

**AT 412 878**



(19)

**REPUBLIK  
ÖSTERREICH  
Patentamt**

(10) Nummer: **AT 412 878 B**

(12)

## **PATENTSCHRIFT**

(21) Anmeldenummer: A 1203/2003

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C23C 2/06**

(22) Anmeldetag: 29.07.2003

C23C 2/28

(42) Beginn der Patentdauer: 15.01.2005

(45) Ausgabetag: 25.08.2005

(56) Entgegenhaltungen:

EP 1013785A1 US 6564604A

(73) Patentinhaber:

VOESTALPINE STAHL GMBH  
A-4031 LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:

BRANDSTÄTTER WERNER  
LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).  
FADERL JOSEF DIPLO.ING.  
STEYR, OBERÖSTERREICH (AT).  
KOLNBERGER SIEGFRIED DIPLO.ING.  
PASCHING, OBERÖSTERREICH (AT).  
LANDL GERALD DIPLO.ING.  
LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) KORROSIONSGESCHÜTZTES STAHLBLECHTEIL MIT HOHER FESTIGKEIT

**B**

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von hochfesten Blechteilen mit kathodischem Schutz sowie auf einen beschichteten Stahlblechgegenstand mit einer Materialfestigkeit von größer als 750 MPa. Erfindungsgemäß ist ein Verfahren zur Herstellung von thermisch vergüteten Blechteilen mit kathodischem Korrosionsschutz vorgesehen, bei welchem in einem ersten Schritt eine Zinklegierung mit einem Gehalt an Aluminium in Gew.-% von größer als 0,1, jedoch geringer als 5,0 auf ein legiertes Blech aufgebracht wird, worauf in einem zweiten Schritt Teile aus dem beschichteten Blech bei Zutritt von Luftsauerstoff auf eine Temperatur oberhalb der Austenitisierungstemperatur der Blechlegierung erwärmt und danach mit erhöhter Geschwindigkeit abgekühlt werden. Ein beschichteter Stahlblechgegenstand nach der Erfindung hat eine Materialfestigkeit von größer als 750 MPa ( $R_m > 750$  MPa), wobei der Werkstoff des legierten Bleches ein thermisch vergütetes Gefüge besitzt und die Oberflächenschicht mehr als 0,1, jedoch weniger als 5,0 Aluminium in Gew.-% aufweist und aus zwei Eisen-Zink-Phasen gebildet ist.

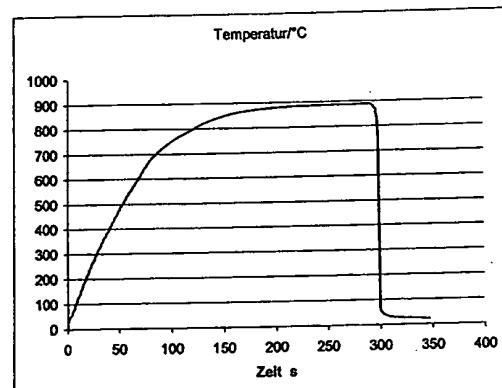


Fig. 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von thermisch vergüteten Blechteilen mit kathodischem Korrosionsschutz.

Weiters bezieht sich die Erfindung auf einen beschichteten Stahlblechgegenstand mit einer Materialfestigkeit von größer 750 MPa.

5 Im Leichtbau werden zur Verringerung des Gewichtes von Stahlblechkomponenten in zunehmendem Maße Bleche mit hoher Materialfestigkeit verwendet. Dies gilt insbesondere für geformte Blechteile, die im Fahrzeugbau bzw. in der Automobilindustrie zum Einsatz kommen.

10 Zur Steigerung der Materialfestigkeit werden Bleche aus legiertem Stahl thermisch vergütet, wobei eine Erwärmung der Blechteile über die Austenitisierungstemperatur der Legierung und ein Abkühlen von dieser Temperatur mit erhöhter Geschwindigkeit erfolgen. Durch die vergrößerte Abkühlrate aus dem Austenitgebiet wird im Werkstoff ein Umwandlungsgefüge mit erhöhter Festigkeit gebildet.

15 Entsprechend den Anteilen an Legierungselementen im Stahl liegt dessen Austenittemperatur im Bereich zwischen 800 und 910°C.

20 Es ist bekannt, für ein forcierteres Abkühlen von Blechteilen zur Stabilisierung der Form beim Härten das Quetten-Verfahren einzusetzen, mittels welchem ein austenitisches Blech zwischen zwei Kühlkörpern positioniert und durch diese abgekühlt wird. Eine Weiterentwicklung des Quetten-Verfahrens stellt das sogenannte Press-Härte-Verfahren dar, bei dem ein austenitisierter Blechteil, beispielsweise mit 925°C, mittels gekühlten Gesenkern gleichzeitig geformt und gehärtet werden kann.

25 Beim Aufheizen auf Austenitisierungstemperatur wird jedoch zumeist die Blechoberfläche durch Luftsauerstoff oxidiert, sodass nur mit hohem Aufwand ein Korrosionsschutz auf das gehärtete Blechteil aufgebracht werden kann, wobei ein Aufbringen einer Schutzschicht unter der Anlaßtemperatur des Werkstoffes erfolgen muss.

