

(19)



(11)

**EP 2 220 259 B9**

(12)

**KORRIGIERTE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(15) Korrekturinformation:

**Korrigierte Fassung Nr. 1 (W1 B1)**

**Korrekturen, siehe**

**Ansprüche DE 3, 9, 10**

(51) Int Cl.:

**C23C 2/28** (2006.01)

**C23C 2/02** (2006.01)

**C23C 2/06** (2006.01)

**C21D 1/68** (2006.01)

**C21D 8/02** (2006.01)

**C23C 2/12** (2006.01)

**C21D 9/48** (2006.01)

**C21D 9/46** (2006.01)

(48) Corrigendum ausgegeben am:

**19.12.2012 Patentblatt 2012/51**

(86) Internationale Anmeldenummer:

**PCT/EP2008/010850**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:

**15.08.2012 Patentblatt 2012/33**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

**WO 2009/080292 (02.07.2009 Gazette 2009/27)**

(21) Anmeldenummer: **08864850.6**

(22) Anmeldetag: **18.12.2008**

(54) **VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON BESCHICHTETEN UND GEHÄRTETEN BAUTEILEN AUS STAHL UND BESCHICHTETES UND HÄRTBARES STAHLBAND HIERFÜR**

METHOD FOR THE PRODUCTION OF COATED AND HARDENED COMPONENTS MADE OF STEEL, AND COATED AND HARDENABLE STEEL STRIP THEREFOR

PROCÉDÉ SERVANT À FABRIQUER DES PIÈCES EN ACIER REVÊTUES ET TREMPÉES ET BANDE D'ACIER CORRESPONDANTE REVÊTUE ET POUVANT ÊTRE TREMPÉE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT  
RO SE SI SK TR**

• **KURZ, Thomas**

**A-4020 Linz (AT)**

• **PERUZZI, Martin**

**A-4020 Linz (AT)**

• **STRUTZENBERGER, Johann**

**A-4560 Kirchdorf (AT)**

• **MANZENREITER, Thomas**

**A-4040 Linz (AT)**

(30) Priorität: **20.12.2007 DE 102007061489**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

**25.08.2010 Patentblatt 2010/34**

(74) Vertreter: **Oberdorfer, Jürgen**

**nospat Patentanwälte**

**Isartorplatz 5**

**80331 München (DE)**

(73) Patentinhaber: **Voestalpine Stahl GmbH**  
**4020 Linz (AT)**

(72) Erfinder:

• **BRANDSTÄTTER, Werner**

**A-9433 Sankt Andrä (AT)**

• **KOLNBERGER, Siegfried**

**A-4061 Pasching (AT)**

(56) Entgegenhaltungen:

**EP-A- 0 947 606**

**EP-A- 1 143 029**

**EP-A- 1 826 289**

**WO-A-2008/138412**

**US-A1- 2003 047 255**

**EP 2 220 259 B9**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von gehärteten Bauteilen aus härtbarem Stahl und ein härtbares Stahlband hierfür.

**[0002]** Es ist bekannt, Bauteile aus einem härtbaren Stahl herzustellen und insbesondere gehärtete Bauteile. Unter härtbaren Stählen sollen nachfolgend Stähle verstanden werden, bei denen sich beim Aufheizen eine Phasenumwandlung des Grundmaterials ergibt und bei einer nachfolgenden Abkühlung, der sogenannten Abschreckhärtung aus der vorangegangenen Gefügeumwandlung und gegebenenfalls bei der Abschreckhärtung weiteren Gefügeumwandlungen ein Material ergibt, welches deutlich härter ist bzw. höhere Zugfestigkeiten besitzt als das Ausgangsmaterial.

**[0003]** Aus der DE 24 52 486 C2 ist beispielsweise das Verfahren des sogenannten Presshärtens bekannt, bei dem eine Platine aus einem härtbaren Stahlmaterial über die sogenannte Austenitisierungstemperatur hinaus erhitzt wird und im erhitzten Zustand in ein Formwerkzeug eingelegt und in diesem Formwerkzeug umgeformt und gleichzeitig gekühlt wird, wodurch sich einerseits die Endgeometrie des gewünschten Bauteils und zum anderen die gewünschte Härte bzw. Festigkeit ergibt. Dieses Verfahren ist weit verbreitet.

**[0004]** Aus der EP 1 651 789 A1 ist ein Verfahren bekannt, bei dem ein gehärtetes Bauteil aus härtbarem Stahlblech mit einem kathodischen Korrosionsschutz hergestellt wird, wobei das Bauteil bereits in metallisch beschichtetem Zustand kalt umgeformt wird, so dass es 0,5 bis 2 % kleiner ist als die Soll-Endabmessung des fertigen gehärteten Bauteils. Anschließend wird dieses Bauteil aufgeheizt und in ein Werkzeug eingelegt, welches exakt den Endabmessungen des gewünschten Bauteils entspricht. Durch die Wärmedehnung hat sich das beschichtete Bauteil auf genau diese Endabmessung ausgedehnt und wird in dem sogenannten Formwerkzeug allseitig gehalten und abgekühlt, wodurch die Härtung herbeigeführt wird.

**[0005]** Zudem ist aus der EP-A 0 971 044 ein Verfahren bekannt, bei dem ein Blech aus einem härtbaren Stahl und mit einer metallischen Beschichtung auf eine Temperatur oberhalb der Austenitisierungstemperatur aufgeheizt wird und anschließend in ein Warmumformwerkzeug verbracht wird, wo das aufgeheizte Blech umgeformt und gleichzeitig abgekühlt und durch das Abkühlen gehärtet wird.

**[0006]** Bei den vorgenannten Verfahren zum Warmumformen ist von Nachteil, dass - unabhängig davon, ob eine metallische Beschichtung auf dem Stahlsubstrat vorhanden ist oder nicht - insbesondere beim Warmumformen, auch von kalt vorgeformten aber nicht fertig geformten Bauteilen, im Stahlsubstrat Mikrorisse auftreten.

**[0007]** Diese Mikrorisse treten insbesondere in den Bereichen auf, die umgeformt werden und insbesondere in den Bereichen mit hohen Umformgraden. Diese Mikrorisse befinden sich an der Oberfläche und/oder in der

metallischen Beschichtung und können sich teilweise relativ weit ins Grundmaterial hinein erstrecken. Hierbei ist von Nachteil, dass derartige Risse bei Belastung des Bauteils weiter wachsen können und eine Vorschädigung des Bauteils darstellen, die bei Belastung zum Versagen führen kann.

**[0008]** Metallische Beschichtungen auf Stählen sind in Form von Aluminium, Aluminiumlegierungsbeschichtungen, insbesondere Aluminium-Zink-Legierungsbeschichtungen, Zinkbeschichtungen und Zinklegierungsbeschichtungen seit langem bekannt.

**[0009]** Derartige Beschichtungen haben die Aufgabe, das Stahlmaterial vor Korrosion zu schützen. Bei Aluminiumbeschichtungen geschieht dies durch einen sogenannten Barrierschutz, bei dem das Aluminium eine Barriere gegen den Zutritt korrosiver Medien schafft.

**[0010]** Bei Zinkbeschichtungen erfolgt der Schutz durch die sogenannte kathodische Wirkung des Zinks.

**[0011]** Derartige Beschichtungen wurden bislang insbesondere bei normalfesten Stahlegierungen, insbesondere für den Kraftfahrzeugbau, die Bauindustrie, aber auch in der Hausgeräteindustrie, verwendet.

