

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. Mai 2006 (04.05.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2006/045570 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C23C 2/26 (2006.01) C25D 3/22 (2006.01)  
C23C 2/06 (2006.01) C25D 5/50 (2006.01)  
C23C 14/58 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/011387

(22) Internationales Anmeldedatum:  
24. Oktober 2005 (24.10.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 052 482.3-45  
28. Oktober 2004 (28.10.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ThyssenKrupp Steel AG [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Strasse 100, 47166 Duisburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RIEMER, Monika [DE/DE]; Lenteninsel 3, 44143 Dortmund (DE). ROGNER, Ingo [DE/DE]; Sustrisstr. 17, 85049 Ingolstadt (DE). SCHUHMACHER, Bernd [DE/DE]; An der Füllkuhle 14a, 44227 Dortmund (DE). SCHWERDT, Christian [DE/DE]; Fuldastr. 34, 47051 Duisburg (DE).

(74) Anwalt: COHAUSZ & FLORACK (24); Bleichstr. 14, 40211 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

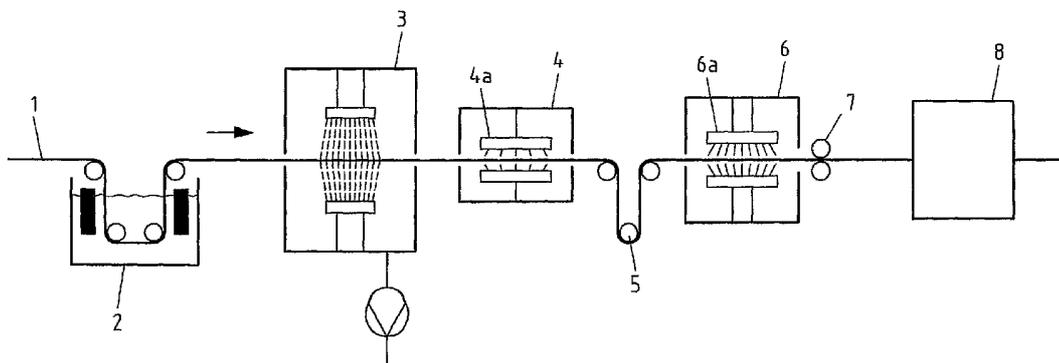
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A STEEL SHEET PROTECTED AGAINST CORROSION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINES KORROSIONSGESCHÜTZTEN STAHLBLECHS



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a steel sheet (1) which is protected against corrosion and coated with an organic coating agent. According to said method, the steel sheet (1) protected against corrosion by means of a zinc or zinc alloy coating is coated in a vacuum with at least one additional metal or metal alloy, subjected to a thermal diffusion treatment, and then cooled. The inventive method is characterised in that the steel sheet is cooled by an aqueous cooling medium.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines korrosionsgeschützten Stahlblechs (1) zur Beschichtung mit einem organischen Beschichtungsmittel, bei dem das mit einem Überzug aus Zink oder einer Zinklegierung korrosionsgeschützte Stahlblech (1) im Vakuum mit mindestens einem zusätzlichen Metall oder einer Metalllegierung beschichtet, anschließend einer thermischen Diffusionsbehandlung unterworfen und abschließend abgekühlt wird. Das Verfahren ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, dass das Abkühlen mit einem wässrigen Kühlmedium erfolgt.

WO 2006/045570 A1

## **Verfahren zum Herstellen eines korrosionsgeschützten Stahlblechs**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines korrosionsgeschützten Stahlblechs zur Beschichtung mit einem organischen Beschichtungsmittel, bei dem das mit einem Überzug aus Zink oder einer Zinklegierung korrosionsgeschützte Stahlblech im Vakuum mit mindestens einem zusätzlichen Metall oder einer Metalllegierung beschichtet, anschließend einer thermischen Diffusionsbehandlung unterworfen und abschließend abgekühlt wird.

In der Automobilindustrie besteht großer Bedarf an Werkstoffen mit hoher Korrosionsbeständigkeit und gleichzeitig guten Verarbeitungseigenschaften. Die Verzinkung von Karosserieblechen aus Stahl (Schmelztauchverfahren oder elektrolytische Beschichtung) zum Zwecke des Korrosionsschutzes hat sich in den letzten Jahrzehnten weitgehend durchgesetzt. Die im Schmelztauchverfahren oder mittels elektrolytischer Abscheidung verzinkten Stahlbleche zeichnen sich durch eine gute Haftung der Zinkschicht auf dem Stahlblech und eine gute Verarbeitbarkeit, insbesondere Umformbarkeit, aus.

