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

(11) **EP 3 287 546 A1**

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
28.02.2018 Patentblatt 2018/09

(51) Int Cl.:
C23C 28/04 *(2006.01)* ***C23C 18/12*** *(2006.01)*
C23C 18/18 *(2006.01)* ***C23C 18/28*** *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **17185771.7**

(22) Anmeldetag: **10.08.2017**

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

(30) Priorität: **24.08.2016 DE 102016115746**

(71) Anmelder:
- **DECHEMA -Forschungsinstitut**
  60486 Frankfurt (DE)
- **Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule (RWTH) Aachen**
  52056 Aachen (DE)

(72) Erfinder:
- **Kuznetsov, Volodymyr**
  65510 Idstein (DE)
- **Fürbeth, Wolfram**
  60326 Frankfurt (DE)
- **Benfer, Sigrid**
  57271 Hilchenbach (DE)
- **Tenié, Alexander**
  52074 Aachen (DE)
- **Bleck, Wolfgang**
  52072 Aachen (DE)

(74) Vertreter: **Michalski Hüttermann & Partner Patentanwälte mbB**
Speditionstraße 21
40221 Düsseldorf (DE)

(54) MEHRSCHICHTIGES ZUNDERSCHUTZSYSTEM FÜR PRESSHÄRTBARE STÄHLE

(57) Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Schutzschicht für Stähle, die als Zunderschutzsystem dienen kann und aus zwei Schichten unterschiedlicher Glasübergangstemperatur besteht.

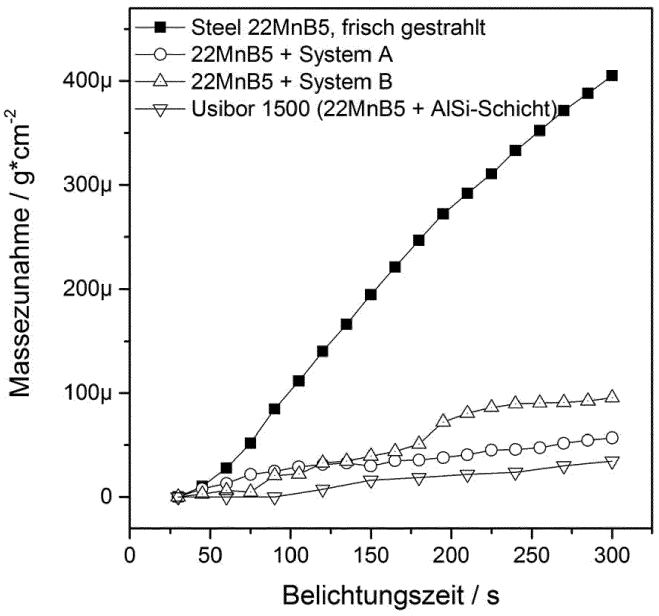


Fig. 1

EP 3 287 546 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf das Gebiet von Schutzschichten für Stähle, insbesondere presshärtbare Stähle.

[0002] Im Automobilbau werden für bestimmte Fahrzeuge heute einige Bauteile beispielsweise aus Mangan-Bor-Stahl (22MnB5) gefertigt. Mit dieser Stahlsorte können durch Warmumformhärtung Festigkeiten über 1500 MPa erreicht werden, gegenüber herkömmlichen bei Kaltumformung üblichen Werten von bis zu 1100 MPa. Bei der Warmumformung wird der Stahl durch Aufheizen auf 950°C unter Luft- oder Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) in den austenitischen Bereich gebracht, anschließend ins Umformwerkzeug überführt, umgeformt und während der Verformung im Umformwerkzeug schnell abgekühlt. Bei dem nur wenige Sekunden dauernden Prozess zwischen der Entnahme aus dem Ofen, der Umformung und der Härtung wird im Stahlteil, durch die schnelle Abkühlung auf Temperaturen unter 400°C, eine martensitische Gefügestruktur mit großer Festigkeit erzeugt.

[0003] Ein Problem bei diesem Prozess ist die Verzunderung der Bauteile, die sofort auftritt, sobald das erwärmte Bauteil (850° - 950° C) aus dem Schutzgas enthaltenden Ofen genommen wird und mit Luftsauerstoff in Berührung kommt. Wird das Bauteil unter Luftatmosphäre austenitisiert, dann erfolgt eine starke Verzunderung der Oberfläche bereits ab 540°C.

[0004] Die dabei entstehende Zunderschicht ist inhomogen, spröde, platzt schollenförmig ab und bietet RD 42016 / A1:AH keine Basis für Folgeprozesse wie Schweißen, KTL-Lackierung etc. Daher wird vor der Weiterverarbeitung des Bauteils die Oxidschicht durch Strahlen entfernt.