**[0012]** Sie können durch Schmelztauchbeschichten, PVD- oder CVD-Verfahren oder galvanisch abgeschieden auf das Stahlmaterial aufgebracht werden.

**[0013]** Durch den Einsatz höherfester Stahlgüten wurde auch versucht, letztere mit derartigen Schmelztauchbeschichtungen zu überziehen.

**[0014]** Aus der DE 10 2004 059 566 B3 ist beispielsweise ein Verfahren zum Schmelztauchbeschichten eines Bandes aus höherfestem Stahl bekannt, bei dem das Band in einem Durchlaufofen zunächst in einer reduzierenden Atmosphäre auf eine Temperatur von ca. 650°C erwärmt wird. Bei dieser Temperatur sollen die Legierungsbestandteile des höherfesten Stahls in nur geringen Mengen an die Oberfläche des Bandes diffundieren. Die dabei überwiegend aus Reineisen bestehende Oberfläche wird durch eine sehr kurze Wärmebehandlung bei einer darüber liegenden Temperatur von bis zu 750°C in einer im Durchlaufofen integrierten Reaktionskammer mit oxidierender Atmosphäre in eine Eisenoxidschicht umgewandelt. Diese Eisenoxidschicht soll bei einer anschließenden Glühbehandlung bei einer höheren Temperatur in einer reduzierenden Atmosphäre das Diffundieren der Legierungsbestandteile an die Oberfläche des Bandes verhindern. In der reduzierenden Atmosphäre wird die Eisenoxidschicht in eine reinere Eisenschicht umgewandelt, auf der im Schmelztauchbad das Zink und/oder Aluminium optimal haftend aufgebracht wird. Die durch dieses Verfahren aufgebraute Oxidschicht soll eine Dicke von maximal 300 nm besitzen. In der Praxis wird die Schichtdicke meist auf etwa 150 nm eingestellt.

**[0015]** Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Herstellen von gehärteten Bauteilen aus härtbarem Stahl zu schaffen, mit welchem das Umformverhalten, insbesondere auch das Warmumformverhalten, verbessert wird.

**[0016]** Die Aufgabe wird mit einem Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind in Unteransprüchen gekennzeichnet.

**[0017]** Es ist eine weitere Aufgabe, ein Stahlband zu schaffen, welches eine verbesserte Umformbarkeit, insbesondere Warmumformbarkeit, besitzt.

**[0018]** Die Aufgabe wird mit einem Stahlband mit den Merkmalen des Anspruchs 10 gelöst.

**[0019]** Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den hiervon abhängigen Unteransprüchen gekennzeichnet.

**[0020]** Die Erfindung sieht vor, ein warm oder kalt gewalztes Stahlband oberflächlich zu oxidieren, anschließend eine metallische Beschichtung vorzunehmen und zum Zwecke der Herstellung des Bauteils aus dem dementsprechend beschichteten Blech - so nötig - eine Platine zu schneiden, diese Platine aufzuheizen, um sie durch das Aufheizen zumindest teilweise so zu austenitisieren, dass bei einem nachfolgenden Umformen und Abkühlen der Platine ein zumindest teilgehärtetes Gefüge bzw. teilgehärtetes Bauteil gebildet wird. Überraschenderweise wird durch die oberflächliche Oxidation des Bandes aus dem härtbaren Stahl offenbar während des Aufheizens zum Zwecke des Austenitisierens und/oder beim Umformen und Kühlen oberflächlich eine duktile Schicht gebildet, welche die Spannungen beim Umformen so gut abbauen kann, dass es zu keiner Mikrorissbildung mehr kommt. Die metallische Beschichtung dient hierbei dem Schutz vor einer oberflächlichen Entkohlung, wobei diese metallische Beschichtung selbstverständlich auch andere Aufgaben, wie Korrosionsschutz übernehmen kann.

**[0021]** Anstelle einer metallischen Beschichtung kann während des Aufheizens zum Zwecke der Austenitisierung auch eine Schutzgasatmosphäre hergestellt werden, insbesondere kann eine oberflächliche Oxidation, z. B. bis etwa 700°C in oxidierender Atmosphäre, herbeigeführt werden und die weitere Aufheizung unter Inertgasatmosphäre so durchgeführt werden, dass eine weitere Oxidation und/oder Entkohlung unterbleibt.

**[0022]** Sollte es notwendig sein, kann die Oxidation des Stahlbandes zum Zwecke des Aufbringens der metallischen Beschichtung oberflächlich reduziert werden, um eine reaktive Oberfläche zu erzielen.

**[0023]** Keinesfalls wird die Oxidschicht jedoch, wie beim herkömmlichen Voroxidieren, zum Zwecke des Verzinkens weitgehend beseitigt. Zudem wird die erfindungsgemäße Oxidation in einem weit größerem Maße durchgeführt, als die Voroxidation nach dem Stand der Technik. Die Voroxidation nach dem Stand der Technik erfolgt bis maximal 300 nm Dicke, die erfindungsgemäße Oxidation in weit stärkerem Maße, so dass selbst nach einer durchgeführten Reduktion noch eine, vorzugsweise mindestens 300 nm dicke, oxidierte Schicht verbleibt.

**[0024]** Durch die erfindungsgemäße Oxidation wird offenbar nicht nur oberflächlich eine Eisen-Oxid-Schicht geschaffen, die selbstverständlich auch Oxide der Legierungselemente enthält, es scheint zudem so zu sein, dass auch unterhalb dieser Schicht die Legierungsele-

mente teilweise oxidiert sind.

**[0025]** Nach dem Härten zeigt ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Bauteil an der Oberfläche zwischen dem Stahlsubstrat und der Beschichtung eine dünne, im Schliffbild Figur 4 als weißliche Schicht. Die derzeit wahrscheinlichste Ursache für diese duktile Schicht sind oxidierte Legierungselemente, die in dem oberflächlich oxidierten Bereich für die Phasenumwandlung bei der Härtung nicht zur Verfügung standen oder diese Umwandlung verzögert bzw. behindert haben. Die genauen Mechanismen konnten bislang jedoch nicht aufgeklärt werden.

**[0026]** Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass eine derartige - für die eigentliche Beschichtung mit einem Überzugsmetall nicht notwendige - Oxidation auch nach der Metallbeschichtung zu einer erhöhten Duktilität des gehärteten Substrats im Oberflächenbereich führt. In überraschender Weise kann mit einer Oxidation, die eine Eisenoxidschicht mit einer Schichtdicke > 300 nm bildet, ein Blech erzielt werden, welches auch beim Warmumformen und bei der Wärmebehandlung zum Zwecke des Härtens, beispielsweise für einen geeigneten Stahl vom Typ 22MnB5 oberhalb 850°C, bzw. der jeweiligen Austenitisierungstemperatur, mikrorissfrei umformbar ist.

