(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
27. Juli 2017 (27.07.2017)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/125131 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C23C 22/53 (2006.01) *C23C 2/26* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/050951

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Januar 2016 (19.01.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder: **THYSSENKRUPP STEEL EUROPE AG** [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Str. 100, 47166 Duisburg (DE). **thyssenkrupp AG** [DE/DE]; ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen (DE).

(72) Erfinder: **LOSTAK, Thomas**; Felix-Dahn-Straße 41, 47167 Duisburg (DE). **TIMMA, Christian**; Beguinenstraße 31, 47228 Duisburg (DE).

(74) Anwalt: **COHAUSZ & FLORACK PATENT & RECHTSANWÄLTE PARTNERSCHAFTSGESELLSCHAFT MBB**; Bleichstraße 14, 40211 Düsseldorf (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, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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)*

WO 2017/125131 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A STEEL PRODUCT WITH A ZN COATING AND A TRIBOLOGICALLY ACTIVE LAYER DEPOSITED ON THE COATING, AND A STEEL PRODUCT PRODUCED ACCORDING TO SAID METHOD

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINES STAHLPRODUKTS MIT EINER ZN-BESCHICHTUNG UND EINER DARAUF AUFGETRAGENEN TRIBOLOGISCH AKTIVEN SCHICHT SOWIE ENTSPRECHEND BESCHAFFENES STAHLPRODUKT

(57) Abstract: The invention relates to a method which allows a tribologically optimally effective coating to be produced on a steel product surface provided with a Zn-based protective coating using simple products which are nonhazardous with respect to environmental pollution. For this purpose, a correspondingly coated flat steel product is provided, and an aqueous solution consisting of an ammonium sulfate and completely desalinated water is deposited onto the protective coating of the steel product. The concentration of the ammonium sulfate in the aqueous solution is 0.01 - 5.7 mol/l and the pH value of the aqueous solution is 4 - 6 with respect to the SO_4^{2-} ions. At same time, the reaction time near the surface between the aqueous solution and the protective coating is more than 0 seconds and maximally 5 seconds such that a tribologically active layer which consist of ammonium zinc sulfate is provided on the protective coating after a drying process which is carried out without an upstream flushing process.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung nennt ein Verfahren, welches es mit einfachen, hinsichtlich einer Umweltbelastung unbedenklichen Produkten erlaubt, eine tribologisch optimal wirksame Beschichtung auf einer mit einem Schutzüberzug auf Zn-Basis versehenen Oberfläche eines Stahlprodukts zu erzeugen. Hierzu wird ein entsprechend beschichtetes Stahlflachprodukt bereitgestellt und auf die Schutzbeschichtung des Stahlprodukts eine wässrige Lösung bestehend aus Ammoniumsulfat und vollentsalztem Wasser aufgetragen. Dabei beträgt die Konzentration des Ammoniumsulfates in der wässrigen Lösung bezogen auf die SO_4^{2-}-Ionen 0,01 - 5,7 mol/l und der pH-Wert der wässrigen Lösung 4 - 6. Gleichzeitig beträgt die oberflächennahe Reaktionszeit zwischen der wässrigen Lösung und der Schutzbeschichtung mehr als 0 Sekunden und höchstens 5 Sekunden, so dass nach einem ohne vorgeschaltetes Spülen durchgeführten Trocknen auf dem Schutzüberzug eine tribologisch aktive Schicht vorliegt, die aus Ammoniumzinksulfat besteht.

Verfahren zum Herstellen eines Stahlprodukts mit einer Zn-Beschichtung und einer darauf aufgetragenen tribologisch aktiven Schicht sowie entsprechend beschaffenes Stahlprodukt

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Stahlprodukts, das eine Schutzbeschichtung auf Basis von Zink und eine auf die Schutzbeschichtung aufgetragene tribologisch aktive Schicht aufweist.

Ebenso betrifft die Erfindung ein mit einem solchen Schichtaufbau versehenes Stahlprodukt, wobei es sich bei diesem Stahlprodukt insbesondere um ein Stahlflachprodukt handelt.

Wenn im vorliegenden Text von "Stahlflachprodukten" die Rede ist, so sind damit Walzprodukte gemeint, die als Band, Blech oder daraus gewonnenen Zuschnitten und Platinen vorliegen. Der Begriff "Feinblech" bezeichnet hier Stahlflachprodukte mit einer Blechdicke von typischerweise bis zu 3 mm.

Zur Optimierung ihrer Oberflächeneigenschaften durchlaufen verzinkte Stahlflachprodukte nach dem Verzinken üblicherweise ein Dressierwalzen, in dem sie mit niedrigen Umformgraden verformt werden. Durch das Dressierwalzen wird dem jeweiligen Stahlflachprodukt eine Textur aufgeprägt, die die Rauigkeit des Substrates erhöht und in Folge dessen die Haftung und das Erscheinungsbild der nachfolgend aufgebrachten organischen Beschichtungen verbessert. Darüber hinaus hat der Dressierprozess bekannterweise positive Wirkungen auf die mechanischen Eigenschaften des Stahlflachprodukts. Tiefergehende Informationen zum Dressierprozess und

deren Auswirkungen auf ein modernes Feinblech finden sich in den Veröffentlichungen mit den Titeln „Skin-pass rolling I – Studies on roughness transfer and elongation under pure normal loading" und „Skin-pass rolling II – Studies of roughness transfer under combined normal and tangential loading" verfasst von Hideo Kijima und Niels Bay, veröffentlicht in „International Journal of Machine Tools & Manufacture", Part I 48 (2008) 1313-1317 & Part II 48 (2008) 1308 – 1312.

Feuerverzinkte Stahlflachprodukte ersetzen im Bereich des Automobilkarosseriebaus zunehmend elektrolytisch verzinkte Stahlflachprodukte.

Unabhängig davon, wie die Zn-Beschichtung aufgebracht wird, wird das jeweils umzuformende Stahlflachprodukt oder ein bereits vorgeformtes Stahlbauteil für die Umformung zu einem Bauteil in eine Umformmaschine eingelegt und anschließend von der Maschine zum jeweiligen Bauteil geformt. Die Umformung kann dabei als Kaltumformung, also als Umformung bei unterhalb der Rekristallisationstemperatur des jeweiligen Stahls der Stahlflachprodukte liegenden Temperaturen oder als Warmumformung, also als Umformung bei Arbeitstemperaturen, die oberhalb der Rekristallisationstemperatur liegen, durchgeführt werden.

Ein typisches Beispiel für einen solchen Umformvorgang ist das Tiefziehen, bei dem das umzuformende Stahlflachprodukt mittels eines Stempels in eine Matrize gepresst wird. Die Form von Matrize und Stempel bestimmen hier die Form, die das Stahlflachprodukt durch den Umformvorgang erhält.

Bei jedem Umformvorgang kommt es zu Relativbewegungen zwischen dem jeweils für die Formgebung eingesetzten Umformwerkzeug und dem umzuformenden Produkt. Gleichzeitig besteht Kontakt zwischen den Oberflächen des Produkts und den ihnen zugeordneten Flächen des Umformwerkzeugs. Das dabei zwischen dem Werkzeug und dem

umzuformenden Produkt entstehende tribologische System wird durch die Materialeigenschaften des umzuformenden Produkts und des Werkzeugs sowie durch die zwischen dem umzuformenden Produkt und dem Werkzeug vorhandenen Medien bestimmt. Infolge der Relativbewegung zwischen dem Umformwerkzeug und dem das Umformwerkzeug berührenden umzuformenden Produkt entsteht Reibung.

Diese Reibung kann insbesondere bei der Umformung von Stahlflachprodukten lokal sehr unterschiedlich sein, weil der Werkstoff des Stahlflachprodukts im Zuge der Umformung abschnittsweise unterschiedlich verformt wird und somit das Material des Stahlflachprodukts bei der Verformung lokal ebenso unterschiedlich stark fließt. Es liegen daher gerade bei der Herstellung von komplex geformten Bauteilen durch Tiefziehen oder vergleichbare Kaltumformvorgänge, bei denen in der Regel große Umformgrade erzielt und komplexe Formen abgebildet werden, dynamisch sich ändernde Reibungszustände vor, bei denen Haft- und Gleitreibung abwechselnd auftreten können.

Diese insbesondere bei der Kaltumformung auftretenden Reibkräfte können so hoch sein, dass sie den kontinuierlichen Ablauf des Formgebungsvorgangs stören und eine fehlerhafte Abformung des jeweils zu formenden Bauteils verursachen können. Gleichzeitig bedingt die unvermeidbar auftretende Reibung einen erheblichen Werkzeugverschleiß.

Besonders kritisch erweisen sich in diesem Zusammenhang Stahlflachprodukte, bei denen auf das eigentliche Stahlflachprodukt eine vor Korrosion oder anderen Umwelteinflüssen schützende Schutzbeschichtung auf Zinkbasis aufgetragen ist.

Um die tribologischen Eigenschaften von elektrolytisch verzinktem Feinblech für automobiltypische Umformprozesse zu optimieren, wird üblicherweise eine Phosphatschicht auf der Zn-Beschichtung aufgebaut. Bei der klassischen

Tri-Kationen-Phosphatierung erfolgt zunächst ein Beizangriff auf das Zn-beschichtete Grundsubstrat, bei dem zunächst Metallkationen unter Wasserstoffevolution in Lösung gehen. Im nächsten Prozessschritt fallen aufgrund der pH-Änderung schwerlösliche Phosphate oberflächennah aus und bilden eine festhaftende Konversionsschicht.

Moderne Phosphatierungen zählen zu den sogenannten schichtbildenden Phosphatierungen. Dort erfolgt der Schichtaufbau durch Metallkationen aus der Phosphatierlösung (z.B. Zink, Mangan). Aufgrund des sauren Beizprozesses können allerdings auch Kationen aus dem Grundsubstrat in die Phosphatschicht eingebaut werden.