[0005] Dieses Abstrahlen, das zum Teil von Hand durchgeführt wird, ist ein zeitaufwendiger und teurer Prozess und mit starker Schmutz- und Staubentwicklung verbunden. Insbesondere beim Sandstrahlen entstehen feinste Stäube, wodurch es nur unter Beachtung des Arbeitsschutzes durchgeführt werden kann. (Staubabsaugung in einer separaten Kammer, oder Atemmaske für den Arbeiter).

[0006] Zudem bleiben Bruchteile der Zunderschicht im Umformwerkzeug zurück, was zu einem starken Verschleiß der Umformwerkzeuge führt, wodurch diese regelmäßig und mit großem Arbeits- und Zeitaufwand ausgetauscht werden müssen, was einem Durchlauf der gewünschten Stückzahlen in der Serienproduktion extrem entgegensteht.

[0007] Daher existiert eine sehr starke Nachfrage bzw. stellt sich die Aufgabe, Verfahren bereitzustellen, die die Verzunderung im Warmumformprozess von vorn herein vermindern und die insbesondere bei vielen Anwendungen das Stahlsubstrat vor und während der Austenitisierung und Umformung schützt.

[0008] Diese Aufgabe wird durch den Gegenstand des Anspruchs 1 gelöst. Demgemäß wird eine Schutzschicht für Stähle, insbesondere presshärtbare Stähle bereitgestellt, die dadurch gekennzeichnet ist, dass diese mindestens zwei Schichten umfasst, welche beide unabhängig voneinander überwiegend aus einem Oxidmaterial bestehen und wobei die dem Stahl nächste Schicht (im Folgenden "erste Schicht" genannt) eine Glasübergangstemperatur von $\geq$400°C und $\leq$500°C aufweist, und die Außenschicht (im Folgenden "zweite Schicht" genannt) eine Glasübergangstemperatur von $\geq$500°C und $\leq$900°C aufweist

[0009] Die Glasübergangstemperatur kann dabei insbesondere durch Dilatometrie der gesinterten Schichtkörper gemessen werden.

[0010] Der Term "überwiegend bestehen" im Sinne der vorliegenden Erfindung beinhaltet und/oder umfasst insbesondere einen Gew.-% Anteil von $\geq$90 Gew-%, mehr bevorzugt $\geq$95 Gew-% sowie am meisten bevorzugt $\geq$97 Gew-%.

[0011] Insbesondere bedeutet der Term "überwiegend aus einem Oxidmaterial bestehen", dass die betreffende Schicht keine oder $\leq$3 Gew.-%, noch bevorzugt $\leq$1 Gew.-% organische Restbestände von organischen Vorläufersubstanzen (wie z.B. Silanen etc.) enthält.

[0012] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass eine solche Schutzschicht ein gutes Zunderschutzsystem darstellt, das zugleich mit den heute in der Automobilindustrie eingesetzten Schweißverfahren gefügt werden kann. Für viele Anwendungen innerhalb der vorliegenden Erfindung erfüllt die Schutzschicht mindestens einen oder mehrere der folgenden Vorteile:

- Die erste Schicht kann sowohl bei Raumtemperatur als auch bei hohen Temperaturen umgeformt werden, ohne die Haftung zum Substrat zu verlieren.
- Die zweite Schicht kann bei hohen Temperaturen $\geq$500°C umgeformt werden, ohne die Haftung zum Substrat zu verlieren.
- Die zweite Schicht weist eine hohe thermische Resistenz auf, was zu keiner oder sehr verminderter Rissbildung bei der Umformung des Stahls führt.
- Die Schutzschicht muss nicht wie ein organisch-anorganisches Schichtsystem durch einen zusätzlichen Prozessschritt nach dem Formhärten entfernt werden, da die in der Automobilindustrie üblichen Schweißverfahren (Laserschweißen und Widerstandspunktschweißen) ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt werden können.
- Die meist dünne Schutzschicht ist keine limitierende Randbedingung für das Laserstrahlschweißen, da die Energiedichte so hoch ist, dass der Laserstrahl die Dünnschicht mit dem Substrat verflüssigt. Beim Widerstandspress-

schweißprozess wird die sehr dünne Schicht durch den hohen Anpressdruck der Elektroden auf das Bauteil lokal zerstört, so dass auch der notwendige elektrische Kontakt hergestellt werden kann.

