

(19)



(11)

EP 3 585 917 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

29.09.2021 Patentblatt 2021/39

(51) Int Cl.:

C23C 2/12 (2006.01)	C21D 7/13 (2006.01)
C23C 2/26 (2006.01)	C23C 2/28 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01)	C25D 5/48 (2006.01)
C21D 1/673 (2006.01)	C23C 18/16 (2006.01)
C23C 18/18 (2006.01)	C25D 5/44 (2006.01)
C25D 5/50 (2006.01)	C25D 7/06 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **18714124.7**

(22) Anmeldetag: **14.02.2018**

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP2018/053702

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 2018/153755 (30.08.2018 Gazette 2018/35)

(54) **VERFAHREN ZUM BESCHICHTEN VON STAHLBLECHEN ODER STAHLBÄNDERN UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PRESSGEHÄRTETEN BAUTEILEN HIERAUS**

METHOD FOR COATING STEEL SHEETS OR STEEL STRIPS AND METHOD FOR PRODUCING PRESS-HARDENED COMPONENTS THEREFROM

PROCÉDÉ DE REVÊTEMENT DE TÔLES D'ACIER OU DE BANDES D'ACIER ET PROCÉDÉ DE FABRICATION D'ÉLÉMENTS TREMPÉS À LA PRESSE À PARTIR DESDITES TÔLES OU BANDES

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

- **KÖRNER, Kerstin**
47251 Duisburg (DE)
- **DEBEAUX, Marc**
47251 Duisburg (DE)

(30) Priorität: **21.02.2017 DE 102017103492**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

01.01.2020 Patentblatt 2020/01

(74) Vertreter: **Moser Götze & Partner Patentanwälte mbB**

Paul-Klinger-Strasse 9
45127 Essen (DE)

(73) Patentinhaber: **Salzgitter Flachstahl GmbH**
38239 Salzgitter (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A1- 2 045 360	WO-A1-2014/090561
DE-A1-102007 048 504	DE-A1-102009 007 909
DE-A1-102015 210 459	

(72) Erfinder:

- **BEIER, Frank**
47251 Duisburg (DE)

EP 3 585 917 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten eines Stahlbleches oder Stahlbandes, auf das ein aluminiumbasierter Überzug im Schmelztauchverfahren aufgebracht wird und die Oberfläche des Überzugs von einer nativ entstandenen Aluminiumoxidschicht befreit wird. Des Weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von

pressgehärteten Bauteilen aus diesen Stahlblechen oder Stahlbändern mit einer aluminiumbasierten Beschichtung.

[0002] Als aluminiumbasierte Überzüge werden nachfolgend metallische Überzüge verstanden, bei denen Aluminium der Hauptbestandteil in Massenprozent ist. Beispiele für mögliche aluminiumbasierte Überzüge sind Aluminium, Aluminium-Silizium (AS), Aluminium-Zink-Silizium (AZ), sowie dieselben Überzüge mit Beimischungen zusätzlicher Elemente, wie z.B. Magnesium, Mangan, Titan und seltenen Erden.

[0003] Es ist bekannt, dass warmumgeformte Stahlbleche insbesondere im Automobilbau immer häufiger Verwendung finden. Durch den auch als Presshärten bezeichneten Prozess können hochfeste Bauteile erzeugt werden, die vorwiegend im Bereich der Karosserie eingesetzt werden. Das Presshärten kann grundsätzlich mittels zwei verschiedener Verfahrensvarianten durchgeführt werden, nämlich mittels des direkten oder indirekten Verfahrens. Während bei indirekten Verfahren die Prozessschritte des Umformens und Härtens getrennt voneinander ablaufen, finden sie beim direkten Verfahren in einem Werkzeug gemeinsam statt. Im Folgenden wird aber nur das direkte Verfahren betrachtet.

[0004] Beim direkten Verfahren wird eine Stahlblechplatte über die sogenannte Austenitisierungstemperatur (Ac3) aufgeheizt, anschließend wird die so erhitzte Platte in ein Formwerkzeug überführt und in einem einstufigen Umformschritt zum fertigen Bauteil umgeformt und hierbei durch das gekühlte Formwerkzeug gleichzeitig mit einer Geschwindigkeit, die über der kritischen Abkühlgeschwindigkeit des Stahls liegt, abgekühlt, so dass ein gehärtetes Bauteil erzeugt wird.

[0005] Bekannte warmumformbare Stähle für diesen Einsatzbereich sind zum Beispiel der Mangan-Bor-Stahl "22MnB5" und neuerdings auch luftvergütbare Stähle gemäß des europäischen Patent EP 2 449 138 B1.

[0006] Neben unbeschichteten Stahlblechen werden auch Stahlbleche mit einem Verzunderungsschutz für das Presshärten von der Automobilindustrie eingesetzt. Die Vorteile liegen hier neben der erhöhten Korrosionsbeständigkeit des fertigen Bauteils darin, dass die Platten oder Bauteile im Ofen nicht verzundern, wodurch der Verschleiß der Pressenwerkzeuge durch abgeplatzten Zunder reduziert wird und die Bauteile vor der Weiterverarbeitung nicht aufwendig gestrahlt werden müssen.

[0007] Für das Presshärten sind derzeit die folgenden, durch Schmelztauchen aufgebrachten (Legierungs-) Beschichtungen bekannt: Aluminium-Silizium (AS), Zink-Aluminium (Z), Zink-Aluminium-Eisen (ZF/ Galvannealed), Zink-Magnesium-Aluminium-Eisen (ZM), sowie elektrolytisch abgeschiedene Beschichtungen aus Zink-Nickel oder Zink, wobei letztere vor der Warmumformung in eine Eisen-Zink-Legierungsschicht umgewandelt wird. Diese Korrosionsschutzbeschichtungen werden üblicherweise in kontinuierlichen Durchlaufverfahren auf das Warm- oder Kaltband aufgebracht.

