

(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
21. Januar 2016 (21.01.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/008714 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09D 5/08 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/064820

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Juni 2015 (30.06.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2014 109 943.5 16. Juli 2014 (16.07.2014) 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: **BLUMENAU, Marc**; Huntstrasse 18, 44287 Dortmund (DE). **MOLL, Oliver**; Käthe-Kollwitz-Strasse 14, 46539 Dinslaken (DE). **PETERS, Michael**; Gemeindeweg 40, 47533 Kleve (DE). **WUTTKE, Thimo**; Talstrasse 18, 45659 Recklinghausen (DE).

(74) Anwalt: **THYSSENKRUPP AG**; ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen (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, 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)

(54) Title: STEEL PRODUCT WITH AN ANTICORROSIVE COATING OF ALUMINIUM ALLOY AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung : STAHLPRODUKT MIT EINER KORROSIONSSCHUTZBESCHICHTUNG AUS EINER ALUMINIUMLEGIERUNG SOWIE VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a steel product, in particular a flat steel product, with a metallic anticorrosive coating of aluminium alloy and also to a method for producing such a steel product. In order that such a steel product has a great media resistance, in particular a great resistance to acid and corrosion, the steel product is immersed in a molten coating bath containing an aluminium alloy which, apart from Al and unavoidable impurities, according to the invention comprises the following elements: Mn 0.2 - 2% by weight and/or Mg 0.2 - 7% by weight, Fe 0.5 - 5% by weight as an obligatory element, Ti 0.05 - 0.4% by weight and/or Zr 0.05 - 0.4% by weight. The method according to the invention is characterized by the following steps: providing a steel product, in particular a flat steel product, in a hot-rolled or cold-rolled state, activating the surface of the steel product so as to remove passive oxides from the surface of the steel product, and coating the surface-activated steel product by immersion in a molten coating bath containing an aluminium alloy of the composition specified above.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Stahlprodukt, insbesondere Stahl Flachprodukt, mit einer metallischen Korrosionsschutzbeschichtung aus einer Aluminiumlegierung sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Stahlprodukts. Damit ein solches Stahlprodukt über eine hohe Medienbeständigkeit, insbesondere eine hohe Säure- und Korrosionsbeständigkeit verfügt, wird das Stahlprodukt in ein schmelzflüssiges Beschichtungsbad getaucht, welches eine Aluminiumlegierung enthält, die neben Al und unvermeidbaren Verunreinigungen erfindungsgemäß folgende Elemente aufweist: Mn 0,2 - 2 Gew.-% und/oder Mg 0,2 - 7 Gew.-% Fe 0,5 - 5 Gew.-% als Pflichtelement Ti 0,05 - 0,4 Gew.-% und/oder Zr 0,05 - 0,4 Gew.-%. Das erfindungsgemäße Verfahren ist durch folgende Schritte gekennzeichnet: Bereitstellen eines Stahlprodukts, insbesondere Stahl Flachprodukts in warm- oder kaltgewalztem Zustand, Aktivieren der Oberfläche des Stahlprodukts, so dass passive Oxide von der Oberfläche des Stahlprodukts entfernt werden, und Beschichten des oberflächenaktivierten Stahlprodukts durch Eintauchen in ein schmelzflüssiges Beschichtungsbad, welches eine die oben angegebene Zusammensetzung aufweisende Aluminiumlegierung enthält.

WO 2016/008714 A1

**Stahlprodukt mit einer Korrosionsschutzbeschichtung aus einer
Aluminiumlegierung sowie Verfahren zu dessen Herstellung**

- 5 Die Erfindung betrifft ein Stahlprodukt, insbesondere Stahl Flachprodukt, mit einer metallischen Korrosionsschutzbeschichtung aus einer Aluminiumlegierung sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Stahlprodukts.

Unter einem Stahl Flachprodukt wird im vorliegenden Kontext Stahlprodukte verstanden,
10 deren Breite und Länge jeweils ein Vielfaches deren Dicke betragen. Ein Stahl Flachprodukt ist beispielsweise ein Stahlband oder eine Stahlplatte.

Die Korrosionsbeständigkeit von Aluminium wird im Wesentlichen durch die sich auf Aluminium ausbildende Al_2O_3 -Deckschicht und deren Stabilität beeinflusst. Eine
15 Korrosion von Aluminium findet nur in stark sauren Medien oder alkalischen Lösungen statt. Der Einsatzbereich von Aluminiumlegierungen beschränkt sich daher üblicherweise auf den pH-Bereich von 5 – 8. Ausnahmen existieren insoweit in Bezug auf konzentrierte sauerstoffhaltige Säuren wie Salpeter-, Essig- und Phosphorsäure. Weiterhin ist Aluminium in NH_3 -Lösungen gut bis sehr gut beständig.

20 Aluminiumbeschichtungen für Stahlprodukte kommen hauptsächlich in Form von AlSi-Legierungen zum Einsatz als Schutz gegenüber Verzunderung bei Hochtemperaturanwendungen. Zum Beispiel ist das Ziel der AlSi-Beschichtung, eine Verzunderung von Stahlblechen im Prozess des Warmumformens zu verhindern. Durch
25 das Warmumformen (Presshärten) wird die Beschichtung brüchig und bietet dann keinen zufriedenstellenden Korrosionsschutz mehr.

Allerdings bieten Beschichtungen aus AlSi-Legierungen auch dann, wenn sie nicht warmumgeformt werden, nur einen mittelmäßigen Korrosionsschutz.

Davon ausgehend lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Stahlprodukt, insbesondere Stahl Flachprodukt der eingangs genannten Art bereitzustellen, welches über eine hohe Medienbeständigkeit, insbesondere eine hohe Säure- und Korrosionsbeständigkeit verfügt.

5

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Stahlprodukt mit den in Anspruch 1 angegebenen Merkmalen sowie durch ein Verfahren mit den in Anspruch 9 angegebenen Merkmalen. Bevorzugte und vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Stahlprodukt bzw. des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den auf Anspruch 1 oder 9

10 rückbezogenen Unteransprüchen angegeben.

Das erfindungsgemäße Stahlprodukt, insbesondere Stahl Flachprodukt, ist mit einer metallischen Korrosionsschutzbeschichtung aus einer Aluminiumlegierung versehen, wobei die Aluminiumlegierung neben Al und unvermeidbaren Verunreinigungen

15 folgende Elemente enthält:

	Mn	0,2 – 2 Gew.-%
und/oder	Mg	0,2 – 7 Gew.-%
	Fe	0,5 – 5 Gew.-% als Pflichtelement
	Ti	0,05 – 0,4 Gew.-%
20 und/oder	Zr	0,05 – 0,4 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dementsprechend durch folgende Schritte gekennzeichnet:

- Bereitstellen eines Stahlprodukts, insbesondere Stahl Flachprodukts in warm- oder kaltgewalztem Zustand,
- Aktivieren der Oberfläche des Stahlprodukts, so dass passive Oxide von der Oberfläche des Stahlprodukts entfernt werden, und
- Beschichten des oberflächenaktivierten Stahlprodukts durch Eintauchen in ein schmelzflüssiges Beschichtungsbad, welches eine Aluminiumlegierung enthält, die neben Al und unvermeidbaren Verunreinigungen aus folgenden Elementen zusammengesetzt ist:

30

Mn 0,2 – 2 Gew.-%

und/oder	Mg	0,2 – 7 Gew.-%
	Fe	0,5 – 5 Gew.-% als Pflichtelement
	Ti	0,05 – 0,4 Gew.-%
und/oder	Zr	0,05 – 0,4 Gew.-%.

