



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
29.05.2019 Patentblatt 2019/22

(51) Int Cl.:
C23C 22/66 (2006.01) **C23C 22/78** (2006.01)
C23C 18/54 (2006.01) **C23C 2/12** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **18208371.7**

(22) Anmeldetag: **26.11.2018**

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

(30) Priorität: **27.11.2017 DE 102017127987**

(71) Anmelder: **Muhr und Bender KG**
57439 Attendorn (DE)

(72) Erfinder:
• **Batista, Leonardo Mesquita**
57439 Attendorn (DE)
• **Brecht, Jörg Dieter**
57462 Olpe (DE)
• **Berndt, Gerrit**
57439 Attendorn (DE)

(74) Vertreter: **Neumann Müller Oberwalleney & Partner**
Patentanwälte
Overstolzenstraße 2a
50677 Köln (DE)

(54) **BESCHICHTETES STAHLSUBSTRAT UND VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINES GEHÄRTETEN BAUTEILS AUS EINEM BESCHICHTETEN STAHLSUBSTRAT**

(57) Die Erfindung betrifft ein beschichtetes Stahlsubstrat zum Warmumformen, umfassend: eine erste Beschichtung (4), die zumindest 85 Gewichtsprozent Aluminium enthält, und eine zweite Beschichtung (11), welche die erste Beschichtung (4) überlagert, wobei die zweite Beschichtung (11) eine Kupfer-enthaltende Beschichtung ist. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zum Herstellen eines gehärteten Formteils mit den Schritten: Beschichten eines Stahlsubstrats (2) mit einer Aluminium-Beschichtung (4), Aufbringen einer Kupfer-enthaltenden Beschichtung (11); Herausarbeiten einer Platine aus dem Stahlsubstrat (2); und Warmumformen der Platine zum Erzeugen eines gehärteten Formteils.

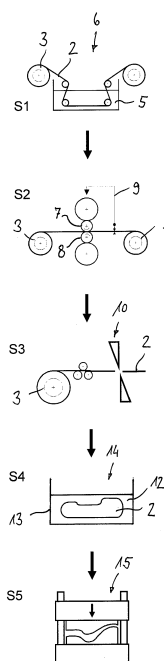


Fig. 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein beschichtetes Stahlsubstrat und ein Verfahren zum Herstellen eines gehärteten Bauteils aus einem beschichteten Substrat.

[0002] Beschichtungssysteme zum Korrosionsschutz von metallischen Bauteilen sowie aus beschichteten Bauteilen warmumgeformte Formteile sind aus dem Stand der Technik hinlänglich bekannt. Für sicherheitsrelevante Karosseriebauteile von Kraftfahrzeugen werden in der Praxis beispielsweise Aluminium-Silizium-beschichtete hochfeste sowie ultrahochfeste Vergütungsstähle, im Speziellen mangan-borhaltige Vergütungsstähle wie beispielsweise 22MnB5 oder 34MnB5 eingesetzt. Allerdings haben Aluminium-Silizium-Beschichtungen eine Neigung zur Wasserstoffbeladung während der Warmumformung, was zu einer Wasserstoffinduzierten-Rissbildung (Wasserstoffversprödung) führen kann. Um dies zu vermeiden, ist es bekannt, auf die Aluminium-Beschichtung eine weitere Beschichtung aufzubringen. Diese weitere Beschichtung soll eine ungewünschte Wasserstoffaufnahme der Aluminium-Beschichtung während des Warmumformprozesses vermindern.

[0003] Aus der EP 2 270 257 A1, entsprechend der US 2012/0073351 A1, ist ein beschichtetes Stahlblech und ein Verfahren zum Warmumformen eines beschichteten Stahlblechs bekannt. Das Stahlblech weist eine Aluminium-Beschichtung und eine darüber liegende Oberflächenbeschichtung auf. Die Oberflächenbeschichtung enthält eine Verbindung mit einer Wurtzit-Kristallstruktur. Als Verbindungen mit einer Wurtzit-Kristallstruktur werden insbesondere ZnO, aber auch AlN, GaN, InN, TiN, TiN, MnS, MnSe, ZnO, ZnS, CdS, CdSe genannt.

[0004] Aus der WO2016132194A1 ist ein Stahlblech mit einer ersten Beschichtung auf Aluminiumbasis und einer zweiten Beschichtung aus Zink sowie ein Verfahren zur Herstellung von pressgehärteten Bauteilen bekannt. Die Zink-Beschichtung hat eine Dicke kleiner oder gleich 1,1 Mikrometer.

[0005] Der vorliegenden Erfindung liegt als Aufgabe zugrunde, ein warmumformbares beschichtetes Stahlblech vorzuschlagen, das im Rahmen des Warmumformungsprozesses einer besonders geringen Wasserstoffaufnahme unterliegt und dessen Oberfläche eine einfache und gute Weiterverarbeitung ermöglicht.

[0006] Zur Lösung wird ein beschichtetes Stahlsubstrat zum Warmumformen vorgeschlagen, umfassend: eine erste Beschichtung, die zumindest 85 Gewichtsprozent Aluminium enthält, und eine zweite Beschichtung, welche die erste Beschichtung überlagert; wobei die zweite Beschichtung eine Kupfer-enthaltende Beschichtung ist.

[0007] Ein Vorteil des beschichteten Stahlsubstrats ist, dass die Kupfer-enthaltende Beschichtung eine Barriere gegen eine ungewünschte Aufnahme von diffusilem Wasserstoff bei nachfolgenden Bearbeitungsprozess fungiert. Mit Kupfer-enthaltender Beschichtung soll im Rahmen dieser Offenbarung jede Beschichtung mit umfasst sein, die Kupfer oder eine Kupfer-Legierung enthält. Die Kupfer-enthaltende Beschichtung kann auch weitere Legierungselemente enthalten, insbesondere Zink. Vorzugsweise wird eine Zink-Kupfer-Beschichtung verwendet, die in aufgebrachtem Zustand mindestens 60 Gewichtsprozent Zink und mindestens ein Gewichtsprozent Kupfer enthält. Die Kupfer-enthaltende Beschichtung ist insbesondere eine nanokristalline Beschichtung beziehungsweise hat eine nanokristalline Struktur. Als nanokristallin wird im Rahmen der vorliegenden Offenbarung ein kristalliner Stoff verstanden, dessen mittlere Korngröße im Bereich von Nanometern liegt, beispielsweise kleiner 400 Nanometern, gegebenenfalls auch kleiner 20 Nanometern, insbesondere kleiner 10 Nanometern.

[0008] Das Stahlsubstrat kann beispielsweise ein härtpbarer, insbesondere manganhaltiger Stahlwerkstoff sein. Dieser kann neben Mangan weitere Mikrolegierungselemente beinhalten, wie beispielsweise Niob und/oder Titan mit einem Masseanteil von vorzugsweise maximal 1000 ppm, und/oder weitere Mikrolegierungselemente in geringen Masseanteilen, wie Bor und/oder Vanadium. Beispiele für einen verwendbaren Stahlwerkstoff sind 17MnB5, 22MnB5, 26MnB5 oder 34MnB5. Das Ausgangsmaterial (Bandmaterial) kann eine Zugfestigkeit von beispielsweise mindestens 450 MPa aufweisen. Ein aus dem beschichteten Stahlsubstrat hergestelltes Formteil kann eine Endzugfestigkeit von beispielsweise mindestens 1100 MPa, vorzugsweise mindestens 1300 MPa, insbesondere mindestens 1500 MPa, besonders bevorzugt sogar von 1900 MPa oder darüber zumindest in Teilbereichen aufweisen. Es ist auch möglich, dass andere Teilbereiche eine niedrigere Zugfestigkeit von weniger als 1100 MPa und dafür höherer Duktilität aufweisen.

[0009] Als Ausgangsmaterial für das Stahlsubstrat kann konstant dickes Material oder Material mit variabler Blechdicke verwendet werden. Beispiele für unterschiedliche Blechdicken sind beispielsweise aus mehreren Blechen zusammengeschweißte Platinen, sogenannte Tailor Welded Blanks (TWB) oder einteilige Platinen mit unterschiedlichen Dicken, die durch Flexibles Walzen hergestellt sind, sogenannte Tailor Rolled Blanks (TRB). Das Stahlsubstrat kann sowohl als Bandmaterial (Coil) als auch als Rechteckplatine oder Formschnitt vorliegen.

[0010] Die erste Beschichtung enthält zumindest 85 Gewichtsprozent Aluminium, was die Möglichkeit der Verwendung einer reinen Aluminium-Beschichtung (100 Gew.% Al) mit umfasst, ebenso wie die Verwendung einer Legierung, die als Hauptlegierungsbestandteil Aluminium mit mindestens 85 Gewichtsprozent und optional weitere Legierungsbestandteile enthält, beispielsweise Silizium mit beispielsweise zwischen 5 und 15 Gewichtsprozent und/oder Eisen mit bis zu 5 Gewichtsprozent und/oder andere Legierungselemente in geringeren Anteilen. Im Rahmen der vorliegenden Offenbarung wird aufgrund des Hauptbestandteils Aluminium allgemein auch die Bezeichnung Aluminium-Beschichtung oder Aluminium-basierte Beschichtung für die erste Beschichtung verwendet, womit die genannten Möglichkeiten anderer

Legierungszusammensetzungen begrifflich mit umfasst sein sollen. Die Aluminium-Beschichtung kann beispielsweise im Schmelztauchverfahren in einem Schmelzbad mit mindestens 85 Gewichtsprozent Aluminium und gegebenenfalls weiteren Legierungsbestandteilen oder anderen üblichen Beschichtungsverfahren auf das Stahlsubstrat aufgetragen werden. Eine beispielhafte Zusammensetzung des Schmelzbads beziehungsweise der aufgetragenen Beschichtung kann bis zu 3 Gewichtsprozent Eisen, 9 bis 12 Gewichtsprozent Silizium und Rest Aluminium enthalten. Die Dicke der ersten Beschichtung kann beispielsweise zwischen 5 und 50 Mikrometer, vorzugsweise zwischen 10 und 35 Mikrometer liegen.