Die guten Gleiteigenschaften der Phosphatschicht beruhen z.T. auf der leichten Abscherbarkeit der Phosphatkristalle. Neben dem tribologischen Gesichtspunkt verbessert die Phosphatierung den Korrosionsschutz des elektrolytisch verzinkten Feinblechs. Aus verfahrenstechnischen Gründen ist eine Linienphosphatierung von feuerverzinkten Stahlflachprodukten allerdings wirtschaftlich nicht darstellbar.

Die im automobiltypischen Phosphatierprozess aufgebrachte Phosphatschicht zählt nicht zu den klassischen Trockenschmiermitteln (wie z.B. Graphit, MoS_2). Die Schmierwirkung der Phosphatschicht beruht auf dem Effekt, dass es zu einer Wechselwirkung der zum ergänzenden Schutz auf die Stahlflachprodukte aufgetragenen Korrosionsschutzöle oder Pre-Lubes mit der Phosphatschicht und dem darunter liegendem feuerverzinkten Substrat kommt.

Nachträglich werden solcherart beschichtete Feinbleche mit einem Korrosionsschutzöl oder einem Pre-Lube beaufschlagt, um während des Transports und der anschließenden Lagerung einen ausreichenden Korrosionsschutz zu garantieren. Ferner wird durch die Beölung eine zusätzliche Vorschmierung bei der Umformung gewährleistet.

Unter ökologischen Gesichtspunkten ist eine klassische Tri-Kationen-Phosphatierung zumindest als kritisch zu beurteilen, da die Entsorgung der dabei anfallenden Prozessmedien (Phosphatschlämme, Abwässer) aufwändig ist. Auch fallen hohe Energiekosten bei der Phosphatierung an, da die Prozessbäder bei erhöhten Temperaturen arbeiten.

Aus der EP 2 851 452 A1 ist bekannt, dass carbonat-basierende Konversionsschichten die tribologischen Eigenschaften von verzinktem Feinblech verbessern. Der Carbonatlieferant ist beispielsweise ausgewählt aus Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbonat usw. und eines Hydroxidlieferanten, ausgewählt aus Alkalimetallhydroxiden, Alkalimetalloxiden usw. Diese Schicht wird erfindungsgemäß mittels Chem-Coater aufgetragen. Das Schichtgewicht der Trockensubstanz beträgt 25 bis 200 mg/m². Der pH-Wert der erfindungsgemäßen wässrigen Lösung liegt vorzugsweise im Bereich von 9 ± 0,5. Aufgrund des basischen Milieus sind zielgerichtet technische und persönliche Schutzmaßnahmen (z.B. Schutzhandschuhe, Schutzbrille) zu treffen.

In der DE 699 06 555 T2 wird eine Beschichtung beschrieben, die aus Zinkhydroxysulfat besteht. Dazu wird ein verzinktes Stahlsubstrat mit einer wässrigen Lösung, welche eine Sulfationenkonzentration von mehr als 0,07 mol/l enthält, beschichtet. Die so applizierte Schicht ist teilweise wasserunlöslich und verbessert die tribologischen Eigenschaften des beschichteten Feinblechs. In Beispiel 7 dieser Veröffentlichung wird der Zusammenhang zwischen dem wasserunlöslichen und wasserlöslichen Anteil des gebildeten Zinkhydroxysulfats dargestellt. Aus diesem Beispiel ist erkennbar, dass die Verbesserung der Schmierwirkung durch den wasserunlöslichen Teil erbracht wird. Darüber hinaus wird dargestellt, dass der Anteil des wasserunlöslichen Anteils mit steigender Beschichtungszeit zunimmt. Deshalb ist anzunehmen, dass die Vorschmierwirkung der applizierten Schicht mit Beschichtungszeiten > 20 Sekunden zunimmt. Allerdings müssen aufgrund des wasserunlöslichen Anteils der Zinkhydroxysulfatschicht besondere

Anforderungen (z.B. hohe/niedrige pH-Werte) an die Inline-Reinigungsbäder der Automobilhersteller gestellt werden, die ökonomisch wie ökologisch nachteilig sein können.

Aus der US 6,194,357 B1 ist die Verwendung verschiedener Emulsionen bekannt, die die Kaltumformung von Metallen verbessern. Die Emulsionen bestehen dabei aus den folgenden Komponenten: (A) wasserlösliches anorganisches Salz (z.B. Borax, Kaliumtetraborat, Natriumsulfat usw.), (B) festes Schmiermittel (z.B. Schichtsilikate, Metallseifen usw.), (C) natürliche (z.B. Mineralöl usw.) und synthetische Öle, (D) Tensid und (E) Wasser. Das Verhältnis zwischen (B) und (A) liegt im Bereich von 0,05:1 bis zu 2:1. Das Verhältnis zwischen (C) und (B)+(A) liegt zwischen 0,05:1 und 1:1. Das Trockenschichtgewicht der beschriebenen Beschichtung wird in einem Bereich zwischen 1 bis 50 g/m² angegeben. Die erfindungsgemäße Schicht entfaltet ihre positiven tribologischen Eigenschaften auf Metallen nur durch alle angegebenen Komponenten ((A)-(E)). Einzelne Komponenten der erfindungsgemäßen Schicht, wie z.B. Kaliumtetraborat, sind als gesundheitsgefährdend eingestuft.

Darüber hinaus ist aus der US 4,168,241 ein festes Schmiermittel auf Basis eines Sulfats (Calcium- oder Bariumsulfat), eines bereits bekannten Schmiermittels aus der Gruppe von Graphit, Graphitfluorid, Molybdändisulfid usw. und eines organischen Schmiermittels (z.B. Fettsäuren, Metallseifen usw.) beschrieben. Das feste Schmiermittel auf Sulfatbasis entfaltet seine angestrebte Wirkung, wenn die Partikelgröße < 100 µm ist. Dies bedingt ein aufwendigeres Herstellungsverfahren. Dabei liegt das Trockenschichtgewicht der Beschichtung im Bereich von 5 - 15 g/m².

Aus der GB 739,313 ist zudem eine Oxalat-haltige Beschichtung bekannt, die die tribologischen Eigenschaften des mit ihr beschichteten metallischen Substrats verbessern soll. Dabei werden die verbesserten tribologischen

Eigenschaften der Beschichtung auf das enthaltene Eisenoxalat zurückgeführt. Allerdings ist Eisenoxalat gesundheitsgefährdend.

In der US 2004/0255818 A1 ist eine Beschichtung auf Basis von Aluminiumsulfat und Aluminiumsulfat-Precursoren, Borsäure und Borsäure-Precusoren und Polycarboxylat und Polycarboxylat-Precusoren beschrieben. Die applizierten Schichtgewichte liegen dabei bei 0,2 bis 1,2 g/ft². Die Verbesserung des Umformverhaltens wird nur durch das Zusammenwirken der erwähnten Komponenten erreicht. Borsäure wird jedoch inzwischen als besonders umweltschädlich eingestuft.

Vor dem Hintergrund des voranstehend erläuterten Standes der Technik hat sich die Aufgabe ergeben, ein Verfahren zu nennen, welches es mit einfachen, hinsichtlich einer Umweltbelastung unbedenklichen Produkten erlaubt, eine tribologisch optimal wirksame Beschichtung auf einer verzinkten Oberfläche eines Stahlprodukts zu erzeugen.

Ebenso sollte ein Stahlprodukt angegeben werden, das neben einem optimierten Korrosionsschutz eine optimale Eignung für die Umformung zu einem Bauteil, insbesondere zu einem Karosseriebauteil, besitzt.

In Bezug auf das Verfahren ist diese Aufgabe erfindungsgemäß durch das in Anspruch 1 angegebene Verfahren gelöst worden.

In Bezug auf das Produkt besteht die erfindungsgemäße Lösung darin, dass ein Stahlprodukt die in Anspruch 9 genannten Merkmale aufweist.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen genannt und werden nachfolgend wie der allgemeine Erfindungsgedanke im Einzelnen erläutert.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Herstellen eines Stahlprodukts, das eine Schutzbeschichtung auf Basis von Zink und eine von der auf die Schutzbeschichtung aufgetragene tribologisch aktive Schicht aufweist, umfasst demnach folgende Arbeitsschritte:

- Auftragen einer wässrigen Lösung bestehend aus Ammoniumsulfat und vollentsalztem Wasser auf die Schutzbeschichtung des Stahlprodukts,
  - wobei die Konzentration des Ammoniumsulfates bezogen auf die SO_4^{2-}-Ionen 0,01 – 5,7 mol/l beträgt,
  - wobei der pH-Wert der wässrigen Lösung 4 - 6 beträgt

  und
  - wobei die oberflächennahe Reaktionszeit zwischen der wässrigen Lösung und der Schutzbeschichtung mehr als 0 Sekunden und höchstens 5 Sekunden beträgt,
  - so dass nach einem ohne vorgeschaltetes Spülen durchgeführten Trocknen auf dem Schutzüberzug eine tribologisch aktive Schicht vorliegt, die aus Ammoniumzinksulfat besteht.

Die Erfindung sieht somit vor, in einem No-rinse-Verfahren (d.h. in einem Verfahren, bei dem auf ein Spülen nach dem Auftragen der wässrigen Lösung bestehend aus Ammoniumsulfat und vollentsalztem Wasser auf die Schutzbeschichtung verzichtet wird) auf die Zn-Schutzbeschichtung des jeweils verarbeiteten Stahlprodukts eine wässrige Lösung bestehend aus Ammoniumsulfat und vollentsalztem Wasser aufzutragen.

Die Konzentration des Ammoniumsulfates bezogen auf das Gesamtvolumen liegt dabei im Bereich von 0,01 – 5,7 mol/l.