Als Problem erweist sich jedoch regelmäßig die unzureichende Haftung einer organischen Beschichtung, insbesondere einer Lackschicht, auf der Oberfläche des

veredelten Stahlblechs. Durch die Lackschicht dringen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit an die Blechoberfläche, welche mit dieser reagieren und somit zu einer fortschreitenden Degradation der Oberfläche führen. Um dies zu verhindern und somit eine hinreichende Lackhaftung zu gewährleisten, wird das Stahlblech einer zusätzlichen Zwischenbehandlung (z.B. Chromatieren) unterworfen, die einen zusätzlichen Aufwand bedeutet und aufgrund des Einsatzes Cr<sup>VI</sup>-haltiger Substanzen teilweise ökologisch bedenklich sind.

Verfahren der eingangs genannten Art sind aus dem Stand der Technik bekannt. In der DE 100 39 375 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung eines korrosionsgeschützten Stahlblechs beschrieben, bei welchem auf ein mit einem Zink- oder Zinklegierungsüberzug versehenes Stahlblech eine Schicht aus Metallen, insbesondere Erdalkalimetallen, Magnesium oder Aluminium oder deren Legierungen, in einem kontinuierlichen Prozess durch Vakuumbeschichtung aufgebracht wird. Anschließend wird das beschichtete Blech einer Wärmebehandlung unterworfen. Bei dieser Wärmebehandlung, welche aus einer Aufheiz- und einer Haltephase besteht, kommt es in den Bereichen der Oberfläche, in denen sich bei der Vakuumbeschichtung mehrphasige Legierungen zwischen der aufgedampften Schicht und der Zink- bzw. Zinklegierungsschicht mit einer gegenüber der Zink- bzw. Zinklegierungsschicht geringerer Schmelztemperatur gebildet haben, lokal zu Aufschmelzungen. Dabei dringt das aufgedampfte Metall bzw. die aufgedampfte Legierung auch in tiefere Schichten des Zinküberzugs ein. Im Anschluss an die Wärmebehandlung wird das Stahlblech in

einer unverändert sauerstoffarmen Atmosphäre abgekühlt, wobei die Aufschmelzungen erstarren.

Durch dieses Verfahren wird die Korrosionsbeständigkeit des verzinkten Stahlblechs positiv beeinflusst, indem die Auflösung des Zinküberzugs durch die stabilisierende Wirkung des aufgedampften und durch die Aufschmelzungen in den Zinküberzug eingedrungenen Metalls stark verlangsamt wird.

In der DE 195 27 515 C1 ist ein weiteres Verfahren zur Herstellung eines korrosionsgeschützten Stahlblechs beschrieben. Bei diesem wird auf ein mit einem zinkhaltigen Überzug versehenes Stahlblech ein oder mehrere von Zink verschiedene Metalle, insbesondere Fe, Mn, Cu, Ni und Mg, oder deren Legierungen durch Vakuumbeschichtung aufgebracht und anschließend ohne zwischenzeitliche Exposition an oxidierender Atmosphäre einer thermischen Diffusionsbehandlung mit anschließender Abkühlung in einer Inertgasatmosphäre unterzogen. Im Zuge der Diffusionsbehandlung bildet sich an der Oberfläche eine Schicht einer zinkreichen Legierung und zudem Mischphasen mit dem oder den im Vakuum aufgebrachten Metallen aus. Mithilfe dieses Verfahrens ist die Herstellung eines verzinkten Stahlbleches guter Oberflächenqualität und Korrosionsbeständigkeit möglich.