[0008] Die Herstellung von Bauteilen mittels Abschrecken von Vorprodukten aus presshärtbaren Stählen durch Warmumformen in einem Umformwerkzeug ist aus dem deutschen Patent DE 601 19 826 T2 bekannt. Hier wird eine zuvor oberhalb der Austenitisierungstemperatur auf 800 - 1200 °C erwärmte und ggf. mit einem metallischen Überzug aus Zink oder auf Basis von Zink versehene Blechplatte in einem fallweise gekühlten Werkzeug durch Warmumformung zu einem Bauteil umgeformt, wobei während des Umformens durch schnellen Wärmeentzug das Blech bzw. Bauteil im Umformwerkzeug eine Abschreckhärtung (Presshärtung) erfährt und durch das entstehende martensitische Härtegefüge die geforderten Festigkeitseigenschaften erreicht.

[0009] Die Herstellung von Bauteilen mittels Abschrecken von mit einer Aluminiumlegierung beschichteten Vorprodukten aus presshärtbaren Stählen durch Warmumformen in einem Umformwerkzeug ist aus dem deutschen Patent DE 699 33 751 T2 bekannt. Hier wird ein mit einer Aluminiumlegierung beschichtetes Blech vor einem Umformen auf über 700 °C erwärmt, wobei eine intermetallisch legierte Verbindung auf Basis von Eisen, Aluminium und Silizium auf der Oberfläche entsteht und nachfolgend das Blech umgeformt und mit einer Geschwindigkeit oberhalb der kritischen Abkühlgeschwindigkeit abkühlt.

[0010] Aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 10 2016 102 504 A1 ist eine aluminiumbasierte Beschichtung für Stahlbleche und -bänder sowie ein Verfahren zu deren Herstellung bekannt. Die Beschichtung umfasst einen aluminiumbasierten Überzug, der in einem Schmelztauchverfahren aufgebracht wird. Anschließend wird eine durch atmosphärische Oxidation entstandene, willkürlich ausgebildete Schicht in einer vorgeschalteten alkalischen Vorbehandlung mit sich fallweiser anschließender saurer Dekapierung entfernt. Auf den von der willkürlich ausgebildeten Schicht befreiten Überzug wird wiederum eine Deckschicht aufgebracht, die Aluminiumoxid und/oder -hydroxid enthält und mittels anodischer Oxidation, Plasmaoxidation oder Heißwasserbehandlung hergestellt wird. Die mittlere Dicke der Deckschicht beträgt weniger als 4 µm und mehr als 0,1 µm.

[0011] Die Offenlegungsschrift EP 2 045 360 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Stahlbauteils, welches mit einem Aluminiumüberzug beschichtet wird, der anschließend noch mit einem Zinküberzug versehen wird. Der Aluminiumüberzug enthält mindestens 85 Gew.-% Al und optional bis zu 15 Gew.-% Si; der Zinküberzug mindestens 90 Gew.-% Zn. Zwischen Aluminium- und Zinkbeschichtung kann vorteilhaft ein Dekapieren des mit dem Aluminiumüberzug

versehenen Stahlflachprodukts vorgenommen werden, um die Oberflächenrauigkeit des Aluminium-Überzuges zu verbessern.

[0012] Auch in der deutschen Offenlegungsschrift DE 10 2009 007 909 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung eines Stahlbauteils offenbart, welches gleichsam mit einem Aluminiumüberzug und anschließend mit einem Aluminiumüberzug versehen wird. Das mit dem Aluminiumüberzug und dem Aluminiumüberzug versehene Stahlflachprodukt wird zusätzlich mit einer Deckschicht beschichtet, die als Hauptbestandteil mindestens ein metallisches Salz der Phosphorsäure enthält. Mögliche Metalle für die Metallphosphatbildung sind unter anderem Fe, Mn, Ti, Co und V, wobei aus dieser Gruppe einzig Mn als besonders vorteilhaft beschrieben wird. Zwischen den einzelnen Beschichtungsschritten kann jeweils eine Reinigung der zu beschichteten Schicht oder des Stahlflachproduktes erfolgen.

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

[0014] Nachteilig bei der Verwendung von aluminiumbasierten Überzügen z.B. aus Aluminium-Silizium (AS), ist jedoch die mangelhafte Lackiereignung des umgeformten Bauteils bei der automobiltypischen kathodischen Tauchlackierung (KTL), wenn eine zu kurze Erwärmungszeit beim Presshärten verwendet wurde. Bei kurzen Erwärmungszeiten weist das KT-lackierte Substrat eine unzureichende Korrosionsbeständigkeit auf.

[0015] Im Gegensatz zu den zinkbasierten Überzügen lassen sich aluminiumbasierte Überzüge nicht oder nur unzureichend phosphatieren und somit kann durch den Phosphatierschritt keine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit erzielt werden. Aus diesen Gründen müssen bisher bei der Verarbeitung von Platinen mit aluminiumbasierten Überzügen mittels Presshärtung Mindesterwärmzeiten der Platine eingehalten werden, wodurch der Überzug mit Eisen durchlegiert und sich eine Oberfläche ausbildet, die eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit des lackierten Bauteils bewirkt.

[0016] Das Durchlegieren des Überzugs mit Eisen und die Ausbildung einer korrosionsbeständigen Oberfläche erfordern allerdings eine entsprechend lange Verweildauer im üblicherweise verwendeten Rollenherdofen, wodurch lange Öfen notwendig sind, um hinreichende Taktzeiten zu ermöglichen. Die Wirtschaftlichkeit des Pressformhärtens wird damit reduziert. Längere Öfen sind teurer in der Anschaffung und im Betrieb und haben zudem einen sehr großen Platzbedarf. Die Mindestverweildauer wird somit durch den Überzug bestimmt und nicht durch das Grundmaterial, für das lediglich die Erreichung der notwendigen Austenitisierungstemperatur notwendig wäre. Zudem wird die Korrosionsbeständigkeit durch das stärkere Auflegieren mit Eisen verringert, da der Aluminiumgehalt in der Legierungsschicht mit der Ofenverweilzeit abnimmt und der Eisengehalt ansteigt.