**[0027]** Die Erfindung wird anhand einer Zeichnung beispielhaft erläutert, es zeigen dabei:

Figur 1: stark schematisiert den erfindungsgemäßen Verfahrensablauf;

Figur 2: ein Diagramm zeigend die Verbesserung beim Biegewinkel bei der Erfindung gegenüber dem Stand der Technik;

Figur 3: stark schematisiert einen Schichtaufbau nach der Erfindung im Vergleich zum Stand der Technik nach dem Härten;

Figur 4: eine mikroskopische Schliffaufnahme der Oberfläche des erfindungsgemäßen Stahlbandes;

Figur 5: eine mikroskopische Schliffaufnahme eines nicht erfindungsgemäßen Vergleichsbeispiels;

Figur 6: eine rasterelektronische Schliffaufnahme eines erfindungsgemäßen Vergleichsbeispiels;

Figur 7: ein Ausschnitt aus der rasterelektronischen Schliffaufnahme Figur 6 mit einem Linien-Zink-Konzentrationsprofil aus einer energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX).

**[0028]** In Figur 1 ist das erfindungsgemäße Verfahren anhand eines Verfahrensablaufs, beispielsweise für ein

schmelztauchbeschichtetes Stahlband, insbesondere ein verzinktes Stahlband vom Typ 22MnB5 mit einer Auflage Z140, gezeugt.

**[0029]** Die in Figur 1 und 3 dargestellten Schichtdicken sind nicht maßstäblich dargestellt, sondern zum Zwecke einer besseren Darstellbarkeit im Maßstab zueinander verzerrt.

**[0030]** Ein blankes Stahlband 1 wird vor der Schmelztauchbeschichtung einer Oxidation unterzogen, so dass das Band 1 mit einer Oxidschicht 2 versehen ist.

**[0031]** Diese Oxidation wird bei Temperaturen zwischen 650° und 800°C durchgeführt. Während für eine herkömmliche Voroxidation, die für eine Feuerverzinkung notwendig wäre, die Oxidschichtdicke mit 150 nm voll ausreichend wäre, wird die Oxidation erfindungsgemäß so durchgeführt, dass die Oxidschichtdicke > 300 nm ist. Um die metallische Schmelztauchbeschichtung, beispielsweise Verzinkung oder Aluminierung, aufzubringen, wird im nächsten Schritt eine teilweise Reduktion der Oxide an der Oberfläche durchgeführt, so dass eine sehr dünne reduzierte Schicht 4 erzeugt wird, die im Wesentlichen aus Reineisen besteht. Hierunter verbleibt eine Restoxidschicht 3.

**[0032]** Unter der Oxidschicht 3 besteht durch die Oxidation vermutlich ein Bereich einer "inneren Oxidation" 3a. In diesem Bereich 3a sind offenbar die Legierungselemente teilweise oxidiert bzw. liegen teilweise in oxidiert Form vor.

**[0033]** Nachfolgend erfolgt die Schmelztauchbeschichtung mit dem Überzugsmetall, so dass sich eine Schicht 5 aus dem Überzugsmetall auf der Restoxidschicht 3 ergibt. Um nun das gehärtete Bauteil zu erzielen, wird das Band 1 auf die Austenitisierungstemperatur erhitzt und zumindest teilweise austenitisiert, wodurch sich u. a. die metallische Beschichtung 5 und die Oberfläche des Bandes 1 miteinander legieren. Die Oxidschicht 3 wird hierbei durch Diffusionsvorgänge zwischen dem Band 1 und der metallischen Beschichtung 5 teilweise oder vollständig aufgezehrt, bzw. ist bei der Hochtemperaturbehandlung nicht nachweisbar.

**[0034]** Bei einer galvanisch aufgetragenen metallischen Beschichtung kann die Abscheidung auf die Oxidschicht ohne vorherige Reduktion oder mit Reduktion erfolgen, gegebenenfalls wird jedoch noch eine Beizung vorgenommen.

**[0035]** Um das gehärtete Bauteil oder teilgehärtete Bauteil je nach Austenitisierungsgrad zu erhalten, erfolgt anschließend die Umformung und Abkühlung in einem Werkzeug, wobei sich die Schicht 6 gegebenenfalls den Phasen nach umwandelt und auch eine Phasenumwandlung im Band 1 stattfindet. Nach dem Härten kann zwischen dem Band 1 und der metallischen Beschichtung 6 eine in Schliffbild (Figur 4) helle, duktile Schicht 7 beobachtet werden, welche offenbar dafür verantwortlich ist, dass das Endprodukt ein mikrorissfreies, gehärtetes Bauteil ist. Diese duktile Schicht 7 bildet sich vermutlich bereits während des Aufheizens zum Zwecke des Härten und ist somit bei der Warmumformung schon vor-

handen.

**[0036]** Die wahrscheinlichste Ursache für diese helle Schicht 7 ist offenbar, dass durch die durchgeführte Oxidation vor der metallischen Beschichtung die für die Härtung notwendigen Legierungselemente, wie beispielsweise Mangan, im oberflächennahen Bereich oxidiert wurden und für eine Umwandlung nicht zur Verfügung stehen bzw. eine Umwandlung behindern, so dass das Stahlband in dem sehr dünnen oberflächennahen Bereich diese duktile Schicht 7 ausbildet, die offenbar ausreicht, die oberflächennahen Spannungen so auszugleichen, dass beim Umformen keine Rissbildung und kein Rissfortschritt erfolgen.

**[0037]** Es wird zudem vermutet, dass hierfür auch der Bereich 3a der "inneren Oxidation" der Legierungselemente von Bedeutung ist.

**[0038]** Der Vorteil des Verfahrens zeigt sich auch noch nach dem Härten, bzw. kann auch noch nach dem Härten nachgewiesen werden, wenn ein entsprechend erfindungsgemäß hergestelltes bzw. gehärtetes Blech beispielsweise einem Dreipunkt-Biegeversuch unterzogen wird. Dies kann auch das Crashverhalten positiv beeinflussen.

**[0039]** Bei diesem Dreipunkt-Biegeversuch werden zwei Auflager mit einem Durchmesser von 30 mm im Abstand der doppelten Blechdicke angeordnet. Das gehärtete Blech wird aufgelegt und anschließend mit einem Biegeschwert mit Radius 0,2 mm im jeweils gleichen Abstand zu den Auflagern belastet.

**[0040]** Gemessen werden die Zeit, der Weg ab Berührung des Biegeschwertes mit der Probe und die Kraft.

**[0041]** Aufgenommen werden Kraft und Weg bzw. eine Kraft-Biege-Winkelkurve, wobei der Winkel aus dem Weg berechnet wird. Das Prüfkriterium ist der Biegewinkel beim Kraftmaximum.

**[0042]** Der Vergleich ist in der Figur 2 für einen Stahl Typ 22MnB5 mit einer Beschichtung Z140 zu sehen, aus der man ersehen kann, dass durch die erfindungsgemäß erzeugte duktile Schicht ein erheblich größerer Biegewinkel bei der gehärteten kalten Probe erzielt werden kann.

**[0043]** Die Erfindung und der Stand der Technik sind auch in Figur 3 nochmals gegenüber gestellt, wonach im Stand der Technik nach dem Härten zwar eine metallische Beschichtung vorhanden ist, die auf dem gehärteten Substrat haftet, jedoch eine duktile Schicht nicht vorhanden ist.

**[0044]** Bei der Erfindung befindet sich zwischen dem gehärteten Substrat und der Beschichtung nach der Härtreaktion die duktile Schicht 7.