5

Mangan (Mn) führt dazu, dass eisenhaltige Phasen bzw. Nadeln gebunden bzw. in eine weniger schädliche Morphologie umgewandelt werden, so dass die Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zu anderen auf Aluminium basierenden Beschichtungen signifikant gesteigert wird. Bei einem Mn-Gehalt des schmelzflüssigen Beschichtungs-

10 bades von weniger als 0,2 Gew.-% konnte dieser positive Effekt seitens der Erfinder nicht festgestellt werden. Ein Mn-Gehalt von über 7,0 Gew.-% verbesserte diesen Effekt nicht weiter, sondern führte zu einer erhöhten Schlackenbildung im Beschichtungsbad (Schmelzenbad), welche die Qualität der Beschichtung negativ beeinflussen kann. Ausgehend von einem Mn-Gehalt von 0,2 Gew.-% konnte bei steigendem Mn-Gehalt eine

15 Erhöhung der Warmfestigkeit festgestellt werden. Letzteres dürfte seinen Grund in der rekristallisationshemmenden Wirkung von Mangan haben.

Magnesium (Mg) als Legierungselement kann sowohl eine Mischkristallhärtung als auch in Verbindung mit anderen Legierungselementen (wie z.B. Silizium) eine Ausscheidungs-

20 härtung bewirken. Seitens der Erfinder wurde festgestellt, dass Aluminiumlegierungen mit einem Mg-Gehalt von bis zu 7 Gew.-% eine hohe Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Ab einem Mg-Gehalt von 5 Gew.-% und mehr wurde jedoch eine interkristalline Korrosion beobachtet, die aber durch Glühen des beschichteten Stahlprodukts zur Homogenisierung der Beschichtung vermieden werden kann.

25

Des Weiteren wurde seitens der Erfinder erkannt, dass die Kombination der Legierungselemente Mn und Mg in dem Beschichtungsbad zu einer Erhöhung der mechanischen Eigenschaften der Beschichtung führt, wobei es beim Kaltumformen zu einer weiteren Festigkeitssteigerung kam.

30

Erfindungsgemäß soll das schmelzflüssige Beschichtungsbad 0,5 – 5 Gew.-% Fe als Pflichtelement enthalten. Eisen (Fe) im Beschichtungsbad (Schmelzbad) sättigt dieses

gegenüber zu starker Fe-Auflösung aus dem in das Beschichtungsbad eingetauchten Stahlprodukt ab. Bei einem Fe-Gehalt von weniger als 0,5 Gew.-% ist dieser Effekt nicht ausreichend; bei einem Fe-Gehalt von mehr als 5 Gew.-% kann dagegen bereits eine erhöhte Schlackenbildung eintreten, welche die Beschichtungsqualität des

5 Stahlproduktes negativ beeinflussen kann.

Die Legierungselemente Titan (Ti) und Zirkon (Zr) des erfindungsgemäßen Beschichtungsades können einzeln oder in Kombination dazu beitragen, dass die durch Schmelztauchbeschichten erzeugte Korrosionsschutzbeschichtung des Stahlprodukts

10 eine feinkristalline Struktur aufweist. Durch die feinkristalline Struktur werden schädliche Phasen in der Matrix der Korrosionsschutzbeschichtung fein verteilt und somit die Korrosionsbeständigkeit gesteigert. Dieser Effekt kann auch durch Zugabe von Kornfeinungsvorlegierungen erzielt werden. Seitens der Erfinder wurde erkannt, dass sich bei einem Ti-Gehalt oder Zr-Gehalt von jeweils weniger als 0,05 Gew.-% kein
15 positiver Effekt hinsichtlich einer Steigerung der Korrosionsbeständigkeit feststellen lässt. Ebenso wenig lässt sich der beschriebene positive Effekt bei einem Ti-Gehalt oder Zr-Gehalt von jeweils mehr als 0,4 Gew.-% weiter steigern. Aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten wird daher hier die obere Grenze für den Ti-Gehalt oder Zr-Gehalt des Beschichtungsades gesetzt. Die Zugabe von Titan kann außer der Steigerung der
20 Korrosionsbeständigkeit des Stahlproduktes zusätzlich die Beständigkeit der Korrosionsschutzbeschichtung gegenüber Meerwasser und Alkalien erhöhen.

Nach einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung enthält das Beschichtungsbad bzw. die Korrosionsschutzbeschichtung zusätzlich eines oder mehrere der folgenden

25 Elemente:

Si	0,1 – 15 Gew.-%
Ni	0,05 – 2 Gew.-%
Sb	0,05 – 0,4 Gew.-%
Cr	0,05 – 0,4 Gew.-%
30 Co	max. 0,4 Gew.-%
Cu	max. 0,1 Gew.-%
Zn	max. 0,1 Gew.-%.

Weitere Begleitelemente, zum Beispiel Bor, Kohlenstoff und/oder Stickstoff, können in Spuren in dem Beschichtungsbad bzw. der erfindungsgemäßen Korrosionsschutzbeschichtung ebenfalls optional vorhanden sein, wobei deren Einzelgehalte höchstens
5 0,05 Gew.-% betragen und deren Summe einen Maximalwert von 0,15 Gew.-% nicht überschreiten sollte.