[0017] Ein weiterer Nachteil von bekannten AS-Überzügen besteht darin, dass bei sehr kurzen Glühzeiten, das heißt, wenn keine Durchlegierung des Überzugs mit dem Grundmaterial erfolgt ist, die Schweißbarkeit im Widerstandspunktschweißverfahren (WP-Schweißen) des pressformgehärteten Bauteils äußerst schlecht ist. Dies drückt sich z.B. in einem nur sehr kleinen Schweißbereich aus. Ursächlich hierfür ist unter anderem ein sehr geringer Übergangswiderstand bei kurzen Glühzeiten.

[0018] Aus der Offenlegungsschrift DE 10 2015 210 459 A1 ist ein Verfahren zur Warmumformung eines Stahlbauteils bekannt, welches in einem Wärmebehandlungsschritt in einen Bereich vollständiger oder teilweiser Austenitisierung erwärmt wird, und das erwärmte Stahlbauteil in einem Umformschritt sowohl warmumgeformt als auch abschreckgehärtet wird, wobei dem Wärmebehandlungsschritt ein erster Vorbehandlungsschritt prozesstechnisch vorgelagert ist, in dem in einem das Stahlbauteil zum Schutz vor Verzunderung im Wärmebehandlungsschritt mit einer korrosionsfesten Schutzschicht versehen wird. Dabei erfolgt vor der Durchführung des Wärmebehandlungsschritts in einem zweiten Vorbehandlungsschritt eine Oberflächenoxidation, in der eine reaktionsträge, korrosionsfeste Oxidationsschicht auf der Zunderschutzschicht gebildet wird, mittels derer ein abrasiver Werkzeugverschleiß im Umformschritt reduziert wird. Die Oberflächenoxidation kann prozesstechnisch beispielsweise durch eine Beizpassivierung erfolgen.

[0019] Als nachteilig aus dem dort beschriebenen Stand der Technik wird unter anderem angesehen, dass sich durch die Aluminium-Silizium-Beschichtung eine raue harte Oberflächenstruktur des Stahlbauteils ergibt, was beim Presshärten zu einem starken Werkzeugverschleiß führt. Mittels der zusätzlichen Oxidationsschicht soll die Rauheit der Metalloberfläche des Stahlbauteils reduziert werden, wodurch sich der abrasive Werkzeugverschleiß im Umformschritt reduzieren soll.

[0020] Nachteilig ist hierbei allerdings, dass durch eine Oberflächenoxidation vor der Wärmebehandlung bedingt durch die Reduzierung der Oberflächenrauheit, die Lackhaftung auf dem pressformgehärteten Bauteil und die Schweißbarkeit nicht verbessert wird. Zudem ist der zusätzliche Schritt der Oberflächenoxidation zeit- und energieaufwändig und steigert damit die Herstellkosten erheblich.

[0021] Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, ein kostengünstiges Verfahren zum Beschichten von Stahlblechen oder Stahlbändern anzugeben, welches eine hervorragende Eignung der Stahlbleche oder Stahlbänder zur Herstellung von Bauteilen mittels Presshärtung und deren Weiterverarbeitung liefert. Insbesondere soll die Ofenverweildauer reduziert

und trotzdem eine gute WP-Schweißbarkeit und Korrosionsbeständigkeit am pressformgehärteten Bauteil nach dem Lackieren gewährleistet werden. Des Weiteren soll ein Verfahren zur Herstellung von pressgehärteten Bauteilen aus derartigen Stahlblechen oder Stahlbändern angegeben werden.

[0022] Die Lehre der Erfindung umfasst das Beschichten eines Stahlbleches oder Stahlbandes, auf das ein aluminiumbasierter Überzug im Schmelztauchverfahren aufgebracht wird und das Befreien der Oberfläche des Überzugs von einer nativ entstandenen Aluminiumoxidschicht, dadurch gekennzeichnet, dass anschließend auf der befreiten Oberfläche des Überzugs Übergangsmetalle oder Übergangsmetallverbindungen zur Bildung einer Auflage abgeschieden werden.

[0023] Der zuvor verwendete Begriff befreit ist im Sinne von soweit technisch möglich von der nativ entstandenen Aluminiumoxidschicht befreit zu verstehen.

[0024] Vorzugsweise ist hierbei die Auflage ein flächiger Niederschlag. Demnach kann eine vollflächige Auflage vorliegen oder eine nicht notwendigerweise deckende Auflage. Die deckende Auflage kann netzartig mit geordneter oder ungeordneter Struktur beziehungsweise Verteilung sein, die dann eine Schicht aus punktförmigen Auflagen und Fehlstellen ist.

[0025] Eine Auflage mit einem Schichtgewicht - bezogen auf Eisen - wird im Bereich von 7 bis 25 mg/m², vorzugsweise 10 bis 15 mg/m², abgeschieden.

[0026] Des weiteren umfasst die Lehre der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von pressgehärteten Bauteilen aus Stahlblechen oder Stahlbändern mit einer aluminiumbasierten Beschichtung, wobei die erfindungsgemäß behandelten Stahlbleche oder Stahlbänder mit dem Ziel einer Härtung zumindest bereichsweise auf eine Temperatur über Ac3 erhitzt werden, anschließend bei dieser Temperatur umgeformt und danach mit dem Ziel einer Härtung mit einer Geschwindigkeit abgekühlt werden, die zumindest bereichsweise oberhalb der kritischen Abkühlgeschwindigkeit liegt.

[0027] Bekannt ist, dass reines Al₂O₃ ein nahezu optimales Pilling-Bedworth-Verhältnis aufweist, was die Ausbildung wirkungsstarker Passivschichten fördert. Bei umfangreichen Untersuchungen wurde erkannt, dass dadurch die insbesondere während der Wärmebehandlung im Zuge der Pressformhärtung unbehandelter AS-Überzüge gebildeten Aluminiumoxidschichten mit in der Regel unter 10 nm extrem dünn bleiben und damit bezüglich der geforderten Verbesserung der Widerstandspunktschweißbarkeit und Korrosionsbeständigkeit unwirksam sind.