**[0045]** Die mittlere Schichtdicke dieser Schicht ist größer als 0,3 µm, wobei die Schicht durchgehend sein kann, aber nicht vollkommen durchgehend sein muss, um den erfindungsgemäßen Erfolg herbeizuführen.

**[0046]** Figur 6 zeigt eine rasterelektronische Schliffaufnahme eines erfindungsgemäßen Vergleichsbeispiels. Man erkennt, dass der Zinkanteil aufgrund der Diffusionsvorgänge in Richtung Grundwerkstoff Martensit ab-

rupt abnimmt von ca. 40 % Zn-Anteil auf unter 5 % Zn.

**[0047]** Die Körner der Eisen-Zink Schicht weisen nahe dem Grundwerkstoff nur mehr einen sehr geringen Zinkgehalt auf, diese im Schnittbild weißlich erscheinenden Fe-reiche Schicht wirkt als duktile Zwischenschicht zwischen den anderen Schichtkörpern.

**[0048]** Figur 7 zeigt ein Ausschnitt aus Figur 6 mit einem Linien-Zink-Konzentrationsprofil aus einer energiedispersiven Röntgenanalyse(EDX). Dabei wird nochmals deutlich ersichtlich, dass der Zinkgehalt in Richtung des Grundwerkstoffs abnimmt.

**[0049]** Die Figuren 4 und 5 zeigen je eine Schliffaufnahme eines gehärteten Stahlbandes der Erfindung (Figur 4) und des Standes der Technik (Figur 5), wobei im Schliff deutlich das Substrat 1, darüber liegend die umgewandelte metallische Beschichtung 6 und dazwischen liegend die duktile Schicht 7 sichtbar sind.

**[0050]** Figur 5 zeigt einen Schichtaufbau nach dem Stand der Technik, bei dem ein verzinktes Band 101 ein Stahlsubstrat 102 aus härtestem Stahl besitzt, auf den eine Zink-Eisen-Schicht 103 aufgebracht ist. Eine duktile Schicht ist nicht vorhanden.

**[0051]** Erfindungsgemäß kann der metallische Überzug aus allen gängigen metallischen Überzügen ausgewählt sein, da es lediglich darum geht, einer Entkohlung entgegenzuwirken. Daher können die Beschichtungen reine Aluminium- bzw. Aluminium-Silizium-Beschichtungen als auch Legierungsbeschichtungen aus Aluminium und Zink (Galvalume) als auch Beschichtungen aus Zink oder im Wesentlichen Zink sein. Aber auch andere Überzüge aus Metallen oder Legierungen sind geeignet, wenn sie kurzfristig die hohen Temperaturen bei der Härtung erleiden können.

**[0052]** Die Beschichtungen können z. B. durch Galvanisieren oder Schmelztauchbeschichten oder PVD- oder CVD-Verfahren aufgebracht sein.

**[0053]** Die Oxidation kann hierbei klassisch dadurch herbeigeführt werden, dass das Band einen direkt beheizten Vorwärmer durchläuft, bei dem Gasbrenner eingesetzt werden und durch eine Veränderung des Gas-Luft-Gemisches eine Erhöhung des Oxidationspotentials in der das Band umgebenden Atmosphäre erzeugt werden kann. Hierdurch kann das Sauerstoffpotential gesteuert werden und zu einer Oxidation des Eisens an der Bandoberfläche führen. Hierbei wird die Steuerung derart durchgeführt, dass eine Oxidation erreicht wird, die deutlich über der Oxidation im Stand der Technik liegt. In einer anschließenden Ofenstrecke wird im Gegensatz zum Stand der Technik die gebildete Eisenoxidschicht bzw. eine gegebenenfalls erzielte innere Oxidation des Stahles nur oberflächlich bzw. teilweise reduziert.

**[0054]** Darüber hinaus ist es möglich, das Band in einem an sich bekannten RTF-Vorwärmer unter Schutzgasatmosphäre zu glühen, wobei hierbei die Oxidation bzw. Voroxidation ebenfalls erheblich stärker durchgeführt wird, als es an sich notwendig wäre. Die Oxidationsstärke kann hier insbesondere durch die Zufuhr eines Oxidationsmittels eingestellt werden.

**[0055]** Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass eine Befeuchtung der Ofenatmosphäre, d. h. eine sehr stark wasserdampfhaltige Atmosphäre (stärker als üblich) alleine oder zusammen mit weiteren Oxidationsmitteln den gewünschten Effekt erzielt. Erfindungswesentlich ist, dass die gegebenenfalls nachfolgende Reduktion lediglich so durchgeführt wird, dass eine Restoxidation verbleibt. Bei einer Wärmebehandlung allein mit einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre wird der innere Oxidationszustand des Stahls nicht vollständig zurückgeführt.

**[0056]** Die Steuerung der Oxidation kann über die Atmosphäre, über eine Oxidationsmittelkonzentration eines gegebenenfalls zugesetzten weiteren Oxidationsmittels, die Behandlungsdauer, die Temperatur, den Temperaturverlauf und den Wasserdampfgehalt im Ofenraum gesteuert werden.

**[0057]** Ein derart behandeltes Band, wie es in den Figuren 3 und 4 dargestellt ist, lässt sich hervorragend und frei von Mikrorissen im Stahlsubstrat kalt formen, aufheizen und presshärten bzw. nachformen aber auch warm umformen und presshärten.

**[0058]** Dabei hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäße Durchführung der Oxidation - im Gegensatz zur Randentkohlung bei unbeschichtetem Stahlmaterial - keinerlei negativen Einflüsse auf die erzielbare Endfestigkeit des Materials hat.

**[0059]** Bei der Erfindung ist von Vorteil, dass ein Verfahren und ein Stahlband geschaffen werden, die es in einfacherer und sicherer Weise ermöglichen, die Qualität umgeformter und gehärteter Bauteile aus härtestem Stahl erheblich zu steigern.

#### Bezugszeichen:

#### **[0060]**

1	Stahlband
2	Oxidschicht
3	Restoxidschicht
4	dünne reduzierte Schicht
5	metallische Beschichtung
6	metallischen Beschichtung
7	helle, duktile Schicht
101	verzinktes Band
102	Stahlsubstrat
103	Zink-Eisen-Schicht

#### **Patentansprüche**

- Verfahren zum Herstellen eines gehärteten Bauteils aus einem härtbaren Stahl, wobei das Stahlband in einem Ofen einer Temperaturerhöhung und hierbei einer oxidierenden Behandlung ausgesetzt wird, so dass eine oberflächliche Oxidschicht erzeugt wird und anschließend eine Beschichtung mit einem Metall oder einer Metalllegierung durchgeführt wird und das Band zum Erzeugen eines zumindest teilgehär-