- Aufgrund der meist geringen Schutzschichtdicke von 2μm - 10μm entstehen bei Schweißverbindungen deutlich weniger Fremdeinschlüsse als bei den bislang üblichen AlSi-Schichten und Zn-Schichten. Dies erzeugt deutlich stabilere Fügeverbindungen an den sicherheitsrelevanten Verbindungsstellen. Durch die niedrigere Schutzschichtdicke als bei den aus dem Stand der Technik bekannten AlSi-Schichten (25-60 μm) bildet sich eine sogenannte Übergangsphase, die für eine gute Haftung der Schicht sorgt, schneller, wodurch deutlich höhere Aufheizraten erreicht werden.
- Die Schutzschicht trägt im nachfolgenden Beschichtungsaufbau zur Nasskorrosionsbeständigkeit des Stahls bei.
- In der ersten Schicht wird bei Erwärmung über 500°C eine hochviskose Phase gebildet, wodurch eine gewisse mechanische Flexibilität der Schutzschicht sowie der Schutz gegen Sauerstoff der Luft erreicht wird.
- Aufgrund des geringen Anteiles an Schmelzphasen in der zweiten Schicht wird bis 950°C keine oder nur wenig hochviskose Phase gebildet, anders als bei den aus dem Stand der Technik bekannten AlSi-Schichten. Dadurch werden die Ofenrollen bei den Rollenöfen nicht durch Schmelzphasen des Zunderschutzes infiltriert und dadurch nicht zerstört. Ebenfalls wird eine Drehung der Bauteile während ihres Ofendurchlaufs ausgeschlossen, da sich keine Anhaftungen auf den Rollen bilden, die deren Durchmesser partiell vergrößern, wodurch unterschiedliche Transportgeschwindigkeiten auf einer Rolle entstehen.
- Die Ausgangsschutzschicht enthält vor der Konsolidierung bzw. dem Sintern über 350°C sehr geringen Organikabbrand (≤5 Gew.-%), der zu weniger dichten Schutzschicht führen würde. Auch eine Emission von umwelt- und gesundheitsschädlichen organischen Verbindungen findet nicht statt.

[0013] Es sei angemerkt, dass die vorliegende Schutzschicht nicht auf zwei Schichten beschränkt ist, sondern auch aus mehreren Schichten bestehen kann.

[0014] Im Folgenden seien alle Schichten, die die oben genannte Definition der ersten bzw. zweiten Schicht erfüllen, zusammengefasst, d.h. der Term "erste Schicht" bezieht sich auf alle Schichten, welche die oben genannten Bedingungen erfüllen, die zweite ebenso.

[0015] Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung weist die erste Schicht eine Glasübergangstemperatur von ≥450°C und ≤480°C auf. Dies hat sich bei vielen Anwendungen der vorliegenden Erfindung als vorteilhaft erwiesen.

[0016] Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung weist die zweite Schicht eine Glasübergangstemperatur von ≥600°C und ≤750°C auf. Dies hat sich bei vielen Anwendungen der vorliegenden Erfindung als vorteilhaft erwiesen.

[0017] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die erste und/oder zweite Schicht aus einer jeweiligen Ausgangsschicht durch einen Sintervorgang hergestellt. Unter "Ausgangsschicht" wird somit im Sinne der vorliegenden Erfindung eine ungesinterte Schicht verstanden, aus der durch Sintern die jeweilige endgültige Schicht, welche Teil der erfindungsgemäßen Schutzschicht darstellt, herstellbar ist.

[0018] Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung umfasst dabei die erste und/oder zweite Ausgangsschicht nanopartikulären Oxidpartikel. Bevorzugt ist dabei die durchschnittliche Größe der oxydischen Nanopartikel in einer Schicht zwischen ≥5 nm bis ≤100 nm, wobei eine regelmäßige Größenstreuung der Partikel bevorzugt ist.

[0019] Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung werden die erste und/oder die zweite Schicht und/oder die jeweiligen Ausgangsschichten aus Ausgangsstoffen (Edukten) aus der Gruppe umfassend Oxide, Hydroxide, Carbonate, Nitrate, Silicate sowie Salze organischer Säuren von Al, As, B, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Eu, Fe, K, La, Li, Mg, Mo, Mn, Na, Ni, P, Sb, Sm, Ti, V, W, Zn, Zr sowie Mischungen daraus erzeugt.

[0020] Im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet und/oder umfasst der Term "Ausgangsstoff(e)" insbesondere, dass die betreffende Ausgangsschicht aus diesem/diesen Stoff(en) hergestellt wird, wobei sich üblicherweise Mischverbindungen / Mischoxide oder ähnliche Verbindungen bilden können.

[0021] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Edukte der ersten und/oder zweiten Schicht auch noch Additive, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend organische Inhibitoren, Plastifikatoren, Modifikatoren der Nanopartikeloberflächen. Diese brennen aber bei den meisten Anwendungen bei der thermischen Konsolidierung bzw. Austenitisierung des darunter liegenden Stahlsubstrats oder auch beim Sintern ab.