- Silizium (Si) im erfindungsgemäßen Beschichtungsbad hemmt ein übermäßiges Wachstum der Reaktionsschicht zwischen dem Stahlprodukt und der darauf
10 aufgetragenen Korrosionsschutzbeschichtung und kann so das Umformvermögen des schmelztauchbeschichteten Stahlprodukts verbessern. Seitens der Erfinder wurde erkannt, dass sich dieser positive Effekt nicht mehr feststellen lässt, wenn das Beschichtungsbad bzw. die auf das Stahlprodukt aufgetragene Korrosionsschutzbeschichtung einen Si-Gehalt von weniger als 0,1 Gew.-% aufweist. Enthält das
15 Beschichtungsbad bzw. die auf das Stahlprodukt aufgetragene Korrosionsschutzbeschichtung einen Si-Gehalt von mehr als 15 Gew.-%, so kann sich Silizium bereits merklich als Kristall ausscheiden, was die Eigenschaften der Korrosionsschutzbeschichtung negativ beeinflussen kann.
- 20 Nickel (Ni) im Beschichtungsbad bzw. als Legierungselement der auf das Stahlprodukt aufgetragenen Korrosionsschutzbeschichtung erhöht deren Festigkeit, insbesondere deren Warmfestigkeit, durch Bildung thermisch stabiler Ausscheidungen. Nickel kann dem erfindungsgemäßen Beschichtungsbad bis maximal 2 Gew.-% zugegeben werden.
- 25 Antimon (Sb) verbessert analog zu Titan die Beständigkeit des erfindungsgemäßen Stahlprodukts gegenüber Meerwasser und Alkalien. Dieser positive Effekt konnte von den Erfindern nicht beobachtet werden, wenn der Sb-Gehalt des Beschichtungsbad es weniger als 0,05 Gew.-% betrug. Andererseits konnte dieser Effekt auch nicht merklich weiter verbessert werden, wenn der Sb-Gehalt des Beschichtungsbad es mehr als 0,4 Gew.-%
30 % betrug.

Chrom (Cr) als Legierungselement der Korrosionsschutzbeschichtung kann bei einem Gehalt von bis zu 0,4 Gew.-% eine Verringerung der Empfindlichkeit der Beschichtung gegen Spannungsrisskorrosion bewirken.

- 5 Kobalt (Co) als Legierungselement der Korrosionsschutzbeschichtung führt zu einer Erhöhung der Warmfestigkeit der Beschichtung. Kobalt hemmt das Kornwachstum bei höheren Temperaturen. Insbesondere verbessert Kobalt die Härte und Zähigkeit der erfindungsgemäßen Korrosionsschutzbeschichtung. Optional werden der Aluminium-
- 10 0,4 Gew.-% Kobalt zugegeben.

- Kupfer (Cu) als Legierungselement der Korrosionsschutzbeschichtung führt ebenfalls zu einer Erhöhung der Warmfestigkeit der Beschichtung. Konventionellen Aluminium-
- 15 Kupfergehalte im Bereich von 1 – 3 Gew.-% andererseits zu einer erhöhten Warmrissneigung. Optional werden der Aluminiumlegierung des Beschichtungsbades bzw. der Korrosionsschutzbeschichtung bis zu 0,1 Gew.-% Kupfer zugegeben.

- Zink (Zn) als Legierungselement der Korrosionsschutzbeschichtung erhöht die
- 20 Festigkeit und Härte der Beschichtung, insbesondere in Verbindung mit Magnesium. Bei hohen Zn-Gehalten steigt jedoch die Gefahr einer Spannungsrisskorrosion. Optional werden der Aluminiumlegierung des Beschichtungsbades bzw. der Korrosionsschutzbeschichtung bis zu 0,1 Gew.-% Zink zugegeben.

- 25 Eine weitere Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, dass die Aluminiumlegierung des Beschichtungsbades bzw. die Korrosionsschutzbeschichtung des Stahlprodukts einen Mn-Gehalt im Bereich von 0,2 – 1,5 Gew.-% aufweist. Versuche der Erfinder haben gezeigt, dass mit einem solchen Mn-Gehalt eine besonders hohe Korrosions-
- 30 Medien erzielt werden kann, und dass dadurch die Schlackenbildung, welche die Beschichtungsqualität negativ beeinflussen kann, deutlich reduziert ist. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn nach einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der

Erfindung die Aluminiumlegierung einen Fe-Gehalt im Bereich von größer 1,5 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von größer 3 bis 5 Gew.-% aufweist.

5 Eine alternative Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, dass die Aluminiumlegierung des Beschichtungsbades bzw. die Korrosionsschutzbeschichtung des erfindungs-
gemäßen Stahlprodukts einen Mn-Gehalt im Bereich von 1,5 – 2 Gew.-% aufweist. Versuche seitens der Erfinder haben gezeigt, dass mit einem solchen Mn-Gehalt wiederum eine besonders hohe Korrosionsbeständigkeit, insbesondere eine hohe Beständigkeit gegen Säuren und alkalische Medien erzielt werden kann, und dass
10 dadurch ebenfalls die Schlackenbildung, welche die Beschichtungsqualität negativ beeinflussen kann, deutlich reduziert ist. Der Fe-Gehalt der Aluminiumlegierung wird dabei vorzugsweise so gewählt, dass er im Bereich von größer 1,5 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von größer 1,5 bis 3 Gew.-% liegt. Diese Grenzen führen jeweils zu einer reduzierten Schlackenbildung.

15

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminiumlegierung des Beschichtungsbades bzw. die Korrosionsschutz-
beschichtung des erfindungsgemäßen Stahlprodukts neben Mn mit dem angegebenen Mn-Gehalt einen Mg-Gehalt im Bereich von 0,2 bis kleiner 0,6 Gew.-% aufweist. Auch
20 diese Grenzen führen zu einer reduzierten Schlackenbildung.

Zur Erzielung eines optimalen Beschichtungsergebnisses ist von Vorteil, wenn gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahren das Beschichtungsbad mit einer Beschichtungsbadtemperatur im Bereich von 650 bis
25 750°C, vorzugsweise im Bereich von 680 bis 750°C betrieben wird. Bei Beschichtungsbadtemperaturen darüber und darunter wurde mitunter kein optimales Beschichtungsergebnis erzielt, da dann zum Beispiel die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem Stahlprodukt und dem schmelzflüssigen Beschichtungsbad zu gering war oder eine verstärkte Schlackenbildung auftrat.

30

Die Oberflächenaktivierung des Stahlprodukts, um vor dem Eintauchen in das Beschichtungsbad passive Oxide von der Stahloberfläche zu entfernen, so dass diese

weitestgehend aus metallischem Eisen besteht, kann auf verschiedene Weise durchgeführt werden. Eine zuverlässige Verfahrensweise bzw. Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist diesbezüglich dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des Stahlprodukts durch Beizen, beispielsweise mit Salz- oder

5 Schwefelsäure, aktiviert wird. Anschließendes Spülen, Fluxen und Trocknen vervollständigt diese Aktivierung und soll eine Rückpassivierung durch den Umgebungssauerstoff verhindern. Das so behandelte Stahlprodukt wird dann auf eine Temperatur, die der Temperatur des Beschichtungsbades entspricht oder maximal 50°C oberhalb der Temperatur des Beschichtungsbades liegt, erwärmt. Diese Prozessabfolge

10 empfiehlt sich besonders für warmgewalztes Ausgangsmaterial.

