

(19)



(11)

**EP 2 290 133 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**02.03.2011 Patentblatt 2011/09**

(51) Int Cl.:  
*C25D 3/56* (2006.01)      *C25D 5/48* (2006.01)  
*C25D 5/50* (2006.01)      *C21D 8/02* (2006.01)  
*C23F 17/00* (2006.01)      *C23C 2/40* (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09168605.5**

(22) Anmeldetag: **25.08.2009**

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

- **Kondratiuk, Dipl.-Ing., Jens  
44141, Dortmund (DE)**
- **Warnecke, Dr.-Ing., Wilhelm  
46499, Hamminkeln (DE)**
- **Schüler, Dipl.-Ing., Werner  
56271, Isenburg (DE)**

(71) Anmelder: **ThyssenKrupp Steel Europe AG  
47166 Duisburg (DE)**

(74) Vertreter: **Cohausz & Florack  
Patent- und Rechtsanwälte  
Partnerschaftsgesellschaft  
Bleichstraße 14  
40211 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:

- **Kuhn, Dr.-Ing., Patrik  
44139, Dortmund (DE)**
- **Meurer, Manfred  
47495, Rheinberg (DE)**

(54) **Verfahren zum Herstellen eines mit einem metallischen, vor Korrosion schützenden Überzug versehenen Stahlbauteils und Stahlbauteil**

(57) Die Erfindung stellt ein Verfahren zur Verfügung, mit dem ein mit einem gut haftenden und vor Korrosion schützenden metallischen Überzug versehenes Bauteil hergestellt werden kann. Dazu wird ein aus einem 0,3 - 3 Gew.-% Mangan enthaltenden und eine Streckgrenze von 150 - 1100 MPa sowie eine Zugfestigkeit von 300 - 1200 MPa aufweisenden Stahlwerkstoff erzeugtes Stahl Flachprodukt mit einem Korrosionsschutzüberzug beschichtet, der einen auf dem Stahl Flachprodukt elektrolytisch abgeschiedenen, einphasig aus  $\gamma$ -ZnNi-Phase bestehenden ZnNi-Legierungsüberzug umfasst, der ne-

ben Zink und unvermeidbaren Verunreinigungen 7 - 15 Gew.-% Nickel enthält. Aus dem Stahl Flachprodukt wird dann eine Platine gewonnen, die direkt auf mindestens 800 °C erwärmt und dann zu dem Stahlbauteil geformt oder zunächst zu dem Stahlbauteil geformt wird, das dann auf mindestens 800 °C erwärmt wird. Das jeweils erhaltene Stahlbauteil wird abschließend gehärtet, indem es von einer ausreichend hohen Temperatur ausreichend schnell abgekühlt wird.

**EP 2 290 133 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines mit einem metallischen, vor Korrosion schützenden Überzug versehenen Stahlbauteils durch Formen eines aus einem Mn-Stahl bestehenden Stahlflachproduktes, das vor dem Formen des Stahlbauteils mit einem ZnNi-Legierungsüberzug versehen wird.

**[0002]** Wenn hier von "Stahlflachprodukten" die Rede ist, so sind damit Stahlbänder, Stahlbleche oder daraus gewonnene Platinen und desgleichen gemeint.

**[0003]** Um die im modernen Karosseriebau geforderte Kombination aus geringem Gewicht, maximaler Festigkeit und Schutzwirkung zu bieten, werden heutzutage in solchen Bereichen der Karosserie, die im Fall eines Crashes besonders hohen Belastungen ausgesetzt sein können, aus hochfesten Stählen warmpressgeformte Bauteile eingesetzt.

**[0004]** Beim Warmpresshärten werden Stahlplatinen, die von kalt-oder warmgewalztem Stahlband abgeteilt sind, auf eine in der Regel oberhalb der Austenitisierungstemperatur des jeweiligen Stahls liegende Verformungstemperatur erwärmt und im erwärmten Zustand in das Werkzeug einer Umformpresse gelegt. Im Zuge der anschließend durchgeführten Umformung erfährt der Blechzuschnitt bzw. das aus ihm geformte Bauteil durch den Kontakt mit dem kühlen Werkzeug eine schnelle Abkühlung. Die Abkühlraten sind dabei so eingestellt, dass sich im Bauteil Härtegefüge ergibt.

**[0005]** Ein typisches Beispiel für einen für das Warmpresshärten geeigneten Stahl ist unter der Bezeichnung "22MnB5" bekannt und im Stahlschlüssel 2004 unter der Werkstoffnummer 1.5528 zu finden.

**[0006]** Den Vorteilen der bekannten für das Warmpresshärten besonders geeigneten MnB-Stähle steht in der Praxis der Nachteile gegenüber, dass manganhaltige Stähle im Allgemeinen unbeständig gegen Nasskorrosion und nur schwer zu passivieren sind. Diese im Vergleich zu niedriger legierten Stählen bei Einwirken erhöhter Chloridionen-Konzentrationen große Neigung zu lokal zwar begrenzter, jedoch intensiver Korrosion macht die Verwendung von zur Werkstoffgruppe der hochlegierten Stahlbleche gehörenden Stählen gerade im Karosseriebau schwierig. Zudem neigen manganhaltige Stähle zu Flächenkorrosion, wodurch das Spektrum ihrer Verwendbarkeit ebenfalls eingeschränkt wird.

**[0007]** Daher wird nach Möglichkeiten gesucht, auch manganhaltige Stähle mit einem metallischen Überzug zu versehen, der den Stahl vor korrosivem Angriff schützt.

**[0008]** Gemäß dem in der EP 1 143 029 B1 beschriebenen Verfahren zum Herstellen von Bauteilen durch Warmpresshärten soll dazu ein Stahlblech zunächst mit einem Zink-Überzug versehen werden und dann vor der Warmverformung derart erwärmt werden, dass sich bei der Erwärmung auf dem Stahlflachprodukt durch eine Transformation der Beschichtung auf dem Stahlblech eine intermetallische Verbindung einstellt. Diese soll das Stahlblech gegen Korrosion sowie Entkohlung schützen und während der Warmformgebung im Presswerkzeug eine Schmierfunktion übernehmen.

**[0009]** Bei dem Versuch, die in der EP 1 143 029 B1 in allgemeiner Form vorgeschlagene Vorgehensweise in der Praxis zu realisieren, ergaben sich vielfältige Probleme. So erwies es sich als schwierig, den Zinküberzug so auf das Stahlsubstrat aufzubringen, dass nach der Bildung der intermetallischen Verbindung eine ausreichende Haftung des Überzugs auf dem Stahlsubstrat, eine ausreichende Beschichtbarkeit des Überzugs für eine nachfolgend aufgebraachte Lackierung und eine ausreichende Beständigkeit sowohl des Überzugs selbst als auch des Stahlsubstrats gegen die Entstehung von Rissen bei der Warmformgebung gewährleistet ist.

**[0010]** Ein Vorschlag, wie sich Zinküberzüge auf Stahlbänder erzeugen lassen, auf die sich besonders gut eine organische Beschichtung auftragen lässt, ist in der EP 1 630 244 A1 beschrieben. Demnach wird auf dem zu verarbeitenden Stahlblech beispielsweise elektrolytisch oder unter Anwendung eines anderen bekannten Beschichtungsverfahrens eine bis zu 20 Gew.-% Fe enthaltende Zn-Schicht aufgebracht. Anschließend wird das derart beschichtete Stahlblech von Raumtemperatur auf 850 - 950 °C erwärmt und bei 700 - 950 °C warmpressgeformt. Als besonders geeignet für die Erzeugung der Zn-Schicht ist dabei die elektrolytische Abscheidung erwähnt. Die Zn-Schicht kann gemäß dem bekannten Verfahren auch als Legierungsschicht ausgebildet sein. Als mögliche Legierungsbestandteile dieser Schicht werden in der EP 1 630 244 A1 Mn, Ni, Cr, Co, Mg, Sn und Pb genannt und auch Be, B, Si, P, S, Ti, V, W, Mo, Sb, Cd, Nb, Cu und Sr als zusätzliche Legierungsbestandteile erwähnt.

**[0011]** Wesentlich für das in der EP 1 630 244 A1 beschriebene Verfahren ist, dass der auf ihm vorhandene 1 - 50 µm dicke Zn-Überzug eine Eisen-Zink-Festlösungsphase umfasst und eine Zinkoxidschicht aufweist, deren Dicke im Mittel auf höchstens 2 µm beschränkt ist. Zu diesem Zweck werden gemäß dem bekannten Verfahren entweder die Glühbedingung bei der Erwärmung auf die für das Warmpressformen benötigte Temperatur so gewählt, dass es allenfalls zu einer kontrollierten Oxidbildung kommt, oder es wird nach der Warmformgebung die auf dem erhaltenen Stahlbauteil vorhandene Oxidschicht mittels eines span- oder partikelabhebenden Verfahrens mindestens teilweise soweit abgetragen, dass die gemäß der EP 1 630 244 A1 maximale Dicke der Oxidschicht eingehalten ist. Auch diese bekannte Vorgehensweise bedingt somit aufwändige Maßnahmen, um einerseits die gewünschte Korrosionsschutzwirkung des Zn-Überzuges und andererseits die geforderte gute Beschichtbarkeit und Lackhaftung bei einer nach der Warmformgebung erfolgenden Lackierung zu gewährleisten.

**[0012]** Aus der DE 32 09 559 A1 ist ein weiteres Verfahren bekannt, mit dem sich ein Zink-Nickel-Legierungsüberzug elektrolytisch auf einem Bandstahl abscheiden lässt. Im Zuge dieses Verfahrens wird das zu beschichtende Band vor

dem Abscheiden des ZnNi-Überzugs einer intensiven stromlosen Vorbehandlung unterzogen, um auf ihm eine dünne zink-nickelhaltige Primärschicht zu erzeugen. Anschließend wird dann die eigentliche Zink-Nickel-Beschichtung elektrolytisch aufgebracht. Damit die elektrolytische Abscheidung des Legierungsüberzuges konstant mit einer vorgegebenen Zusammensetzung erfolgt, werden getrennte, jeweils nur ein Legierungselement enthaltende Anoden eingesetzt. Diese sind an getrennte Stromkreise angeschlossen, um den sie durchfließenden Strom und damit die Abgabe des jeweiligen Metalls in den Elektrolyten gezielt einstellen zu können.