[0022] Bevorzugt ist dabei der addierte Anteil (in Gew.-%) von Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, und ZrO_2 in der ersten Schicht ≤50%. Es hat sich auf diese Weise herausgestellt, dass die gewünschten Eigenschaften der ersten Schicht so oftmals besonders einfach eingestellt werden können.

[0023] Bevorzugt ist dabei der addierte Anteil (in Gew.-%) von Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, und ZrO_2 in der zweiten Schicht ≥75%. Es hat sich auf diese Weise herausgestellt, dass die gewünschten Eigenschaften der zweiten Schicht so oftmals besonders einfach eingestellt werden können.

[0024] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt die Gesamtdicke der Schutzschicht von ≥2 μm bis ≤ 10 μm, bevorzugt ≥4 μm bis ≤ 6 μm Es hat sich herausgestellt, dass so die Schutzschicht meist

über hervorragende Schutzeigenschaften verfügt, aber gleichzeitig eine gute Verformbarkeit und Handhabbarkeit ermöglicht.

[0025] Bevorzugt beträgt das Verhältnis zwischen der Dicke der ersten und der zweiten Schicht (jeweils in μm) von ≥0,8 bis ≤1,2. Dies hat sich als vorteilhaft für viele Anwendungen innerhalb der vorliegenden Erfindung herausgestellt.

[0026] Die vorliegende Erfindung bezieht sich außerdem auf die Verwendung einer erfindungsgemäßen Schutzschicht als Zunderschutzsystem für Stähle.

[0027] Dabei bedeutet bzw. umfasst der Term "Zunderschutzsystem" insbesondere den Schutz des Stahles vor Bildung dicker Schichten von Oxidationsprodukten (Zunderschichten) bei Temperaturen bis zu 950°C in Zeiträumen bis zu 5 Minuten, mehr bevorzugt bis zu 10 Minuten.

[0028] Die vorliegende Erfindung bezieht sich außerdem auf ein Verfahren zur Herstellung einer oder mehrerer Ausgangsschichten der erfindungsgemäßen Schutzschicht, wobei das Verfahren ein Sol-Gel-Verfahren umfasst.

[0029] Der Term "Sol-Gel-Verfahren" bedeutet bzw. umfasst insbesondere ein Verfahren unter Einsatz von polymeren und/oder partikulären Solen sowie kolloidalen Dispersionen, wobei auch Kombinationen von Solen und Dispersionen möglich sind. Bevorzugt wird die Ausgangsschutzschicht durch (ggf. mehrmalige) Tauchbeschichtung aufgebracht.

[0030] Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung des Verfahrens umfasst dieses einen thermischen Sinterschritt, der nach der Schichtaufbringung durchgeführt wird und durch den so die endgültige Schutzschicht hergestellt wird.

[0031] Die vorliegende Erfindung bezieht sich außerdem auf eine Verwendung einer erfindungsgemäßen Schutzschicht bzw. einer Schutzschicht gemäß der oben beschriebenen Verwendung und/oder einer Schutzschicht hergestellt nach dem oben beschriebenen Verfahren für eines oder mehrere der folgenden Gebiete:

- Kraftfahrzeugteile
- Bauteile für Schienenfahrzeuge
- Luftfahrzeugkomponenten
- Maschinenteile

[0032] Die vorgenannten sowie die beanspruchten und in den Ausführungsbeispielen beschriebenen erfindungsgemäß zu verwendenden Bauteile unterliegen in ihrer Größe, Formgestaltung, Materialauswahl und technischen Konzeption keinen besonderen Ausnahmebedingungen, so dass die in dem Anwendungsgebiet bekannten Auswahlkriterien uneingeschränkt Anwendung finden können.

[0033] Weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile des Gegenstandes der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen sowie aus der nachfolgenden Beschreibung der zugehörigen beispielhaften Figur. Diese ist rein illustrativ zu verstehen.

[0034] Figur 1 zeigt dabei ein Diagramm, welches die Massezunahme über die Zeit für zwei Stahlproben, welche mit einer erfindungsgemäßen Schutzschicht beschichtet wurden, sowie zwei Vergleichsproben angibt.

[0035] Im Folgenden werden die Herstellungsprozesse zweier Schutzschichten A und B beschrieben, jeweils mit einer ersten und einer zweiten Schicht. Dabei werden, wenn nicht anders beschrieben klare Salzlösungen vorbereitet und danach in der gegebenen Reihenfolge mit kommerziell-zugänglichen Dispersionen anorganischer Nanopartikel zusammengemischt.

