(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 3 872 201 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
01.09.2021 Patentblatt 2021/35

(21) Anmeldenummer: **21401008.4**

(22) Anmeldetag: **25.02.2021**

(51) Int Cl.:
C22C 18/00 *(2006.01)* ***C22C 18/04*** *(2006.01)*
C23C 2/00 *(2006.01)* ***C23C 2/06*** *(2006.01)*
C23C 2/40 *(2006.01)* ***C23C 28/02*** *(2006.01)*

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(30) Priorität: **28.02.2020 DE 102020105375**

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

(72) Erfinder:
- **Peters, Michael**
  47533 Kleve (DE)
- **Schulz, Jennifer**
  59427 Unna (DE)
- **Wuttke, Thiemo**
  45663 Recklinghausen (DE)
- **Ruthenberg, Manuela**
  44143 Dortmund (DE)

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

(54) SCHMELZTAUCHBESCHICHTETES STAHLERZEUGNIS MIT ZINK-ALUMINIUM-MAGNESIUM-BESCHICHTUNG SOWIE HERSTELLVERFAHREN UND VERWENDUNG EINER VORRICHTUNG ZUM SCHMELZTAUCHBESCHICHTEN VON STAHLBAND

(57) Beschrieben wird ein schmelztauchbeschichtetes Stahlerzeugnis mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung, welches ein Stahlsubstrat, eine Beschichtung aus einer Zink, Magnesium und Aluminium umfassenden Legierung sowie eine zwischen dem Stahlsubstrat und der Beschichtung angeordnete Zwischenschicht umfassend Fe_2Al_5-Kristalle umfasst. Beschrieben wird zudem ein Verfahren zur Herstellung eines solchen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses. Beschrieben wird ebenfalls die Verwendung einer Vorrichtung zum Schmelztauchbeschichten von Stahlsubstraten zur Herstellung eines schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung.

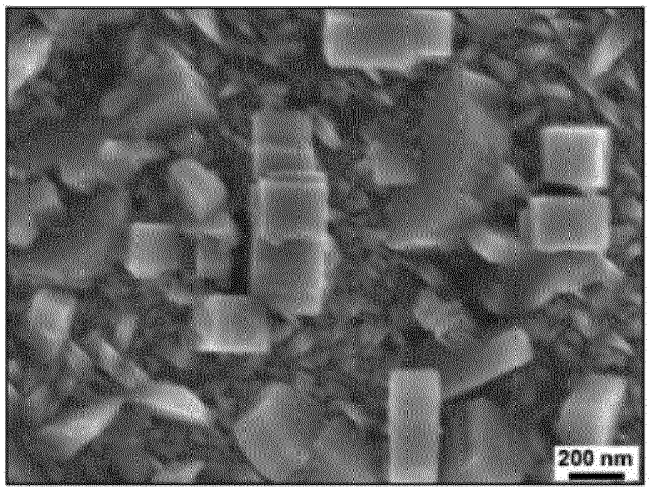

Fig. 3

EP 3 872 201 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein schmelztauchbeschichtetes Stahlerzeugnis mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung, welches ein Stahlsubstrat, eine Beschichtung aus einer Zink, Magnesium und Aluminium umfassenden Legierung sowie eine zwischen dem Stahlsubstrat und der Beschichtung angeordnete Zwischenschicht umfassend Fe_2Al_5-Kristalle umfasst. Die Erfindung betrifft zudem ein Verfahren zur Herstellung eines solchen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses. Die Erfindung betrifft darüber hinaus die Verwendung einer Vorrichtung zum Schmelztauchbeschichten von Stahlsubstraten zur Herstellung eines schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung.

[0002] Stahlerzeugnisse wie zum Beispiel Stahlbänder werden häufig und für viele Anwendungsfälle zur Verbesserung ihrer Korrosionsbeständigkeit mit einer metallischen Beschichtung bzw. mit einem metallischen Überzug versehen.

[0003] Die metallische Beschichtung wird dabei herkömmlicherweise durch Schmelztauchbeschichten auf dem Stahlerzeugnis aufgebracht. Das zu beschichtende Stahlerzeugnis wird dafür in der Regel in einem Ofen (zum Beispiel einem Durchlaufglühofen) gereinigt, rekristallisiert oder aufgeheizt und auf die Temperatur der Metallschmelze abgekühlt. Anschließend wird das (gegebenenfalls noch weiter vorbehandelte) Stahlerzeugnis schmelztauchbeschichtet, indem es durch ein schmelzflüssiges Metallbad geführt wird. Durch nachfolgendes Abblasen eines Teils des am Stahlerzeugnis anhaftenden schmelzflüssigen Metalls, zum Beispiel mittels sogenannter Abstreifdüsen, kann die gewünschte Dicke der metallischen Beschichtung eingestellt und geregelt werden. Geeignete Vorrichtungen zum Schmelztauchbeschichten eines Stahlerzeugnisses, insbesondere zum Schmelztauchbeschichten eines Flacherzeugnisses wie zum Beispiel eines Stahlbands, sind beispielsweise in den Dokumenten DE 102013101131 A1, EP 2954085 B1, US 3287158 A, US 4177303 A und EP 1252354 B1 offenbart.

[0004] Zink- und Zinklegierungs-Beschichtungen wie zum Beispiel Zink-Aluminium-(ZA)- und Zink-Aluminium-Magnesium-(ZM)-Beschichtungen stellen kommerziell besonders relevante Beschichtungen dar, welche durch Schmelztauchbeschichten auf einem Stahlerzeugnis aufgebracht werden. Sie schützen den darunterliegenden Stahl, wie vorstehend bereits erwähnt, vor einem korrosiven Angriff und erhöhen somit deutlich die Lebensdauer des Stahlerzeugnisses. Neben einer rein passiven Barrierewirkung spielt der durch Zink- und Zinklegierungs-Beschichtungen bewirkte aktive kathodische Korrosionsschutz eine wichtige Rolle. Zum einen wird das Stahlerzeugnis also durch die Zink- bzw. Zinklegierungs-Beschichtung vor korrosiven Medien geschützt, indem diese das Stahlerzeugnis als Barriere vor der korrosiven Atmosphäre abschirmt. Zum Anderen gewährleistet die Zink- bzw. Zinklegierungs-Beschichtung einen kathodischen Korrosionsschutz, das heißt das unedlere Zink schützt das edlere Eisen unter anodischer Zinkauflösung vor Korrosion.

[0005] Die Hauptlegierungsbestandteile eines Zink-Aluminium-Magnesium-Überzugs bzw. einer Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung sind Zink, Aluminium und Magnesium. Hinsichtlich korrosionsschützender Eigenschaften sind Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtungen reinen Zink-Beschichtungen wie auch konventionellen Zink-Aluminium-Beschichtungen deutlich überlegen. Die Schutzwirkung der Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung ist dabei durch das Zusammenwirken mehrerer Mechanismen gekennzeichnet:

- Die Wirksamkeit des kathodischen Schutzes von Stahl durch Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtungen ist der Schutzwirkung von herkömmlichen Zink-Beschichtungen mindestens gleichwertig und wurde durch verschiedene Untersuchungen nachgewiesen.

- Bei der Korrosion von schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnissen mit einer Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung bilden sich sehr dichte, kompakte und geordnete Deckschichten, die eine deutlich verbesserte Barrierewirkung und damit einen höheren passiven Schutz gegen einen Korrosionsangriff aufweisen als bei herkömmlichen Zink- und Zinklegierungs-Beschichtungen. Der hohe Ordnungsgrad und die Morphologie der entstehenden Deckschichten führen zur Verlangsamung der Zinkauflösung und damit zu einer Verlängerung der Schutzwirkung.

- An ungeschützten Schnittkanten, freiliegenden Eisenoberflächen oder Verletzungen wird ein deutlich verbesserter Schutz bei Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtungen beobachtet. Dieses verbesserte Korrosionsverhalten ist nach derzeitigem Kenntnisstand wohl ebenfalls auf eine Deckschichtbildung auf der freiliegenden Eisenoberfläche zurückzuführen.

[0006] Der Einsatz von Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtungen erlaubt somit eine Verringerung der Schichtdicke der Metallbeschichtung bei gleichzeitigem Erhalt der von herkömmlichen (dickeren) Zink-Beschichtungen bekannten Korrosionsbeständigkeit.

[0007] Ein grundsätzliches Problem von mittels Schmelztauchbeschichten auf Stahlerzeugnissen aufgebrachten Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtungen besteht jedoch darin, dass diese eine verhältnismäßig große Anzahl von Oberflächenfehlern bzw. Benetzungsstörungen (d.h. Löcher in der Beschichtung) - d.h. Inhomogenitäten in der Zink-Alumi-

nium-Magnesium-Beschichtung - aufweisen. In sämtlichen Fällen, in welchen der Begriff "Oberflächenfehler" im weiteren Verlauf des Textes und in den Ansprüchen nicht näher, z.B. als Oberflächenfehler des Typs Tannenbaum, konkretisiert wird, ist dieser als generischer Begriff für sowohl Oberflächenfehler als auch Benetzungsstörungen zu verstehen. Diese Oberflächenfehler stellen nicht nur aus ästhetischen Gründen einen Mangel dar, sondern wirken sich auch negativ auf den zu erzielenden Korrosionsschutz des beschichteten Stahlerzeugnisses aus, da grundsätzlich jeder Oberflächenfehler eine Schwachstelle in der das Stahlerzeugnis vor Korrosion schützenden Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung darstellt. In der Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung auftretende Oberflächenfehler bewirken insbesondere, dass die korrosive Schutzschicht des Stahlerzeugnisses an diesen Stellen im Vergleich zur übrigen Beschichtung deutlich dünner ausfällt bzw. komplett fehlt und korrosive Medien somit an diesen Stellen in der Lage sind, leichter bzw. ungehindert auf das Stahlerzeugnis einzuwirken und dieses zu schädigen.

[0008] Die typischerweise in Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtungen auftretenden Oberflächenfehler können unterschiedliche Ausprägungen aufweisen. Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtungen weisen insbesondere Oberflächenfehler des Typs

- Sommersprosse ("freckle"),
- Engelshaar ("angel hair"),
- Marmorierung ("marble effect"),
- Querlinie ("transverse line"),
- Zahnstocher ("tooth pick"),
- Tannenbaum ("fir tree"),
- Strandmuster bzw. Waschbrettmuster ("beach pattern") sowie
- Nachdunklungen ("darkening")

auf. Dem Fachmann sind diese Typen von Oberflächenfehlern bekannt.

[0009] Ganz besonders typisch für Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtungen ist das Auftreten von Oberflächenfehlern des Typs Tannenbaum ("fir tree"). Wie in Figuren 1 und 2 zu erkennen ist, zeichnet sich diese Art von Oberflächenfehler durch eine kometenähnliche Form aus, welche bei Betrachtung ihrer Silhouette an einen schematisch gezeichneten Tannenbaum erinnert. Da diese Oberflächenfehler eine Länge und Breite von einem Millimeter bis zu mehreren Zentimetern aufweisen, sind sie mit bloßem Auge auf der Beschichtung zu erkennen. Oberflächenfehler des Typs Tannenbaum können sowohl auf einer als auch auf mehreren Seiten des beschichteten Stahlerzeugnisses auftreten und sind zufällig auf der Fläche der Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung verteilt, wobei üblicherweise zwei oder mehr Oberflächenfehler des Typs Tannenbaum nicht in unmittelbarer Nähe zueinander, sondern vielmehr verteilt über die Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung vorliegen. Charakteristisch für Oberflächenfehler des Typs Tannenbaum (wie auch für andere Oberflächenfehler) ist, dass die Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung an jenen Stellen hinsichtlich Dicke und Homogenität undefiniert ist, weshalb insbesondere derartige Oberflächenfehler eine Schwachstelle in der als korrosive Schutzschicht dienenden Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung darstellen.

[0010] Sämtlichen auf Stahlerzeugnissen mittels Schmelztauchbeschichten aufgebrachten Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtungen ist somit gemein, dass sie eine verhältnismäßig hohe Anzahl an Oberflächenfehlern besitzen, welche die korrosive Schutzwirkung beeinträchtigen.

[0011] Es war daher eine primäre Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein schmelztauchbeschichtetes Stahlerzeugnis mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung anzugeben, dessen Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung nach Art und/oder Menge eine verringerte Zahl an Oberflächenfehlern besitzt, vorzugsweise keine Oberflächenfehler des Typs Tannenbaum und besonders bevorzugt keine Oberflächenfehler, und somit im Vergleich zu bekannten schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnissen mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit und/oder Ästhetik besitzt.

[0012] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein entsprechendes Verfahren zur Herstellung eines solchen erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses mit einer Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung zur Verfügung zu stellen.

[0013] Die Herstellung eines erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung sollte idealerweise unter Einsatz etablierter bzw. aus dem Stand der Technik bekannter Vorrichtungen zum Schmelztauchbeschichten möglich sein.

[0014] Weitere Aufgaben ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung und den Patentansprüchen.

[0015] Die Erfindung wird in den beigefügten Ansprüchen und der vorliegenden Beschreibung näher definiert bzw. beschrieben, einschließlich besonders bevorzugter Kombinationen bevorzugter Parameter, Eigenschaften und Bestandteile der Erfindung. Spezielle und/oder bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung werden nachfolgend genauer beschrieben. Sofern nicht anders angegeben, lassen sich bevorzugte Aspekte oder Ausführungsformen der Erfindung mit anderen Aspekten oder Ausführungsformen der Erfindung, insbesondere mit anderen bevorzugten Aspekten oder Ausführungsformen kombinieren; dies gilt für Aspekte bzw. Ausführungsformen erfindungsgemäßer Stahlerzeugnisse,

Verfahren und Verwendungen. Die Kombination von jeweils bevorzugten Aspekten und Ausführungsformen miteinander ergibt jeweils wieder bevorzugte Aspekte oder Ausführungsformen der Erfindung.