**[0013]** Die Ergebnisse einer systematischen Untersuchung der Eigenschaften von Zinklegierungsüberzügen auf einem Stahlblech, das aus einem härtbaren Stahl bestand, sind in der WO 2005/021822 A1 enthalten. Die Beschichtung bestand dabei im Wesentlichen aus Zink und enthielt zusätzlich ein oder mehrere sauerstoffaffine Elemente in einer Gesamtmenge von 0,1 - 15 Gew.-% bezogen auf die gesamte Beschichtung. Als sauerstoffaffine Elemente sind dabei Mg, Al, Ti, Si, Ca, B und Mn konkret benannt. Das so beschichtete Stahlblech wurde anschließend unter Zutritt von Luftsauerstoff auf eine zum Härten notwendige Temperatur gebracht. Bei dieser Wärmebehandlung bildete sich eine oberflächliche Oxidschicht des oder der sauerstoffaffinen Elemente.

**[0014]** Gemäß einem der in der WO 2005/021822 A1 beschriebenen Versuche ist auf einem Blech nicht näher angegebener Zusammensetzung durch elektrochemische Abscheidung von Zink und Nickel ein ZnNi-Überzug erzeugt worden. Das Gewichtsverhältnis von Zink zu Nickel in der Korrosionsschutzschicht betrug bei einer Schichtdicke von 5 µm etwa 90/10. Das so beschichtete Blech ist für 270 s bei 900 °C bei Anwesenheit von Luftsauerstoff geglüht worden. Dabei entstand durch Diffusion des Stahls mit der Zinkschicht eine dünne Diffusionsschicht aus Zink, Nickel und Eisen. Gleichzeitig oxidierte der Großteil des Zinks zu Zinkoxid.

**[0015]** Nach den in der WO 2005/021822 A1 dokumentierten Feststellungen stellte der so erhaltene ZnNi-Überzug einen reinen Barrierschutz ohne kathodische Korrosionsschutzwirkung dar. Seine Oberfläche zeigte ein verzundertes, grünes Aussehen mit kleinen lokalen Abplatzungen, an welchen die Oxidschicht nicht am Stahl haftet. Diese Fehler sind gemäß der WO 2005/021822 darin begründet, dass der Überzug selbst kein ausreichend sauerstoffaffines Element enthielt.

**[0016]** Vor diesem Hintergrund bestand die der Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe darin, ein in der Praxis einfach durchzuführendes Verfahren anzugeben, das es erlaubt, mit vergleichbar geringem Aufwand ein Stahlbauteil herzustellen, das mit einem gut haftenden und sicher vor Korrosion schützenden metallischen Überzug versehen ist. Darüber hinaus sollte ein entsprechend beschaffenes Stahlbauteil angegeben werden.

**[0017]** In Bezug auf das Verfahren ist diese Aufgabe gemäß einer ersten Variante der Erfindung dadurch gelöst worden, dass bei der Herstellung eines Stahlbauteils die in Anspruch 1 angegebenen Verfahrensschritte durchlaufen werden.

**[0018]** Eine alternative, die oben genannte Aufgabe in entsprechender Weise lösende Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in Anspruch 2 angegeben.

**[0019]** Die erste Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Formen des Stahlbauteils im so genannten "direkten" Verfahren, während die zweite Verfahrensvariante das Formen des Stahlbauteils im so genannten "indirekten" Verfahren beinhaltet.

**[0020]** Vorteilhafte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Verfahrensvarianten sind in den auf die Ansprüche 1 oder 2 rückbezogenen Ansprüchen angegeben und nachfolgend erläutert.

**[0021]** In Bezug auf das Stahlbauteil besteht die erfindungsgemäße Lösung der oben genannten Aufgabe darin, dass ein solches Bauteil die in Anspruch 13 angegebenen Merkmale aufweist. Vorteilhafte Varianten des erfindungsgemäßen Stahlbauteils sind in den auf Anspruch 13 rückbezogenen Ansprüchen angegeben und nachfolgend erläutert.

**[0022]** Bei einem erfindungsgemäßen Verfahren zum Herstellen eines mit einem metallischen, vor Korrosion schützenden Überzug versehenen Stahlbauteils, wird zunächst ein Stahlflachprodukt, d. h. ein Stahlband oder Stahlblech, zur Verfügung gestellt, das aus einem 0,3 - 3 Gew.-% Mangan enthaltenden, höherfesten und härtbaren Stahlwerkstoff erzeugt ist. Dieser weist eine Streckgrenze von 150 - 1100 MPa und eine Zugfestigkeit von 300 - 1200 MPa auf.

**[0023]** Typischerweise kann es sich bei diesem Stahlwerkstoff um einen hochfesten MnB-Stahl in an sich bekannter Zusammensetzung handeln. Dementsprechend kann der erfindungsgemäß verarbeitete Stahl neben Eisen und unvermeidbaren Verunreinigungen (in Gew.-%) 0,2 - 0,5 % C, 0,5 - 3,0 % Mn, 0,002-0,004 % B sowie optional eines oder mehrere Elemente der Gruppe "Si, Cr, Al, Ti" in folgenden Gehalten enthalten: 0,1-0,3 % Si, 0,1-0,5 % Cr, 0,02-0,05 % Al, 0,025-0,04 % Ti.

**[0024]** Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zum Herstellen von Stahlbauteilen sowohl aus in konventioneller Weise nur warmgewalzten Warmband oder -blech als auch aus in konventioneller Weise kaltgewalztem Stahlband oder -blech.

**[0025]** Das entsprechend beschaffene und bereitgestellte Stahlflachprodukt wird mit einem Korrosionsschutzüberzug beschichtet, wobei dieser Überzug erfindungsgemäß einen elektrolytisch auf das Stahlsubstrat aufgebracht, einphasig aus  $\gamma$ -ZnNi-Phase bestehenden Zink-Nickel-Legierungsüberzug umfasst. Dieser ZnNi-Legierungsüberzug kann bereits alleine den Korrosionsüberzug bilden oder um weitere auf ihn aufgebrachte Schutzschichten ergänzt sein.

**[0026]** Entscheidend ist, dass die  $\gamma$ -Zink-Nickel-Phase des auf dem Stahlsubstrat aufliegenden ZnNi-Legierungsüber-

zuges bereits durch die elektrolytische Beschichtung realisiert wird. D.h., anders als bei Beschichtungsprozessen, bei denen sich erst in Folge der Erwärmung auf die für die anschließende Warmformgebung und Härtung erforderliche Temperatur und die dadurch einsetzenden Diffusionsprozesse eine Legierungsschicht bildet, liegt bei erfindungsgemäßer Vorgehensweise bereits vor der Erwärmung auf dem Stahl Flachprodukt eine Legierungsschicht bestimmter Zusammensetzung und Struktur vor, die aus Zink und Nickel zusammengesetzt ist. Dabei sind die Anteile an Zn und Ni sowie die Abscheidebedingungen während der Erzeugung der ZnNi-Legierungsschicht so gewählt, dass die ZnNi-Legierungsschicht als einphasiger, aus Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub>-Phase bestehender Überzug mit einer kubischen Gitterstruktur ausgebildet ist. Zu beachten ist, dass sich diese  $\gamma$ -ZnNi-Phasenschicht bei einer Abscheidung über einen Elektrolyten nicht in der stöchiometrischen Zusammensetzung einstellt, sondern bei Nickelgehalten die im Bereich von 7 - 15 % liegen, wobei sich bei Ni-Gehalten von bis zu 13 Gew.-%, insbesondere von 9 - 11 Gew.-%, besonders gute Eigenschaften des Überzugs ergeben.

**[0027]** Unter den voranstehend erwähnten "Abscheidebedingungen" der elektrolytischen Beschichtung sind beispielsweise die Art der Strömung am zu beschichtenden Substrat, die Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten, das Ni/Zn-Verhältnis des Elektrolyten, die Ausrichtung der Elektrolytströmung in Bezug auf das jeweils zu beschichtende Stahlsubstrat, die Stromdichte, die Temperatur und der pH-Wert des Elektrolyten zusammengefasst. Erfindungsgemäß sind diese Einflussgrößen so aufeinander abzustimmen, dass sich der angestrebte einphasige ZnNi-Überzug mit den erfindungsgemäß vorgegebenen Ni-Gehalten einstellt. Dazu können die genannten Parameter in Abhängigkeit von der jeweils zur Verfügung stehenden Anlagentechnik jeweils wie folgt variiert werden:

- Die Art der Strömung am zu beschichtenden Substrat: Laminar oder turbulent; sowohl bei laminarer als auch bei turbulenter Strömung des Elektrolyten am zu beschichtenden Stahl Flachprodukt stellen sich gute Beschichtungsergebnisse ein. Bei vielen in der Praxis zur Verfügung stehenden Beschichtungsanlagen wird jedoch aufgrund des intensiveren Austauschs zwischen Elektrolyt und Stahlsubstrat in der Praxis jedoch eine turbulente Strömung bevorzugt werden,
- Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten: 0,1 - 6 m/s;
- Ni/Zn-Verhältnis des Elektrolyten: 0,4 - 4;
- Ausrichtung der Elektrolytströmung in Bezug auf das jeweils zu beschichtende Stahlsubstrat: Die Beschichtung des Stahlsubstrats kann sowohl in vertikal als auch in horizontal ausgerichteten Zellen erfolgen;
- Stromdichte: 10 - 140 A/dm<sup>2</sup>;
- Temperatur des Elektrolyten: 30 - 70°C;
- pH-Wert des Elektrolyten: 1 - 3,5.

**[0028]** Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen elektrolytisch erfolgenden Beschichtung des Stahl Flachprodukts mit einer ZnNi-Legierungsschicht exakt vorgegebener Zusammensetzung und Struktur besteht auch darin, dass der daraus erzeugte Überzug eine matte, raue Oberfläche besitzt, die ein geringeres Reflektionsvermögen aufweist, als die im Zuge bekannter Warmpressformverfahren typischerweise erzeugten Zn-Überzüge. Infolgedessen weisen in erfindungsgemäßer Weise beschichtete Stahl Flachprodukte ein erhöhtes Wärmeabsorptionsvermögen auf, so dass die anschließende Erwärmung auf die jeweilige Platinen- bzw. Bauteiltemperatur schneller und mit geringerem Energieaufwand erfolgen kann. Die so ermöglichten kürzeren Ofenliegezeiten und Energieeinsparungen machen das erfindungsgemäße Verfahren besonders wirtschaftlich.