Für den Auftrag der erfindungsgemäß auf die Zn-Beschichtung aufzubringenden Lösung kann ein konventioneller Chem- oder Coil-Coater eingesetzt werden. Derartige Chem- oder Coilcoater sind beispielsweise in dem Buch "Coil Coating – Bandbeschichtung: Verfahren, Produkte und Märkte" von P. Meuthen, Almuth-Sigrun Jandel, Friedr. Vieweg & Sohn Verlag/GWV Fachverlage GmbH, 1. Auflage 2005, ISBN: 3-528-03975-2 beschrieben. Dabei wird die wässrige Lösung mindestens auf eine Seite des Zinklegierungsüberzugs des Stahlsubstrates aufgebracht. Alternativ ist es auch möglich, die wässrige Lösung mittels Spritzen aufzutragen, wobei auf das Spritzen ein Abquetschen folgt, um die Dicke des auf dem jeweiligen Substrat verbleibenden, aus der Lösung gebildeten Films einzustellen. Diese Vorgehensweise wird typischerweise bei Beschichtungsanlagen angewendet, die im kontinuierlichen Durchlauf vom jeweiligen Stahlprodukt absolviert werden.

Das Trockenschichtgewicht der erfindungsgemäß erzeugten und dementsprechend auf einem erfindungsgemäßen Stahlprodukt vorhandenen tribologisch wirksamen Schicht liegt typischerweise bei 1 – 100 mg/m² bezogen auf den Schwefelgehalt, wobei sich insbesondere hinsichtlich der Schweißeignung Trockenschichtgewichte von höchstens 20 mg/m², insbesondere von 10 - 20 mg/m^2, jeweils bezogen auf den S-Gehalt der Beschichtung als besonders günstig erwiesen haben. Praxisgerechte Trockenschichtdicken liegen dabei bei 10 - 15 mg/m^2 ebenfalls bezogen auf den S-Gehalt.

Als weiteres grenzflächenchemisches Charakteristikum der erfindungsgemäß erzeugten tribologisch aktiven Schicht zu nennen ist, dass das Doppelsulfat $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$ aufgrund des gebildeten Zn-Mischkristalls eine hohe Adhäsion zum Zinklegierungsüberzug zeigt.

Die erfindungsgemäß applizierte, tribologisch aktive Beschichtung bietet gleichzeitig eine außergewöhnlich hohe Schmierwirkung insbesondere bei

automobiltypischen Kaltumformprozessen und ist so optimal geeignet für ein Umformen zu einem Bauteil in einem Umformwerkzeug. Dabei haben Untersuchungen bewiesen, dass die erfindungsgemäß erzeugte, tribologisch aktive Schicht die für die Herstellung von Automobilkarosserieteilen typischen Folgeprozesse, wie Kleben, Schweißen, Phosphatieren oder elektrophoretisches Lackieren nicht beeinträchtigt. Erfindungsgemäß beschichtete Stahlflachprodukte besitzen dabei im Vergleich zu nur beölten Feinblechen deutlich verbesserte tribologische Eigenschaften. Ferner bietet die erfindungsgemäß erzeugte und beschaffene Beschichtung eine ausgezeichnete Folgeprozessverträglichkeit im automobiltypischen Fertigungsprozess (Fügen, Phosphatierbarkeit, KTL-Tauglichkeit usw.).

Die erfindungsgemäß vorgesehene und erzeugte, tribologisch wirksame Schicht ist zudem beispielsweise mit Wasser leicht entfernbar, wenn jede Beeinflussung der Nachfolgeprozesse durch sie sicher ausgeschlossen werden soll.

Aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung ist die erfindungsgemäß auf einem Stahlprodukt erzeugte und vorgesehene Ammoniumzinksulfat-Beschichtung äußerst umweltfreundlich und gesundheitlich unbedenklich.

Die Erfindung setzt dabei auf den Erkenntnissen auf, die in einer allgemeinen Form bereits in der nicht vorveröffentlichten Europäischen Patenanmeldung 14 18 44 15.9 beschrieben sind, macht darüber hinaus aber Angaben zu den Parametern, wie insbesondere der Reaktionszeit zwischen der aufgetragenen, nach Maßgabe der Erfindung Ammoniumsulfat enthaltenden wässrigen Lösung und dem jeweiligen Stahlsubstrat, die entscheidend sind, um die erfindungsgemäß als günstig erkannte Konstitution der tribologisch aktiven Schicht zu erhalten. Der Inhalt der Europäischen Patentanmeldung 14 18 44 15.9 wird deshalb zur Erläuterung der technischen Zusammenhänge, in denen die Erfindung steht, und der möglichen praktischen Umsetzung des erfindungsgemäßen Verfahrens durch Bezugnahme in die vorliegende Patentanmeldung einbezogen.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren bereitzustellenden und die Basis der erfindungsgemäß ausgebildeten Stahlprodukte bildenden Stahlsubstrate sind zum Schutz vor Korrosion mit einer Schutzbeschichtung auf Basis von Zink beschichtet. Die Zn-basierte Beschichtung kann in konventioneller Weise als reine Zinkschicht oder als Zinklegierungsschicht aufgebracht sein und zur Verbesserung oder Einstellung ihrer Eigenschaften Gehalte an Mg, Al, Fe oder Si aufweisen. Legierungsvorschriften, die typische, in der Praxis bewährte Zusammensetzungen solcher Zn-basierten, gegen Korrosion schützende Überzüge umschreiben, sind z.B. 0,5 – 5 Gew.-% Aluminium und / oder bis zu 5 Gew.-% Magnesium und als Rest Zink und unvermeidbare Verunreinigungen. Für die Beschichtung mit einer solchen Zn-Beschichtung kann beispielsweise ein Stahlflachprodukt nach einer in konventioneller Weise durchgeführten Vorbehandlung auf die jeweilige Badeintrittstemperatur abgekühlt und dann innerhalb einer Tauchzeit von 0,1-10 s durch ein an Eisen gesättigtes, 420 - 520°C heißes Zn-Schmelzbad geleitet werden, das neben dem Hauptbestandteil Zink und unvermeidbaren Verunreinigungen 0,05 - 5 Gew.-% Al und/oder bis zu 5 Gew.-% Mg enthält.

Der Zn-Schutzüberzug des erfindungsgemäß bereitgestellten Stahlprodukts kann beispielsweise elektrolytisch aufgebracht worden sein. Aus praktischer und ökonomischer Sicht besonders vorteilhaft erweist es sich allerdings, wenn der Zn-Schutzüberzug durch Anwendung von an sich ebenfalls bekannten Verfahren durch Schmelztauchbeschichten auf das jeweilige Stahlsubstrat des Stahlflachprodukts aufgetragen worden ist.

Das jeweilige Stahlsubstrat des mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zu beschichtenden Stahlflachprodukts kann jede aus dem Stand der Technik bekannte Zusammensetzung aufweisen, solange diese eine Beschichtung mit einem auf Zn basierenden Schutzüberzug erlaubt und für den jeweiligen Folgeprozess geeignet ist. Typische Beispiele für Stähle, aus denen das Stahlsubstrat von erfindungsgemäß beschichteten Stahlflachprodukten besteht, sind IF-Stähle, mikrolegierte Stähle, Bake-Hardening-Stähle, TRIP-Stähle,

Dualphasenstähle und Tiefziehstähle wie z.B. die unter der Bezeichnung DX51D bis DX58D (Werkstoffnummern 1.0226, 1.0350, 1.0355, 1.0306, 1.0309, 1.0322, 10.0853) bekannten Stähle.

Die erfindungsgemäß auf dem auf Zn basierenden Schutzüberzug aufgetragene wässrige Lösung enthält neben den Hauptkomponenten "vollentsalztes Wasser" und "Ammoniumsulfat" keine zusätzlichen Bestandteile. Insbesondere ist die Anwesenheit sonstiger organischer Komponenten, insbesondere solcher, die aus Umweltsicht bedenklich sein könnten, ausgeschlossen.

Die Konzentration des Ammoniumsulfats in der wässrigen Lösung wird bezogen auf die SO_4^{2-}-Ionen im Bereich von 0,01 – 5,7 mol/l so gewählt, dass sich die erfindungsgemäß vorgesehene, aus dem Doppelsulfat $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$ bestehende Beschichtung sicher auf der Zn-Beschichtung bildet. In dieser Hinsicht kann es zweckmäßig sein, wenn die Konzentration des Ammoniumsulfats bezogen auf die SO_4^{2-}-Ionen bei 0,1 - 3 mol/l liegt. Besonders in diesem Fall und insbesondere dann, wenn die Konzentration des Ammoniumsulfats bezogen auf die SO_4^{2-}-Ionen 0,4 - 0,7 mol/l beträgt, stellt sich ohne weitere Zugabe von Säuren oder Basen der für die erfindungsgemäße Schichtbildung nötige optimale pH-Wert nativ ein, ohne dass weitere Hilfsmittel zur Einstellung des pH-Werts der Lösung zugegeben werden müssen. Darüber hinaus ist dieser Konzentrationsbereich unter ökologischen wie ökonomischen Gesichtspunkten optimal, da nur die Menge an Ammoniumsulfat eingesetzt wird, die nötig ist, um unter den beschriebenen Applikationsbedingungen auf verzinktem Feinblech eine erfindungsgemäße Ammoniumzinksulfatschicht zu bilden.

Um eine Bildung der Beschichtung zur Verbesserung der Umformeigenschaften des Feinblechs zu erzielen, liegt der pH-Wert der eingesetzten Lösung zwischen 4 und 6, wobei sich die erfindungsgemäß vorgesehene, tribologisch

aktive $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$-Schicht besonders betriebssicher insbesondere dann einstellt, wenn der pH-Wert der wässrigen Lösung 4,2 - 5,7 beträgt.

In Tabelle 1 ist der Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und der erfindungsgemäß gebildeten Ammoniumzinksulfatschicht dargestellt

Die Erfindung ist unabhängig von der jeweiligen Zusammensetzung der Schutzbeschichtung wirksam, solange die Basis der Schutzbeschichtung Zink ist, Zink also der überwiegende Bestandteil der Schutzbeschichtung ist. Für die hier berichteten Versuche wurde ein feuerverzinktes Feinblech verwendet.

Voraussetzung für die erfindungsgemäß angestrebte Bildung des Doppelsulfats (Ammoniumzinksulfat) ist die Beizreaktion, d.h. die Zinkauflösung in Folge der Reaktion zwischen der erfindungsgemäß aufgebrachten Lösung und der mit der Lösung benetzten Oberfläche der Zn-Schutzschicht. Die Erfindung beruht hier auf der Erkenntnis, dass der Beizprozess nur bei sauren pH-Werten, d.h. bei pH-Werten kleiner als 7 abläuft.