Bei den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren ist der apparative Aufwand jedoch hoch, da nicht nur die Wärmebehandlung, sondern auch der sich daran anschließende Abkühlungsprozess in einer Inertgasatmosphäre durchzuführen sind.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines korrosionsgeschützten Stahlblechs zur Beschichtung mit einem organischen Beschichtungsmittel anzugeben, welches sich im Vergleich zum gattungsgleichen Stand der Technik durch eine hervorragende Haftung des organischen Beschichtungsmittels sowie durch einen hohen Korrosionswiderstand auch im beschichteten Zustand des Blechs auszeichnet.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß mit einem Verfahren nach dem Oberbegriff des Patentanspruches 1 dadurch gelöst, dass das Abkühlen mit einem wässrigen Kühlmedium unter normalen Atmosphärenbedingungen erfolgt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zunächst in bekannter Weise ein Stahlblech mit einem Überzug aus Zink oder einer Zinklegierung versehen. Dies erfolgt in bekannter Weise im Schmelztauchverfahren (Feuerverzinkung) oder durch elektrolytische Abscheidung. Im folgenden wird das verzinkte Stahlblech im Vakuum mit einem zusätzlichen Metall beschichtet. Daran schließt sich eine thermische Diffusionsbehandlung an, bei welcher Atome der im Vakuum aufgetragenen Metallschicht in die darunter liegende Zink- bzw. Zinklegierungsschicht hinein diffundieren. Durch den Restgasanteil im Vakuum und während der thermischen Diffusionsbehandlung bildet sich auf der Oberfläche des beschichteten Stahlblechs eine native Oxidschicht aus, welche die Oberfläche passiviert und somit ihren Korrosionswiderstand erhöht. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass das veredelte Stahlblech nach der

thermischen Diffusionsbehandlung mit einem wässrigen Kühlmedium abgekühlt wird.

Durch die Verwendung eines einfachen wässrigen Kühlmediums kann der Produktionsaufwand und damit die anfallenden Kosten gegenüber dem aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren erheblich reduziert werden. Dabei werden, wie Untersuchungen der Anmelderin überraschenderweise gezeigt haben, in Bezug auf die Korrosionsbeständigkeit und die Lackhaftung wenigstens gleichwertige Ergebnisse erzielt. Erwartungsgemäß würden sich bei einer Behandlung mit Wasser Oxidationsprobleme einstellen. Überraschenderweise bleiben negative Reaktionen mit dem zusätzlichen Metall aus. Wie sich in weiteren Experimenten der Anmelderin zeigte, kann auf eine der Beschichtung mit einem organischen Beschichtungsmittel vorausgehende, in der Fachwelt für notwendig erachtete Zwischenbehandlung vollständig verzichtet werden. Diese ist im Falle von Mischbauweisen mit konventionellen Produkten aber weiter möglich.

Dadurch, dass die Abkühlung durch das wässrige Kühlmedium unter normalen Atmosphärenbedingungen erfolgt, ist keine Kapselung der Bearbeitungsstation, an der die Abkühlung erfolgt, bzw. eine Befüllung derselben mit Prozessgas, notwendig.

Ein weiterer Vorteil der Abkühlung mittels eines wässrigen Kühlmediums liegt darin, dass in Teilbereichen der beschichteten Oberfläche, in denen sich keine native Oxidschicht bildet, d.h. an denen der blanke metallische Überzug freiliegt, Wassermoleküle aus dem Kühlmittel zersetzt werden, wobei sich korrosionsschützende, teilweise

schwer lösliche Hydroxide ausbilden. Diese Hydroxide oder die bei der nachfolgenden Trocknung daraus entstehenden Oxide verbessern entscheidend die Haftung von organischen Beschichtungen auf der Oberfläche des Stahlblechs.

Die im Vakuum auf die verzinkte Blechoberfläche aufgebrachte Schicht kann aus einem oder mehreren Metallen aufgebaut sein. Vorzugsweise werden solche Metalle eingesetzt, welche mit dem Zink der Zink- bzw. Zinklegierungsschicht Mischphasen bilden. Daraus resultiert eine gute Verbindung beider Schichten, und die Korrosionsfestigkeit wird erhöht. Als besonders geeignet erweisen sich reaktive Metalle, wie Magnesium, Aluminium, Eisen oder Mangan oder deren Legierungen.

Durch eine vorgegebene Temperaturführung im Sinne einer definierten Starttemperatur des veredelten Stahlblechs zu Beginn der Abkühlung, einer voreingestellten Temperatur des Kühlmediums sowie einer festgelegten Kühldauer kann sowohl die Behandlungszeit verkürzt als auch die Qualität der Korrosionsschutzschicht im Sinne eines höheren Korrosionswiderstandes verbessert werden.