[0028] Vorteilhafter Weise wird auf dem Überzug mit den aufgetragenen Metallen und/oder deren Verbindungen unter einer Atmosphäre mit Sauerstoff oder unter Wasserdampf eine Aluminiumoxidschicht mit Mischoxiden aus den Metallen und/oder deren Verbindungen gebildet. Überraschend wurde bei den Untersuchungen festgestellt, dass durch Entfernen der nativ entstandenen Oxidschicht eines AS-Überzugs, gefolgt von der Abscheidung bestimmter Metalle oder deren Verbindungen (vorzugsweise Fe und seine Verbindungen), die mit Al₂O₃ Mischoxide bilden können (z.B. Korund, Eskolait, Hämatit, Karelinit, Tistarit, Ilmenite, Perowskite und/oder Spinelle), die erneute Ausbildung einer dünnen Aluminiumoxidschicht vor und während der Wärmebehandlung verhindert wird. Vorzugsweise wird die Aluminiumoxidschicht mit den Mischoxiden in einem Ofen mit einer Temperatur > 750 °C, vorzugsweise von 850 bis 950 °C, und einer Ofenverweildauer > 90 s, vorzugsweise 120 bis 180 s, gebildet.

[0029] Stattdessen bildet sich eine aluminiumreiche Oxidschicht, die mit Kationen der zuvor abgeschiedenen Stoffe dotiert ist. Diese Kationen unterdrücken die oben beschriebene Selbstbegrenzung des Oxidschichtwachstums und ermöglichen somit das Wachstum wesentlich dickerer Aluminiumoxidschichten während der Wärmebehandlung, wobei Oxidschichtdicken von über 80 nm erreicht werden können, die im Vergleich zu dünneren Aluminiumoxidschichten eine deutlich bessere Widerstandspunktschweißbarkeit und besseres Korrosionsverhalten im KT-lackierten Zustand bewirken.

[0030] Der Kern der Erfindung besteht also darin, dass der Al-basierte metallische Überzug insbesondere vor der Wärmebehandlung chemisch so behandelt wird, dass er von seiner nativ entstandenen Oxidschicht befreit und bestimmte Metalle oder deren Verbindungen, die mit Al₂O₃ Mischoxide bilden können, auf der Oberfläche des Überzugs abgeschieden werden. Diese verhindern die Bildung einer reinen Aluminiumoxidschicht während der Wärmebehandlung vor dem Presshärten. Stattdessen werden die abgeschiedenen Stoffe teilweise oder vollständig in die sich neu bildende Oxidschicht eingebaut.

[0031] Durch diese Dotierung mit Metall- oder Übergangsmetallkationen wächst die Oxidschicht im Zuge der Wärmebehandlung auf sehr viel größere Dicken (>80 nm) an als bei unbehandelten Al-basierten Überzügen (<10 nm). Eine Selbstbegrenzung des Aluminiumoxidwachstums wird vermieden.

[0032] Anders als in der Offenlegungsschrift DE 10 2015 210 459 A1 beschrieben, wird die im Kern eigenschaftsverbessernde Modifikation der AS-Oberfläche, nämlich die Entstehung bzw. die Ausbildung einer dicken Aluminiumoxidschicht, nicht vor der Wärmebehandlung vollzogen, sondern in-situ, im Zuge der Wärmebehandlung für die Presshärtung erreicht. Hierbei wächst die eigenschaftsbestimmende, dicke Aluminiumoxidschicht erst im Zuge der Wärmebehandlung im Ofen.

[0033] Der technische Vorteil ist, dass die In-situ-Erzeugung der Oxidschicht, Ressourcen und Energie spart und mit einfacher und bestehender Anlagentechnik hocheffizient umgesetzt werden kann.

[0034] Im erfindungsgemäßen Verfahren entstehen unter den in Tabelle 1 beschriebenen Ofenverweildauern bei 950 °C Ofentemperatur sehr dicke Oxidschichten von bis zu 250 nm. Erfindungsgemäß erzeugte Bauteile weisen die in

Tabelle 2 beschriebenen großen Schweißbereiche im Widerstandpunktschweißen sowie eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit im KT-lackierten Zustand auf Tabelle 3, wenn sie im Korrosionswechsellast gemäß Volkswagen PV1210 geprüft werden.

[0035] Die erfindungsgemäße Behandlung besteht aus dem Aufbringen von Übergangsmetallen oder Übergangsmetallverbindungen aus der Gruppe Titan, Vanadium, Chrom, Eisen, und Mangan und/oder deren Verbindungen, nahezu vollständig Eisen und/oder dessen Verbindungen, auf den Al-basierten metallischen Überzug mittels einer chemischen Abscheidung, vorzugsweise in einem nasschemischen Prozess. Dieser besteht mindestens aus dem Aufbringen einer Lösung von Verbindungen der oben angeführten Elemente, die in außenstromloser Reaktion mit dem Al-basierten metallischen Überzug reagieren. Der Begriff außenstromlos wird im Sinne von nicht elektrolytisch verwendet. Vorzugsweise erfolgt chemische Abscheidung mittels einer Spritz-, Tauch-, oder Rollapplikation.

[0036] Auch ist bevorzugt vorgesehen, dass die Entfernung der atmosphärisch entstandenen nativen Oxidschicht und die chemische Abscheidung in einem einzigen Prozessschritt erfolgen. Hierfür können die beiden Behandlungsschritte in einer an eine Schmelztauchbeschichtungsanlage nachgeschalteten oder zu der Schmelztauchbeschichtungsanlage separaten kontinuierlich arbeitenden Beschichtungsanlage durchgeführt werden.