Eine andere zuverlässige Verfahrensweise bzw. Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens bezüglich der Oberflächenaktivierung des Stahlprodukts ist dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des Stahlprodukts durch Beizen, beispielsweise mit

15 Salz- oder Schwefelsäure, Spülen und Glühen aktiviert wird, wobei das Glühen in einer Wasserstoff-Stickstoffatmosphäre bei einer Haltetemperatur im Bereich von 500 bis 900°C durchgeführt wird, und dass das so behandelte Stahlprodukt auf eine Temperatur, die der Temperatur des Beschichtungsbades entspricht oder maximal 50°C oberhalb der Temperatur des Beschichtungsbades liegt, erwärmt oder abgekühlt wird.

20 Um die Oberflächenaktivierung zu vervollständigen bzw. eine Rückpassivierung der Oberfläche zu unterbinden, sollte der H₂-Anteil größer/gleich 1 Vol.-% H₂ betragen. Bei einem H₂-Anteil größer 50 Vol.-% wird hingegen kein zusätzlicher positiver Effekt mehr gesehen, weswegen solch hohe H₂-Anteile aufgrund Unwirtschaftlichkeit zu vermeiden sind. Aus dem gleichen Grund soll der Taupunkt der H₂-N₂-Atmosphäre im Bereich von -

25 60°C bis 0°C liegen. Ein tieferer Taupunkt als -60°C ist großtechnisch schwierig zu realisieren und würde weiterhin keinen positiven Effekt bringen. Bei einem Taupunkt größer als 0°C könnte hingegen eine Rückoxidation der Stahloberfläche nicht ausgeschlossen werden, weswegen solch hohe Taupunkte zu vermeiden sind. Auch diese Variante empfiehlt sich für warmgewalztes Ausgangsmaterial.

30

Nach einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Oberfläche des Stahlprodukts durch Glühen aktiviert, wobei das Stahlprodukt in einer Wasserstoff-

Stickstoffatmosphäre auf eine Haltezeittemperatur im Bereich von 600 bis 1100°C aufgeheizt wird. Um eventuell vorhandene Oberflächenoxide zu reduzieren sowie deren Bildung während der Glühung zu vermeiden, soll der H₂-Anteil größer/gleich 1 Vol.-% H₂ betragen. Bei einem H₂-Anteil größer 50 Vol.-% wird hingegen kein zusätzlicher positiver Effekt mehr gesehen, weswegen solch hohe H₂-Anteile aufgrund Unwirtschaftlichkeit zu vermeiden sind. Aus dem gleichen Grund soll der Taupunkt der H₂-N₂-Atmosphäre im Bereich von -60°C bis 0°C liegen. Ein tieferer Taupunkt als -60°C ist großtechnisch schwierig zu realisieren und würde weiterhin keinen positiven Effekt bringen. Bei einem Taupunkt größer als 0°C könnte hingegen eine Rückoxidation der Stahloberfläche nicht ausgeschlossen werden, weswegen solch hohe Taupunkte zu vermeiden sind. Das so behandelte Stahlprodukt wird dann auf eine Temperatur, die der Temperatur des Beschichtungsbades entspricht oder maximal 50°C oberhalb der Temperatur des Beschichtungsbades liegt, erwärmt oder abgekühlt. Diese Variante empfiehlt sich besonders bei kaltgewalztem Ausgangsmaterial, da in diesem Fall das Gefüge des Stahls bei Haltezeittemperatur rekristallisieren kann. Eine Haltezeittemperatur kleiner 600°C ist zu vermeiden, da ansonsten eine nicht vollständige Rekristallisation resultieren kann. Bei einer Haltezeittemperatur größer 1100°C droht hingegen Grobkornbildung. Die Verweildauer auf Haltezeittemperatur soll dabei mindestens 30 Sekunden und maximal 90 Sekunden betragen. Ist die Verweildauer kleiner 30 Sekunden, so kann eine nicht vollständige Rekristallisation resultieren. Bei einer Haltezeitdauer (Verweildauer) größer 90 Sekunden droht Grobkornbildung.

Um bei den oben genannten Varianten der Oberflächenaktivierung des Stahlprodukts, welche ein Glühen der Oberfläche des Stahlprodukts beinhalten, eine Rückpassivierung der Stahloberfläche nach dem Glühen zu vermeiden, sieht eine weitere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens vor, dass das geglühte Stahlprodukt durch einen Rüssel, in welchem eine neutrale oder reduktive Schutzgasatmosphäre vorherrscht, geschützt in das Beschichtungsbad hindurch eingeleitet wird. Als Schutzgas wird dabei vorzugsweise Stickstoff oder ein Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch verwendet, und dies bei einem Taupunkt im Bereich von -60°C bis 0°C aus den oben genannten Gründen.

Sollen legierte Stahlprodukte unter Nutzung der oben genannten Glühgasaktivierung durch Schmelztauchen mit einer erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung beschichtet werden, kann es zweckmäßig sein, die Glühgas-Metall-Reaktion während des Glühens so zu betreiben, dass eine externe Oxidation der sauerstoffaffinen Legierungselemente des

5 Stahls (wie z.B. Mn, Al, Cr, B, Si, ...) verhindert wird. Mit „legiert“ soll hier gemeint sein, dass der Anteil von mindestens einem Legierungselement aus der Gruppe Mn, Al, Si und Cr größer/gleich 0,2 Gew.-% beträgt, wobei der Mn-Anteil maximal 30,0 Gew.-%, der Anteil von Aluminium oder Silizium maximal 10,0 Gew.-% und der Cr-Anteil maximal 5,0 Gew.-% beträgt. In solchen Fällen würde das Glühen des Stahlprodukts gemäß einer

10 weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise so durchgeführt, dass zusätzlich ein Voroxidieren des Stahlprodukts, ein Oberflächennitrieren des Stahlprodukts, ein geregeltes Taupunktführen oder Kombinationen aus diesen Maßnahmen durchgeführt werden. Mit „Voroxidation“ wird eine Oxidations-Reduktions-Behandlung der Stahloberfläche bezeichnet. Hierbei wird

15 beispielsweise in einem ersten Schritt, während der Aufheizphase auf Haltetemperatur und zu Beginn der Verweilzeit auf Haltetemperatur die Stahloberfläche für mindestens 1 Sekunde bis maximal 15 Sekunden einer mindestens 0,1 Vol.-% bis maximal 3,0 Vol.-% Sauerstoff enthaltenen Atmosphäre ausgesetzt, um gezielt FeO zu bilden. Sind Voroxidationszeit und der Sauerstoffanteil zu gering gewählt, kann diese FeO-Bildung

20 nicht ausreichend erfolgen. Sind Voroxidationszeit und der Sauerstoffanteil zu hoch eingestellt, wird zuviel FeO gebildet, so dass dieses nicht mehr vollständig während der Verweilzeit in der Wasserstoff-Stickstoff-Atmosphäre auf Haltetemperatur rückreduziert werden kann. Bei dem „Oberflächennitrieren“ wird während der Aufheizphase auf Haltetemperatur und zu Beginn der Verweilzeit auf Haltetemperatur

25 die Stahloberfläche für mindestens 1 Sekunde bis maximal 15 Sekunden einer mindestens 3,0 Vol.-% bis maximal 10,0 Vol.-% NH₃ enthaltenen Atmosphäre ausgesetzt, um gezielt oberflächennah im Stahl Nitride zu bilden, welche Oxidationspfade für die sauerstoffaffinen Legierungselement blockieren. Sind Nitrierzeit und NH₃-Anteil zu gering gewählt, kann diese Nitrit-Bildung zu gering ausfallen. Sind Nitrierzeit und NH₃-

30 Anteil zu hoch eingestellt, kann kein zusätzlicher positiver Effekt mehr beobachtet werden. Mit geregelter Taupunktführung ist gemeint, dass der Taupunkt innerhalb der genannten bzw. bevorzugten Grenzen innerhalb verschiedener Ofenzonen gezielt auf die

jeweilige Stahllegierung eingestellt wird, um die selektive Oxidation der Legierungselemente gemäß dem Wagner-Kriterium intern statt extern ablaufen zu lassen.