30 Um eine Oxidation zu verhindern, kann nach dem Stand der Technik das Teil in einer inerten Atmosphäre erwärmt werden.

35 Es ist auch bekannt, im Zuge der Herstellung des härbaren Bleches dessen Oberfläche mit einer Aluminiumschicht zu versehen (EP-1013785 A1). Ein mit Aluminium beschichtetes Blech hat den Vorteil, dass bei einer Wärmebehandlung keine Entkohlung sowie Verzunderung bzw. Oxidation an der Oberfläche des Stahlbleches erfolgen. Als Nachteil eines derartig oberflächenbehandelten Bleches ist jedoch zu sehen, dass dessen Kaltverformbarkeit eingeschränkt und insbesondere kein kathodischer Korrosionsschutz gegeben sind.

40 Wird ein mit Zink beschichtetes Blech thermisch vergütet und dabei auf eine Temperatur von über 800°C und höher erwärmt, so treten auf Grund der physikalischen Eigenschaften von Zinkmetall und der Reaktionskinetik Zink/Eisen Schwierigkeiten auf. Zum Einen läuft an der Grenzfläche Stahl/Zinkschicht eine Zink-Eisen-Diffusion ab, wobei sich Eisen-Zink-Mischphasen ausbilden. Diese Mischphasenbildung erfolgt in kurzen Zeitspannen, mit deren Verlängerung die Eisenkonzentration in der Phase ansteigt und dadurch die Beschichtung des Stahlbleches keinen kathodischen Korrosionsschutz mehr bewirkt. Zum Anderen reagiert Zink mit dem Luftsauerstoff zu Zinkoxid, welche Oxidreaktion bei einer Austenitisierungstemperatur äußerst rasch erfolgt.

45 Unter einer im Wesentlichen sauerstofffreien Atmosphäre, zum Beispiel HNx und Stickstoff, dampft die Zinkschicht bei ca. 900°C beinahe vollständig von der Stahlblechoberfläche ab.

50 In der US-6564604 B2 wird ein Verfahren zu Herstellung von hochfesten geformten Blechteilen mittels Presshärtung offenbart. Dabei wird vorgeschlagen, zur Verhinderung der Oberflächenentkohlung und zum Schutz gegen Korrosion eine Schicht aus einer legierten intermetallischen Verbindung auf die Blechoberfläche aufzubringen. Diese Schicht besteht beispielsweise aus einer Fe-Zn-Verbindung, die aus einer Reinzinkbeschichtung in weniger als fünf Minuten bei 950°C gebildet wird. Bevorzugt erfolgt verfahrensgemäß eine Beschichtung des Bleches mit einer Zink-Aluminium-Legierung mit 50 bis 55% Aluminium, welche gegebenenfalls geringe Mengen an Silizium enthalten kann.

55 Die Erfindung setzt sich zum Ziel, ein Verfahren anzugeben, mit welchem bei erzeugungsbedingt ausreichenden Zeitspannen thermisch vergütete Blechteile mit hoher Materialfestigkeit und kathodisch wirkendem Korrosionsschutz herstellbar sind.

Weiters ist es Aufgabe der Erfindung, einen beschichteten Stahlblechgegenstand mit hoher Materialfestigkeit und verbessertem Korrosionsschutz zu schaffen.

Das Ziel wird mit einem Verfahren der eingangs genannten Art zur Herstellung von thermisch auf eine Materialfestigkeit von RM> 750 MPa vergüteten Blechteilen mit kathodischem Korrosionsschutz erreicht, bei welchem in einem ersten Schritt eine Zinklegierung mit einem Gehalt an Aluminium in Gew.-% von größer als 0,1, jedoch geringer als 5 auf ein legiertes Blech aufgebracht wird, worauf in einem zweiten Schritt Teile aus dem beschichteten Blech herausgearbeitet und bei Zutritt von Luftsauerstoff auf eine Temperatur oberhalb der Austenitisierungstemperatur der Blechlegierung erwärmt und danach mit erhöhter Geschwindigkeit abgekühlt werden.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erreichten Vorteile sind im Wesentlichen darin zu sehen, dass ein Aluminiumgehalt im Zink in engen Grenzen des Beschichtungsmetalles eine für den Fachmann überraschende Wirkung hat. Die Ursachen dafür sind wissenschaftlich noch nicht ausreichend geklärt, es wird jedoch bei teilweisem Nachweis angenommen, dass im ersten Schritt des Verfahrens und zwar bei der Beschichtung des Bleches an der Blechoberfläche bzw. im proximalen Bereich der Schicht eine dünne Sperrphase aus  $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$  gebildet wird, die die Fe-Zn-Diffusion bei einem Flüssigmetall-Beschichtungsverfahren, welches bei einer Temperatur bis 690°C erfolgt, behindert. Somit wird im ersten Verfahrensschritt ein härtbares Blech mit einer Zink-Aluminium-Metallbeschichtung erstellt, welche nur zur Blechoberfläche hin, also im proximalen Bereich der Auflage eine äußerst dünne Sperrphase, welche gegen ein rasches Wachsen einer Eisen-Zink-Verbindung wirksam ist, aufweist.

