

(19)



(11)

EP 1 857 567 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

21.11.2007 Patentblatt 2007/47

(51) Int Cl.:

C23C 2/06 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06113963.0**

(22) Anmeldetag: **15.05.2006**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL BA HR MK YU

(71) Anmelder: **ThyssenKrupp Steel AG**

47166 Duisburg (DE)

(72) Erfinder:

- **Ostwald, Carmen, Dr.**
44149, Dortmund (DE)

• **Meurer, Manfred**

47495, Rheinberg (DE)

• **Bendick, Oliver**

58313, Herdecke (DE)

• **Keller, Michael**

57258, Freudenberg (DE)

• **Nabbefeld-Arnold, Erich, Dr.**

57482, Wenden (DE)

(74) Vertreter: **Cohausz & Florack**

Patent- und Rechtsanwälte

Bleichstrasse 14

40211 Düsseldorf (DE)

(54) **Verfahren zum Herstellen eines mit einem Korrosionsschutzsystem überzogenen Stahl Flachprodukts**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren, das eine wirtschaftliche Herstellung von hoch korrosionsbeständigen und gleichzeitig gut weiter verarbeitbaren mit einem Korrosionsschutzsystem versehenen Stahlflachprodukten ermöglicht. Dazu werden folgende Arbeitsschritte durchlaufen:

- Vorwärmen des Stahlsubstrats auf eine Bandtemperatur unter einer Schutzgasatmosphäre;
- Abkühlen des Stahlsubstrats auf eine Bandeintrittstemperatur;
- Schmelztauchbeschichten des Stahlsubstrats in einem Zinkbad, so dass auf dem Stahlsubstrat ein metallischer

Korrosionsschutzüberzug gebildet wird, der in einer Zwischenschichteinen Al-Gehalt von höchstens 0,5 Gew.-% aufweist;

- Einstellen der Dicke des im Schmelzenbad auf das Stahlsubstrat aufgetragenen metallischen Korrosionsschutzüberzugs auf Werte von 3 - 20 µm je Seite durch Abstreifen überschüssigen Überzugsmaterials;
- Abkühlen des mit dem metallischen Korrosionsschutzüberzug versehenen Stahlsubstrats und
- Auftragen der organischen Beschichtung auf den metallischen Korrosionsschutzüberzug des Stahlsubstrats.

EP 1 857 567 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines mit einem Korrosionsschutzsystem überzogenen Stahlflachprodukts, bei dem auf ein Stahlsubstrat, wie Stahlband oder -blech, ein zinkbasierter Überzug mittels Schmelztauchbeschichten appliziert und bei dem auf den zinkbasierten Überzug ein organischer Überzug aufgetragen wird.

[0002] Zur Verbesserung ihrer Beständigkeit gegen Korrosion werden insbesondere auf Stahlblechen oder -bändern metallische Überzüge aufgebracht, die in der überwiegenden Zahl der Anwendungsfälle auf Zink oder Zinklegierungen basieren. Solche Zink- bzw. Zinklegierungsüberzüge schützen aufgrund ihrer Barriere- und kathodischen Schutzwirkung das entsprechend beschichtete Stahlblech im praktischen Einsatz gut gegen Korrosion.

[0003] Die Korrosionsbeständigkeit von zinkbeschichteten Blechen durch Auftrag von organischen Beschichtungen weiter verbessert werden, bei denen es sich in der Praxis in der Regel um mehrschichtig aufgebaute Lacksysteme handelt. Ein Verfahren zum Beschichten von beispielsweise mit einem Zinküberzug versehenen Stahlblechen mit einem solchen Lacksystem ist in der WO 98/24857 beschrieben. Gemäß diesem bekannten Verfahren wird die Substratoberfläche zunächst gereinigt. Dann wird erforderlichenfalls ein anorganisches und/oder organisches Vorbehandlungsmittel auf den Überzug aufgetragen. Auf die derart vorbereitete Überzugsschicht wird dann ein als Haftvermittler dienender so genannter "Primer" aufgetragen, auf den dann wiederum ein eines ein aminmodifiziertes Epoxidharz und ein zur Vernetzung geeignetes Vernetzungsmittel enthaltenden Lacks durch Spritzen, Tauchen, Rakeln, Walzen oder Streichen aufgebracht wird. Nach dem Auftrag des Lackes wird dieser gebrannt und erforderlichenfalls eine abziehbare oder permanente Folie über den Lackfilm gelegt, um sie vor einer Beschädigung beim Transport und Weiterverarbeitung zu schützen bzw. spezifische Oberflächeneigenschaften einzustellen. Der durch diese Vorgehensweise erreichte Vorteil wird dabei darin gesehen, dass bei entsprechender Vorbereitung der Überzugsoberfläche der Primer keine bzw. nur wenige Oberflächenstörungen zeigt und keine Haftungsprobleme auftreten. Die derart beschichteten Substrate sollen daher eine gute und gleichmäßige Oberflächenqualität besitzen und sich durch eine gute Umformbarkeit, Haltbarkeit, Widerstandsfähigkeit gegen chemische Substanzen, Korrosions- und Witterungsbeständigkeit auszeichnen.

[0004] Die auch bei dem voranstehend erläuterten Stand der Technik regelmäßig bestehende Notwendigkeit einer Vorbehandlung der Überzugsoberfläche hat neben dem damit verbundenen Aufwand den besonderen Nachteil, dass die Vorbehandlungsmittel in der Regel schlecht umweltverträglich sind. Eine Möglichkeit, unter Verzicht auf eine besondere Vorbehandlung ein Lacksystem unmittelbar auf die unbehandelte Oberfläche zu applizieren, ist in der DE 103 00 751 A1 beschrieben. Gemäß dem in dieser Druckschrift beschriebenen Verfahren soll es durch Verwendung einer geeigneten, in der DE 103 00 751 A1 näher bezeichneten Korrosionsschutzzusammensetzung und unter Einhaltung bestimmter Beschichtungsdicken sowie durch Einstellung einer bestimmten Flexibilität und Haftfestigkeit des Überzugs möglich sein, eine nur 4 - 8 µm dicke Überzugsschicht auf einem nicht weiter vorbehandelten feuerverzinkten Blech zu erzeugen, die eine hohe Korrosionsbeständigkeit sichert. Allerdings erweisen sich derartige Verfahrensweisen aufgrund der Komplexität der bei ihrer Durchführung zu berücksichtigenden Einflussgrößen und Betriebsparameter als aufwändig und unter den in der betrieblichen Praxis herrschenden rauen Betriebsbedingungen vielfach nur unter Schwierigkeiten umsetzbar.

[0005] Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Verfahren anzugeben, das eine wirtschaftliche Herstellung von hoch korrosionsbeständigen und gleichzeitig gut weiter verarbeitbaren Stahlflachprodukten ermöglicht.

[0006] Diese Aufgabe ist bei einem Verfahren zum Herstellen eines mit einem Korrosionsschutzsystem überzogenen Stahlflachprodukts, bei dem auf ein Stahlsubstrat, wie Stahlband oder -blech, ein zinkbasierter Überzug mittels Schmelztauchbeschichten appliziert und bei dem auf den zinkbasierten Überzug ein organischer Überzug aufgetragen wird, dadurch gelöst worden, dass ein solches Verfahren folgende Arbeitsschritte umfasst:

- Vorwärmen des Stahlsubstrats in einem Vorwärmofen auf eine Bandtemperatur von 720 - 850 °C unter einer Schutzgasatmosphäre;
- Abkühlen des Stahlsubstrats auf eine Bandeintrittstemperatur von 400 - 600 °C;
- Schmelztauchbeschichten des Stahlsubstrats unter Luftabschluss in ein Zinkbad, das neben Zink und unvermeidbaren Verunreinigungen (in Gew.-%) 0,15 - 5 % Al, 0,2 - 3 % Mg sowie wahlweise in Summe bis zu 0,8 % an einem oder mehreren Elementen aus der Gruppe "Pb, Bi, Cd, Ti, B, Si, Cu, Ni, Co, Cr, Mn, Sn sowie Seltene Erden" enthält und dessen Badtemperatur 420 - 500 °C beträgt, wobei die Differenz zwischen der Bandentauchtemperatur und der Badtemperatur im Bereich von -20 °C bis +100 °C so variiert wird, dass auf dem Stahlsubstrat ein metallischer Korrosionsschutzüberzug gebildet wird, der in (in Gew.-%) 0,25 - 2,5 % Mg, 0,2 - 3,0 % Al, ≤ 4,0 % Fe, sowie wahlweise in Summe bis zu 0,8 % an einem oder mehreren Elementen aus der Gruppe "Pb, Bi, Cd, Ti, B, Si, Cu, Ni, Co, Cr, Mn, Sn sowie Seltene Erden", Rest Zink und unvermeidbare Verunreinigungen enthält und der in einer Zwischenschicht, die sich zwischen einer unmittelbar an die Oberfläche des Stahlflachprodukts angrenzenden