[0011] Die zweite Beschichtung kann eine Mindestdicke von beispielsweise mindestens 10 Nanometern (10 nm), insbesondere mindestens 200 Nanometern (200 nm) aufweisen. Die maximale Dicke der nanokristallinen Beschichtung kann beispielsweise bis zu zwei Mikrometern (2 μm), insbesondere bis zu 1500 Nanometern (1500 nm), insbesondere bis zu 800 Nanometern (800 nm) betragen. Die in der vorliegenden Offenbarung genannten Legierungszusammensetzungen für die Zink-Nickel-Beschichtung (z.B. mindestens 60 Gew.% Zn und mindestens 5 Gew.% Cu) beziehen sich insbesondere auf einen oberen und/oder mittleren Tiefenbereich der Zink-Nickel-Beschichtung.

[0012] Das Aufbringen der insbesondere nano-kristallinen Zink-Kupfer-Beschichtung kann beispielsweise mittels stromloser und/oder elektrolytischer Abscheidung auf dem Aluminium-beschichteten Stahlsubstrat erfolgen. Alternativ kann die zweite Beschichtung auch durch ein Tauchverfahren, PVD-Verfahren, CVD-Verfahren oder Feuerverzinkungsverfahren aufgebracht werden.

[0013] Die zweite Beschichtung kann in auf das Stahlsubstrat aufgebrachtem Zustand insbesondere 80 bis 90 Gewichtsprozent Zink und/oder 10 bis 20 Gewichtsprozent Kupfer enthalten. Nach einer ersten Möglichkeit kann vorgesehen sein, dass die zweite Beschichtung nur Zink und Kupfer enthält. Alternativ kann die zweite Beschichtung auch weitere Legierungsbestandteile beinhalten, insbesondere bis zu 5 Gewichtsprozent Eisen und/oder bis zu 10 Gewichtsprozent Nickel, oder andere.

[0014] Die Aufgabe wird weiter gelöst durch ein Verfahren zum Herstellen eines gehärteten Formteils mit den Schritten: Beschichten eines Stahlsubstrats mit einer Aluminium-Beschichtung, wobei die Aluminium-Beschichtung in auf das Stahlsubstrat aufgebrachtem Zustand mindestens 85 Gewichtsprozent Aluminium enthält; Walzen des Stahlsubstrats; Aufbringen einer Kupfer-enthaltenden Beschichtung, wobei das Aufbringen der Kupfer-enthaltenden Beschichtung nach dem Beschichten des Stahlsubstrats mit der Aluminium-Beschichtung erfolgt; Herausarbeiten einer Platine aus dem Stahlsubstrat; Warmumformen der Platine zum Erzeugen eines gehärteten Formteils.

[0015] Mit dem genannten Verfahren werden im Wesentlichen dieselben Vorteile erreicht, wie mit dem beschichteten Stahlsubstrat, so dass auf die obige Beschreibung Bezug genommen wird. Dabei versteht es sich, dass alle oben genannten, erfindungsgemäßen und bevorzugten Merkmale des beschichteten Stahlsubstrats sich auch auf das Verfahren übertragen lassen, und umgekehrt, alle im Zusammenhang mit dem Verfahren genannten Merkmale auch auf das Erzeugnis übertragbar sind. Die Kupfer-enthaltende Beschichtung bildet eine Barriere gegen eine ungewünschte Aufnahme von diffusiblem Wasserstoff, insbesondere während des nachfolgenden Warmumformens. So hat es sich gezeigt, dass mit dem vorgeschlagenen Verfahren eine Reduktion der Aufnahme von diffusiblem Wasserstoff von mehr als 50 % erreicht werden kann. Auf diese Weise können ungewünschte Wasserstoffversprödungen des Stahlwerkstoffs vermieden oder zumindest reduziert werden. Insgesamt wird somit eine besonders hohe mechanische Beanspruchbarkeit beziehungsweise Verschleißfestigkeit des gehärteten Formteils erreicht. Die Kupfer-enthaltende Beschichtung kann insbesondere als Zink-Kupfer-Beschichtung aufgebracht werden, die in aufgebrachtem Zustand mindestens 60 Gewichtsprozent Zink und mindestens ein, vorzugsweise mindestens 5 Gewichtsprozent Kupfer enthält. Die zweite Beschichtung wird vorzugsweise unter Ausbildung einer kristallartigen bzw. nano-kristallinen Struktur auf das vorbeschichtete Stahlsubstrat aufgebracht. Dabei lagern sich erste Beschichtungsteilchen an der Oberfläche des vorbeschichteten Stahlsubstrats an und wachsen dann mit der Zeit zu größeren Kristallen auf. Die Form der gewachsenen Nanokristalle ist beliebig und kann globular bis stengelförmig sein.

[0016] Die vorzugsweise nano-kristalline Zink-Kupfer-Beschichtung kann beispielsweise mittels stromloser Abscheidung, elektrolytischer Abscheidung, elektrochemischer (galvanischer) Abscheidung, PVD-Verfahren, CVD-Verfahren und/oder Feuerbeschichtungsverfahren, insbesondere Feuerverzinkungsverfahren, aufgebracht werden. Ein besonders effizientes Verfahren ist das stromlose Beschichten, beziehungsweise eine stromlose Metallabscheidung, worunter insbesondere Beschichtungsverfahren verstanden werden, die ohne Anwendung einer äußeren Stromquelle ablaufen. Nach einer möglichen Ausführung kann die nano-kristallinen Zink-Kupfer-Beschichtung mittels einer legierten Zinkatbeize aufgebracht werden. Die Zinkatbeize kann insbesondere zumindest Natriumhydroxid, Zinkoxid, Komplexbildner und Metallsalze wie Eisen und Kupfer enthalten. Der pH-Wert der legierten Zinkatbeize kann beispielsweise 11-14 betragen. Das Beschichten kann beispielsweise bei Temperaturen zwischen 20°C und 98°C erfolgen. Nach dem Beschichten kann das beschichtete Stahlsubstrat getrocknet werden, beispielsweise mittels Heißlufttrocknung.

[0017] Die Zeitdauer zum Aufbringen der Zink-Kupfer-Beschichtung auf das Aluminium-beschichtete Stahlsubstrat kann beispielsweise mindestens 0,5 Minuten und/oder bis zu 5,0 Minuten betragen. Dabei gilt, je länger die Beschichtungsdauer, desto dicker wird die nano-kristalline Zink-Kupfer-Beschichtung. Vorzugsweise wird die Zeitdauer so gewählt, dass die zweite Beschichtung eine Dicke von 10 Nanometern (10 nm) bis zwei Mikrometern (2 μm), insbesondere

von 200 Nanometern (200 nm) bis zu 800 Nanometern (800 nm) aufweist.

[0018] Für eine gute Haftung ist es günstig, wenn die Oberfläche der Aluminium-Beschichtung vordem Aufbringen der nano-kristallinen Zink-Kupfer-Beschichtung aktiviert wird, was beispielsweise mittels Beizen erfolgen kann. Hierfür kann eine Aluminium enthaltende Beize verwendet werden. Durch das Aktivieren wird die außenliegende Oxidschicht der Aluminium-Beschichtung entfernt, so dass günstige Voraussetzungen zum Verbinden der Aluminium-Beschichtung mit der aufzubringenden Zink-Kupfer-Beschichtung erreicht werden. Vor dem Aktivieren kann das Stahlsubstrat optional entfettet werden, was vom Oberflächenzustand abhängig ist. Nach dem Aktivieren kann das Stahlsubstrat optional dekapiert werden.

[0019] Im Rahmen der Herstellung des gehärteten Formteils wird das Substrat als Bandmaterial auf eine gewünschte Dicke über der Länge gewalzt. Das Walzen kann als konventionelles oder als Flexibles Walzen durchgeführt werden. Beim konventionellen Walzen wird eine einheitliche Dicke über der Länge erzeugt, während beim Flexiblen Walzen eine variable Dicke über einer Länge des Bandmaterials erzeugt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders gut für flexibel gewalztes Bandmaterial, da auch die dünner gewalzten Substratabschnitte nach dem Aufbringen der nano-kristallinen Zink-Kupfer-Beschichtung eine erhöhte Resistenz gegen das Eindiffundieren von Wasserstoff haben, so dass gerade auch in diesen dünneren Bereichen eine verringerte Mikrorissneigung gegeben ist. Das Stahlsubstrat kann vor oder nach dem Walzen mit der Aluminium-Beschichtung versehen werden.

[0020] An geeigneter Stelle des Verfahrens werden aus dem gewalzten Bandmaterial Platinen erzeugt. Dieser Verfahrensschritt wird auch als Vereinzeln bezeichnet. Das Vereinzeln kann durch mechanisches Schneiden oder mittels Laserschneiden durchgeführt werden. Die Bezeichnung Platinen soll im Rahmen der vorliegenden Offenbarung sowohl rechteckige Blechtafeln, die aus dem Bandmaterial herausgetrennt worden sind, als auch Formschnitte mit umfasst sein. Formschnitte sind aus dem Bandmaterial herausgearbeitete Blechelemente, deren Außenkontur an die Form des Endprodukts bereits angepasst ist. Das Erzeugen von Platinen aus dem Stahlsubstrat kann vor oder nach dem Beschichten des Stahlsubstrats mit der nano-kristallinen Zink-Kupfer-Beschichtung erfolgen. Im ersten Fall, Vereinzeln vor dem Beschichten, wird das Beschichten stückweise durchgeführt. Im zweiten Fall, Vereinzeln nach dem Beschichten, kann das Beschichten im Durchlaufverfahren des Bandmaterials durch ein Tauchbad durchgeführt werden, was besonders effizient ist.

[0021] Die Blechplatinen werden nach dem Aufbringen der nano-kristallinen Zink-Kupfer-Beschichtung warmumgeformt, wobei gegebenenfalls weitere Verfahrensschritte zwischengeschaltet sein können. Im Rahmen des Warmumformens wird die Platine zumindest in einem Teilbereich auf Austenitisierungstemperatur erwärmt; anschließend in ein Warmformwerkzeug eingelegt und im Warmformwerkzeug umgeformt und abgekühlt, so dass ein gehärtetes Formteil entsteht. Das Erwärmen wird in einer geeigneten Wärmeeinrichtung, beispielsweise in einem Ofen vorgenommen. Durch das schnelle Abkühlen des Formteils im Umformwerkzeug wird eine gehärtete, zumindest teilweise martensitische Gefügestruktur erzeugt. Dieser Prozess des Warmumformens und schnellen Abkühlen in einem Umformwerkzeug wird auch als Presshärten bezeichnet.