Erfolgt nun im zweiten Schritt ein Erwärmen des mit einer Zink-Aluminium-Metallschicht versehenen Bleches auf die Austenitisierungstemperatur des Blechwerkstoffes unter Luftsauerstoffzutritt, so wird vorerst die Metallschicht am Blech verflüssigt. An der distalen Oberfläche reagiert das höchst sauerstoffaffine Aluminium der Legierung mit Luftsauerstoff unter Bildung von festem Oxid bzw. von Tonerde, wodurch in diese Richtung ein Abfall der Aluminium-Metallkonzentration entsteht, welche eine stetige Diffusion von Al zur Abreicherung hin, also zum distalen Bereich hin, bewirkt. Diese Tonerdeanreicherung in dem der Luft ausgesetzten Schichtbereich wirkt nun als Oxidationsschutz für das Schichtmetall und als Abdampfungssperre für Zink.

Während der oft aus verfahrenstechnischen Gründen verlängerten Anwärm- und/oder Verbrinnungsphase des Bleches auf bzw. mit Austenitisierungstemperatur der Legierung und während der nachfolgenden Formung des Bleches mit einer Abkühlung wird durch einen geringen Aluminiumgehalt des Beschichtungsmetalles synergetisch eine Ausbildung einer Blechbeschichtung erreicht, welche eine ausreichend hohe Konzentration an einer hochzinkhaltigen Verbindung enthält, die einen kathodischen Korrosionsschutz ermöglicht.

Enthält die Beschichtungslegierung mehr als 5 Gew.-% Aluminium, so erscheint zwar die Zinkoxidation und Zinkverdampfung in der äußeren Oberfläche, wie vorher dargelegt, behindert zu sein, allerdings wird durch eine Al-Konzentration von größer als 5 Gew.-% die Kinetik der Zn-Fe-Diffusion an der Blechoberfläche sprunghaft derart beschleunigt, dass in der Beschichtung vermehrt eine eisenreiche intermetallische Fe-Zn-Al-Verbindung gebildet wird, die keinen kathodischen Korrosionsschutz des Bleches in gewünschtem Maße erstellen kann.

Es ist also erfindungswesentlich, im ersten Verfahrensschritt das thermisch vergütbare Blech mit einer Zinklegierung enthaltend 0,1 bis 5 Gew.-% Aluminium zu beschichten und im zweiten Verfahrensschritt eine thermische Vergütung des beschichteten Blechwerkstoffes bei Zutritt von Luftsauerstoff durchzuführen.

Besonders ausgeprägt sind die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens, wenn im ersten Schritt eine Zinklegierung mit einem Gehalt an Aluminium in Gew.-% von größer 0,2, jedoch kleiner als 4, vorzugsweise von größer 0,26, jedoch kleiner 2,5, auf die Blechoberfläche aufgebracht wird.

Wenn in günstiger Weise im ersten Schritt die Aufbringung der Zinklegierungsschicht auf die Blechoberfläche im Durchlauf durch ein Flüssigmetallbad bei einer Temperatur von höher als 425°C, jedoch niedriger als 690°C, insbesondere bei 440°C bis 495°C, mit anschließender Abkühlung des beschichteten Bleches erfolgt, kann nicht nur die proximale Sperrphase wirkungsvoll gebildet werden, sondern es erfolgt damit auch eine Verbesserung der Warmverformeigenschaften des Blechmaterials.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung ist bei einem Verfahren gegeben, bei welchem ein warm- oder kaltgewalztes Stahlband mit einer Dicke von größer als 0,15 mm und mit einem Konzentrationsbereich mindestens eines der Legierungselemente in den Grenzen in Gew.-%

55 Kohlenstoff 0,1 bis 0,4, vorzugsweise 0,15 bis 0,3

	Silizium	bis 1,9,	vorzugsweise 0,11	bis 1,5
	Mangan	bis 3,0,	vorzugsweise 0,8	bis 2,5
	Chrom	bis 1,5,	vorzugsweise 0,1	bis 0,9
	Molybdän	bis 0,9,	vorzugsweise 0,1	bis 0,5
5	Nickel	bis 0,9		
	Titan	bis 0,2,	vorzugsweise 0,02	bis 0,1
	Vanadin	bis 0,2		
	Wolfram	bis 0,2		
	Aluminium	bis 0,2,	vorzugsweise 0,02	bis 0,07
10	Bor	bis 0,01,	vorzugsweise 0,0005	bis 0,005
	Schwefel	MAX 0,01,	vorzugsweise	MAX 0,008
	Phosphor	MAX 0,025,	vorzugsweise	MAX 0,01

Rest Eisen und Verunreinigungen

eingesetzt wird.

15 Eine erfindungsgemäße Aufbringung eines kathodischen Korrosionsschutzes auf Blechteile in zwei Schritten mit gleichzeitiger thermischen Vergütung des Blechmaterials kann auf fertig geformten Teilen erfolgen. Aus wirtschaftlichen und verfahrenstechnischen Gründen kann es jedoch von Vorteil sein, wenn dem im ersten Verfahrensschritt beschichteten Blech Teile entnommen werden und die Teile gemäß dem zweiten Verfahrensschritt erwärmt, bei einer Temperatur im Austenitbereich der Blechlegierung geformt und in der Form verstärkt abgekühlt oder kaltverformt 20 und anschließend gehärtet werden.