Oberflächenschicht und einer an das Stahlsubstrat angrenzenden Grenzschicht erstreckt und deren Dicke mindestens 20 % der Gesamtdicke des Korrosionsschutzüberzugs beträgt, einen Al-Gehalt von höchstens 0,5 Gew.-% aufweist;

- 5 - Einstellen der Dicke des im Schmelzenbad auf das Stahlsubstrat aufgetragenen metallischen Korrosionsschutzüberzugs auf Werte von 3 - 20 µm je Seite durch Abstreifen überschüssigen Überzugsmaterials;
- Abkühlen des mit dem metallischen Korrosionsschutzüberzug versehenen Stahlsubstrats und
- 10 - Auftragen der organischen Beschichtung auf den metallischen Korrosionsschutzüberzug des Stahlsubstrats.

[0007] Gemäß der Erfindung wird ein beispielsweise in Form eines Stahlblechs oder -bands vorliegendes Stahlsubstrat einem Beschichtungsprozess unterzogen, dessen Arbeitsschritte im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit seiner großtechnischen Umsetzung vorzugsweise im kontinuierlichen Durchlauf absolviert werden. Die dabei in der Praxis

eingestellten Durchlaufgeschwindigkeiten können abhängig von der jeweiligen Leistungsfähigkeit und dem Zeitbedarf für den jeweiligen Bearbeitungsschritt im Bereich von 60 - 150 m/min liegen.

[0008] Im Zuge des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Stahlsubstrat zunächst vorgewärmt. Die Vorwärmung kann dabei beispielsweise in einem Vorwärmofen des DFF-("DFF" = Direkt Fired Furnace) oder RTF-Typs ("RTF" = Radiant Tube Furnace) durchgeführt werden. Um bei der Erwärmung eine Oxidation der Oberfläche des Stahlsubstrats zu vermeiden wird die betreffende Glühung unter Schutzgas durchgeführt, welches in an sich bekannter Weise einen Wasserstoffanteil von mindestens 3,5 Vol.-% bis typischerweise 75 Vol.-% aufweisen kann.

[0009] Um das Stahlsubstrat optimal auf den nachfolgenden Beschichtungsschritt vorzubereiten, wird die maximal erreichte Bandtemperatur je nach Stahlsorte auf 720 °C bis 850 °C eingestellt.

[0010] Nach der Erwärmung läuft das Stahlsubstrat unter Luftabschluss in ein Zinkbad ein. Dazu kann es in an sich bekannter Weise beispielsweise durch einen mit dem Innenraum des Glühofens verbundenen und mit seiner Öffnung in das Schmelzenbad tauchenden Rüssel in das das Schmelzenbad geleitet werden.

[0011] Das Schmelzenbad besteht aus einer Schmelze, die neben Zink und den üblichen herstellungsbedingten Verunreinigungen Gehalte an Magnesium und Aluminium aufweist. Die Zusammensetzung der Schmelze ist dabei so gewählt, dass sich auf dem Stahlsubstrat ein Zn-Mg-Al-Fe-haltiger metallischer Korrosionsschutzüberzug bildet. Dieser weist aufgrund der Verteilung der in ihm enthaltenen Legierungselemente einerseits eine optimale Haftung auf dem

Stahlsubstrat und andererseits eine Oberflächenbeschaffenheit auf, die für einen unmittelbaren Auftrag einer organischen Beschichtung ohne aufwändige Vorbehandlung geeignet ist. Gleichzeitig besitzt der Überzug eine hervorragende Schweißeignung, die erfindungsgemäße Stahlblechprodukte insbesondere für das Punktschweißen geeignet macht.

[0012] So kann bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens der Schichtaufbau des Überzugs so ausgebildet werden, dass in seiner unmittelbar an die Oberfläche angrenzenden Oberflächengrenzschicht, deren Dicke auf max. 10 % der Gesamtdicke des Überzugs beschränkt ist, die Elemente Mg und Al zunächst als Oxid angereichert vorhanden sind. Daneben liegt Zn-Oxid an der Oberfläche vor. Der Betrag der Al-Anreicherung an der unmittelbaren Oberfläche beträgt maximal etwa 1 Gew.-%. Die sich so auf dem Zinklegierungsüberzug ausbildende Oxidschicht passiviert die Oberfläche und erlaubt eine direkte Lackanbindung.

[0013] Je geringer die Oberflächengrenzschicht ist, desto besser ist die Beschichtbarkeit und Schweißeignung des im Schmelztauchverfahren hergestellten metallischen Korrosionsschutzüberzugs. Daher werden die Betriebsparameter beim erfindungsgemäßen Zinktauchbeschichten bevorzugt so eingestellt, dass die Dicke der Oberflächengrenzschicht weniger als 5 %, insbesondere weniger als 1 %, der Gesamtdicke des metallischen Überzugs beträgt.

[0014] An die Oberflächengrenzschicht schließt sich bis zu einer Dicke von mindestens 25 % der Gesamtauflage des Überzugs eine Zwischenschicht mit Al-Gehalten von maximal 0,25 Gew.-% an. In einer einerseits an die Zwischenschicht und andererseits an das Stahlsubstrat angrenzenden Grenzschicht steigt danach der Al-Gehalt bis 4,5 % an der Grenze zum Stahlsubstrat an. Die Mg-Anreicherung an der unmittelbaren Oberfläche des Überzugs ist deutlich größer als die Al-Anreicherung. Es werden hier Mg-Anteile von bis zu 10 % erreicht. Danach nimmt der Mg-Anteil über die Zwischenschicht ab und beträgt in einer Tiefe von etwa 25% der Gesamtauflagedicke des Überzugs 0,5 bis 2%. Über die Grenzschicht findet dann ein Anstieg auch des Mg-Gehaltes in Richtung des Stahlsubstrats ab. An der Grenze zum Stahlsubstrat beträgt der Mg-Gehalt bis zu 3,5 %. Der niedrige Al-Gehalt in der Zwischenschicht gewährleistet eine besonders gute Schweißeignung und eine gleichmäßige Ausbildung der Oberfläche, während das in die Grenzschicht einlegierte Fe für die besonders gute Haftung des Überzugs auf dem Stahlsubstrat sorgt. Die insbesondere auch bei geringen Überzugsdicken ebenso besonders gute Korrosionsschutzwirkung des Überzugs wird durch die hohen Gehalte an Mg und Al in der Grenzschicht garantiert.

[0015] Die hier und in den Ansprüchen enthaltenen Angaben zum Aufbau der Korrosionsüberzugsschicht und ihrer einzelnen Schichten beziehen sich auf ein mit einer GDOS-Messung (glow discharge optical emission spectrometry) ermitteltes Schichtprofil. Bei dem beispielsweise im VDI-Lexikon Werkstofftechnik, hrsg. von Hubert Gräfen, VDI-Verlag

GmbH, Düsseldorf 1993 beschriebenen GDOS-Messverfahren handelt es sich um ein Standardverfahren zum schnellen Erfassen eines Konzentrationsprofils von Beschichtungen.

[0016] Besonders sicher stellen sich die voranstehend aufgezählten Eigenschaften eines erfindungsgemäß erzeugten metallischen Korrosionsschutzüberzugs ein, wenn der Al-Gehalt des Schmelzenbads 0,15 - 0,4 Gew.-% beträgt. Es hat sich gezeigt, dass bei solcherart relativ niedrigen Al-Gehalten eines zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Schmelzenbades durch eine geeignete Einstellung der Bandentauch- und / oder der Badtemperatur selbst die Ausprägung des erfindungsgemäß angestrebten Schichtaufbaus direkt beeinflusst werden kann.