[0016] Die vorliegende Erfindung betrifft in ihren Kategorien erfindungsgemäße schmelztauchbeschichtete Stahlerzeugnisse mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung, erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses mit einer Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung und die erfindungsgemäße Verwendung einer Vorrichtung zum Schmelztauchbeschichten von Stahlsubstraten zur Herstellung eines schmelztauchbeschichteten Stahlsubstrats mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung. Ausführungsformen, Aspekte oder Eigenschaften, die im Zusammenhang mit einer dieser Kategorien beschrieben oder als bevorzugt beschrieben werden, gelten jeweils entsprechend bzw. sinngemäß auch für die jeweils anderen Kategorien, und umgekehrt.

[0017] Sofern im Folgenden erfindungsgemäße schmelztauchbeschichtete Stahlerzeugnisse mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung, erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung sowie erfindungsgemäße Verwendungen einer Vorrichtung zum Schmelztauchbeschichten von Stahlsubstraten zur Herstellung eines schmelztauchbeschichteten Stahlsubstrats mit Zink-Magnesium-Beschichtung beschrieben werden, welche näher bestimmte Ausführungsformen, Bestandteile oder Merkmale "umfassen" oder "enthalten", sollen jeweils auch die in einem engeren Umfang zu verstehenden entsprechenden Varianten der besagten schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisse mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung, Verfahren bzw. Verwendungen mit offenbart sein, welche aus diesen jeweils näher bestimmten Ausführungsformen, Bestandteilen oder Merkmalen "bestehen".

[0018] Eigene Untersuchungen haben überraschenderweise ergeben, dass schmelztauchbeschichtete Stahlerzeugnisse mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung, welche eine zwischen dem Stahlsubstrat und der Beschichtung angeordnete Zwischenschicht umfassend Fe_2Al_5-Kristalle mit einem mittleren Kristallkorndurchmesser von größer als 200 nm umfassen, überraschenderweise eine im Vergleich zu herkömmlichen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnissen mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung (mit deutlich kleineren Fe_2Al_5-Kristallen in der Zwischenschicht) drastisch reduzierte Anzahl an Oberflächenfehlern (insbesondere des Typs Tannenbaum) aufweisen.

[0019] Die vorstehend genannte primäre Aufgabe wird somit gemäß einem ersten Aspekt der Erfindung durch ein schmelztauchbeschichtetes Stahlerzeugnis mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung gelöst, umfassend

- ein Stahlsubstrat,
- eine Beschichtung aus einer Zink, Magnesium und Aluminium umfassenden Legierung,
- eine zwischen dem Stahlsubstrat und der Beschichtung angeordnete Zwischenschicht (auch Grenzschicht genannt) umfassend Fe_2Al_5-Kristalle, deren mittlerer Kristallkorndurchmesser größer ist als 200 nm,

wobei in der Gesamtmasse aus der Beschichtung und der Zwischenschicht Zink in einem Anteil von zumindest 90 Massenprozent sowie Magnesium und Aluminium in einem Anteil von zusammen mindestens 1,5 Massenprozent enthalten sind.

[0020] Schmelztauchbeschichtete Stahlerzeugnisse mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung enthalten regelmäßig eine Zwischenschicht umfassend Fe_2Al_5-Kristalle (das heißt Verbindungen der intermetallischen Phase Fe_2Al_5) zwischen dem Stahlsubstrat und der Beschichtung. Eine solche Zwischenschicht bildet sich nach dem Eintauchen des zu beschichtenden Stahlsubstrats in das mit schmelzflüssiger Zink-Aluminium-Magnesium-Legierung befüllte Schmelzbad durch Reaktion des in der schmelzflüssigen Zink-Legierung enthaltenen Aluminiums mit dem im Stahlsubstrat enthaltenen Eisen. Die sich unmittelbar auf dem Stahlsubstrat ausbildende Zwischenschicht umfassend Fe_2Al_5-Kristalle dient zum einen als Haftvermittler zwischen dem Stahlsubstrat und der sich darauf befindenden Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung und verhindert zum anderen eine weitere Diffusion des Eisens aus dem Stahlsubstrat in die Beschichtung, sodass etwa die Ausbildung schlecht haftender und spröder Eisen-Zink-Schichten (intermetallischer Eisen-Zink-Verbindungen) auf dem Stahlsubstrat inhibiert wird.

[0021] Die in der Zwischenschicht eines herkömmlichen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung enthaltenen Fe_2Al_5-Kristalle weisen üblicherweise einen mittleren Korndurchmesser von nur wenigen Nanometern auf. Größere Fe_2Al_5-Kristalle, deren mittlerer Kristallkorndurchmesser im Allgemeinen größer ist als 200 nm, sind hingegen zum Beispiel in schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnissen mit Zink-Aluminium-Beschichtung (d.h. schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnissen ohne Magnesium in der Beschichtung) vorhanden.

[0022] Überraschenderweise hat sich nunmehr in umfangreichen eigenen Experimenten gezeigt, dass (i) die Erzeugung von eben solchen größeren Fe_2Al_5-Kristallen (deren mittlerer Kristallkorndurchmesser größer ist als 200 nm) in der Zwischenschicht eines schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung zielgerichtet und reproduzierbar möglich ist und sogar (ii) eine deutliche Verringerung der Anzahl und des Flächenanteils von Oberflächenfehlern in der entsprechenden Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung bewirkt.

[0023] Dass die Anwesenheit von größeren Fe_2Al_5-Kristallen in der Zwischenschicht eines schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung dazu führt, dass die Anzahl und der Flächenanteil von Oberflächenfehlern in der Beschichtung reduziert ist, ist schon deshalb überraschend, weil in der Fachliteratur bislang

kein Zusammenhang zwischen der Größe von Fe_2Al_5-Kristallen in einer Zwischenschicht zwischen Stahlsubstrat und einer Beschichtung aus einer Zinklegierung und der Qualität bzw. Quantität von Oberflächenfehlern in der besagten Beschichtung diskutiert wurde. Es ist somit ein Verdienst der vorliegenden Erfindung, diesen Zusammenhang überhaupt erkannt und nachgewiesen zu haben.

[0024] Dass der vorstehend genannte vorteilhafte Einfluss eines vergrößerten mittleren Kristallkorndurchmessers der Fe_2Al_5-Kristalle auf die Oberflächenfehler in Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtungen bislang unbekannt war, lässt sich insbesondere dadurch erklären, dass Fe_2Al_5-Kristalle mit einem mittleren Kristallkorndurchmesser von größer als 200 nm mittels herkömmlichen Verfahren zur Herstellung von schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnissen mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung gar nicht erhältlich sind.

[0025] Die erfinderische Leistung der vorliegenden Erfindung bestand mit anderen Worten vornehmlich in der zielgerichteten Erzeugung der für Zink-Aluminium-Magnesium-schmelztauchbeschichtete Stahlerzeugnisse bislang nicht bekannten "großen" Fe_2Al_5-Kristalle in der zwischen dem Stahlsubstrat und der Beschichtung angeordneten Zwischenschicht und der damit einhergehenden Lehre, dass die Erzeugung solcher "großen" Fe_2Al_5-Kristalle eine Verringerung der Oberflächenfehler in der Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung bewirkt.

[0026] In den von der Zwischenschicht eines erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses umfassten Fe_2Al_5-Kristallen können in üblicher Weise neben Eisen und Aluminium ein oder mehrere weitere chemische Elemente, insbesondere Zink und/oder Magnesium, gelöst oder sonst wie vorhanden sein. Vorzugsweise ist jedoch der in den Fe_2Al_5-Kristallen vorhandene bzw. gelöste Anteil an Zink und/oder Magnesium, vorzugsweise der Anteil sämtlicher anderer Elemente, kleiner als 23 Massenprozent, bezogen auf die Gesamtmasse der Fe_2Al_5-Kristalle in der Zwischenschicht, besonders vorzugsweise kleiner als 19 Massenprozent, ganz besonders vorzugsweise kleiner als 14 Massenprozent. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfassen die Fe_2Al_5-Kristalle in der Zwischenschicht des erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses neben Eisen und Aluminium lediglich unvermeidliche Verunreinigungen bzw. keine weiteren Elemente. Typische elementare Zusammensetzungen der Fe_2Al_5-Kristalle ergeben sich in einem solchen Fall aus dem Homogenitätsbereich der intermetallischen Phase Fe_2Al_5, welche dem Fachmann aus allgemein anerkannten Aluminium-Eisen-Phasendiagrammen bekannt ist.

[0027] Der vorstehend genannte sowie nachfolgend in den Ansprüchen definierte mittlere Kristallkorndurchmesser der Fe_2Al_5-Kristalle wird ermittelt, indem ein Stück des erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses, welches eine Oberfläche von 25 x 15 mm^2 aufweist, derart mit (rauchender) Salpetersäure behandelt bzw. angebeizt wird, dass die Beschichtung aus einer Zink, Magnesium und Aluminium umfassenden Legierung in Lösung geht. Durch die (rauchende) Salpetersäure werden die Fe_2Al_5-Kristalle größtenteils nicht angegriffen. Mittels Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FE-REM) wird anschließend die so präparierte Probenoberfläche bei einer 50000-fachen optischen Vergrößerung untersucht. Hierzu werden zehn zufällig ausgewählte Fe_2Al_5-Kristalle ausgemessen, wobei jeweils die größte laterale Erstreckung in der zweidimensionalen Abbildung der einzelnen Fe_2Al_5-Kristalle berücksichtigt wird. Die Ausmessung der Fe_2Al_5-Kristalle erfolgt typischerweise unter Verwendung eines geräteinternen kalibrierten Maßbands. Aus den zehn erhaltenen Durchmessern wird ein arithmetischer Mittelwert gebildet, welcher als mittlerer Kristallkorndurchmesser der Fe_2Al_5-Kristalle bezeichnet wird.

[0028] Wie vorstehend bereits ausgeführt, steht die "zwischen dem Stahlsubstrat und der Beschichtung angeordnete Zwischenschicht umfassend Fe_2Al_5-Kristalle" im direkten Kontakt zum Stahlsubstrat. Mit anderen Worten sind irgendwelche zwischen der Zwischenschicht umfassend Fe_2Al_5-Kristalle und dem Stahlsubstrat angeordneten Schichten nicht vorhanden.

[0029] In gleicher Weise steht die Zwischenschicht umfassend Fe_2Al_5-Kristalle im direkten Kontakt zu der Beschichtung aus einer Zink, Magnesium und Aluminium umfassenden Legierung. Auch insoweit sind irgendwelche zwischen der Zwischenschicht umfassend Fe_2Al_5-Kristalle und der Beschichtung aus einer Zink, Magnesium und Aluminium umfassenden Legierung angeordneten Schichten nicht vorhanden, insbesondere keine zusätzliche Schicht aus einer lediglich Zink und Aluminium umfassenden Legierung.

[0030] In einem erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnis kann die Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung trotz des Vorhandenseins einer zwischen dem Stahlsubstrat und der Beschichtung angeordneten Zwischenschicht umfassend Fe_2Al_5-Kristalle an manchen Stellen durchaus in direktem Kontakt mit dem Stahlsubstrat stehen. Bevorzugt ist jedoch ein erfindungsgemäßes schmelztauchbeschichtetes Stahlerzeugnis, wobei zumindest 90% der Fläche der Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung durch die zwischen dem Stahlsubstrat und der Beschichtung angeordnete Zwischenschicht umfassend Fe_2Al_5-Kristalle vom Stahlsubstrat getrennt ist, vorzugsweise zumindest 95 %, bevorzugt die gesamte Fläche der Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung.

[0031] Es versteht sich, dass die unmittelbaren (bereits vorstehend erläuterten) Vorteile der erfindungsgemäßen Anwesenheit der zwischen dem Stahlsubstrat und der Beschichtung angeordneten Zwischenschicht umfassend (vergleichsweise große) Fe_2Al_5-Kristalle nur dort zum Tragen kommen, wo die Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung im direkten Kontakt mit der Zwischenschicht steht. Aus diesem Grund wird der Fachmann Sorge tragen, dass ein hoher Anteil der Fläche der Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung im direkten Kontakt mit der Zwischenschicht steht.

[0032] Die zwischen dem Stahlsubstrat und der Beschichtung angeordnete Zwischenschicht des erfindungsgemäßen

schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses kann neben Fe_2Al_5-Kristallen noch andere Bestandteile wie z. B. Kristalle einer anderen (intermetallischen) Eisen-Aluminium-Verbindung oder Kristalle einer (intermetallischen) Eisen-Zink-Verbindung umfassen. Insbesondere kann die zwischen dem Stahlsubstrat und der Beschichtung angeordnete Zwischenschicht eines erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses neben Fe_2Al_5-Kristallen auch Kristalle der ζ- (zeta-) und/oder der δ- (delta-) Phase des Eisen-Zink-Phasendiagramms enthalten, wobei in den jeweiligen Kristallen vorzugsweise Anteile an Aluminium gelöst sind.

[0033] Bevorzugt stellen die von der Zwischenschicht umfassten Fe_2Al_5-Kristalle den flächen-und/oder massenbezogenen Hauptbestandteil der Zwischenschicht eines erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses dar. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die zwischen dem Stahlsubstrat und der Beschichtung angeordnete Zwischenschicht zudem neben Fe_2Al_5-Kristallen keine weiteren Kristalle.

[0034] Wie vorstehend bereits erwähnt, sind Beschichtungen aus einer Zink, Magnesium und Aluminium umfassenden Legierung für ihre hervorragenden korrosionsschützenden Eigenschaften bekannt.