[0037] Vorzugsweise wird diese Behandlung in Gegenwart von Verbindungen anderer Metalle beispielsweise aus der Gruppe Cobalt, Molybdän und Wolfram und/oder deren Verbindungen durchgeführt. Zum Beispiel beschleunigen Molybdate, Wolframate oder Cobaltnitrat die Abscheidung des Eisens merklich, werden aber nur in geringem Umfang selbst abgeschieden, wodurch das erfindungsgemäße Verfahren noch effizienter wird. Bevorzugt werden jedoch Eisen oder seine Verbindungen abgeschieden, weil Eisen bzw. Eisenverbindungen leicht verfügbar, preisgünstig und nicht toxisch sind. Außerdem ist Eisen bereits im Grundwerkstoff enthalten.

[0038] Die Entfernung der nativ entstandenen Oxidschicht und Abscheidung der erfindungsgemäßen Stoffe kann bei Verwendung alkalischer Medien vorteilhaft auch simultan in einem einzigen nasschemischen Schritt durchgeführt werden. Derartige Abscheideprozesse können in kontinuierlich arbeitenden Anlagen bei Bandgeschwindigkeiten von bis zu 120 m/min oder mehr durchgeführt werden. Der erforderliche Wirkstoffaufwand kann dabei weniger als 100 mg/m² betragen.

[0039] Die Metalle und deren chemische Verbindungen können erfindungsgemäß auch durch elektrolytische Abscheidung aufgebracht werden. Dazu wird die nativ entstandene Oxidschicht des Al-basierten Überzugs (z.B. AS) mit alkalischer Dekapierung entfernt, gespült und das Metall oder die chemische Verbindung aus einem Elektrolyten elektrochemisch abgeschieden. Bei der elektrochemischen Nachbehandlung in wässrigen Medien wird vorteilhaft eine Elektrolyttemperatur von 20 °C bis 85 °C eingehalten und bei Stromdichten zwischen 0,05 und 150 A/dm² gearbeitet. Bei der Verwendung ionischer Flüssigkeiten zur Metallabscheidung können auch Elektrolyttemperaturen größer oder gleich 85 °C angewendet werden. Die Behandlung des Metallbandes kann in einer kontinuierlichen Bandanlage mit Prozessgeschwindigkeiten von bis zu 120 m/min oder mehr durchgeführt werden.

[0040] Durch die erfindungsgemäße Behandlung der aluminiumbasierten Beschichtung, bestehend aus der Entfernung der zunächst entstandenen nativen Oxidschicht und anschließender Behandlung der AS-Oberfläche mit metallhaltigen Lösungen, kann zudem bei der nachfolgenden Weiterverarbeitung des Stahlbleches durch Warmumformung bzw. Presshärtung, eine Verkürzung der Mindestverweilzeit im Ofen erreicht werden, was die Produktivität erheblich steigert. Bei unbehandelten AS-Überzügen wird die Mindestverweilzeit im Ofen für das Wachsen der Oxidschicht durch die Anforderung an die Schweißbarkeit im Widerstandpunktschweißen und die Korrosionsbeständigkeit im KT-lackierten Zustand bestimmt.

[0041] Bei den Untersuchungen wurde festgestellt, dass ab einem Schichtgewicht von ca. 10 mg/m² auf der AS-Oberfläche aufgetragenen Wirkstoff, bezogen auf das Leitelement Eisen, sich eine deutliche Verkürzung der Mindesthaltezeit in der Wärmebehandlung zeigt. Konkret wies ein 1,2 mm dickes Substrat einer für das Pressformhärten geeigneten Stahllegierung (22MnB5) mit AS-Überzug (150g/m²) mit einer Eisenaufgabe von ca. 15 mg/m² bereits nach einer Ofenverweildauer von 3 min bei 950 °C Ofentemperatur Eigenschaften auf, die bei unbehandelten Proben gleicher Blechdicke erst nach 6 min Ofenverweildauer erreicht werden. Die notwendige Ofenverweildauer konnte damit im Vergleich zum Standardprozess halbiert werden.

[0042] Die Figuren 1 und 2 zeigen das Tiefenprofil für die Elemente Al, Fe und O nach dem Presshärten von Blechen mit einem AS-Überzug mit einer erfindungsgemäßen Behandlung mit einer eisenhaltigen Lösung (Figur 2) im Vergleich zu einem unbehandelten Blech (Figur 1) bei einer Ofenverweildauer von 6 min und einer Ofentemperatur von 950 °C an Luftatmosphäre. In Figur 2 deutlich erkennbar ist der tiefergehende Sauerstoffeintrag bei der erfindungsgemäß behandelten Probe, was auf eine deutlich dickere Oxidschicht im Vergleich zur unbehandelten Probe hinweist. Zudem ist die Anreicherung von Eisen in der Oxidschicht deutlich zu erkennen.

[0043] Die erfindungsgemäße Behandlung der Oberfläche des beschichteten Stahlbandes kann vorteilhaft in einem dem Prozessteil einer kontinuierlich produzierenden Schmelztauchbeschichtungsanlage nachgeschalteten Behandlungsteil oder einer separaten Anlage, zum Beispiel über Spritzbalken mit Düsen, in einem Tauchprozess sowie mittels einer elektrolytischen Abscheidung oder Sprayelektrolyse, jeweils auch in Kombination, erfolgen. Bei der separaten Anlage kann es sich z.B. um eine Bandbeschichtungs- oder eine elektrolytische Bandveredelungsanlage handeln. Eine

der erfindungsgemäßen Behandlung vorgeschaltete alkalische Reinigung und abschließendem Spülen des mit einer aluminiumbasierten Beschichtung versehenen Stahlbleches oder Stahlbandes, beseitigt dabei vorteilhaft, die durch atmosphärische Oxidation entstandene (native) Oxidschicht und schafft dadurch einen definierten Ausgangszustand für die erfindungsgemäße Abscheidung metallischer Spezies.

