

(19)



(11)

**EP 3 250 727 B2**

(12)

**NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**  
Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:  
**17.01.2024 Patentblatt 2024/03**

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:  
**07.07.2021 Patentblatt 2021/27**

(21) Anmeldenummer: **17721056.4**

(22) Anmeldetag: **13.04.2017**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):  
**C23C 2/12** <sup>(2006.01)</sup> **C23C 2/26** <sup>(2006.01)</sup>  
**C23C 2/28** <sup>(2006.01)</sup> **C23C 2/40** <sup>(2006.01)</sup>  
**C23C 28/00** <sup>(2006.01)</sup> **C23C 8/02** <sup>(2006.01)</sup>  
**C23C 8/10** <sup>(2006.01)</sup> **C23C 8/80** <sup>(2006.01)</sup>

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):  
**C23C 2/12; C23C 2/26; C23C 2/261; C23C 2/28;**  
**C23C 2/29; C23C 2/40; C23C 8/02; C23C 8/10;**  
**C23C 8/80; C23C 28/324; C23C 28/345**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2017/058918**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2017/182382 (26.10.2017 Gazette 2017/43)**

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES BAUTEILS AUS PRESSFORMGEHÄRTETEM, AUF BASIS VON ALUMINIUM BESCHICHTETEM STAHLBLECH**

METHOD FOR PRODUCING SUCH A COMPONENT MADE OF PRESS-FORM-HARDENED, ALUMINUM-BASED COATED STEEL SHEET

PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UNE PIÈCE CONSTITUÉE DE TÔLE D'ACIER REVÊTUE À BASE D'ALUMINIUM DURCIE PAR MOULAGE PAR COMPRESSION

(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**

(30) Priorität: **18.04.2016 DE 102016010715**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**06.12.2017 Patentblatt 2017/49**

(73) Patentinhaber:  
• **Salzgitter Flachstahl GmbH**  
**38239 Salzgitter (DE)**  
• **Volkswagen Aktiengesellschaft**  
**38436 Wolfsburg (DE)**

(72) Erfinder:  
• **KOLL, Thomas**  
**38122 Braunschweig (DE)**  
• **DEBEAUX, Marc**  
**31135 Hildesheim (DE)**  
• **LUTHER, Friedrich**  
**30989 Gehrden (DE)**  
• **FRITZSCHE, Christian**  
**38259 Salzgitter (DE)**  
• **MÜTZE, Stefan**  
**31228 Peine (DE)**  
• **BEIER, Frank**  
**34355 Staufenberg (DE)**

• **GRAUL, Matthias**  
**38465 Brome (DE)**  
• **HARTMANN, Haucke-Frederik**  
**37412 Herzberg (DE)**  
• **LASS, Jan-Frederik**  
**38448 Wolfsburg (DE)**

(74) Vertreter: **Moser Götze & Partner Patentanwälte mbB**  
**Paul-Klinger-Strasse 9**  
**45127 Essen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A1- 2 312 011 EP-A1- 2 993 248**  
**EP-A2- 2 017 074 WO-A1-2015/098653**  
**DE-C2- 2 836 878 DE-T2- 69 933 751**  
**US-A1- 2011 300 407 US-A1- 2019 301 983**

• **M Windmann et al: "Phase formation at the interface between a boron alloyed steel substrate and an Al-rich coating", Surface & Coatings Technology Surface & Coatings Technology, Elsevier B.V, 15 July 2013 (2013-07-15), pages 130-139, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.03.045**

**EP 3 250 727 B2**

- Richards, R. W.; Jones, R. D.; Clements, P. D.; Clarke, H.: "Metallurgy of continuous hot dip aluminizing.", INTERNATIONAL MATERIALS REVIEWS, vol. 39, no. 5, 1 January 1994 (1994-01-01), pages 191-212, US ISSN: 0950-6608, DOI: 10.1179/imr.1994.39.5.191
- Chang, Y.Y. Tsaur, C.C. Rock, J.C.: "Microstructure studies of an aluminide coating on 9Cr-1Mo steel during high temperature oxidation", Surface and Coatings Technology, vol. 200, no. 22-23, 20 June 2006 (2006-06-20), pages 6588-6593, NL ISSN: 0257-8972, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.11.038
- Spiess Lothar, Et Al: "Materialcharakterisierungsverfahren Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und Glimmentladungsspektroskopie (GDOES) im Alltag eines Werkstoffprüflabors", DGZfP-Jahrestagung 2010, 1 January 2010 (2010-01-01), pages 1-8,
- A. BENGTON: "Quantitative depth profile analysis by glow discharge", Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, vol. 49, no. 4, 1994, DOI: 10.1016/0584-8547(94)80034-0

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Bauteils aus pressformgehärtetem, auf Basis von Aluminium beschichtetem Stahlblech, wobei die Beschichtung einen im Schmelztauchverfahren aufgetragenen Überzug aufweist, der Aluminium und Silizium enthält. Insbesondere betrifft die Beschichtung einen Aluminium-Silizium-Überzug.

**[0002]** Es ist bekannt, dass warmumgeformte Stahlbleche insbesondere im Automobilbau immer häufiger Verwendung finden. Durch den auch als Presshärten bezeichneten Prozess können hochfeste Bauteile erzeugt werden, die vorwiegend im Bereich der Karosserie eingesetzt werden. Das Presshärten kann grundsätzlich mittels zwei verschiedener Verfahrensvarianten durchgeführt werden, nämlich mittels des direkten oder indirekten Verfahrens. Während beim indirekten Verfahren die Prozessschritte des Umformens und Härtens getrennt voneinander ablaufen, finden sie beim direkten Verfahren in einem Werkzeug gemeinsam statt. Im Folgenden wird nur das direkte Verfahren betrachtet.

**[0003]** Beim direkten Verfahren wird ein Stahlblech über die sogenannte Austenitisierungstemperatur ( $A_{c3}$ ) aufgeheizt. Anschließend wird das so erhaltene Stahlblech in ein Formwerkzeug überführt und in einem einstufigen Umformschritt zum fertigen Bauteil umgeformt und hierbei durch das gekühlte Formwerkzeug gleichzeitig mit einer Geschwindigkeit, die über der kritischen Abkühlgeschwindigkeit des Stahls liegt, abgekühlt, so dass ein gehärtetes Bauteil erzeugt wird. Das Stahlblech selbst wird dabei üblicherweise aus einem meist als Coil aufgewickelten Stahlband herausgeschnitten und anschließend weiterverarbeitet. Das umzuformende Stahlblech wird häufig auch als Platine bezeichnet.