[0035] Die vorteilhaften korrosionsschützenden Eigenschaften von Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtungen im Vergleich zu z.B. Zink-Aluminium-Beschichtungen (ohne Magnesium) oder reinen Zink-Beschichtungen wurden vorstehend bereits ausführlich erläutert. Zusätzlich sei darauf hingewiesen, dass Aluminiumzusätze in der Beschichtung auch einen vorteilhaften dekorativen Zweck erfüllen, da bereits Mengen von 0,1 Massenprozent, bezogen auf die Gesamtmasse aus der Beschichtung und der Zwischenschicht, ausreichen, um den erhaltenen Beschichtungen einen deutlichen Glanz zu verleihen. Ferner bewirkt die Anwesenheit von Aluminium typischerweise die Ausbildung einer sehr dünnen (typischerweise 2 - 10 nm dicken) Aluminium-Oxyhydroxid-Passivschicht auf der Oberfläche der Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung, welche als Hauptbestandteil Al_2O_3 umfasst und dem schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnis einen zusätzlichen Schutz verleiht.

[0036] Die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung in der Gesamtmasse aus der Beschichtung und der Zwischenschicht erfolgt nasschemisch, die Verwendung der "Inductive Coupled Plasma" (ICP) Spektroskopie ist dabei bevorzugt, insbesondere bevorzugt ist die Methode der ICP-OES (optical emission spectroscopy). Sämtliche im vorliegenden Text offenbarten Messwerte wurden mittels ICP-OES bestimmt, sofern nicht anders angegeben. Beschichtung und Zwischenschicht können mittels selektiver Auflösungstechniken ("selective dissolution technique", vgl. Schuhmacher et al., Proceedings of The 4th Internationa] Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'98), 1998, Chiba, Japan, The Iron and Sleet Institute of Japan, insbesondere Seite 820) vom Stahlsubstrat abgetrennt werden. Als Ätzmittel können (gegebenfalls in einem mehrstufigen Verfahren) Salpetersäure und verdünnte Salzsäure eingesetzt werden (vgl. erneut Schuhmacher et al., aaO), der Einsatz von inhibierter Salzsäure ist ebenfalls möglich. Eine eventuell vorhandene Aluminium-Oxyhydroxid-Passivschicht auf der Oberfläche der Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung kann durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge entfernt werden (vgl. erneut Schuhmacher et al, aaO).

[0037] Da die dünne Zwischenschicht im Vergleich zur Beschichtung typischerweise nur einen sehr geringen Anteil an der Gesamtmasse aus Beschichtung und Zwischenschicht darstellt, entsprechen die ermittelten elementaren Zusammensetzungen für die Gesamtmasse aus der Beschichtung und der Zwischenschicht typischerweise auch näherungsweise der elementaren Zusammensetzung der Beschichtung allein.

[0038] Eine Bestimmung der elementaren Zusammensetzung in der Gesamtmasse aus Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung und Zwischenschicht von erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnissen kann auch mittels Glimmentladungsspektroskopie (GDOES) gemäß der ISO-Norm 11505:2012 ("Surface chemical analysis - General procedure for quantitative compositional depth profiling by glow discharge optical emission spectrometry") erfolgen. Bei diesem Messverfahren wird durch Anlegen von Hochspannung an eine mit Argongas gespülte Glimmentladungslampe ein Plasma erzeugt. Mit Hilfe des Plasmas werden einerseits Ionen für einen Sputterprozess erzeugt (um die zu untersuchende Oberfläche abzutragen) und andererseits werden die abgetragenen Atome zur Emissionsstrahlung angeregt. Das emittierte Licht wird in einem Polychromator spektral zerlegt und die Lichtintensität wird durch Photomultiplier in elektrische Signale umgewandelt. Anschließend werden diese Signale in einer PC-gestützten Steuer- und Auswerteeinheit digitalisiert und ausgewertet.

[0039] Als Stahlsubstrat für das erfindungsgemäße schmelztauchbeschichtete Stahlerzeugnis eignet sich jedwede Art von Stahlwerkstoff, unabhängig von seiner Stahlzusammensetzung und Form. Das für das schmelztauchbeschichtete Stahlerzeugnis zum Einsatz kommende Stahlsubstrat kann zudem sowohl in "Reinform", d.h. in Form eines einzelnen homogenen Stahlwerkstoffes, als auch in Form eines Verbundstahls (Stahlsubstrat bestehend aus mehreren Stahlschichten mit gegebenenfalls voneinander abweichender Zusammensetzung, welche durch Walzen, Schweißen oder ähnliche Verfahrensweisen fest miteinander verbunden sind) vorliegen. Grundsätzlich werden an das Stahlsubstrat für das erfindungsgemäße schmelztauchbeschichtete Stahlerzeugnis damit keinerlei besondere Anforderungen gestellt.

[0040] Bevorzugt ist aber ein erfindungsgemäßes schmelztauchbeschichtetes Stahlerzeugnis, wobei das Stahlsubstrat

- ein Flacherzeugnis ist, vorzugsweise ein Stahlband,
  oder

- ein aus einem Flacherzeugnis, vorzugsweise einem Stahlband, hergestellter Artikel ist.

[0041] Flacherzeugnisse wie vorzugsweise Stahlbänder (auch bezeichnet als Flachstahlbänder) bzw. aus einem Flacherzeugnis, vorzugsweise einem Stahlband, hergestellte Artikel (wie z.B. Stahlbleche) sind als Stahlsubstrat für erfindungsgemäße schmelztauchbeschichtete Stahlerzeugnisse bevorzugt, da Flacherzeugnisse zum einen aufgrund ihrer flachen Form besonders gut geeignet für das Auftragen einer Schutzschicht mittels Schmelztauchbeschichten sind (herkömmliche, in der industriellen Fertigung etablierte Vorrichtungen zum Schmelztauchbeschichten sind in der Regel auf die Behandlung von Endlosbändern ausgelegt, welche durch Verschweißen einzelner Flacherzeugnisse wie Stahlbänder erhalten werden, und zum anderen auf dem Markt (z. B. in der Automobil-, der Bau-, der Hausgeräte- und der Verpackungsindustrie) eine hohe Nachfrage nach schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnissen auf Basis von Flacherzeugnissen bzw. auf Basis von aus Flacherzeugnissen hergestellten Artikeln besteht.

[0042] Die Dicke des Stahlsubstrats eines erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses liegt vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 6,5 mm, bevorzugt im Bereich von 0,4 bis 3 mm und besonders bevorzugt im Bereich von 0,4 bis 2 mm.

[0043] Die Breite des Stahlsubstrats eines erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses liegt vorzugsweise im Bereich von 20 bis 2000 mm, bevorzugt im Bereich von 400 mm bis 1800 mm, besonders bevorzugt im Bereich von 600 bis 1600 mm, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 800 bis 1600 mm und am bevorzugtesten im Bereich von 1000 bis 1600 mm.

[0044] Andere Dicken und Breiten können jedoch abhängig von den Bedürfnissen des Einzelfalls gewählt werden.

[0045] Weiter oben im Text wurde bereits ausgeführt, dass die überraschend niedrige Anzahl an Oberflächenfehlern in der Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung eines erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses auf die Erzeugung von Fe_2Al_5-Kristallen in der Zwischenschicht des schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses mit einem vergleichsweise großen mittleren Kristallkorndurchmesser von größer als 200 nm zurückzuführen ist. Es ist daher ein erfindungsgemäßes schmelztauchbeschichtetes Stahlerzeugnis bevorzugt (insbesondere ein erfindungsgemäßes schmelztauchbeschichtetes Stahlerzeugnis, wie vorstehend oder nachfolgend als bevorzugt bezeichnet), wobei
die Dicke der Zwischenschicht zumindest abschnittsweise im Bereich von 200 bis 1000 nm liegt, vorzugsweise im Bereich von 400 bis 600 nm
und/oder
die Zwischenschicht Fe_2Al_5-Kristalle umfasst, deren mittlerer Kristallkorndurchmesser größer ist als 400 nm und/oder im Bereich von 200 nm bis 1000 nm liegt, besonders bevorzugt im Bereich von 400 nm bis 1000 nm liegt.

[0046] Es versteht sich, dass die Dicke der Zwischenschicht umfassend Fe_2Al_5-Kristalle im direkten Zusammenhang mit dem mittleren Kristallkorndurchmesser der von der Zwischenschicht umfassten Fe_2Al_5-Kristalle steht (je größer der mittlere Kristallkorndurchmesser der von der Zwischenschicht umfassten Fe_2Al_5-Kristalle ist, desto dicker wird zwangsläufig auch die Zwischenschicht sein). Das Vorliegen von besonders großen Fe_2Al_5-Kristallen in der Zwischenschicht des erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses bedingt somit zwangsläufig auch das Vorliegen einer besonders dicken Zwischenschicht.

[0047] Methoden zur Bestimmung der Dicke der Zwischenschicht des erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses sind dem Fachmann bekannt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung erfolgt die Bestimmung der Dicke der Zwischenschicht vorzugsweise durch rasterelektronenmikroskopische Untersuchung von Querschliffen des erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses, wobei die im Rasterelektronenmikroskop erkennbare Zwischenschicht mittels eines geräteinternen kalibrierten Maßbands vermessen wird.

[0048] Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes schmelztauchbeschichtetes Stahlerzeugnis (insbesondere ein erfindungsgemäßes schmelztauchbeschichtetes Stahlerzeugnis, wie vorstehend oder nachfolgend als bevorzugt bezeichnet), wobei der Anteil an Magnesium in der Gesamtmasse aus Beschichtung und Zwischenschicht im Bereich von 0,5 bis 6,0 Massenprozent liegt, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 5,0 Massenprozent, besonders vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 1,2 Massenprozent, bezogen auf die Gesamtmasse aus der Beschichtung und der Zwischenschicht
und/oder
wobei der Anteil an Aluminium in der Gesamtmasse aus Beschichtung und Zwischenschicht im Bereich von 0,5 bis 2,0 Massenprozent liegt, vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 2,0 Massenprozent, besonders vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 1,7 Massenprozent, bezogen auf die Gesamtmasse aus der Beschichtung und der Zwischenschicht.

[0049] Besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes schmelztauchbeschichtetes Stahlerzeugnis, wobei der Anteil an Magnesium in der Gesamtmasse aus Beschichtung und Zwischenschicht im Bereich von 0,5 bis 6,0 Massenprozent liegt, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 5,0 Massenprozent, besonders vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 1,2 Massenprozent oder von 1,1 bis 1,6 Massenprozent, bezogen auf die Gesamtmasse aus der Beschichtung und der Zwischenschicht
und wobei der Anteil an Aluminium in der Gesamtmasse aus Beschichtung und Zwischenschicht im Bereich von 0,5 bis 2,0 Massenprozent liegt, vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 2,0 Massenprozent, besonders vorzugsweise im Bereich

von 1,0 bis 1,7 oder von 1,5 bis 2,5 Massenprozent , bezogen auf die Gesamtmasse aus der Beschichtung und der Zwischenschicht
und wobei der Anteil an Eisen in der Gesamtmasse aus Beschichtung und Zwischenschicht im Bereich von 0,01 bis 2,0 Massenprozent liegt, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 1,5 Massenprozent, besonders vorzugsweise im Bereich von 0,3 bis 1,0 Massenprozent, insbesondere im Bereich 0,3 bis 0,8 Massenprozent, bezogen auf die Gesamtmasse aus der Beschichtung und der Zwischenschicht
und wobei der Rest der Gesamtmasse aus Beschichtung und Zwischenschicht aus Zink und unvermeidbaren Verunreinigungen besteht.

[0050] Die vorstehend genannten bevorzugten Anteile an Magnesium bzw. Aluminium in der Gesamtmasse aus Beschichtung und Zwischenschicht bewirken eine besonders hohe korrosive Schutzwirkung. Der Eisenanteil ergibt sich automatisch bei der Beschichtung.

[0051] Hinsichtlich der bevorzugten Methode zur Bestimmung des Anteils an Magnesium bzw. Aluminium in der Gesamtmasse aus Beschichtung und Zwischenschicht sei auf die vorstehenden Ausführungen betreffend die Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung der Gesamtmasse aus Beschichtung und Zwischenschicht verwiesen, welche hier entsprechend gelten.

[0052] Besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes schmelztauchbeschichtetes Stahlerzeugnis (insbesondere ein erfindungsgemäßes schmelztauchbeschichtetes Stahlerzeugnis, wie vorstehend oder nachfolgend als bevorzugt bezeichnet), wobei das Stahlerzeugnis zumindest abschnittweise, bei einem Stahlband vorzugsweise im Bereich eines Abschnitts mit einer Länge von 3 oder mehr Metern, weniger als 5, vorzugsweise weniger als 3, bevorzugt höchstens 1, besonders bevorzugt keinen Oberflächenfehler des Typs Tannenbaum pro Quadratmeter Oberfläche besitzt.

[0053] Wie bereits weiter oben im Text erläutert, ist das Auftreten von Oberflächenfehlers des Typs Tannenbaum für schmelztauchbeschichtete Stahlerzeugnisse mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung besonders typisch und, insbesondere da solche Oberflächenfehler in anderen typischen Schmelztauchbeschichtungen teilweise überhaupt nicht auftreten, auch charakteristisch für Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtungen (hinsichtlich der Definition des Oberflächenfehlers des Typs Tannenbaum sei auf die entsprechenden Ausführungen weiter oben im Text und auf die beigefügten Figuren verwiesen). Da jeder Oberflächenfehler des Typs Tannenbaum zu einer Schwächung der korrosiven Schutzwirkung der Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung beiträgt, sind insbesondere erfindungsgemäße schmelztauchbeschichtete Stahlerzeugnisse bevorzugt, welche eine möglichst niedrige Anzahl, vorzugsweise keine solcher Oberflächenfehler des Typs Tannenbaum aufweisen.