**[0029]** Aus dem in erfindungsgemäßer Weise beschichteten Stahl Flachprodukt wird dann eine Stahlplatine gebildet. Diese kann in an sich bekannter Weise von dem jeweiligen Stahlband oder Stahlblech abgeteilt werden. Denkbar ist aber auch, dass das Stahl Flachprodukt bei der Beschichtung bereits die für die anschließende Formgebung zu dem Bauteil benötigte Form besitzt, also der Platine entspricht.

**[0030]** Die so in erfindungsgemäßer Weise mit einem einphasigen ZnNi-Legierungsüberzug versehene Stahlplatine wird gemäß der ersten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens anschließend auf eine nicht weniger als 800 °C betragende Platinentemperatur erwärmt und daraufhin aus der erwärmten Platine das Stahlbauteil geformt. Gemäß der zweiten Verfahrensvariante wird dagegen aus der Platine zunächst das Stahlbauteil zumindest vorgeformt und erst darauf folgend die Erwärmung auf eine mindestens 800 °C betragende Bauteiltemperatur durchgeführt.

**[0031]** Im Zuge der Erwärmung auf die Platinen- bzw. Bauteiltemperatur findet im zuvor aufgebracht, einphasigen  $\gamma$ -ZnNi-Überzug keine Phasentransformation statt. Stattdessen setzt bereits bei Temperaturen unterhalb von 700°C in der ZnNi-Schicht eine teilweise Substitution von Atomen ein, bei der sich die intermetallische  $\gamma$ -Zink-Nickel-Phase

(Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub>) in eine  $\Gamma$ -Zink-Eisen-Phase (Fe<sub>3</sub>Zn<sub>10</sub>) umordnet.

**[0032]** Unabhängig von der jeweiligen Verfahrensvariante besteht der erfindungsgemäß erzeugte Überzug dementsprechend sowohl beim noch unverformten Stahlflachprodukt als auch beim fertigen Stahlbauteil stets aus kubischen intermetallischen Phasen: Im Ausgangszustand beim erfindungsgemäß beschichteten Stahlflachprodukt aus  $\gamma$ -ZnNi und nach der Erwärmung und Warmumformung beim fertigen Stahlbauteil aus  $\gamma$ -ZnNi und  $\Gamma$ -ZnFe.

**[0033]** Gemäß der ersten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die erfindungsgemäß auf eine Temperatur von mindestens 800 °C erwärmte Platine zu dem Stahlbauteil geformt. Dies kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass die Platine im unmittelbaren Anschluss an die Erwärmung zu dem jeweils verwendeten Formwerkzeug gefördert wird. Auf dem Weg zu dem Formwerkzeug kommt es in der Regel unvermeidbar zu einer Abkühlung der Platine, so dass im Fall einer solchen auf die Erwärmung folgenden Warmformgebung die Temperatur der Platine bei Eintritt in das Formwerkzeug üblicherweise niedriger liegt als die Platinentemperatur am Ausgang des Ofens. In dem Formwerkzeug wird die Stahlplatine in an sich bekannter Weise zu dem Stahlbauteil geformt.

**[0034]** Wird die Formgebung bei für die Bildung von Härte- oder Vergütungsgefüge ausreichend hohen Temperaturen durchgeführt, so lässt sich das erhaltene Stahlbauteil ausgehend von der jeweiligen Temperatur mit einer Abkühlgeschwindigkeit abkühlen, die für die Entstehung von Vergütungs- oder Härtegefüge in seinem Stahlsubstrat ausreicht. Dieser Vorgang lässt sich besonders wirtschaftlich im Warmformwerkzeug selbst durchführen.

**[0035]** Dementsprechend eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren aufgrund der Unempfindlichkeit des in erfindungsgemäßer Weise beschichteten Stahlflachproduktes gegen Risse des Stahlsubstrats und Abrieb insbesondere für das einstufige Warmpressformen, bei dem eine Warmformgebung und die Abkühlung des Stahlbauteils unter Ausnutzung der Wärme der zuvor durchgeführten Erwärmung auf die Platinentemperatur in einem Zuge in einem Werkzeug durchgeführt werden.

**[0036]** Bei der zweiten Verfahrensvariante wird zunächst die Platine gebildet und dann ohne zwischengeschaltete Wärmebehandlung aus dieser Platine das Stahlbauteil geformt. Das Formen des Stahlbauteils erfolgt dabei typischerweise in einem Kaltformvorgang, bei dem eine oder mehrere Kaltumformoperationen durchgeführt werden. Der Grad der Kaltformgebung kann dabei so hoch sein, dass das erhaltene Stahlbauteil im Wesentlichen vollständig fertig ausgeformt ist. Jedoch ist es auch denkbar, die erste Formgebung als Vorformen durchzuführen und dem Stahlbauteil nach dem Erwärmen in einem Formwerkzeug fertig zu formen. Dieses Fertigformen kann mit dem Härtevorgang kombiniert werden, indem das Härten als Formhärten in einem geeigneten Formwerkzeug durchgeführt wird. Dabei wird das Stahlbauteil in eine seine fertige Endform abbildendes Werkzeug gelegt und für die Ausbildung des gewünschten Härte- oder Vergütungsgefüges ausreichend schnell abgekühlt. Das Formhärten ermöglicht so eine besonders gute Formhaltigkeit des Stahlbauteils. Die Formänderung während des Formhärtens ist dabei üblicherweise gering.

**[0037]** Unabhängig davon, welche der beiden Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens angewendet werden, müssen weder die Formgebung noch die zur Ausbildung des Härte- oder Vergütungsgefüges benötigte Abkühlung in besonderer, vom Stand der Technik abweichender Weise durchgeführt werden. Vielmehr können bekannte Verfahren und vorhandene Vorrichtungen für diesen Zweck eingesetzt werden. Aufgrund dessen, dass in erfindungsgemäßer Weise bereits auf der zu verformenden Platine ein Legierungsüberzug erzeugt ist, besteht im Fall einer Warmformgebung oder einem Formen bei erhöhten Temperaturen keine Gefahr, dass es zu einer Erweichung des Überzuges und dementsprechend zu Anhaftungen von Überzugsmaterial an den mit ihm in Kontakt kommenden Flächen des Werkzeugs kommt.

**[0038]** Dem Mn-Gehalt des erfindungsgemäß verarbeiteten Stahlsubstrats von 0,3 - 3 Gew.-%, insbesondere 0,5 - 3 Gew.-%, kommt in Kombination mit dem erfindungsgemäß auf dem Stahlflachprodukt erzeugten einphasigen ferngeordneten  $\gamma$ -ZnNi-Legierungsüberzug eine besondere Bedeutung zu. So trägt das im Stahlsubstrat vorhandene Mn beim erfindungsgemäß erzeugten Stahlbauteil wesentlich zur guten Haftung des Zink-Nickel-Legierungsüberzuges bei.

**[0039]** Vor der Erwärmung auf die Platinen- bzw.

Bauteiltemperatur enthält der erfindungsgemäß aufgebrauchte Korrosionsschutzüberzug jeweils weniger als 0,1 Gew.-% Mangan. Bei der anschließenden Erwärmung auf die Platinen- bzw. Bauteiltemperatur setzt dann eine Diffusion des im Stahlsubstrat vorhandenen Mangans in Richtung der freien Oberfläche des erfindungsgemäß aufgebrauchten Korrosionsschutzüberzuges ein.

**[0040]** Die bei der Erwärmung in die ZnNi-Legierungsschicht eindiffundierenden Mn-Atome bewirken zum einen eine intensive Ankopplung des Überzuges an das Stahlsubstrat.

**[0041]** Zum anderen gelangt Mn zu einem wesentlichen Teil an die Oberfläche des erfindungsgemäß erzeugten Korrosionsschutzüberzuges und lagert sich dort in metallisch und oder oxidischer Form an. Die Dicke der auf diese Weise auf dem erfindungsgemäß erzeugten Überzug vorhandenen Mn-haltigen Schicht - nachfolgend der Einfachheit halber nur "Mn-Oxidschicht" genannt - beträgt typischerweise 0,1 - 5  $\mu$ m. Die positiven Effekte der Mn-Oxidschicht stellen sich dabei besonders sicher ein, wenn ihre Dicke mindestens 0,2  $\mu$ m, insbesondere mindestens 0,5  $\mu$ m beträgt. Der Mn-Gehalt des Korrosionsschutzüberzuges liegt in dieser oberflächennahen, an die Oberfläche angrenzenden Mn-haltigen Schicht bei 1 - 18 Gew.-%, insbesondere 4 - 7 Gew.-%.

**[0042]** Neben der voranstehend beschriebenen Ankopplung an das Stahlsubstrat sichert die auf dem in erfindungs-

gemäßiger Weise erzeugten Überzug vorhandene ausgeprägte Mn-Oxidschicht eine besonders gute Haftung von auf den Korrosionsschutzüberzug aufgetragenen organischen Beschichtungen. Die erfindungsgemäße Vorgehensweise eignet sich daher insbesondere zur Herstellung von Teilen für Fahrzeugkarosserien, die nach ihrer Formgebung mit einer Lackierung versehen werden.

**[0043]** Anders als beim eingangs erläuterten Stand der Technik ist ein Entfernen der erfindungsgemäß erhaltenen ausgeprägten Oxidschicht gemäß der Erfindung nicht zwingend notwendig. Vielmehr sieht eine praxisgerechte Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Verfahrensvarianten vor, dass die bei erfindungsgemäßigem Vorgehen erhaltene Oxidschicht gezielt auf dem Korrosionsschutzüberzug verbleibt, da diese Oxidschicht nicht nur eine besonders gute Beschichtbarkeit, sondern aufgrund ihrer vergleichbar hohen Leitfähigkeit darüber hinaus auch eine insgesamt gute Verschweißbarkeit erfindungsgemäß erzeugter und beschaffener Stahlbauteile gewährleistet.

**[0044]** Bei der Verwendung von Stählen mit einem Mn-Gehalt von weniger als 0,3 Gew.-% ergibt sich ein Überzug mit gelblichem Erscheinungsbild, was darauf hindeutet, dass auf dem Überzug eine hauptsächlich aus ZnO bestehende Oxidschicht vorhanden ist. Der so beschaffene Überzug zeigt nach der Warmformgebung, ähnlich wie bei dem in der WO 2005/012822 berichteten Versuch, lokale Abplatzungen und Zunderstellen. Ein erfindungsgemäß auf einem mindestens 0,3 Gew.-% Mn enthaltenden Stahl erzeugter Überzug besitzt dagegen eine bräunliche Oberfläche, die frei von Zunderstellen und Abplatzungen ist.