[0022] Aufgrund der Zink-Kupfer-Beschichtung ist eine deutliche Reduzierung der Wasserstoffaufnahme in der Wärmeeinrichtung gegeben, da die Zink-Kupfer-Beschichtung eine Reaktion des Wasserdampfs mit der Aluminium-Beschichtung verhindert beziehungsweise zumindest hemmt. Außerdem ist der Abrieb im Werkzeug aufgrund der Zink-Kupfer-Beschichtung reduziert, was den Verschleiß senkt und die Lebensdauer verlängert. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Verweilzeit in der Wärmeeinrichtung aufgrund der dunklen Oberfläche und damit des höheren Absorptionsgrades der Zink-Kupfer-Beschichtung reduziert werden kann. Schließlich ist als weiterer Vorteil zu nennen, dass die Zink-Kupfer-Beschichtung in einem späteren Schritt phosphatiert werden kann, beziehungsweise, dass eine Phosphatschicht an der Zink-Kupfer-Beschichtung anhaftet, was bei einer Aluminium-beschichteten Oberfläche nicht gegeben ist.

[0023] Das Warmumformen kann nach einer ersten Möglichkeit als indirekter Prozess durchgeführt werden, der die Teilschritte Kaltvorformen, anschließendes Erwärmen des kalt vorgeformten Bauteils auf Austenitisierungstemperatur sowie anschließendes Warmumformen zur Erzeugung der Endkontur des Erzeugnisses umfasst. Das Warmumformen kann nach einer zweiten Möglichkeit auch als direkter Prozess durchgeführt werden, der dadurch gekennzeichnet ist, dass das Bauteil direkt auf Austenitisierungstemperatur erwärmt und anschließend zur gewünschten Endkontur in einem Schritt warmumgeformt wird. Ein vorhergehendes (kaltes) Vorformen findet hier nicht statt.

[0024] Da die Wasserstoffbeladung beim Warmumformungsprozess gemäß dem vorliegenden Verfahren besonders gering ist, kann auf eine Taupunktregelung im Ofen verzichtet werden. Ein weiterer Vorteil der Zink-Kupfer-Beschichtung ist, dass im Anschluss an das Presshärten unter Umständen auf eine Oberflächenreinigung verzichtet werden kann und, dass die Oberfläche der Zink-Kupfer-Beschichtung eine Phosphatierung ermöglicht, was wiederum zu einem besseren Korrosionsschutz führt.

[0025] Bevorzugte Ausführungsbeispiele werden nachstehend anhand der Zeichnungsfiguren erläutert. Hierin zeigt

Figur 1 ein erfindungsgemäßes Verfahren schematisch in einer ersten Ausführungsform;

Figur 2 ein erfindungsgemäßes Verfahren schematisch in einer zweiten Ausführungsform;

- Figur 3A ein erfindungsgemäßes beschichtetes Stahlsubstrat schematisch im Querschnitt;
- Figur 3B eine vergrößerte Schnittdarstellung (Rasterelektronenmikroskop) eines erfindungsgemäßen beschichteten Stahlsubstrats;
- Figur 4A eine vergrößerte Draufsicht auf die Oberfläche eines Aluminium-beschichteten Stahlsubstrats nach dem Walzen;
- Figur 4B eine vergrößerte Draufsicht auf die Oberfläche eines Aluminium-beschichteten Stahlsubstrats nach dem Aufbringen einer nanokristallinen Zink-Kupfer-Beschichtung;
- Figur 4C eine vergrößerte Draufsicht auf die Oberfläche eines erfindungsgemäß beschichteten Stahlsubstrats nach dem Warmumformen;
- Figur 5A eine grafische Darstellung des Schichtaufbaus (GDOES-Analyse) eines erfindungsgemäß beschichteten Stahlsubstrats vor dem Warmumformen;
- Figur 5B eine grafische Darstellung des Schichtaufbaus (GDOES-Analyse) eines erfindungsgemäß beschichteten Stahlsubstrats nach dem Warmumformen;
- Figur 6A eine vergrößerte Draufsicht auf die Oberfläche eines Aluminium-beschichteten Stahlsubstrats (ohne Zink-Kupfer-Beschichtung) nach dem Warmumformen;
- Figur 6B eine vergrößerte Draufsicht auf die Oberfläche eines erfindungsgemäßen beschichteten Stahlsubstrats nach dem Warmumformen;
- Figur 7 eine grafische Gegenüberstellung des in das beschichtete Blech eindiffundierten Wasserstoffs bei Verwendung eines Aluminium-beschichteten Stahlsubstrats (ohne Zink-Kupfer-Beschichtung) verglichen mit der Verwendung eines erfindungsgemäßen beschichteten Stahlsubstrats;
- Figur 8 eine grafische Darstellung der Verweilzeit bei Verwendung eines Aluminium-beschichteten Stahlsubstrats (ohne Zink-Kupfer-Beschichtung) verglichen mit der Verwendung eines erfindungsgemäßen beschichteten Stahlsubstrats, jeweils nach einem Walzen.

[0026] Die Figuren 1 bis 8 werden nachstehend gemeinsam beschrieben.

[0027] Figur 1 zeigt ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung eines gehärteten Erzeugnisses aus einem beschichteten Stahlsubstrat 2 nach einer ersten Verfahrensführung. Als Stahlsubstrat ist im Rahmen der vorliegenden Offenbarung ein härtpbares Stahlflachprodukt mit umfasst, das aus einem Stahlwerkstoff erzeugt ist, der eine Streckgrenze von 150 bis 1100 MPa und eine Zugfestigkeit von 300 bis 1200 MPa aufweisen kann. Der Stahlwerkstoff kann einen Anteil an Kohlenstoff von mindestens 0,1 Masseprozent, insbesondere mindestens 0,2 Masseprozent, bis zu 0,35 Masseprozent aufweisen. Beispielsweise kann 22MnB5 als Stahlsubstrat 2 verwendet, wobei auch andere härtpbare, insbesondere manganhaltige Stahlwerkstoffe verwendbar sind, wie beispielsweise 17MnB5, 26MnB5 oder 34MnB5. Das Stahlflachprodukt kann als Bandmaterial oder hieraus erzeugten Platinen vorliegen.

[0028] Im Verfahrensschritt S1 wird das Stahlsubstrat 2, das im Ausgangszustand auf einem Coil 3 aufgewickelt ist und auch als Stahlband oder Bandmaterial bezeichnet werden kann, mit einer ersten Beschichtung 4 versehen. Die erste Beschichtung enthält in auf das Stahlsubstrat aufgebrachtem Zustand zumindest 85 Gewichtsprozent Aluminium. In der vorliegenden Ausführungsform ist vorgesehen, dass die erste Beschichtung ferner bis zu 15 Gewichtsprozent Silizium enthält. Es versteht sich, dass andere Legierungselemente zulasten des Silizium-Anteils mit enthalten sein können, beispielsweise Eisen und/oder andere mit insgesamt bis zu 5 Gewichtsprozent. Die Aluminium-Beschichtung wird im Schmelztauchverfahren in einem Schmelzbad 5 einer Beschichtungsvorrichtung 6 auf das Stahlsubstrat 2 aufgetragen, wobei andere übliche Beschichtungsverfahren wie elektrolytische Beschichtung ebenso denkbar sind.

[0029] Nach dem Aufbringen der ersten Beschichtung 4 wird das beschichtete Stahlsubstrat 2 walzend bearbeitet. In Figur 4A ist die Oberfläche des Aluminium-beschichteten Stahlsubstrats 2 nach dem Walzen in stark vergrößerter Darstellung mittels Rasterelektronenmikroskop gezeigt. Es sind die Walzspuren beziehungsweise die Walzrichtung erkennbar, die als Pfeil R eingezeichnet ist.

[0030] Das beschichtete Stahlsubstrat 2 wird vorliegend mittels flexiblem Walzen gewalzt, ohne hierauf eingeschränkt zu sein. Hierfür wird das Stahlband 2, das vor dem flexiblen Walzen eine weitestgehend konstante Blechdicke über der Länge aufweist, mittels Walzen 7, 8 derart gewalzt, dass es längs der Walzrichtung eine variable Blechdicke erhält.

Während des Walzens wird der Prozess überwacht und gesteuert, wobei die von einer Blechdickenmessung 9 ermittelten Daten als Eingangssignal zur Steuerung der Walzen 7, 8 verwendet werden. Nach dem flexiblen Walzen hat das Bandmaterial 2 in Walzrichtung unterschiedliche Dicken. Das Bandmaterial 2 wird nach dem flexiblen Walzen wieder zum Coil 3 aufgewickelt, so dass es dem nächsten Verfahrensschritt zugeführt werden kann.

[0031] Nach einer abgewandelten Ausführungsform kann das Stahlband 2 auch mittels herkömmlichem Walzverfahren, das heißt mit einheitlicher Blechdicke über der Länge gewalzt werden. Nach einer weiteren Abwandlung, welche für beide Verfahrensführungen Flexibles Walzen und herkömmliches Walzen gilt, kann das Aufbringen der ersten Beschichtung (S1) auch nach dem Walzen (S2) erfolgen, das heißt durch Umkehrung der Reihenfolge der Schritte S1 und S2.

[0032] Nach dem Walzprozess kann das Stahlband 2 in einem nachfolgenden Verfahrensschritt geglättet werden, was in einer Bandrichtvorrichtung erfolgt. Der Verfahrensschritt des Glättens ist optional und kann auch weggelassen werden.

[0033] Nach dem Walzen (S1) beziehungsweise Glätten (falls vorgesehen) wird das Aluminium-beschichtete Stahlsubstrat 2 im Verfahrensschritt S3 vereinzelt. Dabei werden aus dem Aluminium-beschichteten Stahlband 2 einzelne Blechplatten herausgearbeitet, beispielsweise mittels einer Stanz- und/oder Schneidvorrichtung 10. Je nach Form der zu fertigenden Blechplatten können diese aus dem Bandmaterial 2 als Formschnitt ausgestanzt werden, wobei ein nicht weiterverwendeter Rand als Schrott wegfällt, oder das Bandmaterial 2 kann einfach in Teilstücke abgelängt werden.