Die Starttemperatur des Stahlblechs zu Beginn der Abkühlung beträgt vorzugsweise 250 bis 350°C, insbesondere 290 bis 310°C. Die Einstellung der Starttemperatur kann technisch auf verschiedene Weise erfolgen. So ist die Verwendung von Kühlrollen ebenso möglich, wie der Einsatz einer Gaskühlung. Die Dauer der Abkühlung beträgt dabei vorzugsweise 1 bis 10 s. Die Temperatur des Kühlmediums sollte nicht zu hoch gewählt werden, da in diesem Falle der Metallüberzug des Stahlblechs durch das Kühlmittel stark

angegriffen wird. Vorzugsweise sollte die Temperatur des Kühlmittels 42°C nicht übersteigen.

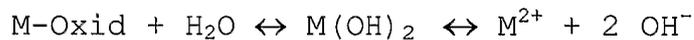
Die Endtemperatur des Stahlblechs nach der Abkühlung beträgt vorzugsweise 20 bis 120°C, insbesondere 40 bis 60°C. Dadurch ergibt sich ein weiterer Arbeitsbereich. Eine Erhöhung der Endtemperatur über 120°C hinaus ist nicht sinnvoll, da es sonst zu einer Schädigung nachfolgender gummierter Rollen für die Entfernung des Kühlmediums kommen kann.

Um die Ausbildung sichtbarer Muster auf der Oberfläche zu vermeiden, ist es zweckmäßig, das beschichtete Stahlblech unmittelbar zu Beginn der Abkühlung durch das wässrige Kühlmedium vollständig zu benetzen. Hierzu kann die Abkühlung in einem Tauchbad durchgeführt werden. Ebenso lässt sich das beschichtete Stahlblech auch besprühen, wobei das Aufsprühen vorzugsweise unter Hochdruck erfolgt, da hierbei eine besonders schnelle Kühlung und Passivierung der Oberfläche erreicht werden kann. Zudem kann bei sehr heißen Blechoberflächen auf diese Weise die sich unmittelbar an der Oberfläche bildende Wasserdampfschicht, welche den Wärmeübergang zwischen dem Stahlblech und dem Kühlmedium stark herabsetzt, durchbrochen werden (Leidenfrost-Effekt).

Sinnvollerweise sollte das wässrige Kühlmedium unmittelbar nach dem Abkühlen von der Oberfläche des beschichteten Stahlblechs entfernt werden. Hierdurch wird die die Oberfläche des veredelten Stahlblechs überziehende native Oxidschicht stabilisiert. Die Entfernung des Kühlmediums

kann beispielsweise durch Abquetschwalzen oder auch durch einen Gasstrahl erfolgen.

Die Korrosionsbeständigkeit und die Haftung der aufzutragenden organischen Beschichtung kann durch weitere Maßnahmen weiter verbessert werden. So können dem wässrigen Kühlmedium lösliche Salze zugegeben werden. Diese setzen geeignete zweiwertige Metallionen oder Hydroxidionen frei und verschieben somit das Lösungsgleichgewicht zum undissoziierten Oxid gemäß der Gleichung



M: Metallatom

Dadurch kann die Auflösung der schützenden nativen Oxidschicht vermindert und diese stabilisiert werden.

Ebenso können dem wässrigen Kühlmedium puffernde Substanzen, insbesondere Acetat-, Phosphat-, Borat-, Carbonat-, oder Citrat-Ionen, zugegeben werden, durch welche ein optimaler pH-Wert im Sinne einer minimalen Hydrolyse amphoterer nativer Metalloxide eingestellt werden kann. So sollte der pH-Wert weder im schwach sauren Bereich ( $\text{pH} < 5$ ) noch im stark basischen Bereich ( $\text{pH} > 12,5$ ) liegen.

Durch den Einsatz von Carbonat-Ionen als Puffer-Substanz kann durch die Bildung unlöslicher Carbonate eine zusätzliche Stabilisierung der Blechoberfläche erreicht werden.

Die erfindungsgemäß besonders einfache Durchführung des Abkühltrittes innerhalb der Herstellung korrosionsgeschützter Stahlbleche erlaubt es schließlich ohne weiteres, dass das Stahlblech als Band im Durchlauf beschichtet, diffusionsbehandelt und gekühlt wird. Dadurch ist das erfindungsgemäÙe Verfahren auch für den großtechnischen Betrieb in Bandbeschichtungsanlagen geeignet.

