application abstract figures 1-3 page 2, lines 20-22 page 4, lines 27-38 page 5, lines 7-19	1-14
X	WO 2012093150 A1 (VOESTALPINE STAHL GMBH [AT]; STELLNBERGER KARL-HEINZ [AT] ET AL.) 12 July 2012 (2012-07-12) abstract table 1 paragraphs [0028] - [0031]	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 November 2019

Date of mailing of the international search report

28 November 2019

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Lange, Ronny

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/075329

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014176621 A1 (VOESTALPINE STAHL GMBH [AT]) 06 November 2014 (2014-11-06) abstract claims 1, 2, 8 table 1 page 4, lines 24-30	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/075329

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
WO	2013160566	A1	31 October 2013	BR	112014026681	A2	27 June 2017
				CA	2871672	A1	31 October 2013
				CN	104334764	A	04 February 2015
				CN	107012419	A	04 August 2017
				EP	2841615	A1	04 March 2015
				JP	6143845	B2	07 June 2017
				JP	6487474	B2	20 March 2019
				JP	2015521233	A	27 July 2015
				JP	2017128810	A	27 July 2017
				KR	20150012256	A	03 February 2015
				MA	20150099	A1	31 March 2015
				UA	114627	C2	10 July 2017
				US	2015125714	A1	07 May 2015
				US	2019169754	A1	06 June 2019
				WO	2013160566	A1	31 October 2013
				WO	2013160871	A1	31 October 2013
WO	2012093150	A1	12 July 2012	CN	103384729	A	06 November 2013
				EP	2474649	A1	11 July 2012
				EP	2661517	A1	13 November 2013
				JP	2014501854	A	23 January 2014
				KR	20130132574	A	04 December 2013
				US	2013316192	A1	28 November 2013
				WO	2012093150	A1	12 July 2012
WO	2014176621	A1	06 November 2014	AT	514229	A1	15 November 2014
				CN	105378153	A	02 March 2016
				EP	2992127	A1	09 March 2016
				JP	2016519220	A	30 June 2016
				US	2016083828	A1	24 March 2016
				WO	2014176621	A1	06 November 2014

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C23C22/57	C23C22/50 C23C22/56 C23C2/26 C23C2/30
	C23F3/00	C23G1/12
ADD.	C23C22/76	C23C22/78
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C23C C23F C23G		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2013/160566 A1 (ARCELORMITTAL INVESTIGACION Y DESARROLLO SL [ES] ET AL.) 31. Oktober 2013 (2013-10-31) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Abbildungen 1-3 Seite 2, Zeilen 20-22 Seite 4, Zeilen 27-38 Seite 5, Zeilen 7-19	1-14
X	WO 2012/093150 A1 (VOESTALPINE STAHL GMBH [AT]; STELLNBERGER KARL-HEINZ [AT] ET AL.) 12. Juli 2012 (2012-07-12) Zusammenfassung Tabelle 1 Absätze [0028] - [0031] ----- -/-	1-14
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21. November 2019		28/11/2019
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Lange, Ronny

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2014/176621 A1 (VOESTALPINE STAHL GMBH [AT]) 6. November 2014 (2014-11-06) Zusammenfassung Ansprüche 1, 2, 8 Tabelle 1 Seite 4, Zeilen 24-30 -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/075329

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2013160566 A1	31-10-2013	BR 112014026681 A2	27-06-2017
		CA 2871672 A1	31-10-2013
		CN 104334764 A	04-02-2015
		CN 107012419 A	04-08-2017
		EP 2841615 A1	04-03-2015
		JP 6143845 B2	07-06-2017
		JP 6487474 B2	20-03-2019
		JP 2015521233 A	27-07-2015
		JP 2017128810 A	27-07-2017
		KR 20150012256 A	03-02-2015
		MA 20150099 A1	31-03-2015
		UA 114627 C2	10-07-2017
		US 2015125714 A1	07-05-2015
		US 2019169754 A1	06-06-2019
		WO 2013160566 A1	31-10-2013
		WO 2013160871 A1	31-10-2013

WO 2012093150 A1	12-07-2012	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

WO 2014176621 A1	06-11-2014	AT 514229 A1	15-11-2014
		CN 105378153 A	02-03-2016
		EP 2992127 A1	09-03-2016
		JP 2016519220 A	30-06-2016
		US 2016083828 A1	24-03-2016
		WO 2014176621 A1	06-11-2014