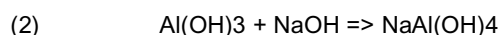
[0034] Nach dem Vereinzeln wird das Aluminium-beschichtete Stahlsubstrat 2, das nun in Form von Platten vorliegt, mit einer zweiten Beschichtung 11 beschichtet. Die zweite Beschichtung wird als nano-kristalline Zink-Kupfer-Beschichtung 11 auf das Stahlsubstrat 2 aufgebracht, wobei die zweite Beschichtung in aufgebrachtem Zustand mindestens 60 Gewichtsprozent Zink und mindestens 5 Gewichtsprozent Kupfer sowie optional weitere Legierungsbestandteile wie beispielsweise bis zu 5 Gewichtsprozent Eisen und/oder bis zu 10 Gewichtsprozent Nickel. Der Aufbau des mit Aluminium-Beschichtung 4 und mit Zink-Kupfer-Beschichtung 11 versehenen Stahlsubstrats 2 ist in Figur 3A schematisch dargestellt und in Figur 3B als rasterelektronenmikroskopische, vergrößerte Darstellung des Ausschnitts III aus Figur 3A dargestellt. Es ist erkennbar, dass die nano-kristalline Zink-Kupfer-Beschichtung 11 wesentlich dünner ist als die Aluminium-Beschichtung 4. Die Aluminium-Beschichtung 4 kann beispielsweise eine Dicke D4 von zwischen 5 und 50 Mikrometer, vorzugsweise zwischen 10 und 35 Mikrometer haben. Die Dicke D11 des Schichtaufbaus der Zink-Kupfer-Beschichtung 11 hängt von der Art und Dauer des Beschichtungsprozesses ab und kann beispielsweise zwischen 10 Nanometer und 2 Mikrometer liegen. Eine stark vergrößerte Draufsicht auf die Oberfläche des mit nano-kristalliner Zink-Kupfer-Beschichtung 11 versehenen Stahlsubstrats ist in Figur 4B gezeigt. Es ist die feinkörnige, kristalline Struktur der Zink-Kupfer-Beschichtung 11 erkennbar sowie die durch das Walzen erzeugten Walzspuren, welche als Walzrichtung R eingezeichnet sind. Dabei können die aufgewachsenen Kristalle im Mittel eine längste Erstreckung von beispielsweise weniger als 400 nm haben. Die Form der Kristalle entsteht gemäß dem Wachstum beliebig und kann globular bis stengelförmig sein.

[0035] Vorliegend wird die Zink-Kupfer-Beschichtung 11 mittels stromloser und/oder elektrolytischer Abscheidung auf das Aluminium-beschichtete Stahlsubstrat 2 aufgebracht. Hierfür werden die Platten 2 bei der vorliegenden Verfahrensführung einzeln oder in Gruppen in ein mit elektrolytischer Flüssigkeit 12 gefülltes Tauchbecken 13 einer elektrolytischen Beschichtungsvorrichtung 14 eingetaucht. Vorzugsweise erfolgt das Beschichten stromlos bei Temperaturen von insbesondere zwischen 20°C und 98°C. Als elektrolytische Flüssigkeit kann eine legierte Zinkatbeize verwendet werden, die insbesondere Natriumhydroxid, Zinkoxid, Komplexbildner und Metallsalze wie Eisen und Kupfer enthalten kann. Der pH-Wert der legierten Zinkatbeize kann beispielsweise 11 - 14 betragen. In einer beispielhaften Ausführung kann die legierte Zinkatbeize zumindest einen oder mehrere der nachstehend genannten Bestandteile enthalten: Natriumhydroxid 10 bis 345 g/l, Zinkcarbonat bis 87 g/l, Eisen(II)-chlorid bis 23 g/l, Zinkoxid bis 63 g/l, Kaliumnatriumtartrat von 45 bis 100 g/l, Natriumglukonat bis 7 g/l, Salicylsäure bis 4 g/l, Zinksulfat bis 24 g/l, Nickelsulfat bis 20 g/l, Natriumcyanid bis 25 g/l und/oder Natriumnitrat bis 1 g/l.

[0036] Nach Eintauchen der Aluminium-beschichteten Platten 2 in die Zinkatbeize 12 lagert sich eine Zinkatschicht an der Oberfläche der Platten 2 ab. Die Abscheidung der Zinkatschicht begründet sich auf einer Redox-Reaktion mit den folgenden Teilreaktionen. Die Zinkabscheidung erfolgt in drei Schritten mithilfe der Bildung von Aluminiumhydroxid unter Oxidation von Aluminium (Reaktion 1).

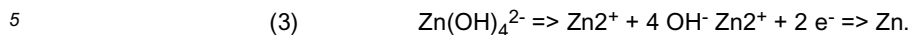


[0037] Hier bindet sich das elementare Aluminium unter Abgabe von drei Elektronen an drei Hydroxidgruppen. Ebenso bildet sich das Aluminat durch Reaktion der Natronlauge mit Aluminiumhydroxid (Reaktion 2).

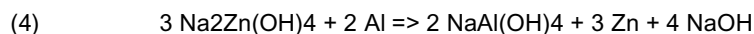


[0038] Gleichzeitig erfolgt die Reduktion von in Zinkat gebundenem Zink zu elementarem Zink (Reaktion 3). Das Zinkat

dissoziiert zu zweiwertigem Zink und 4 Hydroxidgruppen. Die Anbindung von 2 Elektronen an das zweiwertige Zink schließt die Bildung von elementarem Zink ab. Die Reduktion von Zink und dessen Abscheidung auf der Aluminium-Silizium-Oberfläche stellt sich wie folgt dar:



[0039] Die gesamte Reaktion (4) der Zinkabscheidung ist im folgenden Schritt zusammengefasst, wobei die Schichtdicke zeitabhängig ist.



[0040] Es werden Kupfer und Zink zusammen abgeschieden. Die dünne, leitfähige und außenstromlos abgeschiedene Zinkatschicht enthält überwiegend Zink, ferner Kupfer, kann aber auch andere Metalle wie Nickel oder Eisen enthalten. Beeinflusst wird der Zinkatprozess durch die Temperatur des Bads, der Prozessdauer, dem Legierungstyp des Aluminiums (Al/AlSi) und durch zugesetzte Ionen. Die Gestalt der Zinkkristalle ändert sich mit der Lösungskonzentration der Zinkatbeize.

[0041] Die Schichtdicke der Ablagerung 11 kann über die Verweilzeit der Platine 2 in der Zinkatbeize 12 variiert werden. Vorzugsweise wird die Zeitdauer so gewählt, dass die zweite Beschichtung 4 eine Dicke von 10 Nanometern (10 nm) bis zwei Mikrometern (2 μm), insbesondere von 200 Nanometern (200 nm) bis zu 800 Nanometern (800 nm) aufweist. Beispielsweise kann die Zeitdauer zum Aufbringen der Zink-Kupfer-Beschichtung 11 auf das Aluminium-beschichtete Stahlsubstrat 2 zwischen 0,5 Minuten und bis zu 5,0 Minuten liegen. Dabei gilt insbesondere, dass mit zunehmender Beschichtungsdauer mehr und mehr Kupfer und Zink abgeschieden werden, so dass entsprechend auch die Beschichtungskristalle aufwachsen beziehungsweise mehr und mehr Beschichtungskristalle entstehen, so dass die Dicke der nanokristallinen Beschichtung 4 mit der Zeit insgesamt zunimmt. Es versteht sich, dass zum Aufbringen der nanokristallinen Zink-Kupfer-Beschichtung 11 auf das Aluminium-beschichtete Stahlsubstrat auch andere Beschichtungsverfahren möglich sind, wie beispielsweise elektrochemische (galvanischer) Abscheidung, PVD-Verfahren, CVD-Verfahren oder Feuerverzinkungsverfahren.

[0042] Vor dem Aufbringen der nano-kristallinen Zink-Kupfer-Beschichtung 11 kann die Oberfläche der Aluminium-Beschichtung 4 in einem Zwischenschritt optional aktiviert werden. Das Aktivieren kann beispielsweise mittels einer Aluminium enthaltenden Beize erfolgen. Durch das Aktivieren wird die außenliegende Oxidschicht der Aluminium-Beschichtung 4 entfernt, so dass günstige Voraussetzungen zum Verbinden der Aluminium-Beschichtung 4 mit der aufzubringenden Zink-Kupfer-Beschichtung 11 erreicht werden.

[0043] Die Aluminiumoxidschicht lässt sich beispielsweise nasschemisch mithilfe eines Zinkatprozesses entfernen. Hierzu kann eine auf das Substrat 2 abgestimmte Beizlösung verwendet werden. Bei Ansetzen der hauptsächlich aus wässriger, NaOH-alkalischer Zinkoxidlösung bestehenden Beize bildet sich Natriumzinkat (Reaktion 1). Die Zinkatbeize ist demnach eine Natriumzinkatlösung mit überschüssigem NaOH und gewöhnlich stark basischem pH Wert.



[0044] Bei der Reaktion einer Beizlösung mit einer technischen Aluminiumoberfläche löst sich die vorhandene Oxidschicht unter Bildung von Natriumaluminat (Reaktion 2).



[0045] Durch das vorgeschaltete Aktivieren werden besonders gute Voraussetzungen für eine hohe Haftfestigkeit der abgeschiedenen Zink-Kupfer-Beschichtung 11 auf der Aluminium-Beschichtung 4 erreicht, so dass eine ungewünschte Reoxidation des Aluminiums verhindert wird. Anstelle des hier beispielhaft beschriebenen Beizverfahrens zum Aktivieren der Oberfläche sind auch chemische Prozesse oder mechanische Prozesse (Schleifen) möglich.

[0046] Nach dem Aufbringen der nano-kristallinen Zink-Kupfer-Beschichtung 11 im Schritt S4 werden die Platinen 2 im Verfahrensschritt S5 warmumgeformt. Beim Warmumformen wird das Halbzeug auf eine Temperatur erwärmt, die in der Regel oberhalb der AC1 beziehungsweise AC3-Temperatur des Werkstoffs liegt, beispielsweise zwischen 750°C bis 1000°C. Das Erwärmen kann gezielt durch geeignete Verfahren durchgeführt werden, wie beispielsweise mittels induktiver Erwärmung, konduktiver Erwärmung, Erwärmung im Rollenherdofen, Kontakterwärmung durch heiße Platten, Infrarot, oder andere bekannte Verfahren. Nach dem Erwärmen auf Austenitisierungstemperatur wird das Halbzeug anschließend in ein Warmformwerkzeug 15 eingelegt und hierin umgeformt und derart schnell abgekühlt beziehungs-

weise abgeschreckt, dass zumindest teilweise ein martensitisches Härtegefüge im so hergestellten Formteil entsteht.