**[0045]** Der erfindungsgemäß auf dem Stahlflachprodukt abgeschiedene ZnNi-Überzug wird in der Praxis mit einer Dicke von 0,5 - 20  $\mu\text{m}$  aufgebracht. Eine besonders gute Schutzwirkung des erfindungsgemäß erzeugten ZnNi-Überzuges stellt sich dabei dann ein, wenn er mehr als 2  $\mu\text{m}$  dick auf dem Stahlflachprodukt abgeschieden wird. Typische Dicken eines erfindungsgemäß erzeugten Überzuges liegen im Bereich von 2 - 20  $\mu\text{m}$ , insbesondere bei 5 - 10  $\mu\text{m}$ .

**[0046]** Ein weiter optimierter Schutz des erfindungsgemäß erzeugten Stahlbauteils gegen Korrosion kann dadurch erreicht werden, dass der Korrosionsschutzüberzug zusätzlich zu dem auf das Stahlflachprodukt aufgetragenen ZnNi-Legierungsüberzug eine Zn-Schicht umfasst, die ebenfalls vor dem Erwärmungsschritt auf die ZnNi-Schicht aufgebracht wird. Es liegt dann auf dem für die Weiterverarbeitung zu dem erfindungsgemäßen Bauteil vorbereiteten Stahlflachprodukt vor der Erwärmung auf die jeweilige Platinen- bzw. Bauteiltemperatur ein mindestens zweilagiger Korrosionsschutzüberzug vor, dessen erste Lage aus der in erfindungsgemäßer Weise konstituierten ZnNi-Legierungsschicht und dessen zweite Lage aus der darauf liegenden, nur aus Zink bestehenden Zn-Schicht gebildet ist.

**[0047]** Die zusätzlich aufgetragene, typischerweise 2,5 - 12,5  $\mu\text{m}$  dicke Zn-Schicht liegt beim fertigen erfindungsgemäßen Stahlbauteil als Zn-reiche Schicht vor, in die Mn und Fe des Stahlsubstrats sowie Ni aus der ZnNi-Schicht einlegiert sein können. Dabei reagiert Zn zu einem Teil zu Zn-Oxid und bildet mit dem Mn aus dem Grundwerkstoff die auf dem erfindungsgemäß erzeugten Korrosionsschutzüberzug liegende Mn-haltige Schicht. Der Auftrag einer zusätzlichen Zn-Schicht des Korrosionsschutzüberzuges vor der Erwärmung für die Warmformgebung führt so zu einer weiteren Verbesserung des kathodischen Korrosionsschutzes.

**[0048]** Dabei hat sich herausgestellt, dass im fertig warmverformten und gehärteten Zustand auch bei Vorhandensein der zusätzlichen Zn-Schicht auf der Oberfläche des Korrosionsschutzüberzuges die voranstehend im Einzelnen beschriebene Mn-Oxidschicht vorhanden ist. Diese stellt genauso bei einem aus einer ZnNi- und Zn-Schicht kombinierten Korrosionsschutzüberzug die gute Verschweißbarkeit und die gute Eignung eines erfindungsgemäß erzeugten und beschaffenen Stahlbauteils für eine Lackierung sicher.

**[0049]** Die zusätzliche Zn-Schicht des Korrosionsschutzüberzuges lässt sich ebenso wie die zuvor aufgetragene ZnNi-Schicht elektrolytisch abscheiden. Dazu kann beispielsweise in einer im kontinuierlichen Durchlauf durchlaufenden, mehrstufigen Einrichtung zur elektrolytischen Beschichtung in den ersten Stufen der ZnNi-Legierungsüberzug auf dem jeweiligen Stahlsubstrat und in den darauf durchlaufenden Stufen die Zn-Schicht auf der ZnNi-Schicht abgeschieden werden.

**[0050]** Den voranstehenden Erläuterungen entsprechend ist ein erfindungsgemäßes Stahlbauteil durch Warmpressformen hergestellt und weist ein aus einem 0,3 - 3 Gew.-% Mangan enthaltenden Stahl bestehendes Stahlsubstrat und einen darauf aufgetragenen Korrosionsschutzüberzug auf, der einen elektrolytisch abgeschiedenen ZnNi-Legierungsüberzug, der aus  $\gamma$ -ZnNi und  $\Gamma$ -ZnFe besteht, umfasst und an seiner freien Oberfläche eine Mn-haltige Schicht besitzt, in der Mn in metallischer oder oxidischer Form vorliegt.

**[0051]** Zusätzlich kann der Korrosionsschutzüberzug in der voranstehend bereits beschriebenen Weise eine auf der ZnNi-Schicht aufliegende Zn-Schicht umfassen, wobei auch in diesem Fall die Mn-haltige Schicht auf dem Korrosionsschutzüberzug vorhanden ist.

**[0052]** Um ein optimales Ergebnis der elektrolytischen Beschichtung zu gewährleisten, kann das Stahlflachprodukt vor dem elektrolytischen Beschichten in an sich bekannter Weise einer Vorbehandlung unterzogen werden, bei der die Oberfläche des Stahlsubstrats so behandelt wird, dass sie einen für die nachfolgend durchgeführte Beschichtung mit der Korrosionsschicht optimal vorbereitete Oberflächenzustand besitzt. Dazu können ein oder mehrere der nachfolgend aufgezählten Vorbehandlungsschritte durchlaufen werden:

- Alkalische Entfettung des Stahlflachprodukts in einem Entfettungsbad. Typischerweise enthält das Entfettungsbad 5 - 150 g/l, insbesondere 10 - 20 g/l, eines Tensid-Reinigers. Die Temperatur des Entfettungsbades beträgt dabei

## EP 2 290 133 A1

20 - 85 °C, wobei sich eine besonders gute Wirksamkeit bei einer Badtemperatur von 65 - 75 °C einstellt. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Entfettung elektrolytisch erfolgt, wobei in diesem Fall besonders gute Reinigungsergebnisse erzielt werden, wenn mindestens ein Zyklus anodischer und kathodischer Probenpolung durchlaufen wird. Dabei kann es sich als vorteilhaft erweisen, wenn bei der alkalischen Reinigung nicht nur elektrolytisch tauchentfettet wird, sondern vor der elektrolytischen Reinigung schon eine Spritz-/Bürstreinigung mit dem alkalischen Medium durchgeführt wird.

- Spülen des Stahlflachproduktes, wobei diese Spülung mittels Klarwasser oder vollentsalztem Wasser durchgeführt wird.
- Dekapieren des Stahlflachproduktes. Beim Dekapieren werden die Flachprodukte durch ein Säurebad geleitet, das die Oxidschicht von ihnen abspült, ohne die Oberfläche des Stahlflachprodukts selbst anzugreifen. Durch den gezielt durchgeführten Schritt der Dekapierung wird der Oxidabtrag so gesteuert, dass man eine für die elektrolytische Bandverzinkung günstig eingestellte Oberfläche erhält. Nach dem Dekapieren kann ein erneutes Spülen des Stahlflachproduktes zweckmäßig sein, um Restbestände der beim Dekapieren eingesetzten Säure von dem Stahlflachprodukt zu entfernen.
- Sofern ein Spülen des Stahlflachprodukts durchgeführt wird, kann das Stahlflachprodukt währenddessen mechanisch gebürstet werden, um auch fest sitzende Partikel von seiner Oberfläche zu beseitigen.
- Auf dem vorbehandelten Stahlflachprodukt noch vorhandene Flüssigkeiten werden vor dem Eintritt in das Elektrolytbad üblicherweise mittels Abquetschrollen entfernt.

**[0053]** Als praxisgerechte Beispiele für zu einem besonders guten Ergebnis der elektrolytischen Beschichtung führenden Vorbehandlungen sind folgende Varianten zu nennen:

Beispiel 1:

**[0054]** Ein haubengeglühtes Kaltband wird alkalisch spritzentfettet und zusätzlich elektrolytisch entfettet. Das Entfettungsbad enthält in einer Konzentration von 15 g/l einen handelsüblichen, unter dem Namen "Ridoline C72" erhältlichen Reiniger, der mehr als 25 % Natriumhydroxid, 1 - 5 % eines Fettalkoholethers und 5 - 10 % eines ethoxylierten, propoxylierten und methyliert C12-18 Alkohols aufweist. Die Badtemperatur beträgt 65 °C. Die Verweildauer in der Spritzentfettung beträgt 5 s. Daran schließt sich eine Bürstreinigung an.

Im weiteren Verlauf wird das Band elektrolytisch entfettet bei einer Verweildauer von 3 s mit anodischer und kathodischer Polung sowie einer Stromdichte von 15 A/dm<sup>2</sup>. Daran schließt sich eine mehrstufige Spüle mit vollentsalztem Wasser bei Raumtemperatur mit Bürsteneinsatz an. Die Verweildauer in der Spüle beträgt 3 s. Im Folgenden wird eine Salzsäuredekupierung (20 g/l; Temperatur 35 - 38 °C) bei einer Verweilzeit von 11 s durchlaufen. Nach einer 8 s dauernden Spüle mit vollentsalztem Wasser wird das Blech nach dem Durchlaufen einer Abquetschvorrichtung in die Elektrolysezelle überführt. In dieser erfolgt die erfindungsgemäße Beschichtung des Stahlbands oder -blechs wie nachfolgend anhand der Ausführungsbeispiele im Einzelnen erläutert.

Das aus der elektrolytischen Beschichtungslinie austretende Stahlflachprodukt kann mehrstufig mit Wasser und vollentsalztem Wasser bei Raumtemperatur gespült werden. Die gesamte Verweilzeit in der Spüle beträgt 17 s. Im Anschluss durchläuft das Stahlflachprodukt dann noch eine Trocknungsstrecke.