**[0004]** Bekannte warmumformbare Stähle für diesen Einsatzbereich sind zum Beispiel der Mangan-Bor-Stahl "22MnB5" und neuerdings auch luftvergütbare Stähle gemäß des europäischen Patentes EP 2 449 138 B1.

**[0005]** Neben unbeschichteten Stahlblechen werden auch Stahlbleche mit einem Verzunderungsschutz für das Presshärten (z.B. für den automobilen Karosseriebau) eingesetzt. Die Vorteile liegen hier neben der erhöhten Korrosionsbeständigkeit des fertigen Bauteils darin, dass die Platinen oder Bauteile im Ofen nicht verzundern, wodurch der Verschleiß der Pressenwerkzeuge durch abgeplatzten Zunder reduziert wird und die Bauteile vor der Weiterverarbeitung oft nicht aufwendig gestrahlt werden müssen.

**[0006]** Für das Presshärten sind derzeit die folgenden, durch Schmelztauchen aufgetragenen (Legierungs-) Beschichtungen bekannt: Aluminium-Silizium (AS), Zink-Aluminium (Z), Zink-Aluminium-Eisen (ZF/ Galvannealed), Zink-Magnesium-Aluminium (ZM), sowie elektrolytisch abgeschiedene Beschichtungen aus Zink-Nickel oder Zink, wobei die letztere vor der Warmumformung in eine Eisen-Zink-Legierungsschicht umgewandelt wird. Diese Korrosionsschutzbeschichtungen werden üblicherweise in kontinuierlichen Durchlaufverfahren auf das Warm- oder Kaltband aufgebracht.

**[0007]** Die Herstellung von Bauteilen mittels Abschrecken von Vorprodukten aus presshärtbaren Stählen durch Warmumformen in einem Umformwerkzeug ist aus dem deutschen Patent DE 601 19 826 T2 bekannt. Hier wird eine zuvor oberhalb der Austenitisierungstemperatur auf 800 - 1200 °C erwärmte und ggf. mit einem metallischen Überzug aus Zink oder auf Basis von Zink versehene Blechplatine in einem fallweise gekühlten Werkzeug durch Warmumformung zu einem Bauteil umgeformt, wobei während des Umformens durch schnellen Wärmeentzug das Blech bzw. Bauteil im Umformwerkzeug eine Abschreckhärtung (Presshärtung) erfährt und durch das entstehende martensitische Härtegefüge die geforderten Festigkeitseigenschaften erreicht.

**[0008]** Die Herstellung von Bauteilen mittels Abschrecken von mit einer Aluminiumlegierung beschichteten Vorprodukten aus presshärtbaren Stählen durch Warmumformen in einem Umformwerkzeug ist aus dem deutschen Patent DE 699 33 751 T2 bekannt. Hier wird ein mit einer Aluminiumlegierung beschichtetes Blech vor einem Umformen auf über 700 °C erwärmt, wobei eine intermetallisch legierte Verbindung auf Basis von Eisen, Aluminium und Silizium auf der Oberfläche entsteht und nachfolgend das Blech umgeformt und mit einer Geschwindigkeit oberhalb der kritischen Abkühlgeschwindigkeit abgekühlt wird.

**[0009]** Aus der Offenlegungsschrift US 2011/0300407 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung eines pressformgehärteten Stahlblechs zur Verwendung in der Automobilbranche bekannt. Im Schmelztauchverfahren wird das Stahlblech mit einem Aluminium-Silizium (AS)-Überzug mit einer Schichtauflage von 20 bis 80 g/m<sup>2</sup> versehen, auf Temperaturen über 820°C erwärmt und die Temperatur für einige Zeit (ca. 3 Minuten) gehalten. Dabei werden im Überzug unterschiedliche intermetallische Phasen ausgebildet, beispielsweise Fe<sub>3</sub>Al, FeAl oder Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nach dem Warmumformen mittels einer Presse wird das Produkt noch in der Presse abgekühlt.

**[0010]** Auch die europäische Patentanmeldung EP 2 312 011 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von metallischen Beschichtungen auf Gussformteilen für den Einsatz im Automobilbau. Dazu wird das Gussformteil in einem Schmelzbad mit einer Aluminiumlegierung versehen und anschließend zur Herstellung einer hochtemperaturbeständigen Aluminiumoxidschicht einer Wärmebehandlung in einer oxidierenden Atmosphäre unterzogen. Nach der Wärmebehandlung ist auch eine anodische Oxidation vorgesehen.

**[0011]** Die deutsche Patentschrift DE 198 53 285 C1 stellt ein Verfahren zur Herstellung einer Schutzschicht auf martensitischem Stahl vor. Unter Schutzgasatmosphäre (Argon mit 5% H<sub>2</sub>) wird der zu beschichtende Stahl in eine Schmelze aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung getaucht, abgekühlt und dann bei Austenitisierungstemperatur heißisostatisch gepresst. Die derart erzeugte Aluminium-Schutzschicht ist zwischen 100 und 200 µm dick und soll an ihrer Oberfläche eine ca. 1 µm dicke Aluminiumoxid-Schicht enthalten, zu deren Entstehung oder Erhalt keine weiteren

Angaben gemacht werden.

**[0012]** Aus der europäischen Patentanmeldung EP 2 017 074 A2 ist eine Kraftfahrzeugrohrleitung aus einem Stahlrohr mit einer Aluminiumschicht bekannt, die mittels Schmelztauchbeschichten aufgebracht wird. Eine Dicke einer Aluminiumoxidschicht wird über die Temperatur des Aluminiums und der Sauerstoffkonzentration während der Beschichtung eingestellt; sie liegt zwischen 4 und 30 nm.

**[0013]** Der Vorteil bei den aluminiumbasierten Überzügen gegenüber den zinkbasierten Überzügen liegt darin, dass neben einem größeren Prozessfenster (z.B. hinsichtlich der Erwärmungsparameter) die fertigen Bauteile vor der Weiterverarbeitung nicht gestrahlt werden müssen. Darüber hinaus besteht bei aluminiumbasierten Überzügen nicht die Gefahr von Flüssigmetallversprödung und es können sich keine Mikrorisse im oberflächennahen Substratbereich an den ehemaligen Austenitkorgrenzen ausbilden, die bei Tiefen über 10 µm einen negativen Effekt auf die Dauerfestigkeit haben können.

**[0014]** Nachteilig bei der Verwendung von aluminiumbasierten Überzügen, z.B. aus Aluminium-Silizium (AS), ist jedoch die mangelhafte Lackhaftung des umgeformten Bauteils bei der automobiltypischen kathodischen Tauchlackierung (KTL), wenn eine zu kurze Erwärmungszeit beim Presshärten verwendet wurde. Bei kurzen Erwärmungszeiten weist die Oberfläche eine zu geringe Rauheit auf, so dass keine ausreichende Lackhaftung erreicht wird.