[0047] Das Warmumformen (S5) kann nach einer ersten Möglichkeit als direkter Prozess durchgeführt werden. Dabei wird die Platine 2 direkt auf Austenitisierungstemperatur erwärmt und anschließend zur gewünschten Endkontur in einem Schritt warmumgeformt wird. Ein vorhergehendes (kaltes) Vorformen findet hier nicht statt. Das Warmumformen kann nach einer zweiten Möglichkeit auch als indirekter Prozess durchgeführt werden, der die Teilschritte Kaltvorformen, anschließendes Erwärmen des kalt vorgeformten Bauteils auf Austenitisierungstemperatur sowie anschließendes Warmumformen zur Erzeugung der Endkontur des Formteils umfasst.

[0048] In Figur 4C ist die Oberfläche des warmumgeformten Formteils mittels Rasterelektronenmikroskop stark vergrößert gezeigt. Im Vergleich mit Figur 4B wird erkennbar, dass die vor dem Warmumformen vorliegenden feinen Zink-Kupfer-Kristalle (Figur 4B) sich nach dem Warmumformen zu größeren Körnerstrukturen zusammengebunden haben (Figur 4C).

[0049] In den Figuren 5A und 5B ist der Schichtaufbau eines erfindungsgemäß beschichteten Stahlsubstrats 2 vor (Figur 5A) und nach (Figur 5B) dem Warmumformen gezeigt. Es handelt sich bei den Darstellungen um die Ergebnisse einer Analyse mittels Glimmentladungsspektroskopie (englisch "Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy", GDOES). Die Glimmentladungsspektroskopie bezeichnet ein spektroskopisches Verfahren zur quantitativen Analyse von Metallen und anderen auch nichtmetallischen Feststoffen. In den Figuren 5A und 5B ist auf der x-Achse die Tiefe (d) des Werkstücks von der Oberfläche in Mikrometern (μm) angegeben. Auf der y-Achse ist die Massekonzentration (k) der jeweiligen Legierungsbestandteile in Prozent dargestellt. Dabei ist die Massekonzentration (k) skaliert angegeben mit den in den rechten Kästen zugrunde liegenden Werten. Die absoluten Anteile der jeweiligen Legierungselemente (Fe, Si, O, Al, Cu, Zn) ergeben sich aus den Prozentwerten, die auf der y-Achse ablesbar sind, multipliziert mit dem jeweiligen Skalenwert, der in dem Kasten angegeben ist. Für Kupfer (Cu) ergibt sich beispielsweise vor dem Warmumformen (Figur 5A) auf der Oberfläche (Tiefe $d = 0 \mu\text{m}$) ein Wert von ca. 76 % (Massekonzentration k abgelesen auf y-Achse) von dem im Kasten angegebenen Skalenwert von 10 %, das heißt insgesamt etwa 7,6 %. Es ergeben sich ferner entsprechend für Zink ein Wert von etwa 54 %, für Aluminium von etwa 22 %, für Silizium von etwa 13,7 % ($= 76 \% \times 18 \%$) und für Sauerstoff von weniger als 1 %, jeweils auf der Oberfläche des Werkstücks (Tiefe $= 0 \mu\text{m}$). In einer Tiefe von $1 \mu\text{m}$ liegt eine typische Verteilung von Aluminium-beschichtetes Material vor mit Masseanteilen von etwa 90 % Aluminium, 9 % Silizium und einem Rest von etwa 1 %, der Eisen, Kupfer, Zink und Sauerstoff enthält. Ab einer Tiefe von etwa $20 \mu\text{m}$ liegt die massenmäßige Verteilung des Stahlsubstrats an, hier 22MnB5, vorliegend etwa 98 % Eisen und dem Rest verteilt auf die übrigen Legierungsbestandteile.

[0050] Nach dem Warmumformen (Figur 5B) haben sich die Anteile an Aluminium und Silizium, ausgehend von einer Tiefe zwischen etwa $1 \mu\text{m}$ und $20 \mu\text{m}$, aufgrund von Diffusionsprozessen hin zu größeren Tiefen von mehr als $30 \mu\text{m}$ in das Stahlsubstrat verschoben, und entsprechend reduziert. So liegt der Anteil an Aluminium nach dem Warmumformen in einer Tiefe von $1 \mu\text{m}$ bei etwa 40 % und der von Silizium bei etwa 4 %, wohingegen der Anteil an Eisen auf etwa 50 % angestiegen ist. Auch an der Oberfläche, das heißt im Bereich der nano-kristallinen Zink-Kupfer-Beschichtung 11, insbesondere in einer Tiefe von bis zu $1 \mu\text{m}$, haben Diffusionsprozesse zu einer Veränderung der Massenkonzentration geführt. So hat sich der Anteil an Zink auf der Oberfläche von vormals etwa 54 % auf etwa 50 % und der von Kupfer von vormals etwa 7,6 % vor dem Warmumformen auf 2 % nach dem Warmumformen reduziert.

[0051] In den Figuren 6A und 6B sind rasterelektronische Aufnahmen der Oberflächen eines nur mit Aluminium-Beschichtung 4 (nicht aber mit Zink-Kupfer-Beschichtung) beschichteten Werkstücks (Figur 6A) und eines erfindungsgemäß mit Aluminium-Beschichtung 4 und darauf aufgebracht Zink-Kupfer-Beschichtung 11 beschichteten Werkstücks (Figur 6B) einander gegenübergestellt. Bei dem Substrat mit Aluminium-Beschichtung (ohne weitere Beschichtung darüber) gemäß Figur 6A ist eine relativ grobe Oberflächenstruktur erkennbar. Demgegenüber hat das erfindungsgemäße Substrat 2 mit auf die Aluminium-Beschichtung 4 aufgebracht Zink-Kupfer-Beschichtung 11 gemäß Figur 6B eine sehr feinkörnige beziehungsweise feinkristalline Oberflächenstruktur.

[0052] Ein wesentlicher Vorteil des vorliegenden Verfahrens ist, dass die Zink-Kupfer-Beschichtung 11 in der Wärmeverrichtung eine Reaktion von Wasserdampf mit der Aluminium-Beschichtung 4 verhindert beziehungsweise zumindest hemmt. Folglich ist das Risiko der Wasserstoffversprödung minimiert, was sich insgesamt positiv auf die Festigkeit und Lebensdauer des Formteils auswirkt.

[0053] Versuche haben gezeigt, dass die Aufnahme von diffusiblem Wasserstoff (H_{diff}) bei Herstellung von Formteilen gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren verglichen mit der Herstellung von Formteilen gemäß einem herkömmlichen Verfahren, bei dem keine Zink-Kupfer-Beschichtung auf die Aluminium-Beschichtung aufgebracht wird, deutlich vermindert werden kann. Dies liegt an der nanokristallinen Zink-Kupfer-Beschichtung 11, die eine Barriere gegen diffusen Wasserstoff bildet.

[0054] In Figur 7 zeigt die genannten Vergleichsergebnisse, wobei auf der y-Achse die Menge an aufgenommenen diffusiblem Wasserstoff (H_{diff}) angegeben ist. Die Säule links der gestrichelten Linie gibt den aufgenommenen Wasserstoff für Werkstücke an, die nur mit Aluminium-Beschichtung 4 (nicht aber mit Zink-Kupfer-Beschichtung) versehen worden sind. Die drei Säulen rechts der gestrichelten Linie geben den aufgenommenen Wasserstoff für Werkstücke an, die erfindungsgemäß mit Aluminium-Beschichtung 4 und mit darauf aufgebracht Zink-Kupfer-Beschichtung 11 verse-

hen worden sind, und zwar für verschiedene Beschichtungsdauern von einer Minute (linke Säule), 3 Minuten (mittlere Säule) und 5 Minuten (rechte Säule). Es ist erkennbar, dass die Aufnahme an diffusiblem Wasserstoff (H_{diff}) mit zunehmender Zeitdauer beziehungsweise zunehmender Dicke der Zink-Kupfer-Beschichtung 11 sinkt. Ferner ist erkennbar, dass die Aufnahme an diffusiblem Wasserstoff (H_{diff}) bei den erfindungsgemäßen Proben mit Zink-Kupfer-Beschichtung 11 verglichen mit den Proben ohne Zink-Kupfer-Beschichtung 11 ($H_{diff} = 100\%$) deutlich reduziert ist, und zwar um 54 % bei Proben mit ein-minütiger Beschichtungsdauer, um 62 % bei 3-minütiger Beschichtungsdauer und um 60 % bei 5-minütiger Beschichtungsdauer.

[0055] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäß beschichteten Stahlsubstrats beziehungsweise des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass der Abrieb im Warmformwerkzeug 15 aufgrund der Zink-Kupfer-Beschichtung 11 vermindert ist.

[0056] Versuche im Zusammenhang mit dem Erwärmen der Platinen im Rahmen des Warmumformens (S5) haben ferner gezeigt, dass sich das erfindungsgemäße beschichtete Stahlsubstrat 2 mit Aluminium-Beschichtung und nanokristalliner Zink-Kupfer-Beschichtung verglichen mit herkömmlichem Stahlsubstrat, das nur eine Aluminium-Beschichtung, aber keine Zink-Kupfer-Beschichtung aufweist, deutlich schneller aufheizt. Auch dieser Effekt ist auf die nanokristalline Zink-Kupfer-Beschichtung 11 zurückzuführen, welche nämlich eine dunkle Oberfläche hat, die folglich einen höheren Absorptionsgrad von Wärme aufweist.

[0057] Figur 8 zeigt die Aufheizraten von erfindungsgemäß beschichtetem Stahlsubstrat 2, die als durchgezogene Linie dargestellt ist, und herkömmlichem Aluminium-beschichtetem Stahlsubstrat, die als strich-punktierte Linie gezeigt ist. Auf der y-Achse ist die Temperatur in Grad Celsius $T (^{\circ}C)$ angegeben; auf der x-Achse die Zeit in Sekunden $t (s)$. Es ist erkennbar, dass die Ac3-Temperatur, die für 22MnB5 bei etwa $870^{\circ}C$ liegt, bei dem erfindungsgemäß beschichtetem Stahlsubstrat 2 mit Aluminium-Beschichtung 4 und Zink-Kupfer-Beschichtung 11 schon nach etwa 100 Sekunden erreicht wird, während das Aluminium-beschichtete Substrat mit etwa 130 Sekunden deutlich länger braucht. Somit kann die Verweilzeit des erfindungsgemäßen Stahlsubstrats 2 in der Wärmeeinrichtung reduziert werden, was zu schnelleren Taktzeiten führt.