[0036] In Tabelle 1 sind die Ausgangskomponenten für die vier Dispersionen gegeben.

Tabelle 1: Edukte für die Herstellung der Dispersionen

		A (erste)	A(zweite)	B(erste)	B(zweite)
LiOH	g	0,85	0,14	0,21	0,19
NaOH	g	1,20	0,56	0,80	0,16
KOH	g	1,12	0,67	0,56	0,90
$Na_2B_4O_7*10H_2O$	g	2,5	0,275	1,25	1,45
TiO_2(∅ = ca. 25nm, i.e. Nanopartikel)	g	2,3			
Na_2CO_3	g	1,9			
$Al(NO_3)_3*_9H_2O$	g	2,8		1,4	
$Ca(NO_3)_2$	g	4			
KNO_3	g	1,5		0,75	
H_3BO_3	g		0,36		
NaH_2PO_4	g		0,275		1,5
$Zn(NO_3)_2$	g			1,05	
H_2O	g	60	50	80	60
Levasil 300/30®	g	7	24	2	4

(fortgesetzt)

		A (erste)	A(zweite)	B(erste)	B(zweite)
Bindzil 50/80®	g	3,5	12	5	9
Inhibitor (MBTAH)*	g	0,112	0,074	0,147	0,112
Harnstoff	g	0,120	0,100	0,161	0,120
CMC**	g	0,120	0,100	0,161	0,120

*MBTAH - Methylbenzotriazol
** CMC - Carboxymethylcellulose

Herstellung der Dispersion der ersten Schicht für Schutzschicht A

[0037] Für die Herstellung der ersten Schicht der Schutzschicht A werden zuerst alle Edukte außer $Al(NO_3)_3$, $Ca(NO_3)_2$, Levasil 300/30® und Bindzil 50/80® in gegebenen Mengen in 55 ml Wasser gelöst. Die schnelle Auflösung erfolgt bei 40°C. Danach wird der pH kontrolliert, dieser soll zwischen 13 und 14 liegen. Die Korrektur des pH erfolgt durch Zugabe von entweder verdünnter HNO_3- oder $(NH_4)OH$- Lösungen.

[0038] Anschließend wird unter schnellem Rühren bei 40°C das Bindzil 50/80® (SiO_2-Nanopartikeln) langsam zugegeben. Diese Nanopartikel besitzen eine Korona aus einem Tensid (1,2-Benzisothiazol-3-(2H)-one), der die Partikeln von Koagulation schützt. Zu diesem Gemisch wird noch 5 ml Wasser mit aufgelösten $Al(NO_3)_3$ und $Ca(NO_3)_2$ unter starkem Rühren langsam hinzugegeben. Später erfolgt die Zugabe von Levasil 300/30® (SiO_2-Nanopartikeln). Am Ende wird wiederum der pH kontrolliert, der diesmal innerhalb 9-13 liegen soll. Je niedriger er ist, desto länger kann die Dispersion gelagert werden. Das Ergebnis ist eine milchig-weiße, leicht viskose Lösung. Bei längerem Stehenlassen neigt sie allerdings zur Ausbildung einer Phasentrennung, was durch Schütteln problemlos beseitigt werden kann.

Herstellung der Dispersion der zweiten Schicht für Schutzschicht A

[0039] Es wird im Folgenden wie zuvor beschrieben vorgegangen, wenn nicht anders angegeben.

[0040] Zur Herstellung der zweiten Schicht der Schutzschicht A werden alle Edukte außer Levasil 300/30® und Bindzil 50/80® in gegebenen Mengen in 50 ml Wasser bei 40°C aufgelöst. Danach wird der pH auf 9-10 eingestellt. Anschließend wird unter schnellem Rühren bei 40°C das Bindzil 50/80® und später Levasil 300/30® langsam hinzugegeben. Das Ergebnis ist eine milchig-weiße, leicht viskose Lösung.

Herstellung der Dispersion der ersten Schicht für Schutzschicht B

[0041] Es werden alle Edukte außer $Al(NO_3)_3$, $Zn(NO_3)_2$, Levasil 300/30® und Bindzil 50/80® in gegebenen Mengen in 75 ml Wasser aufgelöst. Die schnelle Auflösung erfolgt bei 40°C. Danach wird der pH eingestellt (13-14). Anschließend wird unter schnellem Rühren bei 40°C das Bindzil 50/80® (SiO_2-Nanopartikeln) langsam hinzugegeben. Zu diesem Gemisch wird noch 5 ml der wässrigen Lösung von $Al(NO_3)_3$ und $Zn(NO_3)_2$ unter starkem Rühren langsam gegeben. Das Ergebnis ist eine milchig-grün-weiße, leicht viskose Lösung.