**[0015]** Im Gegensatz zu den zinkbasierten Überzügen lassen sich aluminiumbasierte Überzüge nicht oder nur unzureichend phosphatieren und somit kann durch den Phosphatierschritt keine Verbesserung der Lackhaftung erzielt werden. Aus diesen Gründen müssen bisher bei der Verarbeitung von Platinen mit aluminiumbasierten Überzügen Mindestwärmezeiten eingehalten werden, wodurch der Überzug mit Eisen durchlegiert und sich eine raue Oberflächentopografie ausbildet, die eine ausreichende Lackhaftung beim Lackieren des umgeformten Bauteils bewirkt.

**[0016]** Das Durchlegieren des Überzugs mit Eisen und die Ausbildung einer lackierfähigen Oberflächentopografie erfordern allerdings eine entsprechend lange Verweildauer im üblicherweise verwendeten Rollenherdofen, was die Taktzeiten deutlich verlängert und die Wirtschaftlichkeit des Pressformhärtens reduziert. Die Mindestverweildauer wird somit durch den Überzug bestimmt und nicht durch das Grundmaterial, für das lediglich die Erreichung der notwendigen Austenitisierungstemperatur notwendig wäre. Zudem wird die Korrosionsbeständigkeit durch das stärkere Auflegieren mit Eisen verringert, da der Aluminiumgehalt in der Legierungsschicht mit der Ofenverweilzeit abnimmt und der Eisengehalt ansteigt. Für AS-Platinen werden üblicherweise angepasste, längere Öfen eingesetzt, um trotz der notwendigen Ofenverweilzeit hohe Taktraten zu erzielen. Diese sind jedoch teurer in der Anschaffung und im Betrieb und haben zudem einen sehr großen Platzbedarf. Ein weiterer Nachteil von AS-Überzügen besteht darin, dass bei sehr kurzen Glühzeiten die Schweißbarkeit im Punktschweißverfahren äußerst schlecht ist. Dies drückt sich z.B. in einem nur sehr kleinen Schweißbereich aus. Ursächlich hierfür ist unter anderem ein sehr geringer Übergangswiderstand bei kurzen Glühzeiten.

**[0017]** Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren zur Herstellung eines Bauteils aus einem pressformgehärteten auf Basis von Aluminium beschichteten Stahlblech anzugeben, welches kostengünstig ist und zu einem Bauteil führt, dass eine hervorragende Lackierbarkeit und Schweißbarkeit, insbesondere Widerstandspunktschweißbarkeit, aufweist.

**[0018]** Erfindungsgemäß umfasst die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Bauteils, aus pressformgehartetem, auf Basis von Aluminium beschichtetem Stahlblech mit besonderer Eignung zum Lackieren und Widerstandspunktschweißen, wobei als Beschichtung ein aluminiumbasierter Überzug im Schmelztauchverfahren auf das Stahlblech aufgebracht wird, welches dadurch gekennzeichnet ist,

- dass das Stahlblech oder Stahlband mit dem Überzug nach dem Schmelztauchprozess und vor dem Umformprozess einer Behandlung durch anodische Oxidation und/oder einer Plasmaoxidation und/oder einer Heißwasserbehandlung und/oder einer Behandlung in einer Atmosphäre, die mindestens variable Anteile von Sauerstoff, Wasserdampf unterzogen wird
- dass die Heißwasserbehandlung oder die Behandlung unter Wasserdampf bei Temperaturen von wenigstens 90 °C, vorteilhaft wenigstens 95 °C, erfolgt
- dass im Zuge der Behandlung auf der Oberfläche des Überzugs unter Ausbildung von Oxiden oder Hydroxiden eine Aluminiumoxid und/oder -hydroxid enthaltene Deckschicht mit einer Dicke von mindestens 0,05 µm bis höchstens 5 µm ausgebildet wird
- dass das Stahlblech oder Stahlband zumindest bereichsweise auf eine Temperatur oberhalb der Austenitisierungstemperatur erwärmt wird
- dass das erwärmte Stahlblech oder Stahlband anschließend umgeformt und danach mit einer Geschwindigkeit abgekühlt wird, die zumindest bereichsweise oberhalb der kritischen Abkühlgeschwindigkeit liegt,

wobei die Erwärm- und Verweilzeit während des Pressformhärtens so kurz ausgewählt werden, dass die Dicke der Interdiffusionszone I folgender Formel

$$l [\mu\text{m}] < \frac{1}{35} \times \text{Auflage beidseitig [g/m}^2] + \frac{19}{7}$$

gehört, wobei darauf eine Zone mit verschiedenen intermetallischen Phasen mit einer mittleren Gesamtdicke zwischen 8 und 50  $\mu\text{m}$  ausgebildet wird.

**[0019]** Als aluminiumbasierte Überzüge werden nachfolgend metallische Überzüge verstanden, bei denen Aluminium der Hauptbestandteil (in Massenprozent) ist. Beispiele für mögliche aluminiumbasierte Überzüge sind Aluminium-Silizium (AS), Aluminium-Zink-Silizium (AZ), sowie dieselben Überzüge mit Beimischungen zusätzlicher Elemente, wie z.B. Magnesium, Übergangsmetallen wie Mangan, Titan und seltenen Erden. Ein erfindungsgemäßer Überzug des Stahlbleches wird beispielsweise in einem Schmelzbad mit einem Si-Gehalt von 8 bis 12 Gewichts-%, einem Fe-Gehalt von 1 bis 4 Gewichts-%, Rest Aluminium erzeugt.

**[0020]** Durch die Ausbildung einer definierten Aluminiumoxid und/oder -hydroxid enthaltenden Deckschicht auf der aluminiumbasierten Beschichtung des Stahlbleches oder des Stahlbandes, können die vorgenannten negativen Aspekte von aluminiumbasierten Beschichtungen deutlich reduziert oder sogar ganz verhindert werden.