[0017] Durch die erfindungsgemäße Verfahrensführung während des Schmelztauchbeschichtens wird erreicht, dass sich in der zum Stahlsubstrat angrenzenden Grenzschicht des metallischen Korrosionsschutzüberzugs hohe Al- und Mg-Gehalte anreichern, während in der Zwischenschicht insbesondere niedrige Al-Gehalte vorhanden sind. Dabei kommt der Differenz zwischen der Temperatur des Bandes beim Eintauchen und der Temperatur des Schmelzenbades eine besondere Bedeutung zu. Indem diese Differenz im Bereich von -20 °C bis 100 °C, bevorzugt -10 °C - 70 °C, variiert wird, lässt sich die erfindungsgemäß minimierte Anwesenheit von Al in der Zwischenschicht sicher und gezielt einstellen.

[0018] Um die Ausbildung des erfindungsgemäß einzustellenden Schichtaufbaus des metallischen Korrosionsschutzüberzugs weiter zu unterstützen, kann der Mg-Gehalt des Schmelzenbads auf 0,2 - 2,0 Gew.-%, insbesondere 0,5 - 1,5 Gew.-%, beschränkt werden. Elemente aus der Gruppe Pb, Bi, Cd, Ti, B, Si, Cu, Ni, Co, Cr, Mn, Sn sowie Seltene Erden können in einem erfindungsgemäß erzeugten Korrosionsschutzüberzug bis zu einer Summe ihrer Gehalte von 0,8 Gew.-% im erfindungsgemäßen Überzug vorhanden sein. Pb, Bi und Cd können dabei zur Ausbildung einer größeren Kristallstruktur (Zinkblume), Ti, B, Si zur Verbesserung der Umformbarkeit, Cu, Ni, Co, Cr, Mn zur Beeinflussung der Grenzschichtreaktionen, Sn zur Beeinflussung der Oberflächenoxidation und seltene Erden, insbesondere Lanthan und Cer, zur Verbesserung des Fließverhaltens der Schmelze zugegeben werden. Zu den Verunreinigungen, die in einem erfindungsgemäßen Korrosionsschutzüberzug enthalten sein können, zählen auch die Bestandteile, die in Folge des Schmelztauchbeschichtens aus dem Stahlsubstrat in Mengen in den Überzug gelangen, durch die die Eigenschaften des Überzugs nicht beeinflusst werden.

[0019] Nach dem Durchlaufen des Verzinkungsteils wird beim erfindungsgemäßen Verfahren die Auflagendicke des Überzugs auf 3 - 20 µm eingestellt, was einem Auflagengewicht des metallischen Korrosionsschutzüberzugs von 20 - 140 g/m² je Seite entspricht. Die hervorragende Korrosionsschutzwirkung erfindungsgemäß gebildeter Überzüge erlaubt es dabei, die Dicke des Überzugs auf Werte von 4 - 12 µm zu beschränken, was einem Auflagengewicht von 30 - 85 g/m² je Seite entspricht. Mit derart dünnen Überzügen versehene Stahlsubstrate lassen sich besonders gut weiterverarbeiten.

[0020] Das zur Einstellung der Überzugsdicke durchgeführte Abstreifen von überflüssigem Überzugsmaterial kann beispielsweise in an sich bekannter Weise mittels von einem Düsenabstreifsystem ausgebrachter Gasstrahlen durchgeführt werden. Als Gas für die Gasstrahlen wird dabei bevorzugt Stickstoff verwendet, um eine Oxidation der Oberfläche des Überzugs weitestgehend zu unterdrücken.

[0021] Nachdem das nun mit dem zinkbasierten, Mg- und Al-haltigen metallischen Korrosionsschutzüberzug versehene Stahlband aus dem Zinkbad herausgeleitet worden ist, wird es gezielt abgekühlt. Die dabei erreichte Endtemperatur entspricht typischerweise der Raumtemperatur.

[0022] Anschließend kann das mit dem metallischen Korrosionsschutzüberzug versehene Stahlsubstrat einer Dressierwalzung unterzogen werden, um eine für die nachfolgende Beschichtung optimal geeignete Texturierung seiner Oberfläche zu erhalten. Sowohl die gesteuerte Abkühlung als auch die gegebenenfalls durchgeführte Dressierwalzung werden dabei im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit und die Ausbringung bevorzugt in einer Linie und im kontinuierlichen Durchlauf mit dem Verzinkungsprozess durchgeführt.

[0023] Schließlich wird das in erfindungsgemäßer Weise beschichtete Stahlsubstrat organisch beschichtet. Dies kann in einer separaten Bandbeschichtungsanlage geschehen oder ebenfalls inline direkt nach dem Abkühlen bzw. dem erforderlichenfalls zusätzlich durchgeführten Dressieren durchgeführt werden. Eine sich kontinuierlich an den jeweils vorangehenden Arbeitsschritt anschließende Verfahrensweise ist auch hier günstig, weil dann die Beschichtung mit besonders guten Arbeitsergebnissen direkt auf der frisch erzeugten metallischen Oberfläche appliziert werden kann. Insbesondere wird bei einer sich in Linie an den jeweils vorangehenden Arbeitsschritt anschließenden organischen Beschichtung vermieden, dass der metallische Überzug durch Alterung, Beölung oder Entfettung verändert wird.

[0024] Grundsätzlich ist es allerdings auch denkbar, die organische Beschichtung in an sich bekannter Weise diskontinuierlich über eine separate Coil-Coating-Anlage vorzunehmen. Zu diesem Zweck kann das mit dem Überzug versehene Stahlsubstrat nach der Verzinkung, der Abkühlung oder der Walzung zunächst geölt werden, um einen temporären Korrosionsschutz zu gewährleisten.

[0025] Eine weitere Variante ist eine "Versiegelung" des Stahlsubstrats und der Verzinkung. Dazu wird eine bis zu ca. 2 µm dicke Schicht aus Polyacrylat oder Polyester als einfacher Korrosionsschutz und weitere Verarbeitungshilfe aufgebracht, die u. a. thermisch oder UV-härtend ausgeführt sein kann.

[0026] Überraschend hat sich nämlich gezeigt, dass gerade die unmittelbar ohne Reinigung und Vorbehandlung nach dem Verzinkungsschritt vorhandene, durch weitere Behandlungsschritte unbeeinflusste Oberfläche besonders gut zum

direkten Auftrag der organischen Beschichtung geeignet ist. Sofern an einer Stelle des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Reinigung der Oberfläche des Überzugs durchgeführt wird, hat sich eine milde Reinigung als zweckmäßig erwiesen, damit die auf dem metallischen Überzug befindliche native Oxidschicht möglichst wenig angegriffen wird. Unter einer "milden Reinigung" wird in diesem Zusammenhang eine Reinigung verstanden, bei dem die Oberfläche des metallischen Korrosionsschutzüberzugs mit einem mild alkalischen Reinigungsmittel (pH-Wert 9 - 10, freie Alkalität bis 14) oder einem stark alkalischen (pH-Wert 12 - 12,5, freie Alkalität 5), jedoch gering konzentriertem Reinigungsmittel behandelt wird. Zu diesem Zweck geeignete Reinigungsmittel sind beispielsweise Flüssigkeiten auf Basis von phosphathaltigen Kali- oder Natronlaugen, deren Temperatur typischerweise im Bereich von 40 - 70 °C liegt.

[0027] Vor der Applikation des organischen Überzugs kann mittels Spritzen, Tauchen oder mit Hilfe eines Rollcoaters eine Vorbehandlung auf die Bandoberfläche aufgebracht werden, welche die metallische Oberfläche passiviert und für eine Haftungsvermittlung zwischen Metallüberzug und dem Lack sorgt. Bei dieser Vorbehandlung handelt es sich bevorzugt um ein Cr^{VI}-freies System, vorzugsweise um ein gänzlich Cr-freies System, das beispielsweise auf Ti-, Zr-, P- und/oder Si-Basis hergestellt ist. Da die nativen Oxidschichten, die sich auf dem mit dem Überzug versehenen Stahlsubstrat einstellen, bereits eine sehr gute Passivierung der Oberfläche gewährleisten, kann in vielen für die Praxis wichtigen Anwendungsfällen jedoch auf eine solche Vorbehandlung vollständig verzichtet und der Lack direkt auf dem gegebenenfalls nur entfetteten metallischen Substrat appliziert werden.