teten Bauteils erhitzt und zumindest teilaustenitisiert wird und anschließend abgekühlt und dadurch gehärtet wird, wobei zum Erzeugen einer oberflächlichen duktilen Schicht (7) vor der Beschichtung mit einem Metall oder einer Metalllegierung die Oxide an der Oberfläche teilweise reduziert werden, so dass eine sehr dünne reduzierte Schicht (4) erzeugt wird, die sich auf der Restoxidschicht (3) befindet, wobei sich unter der Oxidschicht (3) im Band ein Bereich einer inneren Oxidation (3a) befindet, indem die Stahllegierungselemente teilweise oxidiert vorliegen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem Erzeugen der oberflächlichen Oxidschicht (3) eine reduzierende Behandlung durchgeführt wird um die Oxidation oberflächlich rückgängig zu machen und eine reduzierte Schicht (4) auf der Schicht (3) erzeugt wird und anschließend eine Beschichtung mit einem Metall oder einer Metalllegierung durchgeführt wird, wobei die Oxidation und Reduktion jedoch so durchgeführt werden, dass nach der oberflächlichen Reduktion und der Beschichtung zwischen der Beschichtung und dem Stahlband eine Oxidschicht (3) verbleibt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die metallische Beschichtung als Schmelztauchbeschichtung mit einem schmelzflüssigen Metall oder einer schmelzflüssigen Metalllegierung oder durch das galvanische Abscheiden eines oder mehrerer Metalle auf dem Band oder durch PVD- und/oder CVD-Verfahren ausgebildet wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die oxidierende Behandlung durch eine oxidierende Ofenraumatmosfera und/oder eine wasserdampfhaltige Ofenraumatmosfera durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Grad der Oxidation und die Oxidschichtdicke durch den Anteil von Oxidationsmitteln in der Behandlungsatmosfera und/oder die Dauer der Behandlung und/oder die Höhe der Temperatur und/oder die Wasserdampfkonzentration im Ofenraum eingestellt wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung mit Aluminium oder einer Legierung enthaltend im Wesentlichen Aluminium oder einer Legierung aus Aluminium und Zink und/oder einer anderen Zinklegierung enthaltend im Wesentlichen Zink und/oder Zink und/oder anderen Überzugsmetallen erfolgt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Ofenraum in dem die Oxidation und/oder Reduktion durchgeführt wird, direkt oder indirekt beheizt wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Ofenraum in dem die Oxidation und/oder Reduktion durchgeführt wird mittels Gas- und/oder Ölbrennern und/oder konvektiv oder das Stahlband induktiv beheizt wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oxidation so durchgeführt wird, dass am Ende der Oxidation eine Oxidationsschichtdicke von mehr als 300 nm erzielt wird und die anschließende Reduktion so durchgeführt wird, dass die Oxidschicht von der Oberfläche her teilweise reduziert wird.
10. Stahlband aus einem härtbaren Stahl umfassend ein Stahlsubstrat (1) und einen darauf aufgetragenen metallischen Überzug, wobei im Grenzbereich, in dem der metallische Überzug (5) auf dem Stahlsubstrat (1) aufliegend ausgebildet ist, eine Oxidationsschicht (3) des Stahlsubstrats (1) vorhanden ist und auf der Oxidationsschicht (3) eine Reduktionsschicht (4) vorhanden ist.
11. Stahlband nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der metallische Überzug (5) aus Aluminium oder im Wesentlichen Aluminium, einer Aluminiumlegierung, einer Aluminium-Zink-Legierung, einer Zinklegierung enthaltend im Wesentlichen Zink, einer Zink-Eisen-Legierung oder im Wesentlichen Zink besteht.
12. Verwendung eines Stahlbandes nach einem der Ansprüche 10 bis 11 zum Herstellen pressgehalteter Bauteile, bei denen das Bauteil kalt umgeformt austenitisiert und anschließend abschreckgehardt wird oder austenitisiert, umgeformt und abschreckgehardt wird.

## Claims

1. Method for producing a hardened component from a hardenable steel, wherein the steel strip is subjected to a temperature increase and, in the process, an oxidizing treatment in a furnace, so that a superficial oxide layer is produced, and a coating with a metal or a metal alloy is then carried out, and, in order to produce an at least partially hardened component, the strip is heated and at least partially austenitized and then cooled off and thus hardened, wherein, in order to produce a superficial ductile layer (7), the oxides at the surface are partially reduced prior to

the coating with a metal or a metal alloy, so that a very thin reduced layer (4) is produced, which is located on the residual oxide layer (3), wherein an area of an inner oxidation (3a) is located beneath the oxide layer (3) in the strip, in which the steel-alloy elements are present in a partially oxidized form.

2. Method according to claim 1, **characterised in that** a reducing treatment is carried out after producing the superficial oxide layer (3) in order to reverse the oxidation superficially, and a reducing layer (4) is produced on the layer (3), and a coating with a metal or a metal alloy is subsequently carried out, wherein, however, the oxidation and the reduction are carried out such that, after the superficial reduction and the coating, an oxide layer (3) remains between the coating and the steel strip.
3. Method according to claim 1 or 2, **characterised in that** the metallic coating is formed as a hot-dip coating with a molten metal or a molten metal alloy or by electrodeposition of one or more metals on the strip or by PVD and/or CVD methods.
4. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the oxidizing treatment is carried out by means of an oxidizing furnace chamber atmosphere and/or a water-vapour containing furnace chamber atmosphere.
5. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the degree of oxidation and the oxide layer thickness is adjusted by the content of oxidizing agents in the treatment atmosphere and/or the duration of the treatment and/or the temperature level and/or the water-vapour concentration in the furnace chamber.
6. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** coating is carried out with aluminium or an alloy substantially containing aluminium, or with an alloy from aluminium and zinc, and/or a different zinc alloy substantially containing zinc, and/or zinc and/or other coating metals.
7. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the furnace chamber in which the oxidation and/or reduction is carried out is directly or indirectly heated.
8. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the furnace chamber in which the oxidation and/or reduction is carried out is heated by means of gas and/or oil burners and/or convectively, or that the steel strip is heated inductively.
9. Method according to any one of the preceding

claims, **characterised in that** the oxidation is carried out such that an oxidation layer thickness of more than 300 nm is achieved at the end of the oxidation, and the subsequent reduction is carried out such that the oxide layer is partially reduced from the surface.

10. Steel strip from a hardenable steel, comprising a steel substrate (1) and a metallic coating applied thereon, wherein an oxidation layer (3) of the steel substrate (1) is present in the boundary area in which the metallic coating (5) is formed overlying the steel substrate (1), and a reduction layer (4) is present on the oxidation layer (3).
11. Steel strip according to claim 10, **characterised in that** the metallic coating (5) consists of aluminium or substantially aluminium, an aluminium alloy, an aluminium-zinc-alloy, a zinc alloy substantially containing zinc, a zinc-iron alloy or substantially zinc.
12. Use of a steel strip according to any one of the claims 10 to 11 for producing press-hardened components in which the component is cold-formed, austenitized and then quench hardened, or austenitized, formed, and quench hardened.