[0054] Die quantitative Bestimmung der Oberflächenfehler des Typs Tannenbaum in der Beschichtung eines erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses erfolgt vorzugsweise durch Detektion und Auszählung der entsprechenden Oberflächenfehler auf einem charakteristischen Stück des zu untersuchenden erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses, welches eine Fläche von 1 oder mehr Quadratmetern aufweist. Die Detektion der Oberflächenfehler kann hierbei sowohl mit bloßem Auge als auch (licht-)mikroskopisch erfolgen. Nach Auszählung der Oberflächenfehler des Typs Tannenbaum werden diese auf die Größe der untersuchten Oberfläche normiert, sodass ein Wert mit der Einheit "Oberflächenfehler des Typs Tannenbaum pro Quadratmeter Oberfläche" erhalten wird.

[0055] Da schmelztauchbeschichtete Stahlerzeugnisse mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung neben Oberflächenfehlern des Typs Tannenbaum noch weitere Oberflächenfehler (bzw. Benetzungsstörungen) aufweisen können, welche ebenfalls zu einer Schwächung der korrosiven Schutzwirkung und/oder zu einem ästhetischen Makel des schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses beitragen, ist ein erfindungsgemäßes schmelztauchbeschichtetes Stahlerzeugnis (insbesondere ein erfindungsgemäßes schmelztauchbeschichtetes Stahlerzeugnis, wie vorstehend als bevorzugt bezeichnet) bevorzugt, wobei das Stahlerzeugnis (insgesamt) weniger als 200 cm^2, vorzugsweise weniger als 100 cm^2 an Oberflächenfehlern des Typs Tannenbaum pro Quadratmeter Oberfläche besitzt.

[0056] Die quantitative Bestimmung der Oberflächenfehler des Typs Tannenbaum erfolgt in diesem Fall vorzugsweise durch Detektion und Vermessung der auf einem charakteristischen Stück des zu untersuchenden erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses (welches eine Fläche von 1 oder mehr Quadratmetern aufweist) detektierten Oberflächenfehler, wobei die Vermessung der Oberflächenfehler entweder per Hand (unter Zuhilfenahme eines entsprechenden Messinstruments wie eines Messschiebers) oder mittels digitaler Bildanalyse von (gegebenenfalls lichtmikroskopischen) Bildern der jeweiligen untersuchten Oberfläche und ihren Oberflächenfehlern erfolgt. Die so bestimmte Gesamtoberfläche sämtlicher detektierter Oberflächenfehler des Typs Tannenbaum wird nachfolgend auf die Größe der untersuchten Oberfläche normiert, sodass ein Wert mit der Einheit "cm^2 an Oberflächenfehlern pro Quadratmeter Oberfläche" erhalten wird.

[0057] Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses mit einer Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung, vorzugsweise eines erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses, umfassend

- ein Stahlsubstrat,

- eine Beschichtung aus einer Zink, Magnesium und Aluminium umfassenden Legierung,
- eine zwischen dem Stahlsubstrat und der Beschichtung angeordnete (und direkt an Stahlsubstrat und Beschichtung angrenzende) Zwischenschicht umfassend Fe_2Al_5-Kristalle, deren mittlerer Kristallkorndurchmesser größer ist als 200 nm,

wobei in der Gesamtmasse aus der Beschichtung und der Zwischenschicht Zink in einem Anteil von zumindest 90 Massenprozent sowie Magnesium und Aluminium in einem Anteil von zusammen mindestens 1,5 Massenprozent enthalten sind, mit folgenden Schritten:

- Herstellen oder Bereitstellen eines Stahlsubstrats

- Beschichten des Stahlsubstrats durch zumindest zweistufiges Schmelztauchen, so dass in der resultierenden Gesamtmasse von Beschichtung und Zwischenschicht (vergleiche die Diskussion des erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses) insgesamt Zink in einem Anteil von zumindest 90 Massenprozent sowie Magnesium und Aluminium in einem Anteil von zusammen mindestens 1,5 Massenprozent enthalten sind, wobei

  in einer ersten Stufe das Stahlsubstrat in eine erste schmelzflüssige Zink-Legierung in einem ersten Behältnis eingetaucht wird

  und

  in einer zweiten Stufe das aus der ersten Stufe resultierende Produkt in eine zweite schmelzflüssige Zink-Legierung in einem zweiten Behältnis eingetaucht wird,

  wobei

  die erste schmelzflüssige Zink-Legierung Aluminium enthält, zur Ausbildung von (den vorstehend diskutierten) Fe_2Al_5-Kristallen (vgl. die Ausführungen zur Zwischenschicht eines erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses),

  die zweite schmelzflüssige Zink-Legierung Zink, Magnesium und Aluminium enthält,

  der Anteil an Magnesium in der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung geringer ist als der Anteil an Magnesium in der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung und

  der Anteil an Aluminium in der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung geringer ist als der Anteil an Aluminium in der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung.

[0058] Bezüglich der Erläuterung des durch das erfindungsgemäße Verfahren herzustellenden schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses sei auf die vorstehende Diskussion zu erfindungsgemäßen und bevorzugten erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnissen verwiesen, die hier entsprechend zutrifft. Erfindungsgemäße schmelztauchbeschichtete Stahlerzeugnisse, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar oder hergestellt sind, sind bevorzugt.

[0059] Wie weiter oben im Text bereits ausgeführt, besteht die erfinderische Leistung der vorliegenden Erfindung unter anderem in der Erzeugung von besonders großen Fe_2Al_5-Kristallen mit einem mittleren Kristallkorndurchmesser von größer als 200 nm in der zwischen dem Stahlsubstrat und der Beschichtung angeordneten Zwischenschicht des schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung. Dass die Erzeugung derart großer Fe_2Al_5-Kristalle in der Zwischenschicht eines Zink-Aluminium-Magnesium-schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses bislang nicht bekannt war, liegt wohl maßgeblich daran, dass solch große Fe_2Al_5-Kristalle mittels herkömmlicher Verfahren zur Herstellung von schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnissen mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung nicht zugänglich sind.

[0060] In Verfahren zur Herstellung eines schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses erfolgt das Beschichten des Stahlsubstrats durch (in aller Regel einstufiges) Schmelztauchen. Hierfür wird das zu beschichtende Stahlsubstrat in ein Behältnis enthaltend ein schmelzflüssiges Metall bzw. eine schmelzflüssige Legierung (das "Schmelzbad") getaucht, welche beim Herausziehen des Stahlsubstrats aus dem Schmelzbad und gegebenenfalls nach weiteren Behandlungsschritten teilweise am Stahlsubstrat haften bleibt. Das Trocknen bzw. Erstarren des am Stahlsubstrat anhaftenden flüssigen Metalls bzw. der flüssigen Legierung führt anschließend zur Ausbildung der gewünschten Beschichtung, deren elementare Zusammensetzung regelmäßig jener des zum Schmelztauchen verwendeten schmelzflüssigen Metalls bzw.

jener der zum Schmelztauchen verwendeten schmelzflüssigen Legierung entspricht; geringfügige Abweichungen in der elementaren Zusammensetzung sind dabei möglich und prozessbedingt.

[0061] Schmelztauchbeschichtete Stahlerzeugnisse mit einer Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung werden bislang durch (einstufiges) Eintauchen des zu beschichtenden Stahlsubstrats in eine schmelzflüssige Zink-Legierung enthaltend Zink, Magnesium und Aluminium erhalten, wobei sich nach erfolgtem Herausziehen des Stahlsubstrats aus der schmelzflüssigen Zink-Legierung eine Beschichtung aus einer Zink, Magnesium und Aluminium enthaltenen Legierung ausbildet.

[0062] Herkömmliche schmelztauchbeschichtete Stahlerzeugnisse mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung besitzen regelmäßig eine durchgehende, zwischen dem Stahlsubstrat und der Beschichtung angeordnete Zwischenschicht umfassend Fe_2Al_5-Kristalle, welche sich (wie bereits weiter oben im Text ausgeführt wurde) beim (einstufigen) Eintauchen des Stahlsubstrats in die schmelzflüssige Zink-Legierung enthaltend Magnesium und Aluminium durch Reaktion des im Eisen befindlichen Stahls mit dem in der schmelzflüssigen Zink-Legierung befindlichen Aluminium ausbildet. Die von einer solchen Zwischenschicht eines herkömmlichen Zink-Aluminium-Magnesium-schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses umfassten Fe_2Al_5-Kristalle sind jedoch, wie eigene Untersuchungen gezeigt haben, vergleichsweise klein und besitzen einen mittleren Kristallkorndurchmesser, welcher sich regelmäßig lediglich im zweistelligen Nanometer-Bereich (< 100 nm) bewegt. Größere mittlere Kristallkorndurchmesser für die von der Zwischenschicht umfassten Fe_2Al_5-Kristalle sind mit einem herkömmlichen einstufigen (Tauch-) Verfahren zur Herstellung von schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnissen mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung bislang nicht erzielbar, zumindest nicht im industriellen Maßstab.

[0063] Überraschenderweise hat sich nunmehr gezeigt, dass schmelztauchbeschichtete Stahlerzeugnisse mit einer Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung und in der Zwischenschicht enthaltenen besonders großen Fe_2Al_5-Kristallen herstellbar sind, indem das zu beschichtende Stahlsubstrat vor einem (wie vorstehend erläuterten) Schmelztauchen in einer Zink-Aluminium-Magnesium-Legierung in einer ersten Stufe vorbehandelt wird. Hierfür wird das Stahlsubstrat in eine sich in einem ersten Behältnis befindliche erste schmelzflüssige Zink-Legierung eingetaucht, welche neben Zink hauptsächlich Aluminium und allenfalls einen geringen, vorzugsweise keinen, Anteil an Magnesium aufweist.

[0064] Dieses Eintauchen des Stahlsubstrats in die erste schmelzflüssige Zink-Legierung wird dabei analog zu Verfahren, in denen eine Zink-Aluminium-Beschichtung appliziert wird so durchgeführt, dass sich eine Schicht umfassend Fe_2Al_5-Kristalle auf dem Stahlsubstrat ausbildet, wobei die sich bildenden Fe_2Al_5-Kristalle (wohl aufgrund des Mangels an Magnesium in der schmelzflüssigen Zink-Legierung) einen mittleren Kristallkorndurchmesser von größer als 200 nm erreichen. Nach diesem ersten Schritt erfolgt in einer zweiten Stufe jenes Schmelztauchen, welches zur eigentlichen Ausbildung der Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung führt. Hierfür wird das aus der ersten Stufe resultierende Produkt (vorzuzugsweise unmittelbar anschließend) in eine in einem zweiten (separaten) Behältnis befindliche zweite schmelzflüssige Zink-Legierung enthaltend Zink, Magnesium und Aluminium eingetaucht, wodurch sich nach Herausführen bzw. Herausziehen des Produkts aus der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung eine Beschichtung aus einer Zink, Magnesium und Aluminium umfassenden Legierung auf der zuvor gebildeten Zwischenschicht umfassend Fe_2Al_5-Kristalle ausbildet, welche eine im Vergleich zu aus dem Stand der Technik bekannten Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtungen überraschend niedrige Anzahl an Oberflächenfehlern aufweist.

[0065] Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich somit im Vergleich zu bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnissen mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung insbesondere durch den vorstehend erläuterten zusätzlichen Verfahrensschritt aus, welcher die Ausbildung einer zwischen dem Stahlsubstrat und der Beschichtung angeordneten Zwischenschicht umfassend (vergleichsweise große) Fe_2Al_5-Kristalle mit einem mittleren Kristallkorndurchmesser von größer als 200 nm überhaupt erst ermöglicht. Und diese Zwischenschicht trägt dann überraschenderweise entscheidend zur Reduktion der Oberflächenfehler bei.

[0066] Die Durchführung eines solchen zusätzlichen Verfahrensschritts zum Erreichen des angestrebten Ziels ist daher von besonderer erfinderischen Qualität. Zwar ist dem Fachmann das Beschichten eines Stahlsubstrats durch zumindest zweistufiges Schmelztauchen z.B. bereits aus Dokument EP 1 252 354 B1 bekannt. Jedoch würde der Fachmann, welcher mit der Aufgabe betraut ist, ein Verfahren zur Herstellung eines schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses mit einer Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung mit nennenswertem Anteil an Magnesium und geringer Zahl von Oberflächenfehlern, insbesondere des Typs Tannenbaum, zu entwickeln, nicht auf die Idee kommen, das zu beschichtende Stahlsubstrat hierfür zunächst in eine erste schmelzflüssige Zink-Legierung zu tauchen, welche keinen wesentlichen Anteil an Magnesium, vorzugsweise keinen Anteil an Magnesium, enthält und somit nicht zur Ausbildung der angestrebten Beschichtung aus einer Zink, Magnesium und Aluminium umfassenden Legierung geeignet ist.

[0067] Zur Verhinderung der dauerhaften Ausbildung einer Beschichtung aus einer Zink und Aluminium umfassenden Legierung in der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die erste Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (spezifisch: das erste Schmelztauchen zur Ausbildung der Zwischenschicht umfassend Fe_2Al_5-Kristalle, deren mittlerer Kristallkorndurchmesser größer ist als 200 nm) und die darauffolgende zweite Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (spezifisch: das zweite Schmelztauchen zur Ausbildung der Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung) vorzugsweise "nass-in-nass" durchgeführt. Dies bedeutet, dass die zweite Stufe des erfindungsgemäßen Verfah-

rens vorzugsweise erfolgt, ohne dass gegebenenfalls am aus der ersten Stufe resultierenden Produkt anhaftende erste schmelzflüssige Zink-Legierung erstarrt.