- 5 Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, dass Glühen des Stahlprodukts so durchgeführt wird, dass dabei eine Entkohlung, insbesondere eine Randentkohlung des Stahlprodukts erzielt wird. Bei einer Randentkohlung wird durch gezielte Glühgas-Metallreaktion dem Stahlprodukt Kohlenstoff oberflächennah durch Reaktion mit gasförmigem H_2O entzogen. Hierzu wird
- 10 der Taupunkt der Atmosphäre auf einen Bereich von $-20^{\circ}C$ bis $0^{\circ}C$ eingestellt, damit ausreichend H_2O in der Glühgasatmosphäre enthalten ist. Eine solche Randentkohlung empfiehlt sich besonders, wenn der Kohlenstoff-Anteil der Stahllegierung im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 0,4 Gew.-% liegt. Hierdurch wird die Umformbarkeit des Stahlsubstrats verbessert.

15

- In weiterer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann sich an den Schritt des Beschichtens des oberflächenaktivierten Stahlproduktes unter Verwendung eines eine erfindungsgemäße Aluminiumlegierung enthaltenden Beschichtungsbades eine thermische, chemische und/oder mechanische Nachbehandlung anschließen. So sieht
- 20 eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens vor, dass die Oberfläche des schmelztauchbeschichteten Stahlprodukts dressiert wird. Durch ein Dressieren der Oberfläche kann eine beliebige Rauheit oder Oberflächenstruktur auf dem erfindungsgemäß beschichteten Stahlprodukt erzeugt werden.

- 25 Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des schmelztauchbeschichteten Stahlprodukts eloxiert wird. Hierdurch kann die Verschleißbeständigkeit der erfindungsgemäßen Korrosionsschutzbeschichtung gesteigert werden, wobei zugleich auch eine dekorative Färbung der Beschichtung erfolgen kann. Das Eloxieren führt zu einer Erhöhung der
- 30 Abriebfestigkeit, die deutlich über der eines konventionellen Edelstahls vom Typ 1.4301 liegt.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Das Beschichten eines Stahlprodukts, typischerweise eines Stahlflachprodukts, mit einem erfindungsgemäßen Aluminium-Überzug erfolgt durch kurzfristiges Eintauchen
5 des Stahlprodukts in ein schmelzflüssiges Beschichtungsbad, weswegen hier auch von Feualuminieren gesprochen werden kann. Um eine gute Benetzung und Haftung des Beschichtungsmaterials auf dem Stahlsubstrat zu erzielen, wird eine Vorbehandlung zur Aktivierung der Stahloberfläche durchgeführt. Diese Vorbehandlung und die Feualuminierung erfolgen vorzugsweise in Reihe sowie in einer kontinuierlichen

10 Prozessabfolge. Diese Prozessabfolge umfasst die Schritte:

- a) Bereitstellen des Stahlprodukts, vorzugsweise Stahlflachprodukts in warm- oder kaltgewalztem Zustand
- b) Reinigung der Oberfläche des Stahlprodukts (optional)
- c) Aktivieren der Oberfläche des Stahlprodukts
- 15 d) Feualuminieren, d.h. Schmelztauchbeschichten in einer erfindungsgemäßen Beschichtungsbadzusammensetzung auf Basis von Aluminium
- e) Thermische, chemische oder mechanische Nachbehandlung (jeweils optional)

Durch die Oberflächenaktivierung werden passive Oxide von der Oberfläche des
20 Stahlprodukts entfernt, so dass diese nach der Aktivierung weitestgehend aus metallischem Eisen besteht. Dies kann auf verschiedene Weise erzielt werden, und zwar durch

c1) chemische Oberflächenaktivierung umfassend Beizen, Spülen, Fluxen und Trocknen der Stahloberfläche und Temperieren des Stahlprodukts auf
25 Badeintauchtemperatur bevor dieses in das Beschichtungsbad eintaucht. Diese Oberflächenaktivierung bzw. Prozessabfolge empfiehlt sich besonders für warmgewalzten Stahl als Ausgangsmaterial.

c2) kombinierte chemische/ Glühgasaktivierung umfassend Beizen, Spülen, Glühen
30 in einer Wasserstoff-Stickstoffatmosphäre (mit einem Taupunkt -60°C bis 0°C) bei einer Haltetemperatur im Bereich von 500°C bis 900°C und Abkühlen auf Badeintauchtemperatur. Optional kann dabei ein Überalterungsprozess vor dem

Eintauchen des oberflächenaktivierten Stahlprodukts in das Beschichtungsbad durchgeführt werden. Auch diese Oberflächenaktivierung bzw. Prozessabfolge empfiehlt sich für warmgewalzten Stahl als Ausgangsmaterial.

- 5 c3) Glühgasaktivierung umfassend Aufheizen auf eine Haltetemperatur im Bereich von 600°C bis 1100°C in Wasserstoff-Stickstoffatmosphäre (mit einem Taupunkt - 60°C bis 0°C) und Abkühlen auf Badeintauchtemperatur. Optional kann dabei ebenfalls ein Überalterungsprozess vor dem Eintauchen des oberflächenaktivierten Stahlprodukts in das Beschichtungsbad durchgeführt werden. Diese Variante der
- 10 Oberflächenaktivierung bzw. Prozessabfolge empfiehlt sich besonders bei kaltgewalztem Stahl als Ausgangsmaterial, da dessen Gefüge bei der Haltetemperatur rekristallisieren kann.

- Unabhängig von der Wahl der Prozessschrittabfolge c1), c2) oder c3) wird das
- 15 schmelzflüssige Beschichtungsbad mit einer Beschichtungsbadtemperatur im Bereich von 650°C bis 750°C, vorzugsweise im Bereich von 680°C bis 750°C betrieben. Das zu beschichtende, oberflächenaktivierte Stahlprodukt wird vorzugsweise auf eine Badeintauchtemperatur im Bereich von 650°C bis 800°C abgekühlt.