**[0021]** Die Aluminiumoxid und/oder -hydroxid enthaltenen Deckschichten wirken auf dem durch Pressformhärten umgeformten Bauteil auf Grund ihrer netzartigen Struktur als ideale Haftvermittler für eine anschließende Lackierung, insbesondere der kathodischen Tauchlackierung (KTL). Ein langwieriges Durchlegieren der aluminiumbasierten Beschichtung im Ofen mit Eisen ist damit nicht mehr erforderlich, so dass sich die Durchlaufzeiten im Ofen zum Aufheizen des Stahlblechs auf Umformtemperatur drastisch verkürzen lassen. Während bislang beispielsweise bei Blechdicken von 1,5 mm Glühzeiten im Rollenherdofen von mindestens 4 Minuten bei 950 °C Ofentemperatur für das Durchlegieren der Beschichtung mit Eisen und die Ausbildung einer lackierfähigen Oberflächentopografie erforderlich sind, werden beim erfindungsgemäßen Verfahren bei einer Blechdicke von 1,5 mm Glühzeiten von nur noch 2 - 3 Minuten benötigt, die Glühzeit wird somit signifikant reduziert. Die maximal möglichen Ofenzeiten ändern sich durch die Aluminiumoxid und/oder -hydroxid enthaltene Deckschicht nicht. Somit wird das Prozessfenster der Erwärmung hin zu kürzeren Ofenzeiten stark erweitert.

**[0022]** Für dickere Bleche verlängert sich die Ofenzeit bedingt durch die geringere Aufheizgeschwindigkeit des Stahlwerkstoffes entsprechend. Die typischen Ofentemperaturen zwischen 900 und 950 °C sollten auch hier eingehalten werden. Für hohe Taktzeiten sind Ofentemperaturen zwischen 930 und 950 °C vorteilhaft.

**[0023]** Zudem wirkt sich die erfindungsgemäße Deckschicht aus Aluminiumoxiden und/oder -hydroxiden vorteilhaft auf die Widerstandspunktschweißbarkeit bei kurzen Ofenzeiten aus, da der Übergangswiderstand erhöht wird und so eine gute Widerstandserwärmung erreicht wird. Für eine gute Schweißbarkeit nach kurzen Erwärmzeiten hat sich daher eine Dicke dieser Deckschicht von mindestens 0,05  $\mu\text{m}$  als positiv herausgestellt.

**[0024]** Bei Versuchen wurde festgestellt, dass die Lackhaftung besser bzw. die Unterwanderung infolge eines korrosiven Angriffs umso geringer wird, je dicker die Aluminiumoxid und/oder -hydroxid enthaltene Deckschicht ist. Andererseits ist bei zu großer Dicke dieser Deckschicht der Übergangswiderstand beim Widerstandspunktschweißen zu hoch, wodurch sich die Schweißbarkeit wiederum verschlechtern würde. Daher sollte eine maximale Dicke der Deckschicht von 5  $\mu\text{m}$  nicht überschritten werden.

**[0025]** Als guter Kompromiss zwischen Schweißseignung und Lackhaftung wurde für die Deckschicht eine Dicke zwischen 0,10 und 3  $\mu\text{m}$  gefunden.

**[0026]** Für eine hervorragende Schweißseignung bei guter Lackhaftung sind Deckschichten mit einer mittleren Dicke zwischen 0,15 und 1  $\mu\text{m}$  besonders vorteilhaft.

**[0027]** Im Zusammenhang mit der Erfindung ist der Begriff zumindest bereichsweise im Sinne von örtlichen Abschnitten des behandelten Stahlblechs oder Stahlbandes zu verstehen, so dass ein Stahlblech oder Stahlband mit gezielt örtlich voneinander abweichenden Gefügen und Eigenschaften entstehen.

**[0028]** Bevorzugt wird die Deckschicht in einem kontinuierlichen Prozess auf die Oberfläche des Überzugs aufgebracht.

**[0029]** Vorteilhafter Weise findet die Behandlung in einer Atmosphäre statt, die auch Anteile basischer Komponenten, vorzugsweise Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische Amine ( $\text{NH}_2\text{R}$ ,  $\text{NHR}_2$ ),  $\text{NR}_3$ ) enthält.

**[0030]** Verfahrenstechnisch kann eine dünne oxidische Deckschicht vorteilhaft durch anodische Oxidation (Dünnschichteloxieren), Plasmaoxidation und eine Hydroxid enthaltene Deckschicht mittels einer Heißwasserbehandlung der aluminiumbasierten Beschichtung bei Temperaturen von mindestens 90 °C, vorteilhaft mindestens 95 °C und/oder einer Behandlung in Wasserdampf bei Temperaturen von mindestens 90 °C, vorteilhaft mindestens 95 °C hergestellt werden.

**[0031]** Alternativ zur Anodisierung führt auch eine Gasphasenbehandlung der AS-Oberfläche zum gleichen Ziel. Hierzu wird die AS-Oberfläche mit einer Atmosphäre behandelt, die mindestens variable Anteile von Sauerstoff, Wasserdampf, optional auch Anteile basischer Komponenten, insbesondere Ammoniak, primären, sekundären oder tertiären aliphatischen Aminen enthalten kann. Diese Behandlung führt zu einem zeit- bzw. temperaturgesteuerten Wachstum einer Aluminiumoxid und/oder -hydroxid enthaltenen Deckschicht. Weiterhin lässt sich die Zusammensetzung der Gasphase zur Steuerung des Schichtdickenwachstums dieser Deckschicht nutzen. Die Behandlung wird bei einer Temperatur von

40 °C bis 100 °C, vorzugsweise 90 °C bis 100 °C durchgeführt. Niedrigere Behandlungstemperaturen verlängern die Behandlungsdauer, Behandlungstemperaturen über 100 °C erfordern ggf. Druckbehälter.

**[0032]** Sowohl Anodisierung als auch Gasphasenbehandlung führen zu einer Aluminiumoxid und/oder -hydroxid enthaltenen Deckschicht, die an ihrer Oberfläche netz- oder nadelartige Strukturen aufweist. Die damit verbundene Oberflächenvergrößerung verbessert die Haftung einer nachfolgenden KT-Lackierung.

Da längere Erwärmungszeiten zur Ausbildung einer lackierfähigen Oberflächentopografie nicht mehr erforderlich sind, wird zudem der Korrosionsschutz der Beschichtung erhöht. Dies ist damit zu erklären, dass bei einer nur kurzen erforderlichen Glühzeit im Rollenherdofen weniger Diffusion von Aluminium und Eisen stattfindet. Dies führt unter anderem auch zu einer relativ gering ausgebildeten Interdiffusionszone. Beispielhaft ist diese für eine AS-Auflage des Ausgangsmaterials von 150 g/m<sup>2</sup> (AS150) unterhalb von 7 µm.

**[0033]** In Versuchen wurden je nach Ofenverweildauer bei Verwendung von Platinen mit einer AS-Auflage von 150 g/m<sup>2</sup> auch Dicken der Diffusionszone von unterhalb 5 µm, und sogar unterhalb 4 µm am fertigen Bauteil erzielt.