[0058] Schließlich ist als weiterer Vorteil zu nennen, dass die Zink-Kupfer-Beschichtung 11 in einem späteren Schritt phosphatiert werden kann, beziehungsweise, dass eine Phosphatschicht an der Zink-Kupfer-Beschichtung 11 anhaftet, was bei einer Aluminium-beschichteten Oberfläche nicht gegeben ist. Die Phosphatschicht verbessert die Haftung einer später auf das Formteil aufzubringenden kathodischen Tauchlackierung, was wiederum zu einem verbesserten Korrosionsschutz führt.

[0059] Es versteht sich, dass die erfindungsgemäße Verfahrensführung auch abgewandelt werden kann. Beispielsweise können zwischen den genannten Schritten auch hier nicht gesondert gezeigte Zwischenschritte vorgesehen sein. Beispielsweise kann das beschichtete Stahlsubstrat 2 nach dem Aufbringen der nanokristallinen Zink-Kupfer-Beschichtung 11 mit einer Schutzschicht, beispielsweise einem Lack, versehen werden, der die Beschichtung bis zum Warmumformen schützt.

[0060] Figur 2 zeigt ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung eines Formteils aus einem Stahlsubstrat 2 nach einer zweiten Verfahrensführung. Diese entspricht weitestgehend dem Verfahren gemäß Figur 1, so dass hinsichtlich der Gemeinsamkeiten auf die obige Beschreibung Bezug genommen wird. Dabei sind gleiche beziehungsweise abgewandelte Bauteile beziehungsweise Schritte mit gleichen Bezugszeichen versehen, wie in Figur 1. Im Folgenden wird im Wesentlichen auf die Unterschiede des vorliegenden Verfahrens eingegangen.

[0061] Die Verfahrensschritte S1 (Aufbringen der Aluminium-Beschichtung 4), S2 (Walzen) und S5 (Warmumformen) entsprechen den Verfahrensschritten S1, S2 und S5 gemäß Figur 1.

[0062] Der einzige Unterschied der vorliegenden Verfahrensführung besteht in der Reihenfolge der Schritte Aufbringen der nano-kristallinen Beschichtung 11 (Schritt S3) und Vereinzeln (Schritt S4), welche gegenüber dem Verfahren nach Figur 1 umgedreht sind. Das heißt bei dem vorliegenden Verfahren nach Figur 2 wird das bandförmige Aluminium-beschichtete Stahlsubstrat 2 nach dem Walzen (S2) im Schritt S3 mit der nano-kristallinen Zink-Kupfer-Beschichtung 11 versehen. Dies erfolgt im Durchlaufverfahren durch ein mit elektrolytischer Flüssigkeit 12 gefülltes Tauchbecken 13. Dabei erfolgt das Aufbringen der nano-kristallinen Zink-Kupfer-Beschichtung 11 wie bei der Ausführung nach Figur 1 mit einer Zinkatbeize. Hinsichtlich aller weiteren Einzelheiten wird zur Vermeidung von Wiederholungen insofern auf obige Beschreibung verwiesen.

[0063] Nach dem Aufbringen der nano-kristallinen Beschichtung 11 erfolgt das Vereinzeln zu Platinen im Schritt S4. Dies erfolgt wie bei dem Verfahren nach Figur 1, auf deren Beschreibung insofern verwiesen wird. Nach dem Vereinzeln liegt eine mit Aluminium-Beschichtung 4 und mit nano-kristalliner Zink-Kupfer-Beschichtung 11 versehene Platine vor, die anschließend der Warmumformung zugeführt wird. Die Warmumformung erfolgt wie beim Verfahren nach Figur 1, auf deren Beschreibung wieder verwiesen wird. Alle Einzelheiten gemäß den Figuren 3 bis 8 gelten für das vorliegende Verfahren nach Figur 2 gleichermaßen.

Bezugszeichenliste

[0064]

5	2	Stahlsubstrat
	3	Coil
	4	erste Beschichtung
	5	Schmelzbad
	6	Beschichtungsvorrichtung
10	7	Walzen
	8	Walzen
	9	Dickenregelung
	10	Schneidvorrichtung
	11	zweite Beschichtung
15	12	elektrolytische Flüssigkeit
	13	Tauchbecken
	14	Beschichtungsvorrichtung
	15	Warmformwerkzeug

20	D	Dicke
	d	Tiefe
	H _{diff}	diffusibler Wasserstoff
	k	Massenkonzentration
	R	Richtung
25	S1-S6	Verfahrensschritte
	T	Temperatur
	t	Zeit

30 Patentansprüche

1. Beschichtetes Stahlsubstrat zum Warmumformen, umfassend:

35 eine erste Beschichtung (4), die zumindest 85 Gewichtsprozent Aluminium enthält, und
eine zweite Beschichtung (11), welche die erste Beschichtung (4) überlagert,
dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Beschichtung (11) eine nano-kristalline Zink-Kupfer-Beschichtung
ist, die in aufgebrachtem Zustand mindestens 60 Gewichtsprozent Zink und mindestens 5 Gewichtsprozent
Kupfer enthält.

40 2. Beschichtetes Stahlsubstrat nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die zweite Beschichtung (11) in aufgebrachtem Zustand 80 bis 90 Gewichtsprozent Zink und 10 bis 20 Ge-
wichtsprozent Kupfer enthält.

45 3. Beschichtetes Stahlsubstrat nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass die zweite Beschichtung (11) bis zu 5 Gewichtsprozent Eisen und/oder bis zu 10 Gewichtsprozent Nickel enthält.

50 4. Beschichtetes Stahlsubstrat nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass die zweite Beschichtung (11) nur Zink und Kupfer enthält.

55 5. Beschichtetes Stahlsubstrat nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die zweite Beschichtung (11) eine Dicke (D₁₁) von bis zu zwei Mikrometern (2 µm), insbesondere von bis zu
800 Nanometern (800 nm) aufweist, und/oder
dass die zweite Beschichtung (11) eine Dicke (D₁₁) von mindestens 10 Nanometern (10 nm), insbesondere von
mindestens 200 Nanometern (200 nm) aufweist.

6. Beschichtetes Stahlsubstrat nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass die zweite Beschichtung (11) mittels stromloser Abscheidung, elektrolytischer Abscheidung, durch ein galvanisches Verfahren, PVD-Verfahren, CVD-Verfahren oder Feuerbeschichtungsverfahren aufgebracht ist.

7. Verfahren zum Herstellen eines gehärteten Formteils mit den Schritten:

Beschichten eines Stahlsubstrats (2) mit einer Aluminium-Beschichtung (4), wobei die Aluminium-Beschichtung (4) in auf das Stahlsubstrat (2) aufgebrachtem Zustand mindestens 85 Gewichtsprozent Aluminium enthält, Aufbringen einer nano-kristallinen Zink-Kupfer-Beschichtung (11), die in aufgebrachtem Zustand mindestens 60 Gewichtsprozent Zink und 5 Gewichtsprozent Kupfer enthält, wobei das Aufbringen der nano-kristallinen Zink-Kupfer-Beschichtung (11) nach dem Beschichten (S3) des Stahlsubstrats (2) mit der Aluminium-Beschichtung (4) erfolgt;
Herausarbeiten einer Platine aus dem Stahlsubstrat (2);
Warmumformen der Platine zum Erzeugen eines gehärteten Formteils.

8. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass die nano-kristalline Zink-Kupfer-Beschichtung (11) durch insbesondere stromlose Abscheidung auf das Stahlsubstrat (2) aufgebracht wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass die nano-kristalline Zink-Kupfer-Beschichtung (11) mittels einer legierten Zinkat-beize aufgebracht wird, die insbesondere zumindest Natriumhydroxid, Zinkoxid, Komplexbildner und Metallsalze wie Eisen und Kupfer enthält.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass die nano-kristalline Zink-Kupfer-Beschichtung (11) innerhalb einer Zeit von 0,5 bis 5,0 Minuten auf das Stahlsubstrat (2) aufgebracht wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Oberfläche der Aluminium-Beschichtung (4) vor dem Aufbringen der nano-kristallinen Zink-Kupfer-Beschichtung aktiviert wird, insbesondere mittels Beizen in einer Aluminium enthaltenden Beize, wobei eine außenliegende Oxidschicht der Aluminium-Beschichtung entfernt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass als weiterer Schritt vorgesehen ist:
Walzen, insbesondere Flexibles Walzen, wobei das Walzen vor oder nach dem Beschichten des Stahlsubstrats (2) mit der Aluminium-Beschichtung (4) durchgeführt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Herausarbeiten der Platine aus dem Stahlsubstrat (2) vor oder nach dem Beschichten des Stahlsubstrats (2) mit der nano-kristallinen Zink-Kupfer-Beschichtung (11) erfolgt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Warmumformen der Platine folgende Teilschritte beinhaltet:

Erwärmen zumindest eines Teilbereichs der Platine auf Austenitisierungstemperatur;
Einlegen der Platine in ein Warmformwerkzeug (15);
Warmumformen und Abkühlen der Platine im Warmformwerkzeug (15) zur Erzeugung eines gehärteten Formteils.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 14,

dadurch gekennzeichnet,
dass als weiterer Schritt vorgesehen ist:
Phosphatieren des gehärteten Formteils.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