## Revendications

1. Procédé pour fabriquer une pièce trempée en un acier capable d'être trempé, dans lequel la bande d'acier est soumise dans un four à une augmentation de température et exposée de ce fait à un traitement oxydant, de sorte que l'on engendre une couche d'oxyde superficielle, et on exécute ensuite un revêtement avec un métal ou avec un alliage de métal, et la bande est réchauffée pour produire une pièce au moins partiellement trempée et est au moins partiellement austénitisée et ensuite refroidie et de ce fait trempée, dans lequel, pour engendrer une couche ductile en surface (7), les oxydes à la surface sont partiellement réduits avant le revêtement avec un métal ou avec un alliage de métal, de sorte que l'on engendre une couche réduite très mince (4) qui se trouve sur la couche d'oxyde restante (3), et il se trouve dans la bande au-dessous de la couche d'oxyde (3) une zone d'oxydation intérieure (3a) dans laquelle les éléments de l'alliage d'acier se présentent au moins partiellement sous forme oxydée.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**après avoir engendré la couche d'oxyde superficielle (3) on exécute un traitement réducteur afin d'annuler l'oxydation en surface et d'engendrer une couche réduite (4) sur la couche (3), et on exécute ensuite un revêtement avec un métal ou avec un alliage de métal, tel que l'oxydation et la réduction sont cependant ainsi exécutées qu'après la réduction.

tion en surface et le revêtement, il demeure une couche d'oxyde (3) entre le revêtement et la bande d'acier.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le revêtement métallique est réalisé sous forme de revêtement au trempé avec un métal liquide en fusion ou avec un alliage de métal liquide en fusion, ou par déposition galvanique d'un ou plusieurs métaux sur la bande, ou par des procédés de déposition chimique ou physique en phase vapeur. 5
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le traitement oxydant est exécuté au moyen d'une atmosphère oxydante et/ou d'une atmosphère contenant de la vapeur d'eau dans la chambre du four. 10
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le degré d'oxydation et l'épaisseur de la couche d'oxyde sont réglés par la part des agents d'oxydation dans l'atmosphère de traitement et/ou par la durée du traitement et/ou par la hauteur de la température et/ou par la concentration de vapeur d'eau dans la chambre du four. 20 25
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le revêtement a lieu avec de l'aluminium ou avec un alliage contenant essentiellement de l'aluminium ou un alliage d'aluminium et de zinc et/ou d'un autre alliage de zinc contenant essentiellement du zinc et/ou d'autres métaux de revêtement. 30
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la chambre du four dans laquelle on exécute l'oxydation et/ou la réduction est réchauffée directement ou indirectement. 35
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la chambre du four dans laquelle on exécute l'oxydation et/ou la réduction est réchauffée au moyen de brûleur à gaz et/ou à mazout et/ou par convection, ou **en ce que** la bande d'acier est chauffée par induction. 40 45
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'on exécute l'oxydation de telle façon qu'à la fin de l'oxydation on obtient une couche d'oxydation d'une épaisseur supérieure à 300 nm, et on exécute la réduction successive de telle façon que la couche d'oxyde est partiellement réduite depuis la surface. 50
10. Bande d'acier réalisée à partir d'un acier capable d'être trempé, comprenant un substrat en acier (1) et un revêtement métallique appliqué sur celui-ci et, dans lequel, dans la zone frontière dans laquelle le 55

revêtement métallique (5) est réalisé de manière à s'appliquer sur le substrat en acier (1), il existe une couche d'oxydation (3) du substrat en acier (1), et il existe une couche de réduction (4) sur la couche d'oxydation (3).

11. Bande d'acier selon la revendication 10, **caractérisée en ce que** le revêtement métallique (5) est en aluminium ou essentiellement en aluminium, en un alliage d'aluminium, en un alliage aluminium-zinc, en un alliage de zinc contenant essentiellement du zinc, un alliage zinc-fer, ou est essentiellement en zinc.
12. Utilisation d'une bande d'acier selon l'une des revendications 10 à 11 pour réaliser des pièces trempées à la presse, dans lesquelles la pièce est austénitisée par déformation à froid et ensuite trempée, ou bien la pièce est austénitisée, déformée et trempée.