Da infolge der hervorragenden Lackhaftungseigenschaften der Oberfläche eine Zwischenbehandlung des beschichteten, diffusionsbehandelten und anschließend abgekühlten Stahlblechs vor der Auftragung einer organischen Beschichtung nicht mehr notwendig ist, ist es möglich, das organische Beschichtungsmittel unmittelbar nach Entfernung des wässrigen Kühlmediums aufzutragen. Dadurch kann der Fertigungsprozess erheblich beschleunigt werden, was zu weiteren Kosteneinsparungen führt.

Im folgenden wird die Erfindung anhand einer ein Ausführungsbeispiel darstellenden Zeichnung näher erläutert. Die Zeichnung zeigt eine Anlage zur kontinuierlichen Veredelung und anschließenden Lackierung eines Stahlbandes.

Gemäß der Zeichnung wird ein Substrat in Form eines Stahlbandes 1 zunächst durch eine oder mehrere Zellen 2 geleitet und in einem elektrolytischen Abscheidungsprozess mit einer Zinkschicht überzogen. Ebenso ist eine Verzinkung im Schmelztauchverfahren (Feuerverzinkung) möglich. Im Anschluss daran tritt das Stahlband 1 in eine Vakuumkammer 3 ein. In dieser wird das Band 1 mit einem aus dem Stand

der Technik bekannten Beschichtungsverfahren, beispielsweise mittels PVD, mit einem zusätzlichen Metall, vorzugsweise Magnesium, beschichtet. Weitere einsetzbare Metalle sind beispielsweise Aluminium und Mangan.

Durch das Restgas in der Vakuumkammer 3 wächst auf dem Magnesiumüberzug unverzüglich eine native Oxidschicht auf. Durch Einstellung der Partialdrücke von  $O_2$  oder  $H_2O$  in der Restgasatmosphäre der Vakuumkammer 3 kann diese native Oxidschicht dabei gezielt beeinflusst werden.

Nach Verlassen der Vakuumkammer 3 tritt das beschichtete verzinkte Stahlband 1 in eine mit einer Heizeinrichtung 4a versehene Heizkammer 4 ein. In dieser Heizkammer 4 erfolgt sodann eine thermische Diffusionsbehandlung, welche in normaler Atmosphäre durchgeführt werden kann. Im Zuge der Diffusionsbehandlung diffundiert die im Vakuum aufgebrachte Magnesiumschicht teilweise in die darunter liegende Zinkschicht, wobei sich aus Zink und Magnesium bestehende intermetallische Phasen ausbilden.

Nach Austritt aus der Heizkammer 4 wird das Stahlband 1 an mindestens einer Kühlrolle 5 umgelenkt und wird dabei auf eine definierte Temperatur abgekühlt. Diese ist zugleich die Starttemperatur des sich nun anschließenden Abkühlvorgangs und beträgt vorzugsweise 250 bis  $350^\circ C$ , insbesondere 290 bis  $310^\circ C$ .

Zur kontrollierten Abkühlung wird das Stahlband 1 in eine weitere Kammer 6 geleitet. In dieser Kammer, in welcher ebenfalls normale Atmosphärenbedingungen herrschen, wird die diffusionsbehandelte Oberfläche mit einem wässrigen

Kühlmedium unter Hochdruck besprüht. Alternativ zum Aufsprühen kann die Abkühlung auch in einem Tauchbad erfolgen. Bei dem wässrigen Kühlmedium kann es sich um reines Wasser handeln. Es können in dem Kühlmedium jedoch auch Salze gelöst sein, welche das Lösungsgleichgewicht zum undissoziierten Oxid verschieben. Ebenso kann das Kühlmedium puffernde Substanzen, beispielsweise Acetat-, Phosphat-, Borat-, Carbonat-, oder Citrat-Ionen, enthalten, durch welche ein optimaler pH-Wert im Sinne einer minimalen Hydrolyse amphoterer nativer Metalloxide eingestellt werden kann.

Vorzugsweise ist die Sprüheinrichtung derart ausgelegt, dass das beschichtete Stahlblech unmittelbar zu Beginn der Abkühlung durch das wässrige Kühlmedium vollständig benetzt wird, um die Ausbildung sichtbarer Muster auf der Oberfläche zu vermeiden. Die Abkühlung in der Kammer 6 erfolgt mit einer vorgegebene Temperaturführung. Dabei beträgt die Temperatur des Kühlmediums maximal 42°C. Die Einwirkdauer des Kühlmediums auf das Stahlband 1 liegt zwischen 1 und 10 s.