**[0034]** Bei Verwendung von Platinen mit einer AS-Auflage von 80 g/m<sup>2</sup> (AS80) ist bekannt, dass sich hier die Ofenzeit auch bei nicht erfindungsgemäßem Überzug geringfügig reduzieren lässt und auch dadurch dünnere Diffusionsschichten von z.B. 5 µm resultieren. Versuche haben gezeigt, dass sich mit der erfindungsgemäßen Lösung die Ofenzeiten auch in diesem Fall noch weiter reduzieren lassen und hierdurch Dicken der Diffusionsschichten von unterhalb 5 µm am fertigen Bauteil erzielt werden können. In weiteren Versuchen konnten durch eine weitere Verkürzung der Erwärmzeit im Ofen auch noch geringere Dicken der Diffusionsschichten von unterhalb 3 µm, und sogar unterhalb von 2 µm am fertigen Bauteil erzielt werden.

**[0035]** Bei Einsatz von Platinen mit einer Schichtauflage zwischen AS80 und AS150 und bei Schichtauflagen die kleiner als AS80 sind oder größer als AS150 ergeben sich nach dem Presshärten die Dicken der erfindungsgemäßen Interdiffusionschichten I für eine Schichtauflage des Ausgangsmaterials aus dem linearen Zusammenhang gemäß den folgenden Formeln für verschiedene blechdickenabhängige Erwärmzeiten:

$$I [\mu\text{m}] < \frac{1}{35} \times \text{Auflage beidseitig [g/m}^2] + \frac{19}{7}$$

(kurze Erwärmzeit)

$$I [\mu\text{m}] < \frac{1}{35} \times \text{Auflage beidseitig [g/m}^2] + \frac{5}{7}$$

(sehr kurze Erwärmzeit)

$$I [\mu\text{m}] < \frac{1}{35} \times \text{Auflage beidseitig [g/m}^2] - \frac{2}{7}$$

(äußerst kurze Erwärmzeit)

**[0036]** Die notwendige Erwärmzeit im Ofen richtet sich erfindungsgemäß nur nach der Blechdicke, da der erfindungsgemäße Überzug keine Haltezeit im Ofen zur Erzeugung einer lackierfähigen Oberfläche erfordert. Dickere Bleche erfordern für die Erwärmung daher längere Erwärmzeiten als dünnere Bleche.

**[0037]** Beispielhaft für Bleche mit 1,5 mm Dicke sind in Tabelle 1 kurze (220 Sekunden), sehr kurze (180 Sekunden) und äußerst kurze (150 Sekunden) Erwärmzeiten im Vergleich zu üblichen Erwärmzeiten (360 Sekunden) im Rollenherdofen aufgeführt.

**[0038]** Ein weiterer positiver Effekt der kurzen Erwärmzeit ist ein deutlich verringerter Porenanteil in der Legierungsschicht sowie in der Diffusionszone. Poren entstehen bei längeren Glühzeiten z.B. durch den Kirkendall-Effekt. Bei Versuchen wurde festgestellt, dass sich durch die Kurzzeitglühung der Gesamtporenanteil auf Werte von weniger als 6 % und sogar auf Werte von unter 4 % bzw. 2 % reduzieren lässt. Was sich z.B. vorteilhaft auf die Schweißseignung auswirken kann.

**[0039]** Für das Pressformhärten von Platinen mit einer Aluminium-Silizium Beschichtung ist es nun nicht mehr erforderlich, lange Verweilzeiten des Stahlbleches im Ofen einzuhalten. Das Stahlblech muss nur noch auf die erforderliche Umformtemperatur aufgeheizt werden und kann bei Erreichen der Umformtemperatur sofort der Umformpresse zugeführt, umgeformt und abgeschreckt werden.

**[0040]** Dadurch können auch vorteilhaft kürzere Rollenherdöfen als die bislang eingesetzten verwendet werden. Darüber hinaus ist die Verwendung von anderen Ofentypen beispielsweise zur induktiven oder konduktiven Schnellerwärm-

mung möglich, ohne dass die erwärmten Platinen zur Ausbildung einer lackierfähigen Oberflächentopografie auf Temperatur gehalten werden müssen.

**[0041]** Weiter ist es nun möglich, Platinen nur partiell zu erwärmen und zu härten, wodurch auch in den Bereichen mit geringem Wärmeeinfluss eine gute Punktschweißbarkeit und KT-Lackhaftung gegeben ist.

**[0042]** Nachfolgend wird anhand der dargestellten Figuren die Erfindung näher beschrieben.

**[0043]** Figur 1 zeigt schematisch den Schichtaufbau der Beschichtung an einem pressformgehärteten Bauteil mit einer Beschichtung aus AS und üblicher, zur Erzielung einer Durchlegierung des Überzugs mit Eisen, langer Erwärmungszeit nach dem Stand der Technik. Für das Bauteil wurde ein Stahlblech mit einem Überzug aus AS150, also mit einer Schichtauflage des Überzugs von 150 g/m<sup>2</sup> verwendet. Auf dem martensitischen Stahlgrundwerkstoff ist eine Interdiffusionszone Fe(Al,Si) mit einer Dicke von 7 bis 14 µm ausgebildet, auf der sich eine Zone mit verschiedenen intermetallischen Phasen (z.B. Fe<sub>2</sub>SiAl<sub>2</sub> und FeAl<sub>2</sub>) gebildet hat, wobei die einzelnen Phasen in dieser Zone zeilenförmig oder auch clusterförmig verteilt auftreten können.

**[0044]** Durch die Oxidation im Ofen sowie beim Transfer in die Presse hat sich eine nur sehr dünne Aluminiumoxidschicht mit einer Dicke von weniger als 0,05 µm gebildet. Zu erkennen sind ebenfalls Poren, die sich in den verschiedenen Zonen gebildet haben.

**[0045]** Figur 2 zeigt im Vergleich dazu den Schichtaufbau einer erfindungsgemäßen Beschichtung an einem pressformgehärteten Bauteil mit einer AS-Beschichtung auf der eine erfindungsgemäße Aluminiumoxid und/oder -hydroxid enthaltene Deckschicht von mindestens 0,05 µm ausgebildet ist und die mit im Vergleich zum Stand der Technik verkürzten Erwärmungszeit erzeugt wurde. Im Übergangsbereich zwischen Stahlblech und Beschichtung ist eine Interdiffusionszone ausgebildet, in der Aluminium und Silizium in den Stahl hinein diffundiert sind Fe(Al, Si). Durch die nur noch sehr kurze notwendige Erwärmungszeit im Ofen auf Austenitisierungstemperatur, weist diese Schicht beispielsweise für AS150 eine Dicke von weniger als 7 µm im Mittel auf. Auf dieser Schicht bildet sich im Zuge der Erwärmung eine weitere Schicht mit verschiedenen intermetallischen Phasen (z.B. Fe<sub>2</sub>SiAl<sub>2</sub> und FeAl<sub>2</sub>), wobei die einzelnen Phasen in dieser Zone zeilenförmig oder auch clusterförmig verteilt auftreten können und, auf der eine Aluminiumoxid und/oder -hydroxid enthaltene Deckschicht in einer mittleren Dicke von mindestens 0,05 µm bis höchstens 5 µm angeordnet ist.