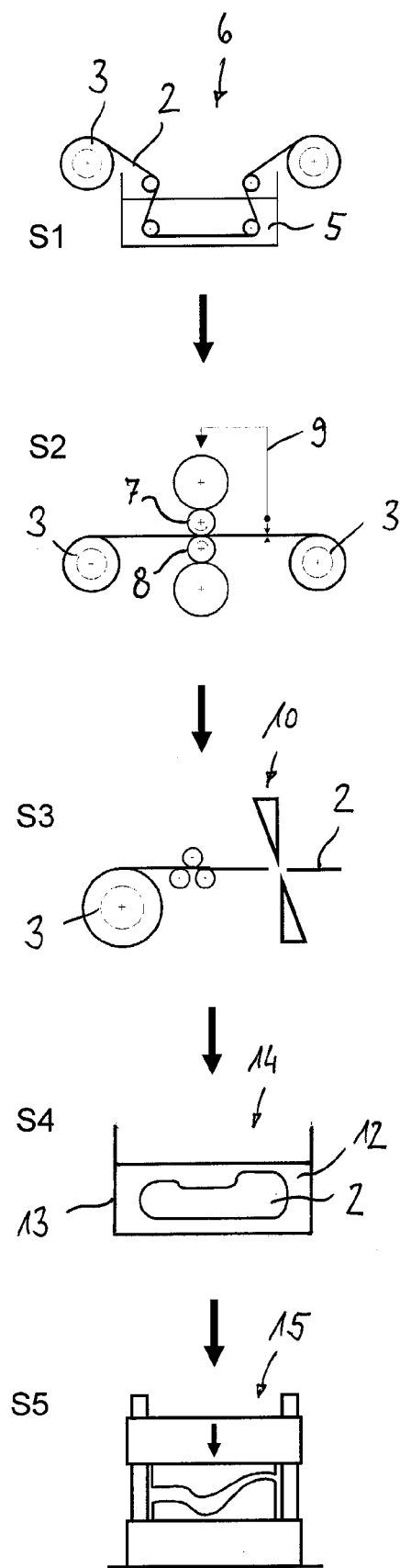


Fig. 1

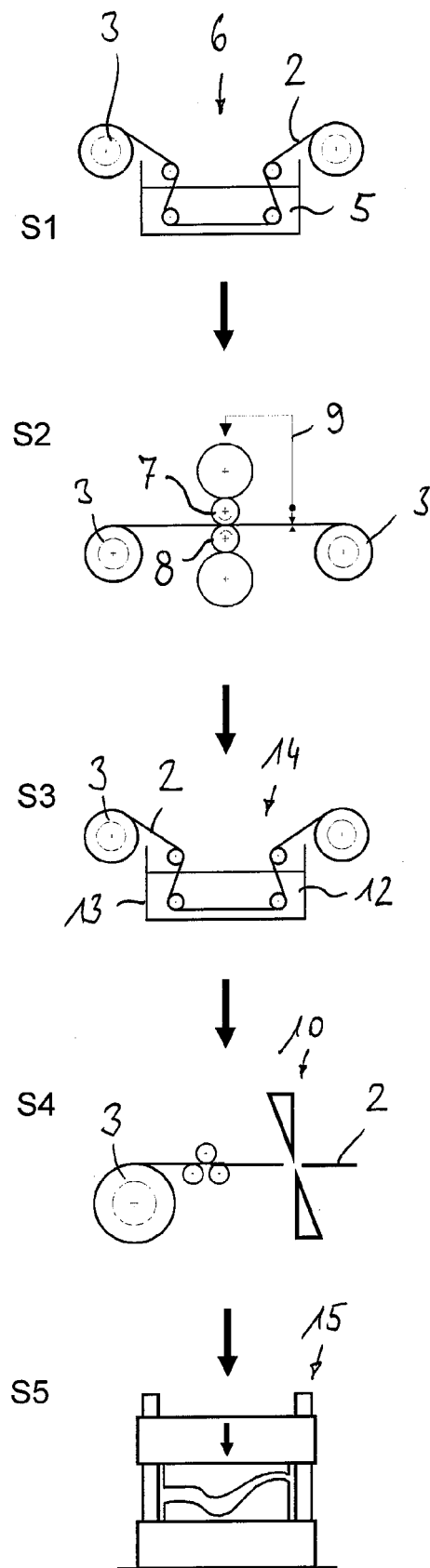


Fig. 2

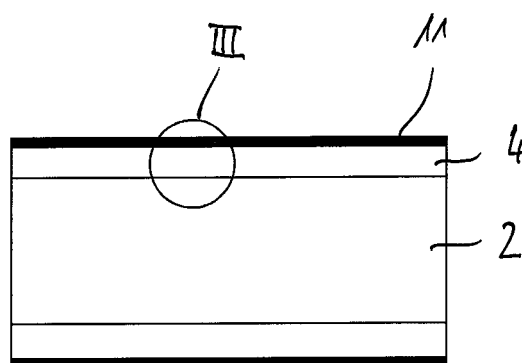


Fig. 3A

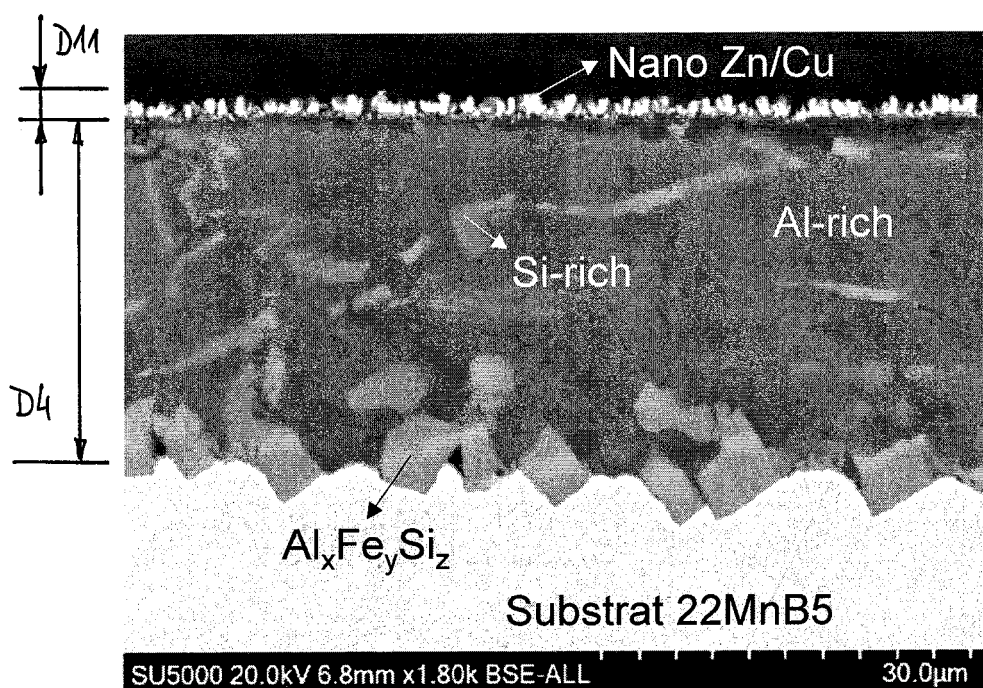


Fig. 3B

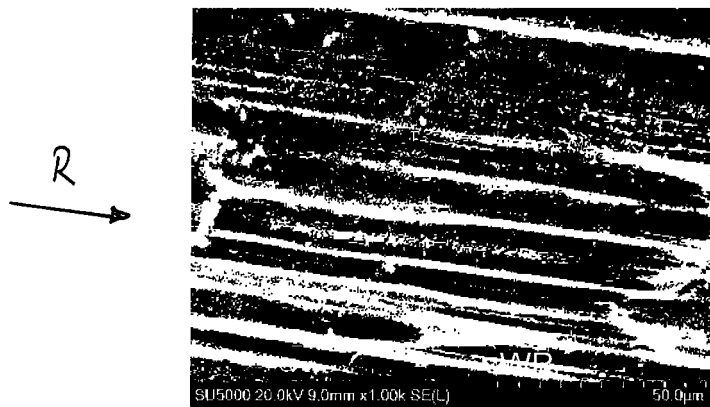


Fig. 4A

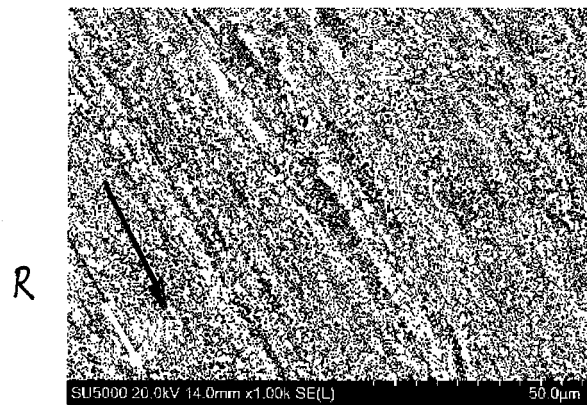


Fig. 4B



Fig. 4C

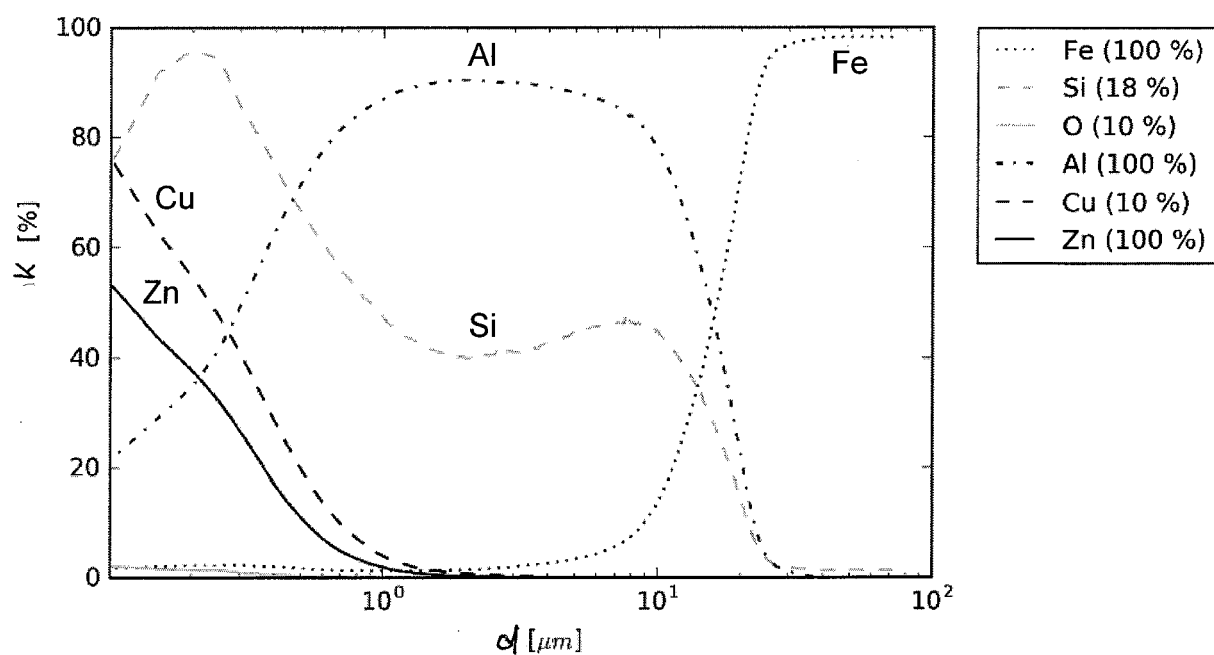


Fig. 5A

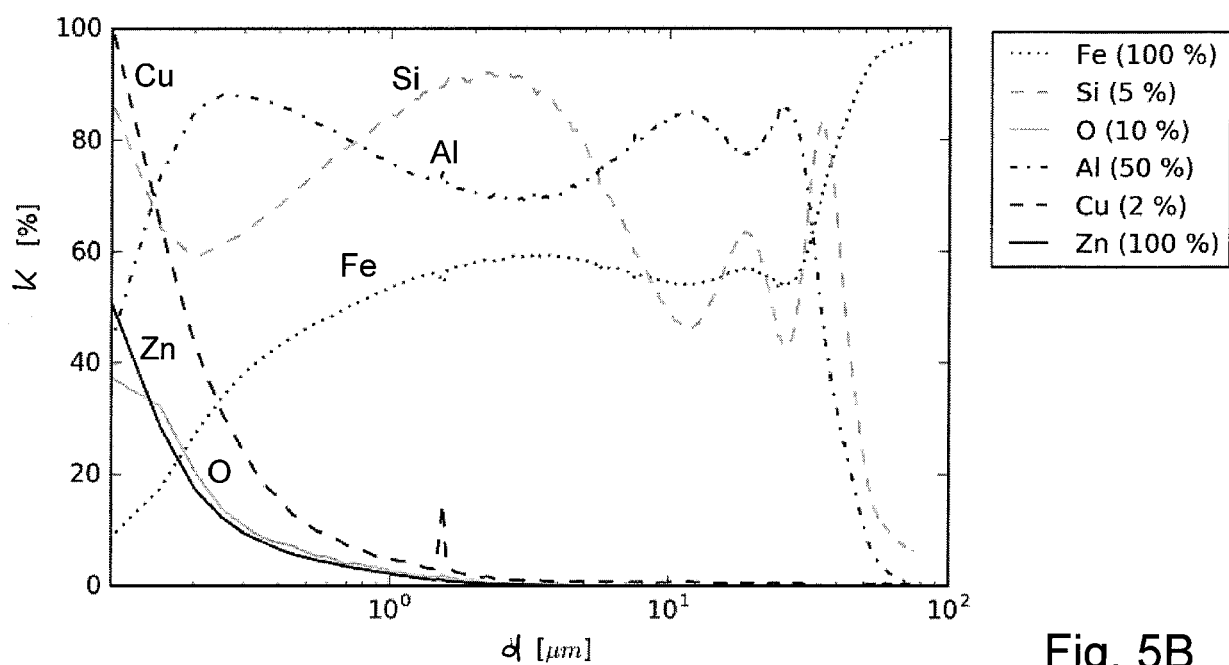


Fig. 5B

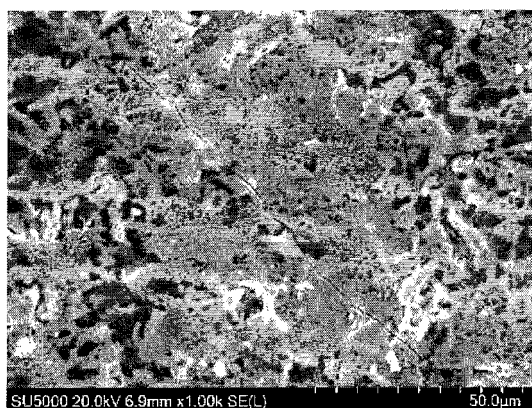


Fig. 6A

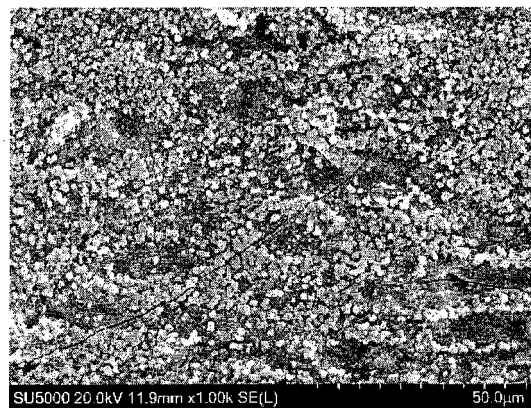


Fig. 6B

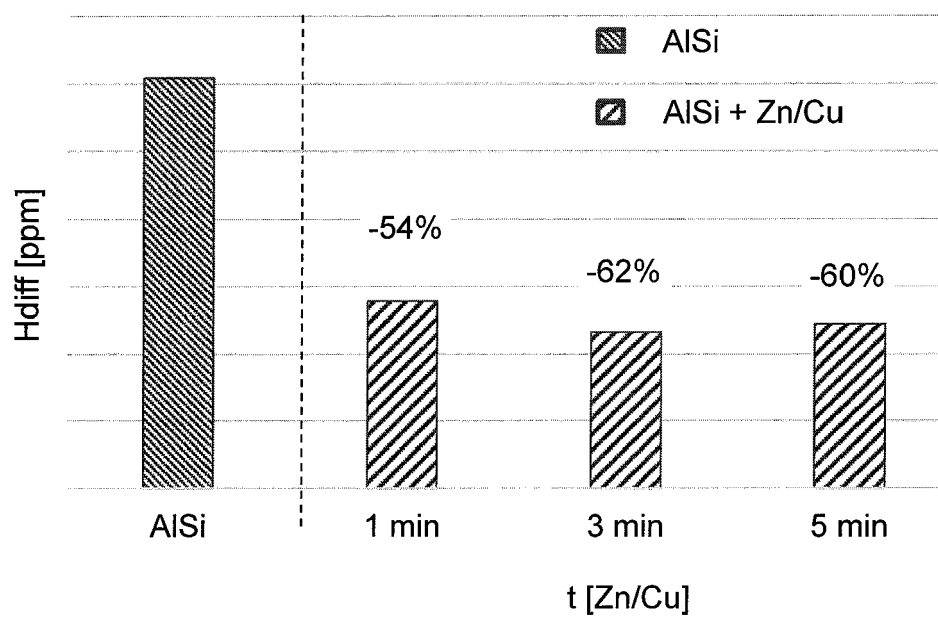


Fig. 7

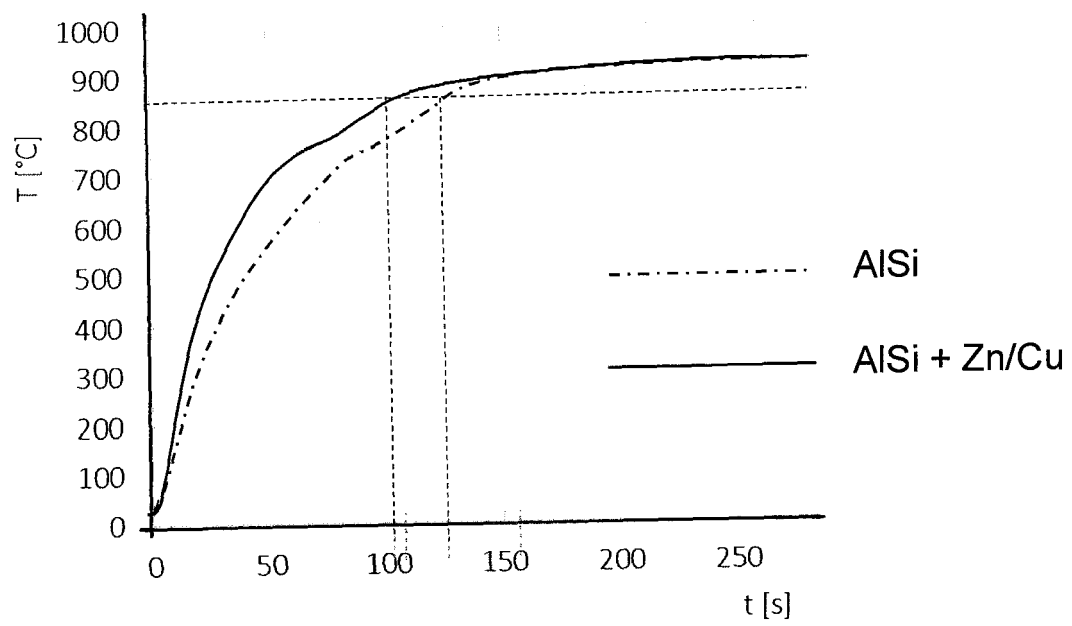


Fig. 8



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 18 20 8371

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 2 840 167 A1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORP [JP]) 25. Februar 2015 (2015-02-25) * Zusammenfassung * * Abbildung 1A * * Beispiel 1 * * Ansprüche 10, 11 * * Tabelle 2 * * Absätze [0001], [0017], [0041] - [0043], [0049] - [0052], [0065] * -----	1-15	INV. C23C22/66 C23C22/78 C23C18/54 C23C2/12