Unmittelbar nach Austritt aus der Kammer 6 wird das Kühlmedium durch Abquetschrollen 7 von der Bandoberfläche entfernt. Dabei unterstützt die Restwärme des Bandes 1 die Entfernung des Kühlmediums durch Verdampfen. Alternativ kann die Entfernung des Kühlmediums auch durch einen Gasstrahl erfolgen.

Sodann kann das trockene Stahlband 1 ohne Zwischenbehandlung einer Lackiereinheit 8 zugeführt werden, welche in einem kontinuierlichen Walzlackierprozess das

Stahlband 1 in-line beschichtet. Wahlweise kann die Lackierung auch ex-line mittels Walzlackierprozess, Sprüh- oder Tauchlackierung erfolgen.

**P A T E N T A N S P R Ü C H E**

1. Verfahren zum Herstellen eines korrosionsgeschützten Stahlblechs (1) zur Beschichtung mit einem organischen Beschichtungsmittel, bei dem das mit einem Überzug aus Zink oder einer Zinklegierung korrosionsgeschützte Stahlblech im Vakuum mit mindestens einem zusätzlichen Metall oder einer Metalllegierung beschichtet, anschließend einer thermischen Diffusionsbehandlung unterworfen und abschließend abgekühlt wird, dadurch gekennzeichnet, dass das Abkühlen mit einem wässrigen Kühlmedium unter normalen Atmosphärenbedingungen erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine zusätzliche Metall mit Zink eine Mischphase bildet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine zusätzliche Metall ein Metall der Gruppe Mg, Al, Mn ist bzw. dass die Metalllegierung aus wenigstens zwei Metallen dieser Gruppe gebildet ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass

die Abkühlung mit einer vorgegeben Temperaturführung erfolgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Starttemperatur des Stahlblechs zu Beginn der Abkühlung 250 bis 350 °C, vorzugsweise 290 bis 310 °C, beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Starttemperatur der Abkühlung mittels Kühlrollen (5) eingestellt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Starttemperatur der Abkühlung mittels einer Gaskühlung eingestellt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Dauer der Abkühlung 1 bis 10 s beträgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des wässrigen Kühlmediums maximal 42 °C beträgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Endtemperatur zum Ende der Abkühlung 20 bis 120 °C,

- vorzugsweise 40 bis 60°C, beträgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
das beschichtete Stahlblech unmittelbar zu Beginn der  
Abkühlung durch das wässrige Kühlmedium vollständig  
benetzt wird.
  12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
die Abkühlung in einem Tauchbad erfolgt.
  13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
die Abkühlung durch Besprühen erfolgt.
  14. Verfahren nach Anspruch 13,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
das wässrige Kühlmedium unter Hochdruck aufgesprüht  
wird.
  15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
das wässrige Kühlmedium unmittelbar nach dem Abkühlen  
von der Oberfläche des beschichteten Stahlblechs  
entfernt wird.
  16. Verfahren nach Anspruch 15,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
das wässrige Kühlmedium durch Abquetschwalzen (7)  
entfernt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 15,  
da durch gekennzeichnet, dass  
das wässrige Kühlmedium durch einen Gasstrahl entfernt  
wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17,  
da durch gekennzeichnet, dass  
das wässrige Kühlmedium lösliche Salze enthält, die  
zweiwertige Metallionen oder Hydroxid-Ionen freisetzen,  
welche das Lösungsgleichgewicht zum undissoziierten  
Oxid verschieben.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18,  
da durch gekennzeichnet, dass  
das wässrige Kühlmedium puffernde Substanzen enthält.
20. Verfahren nach Anspruch 19,  
da durch gekennzeichnet, dass  
das wässrige Kühlmedium als puffernde Substanzen  
Acetat-, Phosphat-, Borat-, Carbonat-, oder Citrat-  
Ionen enthält.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20,  
da durch gekennzeichnet, dass  
das Stahlblech als Band im Durchlauf beschichtet,  
diffusionbehandelt und gekühlt wird.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21,  
da durch gekennzeichnet, dass  
das organische Beschichtungsmittel nach Entfernung des  
wässrigen Kühlmediums ohne Zwischenbehandlung  
aufgetragen wird.