**[0046]** Figur 3 zeigt grafisch die erfindungsgemäße Dicke l der Interdiffusionszone für eine Schichtauflage des Ausgangsmaterials zwischen 50 g/m<sup>2</sup> und 180 g/m<sup>2</sup> nach dem folgenden Zusammenhang:

$$l \text{ [}\mu\text{m]} < \frac{1}{35} \times \text{Auflage beidseitig [g/m}^2\text{]} + \frac{19}{7}$$

**[0047]** Tabelle 1 fasst Versuche zur Lackhaftung (automobiltypische Phosphatierungsbehandlung und kathodische Tauchlackierung; Prüfung nach 72 Stunden Kondenswasser-Konstantklima gemäß DIN EN ISO 6270-2:2005 CH) und Schweißneigung (Widerstandspunktschweißen) pressgehärteter AS150-Proben bei 940 °C Ofentemperatur und verschiedenen Erwärmzeiten zusammen. Die Blechdicke der Proben beträgt 1,5 mm. Zu erkennen ist, dass sich nur eine gute Lackhaftung und Schweißneigung bei Erwärmzeiten von 220 s und weniger ergibt, wenn eine erfindungsgemäße Aluminiumoxid und/oder -hydroxid enthaltene Deckschicht vorhanden ist. Bei kurzen Erwärmzeiten von 220 s und weniger ergaben sich darüber hinaus Interdiffusionsschichten von weniger als 7 µm am pressgehärteten Bauteil. Bei den nicht erfindungsgemäßen langen Erwärmzeiten von 360 s nach dem Stand der Technik, ist hingegen auf Grund der Durchlegierung des Überzugs mit Eisen auch bei den Proben ohne die erfindungsgemäße Aluminiumoxid und/oder -hydroxid enthaltene Deckschicht eine gute Lackhaftung und Schweißneigung gegeben. Die Dicke der Interdiffusionschichten liegt nach 360 s Erwärmzeit deutlich über 7 µm.

Tabelle 1

Nr.	Material	Dicke	Auflage	Deckschicht	Ofentemperatur	Ofenverweilzeit	Schweißbereich	KT-Lackhaftung	Dicke der Diffusionsschicht	Erfindungsgemäß
1	22MnB5	1,5mm	AS150	nein	940 °C	150 s	n.i.O.	n.i.O.	<7 µm	nein
2	22MnB5	1,5 mm	AS150	Abscheidezeit a	940 °C	150 s	>1 kA (i.O.)	i.O.	<7 µm	ja
3	22MnB5	1,5 mm	AS150	Abscheidezeit b	940 °C	150 s	>1 kA (i.O.)	i.O.	<7 µm	ja
4	22MnB5	1,5 mm	AS150	Abscheidezeit c	940 °C	150 s	>1 kA (i.O.)	i.O.	<7 µm	ja
5	22MnB5	1,5mm	AS150	nein	940 °C	180 s	n.i.O.	n.i.O.	<7 µm	nein
6	22MnB5	1,5mm	AS150	Abscheidezeit a	940 °C	180 s	>1 kA (i.O.)	i.O.	<7 µm	ja
7	22MnB5	1,5 mm	AS150	Abscheidezeit b	940 °C	180 s	>1 kA (i.O.)	i.O.	<7 µm	ja
8	22MnB5	1,5mm	AS150	Abscheidezeit c	940 °C	180 s	>1 kA (i.O.)	i.O.	<7 µm	ja
9	22MnB5	1,5mm	AS150	nein	940 °C	220 s	n.i.O.	n.i.O.	<7 µm	nein
10	22MnB5	1,5mm	AS150	Abscheidezeit a	940 °C	220 s	>1 kA (i.O.)	i.O.	<7 µm	ja
11	22MnB5	1,5 mm	AS150	Abscheidezeit b	940 °C	220 s	>1 kA (i.O.)	i.O.	<7 µm	ja
12	22MnB5	1,5mm	AS150	Abscheidezeit c	940 °C	220 s	>1 kA (i.O.)	i.O.	<7 µm	ja
13	22MnB5	1,5mm	AS150	nein	940 °C	360 s	>1 kA (i.O.)	i.O.	>7 µm	nein
14	22MnB5	1,5 mm	AS150	Abscheidezeit a	940 °C	360 s	>1 kA (i.O.)	i.O.	>7 µm	nein
15	22MnB5	1,5 mm	AS150	Abscheidezeit b	940 °C	360 s	>1 kA (i.O.)	i.O.	>7 µm	nein
16	22MnB5	1,5mm	AS150	Abscheidezeit c	940 °C	360 s	>1 kA (i.O.)	i.O.	>7 µm	nein



## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Bauteils aus pressformgehärtetem, auf Basis von Aluminium beschichtetem Stahlblech oder Stahlband mit besonderer Eignung zum Lackieren und Widerstandspunktschweißen, wobei als Beschichtung ein aluminiumbasierter Überzug im Schmelztauchverfahren auf das Stahlblech oder Stahlband aufgebracht wird, **dadurch gekennzeichnet**,

- **dass** das Stahlblech oder Stahlband mit dem Überzug nach dem Schmelztauchprozess und vor dem Umformprozess einer Behandlung durch anodische Oxidation und/oder einer Plasmaoxidation und/oder einer Heißwasserbehandlung und/oder einer Behandlung in einer Atmosphäre, die mindestens variable Anteile von Sauerstoff, Wasserdampf enthält, unterzogen wird
- **dass** die Heißwasserbehandlung oder die Behandlung unter Wasserdampf bei Temperaturen von wenigstens 90 °C, vorteilhaft wenigstens 95 °C, erfolgt
- **dass** im Zuge der Behandlung auf der Oberfläche des Überzugs unter Ausbildung von Oxiden oder Hydroxiden eine Aluminiumoxid und/oder -hydroxid enthaltene Deckschicht mit einer Dicke von mindestens 0,05 µm bis höchstens 5 µm ausgebildet wird
- **dass** das Stahlblech oder Stahlband zumindest bereichsweise auf eine Temperatur oberhalb der Austenitierungstemperatur erwärmt wird
- **dass** das erwärmte Stahlblech oder Stahlband anschließend umgeformt und danach mit einer Geschwindigkeit abgekühlt wird, die zumindest bereichsweise oberhalb der kritischen Abkühlgeschwindigkeit liegt,

wobei die Erwärm- und Verweilzeit während des Pressformhärtens so kurz ausgewählt werden, dass die Dicke der Interdiffusionszone I folgender Formel

$$I [\mu\text{m}] < \frac{1}{35} \times \text{Auflage beidseitig [g/m}^2\text{]} + \frac{19}{7}$$

gehört, wobei darauf eine Zone mit verschiedenen intermetallischen Phasen mit einer Dicke zwischen 8 und 50 µm ausgebildet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Deckschicht in einem kontinuierlichen Prozess auf die Oberfläche des Überzugs aufgebracht wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlung in einer Atmosphäre stattfindet, die auch Anteile basischer Komponenten, vorzugsweise Ammoniak (NH<sub>3</sub>), primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische Amine (NH<sub>2</sub>R, NHR<sub>2</sub>) enthält.