[0042] Später erfolgt die Zugabe von Levasil 300/30®. Am Ende wird der pH kontrolliert, der innerhalb 9-13 liegen soll.

Herstellung der Dispersion der zweiten Schicht für Schutzschicht B

[0043] Es werden alle Edukte außer Levasil 300/30® und Bindzil 50/80® in gegebenen Mengen in 50 ml Wasser bei 40°C aufgelöst. Danach wird der pH eingestellt (9-10). Anschließend wird unter schnellem Rühren bei 40°C das Bindzil 50/80® und später Levasil 300/30® langsam zugegeben. Das Ergebnis ist eine milchig-weiße, leicht viskose Lösung.

Aufbringung auf eine Stahlprobe und Fertigstellung der Schichten

[0044] Im Folgenden werden die Schutzschichten A und B auf zwei Stahlproben (22MnB5, 35 x 15 x 1.5mm^3) aufgebracht. Vor der Beschichtung werden dabei die Stahlproben mit SiO_2-Mikropartikeln (70-110μm) gestrahlt und sie werden in einem Ethanol-Bad in einem Ultraschallbad (100W) für 3 min von Resten der Sandpartikeln gereinigt. Danach erfolgt die Aktivierung der Proben durch Tauchen in einer Nital Lösung (2 Gew.-% HNO_3 in Ethanol) für mindestens 5 Sekunden. Nach der Aktivierung werden die Proben mit Ethanol gespült und mit heißer Luft (bis 350°C) schnell getrocknet.

[0045] Die Beschichtung des Substrates erfolgt mittels Tauchverfahren bei Raumtemperatur. Die Geschwindigkeit beim Herausziehen beträgt bis zu 50 mm/s.

[0046] Zuerst wird die Dispersion für die Stahl-nah liegende erste Schicht mittels Eintauchen aufgebracht, gefolgt von

schneller Trocknung mit heißer Luft (bis 350°C). Es wird eine rissfreie, leicht weiß-trübe und trockene Schicht erhalten.

[0047] Als nächster Schritt wird mittels Eintauchen die Dispersion für die äußere, zweite Schicht aufgebracht, gefolgt von schneller Trocknung mit heißer Luft (bis 350°C). Es wird eine rissfreie, leicht weiß-trübe und trockene Schicht erhalten.

[0048] Es werden so zwei Schutzschichten A und B erhalten. Die Schichten A und B sind abriebbeständig und unter den üblichen Bedingungen stabil gegen Luft-Oxidation.

[0049] Anschließend werden die Stahlproben, auf denen die Schutzschichten A und B aufgebracht sind, in einem vorgeheizten Ofen (900-950°C) bei Luft-Atmosphäre gesintert.

[0050] In Tabelle 2 sind die chemischen Zusammensetzungen sowie die Glasübergangstemperaturen und die Ausdehnungskoeffizienten der Schutzschichten A und B nach dem Sintern dargestellt.

Tabelle 2:

Oxid/Gew%	**A (erste)**	**A(zweite)**	**B(erste)**	**B(zweite)**
SiO_2	29,50	87,26	51,73	67,26
B_2O_3	6,99	3,34	7,61	6,25
P_2O_5	0,00	0,83	0,00	8,05
Al_2O_3	2,92	0,00	3,17	0,00
Li_2O	4,12	0,59	2,24	1,41
K_2O	12,57	3,74	13,69	8,89
Na_2O	18,99	4,24	14,01	8,14
CaO	7,28	0,00	0,00	0,00
ZnO	0,00	0,00	7,54	0,00
TiO_2	17,63	0,00	0,00	0,00
Tg, °C (η=*ca. 10^{13}Poise*)	460,9°C	602,4°C	463,2°C	509,0°C
Ausdehnungskoeffizient x10^7 K^{-1} (25-400°C)	168.7±1.5	56.2±2.7	139.5±4.8	103.6±5.9

[0051] In Fig. 1 ist die Massezunahme (als Maß für die Oxidation) im Vergleich zu einem unbeschichteten 22MnB5-Stahlblech sowie einem AlSi-beschichteten 22MnB5-Stahlblech (Usibor 1500®) dargestellt. Man sieht, dass die erfindungsgemäßen Schutzschichten (Schichtdicke 6.0±0.5 μm) eine ähnliche Schutzwirkung aufweisen wie das Usibor 1500, welches allerdings eine erheblich größere Dicke aufweist (AlSi-Schicht ca. 25-30 μm).