- 20 Soll ein Stahlprodukt aus legiertem Stahl unter Nutzung einer der Prozessschrittabfolgen c2) oder c3) erfindungsgemäß feuerverlaminieren werden, kann es erforderlich sein, die Glühgas-Metall-Reaktion während des Glühens so zu betreiben, dass eine externe Oxidation der sauerstoffaffinen Legierungselemente (wie Mn, Al, Cr, B, Si, ...) verhindert wird. Hierzu würde die Glühgas-Metall-Reaktion zusätzlich z.B. eine
- 25 Voroxidation, eine Oberflächennitrierung, eine geregelte Taupunktführung oder Kombinationen dieser zusätzlichen Maßnahmen umfassen. Ebenfalls liegt es im Rahmen der Erfindung, parallel zu der Oberflächenaktivierung eine Randentkohlung durchzuführen, um die Umformbarkeit des Stahlprodukts zu verbessern.

- 30 Um bei der Prozessschrittabfolge c2) oder c3) eine Rückpassivierung der Stahloberfläche nach dem Glühen zu verhindern, erfolgt die Überleitung des auf Badeintauchtemperatur abgekühlten Stahlprodukts in das Beschichtungsbad über einen

Rüssel, in welchem eine kontrollierte, gegenüber dem Stahlsubstrat neutrale oder reduktive, Stickstoff- oder Stickstoff-Wasserstoff-Schutzgasatmosphäre vorherrscht.

Durch ein optionales Dressieren der Oberfläche des erfindungsgemäß beschichteten
5 Stahlprodukts kann eine gewünschte Rauheit oder Oberflächenstruktur aufgebracht werden. In einem nachgeschalteten, optionalen Eloxierprozess kann die Verschleißbeständigkeit der erfindungsgemäßen Beschichtung des Stahlprodukts gesteigert werden. Das Eloxieren bewirkt eine Erhöhung der Abriebbeständigkeit, die etwa um den Faktor 3 über derjenigen eines herkömmlichen Edelstahls (1.4301) liegt.

10

Der Überzug eines Stahlprodukts, das erfindungsgemäß mittels eines Beschichtungs-
bades und einer der Prozessschrittfolgen wie oben beschrieben feueraluminisiert wurde,
enthält neben Aluminium und unvermeidbaren Verunreinigungen folgende Elemente:

	Mn	0,2 – 2 Gew.-%
15 und/oder	Mg	0,2 – 7 Gew.-%
	Fe	0,5 – 5 Gew.-% als Pflichtelement
	Ti	0,05 – 0,4 Gew.-%
und/oder	Zr	0,05 – 0,4 Gew.-%.

20 In Tabelle 1 sind mehrere Ausführungsbeispiele für die chemische Zusammensetzung eines erfindungsgemäßen metallischen Beschichtungsbad (Schmelzbad) angegeben. Die in Tabelle 1 angegebenen Schmelzen des Typs V1 und V3 weisen eine besonders hohe Korrosionsbeständigkeit auch gegen Säuren und alkalische Medien auf. Die Schmelze des Typs V2 besitzt eine erhöhte Beständigkeit gegen Seewasser und Alkalien.

25

Ein mit einer erfindungsgemäßen Korrosionsschutzbeschichtung versehenes
Stahlflachprodukt ist für alle gängigen Fügeverfahren wie Löten, Schweißen, Kleben, etc.
geeignet und kann ein- oder mehrstufig sowohl kalt- als auch warmumgeformt zu einem
Bauteil verarbeitet werden. Ein solches Stahlflachprodukt oder Bauteil eignet sich für
30 den allgemeinen Maschinenbau, (Luft-)Fahrzeug- und Schiffbau, Haushaltsgerätebau,
das Bauwesen, insbesondere für Außenfassaden, dekorative Elemente des täglichen
Gebrauchs, wie z.B. Gehäuse für Mobiltelefone und Notebooks, sowie Untertagegeräte.

Besonders vorteilhaft ist der Verwendung von Stahl Flachprodukten mit der erfindungsgemäßen Korrosionsschutzbeschichtung bzw. von aus solchen Stahl Flachprodukten hergestellten Bauteilen im Bereich der chemischen Industrie sowie der Lebensmittelindustrie, z.B. statisch belastete Anlagenkomponenten und

- 5 Gegenstände wie Silobehälter, Isolatoren, Getränkedosen etc.. Bei dem letztgenannten Anwendungsfall ermöglicht die erfindungsgemäße Korrosionsschutzbeschichtung auf Aluminiumbasis die in der Lebensmittelindustrie nach „EU-Verordnung 1935/2004“ sowie den „EU-Guidelines on meals, alloys used as food contact materials (09.03.2001)“ vorgeschriebenen rostfreien Stähle durch niedrig legierte Stähle zu ersetzen.

Tabelle 1

Versuchsschmelze	Elemente [Gew.-%]				
	Mn	Mg	Si	Fe	Al
V1 (AlMnSi)	0,98		3,23	0,96	bal.
V2 (AlMg)		5		3,5	bal.
V3 (AlMgMn)	2	7		3,5	bal.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Stahlprodukt, insbesondere Stahl Flachprodukt, mit einer metallischen Korrosionsschutzbeschichtung aus einer Aluminiumlegierung, wobei die Aluminiumlegierung neben Al und unvermeidbaren Verunreinigungen folgende Elemente enthält:

	Mn	0,2 – 2 Gew.-%
und/oder	Mg	0,2 – 7 Gew.-%
	Fe	0,5 – 5 Gew.-% als Pflichtelement
	Ti	0,05 – 0,4 Gew.-%
und/oder	Zr	0,05 – 0,4 Gew.-%.

2. Stahlprodukt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminiumlegierung eines oder mehrere der folgenden Elemente enthält:

Si	0,1 – 15 Gew.-%
Ni	0,05 – 2 Gew.-%
Sb	0,05 – 0,4 Gew.-%
Cr	0,05 – 0,4 Gew.-%
Co	max. 0,4 Gew.-%
Cu	max. 0,1 Gew.-%
Zn	max. 0,1 Gew.-%.

3. Stahlprodukt nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminiumlegierung einen Mn-Gehalt im Bereich von 0,2 – 1,5 Gew.-% aufweist.

4. Stahlprodukt nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminiumlegierung einen Mn-Gehalt im Bereich von größer 1,5 – 2 Gew.-% aufweist.

5. Stahlprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminiumlegierung einen Fe-Gehalt im Bereich von größer 1,5 – 5 Gew.-% aufweist.
- 5 6. Stahlprodukt nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminiumlegierung einen Fe-Gehalt im Bereich von größer 3 – 5 Gew.-% aufweist.
- 10 7. Stahlprodukt nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminiumlegierung einen Fe-Gehalt im Bereich von größer 1,5 – 3 Gew.-% aufweist.
- 15 8. Stahlprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminiumlegierung neben Mn mit dem angegebenen Mn-Gehalt einen Mg-Gehalt im Bereich von 0,2 bis kleiner 0,6 Gew.-% aufweist.
9. Verfahren zur Herstellung eines Stahlprodukts, insbesondere Stahl Flachprodukts, mit einer metallischen Korrosionsschutzbeschichtung aus einer Aluminiumlegierung, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
- 20 - Bereitstellen eines Stahlprodukts, insbesondere Stahl Flachprodukts in warm- oder kaltgewalztem Zustand,
- Aktivieren der Oberfläche des Stahlprodukts, so dass passive Oxide von der Oberfläche des Stahlprodukts entfernt werden, und
- 25 - Beschichten des oberflächenaktivierten Stahlprodukts durch Eintauchen in ein schmelzflüssiges Beschichtungsbad, welches eine Aluminiumlegierung enthält, die gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 zusammengesetzt ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsbad mit einer Beschichtungsbadtemperatur im Bereich von 650 – 750°C betrieben wird.
- 30

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des Stahlprodukts durch Beizen, Spülen, Fluxen und Trocknen aktiviert wird und dass das so behandelte Stahlprodukt auf eine Temperatur, die der Temperatur des Beschichtungsbades entspricht oder maximal 50°C oberhalb der Temperatur des Beschichtungsbades liegt, erwärmt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des Stahlprodukts durch Beizen, Spülen und Glühen aktiviert wird, wobei das Glühen in einer Wasserstoff-Stickstoffatmosphäre bei einer Haltetemperatur im Bereich von 500 – 900°C durchgeführt wird, und dass das so behandelte Stahlprodukt auf eine Temperatur, die der Temperatur des Beschichtungsbades entspricht oder maximal 50°C oberhalb der Temperatur des Beschichtungsbades liegt, erwärmt oder abgekühlt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des Stahlprodukts durch Glühen aktiviert wird, wobei das Stahlprodukt in einer Wasserstoff-Stickstoffatmosphäre auf eine Haltetemperatur im Bereich von 600 – 1100°C aufgeheizt wird, und dass das so behandelte Stahlprodukt auf eine Temperatur, die der Temperatur des Beschichtungsbades entspricht oder maximal 50°C oberhalb der Temperatur des Beschichtungsbades liegt, erwärmt oder abgekühlt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass das geglühte Stahlprodukt durch einen Rüssel, in welchem eine neutrale oder reduktive Schutzgasatmosphäre vorherrscht, hindurch geschützt in das Beschichtungsbad eingeleitet wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass Glühen des Stahlprodukts so durchgeführt wird, dass zusätzlich ein Voroxidieren des Stahlprodukts, ein Oberflächennitrieren des Stahlprodukts, ein geregeltes Taupunktführen oder Kombinationen daraus durchgeführt werden.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass Glühen des Stahlprodukts so durchgeführt wird, dass dabei eine Entkohlung des Stahlprodukts erzielt wird.
- 5 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des schmelztauchbeschichteten Stahlprodukts dressiert wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des schmelztauchbeschichteten Stahlprodukts eloxiert wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/064820

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09D5/08
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)
C09D

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/099332 A1 (ERIKSSON MATS [SE] ET AL) 11 May 2006 (2006-05-11) paragraph [0004] - paragraph [0009] paragraph [0025] - paragraph [0026] paragraph [0128] - paragraph [0131] abstract; claims 1, 14, 18-29 -----	1-18
X	GB 2 452 552 A (UNIV SHEFFIELD HALLAM [GB]) 11 March 2009 (2009-03-11) page 3, line 5 - page 7, line 1 abstract; claims 30-34, 62-66; figures 1-14; table 3 ----- -/--	1-18



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

11 August 2015

Date of mailing of the international search report

19/08/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glomm, Bernhard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/064820

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/117270 A2 (NDSU RES FOUNDATION [US]; BIERWAGEN GORDON P [US]; BATTOCCHI DANTE [US]) 18 October 2007 (2007-10-18) page 2, line 20 - page 3, line 20 page 5, line 31 - page 7, line 14 abstract; claims 1-5, 13-19, 26-39; figures 1-7; tables 1-3 -----	1-18
X	WO 2006/050915 A2 (CHEMETALL GMBH [DE]; KOLBERG THOMAS [DE]; WALTER MANFRED [DE]; SCHUBAC) 18 May 2006 (2006-05-18) page 4, line 1 - page 5, line 30 page 14, line 18 - page 15, line 8 abstract; claims 1, 5-8, 27; examples 1-23; table 1 -----	1-18
X	US 2008/138615 A1 (KOLBERG THOMAS [DE] ET AL) 12 June 2008 (2008-06-12) paragraph [0003] - paragraph [0004] paragraph [0007] - paragraph [0011] paragraph [0019] paragraph [0119] - paragraph [0135] paragraph [0139] - paragraph [0145] paragraph [0157] - paragraph [0163] abstract; claims 24, 28, 29, 45; examples 1-56; table 1 -----	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/064820

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2006099332	A1	11-05-2006	CN	101094937 A		26-12-2007
			CN	101098982 A		02-01-2008
			CN	101098983 A		02-01-2008
			CN	101098984 A		02-01-2008
			US	2006099332 A1		11-05-2006
			US	2008199605 A1		21-08-2008
			US	2010112197 A1		06-05-2010
			US	2012107494 A1		03-05-2012
			US	2013108782 A1		02-05-2013
			US	2013295279 A1		07-11-2013
			US	2014044868 A1		13-02-2014
			ZA	200704776 A		27-08-2008
			ZA	200704777 A		25-09-2008
			ZA	200704778 A		27-08-2008

GB 2452552	A	11-03-2009	EP	2190935 A1		02-06-2010
			GB	2452552 A		11-03-2009
			US	2012141805 A1		07-06-2012
			WO	2009030959 A1		12-03-2009

WO 2007117270	A2	18-10-2007	CA	2622959 A1		18-10-2007
			EP	1934041 A2		25-06-2008
			US	2009155598 A1		18-06-2009
			US	2015218411 A1		06-08-2015
			WO	2007117270 A2		18-10-2007