## Claims

1. Method for producing a component from press-form-hardened steel sheet or steel strip coated on the basis of aluminium, with particular suitability for painting and resistance spot welding, with an aluminium-based overcoat being applied to the steel sheet or steel strip as a coating by a hot-dip process, **characterised in that**

- the steel sheet or steel strip having the overcoat is subjected, after the hot-dip process and before the shaping process, to treatment by anodic oxidation and/or plasma oxidation and/or hot water treatment and/or treatment in an atmosphere containing at least variable proportions of oxygen and water vapour,
- the hot water treatment or the treatment under water vapour takes place at temperatures of at least 90 °C, advantageously at least 95 °C,
- in the course of the treatment, a cover layer containing aluminium oxide and/or hydroxide and having a thickness of at least 0.05 µm to at most 5 µm is formed on the surface of the overcoat with the formation of oxides or hydroxides
- the steel sheet or steel strip is heated at least in some regions to a temperature above the austenitisation temperature
- the heated sheet steel or steel strip is then shaped and then cooled at a rate that is above the critical cooling rate at least in some regions,

wherein the heating time and dwell time during the press form hardening are selected to be short enough that the thickness of the interdiffusion zone I obeys the following formula

$$I [\mu\text{m}] < \frac{1}{35} \times \text{weight on both sides [g/m}^2] + \frac{19}{7}$$

wherein thereon a zone having different intermetallic phases with a thickness between 8 and 50  $\mu\text{m}$  is formed.

2. Method according to claim 1, **characterised in that** the cover layer is applied to the surface of the overcoat in a continuous process.
3. Method according to either claim 1 or claim 2, **characterised in that** the treatment takes place in an atmosphere which also contains proportions of basic components, preferably ammonia ( $\text{NH}_3$ ), primary, secondary or tertiary aliphatic amines ( $\text{NH}_2\text{R}$ ,  $\text{NHR}_2$ ).

### Revendications

1. Procédé de production d'un composant, à partir d'une tôle d'acier ou une bande d'acier durcie sous presse et pourvue d'un revêtement à base d'aluminium, avec une aptitude particulière à la peinture et au soudage par points par résistance, un enduit à base d'aluminium étant appliqué comme revêtement sur la tôle d'acier ou la bande d'acier dans le processus d'immersion à chaud, **caractérisé en ce que**

- la tôle d'acier ou la bande d'acier pourvue de l'enduit après le processus d'immersion à chaud et avant le processus de formage, est soumise à un traitement par oxydation anodique et/ou à une oxydation au plasma et/ou à un traitement à l'eau chaude et/ou à un traitement dans une atmosphère qui contient au moins des proportions variables d'oxygène, de vapeur d'eau,
- le traitement à l'eau chaude ou le traitement sous vapeur d'eau est effectué à des températures d'au moins 90 °C, avantageusement d'au moins 95 °C,
- un oxyde d'aluminium et/ou une couche de recouvrement contenant de l'hydroxyde et ayant une épaisseur d'au moins 0,05  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$  maximum est formée au cours du traitement sur la surface de l'enduit avec formation d'oxydes ou d'hydroxydes,
- la tôle d'acier ou la bande d'acier est au moins partiellement chauffée à une température supérieure à la température d'austénitisation,
- la tôle d'acier ou la bande d'acier chauffée est ensuite remise en forme puis refroidie à une vitesse au moins par endroits supérieure à la vitesse de refroidissement critique,

le temps de chauffage et de séjour pendant le durcissement sous presse étant choisi pour être court de sorte que l'épaisseur de la zone d'interdiffusion I obéisse à la formule suivante

$$I [\mu\text{m}] < 1/35 \times \text{couche recto verso [g/m}^2] + 19/7,$$

une zone pourvue de différentes phases intermétalliques d'une épaisseur comprise entre 8 et 50  $\mu\text{m}$  étant formée sur ladite zone d'interdiffusion I.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la couche de recouvrement est appliquée sur la surface de l'enduit selon un processus continu.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** le traitement est effectué dans une atmosphère qui contient également des proportions de constituants basiques, de préférence de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), des amines aliphatiques primaires, secondaires ou tertiaires ( $\text{NH}_2\text{R}$ ,  $\text{NHR}_2$ ).