Der sich einstellende pH-Wert der Lösung ist, wie oben beschrieben, von der Konzentration des Ammoniumsulfats abhängig und muss in dem erfindungsgemäß vorgegebenen Bereich liegen. Ist die Ammoniumsulfatkonzentration der Lösung zu niedrig, ist der pH-Wert der Lösung für die erfindungsgemäß angestrebte Reaktion zu hoch, das Zn des Überzugs löst sich nicht auf und es bildet sich kein Ammoniumzinksulfat.

Um die in Tabelle 1 genannten nicht erfindungsgemäß hohen pH-Werte erreichen zu können, wurde der jeweiligen Lösung zusätzlich eine Base (z.B. NaOH) zu gesetzt. Bei Lösungen mit derart hohen pH-Werten findet lediglich eine Passivierung des Zn-Überzugs statt und es bildet sich auf der Oberfläche Ammoniumsulfat oder das gelöste Ammoniumsulfat trocknet ein. Das nach Maßgabe der Erfindung zu bildende Ammoniumzinksulfat entsteht jedoch nicht.

Die Beschichtungstemperatur spielt beim Auftrag der Lösung keine Rolle.

Für die Versuche, deren Ergebnisse in Tabelle 1 zusammengefasst sind, sind folgende Lösungen hergestellt worden:

pH-Wert: 4,6: 0,7 mol/l Ammoniumsulfat in VE-Wasser gelöst

pH-Wert: 5,1: 0,1 mol/l Ammoniumsulfat in VE-Wasser gelöst

pH-Wert: 8,8 – 9,6: 0,7 mol/l Ammoniumsulfat in VE-Wasser gelöst + Base (z.B. NaOH)

pH-Wert	$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$-Schichtbildung
4,6	Ja (erfindungsgemäß)
5,1	Ja (erfindungsgemäß)
8,8	Nein (nicht erfindungsgemäß)
9,1	Nein (nicht erfindungsgemäß)
9,6	Nein (nicht erfindungsgemäß)

Tabelle 1: Zusammenhang zwischen dem pH-Wert der Applikationslösung und der gebildeten $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$-Schicht

Mit der nach Maßgabe der Erfindung eingestellten und ohne Spülen ("no-rinse-Verfahren") aufgetragenen wässrigen Lösung lässt sich sicherstellen, dass der Zinkauflösungsprozess, der für die Ausbildung der erfindungsgemäß als tribologisch aktive Schicht vorgesehenen $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$-Schicht erforderlich ist, zuverlässig an der Grenzfläche zwischen der Zn-Schutzbeschichtung und der wässrigen Lösung abläuft.

Der oberflächennahen Reaktionszeit zwischen der wässrigen Lösung und der auf dem Stahlsubstrat des jeweiligen Stahlprodukts vorhandenen Schutzbeschichtung kommt nach den Erkenntnissen der Erfindung eine besondere Bedeutung zu. So muss die oberflächennahe Reaktion nach dem Auftrag der wässrigen Lösung erfindungsgemäß ausreichend lange dauern, um die Bildung des Doppelsulfats $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$ auf der Zn-Beschichtung zu

ermöglichen. Jedoch darf die Reaktionszeit auch nicht zu lange anhalten, da es sonst zur Bildung von unerwünschtem, schwerlöslichem Zinksulfat kommt. Diese beiden Bedingungen werden eingehalten, wenn, wie von Erfindung vorgegeben, die oberflächennahe Reaktionszeit mehr als 0,1 Sekunden, jedoch höchstens 5 Sekunden beträgt. Bei Reaktionszeiten von länger als 5 s bilden sich die ersten Anteile des unerwünschten Zinksulfats. Bereits durch geringe Mengen Zinksulfats wird die Folgeprozessverträglichkeit, wie z.B. die Klebtauglichkeit des Überzugs beeinträchtigt.

Die Reaktionszeit kann über die Zeitspanne gesteuert werden, welche zwischen dem Auftrag der jeweiligen Lösung auf die Zn-Schutzbeschichtung und dem Trocknen der Lösung vergeht. Am Beispiel einer Beschichtungsanlage, die im kontinuierlichen Durchlauf von einem Stahlprodukt absolviert wird, bedeutet dies, dass die zur Verfügung stehende Reaktionszeit durch den Linienapplikationsprozess definiert ist. Beträgt beispielsweise die Länge der Applikationszone, in der die Lösung durch Spritzen mit anschließendem Abquetschen auf das jeweilige Stahlprodukt aufgebracht wird, 2 - 3 m und wird diese Applikationszone mit einer Bandgeschwindigkeit von 2-3 m/s durchlaufen, so beträgt die Applikationszeit und damit einhergehend die Reaktionszeit etwa 1s. Direkt hinter der Applikationszone tritt das Stahlprodukt dann in einen Trockner ein, der den verbleibenden, aus der Lösung gebildeten Nassfilm bei einer Temperatur von 70 - 90°C eintrocknet. Mit der Trocknung ist die Reaktion beendet.

Entsprechendes gilt bei einer Chem- oder Coli-Coater-Applikation, wenn auch dort direkt nach dem Coater der Nassfilm mittels eines Trockners eingetrocknet wird.

Um zu zeigen, dass sich bei Einhaltung der erfindungsgemäß vorgegebenen Reaktionszeiten zwischen der aufgebrachten Ammoniumsulfatlösung und dem verzinktem Feinblech die erfindungsgemäß vorgesehene Ammoniumzinksulfatschicht sicher einstellt, ist ein Stahlsubstrat, das mit einer

Zn-Schutzbeschichtung, die 1 Gew.-% Aluminium und als Rest Zink und unvermeidbare Verunreinigungen enthielt, feuerverzinkt war, in eine Ammoniumsulfatlösung mit einer Konzentration an Ammoniumsulfat bezogen auf die SO_4^{2-}-Ionen von 0,1 mol/l und einem damit einhergehenden pH-Wert von 5,1 getaucht worden. Diese Beschichtung erfolgte bei Raumtemperatur.

Parallel wurde mittels konfokaler Ramanspektroskopie der sich ausbildende Überzug kontinuierlich gemessen. Die Intensität der v_1-$ZnSO_4$-Schwingungsbande bei 962 Wellenzahlen diente hier als direktes Maß für die Bildung des unerwünschten Zinksulfats.

Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 2.

Reaktionszeit [s]	Anteil der $ZnSO_4$-Schwingungsbande (962 cm^{-1}) [%]
0	0 (erfindungsgemäß)
5	0 (erfindungsgemäß)
6	5 (nicht erfindungsgemäß)
10	12 (nicht erfindungsgemäß)
30	32 (nicht erfindungsgemäß)
60	58 (nicht erfindungsgemäß)
90	91 (nicht erfindungsgemäß)
180	100 (nicht erfindungsgemäß)
300	100 (nicht erfindungsgemäß)

Tabelle 2: Anteil des gebildeten $ZnSO_4$ als Funktion der Reaktionszeit

Die Röntgendiffraktometrie ist ein geeignetes analytisches Verfahren zur Charakterisierung der erfindungsgemäß applizierten Ammoniumzinksulfatschicht. In Fig. 1 ist das Röntgendiffraktogramm einer erfindungsgemäß hergestellten Ammoniumzinksulfatschicht auf einem feuerverzinkten Stahlsubstrat dargestellt. Das Röntgendiffraktogramm zeigt typische Reflexe einer Schicht aus Ammoniumzinksulfat und konnte mithilfe von Referenzspektren bestätigt werden. Unter den erfindungsgemäßen Applikationsparametern wurde kein Zinksulfat gebildet.

Darüber hinaus eignet sich die konfokale Raman-Spektroskopie als schwingungsspektroskopisches Verfahren besonders zur Charakterisierung dünnster Beschichtungen. In Fig. 2 ist das Raman-Spektrum einer erfindungsgemäß hergestellten Ammoniumzinksulfatschicht dargestellt

Zur Erzeugung der erfindungsgemäß vorgesehenen tribologisch aktiven Schicht kann die feststofffreie, den erfindungsgemäßen Vorgaben entsprechend zusammengesetzte wässrige Lösung auf zumindest eine Seite des verzinkten Stahlblechs mittels Chem- oder Coil-Coater oder jedem anderen hierzu geeigneten Verfahren aufgebracht werden. Es erfolgt dann eine chemische Reaktion zwischen dem in der Lösung vollständig dissoziierten Ammoniumsulfat und der Zinkoberfläche. Wie in den Aufsätzen von R.E. Lobnig et. al. „Atmospheric corrosion of zinc in the presence of Ammonium sulfate particles", publiziert in Journal of the Electrochemical Society 143 (1996) pp. 1539-1546, und von C. Cachet et. al. „EIS investigation of zinc dissolution in aerated sulphate medium – Part II: zinc coatings", publiziert in Electrochimica Acta 47 (2002) pp. 3409 – 3422, zu entnehmen, erfolgt dabei zunächst eine Auflösung des oxidierten Zinküberzugs bzw. des metallischen Zinks ($ZnO + 2\ H_3O^+ \rightarrow Zn^{2+} + 3\ H_2O$; $2\ Zn + 8\ NH_4^+ + O_2 \rightarrow 2\ Zn(NH_3)_4^{2+} + 2\ H_2O + 4\ H^+$). Nach saurer Auflösung des verzinkten Grundsubstrates folgt die Schichtbildung der tribologisch aktiven Substanz, bestehend aus Ammoniumzinksulfat ($4\ Zn(NH_3)_4^{2+} + 2\ (NH_4)_2SO_4 + 6\ H_2O \rightarrow (NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \times 6\ H_2O + 6\ NH_3 + 2\ H^+$).