[0068] Eine bevorzugte spezifische Variante zur Vermeidung der Ausbildung einer Beschichtung aus einer Zink und Aluminium umfassenden Legierung nach der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Abblasen einer gegebenenfalls am aus der ersten Stufe resultierenden Produkt anhaftenden ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung, bevor ein Erstarren dieser Anhaftungen der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung einsetzt.

[0069] Weiter alternativ werden anhaftende Mengen an erster Zink-Legierung (Zn-Al-Legierung) nach dem Erstarren durch Ätzen entfernt, z. B. mittels Salpetersäure. Diese Ausgestaltung ist aber für industrielle Anwendungen kaum geeignet.

[0070] Die Zusammensetzung der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung, in welche das Stahlsubstrat im Rahmen der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens eingetaucht wird, ist mitentscheidend für den mittleren Kristallkorndurchmesser der letztendlich in der Zwischenschicht enthaltenen Fe_2Al_5-Kristalle, hat aber keinen signifikanten, vorzugsweise überhaupt keinen Einfluss auf die elementare Zusammensetzung oder Homogenität der sich im Rahmen der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens ausbildenden Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung.

[0071] Wie vorstehend bereits angedeutet, ist es zum Erreichen des mit dem erfindungsgemäßen Verfahren verbundenen technischen Effekts nicht erforderlich, dass die erste schmelzflüssige Zink-Legierung, in welche das Stahlsubstrat im Rahmen der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens eingetaucht wird, völlig frei von Magnesium ist. Vielmehr ist erfindungsgemäß lediglich erforderlich, dass der Anteil an Magnesium in der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung zumindest geringer ist als der Anteil an Magnesium in der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung. Selbstverständlich muss aber die erste schmelzflüssige Zink-Legierung Aluminium enthalten, zur Ausbildung von Fe_2Al_5-Kristallen.

[0072] Der Anteil an Magnesium (falls überhaupt vorhanden) und anderen Elementen (neben dem erforderlichen Elementen Zink und Aluminium) in der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung darf somit einen jeweiligen Wert nicht übersteigen, ab dem im erfindungsgemäßen Verfahren die Ausbildung von Fe_2Al_5-Kristallen mit einem mittleren Kristallkorndurchmesser von größer als 200 nm nicht mehr stattfindet. Die erste schmelzflüssige Zink-Legierung ist somit so zusammengesetzt, dass im erfindungsgemäßen Verfahren die Ausbildung von Fe_2Al_5-Kristallen mit einem mittleren Kristallkorndurchmesser von größer als 200 nm möglich ist.

[0073] Zudem sind selbstverständlich auch im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens nur solche Anteile an Aluminium in der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung zulässig, welche für die Ausbildung von Fe_2Al_5-Kristallen mit einem mittleren Kristallkorndurchmesser von größer als 200 nm geeignet sind.

[0074] Bevorzugt ist daher ein erfindungsgemäßes Verfahren, wobei der Anteil an Aluminium in der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung im Bereich von 0,1 bis 0,3 Massenprozent liegt, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 0,2 Massenprozent, besonders vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 0,22 Massenprozent, bezogen auf die Gesamtmasse der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung, wobei vorzugsweise der Anteil an Magnesium in der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung geringer ist als der Anteil an Aluminium, besonders vorzugsweise geringer ist als 0,1 Massenprozent und ganz besonders vorzugsweise geringer ist als 0,05 Massenprozent.

[0075] Besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, wobei der Anteil an Aluminium in der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung im Bereich von 0,1 bis 0,3 Massenprozent liegt, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 0,2 Massenprozent, besonders vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 0,22 Massenprozent, bezogen auf die Gesamtmasse der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung, wobei vorzugsweise der Anteil an Magnesium in der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung geringer ist als der Anteil an Aluminium, besonders vorzugsweise geringer ist als 0,1 Massenprozent und ganz besonders vorzugsweise geringer ist als 0,05 Massenprozent und wobei und wobei der Rest der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung aus Zink und unvermeidbaren Verunreinigungen besteht.

[0076] Wie eigene Untersuchungen ergeben haben, eignen sich für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere erste schmelzflüssige Zink-Legierungen, deren Anteil an Aluminium bzw. Magnesium in den jeweils vorstehend genannten bevorzugten bzw. besonders bevorzugten Bereichen liegt, da sich insbesondere die vorstehend genannten Anteile an Aluminium bzw. Magnesium in der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung im Rahmen der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Ausbildung von besonders großen Fe_2Al_5-Kristallen (deren mittlerer Kristallkorndurchmesser zumindest größer ist als 200 nm) eignen.

[0077] Ebenfalls bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren (insbesondere ein erfindungsgemäßes Verfahren, wie vorstehend oder nachfolgend als bevorzugt bezeichnet), wobei

der Anteil an Magnesium in der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung im Bereich von 0,5 bis 6,0 Massenprozent liegt, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 5,0 Massenprozent, besonders vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 1,2 Massenprozent, bezogen auf die Gesamtmasse der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung,

und/oder

der Anteil an Aluminium in der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung im Bereich von 0,5 bis 2,0 Massenprozent liegt, vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 2,0 Massenprozent, besonders vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 1,7 Massenprozent, bezogen auf die Gesamtmasse der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung.

[0078] Ebenfalls bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren (insbesondere ein erfindungsgemäßes Verfahren,

wie vorstehend oder nachfolgend als bevorzugt bezeichnet), wobei der Anteil an Magnesium in der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung im Bereich von 0,5 bis 6,0 Massenprozent liegt, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 5,0 Massenprozent, besonders vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 1,2 Massenprozent, bezogen auf die Gesamtmasse der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung,
und wobei der Anteil an Aluminium in der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung im Bereich von 0,5 bis 2,0 Massenprozent liegt, vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 2,0 Massenprozent, besonders vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 1,7 Massenprozent, bezogen auf die Gesamtmasse der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung
und wobei der Rest der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung aus Zink und unvermeidbaren Verunreinigungen besteht.

[0079] Die Zusammensetzung der Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung des herzustellenden schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses wird im Wesentlichen durch die Zusammensetzung der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung bestimmt, welche in der zweiten Stufe, d.h. im Verfahrensschritt des Schmelztauchens zur Ausbildung der Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung, eingesetzt wird.

[0080] Es ist daher vorteilhaft, die Anteile an Magnesium bzw. Aluminium in der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung so einzustellen, dass in der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtungen resultieren, welche eine besonders hohe korrosionsbeständige Schutzwirkung aufweisen. Dies wird durch die vorstehend als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt bezeichneten Anteile an Magnesium bzw. Aluminium in der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung erreicht.

[0081] Außerdem bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren (insbesondere ein erfindungsgemäßes Verfahren, wie vorstehend oder nachfolgend als bevorzugt bezeichnet) zur Herstellung eines erfindungsgemäßen oder bevorzugten erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses mit einer Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung, so wie es in den Ansprüchen definiert und/oder vorstehend angegeben ist.

[0082] Sämtliche Ausführungen zu erfindungsgemäßen und bevorzugten erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnissen gelten für das erfindungsgemäße Verfahren, dessen bevorzugte Ausführungsformen und dessen Produkte entsprechend, *mutatis mutandis,* und umgekehrt.

[0083] Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren (insbesondere ein erfindungsgemäßes Verfahren, wie vorstehend oder nachfolgend als bevorzugt bezeichnet), wobei das Stahlsubstrat ein Flacherzeugnis ist, vorzugsweise ein Stahlband. Bezüglich der Vorteile, die mit dem Einsatz eines Flacherzeugnisses wie vorzugsweise eines Stahlbandes als Stahlsubstrat verbunden sind, sei auf die vorstehende Diskussion zu Flacherzeugnissen und Stahlbändern verwiesen, die hier entsprechend zutrifft.

[0084] Im erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt der zumindest zweistufige Schritt des Beschichtens vorzugsweise kontinuierlich.

[0085] Ein kontinuierliches Beschichten von Flacherzeugnissen wie Stahlbändern ermöglicht eine Automatisierung des Verfahrens und führt so zu einer Effektivitätssteigerung des Beschichtungsprozesses.

[0086] Für eine kontinuierliche Beschichtung werden z.B. einzelne Flacherzeugnisse bzw. Stahlbänder (welche auch als "Coils" bezeichnet werden) vor dem Beschichten vorzugsweise jeweils an den Enden miteinander verschweißt, sodass ein Endlosflacherzeugnis bzw. Endlosstahlband entsteht, welches besonders gut zur kontinuierlichen Beschichtung geeignet ist. Nach Beendigung des Beschichtungsverfahrens erfolgt typischerweise wieder eine Auftrennung des nunmehr schmelztauchbeschichten Endlosflacherzeugnisses bzw. Endlosstahlbandes. Das Produkt sind dann schmelztauchbeschichtete Bänder bzw. (daraus hergestellte) Bleche.

[0087] Bevorzugt ist zudem ein erfindungsgemäßes (vorzugsweise kontinuierliches) Verfahren, wobei der Schritt des Beschichtens so durchgeführt wird, dass das Stahlsubstrat von der ersten Stufe unmittelbar in die zweite Stufe überführt wird.

[0088] Der Begriff "unmittelbar" bringt in diesem Zusammenhang zum Ausdruck, dass zwischen der ersten und der zweiten Stufe des bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahrens keinerlei Kontakt der in der ersten Stufe gebildeten Oberfläche des Stahlsubstrats mit einem anderen flüssigen, vorzugsweise flüssigen oder gasförmigen, Medium als der ersten oder zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung stattfindet; das Stahlsubstrat wird somit direkt (vorzugsweise ohne irgendeinen Zeitverlust) von der ersten Stufe in die zweite Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens überführt.

[0089] Für eine unmittelbare Überführung des Stahlsubstrats von der ersten in die zweite Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es vorteilhaft, wenn das erste Behältnis eine Austrittsöffnung für das in der ersten Stufe behandelte Stahlsubstrat besitzt, über welche das Stahlsubstrat unmittelbar von der ersten Stufe in die zweite Stufe überführt werden kann.

[0090] Die Austrittsöffnung des ersten Behältnisses ist hierbei vorzugsweise derart konzipiert und angeordnet, dass sie einen direkten Übergang des Stahlsubstrats von der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung in die zweite schmelzflüssige Zink-Legierung erlaubt, ohne dass das zu überführende Stahlsubstrat hierfür mit anderen Medien in Kontakt gelangen muss.

[0091] Hinsichtlich der Durchführung einer unmittelbaren Überführung des Stahlsubstrats von der ersten Stufe in die zweite Stufe sei auf das Dokument EP 2954085 B1 verwiesen. Wie in Fig. 2 dieses Dokumentes gut erkennbar ist, wird

hier ein Stahlsubstrat in einer ersten Stufe in eine erste schmelzflüssige Legierung in einem ersten Behältnis eingetaucht (vgl. den gepunkteten Bereich von Fig. 2) und anschließend unmittelbar in eine zweite schmelzflüssige Legierung in einem zweiten Behältnis (vgl. den mit horizontalen Strichen versehenen Bereich von Fig. 2) eingetaucht; das Stahlsubstrat wird somit von einer ersten Stufe unmittelbar in eine zweite Stufe überführt.

[0092] Dieses (im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugte) unmittelbare Überführen des Stahlsubstrats von der ersten in die zweite Stufe stellt zum einen eine effektive Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens dar, da zwischen der ersten und zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens keine Zeit verstreicht. Zum anderen wird durch das unmittelbare Aufeinanderfolgen von erster und zweiter Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Erstarren bzw. Trocknen der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung auf dem Stahlsubstrat vermieden und somit die Ausbildung einer unerwünschten Beschichtung aus einer lediglich Zink und Aluminium umfassenden Legierung verhindert.

[0093] Die vorstehend beschriebene Verfahrensweise des unmittelbaren Überführens des Stahlsubstrats von der ersten in die zweite Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist von anderen zweistufigen Schmelztauchverfahren zu unterscheiden, welche zwischen einem ersten Schmelztauchen (der ersten Stufe) und einem zweiten Schmelztauchen (der zweiten Stufe) noch andere Verfahrensschritte, wie etwa einen Trocknungsschritt, zulassen bzw. konkret vorsehen. In diesem Zusammenhang sei z. B. auf das im Dokument EP 1252354 B1 beanspruchte Verfahren verwiesen, welches gemäß Anspruch 1 zwischen der ersten Stufe der Schmelztauchverzinkung und der zweiten Stufe explizit einen Zwischenschritt in Form eines Abkühlens vorsieht.

[0094] Bei der unmittelbaren Überführung des Stahlsubstrats von der ersten Stufe in die zweite Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens geht von dem Stahlsubstrat in manchen Fällen, abhängig von den Bedingungen des Einzelfalls, eine Schleppwirkung auf die erste schmelzflüssige Zink-Legierung aus. Hierdurch wird an dem Stahlsubstrat und in dessen Nähe eine zur Bewegung des Stahlsubstrats in etwa parallele Strömung der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung in Richtung des zweiten Behältnisses und somit in Richtung der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung erzeugt. Diese parallele Strömung bewirkt in manchen Fällen, dass die erste schmelzflüssige Zink-Legierung in die zweite schmelzflüssige Zink-Legierung übertritt; insbesondere sofern die erste und zweite schmelzflüssige Zink-Legierung im direkten Kontakt miteinander stehen.

[0095] Sofern die erste und zweite schmelzflüssige Zink-Legierung für die Zwecke einer unmittelbaren Überführung des Stahlsubstrats von der ersten in die zweite Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens in direktem Kontakt zueinander stehen (wie im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, vgl. den Aufbau gemäß EP 2 954 085 B1), besteht zudem auch immer die Gefahr einer durch Diffusion verursachten Vermischung (bzw. eines Übertritt der einen Zink-Legierung in die andere) an der Kontaktfläche beider Zink-Legierungen.