Beispiel 2:

**[0055]** Warmband (gebeizt) der Güte 22MnB5 (1.5528) wird alkalisch spritzentfettet und elektrolytisch entfettet. Zusätzlich erfährt das Band in der alkalischen Spritzentfettung eine Bürstreinigung. Das Entfettungsbad enthält in einer Konzentration von 20 g/l einen handelsüblichen, unter dem Namen "Ridoline 1893" erhältlichen Reiniger, der 5 - 10 % Natriumhydroxid und 10 - 20 % Kaliumhydroxid enthält. Die Badtemperatur beträgt 75 °C. Die Verweildauer in der Spritzentfettung beträgt 2 s. Im weiteren Verlauf wird das Band elektrolytisch entfettet bei einer Verweildauer von 4 s mit anodischer und kathodischer Polung bei einer Stromdichte von 15 A/dm<sup>2</sup>. Daran schließt sich eine mehrstufige Spüle mit vollentsalztem Wasser bei Raumtemperatur mit vorgeschaltetem Bürsteneinsatz an. Die Verweildauer beträgt 3 s. Im Folgenden wird eine Salzsäuredekupierung (90 g/l; Temperatur max. 40 °C) bei einer Verweilzeit von 7 s durchlaufen. Nach einer fünfstufigen Kaskadenspülung mit vollentsalztem Wasser wird das Blech nach dem Durchlaufen einer Abquetschvorrichtung in die Elektrolysezelle überführt und dort, wie in der nachfolgend anhand der Ausführungsbeispiele beschrieben, in erfindungsgemäßer Weise mit einem Korrosionsschutzüberzug versehen. Nach dem Austritt aus der Anlage zum elektrolytischen Beschichten wird das nun erfindungsgemäß beschichtete Stahlflachprodukt dreistufig mit

vollentsalztem Wasser bei 50 °C gespült. Im Anschluss durchläuft die Probe eine Trocknungsstrecke mit Umlufttrockner, wobei die Lufttemperatur mehr als 100 °C beträgt.

Beispiel 3:

5

**[0056]** Haubengeglühtes Kaltband der Güte 22MnB5 (1.5528) wird alkalisch spritzentfettet und elektrolytisch entfettet. Das Entfettungsbad beinhaltet in einer Konzentration von 20 g/l einen Reiniger, der 1 - 5 % C12-18 Fettalkohol-Polyethylenglykol-Butylether und 0,5 - 2 % Kaliumhydroxid enthält. Die Badtemperatur beträgt 75 °C. Die Verweildauer in der horizontalen Spritzspüle beträgt 12 s. Daran schließt sich eine doppelte Bürstreinigung an. Im weiteren Verlauf wird das Band elektrolytisch entfettet bei einer Verweildauer von 9 s mit anodischer und kathodischer Polung und einer Stromdichte von 10 A/dm<sup>2</sup>. Daran schließt sich eine mehrstufige Spüle mit vollentsalztem Wasser bei Raumtemperatur mit Bürsteneinsatz an. Die Verweildauer beträgt 3 s. Im Folgenden wird eine Salzsäuredekapiierung (100 g/l; Raumtemperatur) bei einer Verweilzeit von 27 s durchlaufen. Nach einer kombinierten Bürst- und Spritzfrischwasserspüle wird das Blech nach dem Durchlaufen einer Abquetschvorrichtung in die Elektrolysezelle überführt. Darin erfolgt die erfindungsgemäße elektrolytische Abscheidung des Korrosionsschutzüberzuges wie nachfolgend anhand der Ausführungsbeispiele erläutert. Im Nachgang zu der elektrolytischen Beschichtung wird das dann in erfindungsgemäßer Weise beschichtete Stahlflächprodukt zweistufig mit Wasser und vollentsalztem Wasser bei 40 °C gespült. Gesamte Verweilzeit 18 s. Im Anschluss durchläuft die Probe eine Trocknungsstrecke mit Umluftgebläse mit einer Umlufttemperatur von 75 °C.

10

15

20

25

**[0057]** Optimale Arbeitsergebnisse ergeben sich, wenn die Platinen- bzw. Bauteiltemperatur in an sich bekannter Weise maximal 920 °C, insbesondere 830 - 905 °C, beträgt. Dies gilt insbesondere dann, wenn das Formen des Stahlbauteils als Warmformgebung im Anschluss an die Erwärmung auf die Platinen- bzw. Bauteiltemperatur so durchgeführt wird, dass die erwärmte Platine ("direktes" Verfahren) bzw. das erwärmte Stahlbauteil ("indirektes" Verfahren) unter Inkaufnahme eines gewissen Temperaturverlustes in das jeweils anschließend genutzte Formwerkzeug gelegt wird. Besonders betriebssicher lässt sich die jeweils abschließende Warmformgebung dann durchführen, wenn die Platinen- bzw. Bauteiltemperatur 850 - 880 °C beträgt.

**[0058]** Die Erwärmung auf die Platinen- bzw. Bauteiltemperatur kann in an sich bekannter Weise im Durchlauf in einem Durchlaufofen erfolgen. Typische Glühzeiten liegen dabei im Bereich von 3 - 15 min. Alternativ ist es jedoch auch möglich, die Erwärmung mittels einer induktiv oder konduktiv arbeitenden Erwärmungseinrichtung vorzunehmen. Dies erlaubt eine besonders schnelle und genaue Erwärmung auf die jeweils vorgegebene Temperatur.

30

**[0059]** Nachfolgend wird die Erfindung von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 das Ergebnis einer GDOS-Messung eines erfindungsgemäßen Überzuges nach der Warmformgebung für die Elemente O, Mn, Zn, Ni und Fe;

35

Fig. 2 das in Fig. 1 dargestellte Messergebnis isoliert für das Element Mn.

**[0060]** Es sind kaltgewalzte und rekristallisierend geglühte sowie dressiergewalzte Bandmaterialproben A - Z - nachfolgend der Einfachheit halber nur als "Proben A - V2" bezeichnet - zur Verfügung gestellt worden, die in einer im kontinuierlichen Durchlauf passierten elektrolytischen Verzinkungslinie mit einer ZinkNickel-Legierungsschicht versehen worden sind. Zusätzlich ist zum Vergleich eine Probe "Z" schmelztauchbeschichtet worden.

40

**[0061]** Für die jeweils aus einem härtbaren Stahl bestehenden Proben A - Z sind die hier wesentlichen Mn-Gehalte in der Spalte "Mn-Gehalt" der Tabelle 2 angegeben. Demnach enthielten die Proben A - Q und Z jeweils Mn-Gehalte von mehr als 0,3 Gew.-%, während die Mn-Gehalte der Proben V1, V2 unterhalb des Grenzwertes von 0,3 Gew.-% lagen.

**[0062]** Jede der bandförmigen Proben A - V2 hat zunächst eine Reinigungsbehandlung durchlaufen, bei der folgende Arbeitsschritte nacheinander absolviert wurden:

45

**[0063]** Zunächst ist die jeweilige Probe A - V2 in einem 60 °C warmen alkalischen Reinigerbad bei einer Verweilzeit von 6 s einer Spritzreinigung mit Bürsteneinsatz unterzogen worden.

**[0064]** Anschließend erfolgte über 3 s eine elektrolytische Entfettung bei einer Stromdichte von 15 A/dm<sup>2</sup>.

**[0065]** Daran schloss sich eine doppelte Klarwasserspüle mit Bürsteneinsatz an. Die Dauer dieser Spülbehandlung betrug jeweils 3 s.

50

**[0066]** Im Folgenden ist für 8 s eine Dekapiierung mit Chlorwasserstoffsäure in einer Konzentration von 150 g/l bei Raumtemperatur durchgeführt worden.

**[0067]** Abschließend erfolgte eine dreistufige Kaskaden-Wasserspülung.

**[0068]** Die derart vorbehandelten Proben A - V2 sind einer elektrolytischen Beschichtung in einer Elektrolysezelle unterzogen worden. In Tabelle 1 sind zu jeder der Proben A - V2 die jeweils eingestellten Betriebsparameter "Zn" = Zn-Gehalt des Elektrolyten in g/l, "Ni" = Ni-Gehalt des Elektrolyten in g/l, "Na2SO4" = Na2SO4-Gehalt des Elektrolyten in g/l, "pH" = pH-Wert des Elektrolyten, "T" = Temperatur des Elektrolyten in °C, "Zellenbauart" = Ausrichtung der Bandanströmung durch den Elektrolyten, "Strömungsgeschwindigkeit" = Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten in m/s

55

und "Stromdichte" = Stromdichte in A/dm<sup>2</sup> angegeben.

**[0069]** Zum Vergleich ist die Probe Z konventionell feuerverzinkt worden.

**[0070]** In Tabelle 2 sind neben den Mn-Gehalten der jeweiligen Proben A - V2 die Eigenschaften der ZnNi-Überzüge verzeichnet, die unter diesen Bedingungen elektrolytisch abgeschieden worden sind. Es zeigt sich, dass bei den Varianten A - H und N - P eine erfindungsgemäße einphasige  $\gamma$ -ZnNi-Beschichtung erhalten worden ist, wogegen bei den Varianten I - K  $\eta$ -Zn, d.h. elementares Zink, und  $\gamma$ -ZnNi nebeneinander vorlagen.

**[0071]** Bei den Varianten L und M ist vor dem Auftrag der ZnNi-Schicht eine dünne Schicht aus reinem Nickel auf das Stahlsubstrat aufgebracht worden (so genannter "Nickel-Flash"). Dabei handelt es sich um reine Nickelabscheidungen, die unter der einphasigen  $\gamma$ -ZnNi-Beschichtung liegen. Da ein solcher mehrschichtiger Aufbau keine positive Wirkung auf die zu erreichenden Eigenschaften hat, sind diese Varianten genauso als nicht erfindungsgemäß bezeichnet worden, wie die nach den Varianten I - K erhaltenen Proben.

**[0072]** Der Ni-Gehalt der Probe Q war zu hoch, so dass auch diese als nicht erfindungsgemäß angesehen worden ist.

**[0073]** Die Proben V1 und V2 sind auf einem Stahl mit einem zu niedrigen Mn-Gehalt erzeugt worden. Daher sind auch diese Proben als nicht erfindungsgemäß bezeichnet, obwohl sie einen erfindungsgemäßen  $\gamma$ -ZnNi-Überzug aufwiesen.

**[0074]** Aus den hinsichtlich des einphasigen Aufbaus ihres ZnNi-Legierungsüberzuges als erfindungsgemäß anzusehenden elektrolytisch beschichteten Proben A - H und N - P sind Platinen 1 bis 23 abgeteilt worden.

**[0075]** Zusätzlich sind von den einen zweischichtigen ZnNi-Überzug mit Nickel-Flash aufweisenden Proben L und M Platinen 31 - 35, von der wegen des zu hohen Ni-Gehaltes ihres Überzuges ebenfalls als nicht erfindungsgemäß anzusehenden Probe Q eine Platine 36, aus den zum Vergleich erzeugten Proben V1 und V2 Platinen 37 - 40 und von der Vergleichsprobe Z eine Platine 41 abgeteilt worden.