[0028] Der organische Überzug kann in an sich bekannter Weise als mindestens eine Schicht (Lacke und gegebenenfalls Folien) mittels Rollcoatern, durch Spritzen, Tauchen etc. aufgebracht werden. Auf diese Weise ist es möglich, einen ein- oder mehrschichtigen Aufbau auszubilden, bei dem folgende Schichten bzw. Schichtsysteme verwirklicht und gegebenenfallsj miteinander kombiniert werden:

1. Lack
2. Lack-Folie
3. Lack-Folie-Lack
4. Lack (mit und ohne Klebstoff)

[0029] Anschließend erfolgt die Aushärtung der Beschichtung mittels Wärmezufuhr oder Strahlung. Im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit der Verfahrensführung ist dabei eine Aushärtung durch Strahlen, insbesondere UV-Strahlung, vorteilhaft. So kann bei einer Aushärtung durch Strahlen auf eine thermische Nachverbrennung freiwerdender Lösemittel verzichtet werden. Zudem lässt sich eine Anlage zur UV-Härtung auf einer Baulänge realisieren, die deutlich kürzer ist als die Länge, die für einen zur thermischen Trocknung benötigten Umluftofen vorgesehen werden muss.

[0030] Erfindungsgemäß erzeugte, eine metallische und eine organische Beschichtung aufweisende Stahlflachprodukte weisen bei abgesenkter Überzugsdicke einen gegenüber konventionell beschichteten Stahlsubstraten deutlich verbesserten Schutz von offenen Schnittflächen und verbesserte Unterwanderungseigenschaften an Ritzen und Schnittkanten auf.

[0031] Sofern eine entsprechende Vorbehandlung erforderlich ist, werden bei erfindungsgemäßer Vorgehensweise unter Verwendung von Cr^{VI}-freien Vorbehandlungsmitteln mindestens gleich gute Korrosionsschutzeigenschaften erreicht wie bei Produkten, die gemäß dem Stand der Technik mit Cr^{VI}-haltigen Mitteln vorbehandelt werden.

[0032] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

- Diag. 1 eine Abfolge der Arbeitsschritte einer ersten Variante eines Verfahrens zum Herstellen eines mit einem Korrosionsschutzsystem überzogenen Stahlflachprodukts;
- Diag. 2 eine Abfolge der Arbeitsschritte einer zweiten Variante eines Verfahrens zum Herstellen eines mit einem Korrosionsschutzsystem überzogenen Stahlflachprodukts;
- Diag. 3 eine bildliche Darstellung der durch eine GDOS-Messung ermittelten Verteilung der Gehalte an Zn, Mg, Al und Fe über die Dicke eines auf einem Stahlsubstrat aufgetragenen ersten Korrosionsschutzüberzugs;
- Diag. 4 eine bildliche Darstellung der Verteilung der durch eine GDOS-Messung ermittelten Gehalte an Zn, Mg, Al und Fe über die Dicke eines auf einem Stahlsubstrat aufgetragenen zweiten Korrosionsschutzüberzugs.

Fig. 1 - 4 Schichtaufbauten von mit einem Korrosionsschutzüberzug versehenen Stahlflachprodukten.

[0033] Zwei im Rahmen der Erfindung mögliche Abfolgen der einzelnen Arbeitsschritte des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in Diag. 1 und 2 beispielhaft bildlich dargestellt.

[0034] Bei der in Diag. 1 dargestellten Variante werden sämtliche Arbeitsschritte im kontinuierlichen Durchlauf absolviert. Dabei wird das jeweilige Stahlsubstrat (Stahlblech oder -band) zunächst vorgewärmt, dann schmelztauchverzinkt

und nach einer Einstellung der Dicke des auf dem Substrat erzeugten metallischen Überzugs zur Ausbildung einer optimierten Oberflächenstruktur mit geringen Verformungsgraden nachgewalzt. Anschließend wird ein aus einem Primer und einem Lack gebildetes organisches Beschichtungssystem entweder ohne zwischengeschaltete Reinigung und Vorbehandlung unmittelbar auf den metallischen Korrosionsschutzüberzug aufgetragen oder erst nach einer auf die Nachwalzung folgenden Reinigung und gegebenenfalls Vorbehandlung auf den metallischen Korrosionsschutzüberzug appliziert.

[0035] Beim in Diag. 2 dargestellten Verfahrensablauf werden die Arbeitsschritte "Vorwärmen", "Verzinken", "Dickeneinstellung" und "Nachwalzen" wie beim in Diag. 1 dargestellten Verfahren im kontinuierlichen Durchlauf absolviert. Anschließend wird das nach dem Nachwalzen erhaltene, mit dem Korrosionsschutzüberzug versehene Stahlsubstrat jedoch zunächst zwischengelagert, bevor es nach einer Reinigung seiner mit dem organischen Überzug zu versehenden Oberfläche in einer separaten Beschichtungsanlage mit dem aus Primer und Lack gebildeten organischen Beschichtungssystem beschichtet wird. Um während der Wartezeit die zu organisch zu beschichtende Oberfläche des metallischen Korrosionsschutzüberzugs selbst vor Korrosion zu schützen, kann der metallische Korrosionsschutzüberzug nach dem Nachwalzen geölt oder "versiegelt" werden.

[0036] Zur Erprobung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Betriebsversuche B1 - B8 durchgeführt worden, bei denen als Stahlsubstrat aus einem Qualitätsstahl bestehende Stahlbänder verwendet worden sind. Die Zusammensetzung des Stahlbands ist in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

C	Si	Mn	P	S	Ti	Al	Fe, Verunreinigungen
0,07	0,04	0,40	0,012	0,005	0,005	0,04	Rest

[0037] Die bei den Betriebsversuchen eingestellten Betriebsparameter, die jeweilige Schmelzenbadzusammensetzung sowie eine Analyse der jeweils auf dem Stahlsubstrat erhaltenen Korrosionsschutzschicht sind in Tabelle 2 angegeben.

[0038] Die Dicke der die oberflächige Oxidation aufnehmenden Oberflächengrenzschicht beträgt bei den untersuchten Proben max. 0,2 μm und liegt bezogen auf das bei einer GDOS-Messung ermittelte Schichtprofil jeweils im Bereich von bis zu 2,7 % der Gesamtauflagendicken. Der Betrag der Al-Anreicherung an der unmittelbaren Oberfläche liegt maximal bei etwa 1 Gew.-%. Daran schließt sich bis zu einer Dicke von mindestens 25 % der Gesamtauflage des Überzuges die Zwischenschicht mit niedrigem Al-Gehalt von maximal 0,25 Gew.-% an. In der Grenzschicht steigt danach der Al-Gehalt bis 4,5 % an der Grenze zum Stahlsubstrat an. Die Mg-Anreicherung an der unmittelbaren Oberfläche des Überzuges ist deutlich größer als die Al-Anreicherung. Es werden hier Mg-Anteile von bis zu 20 % erreicht. Danach nimmt der Mg-Anteil über die Zwischenschicht ab und beträgt in einer Tiefe von etwa 25 % der Gesamtauflagendicke des Überzuges 0,5 bis 2 %. Über die Grenzschicht findet dann ein Anstieg auch des Mg-Gehaltes in Richtung des Stahlsubstrats statt. An der Grenze zum Stahlsubstrat beträgt der Mg-Gehalt bis zu 3,5 %.

[0039] Eine entsprechende Verteilung über die Dicke D (Oberfläche D = 0 μm) ist beispielhaft in den Diagrammen 3 und 4 bildlich dargestellt, die das Ergebnis einer GDOS-Messung von zwei typischen Schichtaufbauten von erfindungsgemäß auf dem Stahlsubstrat erzeugten metallischen Korrosionsschutzüberzügen wiedergeben.

[0040] In den Diagrammen 3 und 4 ist zu erkennen, dass sich an der Oberfläche des jeweiligen Überzuges eine Oberflächengrenzschicht gebildet hat, deren Al-Gehalt in Folge von Oxidation hoch ist. Die Dicke dieser Oberflächengrenzschicht liegt jedoch bei maximal 0,2 μm und wird daher beim Punkt- oder Laserschweißen leicht durchbrochen, ohne dass es zu einer Beeinträchtigung der Qualität des Schweißergebnisses kommt.