[0096] Ein (wenn auch nur teilweiser) Übertritt der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung in die zweite schmelzflüssige Zink-Legierung oder umgekehrt ist in der Regel unerwünscht, da dieser eine Veränderung der bewusst eingestellten Zusammensetzungen von erster und/oder zweiter schmelzflüssiger Zink-Legierung bewirken kann.

[0097] Besonders bevorzugt ist daher ein erfindungsgemäßes Verfahren, wobei der Schritt des Beschichtens so durchgeführt wird, dass das Stahlsubstrat von der ersten Stufe unmittelbar in die zweite Stufe überführt wird und wobei (gleichzeitig) beim Überführen des Stahlsubstrats von der ersten in die zweite Stufe die erste schmelzflüssige Zink-Legierung zumindest im Wesentlichen, vorzugsweise vollständig, daran gehindert wird, in die zweite schmelzflüssige Zink-Legierung überzutreten

und/oder

wobei beim Überführen des Stahlsubstrats von der ersten in die zweite Stufe die zweite schmelzflüssige Zink-Legierung zumindest im Wesentlichen (vorzugsweise vollständig) daran gehindert wird, in die erste schmelzflüssige Zink-Legierung überzutreten.

[0098] Eine wesentliche Verhinderung des Übertritts liegt vor, wenn es zu keiner signifikanten Durchmischung der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung und der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung kommt. Der Al-Gehalt und der Mg-Gehalt in beiden schmelzflüssigen Zink-Legierungen verändert sich bei einer wesentlichen Verhinderung des Übertritts um nicht mehr als 10%, bevorzugt nicht mehr als 5%, aufgrund eines Übertritts der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung in die zweite schmelzflüssige Zink-Legierung und/oder eines Übertritts der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung in die erste schmelzflüssige Zink-Legierung.

[0099] Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die (vollständige oder teilweise) Verhinderung des (jeweiligen) Übertritts von erster und/oder zweiter schmelzflüssiger Zink-Legierung durch Erzeugung oder Intensivierung einer Wirbelströmung, an einer Austrittsöffnung des ersten Behältnisses und/oder in jenem Bereich, über welchen das Stahlsubstrat unmittelbar von der ersten Stufe in die zweite Stufe überführt wird.

[0100] Eine solche Wirbelströmung kann unter anderem dadurch erreicht werden, dass die Überführung des Stahlsubstrats von der ersten Stufe (d.h. vom ersten Behältnis enthaltend die erste schmelzflüssige Zink-Legierung) in die zweite Stufe (d.h. in das zweite Behältnis enthaltend die zweite schmelzflüssige Zink-Legierung) über einen (sich vorzugsweise verjüngenden) Kanal in Form eines Rüssels erfolgt, vgl. erneut den Aufbau gemäß EP 2 954 085 B1.

[0101] Entsprechend bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren (insbesondere ein erfindungsgemäßes Verfah-

ren, wie vorstehend oder nachfolgend als bevorzugt bezeichnet), bei dem das erste Behältnis und das zweite Behältnis so über einen Rüssel miteinander verbunden sind, dass das Stahlsubstrat das erste Behältnis über den Rüssel verlässt und in das zweite Behältnis über den Rüssel eintritt. Hier verjüngt sich vorzugsweise die Innenweite des Rüssels zu dessen Austrittsöffnung hin zumindest über eine Teillänge desselben.

[0102] Der das erste und zweite Behältnis verbindende Rüssel wird hierbei mit erster schmelzflüssiger Zink-Legierung gefüllt und so angeordnet, dass die Austrittsöffnung des Rüssels (d.h. die Öffnung, über welche das Stahlsubstrat unmittelbar von der ersten Stufe in die zweite Stufe überführt wird), in die zweite schmelzflüssige Zink-Legierung im zweiten Behältnis eintaucht.

[0103] Der (sich vorzugsweise verjüngende) Rüssel bewirkt vermutlich, dass die vorstehend beschriebene parallele Strömung am Stahlsubstrat in eine Wirbelströmung umgewandelt bzw. eine bereits am Stahlsubstrat vorhandene geringfügig ausgeprägte Wirbelströmung intensiviert wird, welche sich auf die im Rüssel befindliche schmelzflüssige erste Zink-Legierung überträgt. Jedenfalls wird so dafür gesorgt, dass während der unmittelbaren Überführung des Stahlsubstrats von der ersten in die zweite Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens zumindest ein Großteil der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung im das erste und zweite Behältnis verbindenden Rüssel verbleibt und die erste schmelzflüssige Zink-Legierung während des Überführens des Stahlsubstrats von der ersten in die zweite Stufe somit zumindest im Wesentlichen, vorzugsweise vollständig, daran gehindert wird, in die zweite schmelzflüssige Zink-Legierung überzutreten.

[0104] Vorzugsweise trägt eine an der Austrittsöffnung des Rüssels ebenfalls vorherrschende Wirbelströmung dazu bei, dass zumindest im Wesentlichen (vorzugsweise vollständig) ein Übertritt der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung in die (im Rüssel enthaltene) erste schmelzflüssige Zink-Legierung unterbleibt.

[0105] Eine angestrebte stark ausgeprägte Wirbelströmung wird dabei, wie in EP 2 954 085 B1 bereits dargelegt, aufgrund des Bernoulli-Effekts vorzugsweise dadurch erreicht, dass sich die Innenweite bzw. lichte Innenhöhe des Rüssels zu dessen Austrittsöffnung hin zumindest über einer Teillänge desselben stetig verjüngt.

[0106] Alternativ oder zusätzlich kann sich die Innenweite bzw. lichte Innenhöhe des Rüssels zu dessen Austrittsöffnung hin zumindest über eine Teillänge desselben auch stufenweise in Form eines oder mehrerer Innenweitesprünge (Innenhöhesprünge) und/oder in Form unterschiedlich zueinander abgewinkelter Rüsselwandabschnitte verjüngen. Auch auf diese Weise lässt sich in zuverlässiger Weise eine erhebliche Intensivierung der bevorzugten Wirbelströmung erzielen. Die Realisierung der Verjüngung(en) des Rüssels durch einen oder mehrere Innenweitesprünge und/oder unterschiedlich zueinander abgewinkelte Rüsselwandabschnitte ist in fertigungstechnischer Hinsicht günstig und ermöglicht die Ausbildung spezieller Strömungsprofile im Rüssel.

[0107] Um eine effektive Wirbelbildung im Rüssel zu erzielen, sieht eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens vor, dass die Austrittsöffnung oder engste Stelle des Rüssels eine lichte Innenweite von maximal 120 mm, vorzugsweise maximal 100 mm aufweist.

[0108] Der das erste und zweite Behältnis verbindende Rüssel sollte idealerweise so angeordnet sein, dass die Rüsseleintauchtiefe (d.h. die Teillänge des Rüssels gemessen ab der in die zweite schmelzflüssige Zink-Legierung eintauchenden Austrittsöffnung des Rüssels bis zu jener Stelle, an welcher der Rüssel aus der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung herausragt) mindestens 400 mm beträgt. Vorzugsweise ist der das erste und zweite Behältnis verbindende Rüssel so angeordnet, dass die Rüsseleintauchtiefe mindestens 500 mm, besonders bevorzugt mindestens 600 mm beträgt.

[0109] Vorzugsweise entspricht der im Rahmen des bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzte Rüssel jenem Rüssel, welcher in Anspruch 1 des Dokuments EP 2954085B1 definiert und in den Unteransprüchen sowie der Beschreibung desselben Dokuments näher erläutert wird.

[0110] Außerdem bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren (insbesondere ein erfindungsgemäßes Verfahren, wie vorstehend oder nachfolgend als bevorzugt bezeichnet), wobei

die Verweilzeit des Stahlsubstrats in der ersten und der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung insgesamt im Bereich von 2 bis 6 Sekunden liegt, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 4 Sekunden, besonders vorzugsweise im Bereich von 2 bis 3 Sekunden

und/oder

die Verweilzeit des Stahlsubstrats in der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung im Bereich von 0,5 bis 1,5 Sekunden liegt, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 1,0 Sekunden,

und/oder

die Verweilzeit des Stahlsubstrats in der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung im Bereich von 1,5 bis 4,5 Sekunden liegt, vorzugsweise im Bereich von 1,5 bis 3 Sekunden,

und/oder

das Verhältnis der Verweilzeit des Stahlsubstrats in der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung zu der Verweilzeit des Stahlsubstrats in der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung im Bereich von 1:4 bis 3:4 liegt.

[0111] Der Begriff "Verweilzeit" bezeichnet hierbei jenen Zeitraum, den ein einzelner Abschnitt des zu beschichtenden Stahlsubstrats in der ersten bzw. zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung verweilt. Mit anderen Worten bezeichnet der

Begriff "Verweilzeit" somit jenen Zeitraum, mit dem ein einzelner Abschnitt des zu beschichtenden Stahlsubstrats im Rahmen der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens oder der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens mit der im ersten oder zweiten Behältnis befindlichen ersten oder zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung in Kontakt steht.

[0112] Vorzugsweise wird die Verweilzeit des Stahlsubstrats in der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung kürzer gewählt als die Verweilzeit des Stahlsubstrats in der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung. Die Verweilzeit des Stahlsubstrats in der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung wird jedoch so eingestellt, dass sich im erfindungsgemäßen Verfahren Fe_2Al_5-Kristalle ausbilden können, deren mittlerer Kristallkorndurchmesser zumindest größer ist als 200 nm.

[0113] Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung einer Vorrichtung zum Schmelztauchbeschichten von Stahlsubstraten, umfassend ein erstes Behältnis und ein zweites Behältnis zur jeweiligen Aufnahme von Schmelzbädern, wobei das erste und das zweite Behältnis so über einen Rüssel miteinander verbunden sind, dass das Stahlsubstrat das erste Behältnis über den Rüssel verlässt und in das zweite Behältnis über den Rüssel eintritt, zur Herstellung eines schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung, vorzugsweise zur Herstellung eines schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses mit einer Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung, umfassend

- ein Stahlsubstrat,
- eine Beschichtung aus einer Zink, Magnesium und Aluminium umfassenden Legierung,
- eine zwischen dem Stahlsubstrat und der Beschichtung angeordnete Zwischenschicht umfassend Fe_2Al_5-Kristalle, deren mittlerer Kristallkorndurchmesser größer ist als 200 nm,

wobei vorzugsweise in der Gesamtmasse aus der Beschichtung und der Zwischenschicht Zink in einem Anteil von zumindest 90 Massenprozent sowie Magnesium und Aluminium in einem Anteil von zusammen mindestens 1,5 Massenprozent enthalten sind.

[0114] Das Stahlsubstrat ist hierbei vorzugsweise ein Flacherzeugnis, vorzugsweise ein Stahlband.

[0115] Ebenfalls bevorzugt ist die erfindungsgemäße Verwendung einer Vorrichtung zum Schmelztauchbeschichten von Stahlsubstraten zur Herstellung eines erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses mit einer Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung (wie vorstehend und/oder in den Ansprüchen definiert, vorzugsweise in einer als bevorzugt angegebenen Ausführungsform), wobei die Herstellung des erfindungsgemäßen Stahlerzeugnisses unter Einsatz eines erfindungsgemäßen Verfahrens (wie vorstehend und/oder in den Ansprüchen definiert, vorzugsweise in einer als bevorzugt angegebenen Ausführungsform) erfolgt.

[0116] Sämtliche Ausführungen zu erfindungsgemäßen und bevorzugten erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnissen sowie erfindungsgemäßen und bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren sowie zu bevorzugten Anlagen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens gelten für die erfindungsgemäße Verwendung und dessen bevorzugte Ausführungsformen entsprechend, *mutatis mutandis,* und umgekehrt.

[0117] Insbesondere eignen sich für die erfindungsgemäße Verwendung jene Vorrichtungen, welche in den Ansprüchen des Dokuments EP 2954085 B1 definiert und in der Beschreibung desselben Dokuments näher erläutert sind.

[0118] Bevorzugt ist daher die erfindungsgemäße Verwendung einer Vorrichtung zum Schmelztauchbeschichten von Stahlsubstraten, welche jener in Anspruch 1 des Dokuments EP 2954085 B1 definierten Vorrichtung zum Schmelztauchbeschichten entspricht.

[0119] Hierbei sei darauf hingewiesen, dass im Rahmen der vorliegenden Erfindung

- der in Anspruch 1 des Dokuments EP 2954085 B1 definierte "becken- oder wannenförmige Aufnahmeraum (6.12)" einem ersten Behältnis zur Aufnahme eines ersten Schmelzbads (bzw. zur Aufnahme einer ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung);
- das in Anspruch 1 des Dokuments EP 2954085 B1 definierte "Schmelzbadgefäß (4)" einem zweiten Behältnis zur Aufnahme eines zweiten Schmelzbads (bzw. zur Aufnahme einer zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung);
- das in Anspruch 1 des Dokuments EP 2954085 B1 definierte "Rüsselverlängerungsstück (6.1)" einem Rüssel,

wie jeweils in den Ansprüchen definiert und/oder vorstehend angegeben, entspricht.

[0120] Besonders bevorzugt ist die erfindungsgemäße Verwendung einer Vorrichtung zum Schmelztauchbeschichten von Stahlsubstraten (wie vorstehend und/oder in den Ansprüchen definiert, vorzugsweise in einer als bevorzugt angegebenen Ausführungsform), zur Reduktion der Zahl oder des Flächenanteils von Oberflächenfehlern, vorzugsweise von Oberflächenfehlern des Typs Tannenbaum.

[0121] Bezüglich der Erläuterung von Oberflächenfehlern, insbesondere von Oberflächenfehlern des Typs Tannenbaum, und der quantitativen Bestimmung derselben sei auf die vorstehende Diskussion zu Oberflächenfehlern und deren quantitativer Bestimmung verwiesen, die hier entsprechend zutrifft.