[0044] Die Behandlung der Oberfläche kann erfindungsgemäß über die gesamte Bandoberfläche oder auch nur partiell bzw. ein- oder beidseitig erfolgen. Im Falle der außenstromlosen Behandlung kann durch Konzentration der Einsatzlösung, deren Temperatur, den Spritzdruck, die Scherung der aufgespritzten Lösung relativ zur Oberfläche des zu behandelnden Metallbandes sowie dem mit der Oberfläche in Kontakt gebrachten Volumens die molare Menge der abgeschiedenen Metallspezies verändert werden. Bei elektrolytischer Abscheidung wird die abgeschiedene molare Menge der Metallspezies durch Elektrolytzusammensetzung, Strömungsverhältnisse, Temperatur, Stromdichte und Behandlungszeit bestimmt.

Ausführungsbeispiele:

[0045] Erfindungsgemäße Vorbehandlungen der Proben sind beispielsweise wie folgt: Das AS-beschichtete Blech wird in einer metallkationenhaltigen alkalischen Lösung bei einer Temperatur von 50 °C einige Sekunden einer Tauchbehandlung unterzogen. Dabei wird die nativ entstandene Oxidschicht entfernt und die eisenhaltige Schicht aufgebracht.

[0046] Alternativ wird das AS-beschichtete Blech zur Entfernung der nativ entstandenen Oxidschicht in einer 20%igen Natronlauge 30 s bei Raumtemperatur einer Tauchbehandlung unterzogen. Anschließend erfolgt Spülen mit vollentsalztem Wasser. Daran schließt sich die elektrolytische Abscheidung einer eisenhaltigen Schicht bei einer Elektrolyttemperatur von 50 °C an. Die Abscheidung erfolgt für jeweils 1 bzw. 10 s bei einer Stromdichte von 23 A/dm².

[0047] Versuchsparameter zum Presshärten

- Ofentemperatur für die Wärmebehandlung: 950 °C
- Atmosphäre: Umgebungsluft
- Ofenverweildauer (bei Blechdicke bis 1,5 mm): 2, 3, 4, 6 min
- danach Abkühlen im gekühlten Flachwerkzeug auf <200°C

[0048] Tabelle 1 zeigt für die rein nasschemische Vorbehandlung der Proben, dass die Dicke der Aluminiumoxidschichten signifikant mit zunehmender Wirkstoffbelegung (Fe) und Verweildauer im Ofen zunimmt. Ohne erfindungsgemäße Behandlung ist die Schichtdicke der Oxidschicht kleiner 10 nm. Bei einer Eisen-Auflage von ca. 7 mg/m² und Verweildauer von 2, 3 oder 4 min. wird noch keine signifikante Schichtausbildung erreicht. Dies gilt auch für eine Eisen-Auflage von ca. 11 mg/m² und ein Verweildauer von 2 min.

Tabelle 1: Schichtausbildung an der Probenoberfläche in Abhängigkeit der Eisenauflage und Ofenverweildauer

Auflage Eisen / mg/m ²	Ofenverweildauer/ min			
	2	3	4	6
	Schichtdicke oberste Schicht / nm			
ca. 7	keine signifikante Schichtausbildung			170
ca. 11		140	200	230
ca. 15	150	220	230	250

[0049] Tabelle 2 verdeutlicht, dass die vorbehandelten und an Luftatmosphäre pressgehärteten AS-Proben mit eisenhaltiger Beschichtung auch nach kurzen Glühzeiten schon einen ausgeprägten Schweißbereich aufweisen. Ohne erfindungsgemäße Behandlung ist bei kurzen Glühzeiten kein messbarer Schweißbereich vorhanden.

Tabelle 2: Schweißbereich nach SEP1220-2 in Abhängigkeit der Eisenauflage und Glühzeit

Auflage Eisen / mg/m ²	Ofenverweildauer/ min			
	2	3	4	6
	Schweißbereich / kA			
ca. 7	2,2	2,1	2,1	1,2
ca. 11	2,2	2	1,7	1,7

EP 3 585 917 B1

(fortgesetzt)

Auflage Eisen / mg/m ²	Ofenverweildauer/ min			
	2	3	4	6
	Schweißbereich / kA			
ca. 15	2,5	2,1	1,7	1,6

[0050] Die Unterwanderung am Ritz nach 12 Wochen im Korrosionstest Volkswagen PV 1210 ist an Proben mit erfindungsgemäßer Behandlung geringer als an unbehandelten Proben wie in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Unterwanderung nach 12 Wochen Volkswagen PV 1210 an KT-lackierten Proben in Abhängigkeit der Eisenauflage und Glühzeit

Ofenverweildauer / min	Eisenauflage / mg/m ²	Unterwanderung (UW) am Ritz / mm nach 12. Wochen VW PV1210
2	ca. 11	UW < 1
	ca. 15	UW < 1
3	ca. 7	UW < 1
	ca. 11	UW < 1
	ca. 15	UW < 1
4	ca. 7	UW < 1
	ca. 11	UW < 1
	ca. 15	UW < 1
6	ca. 7	UW < 1
	ca. 11	UW < 1,5
	ca. 15	UW < 1,5
ohne erfindungsgemäße Behandlung		
2,5	0	UW > 2 oder starke Filiformkorrosion
6	0	1,5 < UW < 2

[0051] Figur 3 zeigt beispielhaft einen Querschliff an einem Blechabschnitt mit AS-Beschichtung und erfindungsgemäßer, außenstromlos abgeschiedener Behandlung mit einer Eisenauflage von ca. 15 mg/m² nach Presshärten. Die Ofenverweildauer betrug 3 min bei einer Ofentemperatur von 950 °C unter Luftatmosphäre.

[0052] Hierbei bezeichnet A den Grundwerkstoff; B die Diffusionszone bestehend aus einer Matrix des Grundwerkstoffs in die Al und Si aus dem Überzug diffundiert sind; C eine Schicht die reich an Fe-Al-Phasen ist; D die Legierungszone, bestehend aus verschiedenen Al-Fe, Al-Fe-Si-Phasen; E die Oxidschicht aus Aluminium- und Eisenoxid; F die Einbettmasse.