[0041] An die Oberflächengrenzschicht schließt sich die etwa 2,5 μm dicke Zwischenschicht an, deren Al-Gehalt jeweils unter 0,2 % liegt. Die Dicke der Zwischenschicht liegt somit bei rund 36 % der Gesamtauflagendicke des jeweiligen Korrosionsschutzüberzugs von 7 μm .

[0042] Die Zwischenschicht geht über in eine am Stahlsubstrat anliegende Grenzschicht, in der die Gehalte an Al, Mg und Fe gegenüber den korrespondierenden Gehalten der Zwischenschicht deutlich angestiegen sind.

[0043] Fig. 1 zeigt nicht maßstäblich einen Ausschnitt eines in erfindungsgemäßer Weise erzeugten und beschaffenen Stahlflächprodukts im Querschnitt. Demgemäß ist auf die im Einsatz außen liegende, dem korrosiven Angriff besonders stark ausgesetzte Seite A eines als Stahlblech vorliegenden Stahlsubstrat S zunächst ein etwa 7,5 μm dicker metallischer Korrosionsschutzüberzug K aufgebracht, der im Wesentlichen aus Zn, Al, Mg und Fe besteht.

[0044] Auf die Oberfläche des Korrosionsschutzüberzugs K ist unmittelbar, d.h. ohne weitere Vorbehandlung, eine Primerschicht P aufgetragen. Die Schichtdicke der Primerschicht P liegt bei üblichen Primerprodukten bei 5 μm . Werden so genannte "Dickschicht-Primer" verwendet, kann die Dicke der Primerschicht P bis zu 20 μm betragen.

[0045] Auf die Primerschicht P ist eine Lackschicht L appliziert worden, deren Dicke ca. 20 μm beträgt. Zur Vorbereitung des Lackauftrages und Verkürzung der Gesamttrockenzeit kann die Primerschicht P zuvor mittels UV-Strahlen vorbe-

handelt werden.

[0046] Auf die Lackschicht L ist schließlich noch eine Decklackschicht D aufgebracht, die bis zu 17 μm stark ist. Die Primerschicht P, die Lackschicht L und der Decklack D bilden gemeinsam einen organischen Überzug, der gemeinsam mit dem metallischen Korrosionsschutzüberzug K trotz des Verzichts auf eine Vorbehandlung der Oberfläche der Korrosionsschutzüberzugs K das Stahlsubstrat S besonders gut gegen Korrosion schützt.

[0047] Auf der im praktischen Einsatz innen liegenden, weniger stark korrosiv angegriffenen Seite I des Stahlsubstrats S ist ebenfalls zunächst ein etwa 7,5 μm dicker metallischer Korrosionsschutzüberzug Ki aufgebracht, der im Wesentlichen aus Zn, Al, Mg und Fe besteht. Auf die Oberfläche des Korrosionsschutzüberzugs Ki ist unmittelbar eine Lackschicht Li aufgetragen, deren Dicke 5 - 10 μm beträgt.

[0048] Stahlflachprodukte der in Fig. 1 dargestellten Art sind insbesondere für den Einsatz im Bereich des Fahrzeugbaus geeignet.

[0049] Fig. 2 zeigt nicht maßstäblich einen Ausschnitt eines zweiten in erfindungsgemäßer Weise erzeugten und beschaffenen, ebenfalls für den Einsatz im Bereich des Fahrzeugbaus besonders geeigneten Stahlflachprodukts im Querschnitt. Demgemäß ist auf die im Einsatz außen liegende, dem korrosiven Angriff besonders stark ausgesetzte Seite des als Stahlblech vorliegenden Stahlsubstrats S zunächst ein etwa 5 μm dicker metallischer Korrosionsschutzüberzug K aufgebracht, der im Wesentlichen aus Zn, Al, Mg und Fe besteht.

[0050] Die Oberfläche des Korrosionsschutzüberzugs K ist in diesem Fall zunächst einer Vorbehandlung unterzogen worden, bei der auf dem Korrosionsschutzüberzug K eine dünne Vorbehandlungsschicht V zurückgeblieben ist. Auf die Vorbehandlungsschicht V ist eine etwa 8 μm dicke Primerschicht P1 aufgetragen.

[0051] Die Primerschicht P1 trägt eine etwa 5 μm starke Kleberschicht E, über die eine auf die Kleberschicht E aufgelegte, etwa 52 μm dicke Verbundfolie F auf die Primerschicht P1 aufgeklebt ist. Auf die Außenseite der Verbundfolie F ist eine weitere Primerschicht P2 aufgetragen, die wiederum eine etwa 20 μm dicke Decklackschicht D trägt. Die Decklackschicht D bildet den äußeren Abschluss des aus der Primerschicht P1, der Kleberschicht E, der Verbundfolie F, der Primerschicht P2 und der Decklackschicht D gebildeten organischen Überzugsystems.

[0052] Auf der im praktischen Einsatz innen liegenden, weniger stark korrosiv angegriffenen Seite des Stahlsubstrats S ist ebenfalls zunächst ein etwa 5 μm dicker metallischer Korrosionsschutzüberzug Ki aufgebracht, der im Wesentlichen aus Zn, Al, Mg und Fe besteht. Die Oberfläche des Korrosionsschutzüberzugs Ki ist in diesem Fall unter Ausbildung einer dünnen Vorbehandlungsschicht Vi zunächst vorbehandelt worden. Dann ist auf die Vorbehandlungsschicht V eine Lackschicht Li aufgetragen worden, die typischerweise 5 μm dick ist.

[0053] Fig. 3 zeigt nicht maßstäblich einen Ausschnitt eines dritten in erfindungsgemäßer Weise erzeugten und beschaffenen, für allgemeine Bauaußenanwendungen besonders geeigneten Stahlflachprodukts im Querschnitt. Demgemäß ist auf die im Einsatz außen liegende, dem korrosiven Angriff besonders stark ausgesetzte Seite des als Stahlblech vorliegenden Stahlsubstrats S zunächst ein etwa 10 μm dicker metallischer Korrosionsschutzüberzug K aufgebracht, der im Wesentlichen aus Zn, Al, Mg und Fe besteht. Die Oberfläche des Korrosionsschutzüberzugs K ist auch in diesem Fall zunächst einer Vorbehandlung unterzogen worden, bei der auf dem Korrosionsschutzüberzug K eine dünne Vorbehandlungsschicht V zurückgeblieben ist.

[0054] Auf die Vorbehandlungsschicht V ist eine etwa 5 μm dicke Primerschicht P aufgetragen, die wiederum eine etwa 20 μm dicke Decklackschicht D trägt.

[0055] Die Decklackschicht D selbst trägt auf ihrer Außenseite eine abziehbare Schutzfolie U, die das Stahlflachprodukt während seines Transports und seiner Lagerung schützt.

[0056] Die Schutzfolie U kann aber auch als permanent haftende Folie zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften aufgeführt sein.

[0057] Auf der im praktischen Einsatz innen liegenden, weniger stark korrosiv angegriffenen Seite des Stahlsubstrats S ist ebenfalls zunächst ein etwa 10 μm dicker metallischer Korrosionsschutzüberzug Ki aufgebracht, der im Wesentlichen aus Zn, Al, Mg und Fe besteht. Die Oberfläche des Korrosionsschutzüberzugs Ki ist auch in diesem Fall unter Ausbildung einer dünnen Vorbehandlungsschicht V zunächst vorbehandelt worden. Dann ist auf die Vorbehandlungsschicht V eine Lackschicht Li aufgetragen worden, die typischerweise 7 - 15 μm dick ist.

[0058] Fig. 4 zeigt nicht maßstäblich einen Ausschnitt eines vierten in erfindungsgemäßer Weise erzeugten und beschaffenen, insbesondere für den Hausgerätebau geeigneten Stahlflachprodukts im Querschnitt. Demgemäß ist auf die im Einsatz außen liegende, dem korrosiven Angriff besonders stark ausgesetzte Seite eines als Stahlblech vorliegenden Stahlsubstrats S zunächst ein etwa 4 - 5 μm dicker metallischer Korrosionsschutzüberzug K aufgebracht, der im Wesentlichen aus Zn, Al, Mg und Fe besteht.