Wenn im Ablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren die im ersten Schritt auf die Blechoberfläche aufgebrachte Schicht in deren Ausbildung als Zn-Al-Legierungsschicht bis auf einen dünnen proximalen Bereich an Eisen-Aluminium-Zink-Phase im Wesentlichen unverändert belassen bleibt 25 und diese Legierungsschicht im zweiten Schritt bei einer Temperaturerhöhung zur Austenitisierung des Blechwerkstoffes vorerst zumindest teilweise verflüssigt, mit weiter steigender Temperatur distal mit Sauerstoff, insbesondere mit Luftsauerstoff, reagieren gelassen und ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthaltender äußerer Schutz- oder Sperrbereich erstellt wird, wobei im proximalen Schichtbereich fortschreitend in Richtung zur Oberfläche hin eine Bildung einer festen Zink-Eisen-Phase erfolgt, welche 30 Phase bei Verhinderung der Abdampfung von Zink durch den distalen Sperrbereich beim Überschreiten einer Temperatur von ca. 780°C in eine flüssige zinkreiche Phase und eine eisenreiche Phase entmischt wird und die Phasen bei einer Abkühlung zur Härtung des Blechwerkstoffes verfestigt werden, wird eine besonders homogene und stabile Beschichtung mit geringer Schichtdicke, jedoch mit überragendem kathodischen Korrosionsschutz erreicht.

35 Die weitere Aufgabe der Erfindung, einen hochfesten korrosionsschützten Blechteil zu schaffen, wird dadurch gelöst, dass ein beschichteter Stahlblechgegenstand mit einer Materialfestigkeit von größer 750 MPa ( $\text{Rm} > 750 \text{ MPa}$ ), wobei der Werkstoff des legierten Bleches ein thermisch vergütetes Gefüge besitzt und die Oberflächenschicht mehr als 0,1, jedoch weniger als 5,0 Aluminium in Gew.-% aufweist und die intermetallische Verbindung aus zwei Eisen-Zink-Phasen, gegebenenfalls teilweise mit metallischem Zink, gebildet ist.

40 Besonders vorteilhaft für den Gegenstand ist, wenn dessen Basiswerkstoff mindestens eines der Elemente mit Konzentrationsgrenzen in Gew.-% von

	Kohlenstoff	0,1 bis 0,4,	vorzugsweise	0,15	bis 0,3
	Silizium	bis 1,9,	vorzugsweise	0,11	bis 1,5
45	Mangan	bis 3,0,	vorzugsweise	0,8	bis 2,5
	Chrom	bis 1,5,	vorzugsweise	0,1	bis 0,9
	Molybdän	bis 0,9,	vorzugsweise	0,1	bis 0,5
	Nickel	bis 0,9			
	Titan	bis 0,2,	vorzugsweise	0,02	bis 0,1
50	Vanadin	bis 0,2			
	Wolfram	bis 0,2			
	Aluminium	bis 0,2,	vorzugsweise	0,02	bis 0,07
	Bor	bis 0,01,	vorzugsweise	0,0005	bis 0,005
	Schwefel	MAX 0,01,	vorzugsweise	MAX 0,008	
55	Phosphor	MAX 0,025,	vorzugsweise	MAX 0,01	

Rest Eisen und Verunreinigungen aufweist.

Der Vorteil der erfundungsgemäßen Verwendung eines in den Konzentrationsgrenzen angegebenen Basiswerkstoffes liegt insbesondere darin, dass je nach Dicke des Bleches und je nach vorgesehenen Abkühlbedingungen eine optimale Zusammensetzung für ein Erreichen einer gewünschten Materialhärte bzw. Festigkeit gewählt werden kann.

Wenn der Aluminiumgehalt insbesondere in Form von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  an der Außenoberfläche höher ist als die Aluminiumkonzentration im proximalen Bereich der Oberflächenschicht, so ist einerseits in dieser ein hoher Gehalt an zinkreicher Oberflächenschicht, so ist einerseits in dieser ein hoher Gehalt an zinkreicher intermetallischer Eisen-Zink-Aluminium-Phase enthalten, welche einen ausgeprägten kathodischen Korrosionsschutz bewirkt, andererseits ist dadurch die Oberflächenstruktur günstig für eine hohe Haftfähigkeit von Farben und Lacken ausgebildet.

Die Haftung der Beschichtung am Stahlblechgegenstand kann weiters verbessert werden, wenn die Oberflächenschicht eine zinkreiche intermetallische Eisen-Zink-Aluminium-Phase und eine eisenreiche Eisen-Zink-Aluminium-Phase besitzt, wobei die eisenreiche Phase ein Verhältnis Zink zu Eisen von höchstens 0,95 ( $\text{Zn}/\text{Fe} \leq 0,95$ ), vorzugsweise von 0,20 bis 0,80 ( $\text{Zn}/\text{Fe} = 0,20$  bis 0,80) und die zinkreiche Phase ein Verhältnis Zink zu Eisen von mindestens 2,0 ( $\text{Zn}/\text{Fe} \geq 2,0$ ), vorzugsweise von 2,3 bis 19,0 ( $\text{Zn}/\text{Fe} = 2,3$  bis 19,0) aufweist.