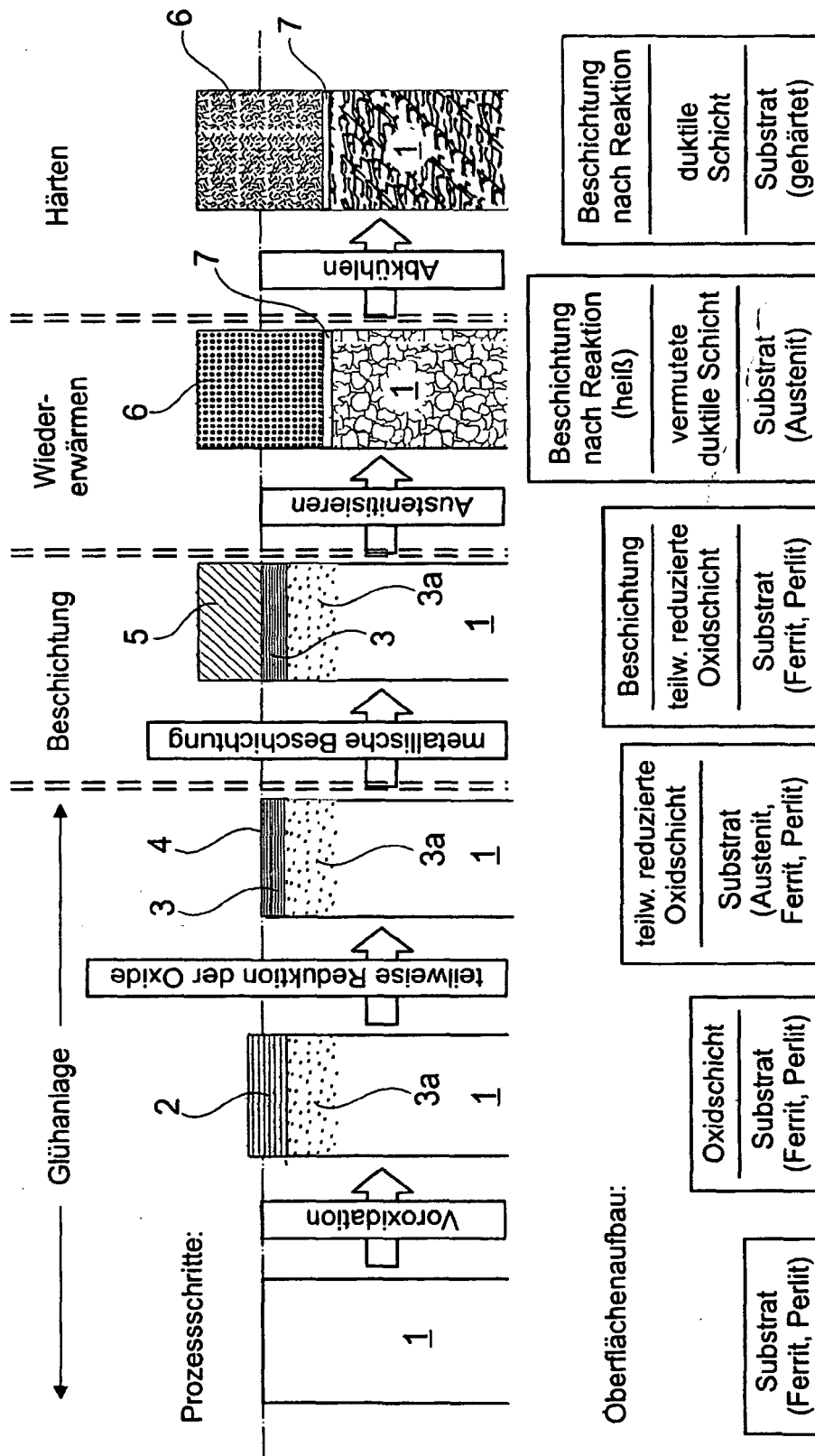


Fig. 1

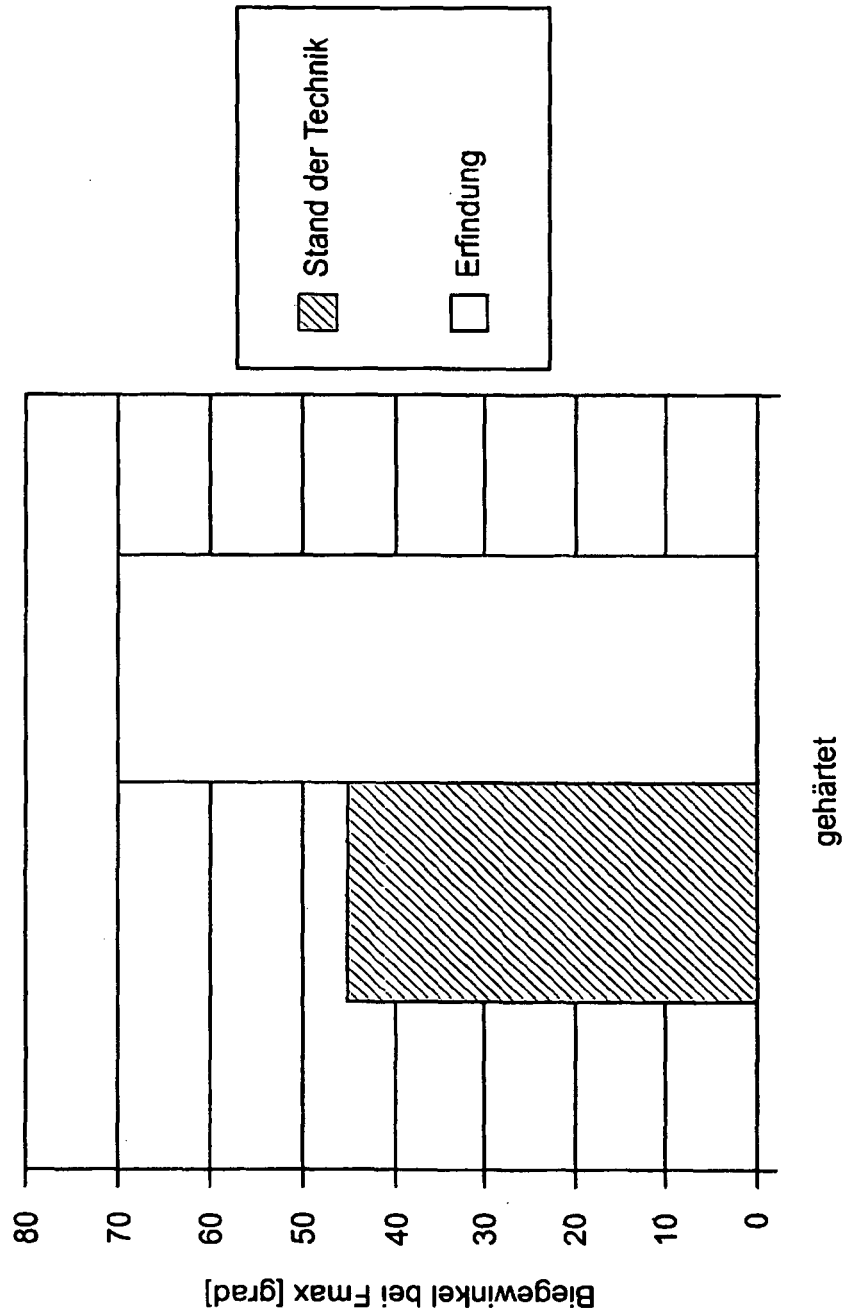


Fig. 2

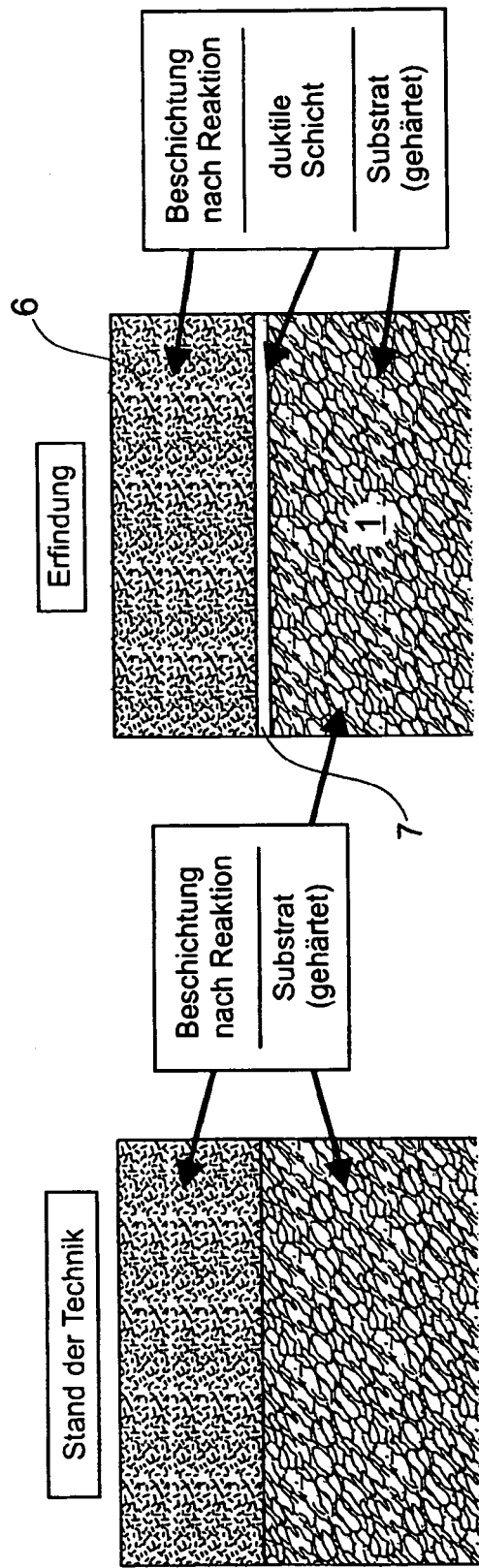


Fig. 3

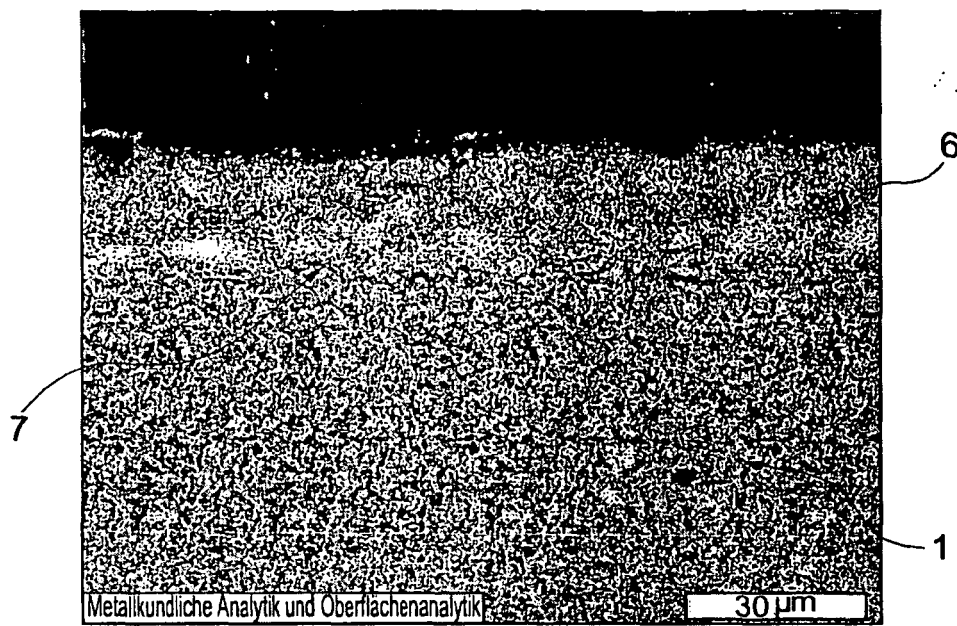


Fig. 4

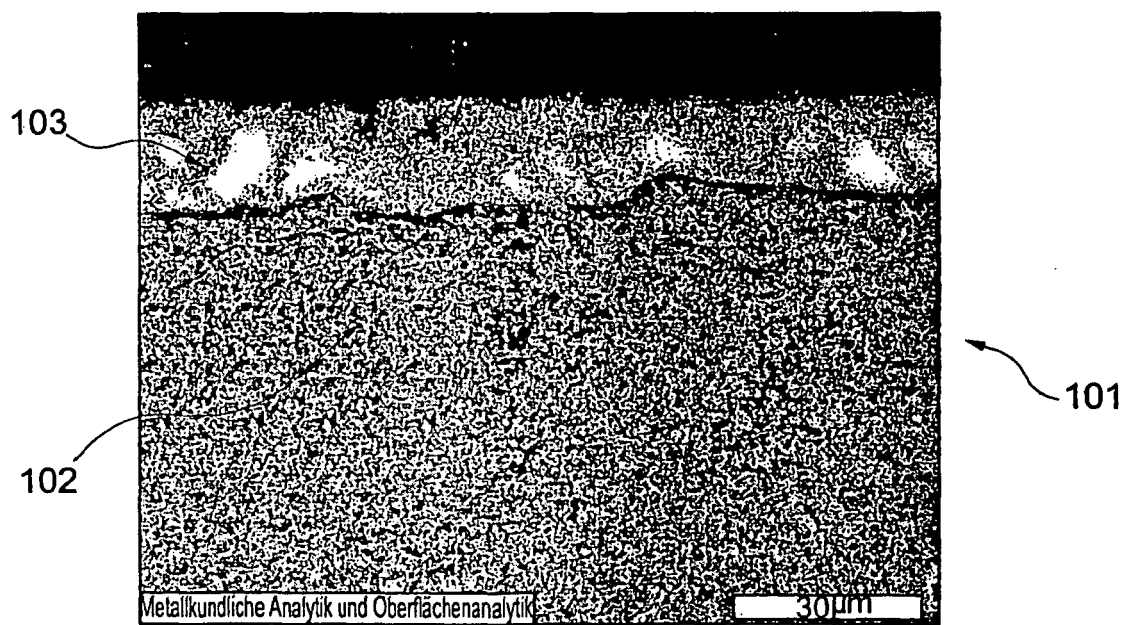


Fig. 5