[0059] Auf die Oberfläche des Korrosionsschutzüberzugs K ist unmittelbar, d.h. ohne weitere Vorbehandlung, eine etwa 8 μm dicke Primerschicht P aufgetragen. Als Primer ist hier ein so genannter "Struktur-Primer" verwendet worden, der eine strukturierte, Erhebungen und Einsenkungen aufweisende Oberfläche ausbildet.

[0060] Auf die Primerschicht P ist dann eine Lackschicht L appliziert worden, deren Dicke ca. 20 μm beträgt.

[0061] Gegebenenfalls kann auf die Lackschicht beispielsweise eine permanent haftende Schutzschicht aufgebracht werden, die u. a. zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften eingesetzt wird.

EP 1 857 567 A1

[0062] Auf der im praktischen Einsatz innen liegenden, weniger stark korrosiv angegriffenen Seite des Stahlsubstrats S ist ebenfalls zunächst ein etwa 4 - 5 μm dicker metallischer Korrosionsschutzüberzug Ki aufgebracht, der im Wesentlichen aus Zn, Al, Mg und Fe besteht. Auf die Oberfläche des Korrosionsschutzüberzugs Ki ist unmittelbar eine Lack-schicht Li aufgetragen, deren Dicke 7 - 10 μm beträgt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

Tabelle 2

Versuch	Bandeintauchtemperatur BET	Bad-temperatur BT	Differenz BET-BT	Überzugdicke	Auflagengewicht	Al	Fe	Mg	Al	Fe
	[°C]			[µm]	[g/m2]	[Gew.-%] *)			[g/m2]	
B1	516	466	50	4,9	34,7	1,61	1,46	0,81	0,56	0,51
B2	536	478	58	7,8	55,1	1,00	0,88	0,82	0,55	0,48
B3	500	472	28	11,4	80,6	0,65	0,51	0,82	0,52	0,41
B4	522	472	50	10,2	72,1	0,94	0,82	0,81	0,68	0,59
B5	493	467	26	5,7	40,2	0,66	0,47	0,81	0,27	0,19
B6	457	456	1	11,2	79,2	0,43	0,20	0,81	0,34	0,15
B7	483	464	19	4, 8	34, 4	0, 97	0,92	0,83	0, 33	0,32
B8	509	466	43	9,2	65,5	0,72	0,61	0,81	0,47	0,40
*)Rest Zn und unvermeidbare Verunreinigungen										

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines mit einem Korrosionsschutzsystem überzogenen Stahlflachprodukts, bei dem auf ein Stahlsubstrat, wie Stahlband oder -blech, ein zinkbasierter Überzug mittels Schmelztauchbeschichten appliziert und bei dem auf den zinkbasierten Überzug ein organischer Überzug aufgetragen wird, umfassend folgende Arbeitsschritte:
 - Vorwärmen des Stahlsubstrats in einem Vorwärmofen auf eine Bandtemperatur von 720 - 850 °C unter einer Schutzgasatmosphäre;
 - Abkühlen des Stahlsubstrats auf eine Bandeintrittstemperatur von 400 - 600 °C,
 - Schmelztauchbeschichten des Stahlsubstrats unter Luftabschluss in ein Zinkbad, das neben Zink und unvermeidbaren Verunreinigungen (in Gew.-%) 0,15 - 5 % Al, 0,2 - 3 % Mg sowie wahlweise in Summe bis zu 0,8 % an einem oder mehreren Elementen aus der Gruppe "Pb, Bi, Cd, Ti, B, Si, Cu, Ni, Co, Cr, Mn, Sn sowie Seltene Erden" enthält und dessen Badtemperatur 420 - 500 °C beträgt, wobei die Differenz zwischen der Bandeintauchtemperatur und der Badtemperatur im Bereich von -20 °C bis +100 °C so variiert wird, dass auf dem Stahlsubstrat ein metallischer Korrosionsschutzüberzug gebildet wird, der in (in Gew.-%) 0,25 - 2,5 % Mg, 0,2 - 3,0 % Al, $\leq 4,0$ % Fe, sowie wahlweise in Summe bis zu 0,8 % an einem oder mehreren Elementen aus der Gruppe "Pb, Bi, Cd, Ti, B, Si, Cu, Ni, Co, Cr, Mn, Sn sowie Seltene Erden", Rest Zink und unvermeidbare Verunreinigungen enthält und der in einer Zwischenschicht, die sich zwischen einer unmittelbar an die Oberfläche des Stahlflachprodukts angrenzenden Oberflächenschicht und einer an das Stahlsubstrat angrenzenden Grenzschicht erstreckt und deren Dicke mindestens 20 % der Gesamtdicke des Korrosionsschutzüberzugs beträgt, einen Al-Gehalt von höchstens 0,5 Gew.-% aufweist.
 - Einstellen der Dicke des im Schmelzenbad auf das Stahlsubstrat aufgebrachten metallischen Korrosionsschutzüberzugs auf Werte von 3 - 20 μm je Seite durch Abstreifen überschüssigen Überzugsmaterials,
 - Abkühlen des mit dem metallischen Korrosionsschutzüberzugs versehenen Stahlsubstrats und
 - Auftragen der organischen Beschichtung auf den metallischen Korrosionsschutzüberzug des Stahlsubstrats.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Arbeitsschritte im kontinuierlichen Durchlauf absolviert werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Geschwindigkeit, mit der das Stahlsubstrat die Arbeitsschritte durchläuft, im Bereich von 60 - 150 m/min liegt.
4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Differenz zwischen der Bandeintauchtemperatur und der Badtemperatur im Bereich von -10 °C bis +70 °C variiert wird.
5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Al-Gehalt des Zinkbades 0,15 - 0,4 Gew.-% beträgt.
6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Mg-Gehalt des Zinkbades 0,2 - 2,0 Gew.-% beträgt.
7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Mg-Gehalt des Zinkbades 0,5 - 1,5 Gew.-% beträgt.
8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Abstreifen des überschüssigen Überzugsmaterials zur Einstellung der Dicke des Zn-Mg-Al-Überzuges mittels Gasstrahlen erfolgt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Gas für die Gasstrahlen Stickstoff verwendet wird.
10. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mit dem Zn-Mg-Al-Überzug versehene Stahlsubstrat einer Dressierwalzung unterzogen wird.
11. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dicke des Zn-Mg-Al-Überzugs auf 4 - 12 μm - entsprechend einem Aufschlagengewicht von 30 - 85 g/m² - je Seite eingestellt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die organische Beschichtung unmittelbar auf die zuvor weder gereinigte noch vorbehandelte Oberfläche des auf dem Stahlsubstrat aufgetragenen

Zn-Mg-Al-Überzugs aufgebracht wird.

5 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberfläche des auf dem Stahlsubstrat aufgetragenen Zn-Mg-Al-Überzugs vor dem Auftrag der organischen Beschichtung gereinigt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** vor dem Auftrag der organischen Beschichtung eine chemische Vorbehandlung der Oberfläche des auf dem Stahlsubstrat aufgetragenen Zn-Mg-Al-Überzugs mit einem Cr^{VI}-freien Vorbehandlungsmittel durchgeführt wird.

10 15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Vorbehandlungsmittel Cr-frei ist.

16. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die organische Beschichtung mittels UV-Strahlen ausgehärtet wird.