Abbildungen:

[0122]

Fig. 1 zeigt die Aufnahme eines Oberflächenfehlers des Typs Tannenbaum ("fir tree") in der Oberfläche eines nicht erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung.

Fig. 2 zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme eines nicht erfindungsgemäßen Oberflächenfehlers des Typs Tannenbaum ("fir tree") in der Oberfläche eines schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung.

Fig. 3 zeigt ein typisches FE-REM Bild der Zwischenschicht eines erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses E1 umfassend Fe_2Al_5-Kristalle, deren mittlerer Kristallkorndurchmesser größer ist als 200 nm.

Fig. 4 zeigt ein typisches FE-REM Bild der Zwischenschicht eines nicht erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses V1 umfassend Fe_2Al_5-Kristalle, deren mittlerer Kristallkorndurchmesser deutlich kleiner ist als 200 nm.

[0123] Die nachstehend angegebenen Beispiele sollen die Erfindung näher beschreiben und erklären, ohne ihren Umfang zu beschränken.

Herstellung und Untersuchung eines erfindungsgemäßen sowie eines nicht erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung:

[0124] Für die Herstellung eines erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisse E1 (gemäß einem erfindungsgemäßen Verfahren) sowie eines nicht erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses V1 wurde je ein Stahlband mit einer Dicke von 1 mm und einer Breite von 80 mm einem zweistufigen Schmelztauchen unter Verwendung einer Vorrichtung gemäß Fig. 1 des Dokuments EP 2954085 B1 (d.h. einer Vorrichtung zum Schmelztauchbeschichten von Stahlsubstraten, umfassend ein erstes Behältnis und ein zweites Behältnis zur jeweiligen Aufnahme von Schmelzbädern, wobei das erste und das zweite Behältnis so über einen Rüssel miteinander verbunden sind, dass das Stahlsubstrat das erste Behältnis über den Rüssel verlässt und in das zweite Behältnis über den Rüssel eintritt) unterzogen.

[0125] Die zur Herstellung des erfindungsgemäßen (E1) und des nicht erfindungsgemäßen (V1) schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses verwendeten Volumina und Zusammensetzungen der ersten und zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung und die jeweiligen Verweilzeiten der Stahlsubstrate in der ersten und zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1:

Verwendete Parameter zur Herstellung des schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses:	**E1 (erfindungsgemäß)**	**V1 (nicht erfindungsgemäß)**
Volumenverhältnis zwischen erster und zweiter schmelzflüssiger Zink-Legierung:	1 : 5	1 : 5
Zusammensetzung der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung:	0,2 Gew.-% Aluminium, 99,8 Gew.-% Zink	1,6 Gew.-% Aluminium, 1,1 Gew.-% Magnesium, 97,3 Gew.-% Zink
Zusammensetzung der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung:	1,6 Gew.-% Aluminium, 1,1 Gew.-% Magnesium, 97,3 Gew.-% Zink	1,6 Gew.-% Aluminium, 1,1 Gew.-% Magnesium, 97,3 Gew.-% Zink

(fortgesetzt)

Verwendete Parameter zur Herstellung des schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses:	E1 (erfindungsgemäß)	V1 (nicht erfindungsgemäß)
Verweilzeit des Stahlsubstrats in der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung:	0,5 s	0,5 s
Verweilzeit des Stahlsubstrats in der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung:	1,5 s	1,5 s

[0126] Wie Tabelle 1 zu entnehmen ist, unterscheiden sich die Herstellverfahren des erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses E1 und des nicht erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses V1 lediglich in der Zusammensetzung der jeweils vorgelegten ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung, wobei die zur Herstellung des erfindungsgemäßen Stahlerzeugnisses E1 vorgelegte erste schmelzflüssige Zink-Legierung kein Magnesium enthält und die Zusammensetzung der zur Herstellung des nicht erfindungsgemäßen Stahlerzeugnisses V1 vorgelegte erste schmelzflüssige Zink-Legierung identisch ist mit der Zusammensetzung der vorgelegten zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung.

[0127] Nach erfolgtem Schmelztauchen und Trocknen wurde von den erhaltenen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnissen E1 und V1 jeweils die elementare Zusammensetzung der Gesamtmasse aus Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung und Zwischenschicht, der mittlere Kristallkorndurchmesser der von der Zwischenschicht umfassten Fe_2Al_5-Kristalle sowie die Anzahl der Oberflächenfehler des Typs Tannenbaum pro Quadratmeter Oberfläche ermittelt. Die Ermittlung der elementaren Zusammensetzungen der Gesamtmasse aus Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung und Zwischenschicht erfolgte hierbei mittels ICP-OES unter Verwendung der vorstehend in der Beschreibung erläuterten Messmethode. Auch die mittleren Kristallkorndurchmesser der Fe_2Al_5-Kristalle und die Anzahl der Oberflächenfehler des Typs Tannenbaum pro Quadratmeter Oberfläche wurden jeweils wie vorstehend in der Beschreibung erläutert ermittelt.

[0128] Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Fig. 3 und 4 zeigen zudem jeweils typische FE-REM Bilder der Zwischenschicht umfassend Fe_2Al_5-Kristalle beider schmelztauchbeschichteter Stahlerzeugnisse E1 und V1 (die Zwischenschicht wurde, wie vorstehend in der Beschreibung erläutert, vor der Aufnahme der Bilder jeweils durch Anbeizen bzw. Auflösen der Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung mit Salpetersäure sichtbar gemacht).

Tabelle 2:

Schmelztauchbe-schichtetes Stahlerzeugnis:	E1 (erfindungsgemäß)	V1 (nicht erfindungsgemäß)
elementare Zusammensetzung der Gesamtmasse aus Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung und Zwischenschicht:	1,5-2,5 Gew.-% Aluminium, 1,1-1,6 Gew.-% Magnesium, 0,3-0,8 Gew.-% Eisen, Rest Zink	1,5-2,5 Gew.-% Aluminium, 1,1-1,6 Gew.-% Magnesium, 0,3-0,8 Gew.-% Eisen, Rest Zink
Mittlerer Kristallkorndurchmesser der von der Zwischenschicht umfassten Fe_2Al_5-Kristalle:	250 nm	50 nm
Anzahl der Oberflächenfehler des Typs Tannenbaum pro Quadratmeter Oberfläche:	0	5

[0129] Wie Tabelle 2 zeigt (und durch Fig. 3 und 4 veranschaulicht wird), verfügen die von der Zwischenschicht des erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses E1 (welches gemäß einem erfindungsgemäßen Verfahren unter erfindungsgemäßer Verwendung einer Vorrichtung zum Schmelztauchbeschichten von Stahlsubstraten hergestellt wurde) umfassten Fe_2Al_5-Kristalle über einen mittleren Kristallkorndurchmesser, welcher dem Fünffachen des mittleren Kristallkorndurchmessers der Fe_2Al_5-Kristalle in der Zwischenschicht des nicht erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses V1 entspricht. Dies korrespondiert mit einer deutlichen Reduktion der Zahl der Oberflächenfehler des Typs Tannenbaum pro Quadratmeter Oberfläche.

[0130] Die vorliegenden Beispiele zeigen, dass ein erfindungsgemäßes schmelztauchbeschichtetes Stahlerzeugnis (hergestellt durch ein erfindungsgemäßes Verfahren unter erfindungsgemäßer Verwendung einer Vorrichtung zum Schmelztauchbeschichten von Stahlsubstraten) eine im Vergleich zu aus dem Stand der Technik bekannten (nicht

erfindungsgemäßen) schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnissen mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung drastisch reduzierte Anzahl an Oberflächenfehlern, insbesondere an Oberflächenfehlern des Typs Tannenbaum, aufweist.

[0131] Das erfindungsgemäße schmelztauchbeschichtete Stahlerzeugnis besitzt zudem im Vergleich mit nicht erfindungsgemäßen schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnissen mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung sowohl eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit als auch eine schönere Ästhetik.

Patentansprüche

1. Schmelztauchbeschichtetes Stahlerzeugnis mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung, umfassend

   - ein Stahlsubstrat,
   - eine Beschichtung aus einer Zink, Magnesium und Aluminium umfassenden Legierung,
   - eine zwischen dem Stahlsubstrat und der Beschichtung angeordnete Zwischenschicht umfassend Fe_2Al_5-Kristalle, deren mittlerer Kristallkorndurchmesser größer ist als 200 nm,

   wobei in der Gesamtmasse aus der Beschichtung und der Zwischenschicht Zink in einem Anteil von zumindest 90 Massenprozent sowie Magnesium und Aluminium in einem Anteil von zusammen mindestens 1,5 Massenprozent enthalten sind.

2. Schmelztauchbeschichtetes Stahlerzeugnis nach Anspruch 1, wobei das Stahlsubstrat

   - ein Flacherzeugnis ist, vorzugsweise ein Stahlband,
   oder
   - ein aus einem Flacherzeugnis, vorzugsweise einem Stahlband, hergestellter Artikel ist.

3. Schmelztauchbeschichtetes Stahlerzeugnis nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Dicke der Zwischenschicht zumindest abschnittsweise im Bereich von 200 bis 1000 nm liegt, vorzugsweise im Bereich von 400 bis 600 nm und/oder die Zwischenschicht Fe_2Al_5-Kristalle umfasst, deren mittlerer Kristallkorndurchmesser größer ist als 400 nm und/oder im Bereich von 200 nm bis 1000 nm liegt, besonders bevorzugt im Bereich von 400 nm bis 1000 nm liegt.

4. Schmelztauchbeschichtetes Stahlerzeugnis nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Anteil an Magnesium in der Gesamtmasse aus Beschichtung und Zwischenschicht im Bereich von 0,5 bis 6,0 Massenprozent liegt, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 5,0 Massenprozent, besonders vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 1,2 Massenprozent, bezogen auf die Gesamtmasse aus der Beschichtung und der Zwischenschicht und/oder wobei der Anteil an Aluminium in der Gesamtmasse aus Beschichtung und Zwischenschicht im Bereich von 0,5 bis 2,0 Massenprozent liegt, vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 2,0 Massenprozent, besonders vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 1,7 Massenprozent, bezogen auf die Gesamtmasse aus der Beschichtung und der Zwischenschicht.

5. Schmelztauchbeschichtetes Stahlerzeugnis nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Stahlerzeugnis weniger als 5, vorzugsweise weniger als 3, bevorzugt höchstens 1, besonders bevorzugt keinen Oberflächenfehler des Typs Tannenbaum pro Quadratmeter Oberfläche besitzt und/oder weniger als 200 cm^2, vorzugsweise weniger als 100 cm^2 an Oberflächenfehlern des Typs Tannenbaum pro Quadratmeter Oberfläche besitzt.

6. Verfahren zur Herstellung eines schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses mit einer Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung, umfassend

   - ein Stahlsubstrat, insbesondere ein Flacherzeugnis, vorzugsweise ein Stahlband,
   - eine Beschichtung aus einer Zink, Magnesium und Aluminium umfassenden Legierung,
   - eine zwischen dem Stahlsubstrat und der Beschichtung angeordnete Zwischenschicht umfassend Fe_2Al_5-Kristalle, deren mittlerer Kristallkorndurchmesser größer ist als 200 nm,

   wobei in der Gesamtmasse aus der Beschichtung und der Zwischenschicht Zink in einem Anteil von zumindest 90 Massenprozent sowie Magnesium und Aluminium in einem Anteil von zusammen mindestens 1,5 Massenprozent enthalten sind, mit folgenden Schritten:

   - Herstellen oder Bereitstellen eines Stahlsubstrats, insbesondere eines Flacherzeugnisses, vorzugsweise eines

Stahlbandes,
- Beschichten des Stahlsubstrats durch zumindest zweistufiges Schmelztauchen, so dass in der resultierenden Gesamtmasse von Beschichtung und Zwischenschicht insgesamt Zink in einem Anteil von zumindest 90 Massenprozent sowie Magnesium und Aluminium in einem Anteil von zusammen mindestens 1,5 Massenprozent enthalten sind, wobei
in einer ersten Stufe das Stahlsubstrat in eine erste schmelzflüssige Zink-Legierung in einem ersten Behältnis eingetaucht wird und in einer zweiten Stufe das aus der ersten Stufe resultierende Produkt in eine zweite schmelzflüssige Zink-Legierung in einem zweiten Behältnis eingetaucht wird, wobei die erste schmelzflüssige Zink-Legierung Aluminium enthält, zur Ausbildung von Fe_2Al_5-Kristallen, die zweite schmelzflüssige Zink-Legierung Zink, Magnesium und Aluminium enthält, der Anteil an Magnesium in der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung geringer ist als der Anteil an Magnesium in der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung und der Anteil an Aluminium in der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung geringer ist als der Anteil an Aluminium in der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung und wobei die Verweilzeit des Stahlsubstrats in der ersten und der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung insgesamt im Bereich von 2 bis 6 Sekunden liegt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei der Anteil an Aluminium in der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung im Bereich von 0,1 bis 0,3 Massenprozent liegt, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 0,2 Massenprozent, besonders vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 0,22 Massenprozent, bezogen auf die Gesamtmasse der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung, wobei vorzugsweise der Anteil an Magnesium in der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung geringer ist als der Anteil an Aluminium und besonders vorzugsweise geringer ist als 0,1 Massenprozent, und/oder der Anteil an Magnesium in der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung im Bereich von 0,5 bis 6,0 Massenprozent liegt, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 5,0 Massenprozent, besonders vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 1,2 Massenprozent, bezogen auf die Gesamtmasse der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung, und/oder der Anteil an Aluminium in der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung im Bereich von 0,5 bis 2,0 Massenprozent liegt, vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 2,0 Massenprozent, besonders vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 1,7 Massenprozent, bezogen auf die Gesamtmasse der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7 zur Herstellung eines schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses mit einer Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, wobei der Schritt des Beschichtens kontinuierlich erfolgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, wobei der Schritt des Beschichtens so durchgeführt wird, dass das Stahlsubstrat von der ersten Stufe unmittelbar in die zweite Stufe überführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei beim Überführen des Stahlsubstrats von der ersten in die zweite Stufe die erste schmelzflüssige Zink-Legierung zumindest im Wesentlichen daran gehindert wird, in die zweite schmelzflüssige Zink-Legierung überzutreten.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11, wobei die Verweilzeit des Stahlsubstrats in der ersten und der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung insgesamt im Bereich von 2 bis 4 Sekunden liegt, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 3 Sekunden und/oder die Verweilzeit des Stahlsubstrats in der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung im Bereich von 0,5 bis 1,5 Sekunden liegt, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 1,0 Sekunden, und/oder die Verweilzeit des Stahlsubstrats in der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung im Bereich von 1,5 bis 4,5 Sekunden liegt, vorzugsweise im Bereich von 1,5 bis 3 Sekunden, und/oder das Verhältnis der Verweilzeit des Stahlsubstrats in der ersten schmelzflüssigen Zink-Legierung zu der Verweilzeit des Stahlsubstrats in der zweiten schmelzflüssigen Zink-Legierung im Bereich von 1:4 bis 3:4 liegt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 12, wobei das erste Behältnis und das zweite Behältnis so über einen Rüssel miteinander verbunden sind, dass das Stahlsubstrat das erste Behältnis über den Rüssel verlässt und in das zweite Behältnis über den Rüssel eintritt.