**[0076]** Die Platinen 1 bis 41 sind anschließend auf die in Tabelle 3 angegebene Platinentemperatur "T-Ofen" über eine Glühzeit "t-Glüh" erwärmt und in einem konventionellen Warmpresshärtegerät einstufig zu jeweils einem Stahlbauteil warmpressgeformt und so schnell abgekühlt worden, dass sich im Stahlsubstrat Härtegefüge einstellte.

**[0077]** Für jedes der aus den Platinen 1 bis 41 erzeugten Stahlbauteile ist das im Zuge der Warmpressverformung festgestellte Warmumformverhalten beurteilt und geprüft worden, ob es bei der Warmpressformgebung zu einer Rissbildung im jeweiligen Stahlsubstrat gekommen ist. Die Ergebnisse dieser Beurteilung und Prüfung sind ebenfalls in Tabelle 3 eingetragen.

**[0078]** Die aus den Platinen 1 bis 36 und 41 geformten Stahlbauteile sind anschließend einem Salzsprühtest gemäß DIN EN ISO 9227 unterzogen worden. Sofern dabei nach 72h oder 144h eine Korrosion des Grundmetalls festgestellt worden ist, ist die in den Spalten "Grundmetallkorrosion 72h" und "Grundmetallkorrosion 144h" der Tabelle 3 vermerkt.

**[0079]** Es zeigte sich, dass die Stahlbauteile, die aus den Platinen 9 bis 23, die Ni-Gehalte von 9 - 13 Gew.-% in ihrem ZnNi-Legierungsüberzug aufwiesen, neben einem optimalen Umformverhalten überlegene Korrosionsbeständigkeiten besaßen.

**[0080]** Bei dem Stahlbauteil, das aus der konventionell beschichteten, aus der Probe Z gewonnenen Platine 41 geformt worden ist, zeigte sich zwar ein gutes Warmumformverhalten. Sie erfüllte jedoch die an die Vermeidung von Rissbildung ihres Stahlsubstrats gestellten Anforderungen nicht.

**[0081]** Bei den Stahlbauteilen, die aus den Vergleichsproben V1 und V2 abgeteilten Platinen 37 - 40 gefertigt worden sind, zeigten sich Abplatzungen und eine unzureichende Korrosionsbeständigkeit des Überzuges. Da dies ein Ausschlusskriterium darstellte, ist an diesen Stahlbauteilen keine weitere Prüfung mehr durchgeführt worden.

**[0082]** Bei dem GDOS-Messverfahren ("GDOS" = Glow Discharge Optical Emission Spectrometry) handelt es sich um ein Standardverfahren zum schnellen Erfassen eines Konzentrationsprofils von Beschichtungen. Es ist beispielsweise im VDI-Lexikon Werkstofftechnik, hrsg. von Hubert Gräfen, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1993 beschrieben.

**[0083]** In Fig. 1 ist das typische Ergebnis der GDOS-Messung des Korrosionsschutzüberzuges eines in erfindungsgemäßer Weise erzeugten und beschaffenen Stahlbauteils dargestellt. Dabei sind die Gehalte an Mn (kurz gestrichelte Linie), O (gepunktete Linie), Zn (lang gestrichelte Linie), Fe (strich-punktierte Linie) und Ni (durchgezogene Linie) über die Schichtdicke des Überzuges aufgetragen. Es zeigt sich, dass an der Oberfläche des Überzuges eine hohe Konzentration an Mn vorliegt, das vom Stahlsubstrat durch den Überzug an dessen Oberfläche diffundiert ist und dort mit dem Umgebungssauerstoff oxidiert ist. In der ZnNi-Legierungsschicht des Überzuges ist dagegen der Mn-Gehalt deutlich geringer und steigt erst wieder im Stahlsubstrat an. Besonders deutlich wird dies anhand der Fig. 2. Der Ni-Gehalt des Überzuges ist dagegen über seine gesamte Dicke im Wesentlichen konstant.

**[0084]** In einem weiteren Versuch ist ein rekristallisiertes Kaltband zunächst wie bei den voranstehend erläuterten erfindungsgemäßen Proben elektrolytisch mit einem einphasig aus  $\gamma$ -ZnNi-Phase bestehenden ZnNi-Legierungsüberzug überzogen worden. Die Schichtdicke des  $\gamma$ -ZnNi-Legierungsüberzuges betrug 7  $\mu$ m bei einem Ni-Gehalt von 10 %. Anschließend ist auf diesen ZnNi-Legierungsüberzug ebenfalls elektrolytisch eine 5  $\mu$ m dicke, aus reinem Zink bestehende Zn-Schicht aufgetragen worden.

**[0085]** Aus dem so erhaltenen, mit einem zweilagigen Korrosionsschutzüberzug versehenen Kaltband sind Platinen abgeteilt worden, die innerhalb von 5 Minuten auf eine Platinentemperatur von 880 °C erwärmt worden sind. Nach der

## EP 2 290 133 A1

Warmumformung und Härtung lag auf dem erhaltenen Stahlbauteil eine Korrosionsschutzschicht vor. An deren Oberfläche war ebenfalls eine ausgeprägte Mn-Oxidschicht vorhanden, unter der eine Zn-reiche Schicht existierte, unter der wiederum eine auf dem Stahlsubstrat aufliegende ZnNi-Schicht lag.

5

Tabelle 1

10

15

20

25

30

35

| Probe | Zn [g/l]  | Ni [g/l] | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [g/l] | pH Wert | Temp. [°C] | Zellenbauart | Strömungsgeschwindigkeit [m/s] | Stromdichte [A/dm <sup>2</sup> ] |
|-------|---|----------|---------------------------------------|---------|------------|--------------|--------------------------------|----------------------------------|
| A     | 42  | 126      | 28                                    | 1,6     | 65         | horizontal   | 0,3                            | 10                               |
| B     | 42  | 126      | 28                                    | 1,6     | 65         | horizontal   | 0,3                            | 10                               |
| C     | 42  | 126      | 28                                    | 1,6     | 65         | horizontal   | 0,3                            | 10                               |
| D     | 75  | 70       | 23                                    | 1,4     | 60         | vertikal     | 4                              | 40                               |
| E     | 75  | 79       | 23                                    | 1,4     | 60         | vertikal     | 4                              | 40                               |
| F     | 75  | 75       | 23                                    | 1,4     | 60         | vertikal     | 4                              | 40                               |
| G     | 75  | 85       | 23                                    | 1,4     | 60         | vertikal     | 4                              | 40                               |
| H     | 75  | 90       | 25                                    | 1,4     | 63         | vertikal     | 4                              | 40                               |
| I     | 75  | 79       | 23                                    | 1,4     | 60         | horizontal   | 3,5                            | 40                               |
| J     | 105   | 75       | 23                                    | 1,4     | 60         | horizontal   | 4,4                            | 40                               |
| K     | 75  | 79       | 23                                    | 1,4     | 60         | horizontal   | 3,5                            | 40                               |
| L     | 42  | 126      | 28                                    | 1,6     | 65         | vertikal     | 3,5                            | 40                               |
| M     | 42  | 126      | 28                                    | 1,6     | 65         | vertikal     | 3,5                            | 40                               |
| N     | 62  | 75       | 27                                    | 1,6     | 65         | horizontal   | 0,5                            | 20                               |
| O     | 62  | 75       | 27                                    | 1,6     | 65         | horizontal   | 0,5                            | 20                               |
| P     | 62  | 75       | 27                                    | 1,6     | 65         | horizontal   | 0,5                            | 20                               |
| Q     | 36  | 144      | 25                                    | 1,5     | 69         | horizontal   | 0,3                            | 10                               |
| V1    | 75  | 70       | 23                                    | 1,4     | 60         | vertikal     | 4                              | 40                               |
| V2    | 75  | 79       | 23                                    | 1,4     | 60         | vertikal     | 4                              | 40                               |
| Z     | Schmelztauchüberzug - Konventionell feuerverzinkt |          |                                       |         |            |              |                                |                                  |

40

Tabelle 2

45

50

55

| Probe | Mn-Gehalt im Grundwerkstoff [mass-%] | Beschichtung                   |                              |                                      |   | Erfindungsgemäß? |
|-------|--------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|---|------------------|
|       |                                      | Dicke der Ni-Flashschicht [μm] | Dicke des ZnNi-Oberzugs [μm] | Ni-Gehalt des ZnNi-Überzugs [mass-%] | kristallographischer Aufbau des ZnNi-Überzugs |                  |
| A     | 1,3                                  | -                              | 6                            |                                      | γ   | ja               |
| B     | 1,3                                  | -                              | 8                            | 14                                   | γ   | ja               |
| C     | 1,3                                  | -                              | 10                           |                                      | γ   | ja               |
| D     | 1                                    | -                              | 10                           | 9                                    | γ   | ja               |
| E     | 2                                    | -                              | 10                           | 12                                   | γ   | ja               |
| F     | 1                                    | -                              | 15                           | 11                                   | γ   | ja               |
| G     | 1,4                                  | -                              | 8                            | 12                                   | γ   | ja               |
| H     | 1,4                                  | -                              | 7                            | 13                                   | γ   | ja               |

EP 2 290 133 A1

(fortgesetzt)

| 5<br>10<br>15<br>20<br>25 | Probe | Mn-Gehalt im Grundwerkstoff [mass-%] | Beschichtung                                |   |                                      | Erfindungsgemäß? |   |
|---------------------------|-------|--------------------------------------|---|---|--------------------------------------|------------------|---|
|                           |       |                                      | Dicke der Ni-Flashschicht [ $\mu\text{m}$ ] | Dicke des ZnNi-Oberzugs [ $\mu\text{m}$ ] | Ni-Gehalt des ZnNi-Überzugs [mass-%] |                  | kristallographischer Aufbau des ZnNi-Überzugs |
|                           | I     | 1,5                                  | -   | 5   | 10                                   | $\eta+\gamma$    | nein  |
|                           | J     | 1,5                                  | -   | 8   | 9                                    | $\eta+\gamma$    | nein  |
|                           | K     | 1,5                                  | -   | 10  | 11                                   | $\eta+\gamma$    | nein  |
|                           | L     | 1,5                                  | 1   | 8   | 14                                   | $\gamma$         | nein  |
|                           | M     | 1,25                                 | 2   | 7   |                                      | $\gamma$         | nein  |
|                           | N     | 1,25                                 | -   | 6   | 13                                   | $\gamma$         | ja  |
|                           | O     | 1,25                                 | -   | 8   |                                      | $\gamma$         | ja  |
|                           | P     | 2,2                                  | -   | 9   |                                      | $\gamma$         | ja  |
|                           | Q     | 1,3                                  | -   | 8   | 16                                   | $\gamma$         | nein  |
|                           | V1    | 0,1                                  | -   | 10  | 9                                    | $\gamma$         | nein  |
|                           | V2    | 0,2                                  | -   | 10  | 12                                   | $\gamma$         | nein  |
|                           | Z     | 1,2                                  |   |   |                                      | $\eta$           | nein  |