Auf Grund der hohen Schutzwirkung der Oberflächenschicht kann deren Dicke bis zu 3 µm vermindert werden, was wirtschaftliche Vorteile erbringt.

Im Folgenden wird die Erfindung an Hand von Versuchs- und Untersuchungsergebnissen sowie grafischen Darstellungen erläutert.

Es zeigen

Fig. 1 Temperaturanstieg einer Blechprobe in der Zeit

Fig. 2 Konzentrationsverlauf der Elemente Zink, Aluminium und Eisen in der Beschichtung nach dem ersten Verfahrensschritt

Fig. 3 Konzentrationsverlauf der Elemente Zink, Aluminium und Eisen in der Beschichtung nach dem zweiten Verfahrensschritt

Fig. 4 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnittes eines beschichteten Stahlbleches

In Fig. 1 ist die Erwärmung und Abkühlung einer 0,7 mm dicken verzinkten Stahlblechprobe dargestellt. Die Probe wurde für fünf Minuten in einen 900°C heißen Ofen mit Luftatmosphäre gegeben und anschließend zwischen Stahlplatten positioniert und dadurch abgekühlt. Die Temperaturmessung erfolgte mit Thermoelementen.

Der in den folgenden Figuren 2 und 3 dargestellte Konzentrationsverlauf der Elemente Eisen, Zink und Aluminium in der Beschichtung wurde mittels Glimmentladungs-Spektroskopie (GD-OES) ermittelt. Bei diesem Verfahren werden die Substanzen kontinuierlich abgedampft (abgesputtert) und dabei die Spektren gemessen, wodurch die Verteilung der Elemente über die Tiefe (Sputterzeit) festgestellt wird. Bei den Messungen wurde ein Anodendurchmesser von 4,0 mm verwendet, wobei die Anregungsbedingungen für die Analyse 1000 V 22 mA waren und die Verstärkungsstufen HV für Eisen 5, für Zink 5 und für Al 6 betrugen.

Blechproben aus vergütbarem Stahl mit einer Dicke von 0,6 mm wurden in einem Zinkbad mit einem Aluminiumgehalt von 0,22 Gew.-% feuerverzinkt, wobei die Schichten ein Ausmaß von 140 g/m<sup>2</sup> bzw. 70 g/m<sup>2</sup> je Seite aufwiesen. An einem Teil der Proben erfolgte eine Analyse der Beschichtung (Fig. 2).

Ein weiterer Teil der Proben wurde fünf Minuten in einem Ofen bei 900°C unter Luftatmosphäre erwärmt und anschließend im Quettenverfahren abgekühlt. Die Festigkeit des Blechwerkstoffes betrug 1538 MPa, wobei, mikroskopisch nach einer Ätzung ermittelt, ein Vergütungsgefüge vorlag.

Aus Fig. 2 ist die jeweils gemessene Konzentration der Elemente Zn, Al und Fe in der Schicht in Richtung zur Blechoberfläche hin aufgetragen. Nach einem Verzinken der Proben mit einer Legierung bestehend aus 0,22 Gew.-% Al, Rest im Wesentlichen Zn besteht die Schicht aus Zn (obere Kurve) mit einer Konzentration von über 90 %, aus Al und geringfügig aus Eisen. Im proximalen Grenzbereich an der Blechoberfläche ist der Zn-Gehalt erniedrigt und der Fe-Gehalt sowie der Al-Gehalt erhöht, was auf eine gebildete  $\text{Fe}_2\text{Al}_{5-x}\text{Zn}_x$ -Zwischenschicht oder Sperrphase hinweist.

Nach einem Wärmebehandeln bzw. nach einem thermischen Vergüten eines im ersten Verfah-

rensschritt beschichteten Bleches auf eine Festigkeit von 1538 MPa war ein in Fig. 3 dargestelltes Konzentrationsprofil der Elemente in der Schicht ermittelt worden. Der hohe Anteil an Aluminium im distalen Oberflächenbereich der Schicht zeigt eine signifikant hohe Konzentration an Tonerde, welcher Bereich als Oxidationsschutz und Abdampfsperre für Zink bei einer thermischen Vergütung fungierte. Die hohen Zinkgehalte (obere Kurve) und die darunter liegenden Gehalte an Eisen in der intermetallischen Schicht zeigen deren Zinküberschuß und untermauern den erzielten kathodischen Korrosionsschutz des erfindungsgemäßen Stahlblechgegenstandes.

In Fig. 4 ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnittes eines beschichteten Stahlbleches gezeigt. Die heller erscheinenden Bereiche der Beschichtung entsprechen zinkreichen Gebieten, die dunkler erscheinenden Bereiche entsprechen eisenreichen Gebieten. Wie ersichtlich, nimmt der Anteil der hinsichtlich eines Korrosionsschutzes günstigen zinkreichen Gebiete in Richtung vom Stahlblech zur freien Oberfläche der Beschichtung hin zu und die zinkreichen Gebiete sind im Bereich der freien Oberfläche untereinander verbunden.