[0052] Die einzelnen Kombinationen der Bestandteile und der Merkmale von den bereits erwähnten Ausführungen sind exemplarisch; der Austausch und die Substitution dieser Lehren mit anderen Lehren, die in dieser Druckschrift enthalten sind mit den zitierten Druckschriften werden ebenfalls ausdrücklich erwogen. Der Fachmann erkennt, dass Variationen, Modifikationen und andere Ausführungen, die hier beschrieben werden, ebenfalls auftreten können ohne von dem Erfindungsgedanken und dem Umfang der Erfindung abzuweichen.

Entsprechend ist die obengenannte Beschreibung beispielhaft und nicht als beschränkend anzusehen. Das in den Ansprüchen verwendete Wort umfassen schließt nicht andere Bestandteile oder Schritte aus. Der unbestimmte Artikel "ein" schließt nicht die Bedeutung eines Plurals aus. Die bloße Tatsache, dass bestimmte Maße in gegenseitig verschiedenen Ansprüchen rezitiert werden, verdeutlicht nicht, dass eine Kombination von diesen Maßen nicht zum Vorteil benutzt werden kann. Der Umfang der Erfindung ist in den folgenden Ansprüchen definiert und den dazugehörigen Äquivalenten.

Patentansprüche

1. Schutzschicht für Stähle, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese mindestens zwei Schichten umfasst, welche beide unabhängig voneinander aus Oxiden bestehen und wobei die dem Stahl nächste Schicht (im Folgenden "erste Schicht" genannt) eine Glasübergangstemperatur von ≥400°C und ≤500°C aufweist, und die Außenschicht (im Folgenden "zweite Schicht" genannt) eine Glasübergangstemperatur von ≥500°C und ≤900°C aufweist.

2. Schutzschicht nach Anspruch 1, wobei die erste Schicht eine Glasübergangstemperatur von ≥450°C und ≤480°C aufweist.

3. Schutzschicht nach Anspruch 1 oder 2, wobei die zweite Schicht eine Glasübergangstemperatur von ≥600°C und ≤750°C aufweist.

4. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der addierte Anteil (in Gew - %) von Al_2O_3, SiO_2, TiO_2,

und ZrO_2 in der ersten Schicht ≤50% beträgt.

5. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der addierte Anteil (in Gew - %) von Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, und ZrO_2 in der zweiten Schicht ≥75% beträgt.

6. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Gesamtdicke der Schutzschicht von ≥2 μm bis ≤ 10 μm, bevorzugt ≥4 μm bis ≤ 6 μm beträgt.

7. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Verhältnis zwischen der Dicke der ersten und der zweiten Schicht (jeweils in μm) von ≥0,8 bis ≤1,2 beträgt.

8. Verwendung einer Schutzschicht gemäß der Ansprüche 1 bis 7 als Zunderschutzsystem.

9. Verwendung einer Schutzschicht gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder einer Schutzschicht unter Verwendung von Anspruch 8 für eines oder mehrere der folgenden Gebiete

- Kraftfahrzeugteile
- Bauteile für Schienenfahrzeuge
- Luftfahrzeugkomponenten
- Maschinenteile