30

35

40

45

50

55

Tabelle 3

| Probe | Platine | Beschichtung  |                       |     | T-Ofen<br>[°C] t<br>Glüh<br>[min] | Warmumformverhalten | Rissbildung | Grundmetallkorrosion<br>72h <sup>2</sup> ) | Grundmetallkorrosion<br>144h <sup>2</sup> ) | Erfindungsgemäß |
|-------|---------|---------------|-----------------------|-----|-----------------------------------|---------------------|-------------|--|---|-----------------|
|       |         | Dicke<br>[µm] | Ni-Gehalt<br>[Gew.-%] |     |                                   |                     |             |  |   |                 |
| A     | 1       | 6             | 14                    | 880 | 5                                 | gut                 | nein        | nein                                       | ja  | ja              |
| B     | 2       | 8             |                       | 880 | 4                                 | gut                 | nein        | nein                                       | ja  | ja              |
| B     | 3       | 8             |                       | 880 | 5                                 | gut                 | nein        | nein                                       | ja  | ja              |
| C     | 4       | 10            |                       | 880 | 6                                 | gut                 | nein        | nein                                       | ja  | ja              |
| C     | 5       | 10            |                       | 880 | 4                                 | gut                 | nein        | nein                                       | ja  | ja              |
| C     | 6       | 10            |                       | 880 | 5                                 | gut                 | nein        | nein                                       | ja  | ja              |
| C     | 7       | 10            |                       | 860 | 7                                 | gut                 | nein        | nein                                       | ja  | ja              |
| C     | 8       | 10            |                       | 860 | 5                                 | gut                 | nein        | nein                                       | ja  | ja              |
| D     | 9       | 10            | 9                     | 880 | 5                                 | gut                 | nein        | nein                                       | nein  | ja              |
| D     | 10      | 10            |                       | 880 | 8                                 | gut                 | nein        | nein                                       | nein  | ja              |
| E     | 11      | 10            | 12                    | 880 | 5                                 | gut                 | nein        | nein                                       | nein  | ja              |
| E     | 12      | 10            |                       | 860 | 8                                 | gut                 | nein        | nein                                       | nein  | ja              |
| F     | 13      | 15            | 10,5                  | 880 | 5                                 | gut                 | nein        | nein                                       | nein  | ja              |
| F     | 14      | 15            |                       | 880 | 5                                 | gut                 | nein        | nein                                       | nein  | ja              |

(fortgesetzt)

| Probe | Platine | Beschichtung       |                       | T-Ofen<br>[°C] t<br>Glüh<br>[min] | Warmumformverhalten | Rissbildung | Grundmetallkorrosion<br>72h <sup>2)</sup>  | Grundmetallkorrosion<br>144h <sup>2)</sup> | Erfindungsgemäß |      |
|-------|---------|--------------------|-----------------------|-----------------------------------|---------------------|-------------|--|--|-----------------|------|
|       |         | Dicke<br>[µm]      | Ni-Gehalt<br>[Gew.-%] |                                   |                     |             |  |  |                 |      |
| H     | 15      | 7                  | 13                    | 880                               | 5                   | gut         | nein   | nein                                       | nein            | ja   |
| N     | 16      | 6                  |                       | 860                               | 7                   | gut         | nein   | nein                                       | nein            | ja   |
| N     | 17      | 6                  |                       | 880                               | 6                   | gut         | nein   | nein                                       | nein            | ja   |
| O     | 18      | 8                  |                       | 860                               | 10                  | gut         | nein   | nein                                       | nein            | ja   |
| O     | 19      | 8                  |                       | 880                               | 8                   | gut         | nein   | nein                                       | nein            | ja   |
| O     | 20      | 8                  |                       | 900                               | 6                   | gut         | nein   | nein                                       | nein            | ja   |
| P     | 21      | 9                  |                       | 860                               | 12                  | gut         | nein   | nein                                       | nein            | ja   |
| P     | 22      | 9                  |                       | 880                               | 10                  | gut         | nein   | nein                                       | nein            | ja   |
| P     | 23      | 9                  |                       | 900                               | 8                   | gut         | nein   | nein                                       | nein            | ja   |
| L     | 31      | (1)8 <sup>1)</sup> | 14                    | 880                               | 3                   | gut         | nein   | ja   | ja              | nein |
| L     | 32      | (1)8 <sup>1)</sup> |                       | 880                               | 4                   | gut         | nein   | ja   | ja              | nein |
| L     | 33      | (1)8 <sup>1)</sup> |                       | 880                               | 5                   | gut         | nein   | ja   | ja              | nein |
| M     | 34      | (2)7 <sup>1)</sup> |                       | 860                               | 4                   | gut         | nein   | ja   | ja              | nein |
| M     | 35      | (2)7 <sup>1)</sup> |                       | 860                               | 5                   | gut         | nein   | ja   | ja              | nein |
| Q     | 36      | 8                  | 16                    | 880                               | 7                   | gut         | nein   | ja   | ja              | nein |
| V1    | 37      | 10                 | 9                     | 860                               | 8                   | schlecht    | Keine weitere Bewertung wegen schlechten<br>Warmumformverhaltens (lokale Abplatzungen) |  |                 | nein |
| V1    | 38      | 10                 |                       | 880                               | 5                   | schlecht    |  |  |                 | nein |
| V2    | 39      | 10                 | 12                    | 880                               | 5                   | schlecht    |  |  |                 | nein |
| V2    | 40      | 10                 |                       | 860                               | 8                   | schlecht    |  |  |                 | nein |
| Z     | 41      | 10                 | -                     | 880                               | 5                   | gut         | ja   | nein                                       | nein            | nein |

1) Werte in () = Dicke des Ni-Flash  
 2) Salzsprühtest gem. DIN EN ISO 9227

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines mit einem metallischen, vor Korrosion schützenden Überzug versehenen Stahlbauteils, umfassend folgende Arbeitsschritte:
- 5
- a) Zurverfügungstellen eines Stahlflachprodukts, das aus einem 0,3 - 3 Gew.-% Mangan enthaltenden Stahlwerkstoff erzeugt ist, der eine Streckgrenze von 150 - 1100 MPa und eine Zugfestigkeit von 300 - 1200 MPa aufweist;
  - 10 b) Beschichten des Stahlflachprodukts mit einem Korrosionsschutzüberzug, der einen auf dem Stahlflachprodukt elektrolytisch abgeschiedenen, einphasig aus  $\gamma$ -ZnNi-Phase bestehenden ZnNi-Legierungsüberzug umfasst, welcher neben Zink und unvermeidbaren Verunreinigungen 7 - 15 Gew.-% Nickel enthält;
  - c) Erwärmen einer aus dem Stahlflachprodukt gebildeten Platine auf eine mindestens 800 °C betragende Platinentemperatur;
  - 15 d) Formen des Stahlbauteils aus der Platine in einem Formwerkzeug, und
  - e) Härten des Stahlbauteils durch Abkühlen von einer Temperatur, bei der sich das Stahlbauteil in einem für die Ausbildung von Vergütungs- oder Härtegefüge geeigneten Zustand befindet, mit einer Abkühlrate, die zur Ausbildung des Vergütungs- oder Härtegefüge ausreicht.
2. Verfahren zum Herstellen eines mit einem metallischen, vor Korrosion schützenden Überzug versehenen Stahlbauteils, umfassend folgende Arbeitsschritte:
- 20
- a) Zurverfügungstellen eines Stahlflachprodukts, das aus einem 0,3 - 3 Gew.-% Mangan enthaltenden Stahlwerkstoff erzeugt ist, der eine Streckgrenze von 150 - 1100 MPa und eine Zugfestigkeit von 300 - 1200 MPa aufweist;
  - 25 b) Beschichten des Stahlflachprodukts mit einem Korrosionsschutzüberzug, der einen auf dem Stahlflachprodukt elektrolytisch abgeschiedenen, einphasig aus einer  $\gamma$ -ZnNi-Phase bestehenden ZnNi-Legierungsüberzug umfasst, welcher neben Zink und unvermeidbaren Verunreinigungen 7 - 15 Gew.-% Nickel enthält;
  - c) Formen des Stahlbauteils aus einer aus dem Stahlflachprodukt gebildeten Platine in einem Formwerkzeug;
  - 30 d) Erwärmen des Stahlbauteils auf eine mindestens 800 °C betragende Bauteiltemperatur;
  - e) Härten des Stahlbauteils durch Abkühlen von einer Temperatur, bei der sich das Stahlbauteil in einem für die Ausbildung von Vergütungs- oder Härtegefüge geeigneten Zustand befindet, mit einer Abkühlrate, die zur Ausbildung des Vergütungs- oder Härtegefüges ausreicht.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Formen des Stahlbauteils (Arbeitsschritt c)) als Vorformen ausgeführt wird und **dass** das Stahlbauteil nach dem Erwärmen (Arbeitsschritt d)) fertig geformt wird.
- 35
4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der ZnNi-Legierungsüberzug auf dem fertigen Stahlbauteil aus  $\gamma$ -ZnNi und  $\Gamma$ -ZnFe besteht.
- 40
5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** beim fertigen Stahlbauteil auf dem Korrosionsschutzüberzug eine Mn-haltige Schicht vorhanden ist, in der Mn in metallischer oder oxidischer Form vorliegt.
- 45
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mn-haltige Schicht 0,1 - 5  $\mu\text{m}$  dick ist.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Mn-Gehalt der Mn-haltigen Schicht 0,1 - 18 Gew.-% beträgt.
8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Korrosionsschutzüberzug vor dem Formen des Stahlbauteils eine zusätzliche Zn-Schicht umfasst, die ebenfalls vor dem Formen des Stahlbauteils auf den ZnNi-Legierungsüberzug aufgetragen wird.
- 50
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zn-Schicht 2,5 - 12,5  $\mu\text{m}$  dick ist.
- 55
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Korrosionsschutzüberzug des fertigen Stahlbauteils eine auf dem nickelhaltenden Legierungsüberzug liegende Zn-reiche Schicht umfasst.
11. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Formen des Stahl-

## EP 2 290 133 A1

bauteils als Warmformen durchgeführt wird und das Formen und Abkühlen des Stahlbauteils in einem Zuge in einem Warmformwerkzeug durchgeführt werden.