WO 2006050915	A2	18-05-2006	AT	523613 T		15-09-2011
			AU	2005303934 A1		18-05-2006
			AU	2005303936 A1		18-05-2006
			AU	2005303937 A1		18-05-2006
			AU	2011200809 A1		17-03-2011
			BR	PI0517301 A		07-10-2008
			BR	PI0517706 A		21-10-2008
			BR	PI0517739 A		21-10-2008
			CA	2586673 A1		18-05-2006
			CA	2586684 A1		18-05-2006
			CN	102766861 A		07-11-2012
			DK	1812620 T3		09-01-2012
			EP	1812620 A2		01-08-2007
			EP	1812621 A2		01-08-2007
			EP	1815044 A2		08-08-2007
			EP	1825022 A2		29-08-2007
			EP	2290131 A1		02-03-2011
			EP	2309028 A1		13-04-2011
			ES	2373232 T3		01-02-2012
			JP	4944786 B2		06-06-2012
			JP	5435869 B2		05-03-2014
			JP	5550210 B2		16-07-2014
			JP	2008519680 A		12-06-2008
			JP	2008519681 A		12-06-2008
			JP	2008519875 A		12-06-2008
			KR	20070084518 A		24-08-2007
			KR	20070084520 A		24-08-2007
			KR	20070084521 A		24-08-2007
			KR	20120099527 A		10-09-2012
			PT	1812620 E		29-12-2011
			RU	2007121510 A		20-12-2008
			RU	2007121511 A		20-12-2008

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/064820

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
		SI 1812620 T1	29-02-2012	
		US 2007298174 A1	27-12-2007	
		US 2008127859 A1	05-06-2008	
		WO 2006050915 A2	18-05-2006	
		WO 2006050916 A2	18-05-2006	
		WO 2006050917 A2	18-05-2006	
		WO 2006050918 A2	18-05-2006	

US 2008138615	A1	12-06-2008	TW I392766 B	11-04-2013
			TW I406969 B	01-09-2013
			US 2008138615 A1	12-06-2008
			US 2011189488 A1	04-08-2011
			US 2012177826 A1	12-07-2012
			US 2015010708 A1	08-01-2015

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C09D5/08
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09D

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2006/099332 A1 (ERIKSSON MATS [SE] ET AL) 11. Mai 2006 (2006-05-11) Absatz [0004] - Absatz [0009] Absatz [0025] - Absatz [0026] Absatz [0128] - Absatz [0131] Zusammenfassung; Ansprüche 1, 14, 18-29 -----	1-18
X	GB 2 452 552 A (UNIV SHEFFIELD HALLAM [GB]) 11. März 2009 (2009-03-11) Seite 3, Zeile 5 - Seite 7, Zeile 1 Zusammenfassung; Ansprüche 30-34, 62-66; Abbildungen 1-14; Tabelle 3 ----- -/-	1-18



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

11. August 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/08/2015

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

Glomm, Bernhard

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2007/117270 A2 (NDSU RES FOUNDATION [US]; BIERWAGEN GORDON P [US]; BATTOCCHI DANTE [US]) 18. Oktober 2007 (2007-10-18) Seite 2, Zeile 20 - Seite 3, Zeile 20 Seite 5, Zeile 31 - Seite 7, Zeile 14 Zusammenfassung; Ansprüche 1-5, 13-19, 26-39; Abbildungen 1-7; Tabellen 1-3 -----	1-18
X	WO 2006/050915 A2 (CHEMETALL GMBH [DE]; KOLBERG THOMAS [DE]; WALTER MANFRED [DE]; SCHUBAC) 18. Mai 2006 (2006-05-18) Seite 4, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 30 Seite 14, Zeile 18 - Seite 15, Zeile 8 Zusammenfassung; Ansprüche 1, 5-8, 27; Beispiele 1-23; Tabelle 1 -----	1-18
X	US 2008/138615 A1 (KOLBERG THOMAS [DE] ET AL) 12. Juni 2008 (2008-06-12) Absatz [0003] - Absatz [0004] Absatz [0007] - Absatz [0011] Absatz [0019] Absatz [0119] - Absatz [0135] Absatz [0139] - Absatz [0145] Absatz [0157] - Absatz [0163] Zusammenfassung; Ansprüche 24, 28, 29, 45; Beispiele 1-56; Tabelle 1 -----	1-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/064820

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2006099332	A1	11-05-2006	CN	101094937 A	26-12-2007
			CN	101098982 A	02-01-2008
			CN	101098983 A	02-01-2008
			CN	101098984 A	02-01-2008
			US	2006099332 A1	11-05-2006
			US	2008199605 A1	21-08-2008
			US	2010112197 A1	06-05-2010
			US	2012107494 A1	03-05-2012
			US	2013108782 A1	02-05-2013
			US	2013295279 A1	07-11-2013
			US	2014044868 A1	13-02-2014
			ZA	200704776 A	27-08-2008
			ZA	200704777 A	25-09-2008
			ZA	200704778 A	27-08-2008
GB 2452552	A	11-03-2009	EP	2190935 A1	02-06-2010
			GB	2452552 A	11-03-2009
			US	2012141805 A1	07-06-2012
			WO	2009030959 A1	12-03-2009
WO 2007117270	A2	18-10-2007	CA	2622959 A1	18-10-2007
			EP	1934041 A2	25-06-2008
			US	2009155598 A1	18-06-2009
			US	2015218411 A1	06-08-2015
			WO	2007117270 A2	18-10-2007
WO 2006050915	A2	18-05-2006	AT	523613 T	15-09-2011
			AU	2005303934 A1	18-05-2006
			AU	2005303936 A1	18-05-2006
			AU	2005303937 A1	18-05-2006
			AU	2011200809 A1	17-03-2011
			BR	PI0517301 A	07-10-2008
			BR	PI0517706 A	21-10-2008
			BR	PI0517739 A	21-10-2008
			CA	2586673 A1	18-05-2006
			CA	2586684 A1	18-05-2006
			CN	102766861 A	07-11-2012
			DK	1812620 T3	09-01-2012
			EP	1812620 A2	01-08-2007
			EP	1812621 A2	01-08-2007
			EP	1815044 A2	08-08-2007
			EP	1825022 A2	29-08-2007
			EP	2290131 A1	02-03-2011
			EP	2309028 A1	13-04-2011
			ES	2373232 T3	01-02-2012
			JP	4944786 B2	06-06-2012
			JP	5435869 B2	05-03-2014
			JP	5550210 B2	16-07-2014
			JP	2008519680 A	12-06-2008
			JP	2008519681 A	12-06-2008
			JP	2008519875 A	12-06-2008
			KR	20070084518 A	24-08-2007
			KR	20070084520 A	24-08-2007
			KR	20070084521 A	24-08-2007
			KR	20120099527 A	10-09-2012
			PT	1812620 E	29-12-2011
			RU	2007121510 A	20-12-2008
			RU	2007121511 A	20-12-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/064820

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		SI 1812620 T1	29-02-2012
		US 2007298174 A1	27-12-2007
		US 2008127859 A1	05-06-2008
		WO 2006050915 A2	18-05-2006
		WO 2006050916 A2	18-05-2006
		WO 2006050917 A2	18-05-2006
		WO 2006050918 A2	18-05-2006

US 2008138615 A1	12-06-2008	TW I392766 B	11-04-2013
		TW I406969 B	01-09-2013
		US 2008138615 A1	12-06-2008
		US 2011189488 A1	04-08-2011
		US 2012177826 A1	12-07-2012
		US 2015010708 A1	08-01-2015