15

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von thermisch auf eine Materialfestigkeit von RM> 750 MPa vergüteten Blechteilen mit kathodischem Korrosionsschutz, **dadurch gekennzeichnet**, dass in einem ersten Schritt eine Zinklegierung mit einem Gehalt an Aluminium in Gew.-% von größer als 0,1, jedoch geringer als 5,0 auf ein legiertes Blech aufgebracht wird, worauf in einem zweiten Schritt Teile aus dem beschichteten Blech bei Zutritt von Luftsauerstoff auf eine Temperatur oberhalb der Austenitisierungstemperatur der Blechlegierung erwärmt und danach mit erhöhter Geschwindigkeit abgekühlt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass im ersten Schritt eine Zinklegierung mit einem Gehalt an Aluminium in Gew.-% von größer als 0,2, jedoch kleiner als 4, vorzugsweise von größer als 0,26, jedoch kleiner als 2,5, auf die Blechoberfläche aufgebracht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass im ersten Schritt die Aufbringung der Zinklegierungsschicht auf die Blechoberfläche im Durchlauf durch ein Flüssigmetallbad bei einer Temperatur von höher als 425°C, jedoch niedriger als 690°C, insbesondere bei 440°C bis 495°C, mit anschließender Abkühlung des beschichteten Bleches erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein warm- oder kaltgewalztes Stahlband mit einer Dicke von größer als 0,15mm und mit einem Konzentrationsbereich mindestens eines der Legierungselemente in den Grenzen in Gew.-%:  

Kohlenstoff	0,1	bis	0,4,	vorzugsweise	0,15	bis	0,3
Silizium		bis	1,9,	vorzugsweise	0,11	bis	1,5
Mangan		bis	3,0,	vorzugsweise	0,8	bis	2,5
Chrom		bis	1,5,	vorzugsweise	0,1	bis	0,9
Molybdän		bis	0,9,	vorzugsweise	0,1	bis	0,5
Nickel		bis	0,9				
Titan		bis	0,2,	vorzugsweise	0,02	bis	0,1
Vanadin		bis	0,2				
Wolfram		bis	0,2				
Aluminium		bis	0,2,	vorzugsweise	0,02	bis	0,07
Bor		bis	0,01,	vorzugsweise	0,0005	bis	0,005
Schwefel		MAX	0,01,	vorzugsweise		MAX	0,008
Phosphor		MAX	0,025,	vorzugsweise		MAX	0,01
- 50 Rest Eisen und Verunreinigungen eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass aus dem im ersten Verfahrensschritt beschichteten Blech Teile entnommen werden und die Teile gemäß dem zweiten Verfahrensschritt erwärmt, bei einer Temperatur im Austenitbereich der Blechlegierung geformt und in der Form verstärkt abgekühlt oder kaltverformt und anschließend gehärtet werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die im ersten Schritt auf die Blechoberfläche aufgebrachte Schicht in deren Ausbildung als Zn-Al-Legierungsschicht bis auf einen dünnen proximalen Bereich an Eisen-Aluminium-Zink-Phase im Wesentlichen unverändert belassen bleibt und diese Legierungsschicht im zweiten Schritt bei einer Temperaturerhöhung zur Austenitisierung des Blechwerkstoffes vorerst zumindest teilweise verflüssigt, mit weiter steigender Temperatur distal mit Sauerstoff, insbesondere mit Luftsauerstoff reagieren gelassen und ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthaltender äußerer Schutz- oder Sperrbereich erstellt wird, wobei im proximalen Schichtbereich fortschreitend in Richtung zur Oberfläche hin eine Bildung einer festen Zink-Eisen-Phase erfolgt, welche Phase bei Verhinderung der Abdampfung von Zink durch den distalen Sperrbereich beim Überschreiten einer Temperatur von ca. 780°C in eine flüssige zinkreiche Phase und eine eisenreiche Phase entmischt wird und die Phasen bei einer Abkühlung zur Härtung des Blechwerkstoffes verfestigt werden.
- 5
7. Beschichteter Stahlblechgegenstand mit einer Materialfestigkeit von größer als 750 MPa ( $R_m > 750 \text{ MPa}$ ), **dadurch gekennzeichnet**, dass der Werkstoff des legierten Bleches ein thermisch vergütetes Gefüge besitzt und die Oberflächenschicht mehr als 0,1, jedoch weniger als 5,0 Aluminium in Gew.-% aufweist und aus zwei Eisen-Zink-Phasen gebildet ist.
- 10
8. Stahlblechgegenstand nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass dessen Basiswerkstoff mindestens eines der Elemente mit Konzentrationsgrenzen in Gew.-% von:
- 15
- |             |     |     |        |              |        |     |       |
|-------------|-----|-----|--------|--------------|--------|-----|-------|
| Kohlenstoff | 0,1 | bis | 0,4,   | vorzugsweise | 0,15   | bis | 0,3   |
| Silizium    |     | bis | 1,9,   | vorzugsweise | 0,11   | bis | 1,5   |
| Mangan      |     | bis | 3,0,   | vorzugsweise | 0,8    | bis | 2,5   |
| Chrom       |     | bis | 1,5,   | vorzugsweise | 0,1    | bis | 0,9   |
| Molybdän    |     | bis | 0,9,   | vorzugsweise | 0,1    | bis | 0,5   |
| Nickel      |     | bis | 0,9    |              |        |     |       |
| Titan       |     | bis | 0,2,   | vorzugsweise | 0,02   | bis | 0,1   |
| Vaandin     |     | bis | 0,2    |              |        |     |       |
| Wolfram     |     | bis | 0,2    |              |        |     |       |
| Aluminium   |     | bis | 0,2,   | vorzugsweise | 0,02   | bis | 0,07  |
| Bor         |     | bis | 0,01,  | vorzugsweise | 0,0005 | bis | 0,005 |
| Schwefel    |     | MAX | 0,01,  | vorzugsweise |        | MAX | 0,008 |
| Phosphor    |     | MAX | 0,025, | vorzugsweise |        | MAX | 0,01  |
- 20
- Rest Eisen und Verunreinigungen aufweist.
- 25
9. Stahlblechgegenstand nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Aluminiumgehalt in Form von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  an der Außenoberfläche höher ist als die Aluminiumkonzentration im proximalen Bereich der Oberflächenschicht.
- 30
10. Stahlblechgegenstand nach einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oberflächenschicht eine zinkreiche Eisen-Zink-Phase und eine eisenreiche Eisen-Zink-Phase, gegebenenfalls mit metallischem Zink, aufweist.
- 35
11. Stahlblechgegenstand nach einem der Ansprüche 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die eisenreiche Phase in der Oberflächenschicht ein Verhältnis Zink zu Eisen von höchstens 0,95 ( $\text{Zn}/\text{Fe} < 0,95$ ), insbesondere von 0,20 bis 0,80 ( $\text{Zn}/\text{Fe} = 0,20 \text{ bis } 0,80$ ) und die zinkreiche Phase ein Verhältnis Zink zu Eisen von mindestens 2,0 ( $\text{Zn}/\text{Fe} > 2,0$ ), vorzugsweise von 2,3 bis 19,0 ( $\text{Zn}/\text{Fe} = 2,3 \text{ bis } 19,0$ ) aufweist.
- 40
12. Stahlblechgegenstand nach einem der Ansprüche 7 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oberflächenschicht eine Dicke von größer als 3 $\mu\text{m}$  aufweist.
- 45