Es handelt sich bei dem erfindungsgemäß gebildeten Ammoniumzinksulfat um ein spezifisches Doppelsulfat. Dieses Doppelsulfat ist entscheidend für die verbesserten tribologischen Eigenschaften als auch für die automobiltypische Folgeprozessverträglichkeit. Untersuchungen haben gezeigt, dass sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine solche Schicht betriebssicher und in einer für die großtechnische Fertigung geeigneten Weise erzeugen lässt.

Die erfindungsgemäß erzeugte Ammoniumzinksulfatschicht ist wasserlöslich und stellt in diesem Punkt keine besonderen Anforderungen an die

Reinigungsprozesse, wie sie insbesondere bei der Fertigung von Automobilkarosserien und desgleichen typischerweise nach der Formgebung des Stahlproduktes und vor dessen Weiterverarbeitung durchgeführt werden. Die erfindungsgemäß ausgebildete tribologisch aktive Schicht kann somit beispielsweise vor einem Phosphatierungsprozess und einer nachfolgenden KTL-Applikation leicht entfernt werden.

Die Ausbildung der erfindungsgemäßen Ammoniumzinksulfat-Schicht als tribologisch aktive Schicht kann leicht mittels Röntgendiffraktometrie und Raman-Spektroskopie überprüft werden. Kennzeichnend für die erfindungsgemäß erzeugte tribologisch aktive Schicht ist, dass sie vollständig aus dem Doppelsulfat Ammoniumzinksulfat besteht und dass sie frei von schwerlöslichem Zinkhydroxysulfat ist.

Es versteht sich in diesem Zusammenhang von selbst, dass die hier im Zusammenhang mit der Ausbildung der erfindungsgemäßen tribologisch aktiven Schicht verwendeten Begriffe "vollständig", "ausschließlich", "frei von" und desgleichen jeweils im technischen Sinne zu verstehen sind, es also beispielsweise auch bei einer "vollständig" oder "ausschließlich" aus Ammoniumzinksulfat bestehenden erfindungsgemäß ausgebildeten tribologisch aktiven Schicht sein kann, dass technisch unvermeidbare sonstige Bestandteile in ihr vorhanden sind, die jedoch keinen Einfluss auf die Wirkung dieser Schicht haben.

Nach dem Auftrag der wässrigen Lösung kann diese an Luft unter Umgebungstemperaturen getrocknet werden. In der großtechnischen Anwendung kann es jedoch zur Beschleunigung des Verfahrensablaufs zweckmäßig sein, die Trocknung in einem Ofen, insbesondere einem Durchlaufofen, zu forcieren. Hierzu kann das jeweilige Stahlprodukt bei einer Temperatur von 70 - 90 °C über eine Dauer von 1 - 3 s im jeweiligen Ofen gehalten werden.

Unabhängig davon, wie die Trocknung durchgeführt wird, bildet sich die erfindungsgemäße Ammoniumzinksulfatschicht. Das Schichtgewicht der Trockensubstanz bezogen auf den Schwefelgehalt pro m² liegt bei 0,1 – 100 mg/m², bevorzugt bei 10 – 50 mg/m², wobei sich auf den Schwefelgehalt bezogene Schichtgewichte von 10 - 20 mg/m² besonders bewährt haben. Der in Milligramm angegebene "Schwefelgehalt pro Quadratmeter" wird im vorliegenden Text auch kurz mit "mgS/m^2" bezeichnet.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung des Doppelsulfates auf der Oberfläche des feuerverzinkten Feinblechs erfordert keine besonderen sicherheitstechnischen Maßnahmen, da Ammoniumsulfat kein Gefahrstoff ist.

Die Applikation der erfindungsgemäß vorgesehenen tribologisch aktiven Schicht kann in eine konventionelle, dem heutigen Stand der Technik entsprechende Feuerbeschichtungsanlage problemlos eingebunden werden.

Zur Kontrolle der Schichtdicke der erfindungsgemäß vorgesehenen und erzeugten Ammoniumzinksulfatschicht eignet sich beispielsweise das für diesen Zweck bekannte Verfahren der Röntgenfluoreszenzanalyse. Dieses Verfahren basiert auf dem Einsatz von Röntgenstrahlung zur Materialcharakterisierung. Dabei werden kernnahe Elektronen von inneren Schalen des Atoms herausgeschlagen. Dadurch können Elektronen aus höheren Energieniveaus wieder in den Grundzustand zurückfallen. Die dabei freiwerdende Energie ist charakteristisch für das jeweilige Element. Für die erfindungsgemäß applizierte Schicht wird als Identifikationselement Schwefel ausgewertet. Eine Zugabe von weiteren Tracerelementen ist nicht notwendig.

Darüber hinaus kann die tribologisch wirksame Schicht mittels der ebenfalls bekannten Glimmentladungsspektroskopie analysiert werden. In diesem Verfahren wird das metallische Werkstück als Kathode geschaltet und mit Argonionen abgetragen. Die abgetragenen Atome werden im Plasma angeregt und emittieren Photonen mit charakteristischer Wellenlänge.

Grundsätzlich ist es möglich, vorgeformte und für eine Fertigverformung vorgesehene Stahlprodukte in erfindungsgemäßer Weise stückweise zu behandeln, um optimale Voraussetzungen für die Fertigverformung zu gewährleisten. Besonders vorteilhaft erweist sich die Erfindung jedoch dann, wenn es sich bei dem erfindungsgemäß zu verarbeitenden Stahlprodukt um ein Stahlflachprodukt handelt. Bei derartigen Stahlflachprodukten lassen sich die erfindungsgemäß durchzuführenden Arbeitsschritte in eine im Durchlauf absolvierte Beschichtungsanlage einbinden, wodurch eine besonders wirtschaftliche großtechnische Umsetzung des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich ist. Dies gilt insbesondere dann, wenn es sich bei dem erfindungsgemäßen Stahlflachprodukt um ein Stahlband handelt.

Nach dem jeweiligen Beschichtungsprozess kann auf das erfindungsgemäß beschichtete und getrocknete Stahlprodukt in an sich bekannter Weise ein Korrosionsschutzöl oder ein Pre-Lube aufgetragen werden, um eine Oberflächenkorrosion auf dem Transportweg zur jeweiligen Umformanlage zu vermeiden und das Umformverhalten bei der Umformung weiter zu verbessern.

Um eine optimale Haftung des erfindungsgemäß zur Verwendung vorgesehenen Beschichtungsmittels auf der jeweiligen Oberfläche zu sichern, kann die betreffende Oberfläche vor dem Auftrag des Beschichtungsmittels alkalisch gereinigt werden. Bei einer im kontinuierlichen Durchlauf erfolgenden Bearbeitung, bei der das erfindungsgemäße Verfahren im unmittelbaren Anschluss an eine Zinkbeschichtung durchgeführt wird, kann auf eine alkalische Reinigung verzichtet werden. Dort wird die Beschichtung dann direkt nach der Verzinkung appliziert.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Die Figuren zeigen:

Fig. 1 ein Diffraktogramm einer $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$-Schicht, die erfindungsgemäß auf ein mit einer durch Feuerverzinken erzeugten Zn-Beschichtung versehenes Stahlflachprodukt appliziert worden ist;

Fig. 2 ein Ramanspektrum einer $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$-Schicht, die erfindungsgemäß auf ein mit einer durch Feuerverzinken erzeugten Zn-Beschichtung versehenes Stahlflachprodukt appliziert worden ist;

Fig. 3 schematisch einen Versuchsaufbau für einen Streifenziehversuch;

Fig. 4 ein Diagramm, das die Zugscherfestigkeit und den Schälwiderstand einer nur Zn-beschichteten Referenz-Probe und einer erfindungsgemäß mit einer Ammoniumzinksulfatschicht belegten Probe wiedergibt.

Die Wirksamkeit der Erfindung wurde anhand von Versuchsreihen überprüft, die a) unter Laborbedingungen und b) im großtechnischen Rahmen an einer Beschichtungslinie durchgeführt worden sind.

Nachfolgend werden zunächst in einer allgemeinen Form die Gemeinsamkeiten der Versuche und die jeweils zur Überprüfung der Versuchsergebnisse angewendeten Untersuchungsmethoden erläutert. Anschließend folgt eine Darstellung der jeweils in den Versuchen konkret angewendeten Versuchsbedingungen und im Einzelnen erhaltenen Versuchsergebnisse.

Für die Beschichtungsversuche wurde ein aus einem automobiltypischen, unter der Bezeichnung DX51D (Werkstoffnummer 1.0226) bestehendes, kaltgewalztes Stahlband verwendet, das durch konventionelles Feuerverzinken mit einer Zinkschicht von 7 µm beschichtet worden ist, die aus 1 Gew.-% Aluminium, Rest Zn und technisch unvermeidbare Verunreinigungen bestand.

Auf das derart Zn-beschichtete Stahlsubstrat wurde eine Applikationslösung aufgetragen, die aus Ammoniumsulfat, gelöst in entsalztem Wasser

(Leitfähigkeit < 0,05 µS/cm) bestand. Das Ammoniumsulfat war vollständig in Lösung. Es wurden keine weiteren Substanzen zugesetzt. Bei der Applikationslösung handelte es sich folglich um eine vollständig wässrige, feststofffreie Lösung.

Nach der Applikation der wässrigen Lösung auf den Zn-beschichteten Stahlflachprodukt-Proben sind die Proben getrocknet worden.

Anschließend sind mit den so erfindungsgemäß beschichteten Proben verschiedene Tests durchgeführt worden, um die Wirkung der erfindungsgemäß erzeugten Ammoniumzinksulfatschicht zu überprüfen.