Patentansprüche

- Verfahren zum Beschichten eines Stahlbleches oder Stahlbandes, auf das ein aluminiumbasierter Überzug im Schmelztauchverfahren aufgebracht wird, die Oberfläche des Überzugs von einer nativ entstandenen Aluminiumoxidschicht befreit wird und anschließend auf der befreiten Oberfläche des Überzugs Übergangsmetalle oder Übergangsmetallverbindungen zur Bildung einer Auflage abgeschieden werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Auflage als flächiger Niederschlag und mit einem Schichtgewicht - bezogen auf Eisen - im Bereich von 7 bis 25 mg/m², vorzugsweise 10 bis 15 mg/m², abgeschieden wird, die Übergangsmetalle oder die Übergangsmetallverbindungen mindestens ein chemisches Element aus der Gruppe Titan, Vanadium, Chrom, Mangan oder Eisen und/oder dessen Verbindungen umfassen und die Übergangsmetalle oder die Übergangsmetallverbindungen überwiegend beziehungsweise nahezu vollständig Eisen oder dessen Verbindungen umfassen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Abscheiden der Übergangsmetalle oder der Übergangsmetallverbindungen in Gegenwart von mindestens einem weiteren chemischen Element aus der Gruppe Cobalt, Molybdän, Wolfram und/oder deren Verbindungen erfolgt.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** Abscheiden der Übergangsmetalle oder der Übergangsmetallverbindungen durch eine chemische Abscheidung; insbesondere mittels einer Spritz-, Tauch-, oder Rollapplikation erfolgt.
- 10 4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Entfernung der atmosphärisch entstandenen nativen Oxidschicht und die chemische Abscheidung in einem einzigen Prozessschritt erfolgen.
- 15 5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die beiden Behandlungsschritte in einer an eine Schmelztauchbeschichtungsanlage nachgeschalteten oder zu der Schmelztauchbeschichtungsanlage separaten kontinuierlich arbeitenden Beschichtungsanlage durchgeführt werden.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Abscheiden der Übergangsmetalle oder der Übergangsmetallverbindungen elektrolytisch erfolgt.
- 20 7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das elektrolytische Aufbringen der Übergangsmetalle oder Übergangsmetallverbindungen in einem wässrigen Medium als Elektrolyt erfolgt mit einer Elektrolyttemperatur von 25 °C bis 85 °C, bei Stromdichten zwischen 0,05 und 150 A/dm².
- 25 8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf dem Überzug mit der Auflage unter einer Atmosphäre mit Sauerstoff oder unter Wasserdampf eine Aluminiumoxidschicht mit Mischoxiden aus der Auflage gebildet wird.
- 30 9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aluminiumoxidschicht mit den Mischoxiden in einem Ofen mit einer Temperatur > 750 °C, vorzugsweise von 850 bis 950 °C, und einer Ofenverweildauer > 90 s, vorzugsweise 120 bis 180 s, gebildet wird.
- 35 10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** durch eine Bildung der Mischoxide eine Selbstbegrenzung des Schichtwachstums des Aluminiumoxids vermieden wird.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Mischoxide Korund, Eskolait, Hämatit, Karelianit, Tistarit, Ilmenite, Perowskite und/oder Spinelle gebildet werden.
- 40 12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** als aluminiumbasierter Überzug Aluminium, Aluminium-Silizium (AS) oder Aluminium-Zink-Silizium (AZ) mit optionalen Beimischungen zusätzlicher Elemente, wie beispielsweise Magnesium, Mangan, Titan und seltenen Erden, auf das Stahlblech oder Stahlband aufgebracht wird.
- 45 13. Verfahren zur Herstellung von pressgehärteten Bauteilen aus Stahlblechen oder Stahlbändern mit einer aluminiumbasierten Beschichtung hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Stahlbleche oder Stahlbänder zumindest bereichsweise auf eine Temperatur über Ac3 erhitzt werden, anschließend bei dieser Temperatur umgeformt und danach mit dem Ziel einer Härtung mit einer Geschwindigkeit abgekühlt werden, die zumindest bereichsweise oberhalb der kritischen Abkühlgeschwindigkeit liegt.
- 50 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** für die Stahlbleche oder Stahlbänder ein durch Wärmebehandlung härtpbarer Stahl, bevorzugt ein mit Mangan und Bor legierter Vergütungsstahl, besonders bevorzugt ein 22MnB5, verwendet wird.

Claims

- 55 1. Method for coating a steel sheet or steel strip, to which an aluminum-based coat is applied in a hot-dip process, the surface of the coat being freed from a naturally occurring aluminum oxide layer and then transition metals or transition metal compounds being deposited on the freed surface of the coat in order to form a top layer, **characterized in**

that the top layer is deposited as a planar deposit and having a layer weight-based on iron-in the range of 7 to 25 mg/m², preferably 10 to 15 mg/m², the transition metals or the transition metal compounds comprising at least one chemical element from the group of titanium, vanadium, chromium, manganese, or iron and/or the compounds thereof and the transition metals or the transition metal compounds predominantly or almost completely comprising iron or the compounds thereof.