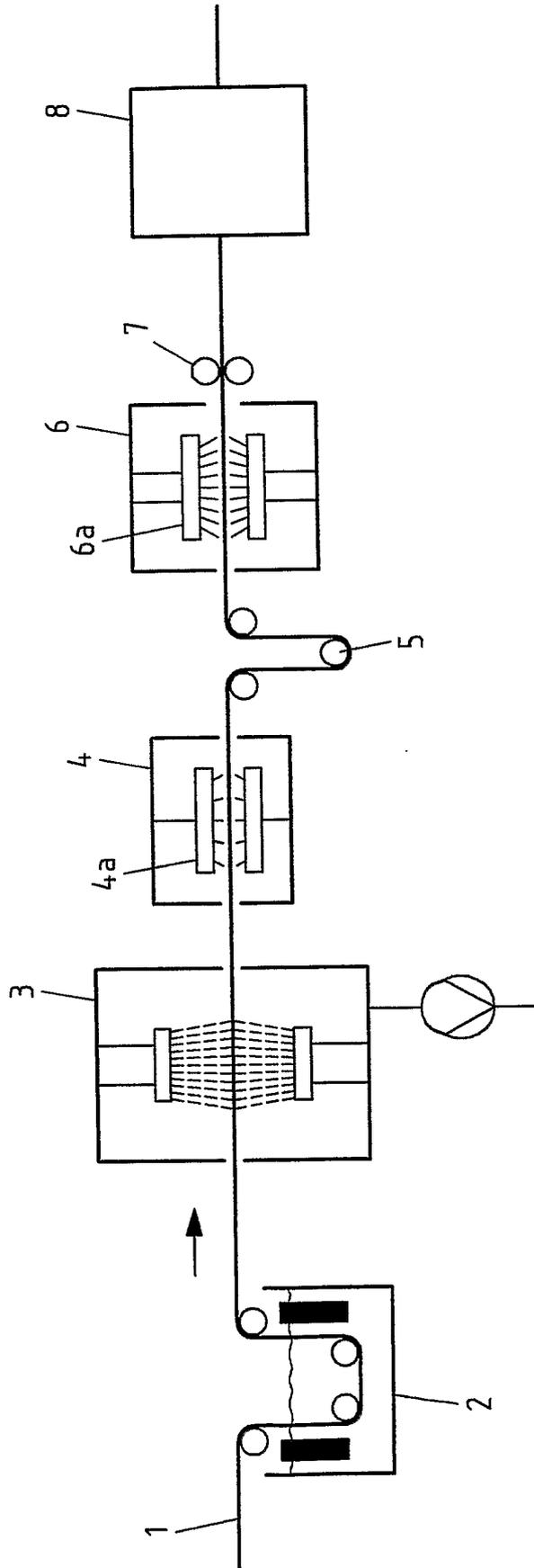


Fig.1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

.../EP2005/011387

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C23C2/26 C23C2/06 C23C14/58 C25D3/22 C25D5/50		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23C C25D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 202 (C-432), 30 June 1987 (1987-06-30) -& JP 62 023977 A (SUMITOMO ELECTRIC IND LTD), 31 January 1987 (1987-01-31)	1-4, 11, 12, 15, 17, 21
Y	abstract	1-22
X	US 4 361 448 A (SIPPOLA ET AL) 30 November 1982 (1982-11-30) column 1, line 58 - column 3, line 15; claims 1-7; figures 1,2	1-7, 11, 13, 21
X	US 4 812 371 A (SHINDOU ET AL) 14 March 1989 (1989-03-14)	1-4, 6, 11, 13, 19-21
Y	claim 1; example 1	1-22
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/>
	Patent family members are listed in annex.	
° Special categories of cited documents :		
<p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*Z* document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 20 December 2005		Date of mailing of the international search report 28/12/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Teppo, K-M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

EP2005/011387

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X  Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 466 (C-0768), 11 October 1990 (1990-10-11) -& JP 02 190463 A (KAWASAKI STEEL CORP), 26 July 1990 (1990-07-26) abstract; table 1	1-4, 6, 11, 13, 18, 19, 21  1-22
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 199 (C-594), 11 May 1989 (1989-05-11) -& JP 01 021049 A (NIPPON STEEL CORP), 24 January 1989 (1989-01-24) abstract; table 1	1-4, 6, 11, 13, 21
Y	DE 23 49 236 A1 (BETHLEHEM STEEL CORP; BETHLEHEM STEEL CORP., BETHLEHEM, PA., US) 24 April 1975 (1975-04-24) page 6, last paragraph - page 8, last paragraph; claim 1; figure 1	1-22
A	WO 02/14573 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.;) 21 February 2002 (2002-02-21) cited in the application page 16; claim 1	1-22