Zur Ermittlung des Reibverhaltens der in erfindungsgemäßer Weise mit einer tribologisch aktiven Ammoniumzinksulfat-Schicht beschichteten Stahlflachprodukt-Proben ist eine Streifenziehversuch-Anlage eingesetzt worden. Der mit dieser Anlage durchgeführte Streifenzug-Versuch gibt stark vereinfacht die Reibverhältnisse während eines Tiefzieh-Vorgangs am Niederhalter wieder. Das Abbruchkriterium des Streifenzieh-Versuchs stellt das Auftreten des Stick-Slip-Effekts dar. Dieser Effekt bezeichnet das Haftgleiten von gegeneinander bewegten Festkörpern. Es kommt zu einer schnellen Abfolge von Haftungs-, Verspannungs-, Trennungs- und Abgleitungsmechanismen zwischen den sich in Relativbewegung befindlichen Oberflächen und tritt bei ungenügender Trennung der Oberflächen (z.B. durch einen Schmierstoff) auf. Vor Beginn des Streifenzieh-Versuchs wird das in erfindungsgemäßer Weise beschichtete Substrat mit einem Pre-Lube beölt. Zum Einsatz kam bei den Versuchen beispielsweise das unter der Handelsbezeichnung Anticorit PL 3802-39S von der FUCHS Europe Schmierstoffe GmbH (s. Katalog "Schmierstoffe für die Anbau- und Außenhautteile im automotiven Bereich", bloesch-partner.de 07/2008 1.0) angebotene Pre-Lube. Die Ölauflage betrug 1,5 g/m². Die Probengeometrie der beschichteten Stahlflachprodukte betrug 700 x 50 mm^2, während die Werkzeugfläche bei 660 mm² lag. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 60 mm/min.

Die Flächenpressung stieg von 1 MPa bis 100 MPa über den gesamten Prüfbereich linear an. Die Messstrecke betrug 500 mm. Das Ergebnis der Untersuchung des Streifenziehversuches wird als Abhängigkeit des Reibwertes μ von der Flächenpressung [Mpa] dargestellt. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Fig. 3 dargestellt.

Um die Auswirkung auf das Klebeverhalten einer Rohkarosse beurteilen zu können, wurden Winkelschälprüfungen nach DIN EN 1465-2009 durchgeführt. Dazu wurde ein unter der Handelsbezeichnung Betamate 1480.V203 von Dow Automotive angebotener Klebstoff verwendet.

Die Bruchfläche und das Bruchbild wurden dann nach der Vorschrift der EN ISO 10365:1995 visuell bewertet. Der Bruch erfolgte entweder im Klebstoff selbst oder im Fügeteilwerkstoff. Es wurde bei Brüchen im Klebstoff zwischen einem Kohäsionsbruch, bei dem die Trennung im Klebstoff stattfindet, und einem Adhäsionsbruch unterschieden, bei dem der Bruch an der Grenzfläche zwischen dem Fügeteil und dem Klebstoff erfolgt. Darüber hinaus konnte das Material der Probe selbst versagen, während der Klebstoff intakt bleibt. Hier wurde zwischen einem Fügeteilbruch und einem Bruch durch Delaminieren differenziert.

In Schweißversuchen wurde anschließend die Schweißeignung der in der erläuterten Weise erfindungsgemäß beschichteten Stahlflachprodukte geprüft. Dazu wurden Widerstandspunktschweißungen durchgeführt, bei denen neben der Ermittlung der Elektrodenstandmenge der Schweißstrombereich zweier übereinander liegender Stahlflachprodukte überprüft wurde. Bei der Elektrodenstandmenge wurde überprüft, wie viele Schweißpunkte mit einem Elektrodenpaar hergestellt werden können, ohne den Schweißpunktdurchmesser von 3,6 mm zu unterschreiten. Dabei wurde der Durchmesser nach 100 erzeugten Punkten untersucht. Die Vorgaben bezüglich der Elektrodenstandmenge sind vom Hersteller abhängig. Allerdings sollten mindestens 400 Schweißpunkte mit einem Elektrodenpaar realisiert werden

können, da dann ein Nachfräsen der Elektroden notwendig ist. Daneben ist ein hinreichend großer Schweißbereich in der Automobilbranche von essentieller Bedeutung hinsichtlich der Schweißeignung des Materials. Es ist notwendig, dass dieser Bereich mindestens 1 kA groß ist. Die untere Grenze ist durch den minimalen Linsendurchmesser, die obere durch Spritzerbildung gegeben.

a) Versuch unter Laborbedingungen

Es wurde eine wässrige Beschichtungslösung hergestellt. Dazu wurden 92,5 g Ammoniumsulfat in einem Liter vollentsalztem Wasser gelöst. Es wurden dabei keine besonderen Maßnahmen zur Einstellung des pH-Werts der Beschichtungslösung durchgeführt, sondern der native pH-Wert der Lösung verwendet, der bei etwa 5 lag. Insbesondere erfolgte keine Zugabe von Basen oder Säuren zur Einstellung des pH-Werts.

Die feuerverzinkten Stahlflachprodukt-Proben wurden vor dem Auftrag der Beschichtung alkalisch gereinigt.

Die Behandlungslösung wurde mittels eines konventionellen Coil-Coaters auf dem feuerverzinkten Blech gleichmäßig verteilt.

Anschließend erfolgt die Trocknung des applizierten Nassfilms in einem Durchlaufofen bei einer Trocknungstemperatur von 50 - 90 °C.

Durch entsprechende Einstellung des Coil-Coaters wurde die aufgetragene Menge an wässriger Beschichtungslösung so eingestellt, dass das Trockenschichtgewicht der auf den Proben erhaltenen $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$-Schicht den erfindungsgemäßen Maßgaben entsprach.

Die Messung der Schichtauflage in mgS/m² erfolgte mittels mobiler Röntgenfluoroeszenzanalyse (RFA).

Vor dem Streifenzieh-Versuch wurden die Testproben mit dem Pre-Lube (Anticorit PL 3802-39S) beschichtet. Die Ölauflage betrug 1,5 g/m².

Um die Korrelation zwischen dem applizierten Trockenschichtgewicht in mgS/m² und den resultierenden Reibungskoeffizienten als Funktion der Flächenpressung in MPa darzustellen, wurden verschiedene Trockenschichtgewichte mittels Coater appliziert und mittels Streifenzieh-Versuch geprüft.

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengefasst. Es ist eindeutig zu erkennen, dass mit steigendem Schichtgewicht die Umformleistung signifikant verbessert wird.

Schichtgewicht [mgS/m²]	Flächenpressung bis zu der ein Stick-Slip Effekt auftritt [MPa]
0	2
10	35
20	>100
30	>100

Tabelle 3: Auftreten des Stick-Slip-Effektes in Abhängigkeit des $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$-Trockenschichtgewichtes (Laborapplikation)

b) Versuch unter großtechnischen Bedingungen (Linienanwendung)

Zunächst wurde eine Beschichtungslösung mit einer Konzentration von 51 g/l Ammoniumsulfat in vollentsalztem Wasser hergestellt. Der unverändert belassene native pH-Wert der erhaltenen wässrigen Lösung lag bei etwa 5.

Die Applikation der wässrigen Ammoniumsulfat-Lösung erfolgte mittels einer inline hinter einer konventionellen Feuerverzinkungsanlage angeordneten Applikationseinrichtung, in der die Lösung auf das verzinkte Stahlflachprodukt aufgespritzt und anschließend zur Einstellung der Schichtdicke in an sich bekannter Weise abgequetscht wurde.

Die Trocknung erfolgte im Durchlaufofen bei 80°C.

Die Messung der Schichtauflage in mgS/m² erfolgte mittels mobiler Röntgenfluoroeszenzanalyse (RFA).

Die erhaltenen, in erfindungsgemäßer Weise beschichteten Stahlflachprodukt-Proben wurden mit einer Beölungsmenge von etwa 1 g/m² mit einem unter der Handelsbezeichnung RP4107S von FUCHS Europe Schmierstoffe GmbH angebotenen, thixotropen und bariumfreien Korrosionsschutzöl beölt.

Die reibmindernde Wirkung der erfindungsgemäß erzeugten Ammoniumzinksulfatschicht wurde mittels des Streifenzieh-Versuchs charakterisiert.

In Tabelle 4 ist die erreichte Flächenpressung in MPa angegeben, bevor der Stick-Slip-Effekt auftrat und der Test abgebrochen werden musste. Auch hier zeigte sich eine signifikante Verbesserung der tribologischen Eigenschaften der mit Ammoniumzinksulfat beschichteten Substrate.

Schichtgewicht [mgS/m²]	Flächenpressung bis zu der ein Stick-Slip Effekt auftritt [MPa]
0	7
20	65
25	>100
36	>100
70	>100

Tabelle 4: Auftreten des Stick-Slip-Effektes in Abhängigkeit des $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$-Schichtgewichtes (Linienapplikation)

Neben den umformfördernden Eigenschaften der tribologischen Beschichtung spielt die Folgeprozessverträglichkeit einer solchen Beschichtung eine wichtige Rolle für die Anwendbarkeit solcher Beschichtungen im Automobilbereich.

Es wurde daher an den in der voranstehend beschriebenen Weise erhaltenen Stahlflachprodukt-Proben der oben bereits allgemein erläuterte Winkelschältest durchgeführt, um die Klebstofftauglichkeit bei Verwendung von handelsüblichen Strukturklebstoffen zu überprüfen.

In Fig. 4 sind die Zugscherfestigkeit und der Schälwiderstand einer unbeschichteten Referenz (Z) und einer erfindungsgemäßen Ammoniumzinksulfatschicht mit einem Auflagengewicht 20 mg S/m² dargestellt.

Die Reduktion der Zugscherfestigkeit und des Schälwiderstands im Vergleich zur unbeschichteten Referenz ist akzeptabel und schränkt die Verwendung dieser Beschichtung überraschenderweise im Bereich der Automobilrohkarosse nicht ein. Ferner ist das Bruchbild substratnah kohäsiv.