A	WO 2016/132165 A1 (ARCELORMITTAL [LU]) 25. August 2016 (2016-08-25) * Zusammenfassung * * Ansprüche 1, 11, 14 * -----	1-15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 21. März 2019	Prüfer Lange, Ronny
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 : mündliche 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 03.92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 18 20 8371

5 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.

21-03-2019

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2840167 A1	25-02-2015	CA 2867655 A1	24-10-2013
		CA 2940304 A1	24-10-2013
		CN 104220641 A	17-12-2014
		EP 2840167 A1	25-02-2015
		ES 2689513 T3	14-11-2018
		KR 20140129296 A	06-11-2014
		PL 2840167 T3	31-12-2018
		RU 2014139439 A	10-06-2016
		US 2015044499 A1	12-02-2015
		WO 2013157522 A1	24-10-2013

WO 2016132165 A1	25-08-2016	BR 112017016132 A2	17-04-2018
		CA 2977173 A1	25-08-2016
		CN 107250414 A	13-10-2017
		EP 3259380 A1	27-12-2017
		JP 2018513909 A	31-05-2018
		KR 20170116102 A	18-10-2017
		UA 117994 C2	25-10-2018
		US 2018044774 A1	15-02-2018
		WO 2016132165 A1	25-08-2016
		WO 2016132194 A1	25-08-2016

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 2270257 A1 [0003]
- US 20120073351 A1 [0003]
- WO 2016132194 A1 [0004]