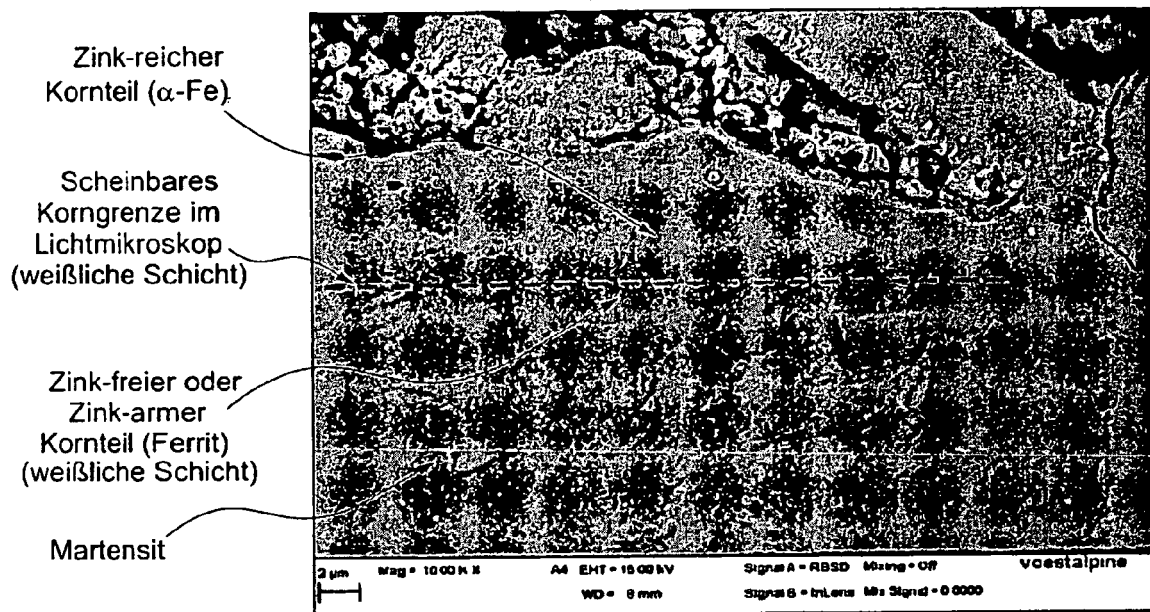


Fig. 6

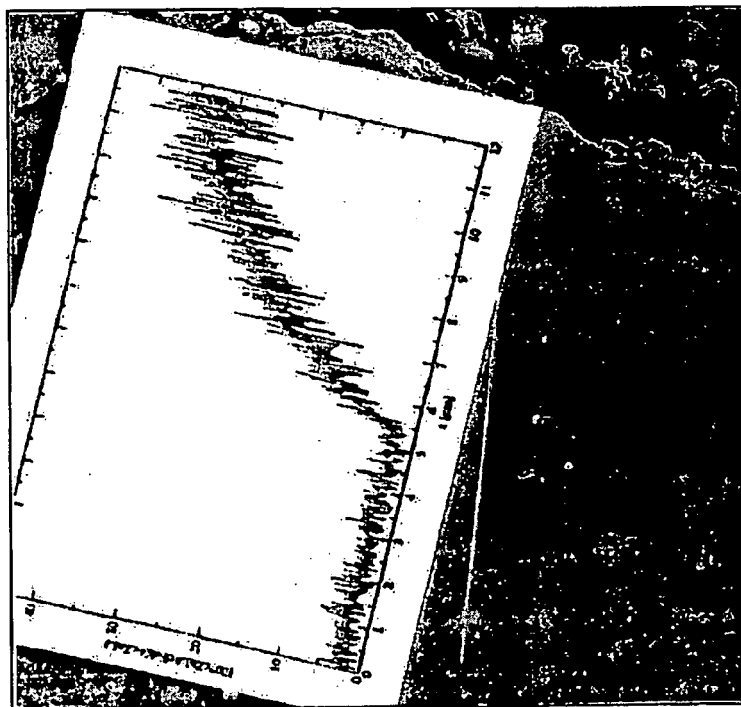


Fig. 7

**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 2452486 C2 [0003]
- EP 1651789 A1 [0004]
- EP 0971044 A [0005]
- DE 102004059566 B3 [0014]