- 5
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Formen des Stahlbauteils und das Härten aufeinander folgend in zwei getrennten Schritten durchgeführt werden.
- 10
13. Stahlbauteil mit einem aus einem 0,3 -3 Gew.-% Mangan enthaltenden Stahl bestehenden Stahlsubstrat und einem auf dem Stahlsubstrat aufgetragenen Korrosionsschutzüberzug, der einen auf dem Stahlsubstrat aufliegenden, elektrolytisch abgeschiedenen ZnNi-Legierungsüberzug, der aus  $\gamma$ -ZnNi und  $\Gamma$ -ZnFe besteht, umfasst und an seiner freien Oberfläche eine Mn-haltige Schicht aufweist, in der Mn in metallischer oder oxidischer Form vorliegt.
- 15
14. Stahlbauteil nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** der ZnNi-Legierungsüberzug mehr als 2  $\mu\text{m}$  dick ist.
- 20
15. Stahlbauteil nach einem der Ansprüche 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** der ZnNi-Legierungsüberzug 1 - 15 Gew.-% Ni enthält.
- 25
16. Stahlbauteil nach einem der Ansprüche 13 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Mn-Gehalt der Mn-haltigen Schicht 1 - 18 Gew.-% beträgt.
- 30
17. Stahlbauteil nach einem der Ansprüche 13 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dicke der Mn-haltigen Schicht 0,1 - 5  $\mu\text{m}$  beträgt.
- 35
18. Stahlbauteil nach einem der Ansprüche 13 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Korrosionsschutzüberzug eine auf dem ZnNi-Legierungsüberzug liegende zinkreiche Schicht umfasst.
- 40
19. Stahlbauteil nach einem der Ansprüche 13 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf die Mn-haltige Schicht eine organische Beschichtung aufgetragen ist.
- 45
- 50
- 55

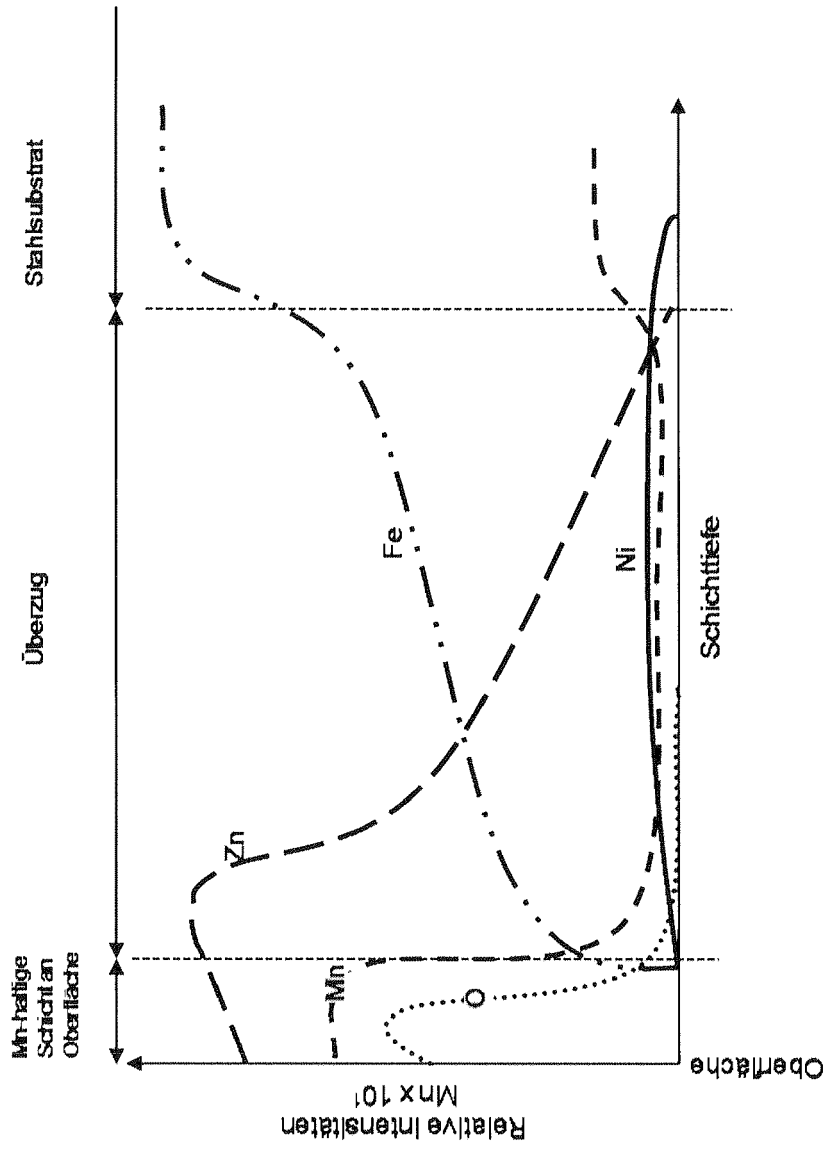


Fig. 1

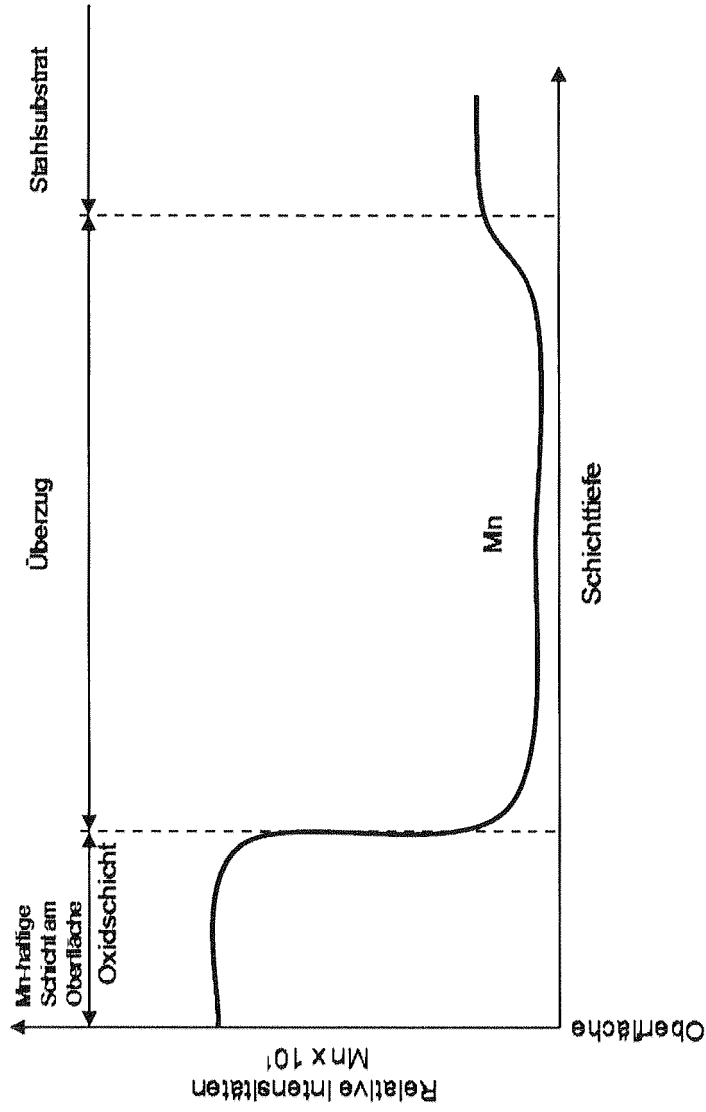


Fig. 2



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 09 16 8605

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |   |   |  |
|---|---|---|--|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile   | Betrifft Anspruch   | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)       |
| A   | DE 10 2007 019196 A1 (MUHR & BENDER KG [DE]) 23. Oktober 2008 (2008-10-23)<br>* das ganze Dokument *<br>-----   | 1-19  | INV.<br>C25D3/56<br>C25D5/48<br>C25D5/50 |
| A   | US 2 315 740 A (SCHOONMAKER JR JAMES M ET AL) 6. April 1943 (1943-04-06)<br>* Zusammenfassung *<br>* Beispiele 1-3 *<br>* Seite 5, Zeile 21 - Zeile 46 *<br>-----   | 1-19  | C21D8/02<br>C23F17/00<br>C23C2/40        |
| A   | WO 2006/045570 A1 (THYSSENKRUPP STEEL AG [DE]; RIEMER MONIKA [DE]; ROGNER INGO [DE]; SCHU) 4. Mai 2006 (2006-05-04)<br>* Zusammenfassung *<br>* Seite 4 *<br>* Seite 6, Absatz 2 *<br>* Seite 10, Absätze 1,2 *<br>* Ansprüche 1-3 *<br>----- | 1-19  |  |
|   |   |   | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)          |
|   |   |   | C25D<br>C21D<br>C23F<br>C23C             |
| 2 Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt   |   |   |  |
| Recherchenort<br><b>München</b>   |   | Abschlußdatum der Recherche<br><b>1. Februar 2010</b>   | Prüfer<br><b>Haering, Christian</b>      |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE<br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |   | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>.....<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |  |

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 09 16 8605

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente 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.

01-02-2010

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentedokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 102007019196 A1                                  | 23-10-2008                    | KEINE                             |                               |
| -----   |                               |                                   |                               |
| US 2315740 A  | 06-04-1943                    | KEINE                             |                               |
| -----   |                               |                                   |                               |
| WO 2006045570 A1                                    | 04-05-2006                    | AU 2005298896 A1                  | 04-05-2006                    |
|   |                               | BR PI0517630 A                    | 14-10-2008                    |
|   |                               | CN 101133178 A                    | 27-02-2008                    |
|   |                               | DE 102004052482 A1                | 11-05-2006                    |
|   |                               | EP 1805342 A1                     | 11-07-2007                    |
|   |                               | JP 2008518100 T                   | 29-05-2008                    |
|   |                               | US 2009098295 A1                  | 16-04-2009                    |
| -----   |                               |                                   |                               |

EPO FORM P/461

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 1143029 B1 [0008] [0009]
- EP 1630244 A1 [0010] [0011]
- DE 3209559 A1 [0012]
- WO 2005021822 A1 [0013] [0014] [0015]
- WO 2005021822 A [0015]
- WO 2005012822 A [0044]