Schweißversuche gemäß Stahl-Eisen-Prüfblatt 1220-2 zeigten, dass das Widerstandspunktschweißen von erfindungsgemäß beschichteten Blechen durch die erfindungsgemäß aufgebrachte Ammoniumzinksulfatschicht nicht beeinträchtigt wurde, wenn das Trockenschichtgewicht von 25 mg S/m², insbesondere 20 mg S/m^2, nicht überschritten wurde. Bei Schichtgewichten von mehr als 25 mg S/m² kam es bei den untersuchten, erfindungsgemäß beschichteten Stahlflachprodukt-Proben zu vermehrten Oberflächenspritzern die den Einsatz im Automobilbereich erschweren würden. Bei Einhaltung von Trockenschichtgewichten im Bereich von 10 - 15 mg S/m^2 erwies sich sowohl der gemäß Stahl-Eisen-Prüfblatt 1220-2 ermittelte Schweißbereich ΔI als auch die Elektrodenstandmenge ausreichend groß. In Tabelle 5 ist die Eignung der erfindungsgemäß beschichteten, im Versuch erzeugten Stahlflachprodukt-Proben für verschiedene Folgeprozesse zusammengefasst.

Ein Trockenauflagegewicht von beispielsweise 100 mgS/m² würde das Widerstandspunktschweißen und das anschließende Verkleben massiv negativ beeinträchtigen. Die Phosphatierung wäre allerdings kein Problem und weiterhin unproblematisch, da kurz vor der Phosphatierung mehrere Spül- und

Reinigungskaskaden erfolgen und die erfindungsgemäße Ammoniumzinksulfat-Schicht hierdurch entfernt wird.

Schichtgewicht [mg S/m²]	Eignung zum		
	Widerstandspunktschweißen	Verkleben	Phosphatieren
10	Sehr gut	Sehr gut	Sehr gut
20	Sehr gut	Sehr gut	Sehr gut
30	Mittel	Mittel	Sehr gut
40	Schlecht	Schlecht	Gut
80	Sehr Schlecht	Sehr Schlecht	Gut
100	Sehr Schlecht	Sehr Schlecht	Gut

Tabelle 5: Eignung der erfindungsgemäß beschichteten Feinbleche für verschiedene automobiltypische Folgeprozesse

Um die Klebeignung der Ammoniumzinksulfat-Schicht auf einem feuerverzinkten Stahlfeinblech (99 Gew.-% Zink, 1 Gew.-% Aluminium) im Vergleich zu einer Zinksulfat-Schicht auf einem feuerverzinkten Stahlfeinblech (99 Gew.-% Zink, 1 Gew.-% Aluminium) darzustellen, wurde ein Winkelschältest angelehnt an DIN EN 1464-2010 mit dem Klebstoff Elastosol M 105 (Bostik GmbH) bei einer Prüftemperatur von 130 °C durchgeführt. Die Bruchfläche und das Bruchbild wurden dann nach der Vorschrift der EN ISO 10365:1995 visuell bewertet. Hier zeigen sich die vorteilhaften Eigenschaften der Ammoniumzinksulfat-Beschichtung im Vergleich zu einer Zinksulfat-Beschichtung klar:

Variante	Enthafteter Bereich (visuell bewertet nach EN ISO 10365:1995)
1	<1%
2	>80%

Tabelle 6: Beurteilung der Bruchfläche nach Winkelschältest angelehnt an DIN EN 1464-2010 bei einer Prüftemperatur von 130°C. Bei Variante 1 handelt es sich um ein feuerverzinktes Stahlfeinblech (99% Zink, 1% Aluminium) beschichtet mit Ammoniumzinksulfat bei einer Trockenschichtauflage von 20 mg S/m². Bei Variante 2 handelt es sich um ein feuerverzinktes Stahlfeinblech (99% Zink, 1% Aluminium) beschichtet mit Zinksulfat bei einer Trockenschichtauflage von 20 mg S/m²

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Herstellen eines Stahlprodukts, das eine Schutzbeschichtung auf Basis von Zink und eine auf die Schutzbeschichtung aufgetragene tribologisch aktive Schicht aufweist, umfassend folgende Arbeitsschritte:

   - Bereitstellen eines mit der Schutzbeschichtung versehenen Stahlflachprodukts,

   - Auftragen einer wässrigen Lösung bestehend aus Ammoniumsulfat und vollentsalztem Wasser auf die Schutzbeschichtung des Stahlprodukts,
     - wobei die Konzentration des Ammoniumsulfates bezogen auf die SO_4^{2-}-Ionen 0,01 – 5,7 mol/l beträgt,
     - wobei der pH-Wert der wässrigen Lösung 4 - 6 beträgt

     und
     - wobei die oberflächennahe Reaktionszeit zwischen der wässrigen Lösung und der Schutzbeschichtung mehr als 0 Sekunden und höchstens 5 Sekunden beträgt,
     - so dass nach einem ohne vorgeschaltetes Spülen durchgeführten Trocknen auf dem Schutzüberzug eine tribologisch aktive Schicht vorliegt, die aus Ammoniumzinksulfat besteht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Ammoniumsulfats in der wässrigen Lösung 0,1 - 3 mol/l beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a s s die Konzentration des Ammoniumsulfats in der wässrigen Lösung 0,4 - 0,7 mol/l beträgt.

4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a s s der pH-Wert der wässrigen Lösung 4,2 - 5,7 beträgt.

5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a s s das Stahlprodukt ein Stahlflachprodukt ist.

6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a s s die wässrige Lösung mittels eines Chem- oder eines Coilcoaters auf die Schutzbeschichtung aufgetragen wird.

7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a s s das Stahlprodukt nach dem Auftrag der wässrigen Lösung bei einer Temperatur von **70** - **90** °C getrocknet wird.

8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a s s die zu beschichtende Oberfläche des Stahlprodukts vor der Beschichtung alkalisch gereinigt wird.

9. Stahlprodukt, das ein Stahlsubstrat und eine von dem Stahlsubstrat getragene Schutzbeschichtung auf Basis von Zink umfasst, wobei auf der

Schutzbeschichtung eine tribologisch aktive Schicht gebildet ist, die aus Ammoniumzinksulfat besteht.

10. Stahlprodukt nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Trockenschichtgewicht der tribologisch aktiven Schicht 1 - 100 mg/m² bezogen auf den Schwefelgehalt beträgt.

11. Stahlprodukt nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Trockenschichtgewicht der tribologisch aktiven Schicht 10 - 50 mg/m² bezogen auf den Schwefelgehalt beträgt.

12. Stahlprodukt nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Trockenschichtgewicht der tribologisch aktiven Schicht 10 - 20 mg/m² bezogen auf den Schwefelgehalt beträgt.

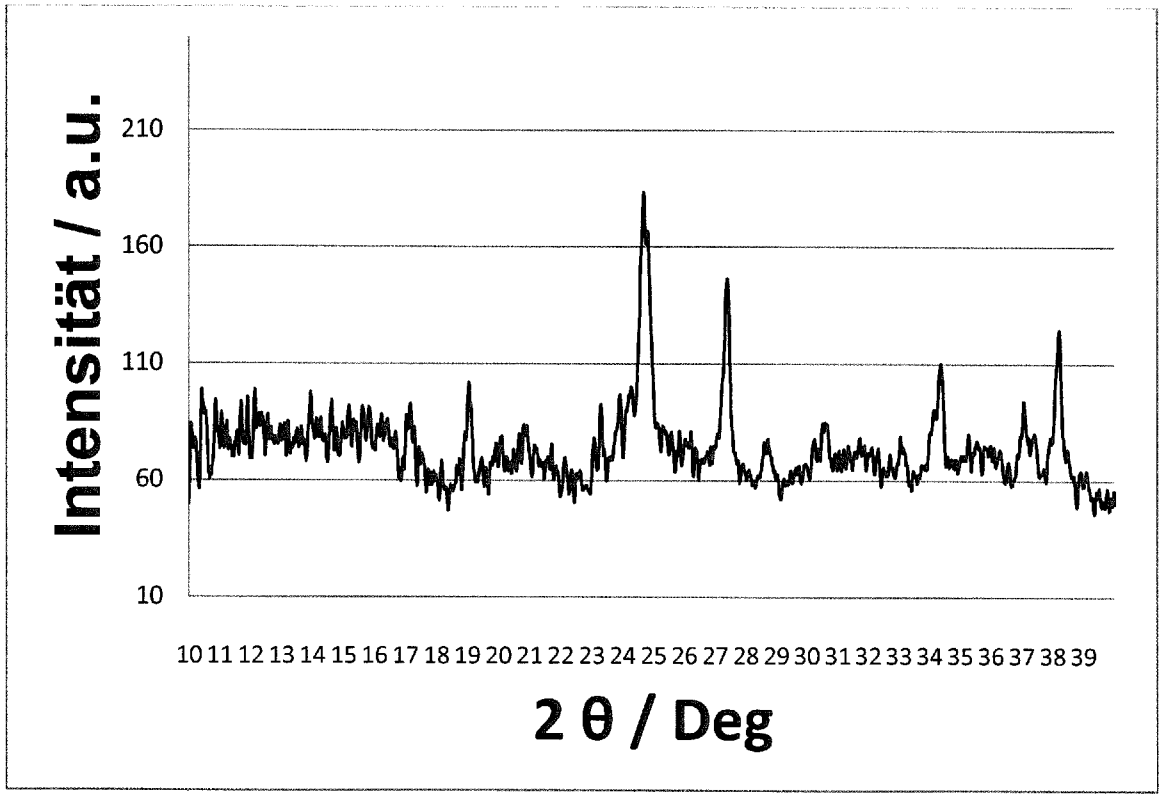

Intensität / a.u.
210
160
110
60
10
10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39
2 θ / Deg