14. Verwendung einer Vorrichtung zum Schmelztauchbeschichten von Stahlsubstraten, insbesondere Flacherzeugnissen, vorzugsweise Stahlbändern, umfassend ein erstes Behältnis und ein zweites Behältnis zur jeweiligen Aufnahme von Schmelzbädern, wobei das erste und das zweite Behältnis so über einen Rüssel miteinander verbunden sind, dass das Stahlsubstrat das erste Behältnis über den Rüssel verlässt und in das zweite Behältnis über den Rüssel eintritt, zur Herstellung eines schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses mit Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung.

15. Verwendung nach Anspruch 14, zur Herstellung eines schmelztauchbeschichteten Stahlerzeugnisses mit einer Zink-Aluminium-Magnesium-Beschichtung, umfassend

- ein Stahlsubstrat, insbesondere ein Flacherzeugnis, vorzugsweise ein Stahlband
- eine Beschichtung aus einer Zink, Magnesium und Aluminium umfassenden Legierung,
- eine zwischen dem Stahlsubstrat und der Beschichtung angeordnete Zwischenschicht umfassend Fe_2Al_5-Kristalle, deren mittlerer Kristallkorndurchmesser größer ist als 200 nm, wobei vorzugsweise in der Gesamtmasse aus der Beschichtung und der Zwischenschicht Zink in einem Anteil von zumindest 90 Massenprozent sowie Magnesium und Aluminium in einem Anteil von zusammen mindestens 1,5 Massenprozent enthalten sind.

16. Verwendung nach einem der Ansprüche 14 bis 15, zur Reduktion der Zahl oder des Flächenanteils von Oberflächenfehlern, vorzugsweise von Oberflächenfehlern des Typs Tannenbaum.

Fig. 1

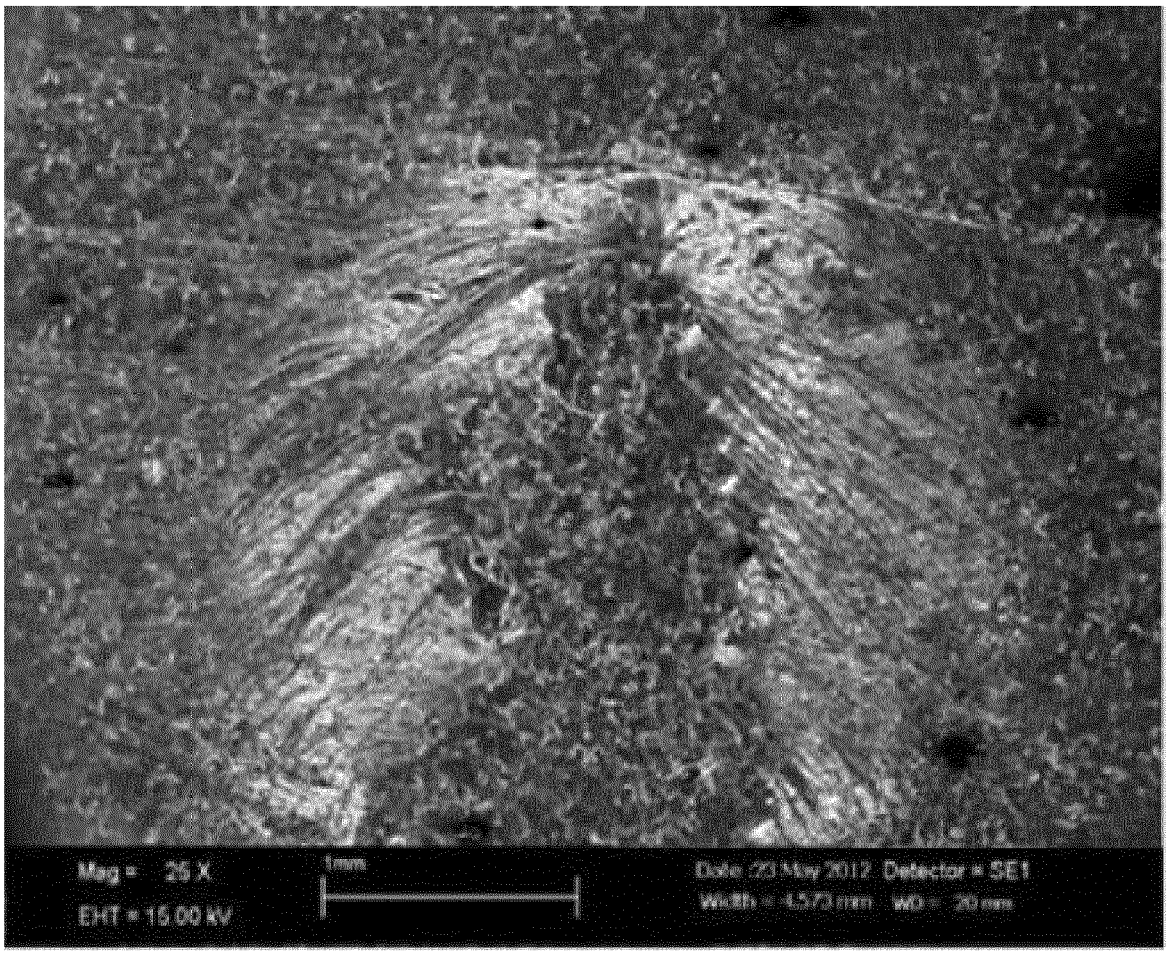

Fig. 2

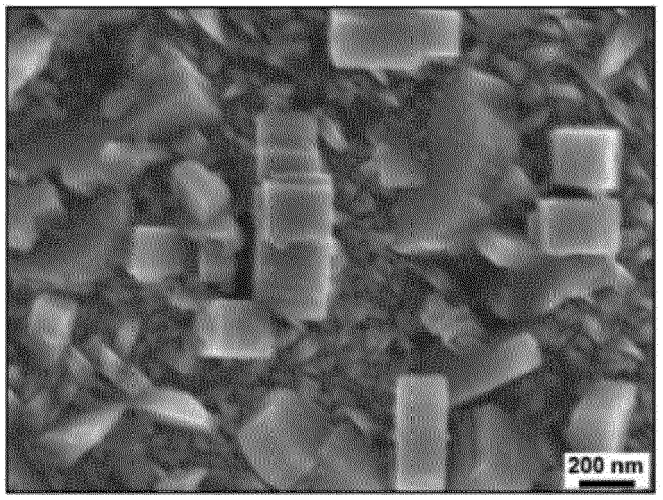

Fig. 3

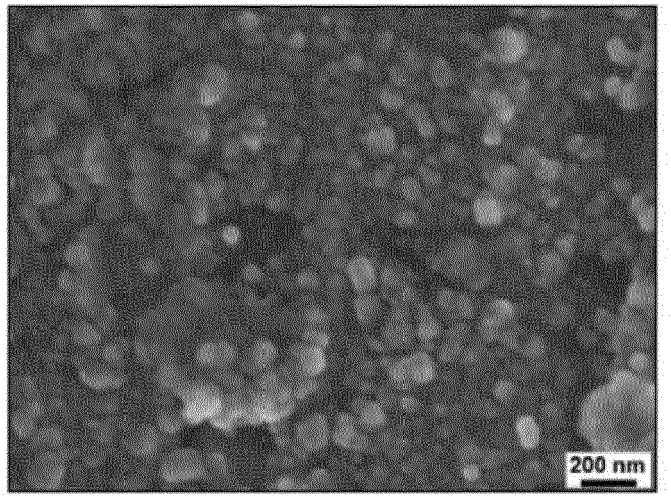

Fig. 4

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 21 40 1008

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,P	WO 2020/260178 A1 (THYSSENKRUPP STEEL EUROPE AG [DE]) 30. Dezember 2020 (2020-12-30)	1-5	INV. C22C18/00 C22C18/04
A,P	* Seite 11, Zeile 5 - Zeile 15 * * Beispiel Z4; Tabelle 2 * * Beispiel 8; Tabelle 3 *	6-16	C23C2/00 C23C2/06 C23C2/40 C23C28/02

X	DE 10 2017 216572 A1 (THYSSENKRUPP AG [DE]; THYSSENKRUPP STEEL EUROPE AG [DE]) 21. März 2019 (2019-03-21)	1-5	
A	* Absatz [0040] * * Absatz [0048] - Absatz [0051] * * Beispiel 30; Tabelle 1 * * Ansprüche 1-13 *	6-16	

A	WO 2019/132337 A1 (POSCO) 4. Juli 2019 (2019-07-04) * Absatz [0048] * * Tabelle 1 *	1-16	

A	EP 3 239 347 A1 (POSCO [KR]) 1. November 2017 (2017-11-01) * Absatz [0024] - Absatz [0028] * * Tabelle 1 *	1-16	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C22C C23C

X	JP H07 207421 A (MITSUI MINING & SMELTING CO) 8. August 1995 (1995-08-08)	1-8,12	
Y	* Absatz [0042] - Absatz [0044] * * Tabelle 3 *	9-11, 13-16	

X	EP 1 158 069 A1 (NIPPON STEEL CORP [JP]) 28. November 2001 (2001-11-28)	1-6,8,12	
Y	* Absatz [0026] - Absatz [0030] * * Tabelle 2 *	9-11, 13-16	
A		7	

	-/--		

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag	4. Juni 2021	Neibecker, Pascal

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur

T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 21 40 1008

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 10 081 857 B2 (THYSSENKRUPP STEEL EUROPE AG [DE]) 25. September 2018 (2018-09-25)	14	
Y	* Spalte 6, Zeile 12 - Zeile 19 * * Abbildung 1 * * Anspruch 1 * ---	9-11,13, 15,16	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag	4. Juni 2021	Neibecker, Pascal

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur

T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR. EP 21 40 1008

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-06-2021

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2020260178 A1	30-12-2020	WO 2020259842 A1	30-12-2020
		WO 2020260178 A1	30-12-2020
DE 102017216572 A1	21-03-2019	CN 111108226 A	05-05-2020
		DE 102017216572 A1	21-03-2019
		EP 3684959 A1	29-07-2020
		JP 2020534431 A	26-11-2020
		KR 20200055750 A	21-05-2020
		US 2020224300 A1	16-07-2020
		WO 2019057635 A1	28-03-2019
WO 2019132337 A1	04-07-2019	CN 111542640 A	14-08-2020
		EP 3733921 A1	04-11-2020
		JP 2021508777 A	11-03-2021
		KR 20190078435 A	04-07-2019
		US 2021010123 A1	14-01-2021
		WO 2019132337 A1	04-07-2019
EP 3239347 A1	01-11-2017	CN 107223166 A	29-09-2017
		EP 3239347 A1	01-11-2017
		EP 3561138 A1	30-10-2019
		JP 2018506644 A	08-03-2018
		JP 2020169388 A	15-10-2020
		US 2018002797 A1	04-01-2018
		US 2020157672 A1	21-05-2020
JP H07207421 A	08-08-1995	KEINE	
EP 1158069 A1	28-11-2001	CA 2358442 A1	03-05-2001
		CN 1327484 A	19-12-2001
		DE 60029428 T2	19-04-2007
		EP 1158069 A1	28-11-2001
		JP 3704311 B2	12-10-2005
		KR 20010099943 A	09-11-2001
		TW I251032 B	11-03-2006
		US 6579615 B1	17-06-2003
		WO 0131079 A1	03-05-2001
US 10081857 B2	25-09-2018	DE 102013101134 B3	08-05-2014
		EP 2954087 A1	16-12-2015
		ES 2728964 T3	29-10-2019
		US 2015368777 A1	24-12-2015
		WO 2014121956 A1	14-08-2014

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 102013101131 A1 **[0003]**
- EP 2954085 B1 **[0003] [0091] [0095] [0100] [0105] [0109] [0117] [0118] [0119] [0124]**
- US 3287158 A **[0003]**
- US 4177303 A **[0003]**
- EP 1252354 B1 **[0003] [0066] [0093]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **SCHUHMACHER et al.** Proceedings of The 4th Internationa] Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'98). The Iron and Sleet Institute of Japan, 1998, 820 **[0036]**