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 /EP2005/011387

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 6 2023977	A	31-01-1987	NONE
US 4 361448	A	30-11-1982	CA 119 6557 A1 12-11-1985 FR 250 6788 A1 03-12-1982 GB 210 2029 A 26-01-1983 IT 114 8941 B 03-12-1986 JP 104 6564 B 09-10-1989 JP 157 5814 C 24-08-1990 JP 5800 9968 A 20-01-1983 SE 45 2895 B 21-12-1987 SE 820 3264 A 28-11-1982 SU 131 1622 A3 15-05-1987
US 4 812371	A	14-03-1989	NONE
JP O 2190463	A	26-07-1990	NONE
JP O 1021049	A	24-01-1989	NONE
DE 2 349236	A1	24-04-1975	NONE
WO O 214573	A	21-02-2002	AU 784 0901 A 25-02-2002 DE 10039375 A1 28-03-2002

# INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/011387

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> C23C2/26    C23C2/06    C23C14/58    C25D3/22    C25D5/50		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RESEARCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C23C    C25D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, PAJ		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 011, Nr. 202 (C-432), 30. Juni 1987 (1987-06-30) -& JP 62 023977 A (SUMITOMO ELECTRIC IND LTD), 31. Januar 1987 (1987-01-31)	1-4, 11, 12, 15, 17, 21
Y	Zusammenfassung	1-22
X	US 4 361 448 A (SIPPOLA ET AL) 30. November 1982 (1982-11-30) Spalte 1, Zeile 58 - Spalte 3, Zeile 15; Ansprüche 1-7; Abbildungen 1, 2	1-7, 11, 13, 21
X	US 4 812 371 A (SHINDOU ET AL) 14. März 1989 (1989-03-14)	1-4, 6, 11, 13, 19-21
Y	Anspruch 1; Beispiel 1	1-22
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <span style="margin-left: 200px;"><input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie</span>		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 20. Dezember 2005		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 28/12/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Teppo, K-M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 014, Nr. 466 (C-0768), 11. Oktober 1990 (1990-10-11) -& JP 02 190463 A (KAWASAKI STEEL CORP), 26. Juli 1990 (1990-07-26)	1-4,6, 11,13, 18,19,21
Y	Zusammenfassung; Tabelle 1 -----	1-22
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 013, Nr. 199 (C-594), 11. Mai 1989 (1989-05-11) -& JP 01 021049 A (NIPPON STEEL CORP), 24. Januar 1989 (1989-01-24) Zusammenfassung; Tabelle 1 -----	1-4,6, 11,13,21
Y	DE 23 49 236 A1 (BETHLEHEM STEEL CORP; BETHLEHEM STEEL CORP., BETHLEHEM, PA., US) 24. April 1975 (1975-04-24) Seite 6, letzter Absatz - Seite 8, letzter Absatz; Anspruch 1; Abbildung 1 -----	1-22
A	WO 02/14573 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 21. Februar 2002 (2002-02-21) in der Anmeldung erwähnt Seite 16; Anspruch 1 -----	1-22

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

/EP2005/011387

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 62023977	A	31-01-1987	KEINE
US 4361448	A	30-11-1982	CA 1196557 A1 12-11-1985 FR 2506788 A1 03-12-1982 GB 2102029 A 26-01-1983 IT 1148941 B 03-12-1986 JP 1046564 B 09-10-1989 JP 1575814 C 24-08-1990 JP 58009968 A 20-01-1983 SE 452895 B 21-12-1987 SE 8203264 A 28-11-1982 SU 1311622 A3 15-05-1987
US 4812371	A	14-03-1989	KEINE
JP 02190463	A	26-07-1990	KEINE
JP 01021049	A	24-01-1989	KEINE
DE 2349236	A1	24-04-1975	KEINE
WO 0214573	A	21-02-2002	AU 7840901 A 25-02-2002 DE 10039375 A1 28-03-2002