Fig. 1

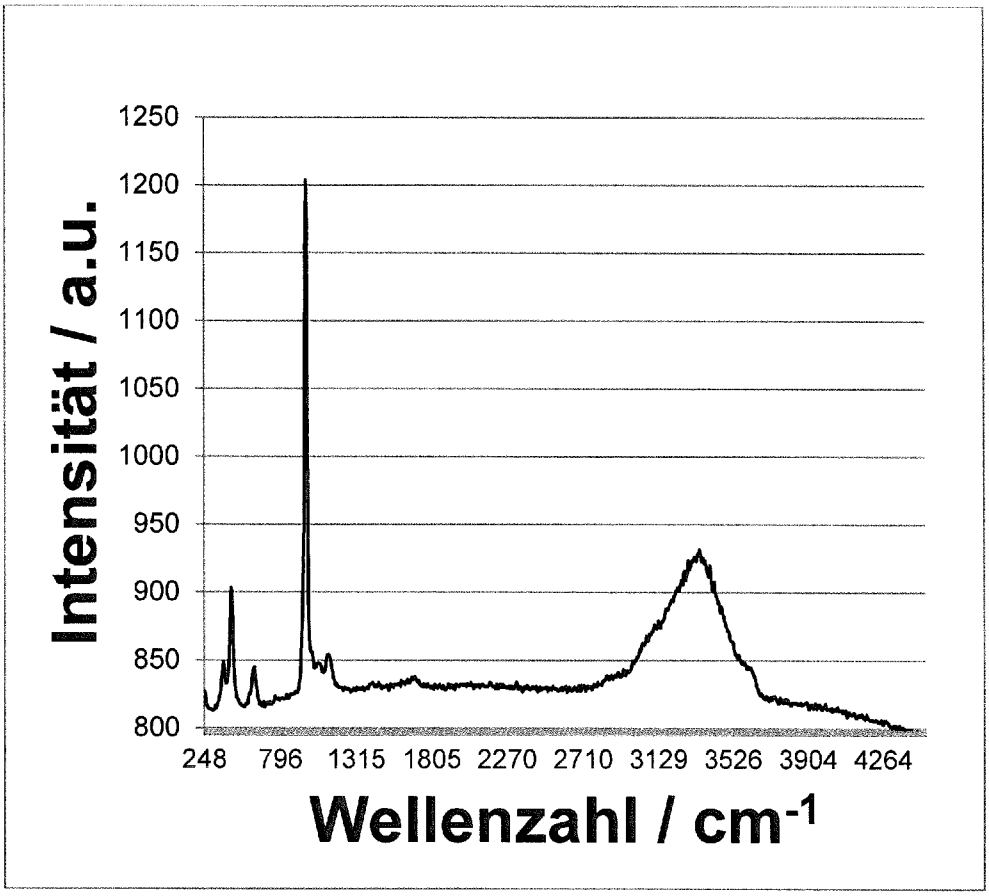

Intensität / a.u.
1250
1200
1150
1100
1050
1000
950
900
850
800
248
796
1315
1805
2270
2710
3129
3526
3904
4264
Wellenzahl / cm-1

Fig. 2

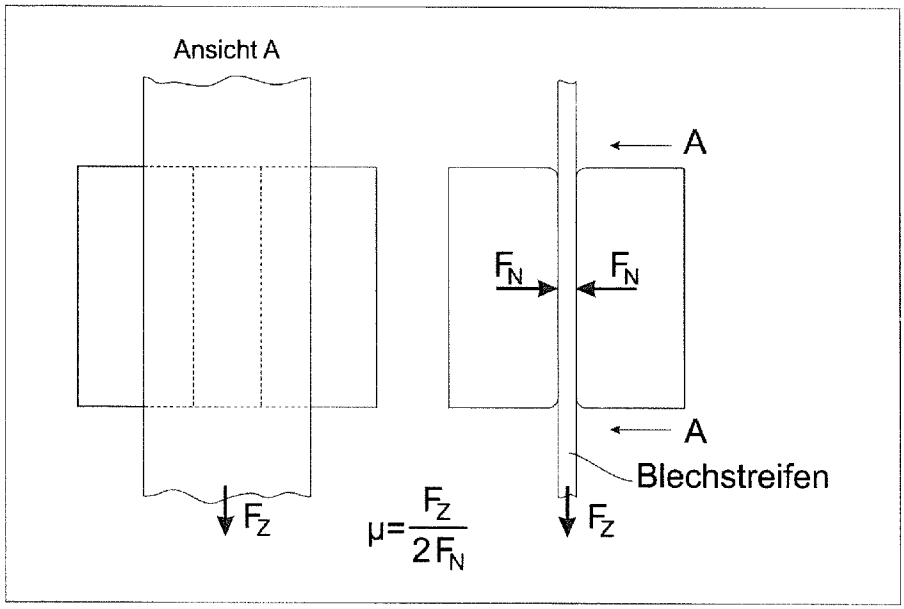


Fig. 3 Schematischer Aufbau des Streifen-Zieh-Versuchsstandes

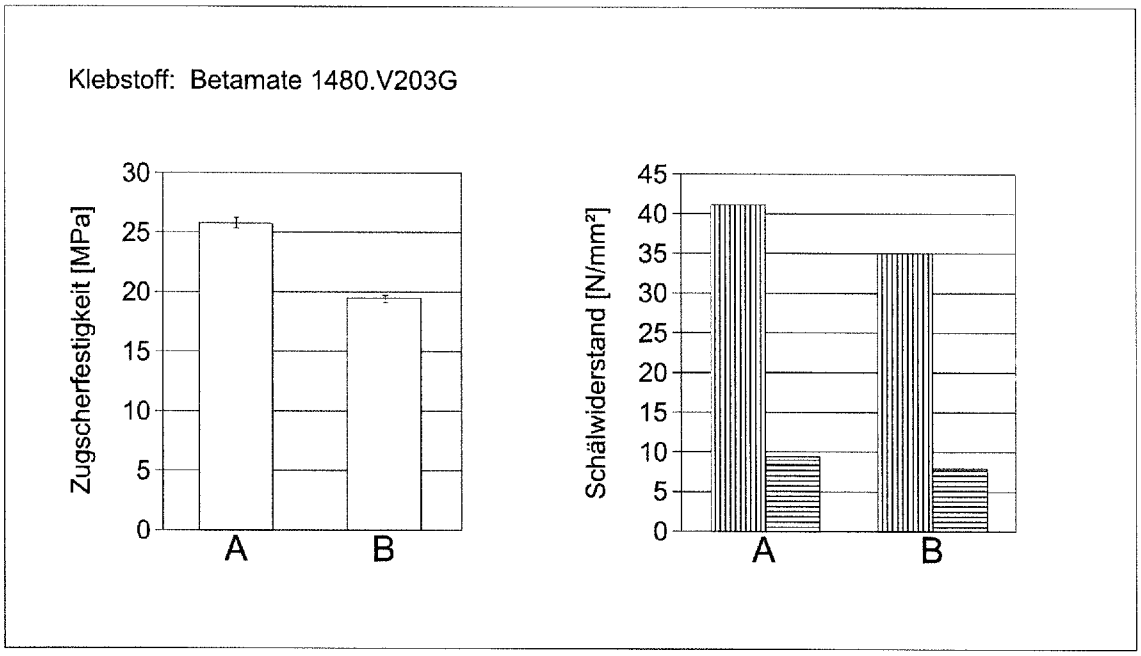


Fig. 4 Darstellung der Zugscherfestigkeit (MPa) und Schälwiderstand (N/mm). (A) unbeschichtete, nur mit einer Zn-Schutzbeschichtung versehene Referenz und (B) $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$-Schicht (Trockenauflagengewicht 20 mgS/m²) auf einer Zn-Beschichtung

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/050951

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C23C22/53 C23C2/26
ADD.

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

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.
A	WO 2015/197430 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 30 December 2015 (2015-12-30) claims	1-12
A	WO 2005/071140 A1 (USINOR [FR]; BELLO ALAIN [FR]; JACQUESON ERIC [FR]; ARNOUX CLAUDE [FR]) 4 August 2005 (2005-08-04) claims	1-12
A	JP 2009 079262 A (SUMITOMO METAL IND) 16 April 2009 (2009-04-16) abstract	1-12

☐ 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	Date of mailing of the international search report
7 October 2016	20/10/2016

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Mauger, Jeremy

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2016/050951

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015197430 A1	30-12-2015	TW 201606131 A	16-02-2016
		WO 2015197430 A1	30-12-2015
WO 2005071140 A1	04-08-2005	BR PI0418188 A	27-04-2007
		CA 2551492 A1	04-08-2005
		CN 1914354 A	14-02-2007
		EP 1699947 A1	13-09-2006
		EP 2450470 A1	09-05-2012
		FR 2864552 A1	01-07-2005
		JP 2007517135 A	28-06-2007
		KR 20060129306 A	15-12-2006
		MX PA06007253 A	18-08-2006
		RU 2371516 C2	27-10-2009
		UA 89368 C2	25-01-2010
		US 2008308192 A1	18-12-2008
		WO 2005071140 A1	04-08-2005
		ZA 200605133 B	26-09-2007
JP 2009079262 A	16-04-2009	JP 5029256 B2	19-09-2012
		JP 2009079262 A	16-04-2009

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2016/050951

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C23C22/53 C23C2/26
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C23C

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.
A	WO 2015/197430 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 30. Dezember 2015 (2015-12-30) Ansprüche	1-12
A	WO 2005/071140 A1 (USINOR [FR]; BELLO ALAIN [FR]; JACQUESON ERIC [FR]; ARNOUX CLAUDE [FR]) 4. August 2005 (2005-08-04) Ansprüche	1-12
A	JP 2009 079262 A (SUMITOMO METAL IND) 16. April 2009 (2009-04-16) Zusammenfassung	1-12

☐ 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
7. Oktober 2016	20/10/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Mauger, Jeremy

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2016/050951

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2015197430 A1	30-12-2015	TW 201606131 A	16-02-2016
		WO 2015197430 A1	30-12-2015
WO 2005071140 A1	04-08-2005	BR PI0418188 A	27-04-2007
		CA 2551492 A1	04-08-2005
		CN 1914354 A	14-02-2007
		EP 1699947 A1	13-09-2006
		EP 2450470 A1	09-05-2012
		FR 2864552 A1	01-07-2005
		JP 2007517135 A	28-06-2007
		KR 20060129306 A	15-12-2006
		MX PA06007253 A	18-08-2006
		RU 2371516 C2	27-10-2009
		UA 89368 C2	25-01-2010
		US 2008308192 A1	18-12-2008
		WO 2005071140 A1	04-08-2005
		ZA 200605133 B	26-09-2007
JP 2009079262 A	16-04-2009	JP 5029256 B2	19-09-2012
		JP 2009079262 A	16-04-2009