15

20

25

30

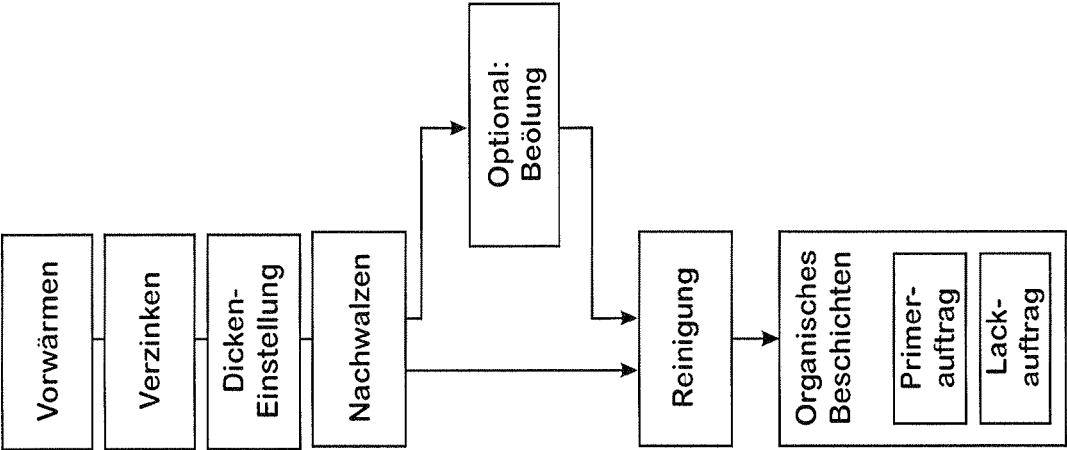
35

40

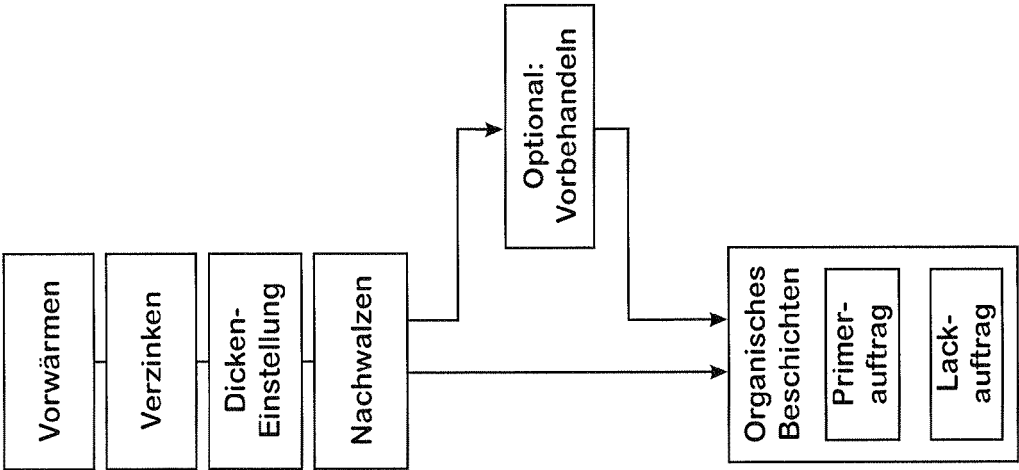
45

50

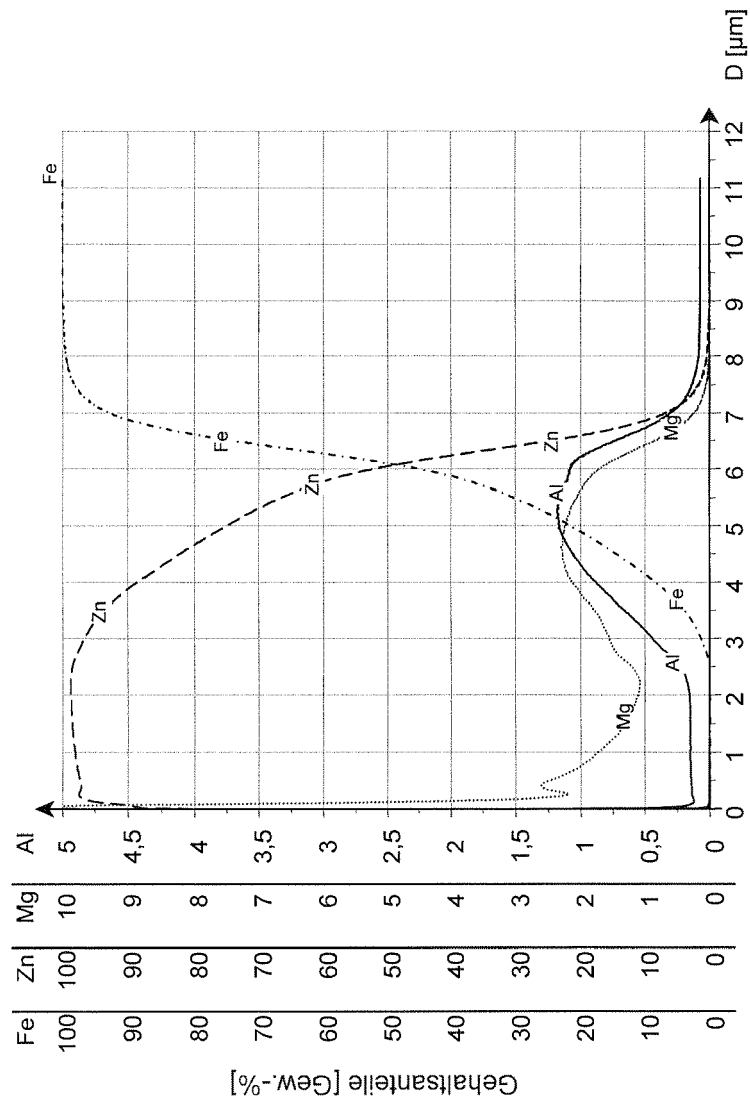
55



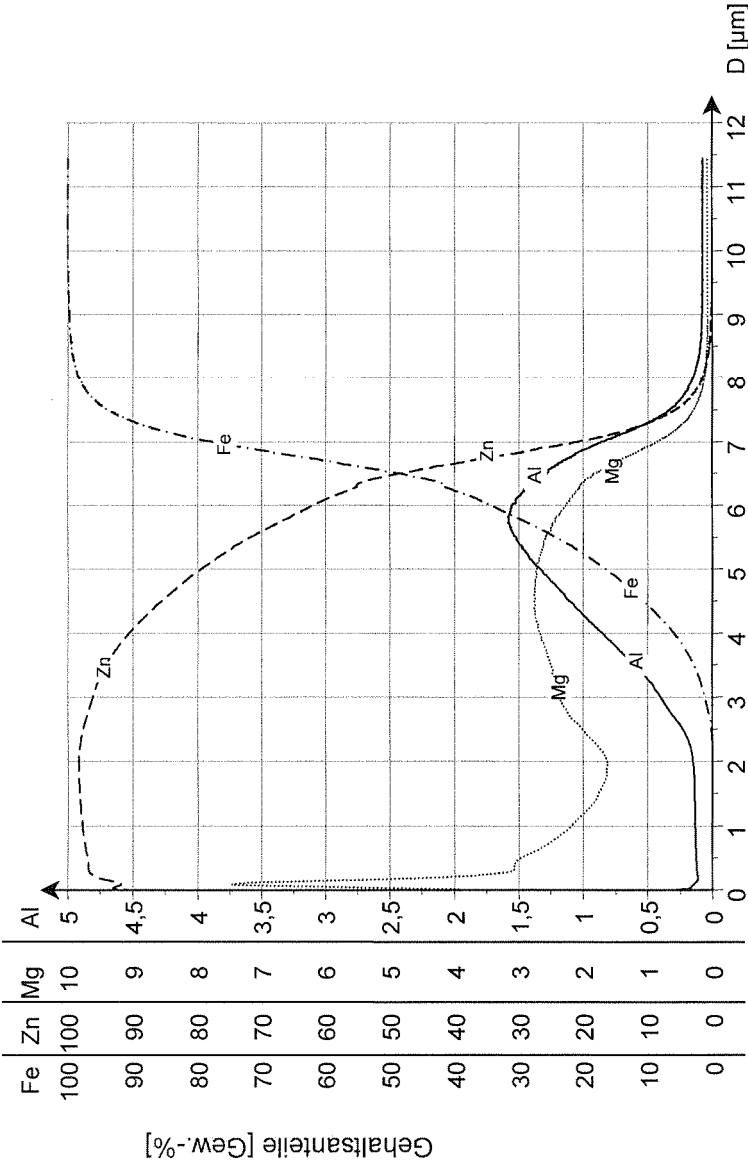
Diag. 2



Diag. 1



Diag. 3



Diag. 4

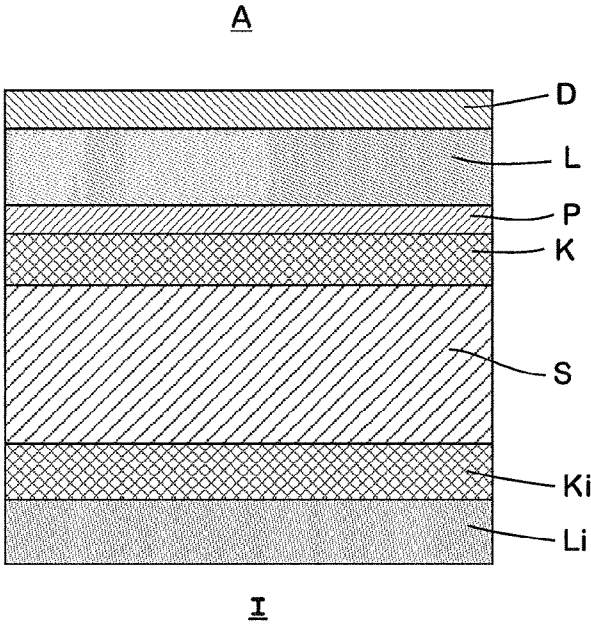


Fig. 1

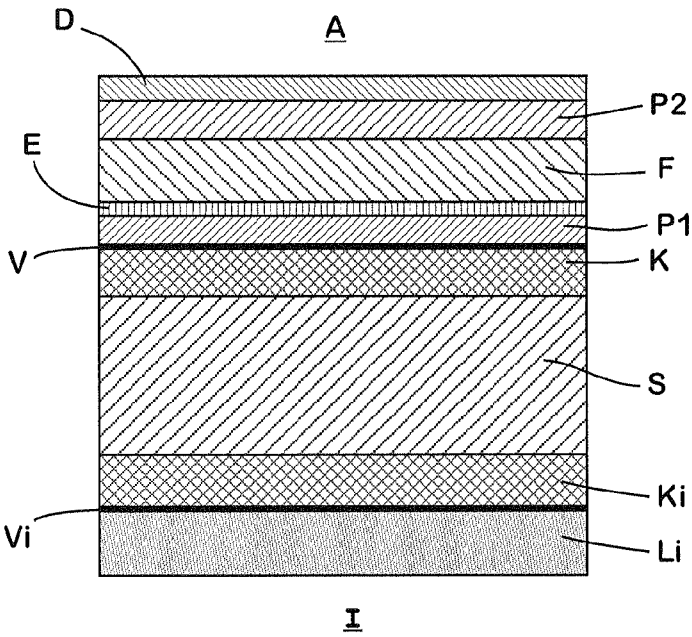


Fig. 2

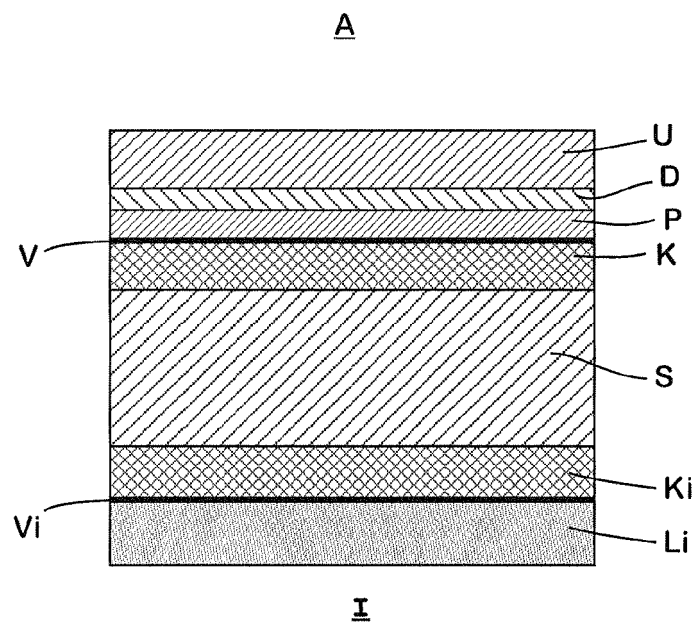


Fig. 3

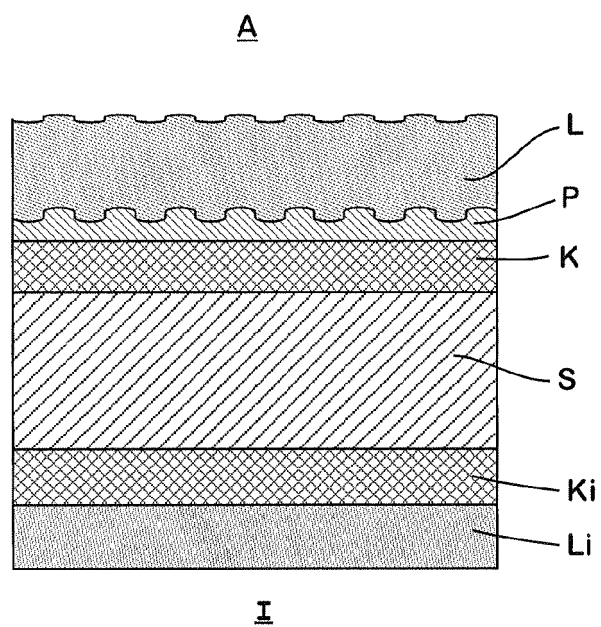


Fig. 4



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 06 11 3963

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
E	EP 1 693 477 A (THYSSENKRUPP STEEL AG [DE]) 23. August 2006 (2006-08-23) * Absätze [0007], [0014], [0016] - [0028] *	1-10, 13-15	INV. C23C2/06
Y	----- WO 89/09844 A (TAIYO STEEL [JP]) 19. Oktober 1989 (1989-10-19) * Seite 10, Zeilen 2-24 * * Seite 12, Zeile 18 - Seite 16, Zeile 2; Beispiele 1-17; Tabellen 7,10,15 * * Seite 16, Zeile 3 - Seite 17, Zeile 26 * * Seite 21, Zeile 26 - Seite 24, Zeile 12 * * Ansprüche 1-21; Abbildungen 1(a),1(b),1(c),2(a),2(b),3 *	1-16	
Y	----- JP 02 285057 A (SUMITOMO METAL IND) 22. November 1990 (1990-11-22) *Zusammenfassung* * Seite 279, rechte Spalte *	1-16	
A	----- US 4 812 371 A (SHINDOU YOSHIO [JP] ET AL) 14. März 1989 (1989-03-14) * Spalte 2, Zeilen 48-55; Beispiel 1; Tabelle 1 *	1-16	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C23C