## HIEZU 3 BLATT ZEICHNUNGEN

50

55

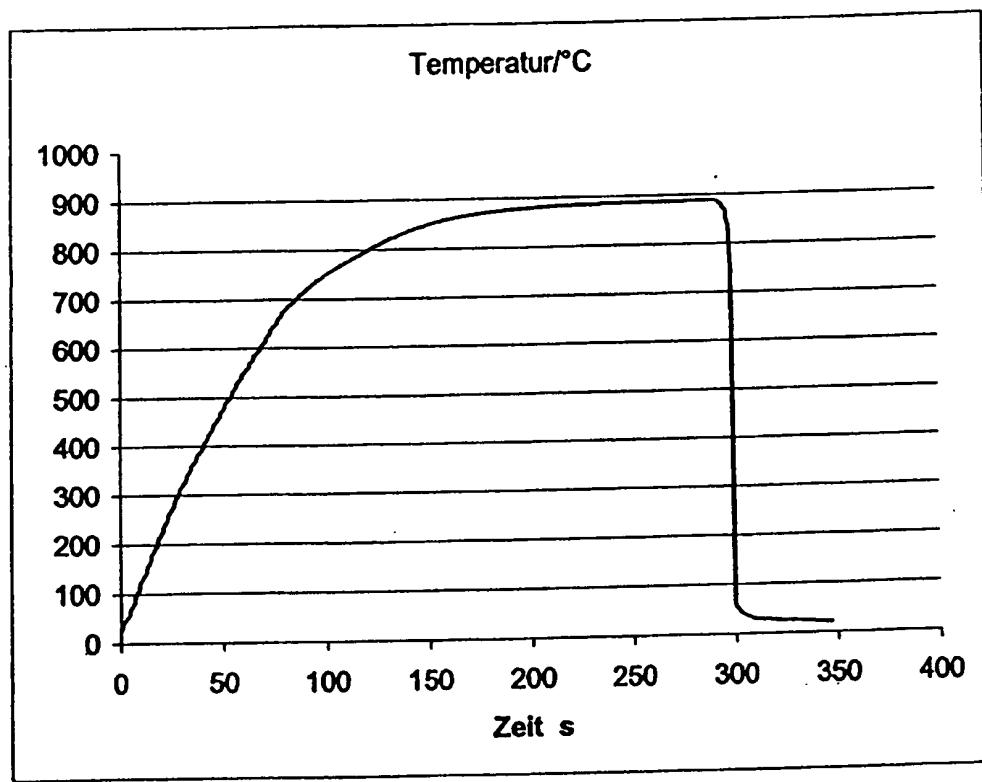
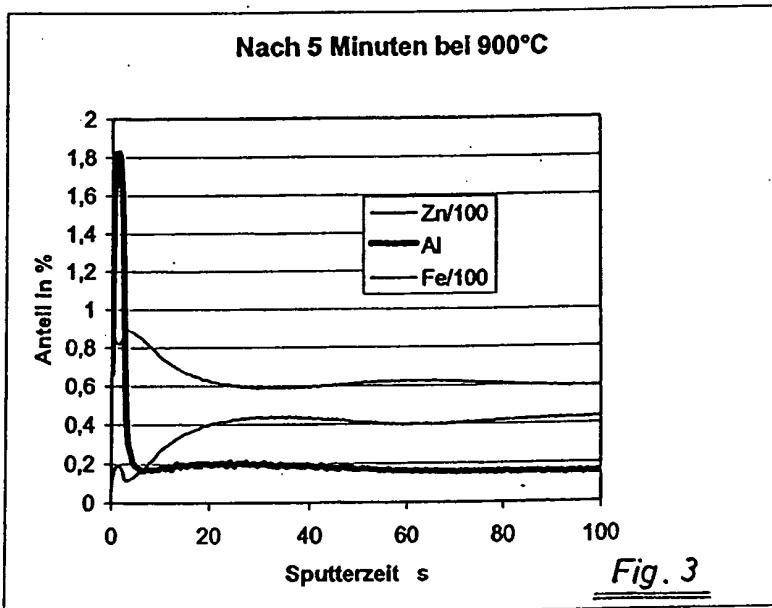