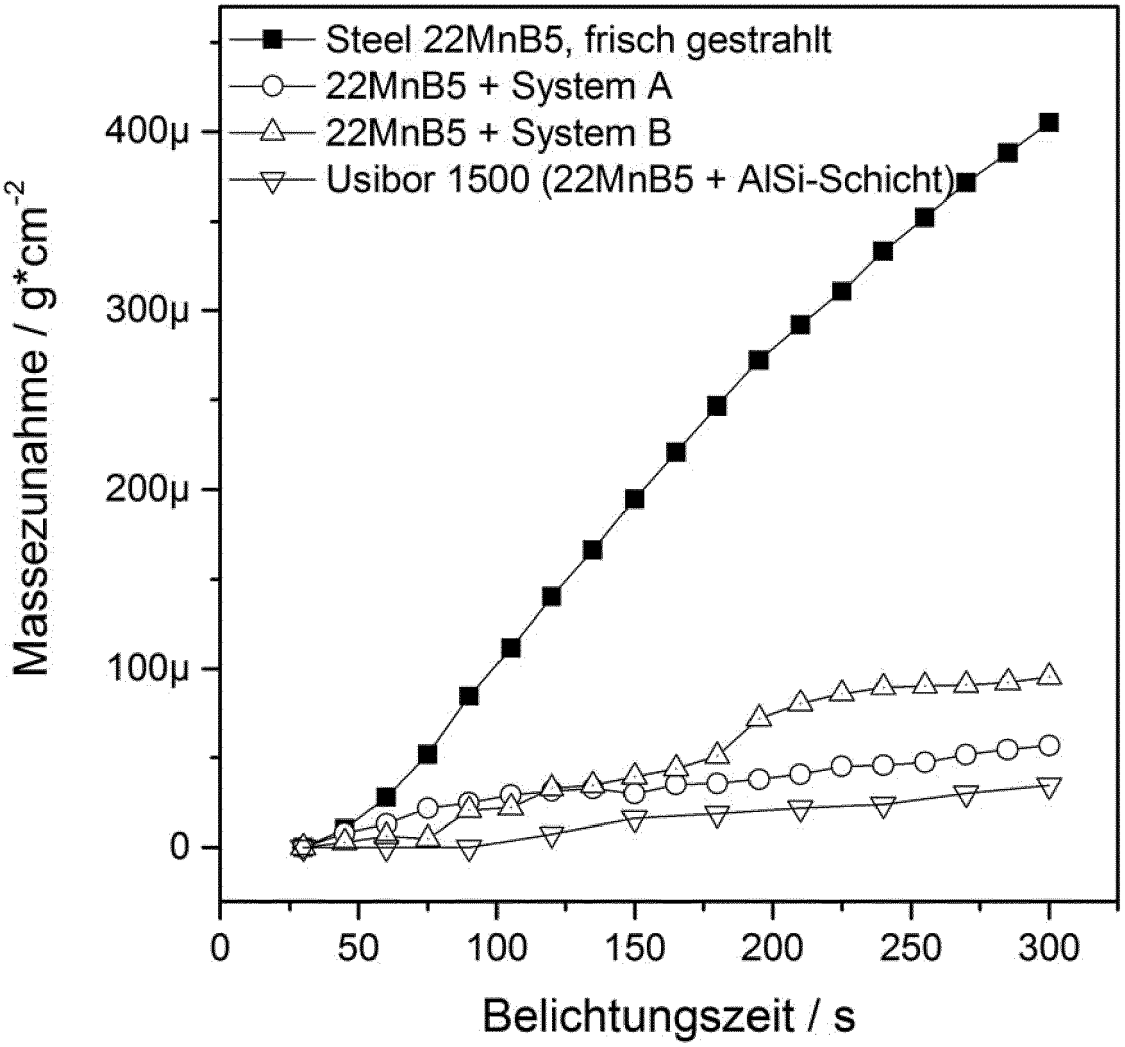

Steel 22MnB5, frisch gestrahlt
22MnB5 + System A
22MnB5 + System B
Usibor 1500 (22MnB5 + AlSi-Schicht)
Massezunahme / g*cm-2
400µ
300µ
200µ
100µ
0
0
50
100
150
200
250
300
Belichtungszeit / s

Fig. 1

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 17 18 5771

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 10 2007 015635 A1 (SCHAEFFLER KG [DE]) 2. Oktober 2008 (2008-10-02) * Absatz [0100] - Absatz [0104]; Ansprüche 1-21; Abbildung 2 *	1-9	INV. C23C28/04 C23C18/12 C23C18/18 C23C18/28
X	WO 2011/144603 A1 (RWTH AACHEN [DE]; DECHEMA GES FUER CHEMISCHE TECHNIK UND BIOTECHNOLOGI) 24. November 2011 (2011-11-24) * Seite 8 - Seite 9; Ansprüche 1-9 *	1-9	
X	YEKEHTAZ M ET AL: "Effect of nano-particulate sol-gel coatings on the oxidation resistance of high-strength steel alloys during the press-hardening process", MATERIALS AND CORROSION, WILEY, Bd. 63, Nr. 10, 1. Oktober 2012 (2012-10-01), Seiten 940-947, XP001579026, ISSN: 0947-5117, DOI: 10.1002/MACO.201206729 [gefunden am 2012-08-07] * das ganze Dokument *	1-9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C23C
A	DE 10 2007 038215 A1 (NANO X GMBH [DE]) 19. Februar 2009 (2009-02-19) * Absatz [0002]; Ansprüche 1, 12, 15 *	1-9	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
München	12. Januar 2018	Teppo, Kirsi-Marja

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

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

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

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR. EP 17 18 5771

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

12-01-2018

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102007015635 A1	02-10-2008	DE 102007015635 A1	02-10-2008
		EP 2134885 A1	23-12-2009
		WO 2008119600 A1	09-10-2008
WO 2011144603 A1	24-11-2011	DE 102010022112 A1	24-11-2011
		WO 2011144603 A1	24-11-2011
DE 102007038215 A1	19-02-2009	CN 101815805 A	25-08-2010
		DE 102007038215 A1	19-02-2009
		EP 2191030 A2	02-06-2010
		JP 2010535944 A	25-11-2010
		KR 20100052534 A	19-05-2010
		US 2010175794 A1	15-07-2010
		WO 2009021489 A2	19-02-2009

EPO FORM P0461

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