A	----- US 4 401 727 A (BERKE NEAL S [US] ET AL) 30. August 1983 (1983-08-30) * Spalte 4, Zeile 17 - Spalte 5, Zeile 54 *	1-16	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 16. November 2006	Prüfer Hoyer, Wolfgang
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

2
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 06 11 3963

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

16-11-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1693477 A	23-08-2006	WO 2006089854 A1	31-08-2006
WO 8909844 A	19-10-1989	AU 628042 B2	10-09-1992
		AU 3288689 A	03-11-1989
		CA 1337322 C	17-10-1995
		DE 68923674 D1	07-09-1995
		DE 68923674 T2	04-04-1996
		EP 0365682 A1	02-05-1990
		ES 2018368 A6	01-04-1991
		JP 1263252 A	19-10-1989
		JP 2755387 B2	20-05-1998
JP 2285057 A	22-11-1990	KEINE	
US 4812371 A	14-03-1989	KEINE	
US 4401727 A	30-08-1983	AU 553549 B2	17-07-1986
		AU 1616283 A	05-01-1984
		BR 8303298 A	07-02-1984
		CA 1204970 A1	27-05-1986
		DE 3365647 D1	02-10-1986
		EP 0106021 A2	25-04-1984
		ES 8501449 A1	16-02-1985
		FI 832268 A	24-12-1983
		IN 160994 A1	05-09-1987
		JP 1658310 C	21-04-1992
		JP 3021627 B	25-03-1991
		JP 59056570 A	02-04-1984
		KR 8800458 B1	06-04-1988
		NO 832270 A	27-12-1983
		NZ 204672 A	24-01-1986
		ZA 8303901 A	29-02-1984

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 9824857 A [0003]
- DE 10300751 A1 [0004] [0004]