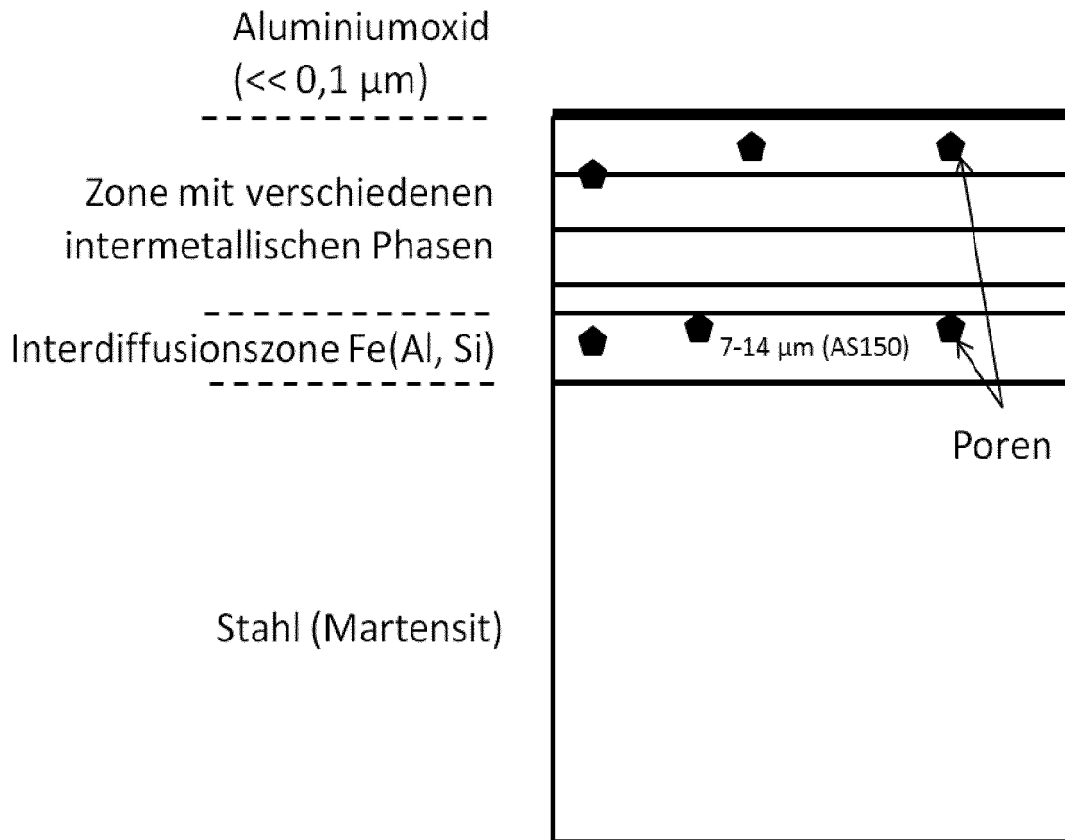


Fig. 1

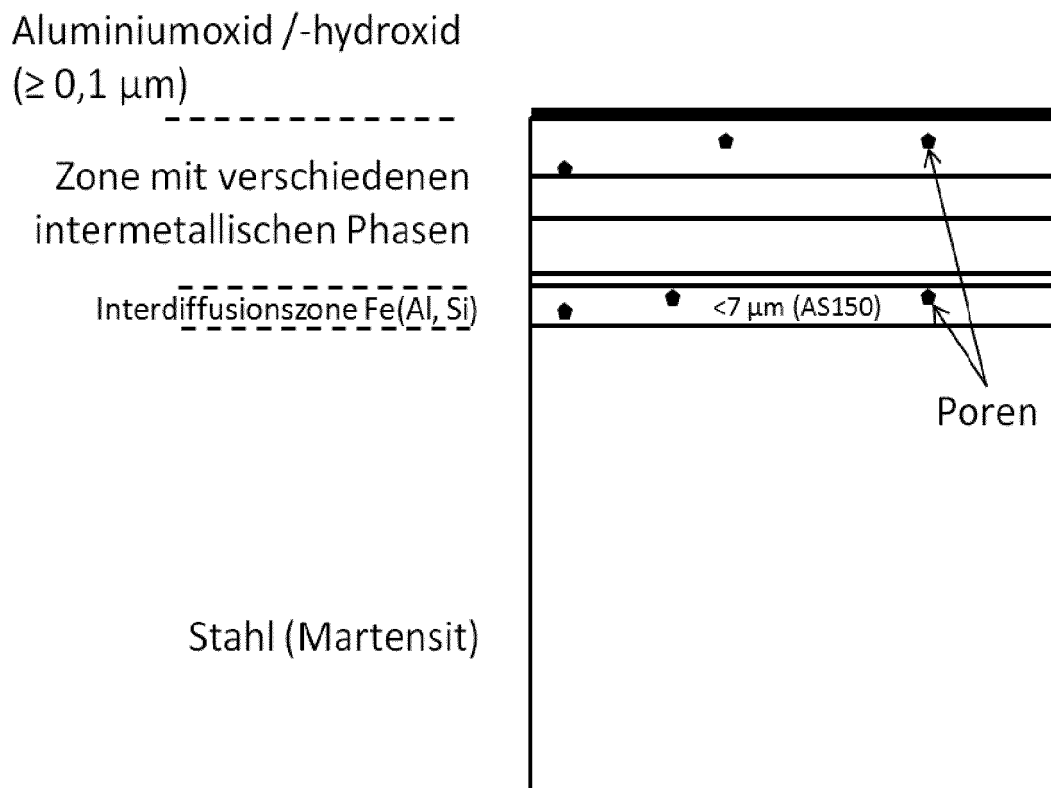
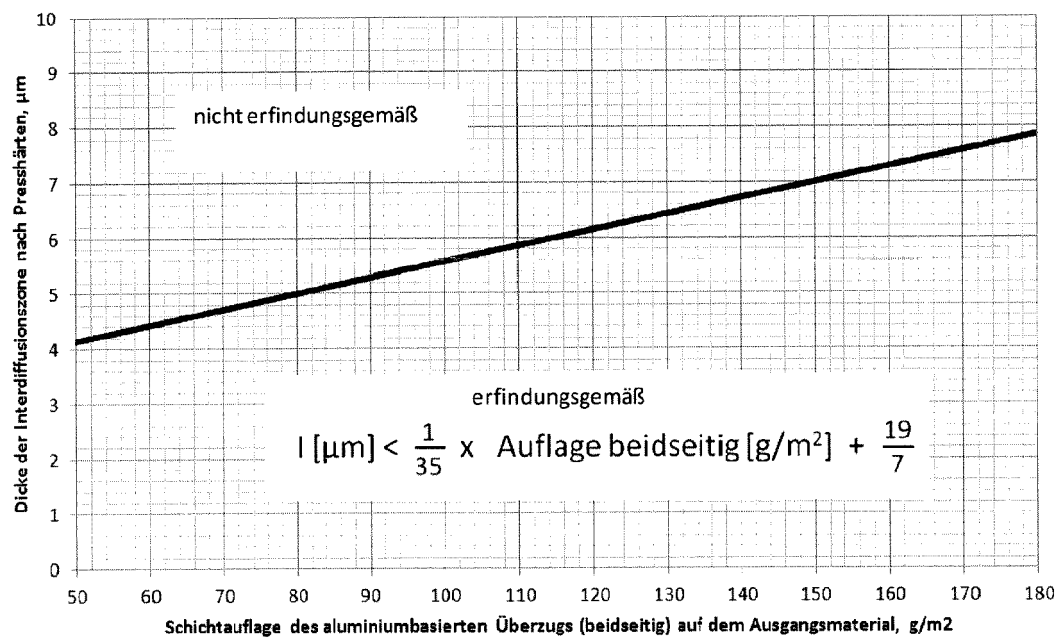


Fig. 2

Fig. 3



**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**

- EP 2449138 B1 **[0004]**
- DE 60119826 T2 **[0007]**
- DE 69933751 T2 **[0008]**
- US 20110300407 A1 **[0009]**
- EP 2312011 A1 **[0010]**
- DE 19853285 C1 **[0011]**
- EP 2017074 A2 **[0012]**