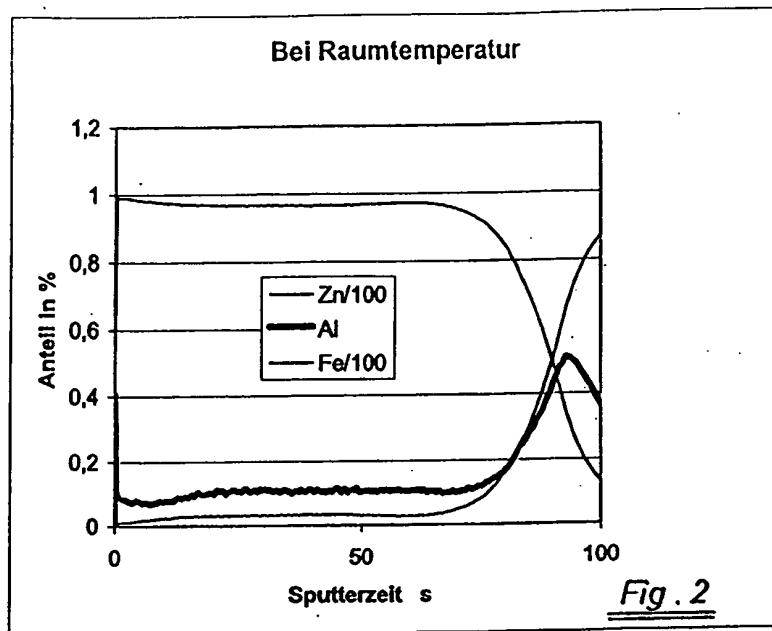
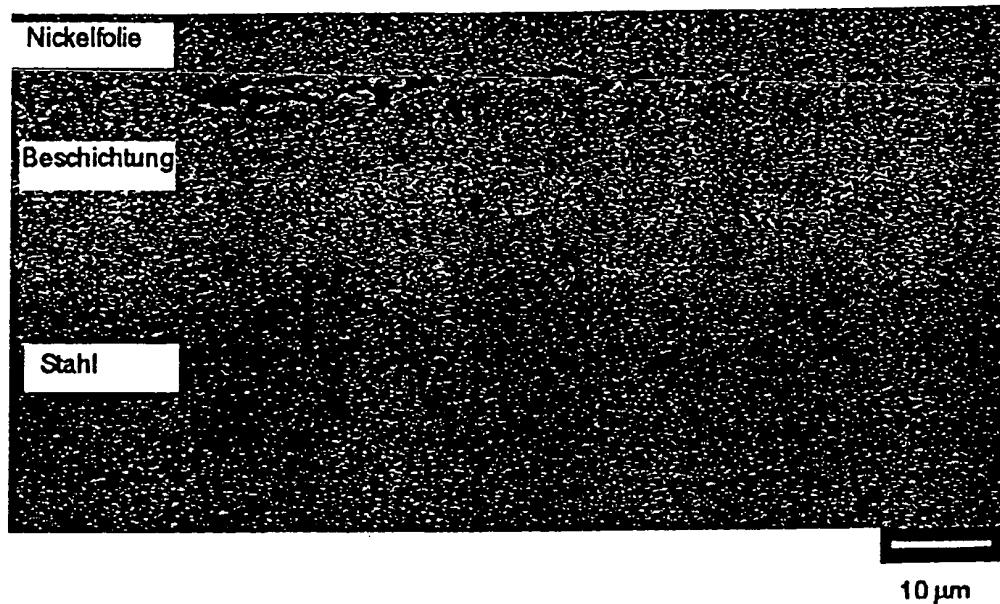


Fig. 1





***Fig. 4***