2. Method according to claim 1, **characterized in that** the transition metals or the transition metal compounds are deposited in the presence of at least one further chemical element from the group of cobalt, molybdenum, tungsten, and/or the compounds thereof.
3. Method according to either claim 1 or claim 2, **characterized in that** the transition metals or the transition metal compounds are deposited by a chemical deposition, in particular by means of a spraying, dipping, or rolling application.
4. Method according to at least one of claims 1 to 3, **characterized in that** the removal of the atmospherically occurring, natural oxide layer and the chemical deposition are performed in a single method step.
5. Method according to claim 4, **characterized in that** the two treatment steps are performed in a continuously operating coating installation which is located downstream of a hot-dip coating installation or is separate from the hot-dip coating installation.
6. Method according to at least one of claims 1 to 3, **characterized in that** the transition metals or the transition metal compounds are deposited electrolytically.
7. Method according to claim 6, **characterized in that** the transition metals or transition metal compounds are applied electrolytically in an aqueous medium as the electrolyte at an electrolyte temperature of 25°C to 85°C and current densities between 0.05 and 150 A/dm².
8. Method according to at least one of claims 1 to 7, **characterized in that** an aluminum oxide layer having mixed oxides from the top layer is formed on the coat with the top layer when exposed to an oxygen atmosphere or when exposed to steam.
9. Method according to claim 8, **characterized in that** the aluminum oxide layer with the mixed oxides is formed in a furnace at a temperature of >750°C, preferably from 850 to 950°C, and a furnace dwell time of >90 s, preferably 120 to 180 s.
10. Method according to at least one of claims 1 to 9, **characterized in that** the formation of the mixed oxides prevents self-limitation of the layer growth of the aluminum oxide.
11. Method according to at least one of claims 8 to 10, **characterized in that** corundum, eskolaite, hematite, karelianite, tistarite, ilmenite, perovskite, and/or spinel are formed as mixed oxides.
12. Method according to at least one of claims 1 to 11, **characterized in that** aluminum, aluminum-silicon (AS), or aluminum-zinc-silicon (AZ) with optional admixtures of additional elements, such as magnesium, manganese, titanium, and rare earths, is applied to the sheet steel or steel strip as an aluminum-based coat.
13. Method for producing press-hardened components consisting of steel sheets or steel strips having an aluminum-based coat produced according to at least one of claims 1 to 12, **characterized in that** the steel sheets or steel strips are heated at least in regions to a temperature above Ac₃, are subsequently formed at this temperature and thereafter are cooled, with the aim of hardening, at a rate which is above the critical cooling rate at least in regions.
14. Method according to any of claims 1 to 13, **characterized in that** a steel that can be hardened by heat treatment, preferably a heat-treatable steel alloyed with manganese and boron, particularly preferably 22MnB5, is used for the steel sheets or steel strips.

Revendications

- 5 1. Procédé de revêtement d'une tôle d'acier ou d'une bande d'acier sur laquelle un enduit à base d'aluminium est appliqué dans le procédé d'immersion à chaud, la surface de l'enduit étant libérée d'une couche d'oxyde d'aluminium d'origine, puis des métaux de transition ou des composés de métaux de transition étant déposés sur la surface libérée de l'enduit pour former une nappe, **caractérisé en ce que** la nappe est déposée sous la forme d'un précipité surfacique d'un poids de couche, rapporté au fer, dans la gamme allant de 7 à 25 mg/m², de préférence de 10 à 15 mg/m², les métaux de transition ou les composés de métaux de transition comprennent au moins un élément chimique du groupe comprenant le titane, le vanadium, le chrome, le manganèse ou le fer et/ou leurs composés et les métaux de transition ou les composés de métaux de transition comprennent majoritairement ou presque entièrement du fer ou ses composés.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les métaux de transition ou les composés de métaux de transition sont déposés en présence d'au moins un autre élément chimique du groupe comprenant le cobalt, le molybdène, le tungstène et/ou leurs composés.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** les métaux de transition ou les composés de métaux de transition sont déposés par dépôt chimique, notamment au moyen d'une application par pulvérisation, par immersion ou au rouleau.
- 20 4. Procédé selon l'une au moins des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'élimination de la couche d'oxyde d'origine atmosphérique et le dépôt chimique sont effectués en une seule étape de processus.
- 25 5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** les deux étapes de traitement sont réalisées dans une installation de revêtement fonctionnant en continu montée en aval d'une installation d'enduction à chaud ou distincte de l'installation d'enduction à chaud.
- 30 6. Procédé selon l'une au moins des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** les métaux de transition ou les composés de métaux de transition sont déposés par voie électrolytique.
- 35 7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** l'application électrolytique des métaux de transition ou composés de métaux de transition est effectuée sous forme d'électrolyte en milieu aqueux avec une température d'électrolyte de 25 °C à 85 °C, à des densités de courant comprises entre 0,05 et 150 A/dm².
- 40 8. Procédé selon l'une au moins des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'une** couche d'oxyde d'aluminium est formée avec des oxydes mixtes de la nappe sur l'enduit pourvu de la nappe sous atmosphère d'oxygène ou sous vapeur d'eau.
- 45 9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** la couche d'oxyde d'aluminium est formée avec les oxydes mixtes dans un four à une température > 750 °C, de préférence de 850 à 950 °C, et un temps de séjour dans le four > 90 s, de préférence de 120 à 180 s.
- 50 10. Procédé selon l'une au moins des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce qu'une** autolimitation de la croissance de couche de l'oxyde d'aluminium est évitée par la formation des oxydes mixtes.
- 55 11. Procédé selon l'une au moins des revendications 8 à 10, **caractérisé en ce que** du corindon, de l'eskolaite, de l'hématite, de la carélianite, de la tistarite, l'ilménite, de la pérovskite et/ou du spinelle sont formés comme oxydes mixtes.
12. Procédé selon l'une au moins des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** de l'aluminium, de l'aluminium-silicium (AS) ou de l'aluminium-zinc-silicium (AZ) avec ajouts éventuels d'éléments additionnels tels que du magnésium, du manganèse, du titane et des terres rares sont appliqués comme enduit à base d'aluminium sur la tôle d'acier ou la bande d'acier.
13. Procédé de fabrication de composants durcis à la presse et formés à partir de tôles d'acier ou de bandes d'acier pourvues d'un revêtement à base d'aluminium réalisé selon l'une au moins des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** les tôles d'acier ou les bandes d'acier sont au moins partiellement chauffés à une température supérieure à Ac3, puis mises en forme à cette température et ensuite refroidies afin de durcir à une vitesse au moins partiellement

supérieure à la vitesse de refroidissement critique.

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce qu'**un acier durcissable par traitement thermique, de préférence un acier de traitement allié au manganèse et au bore, de manière particulièrement préférée un 22MnB5, est utilisé pour les tôles d'acier ou les bandes d'acier.

5

10

15

20

25

30

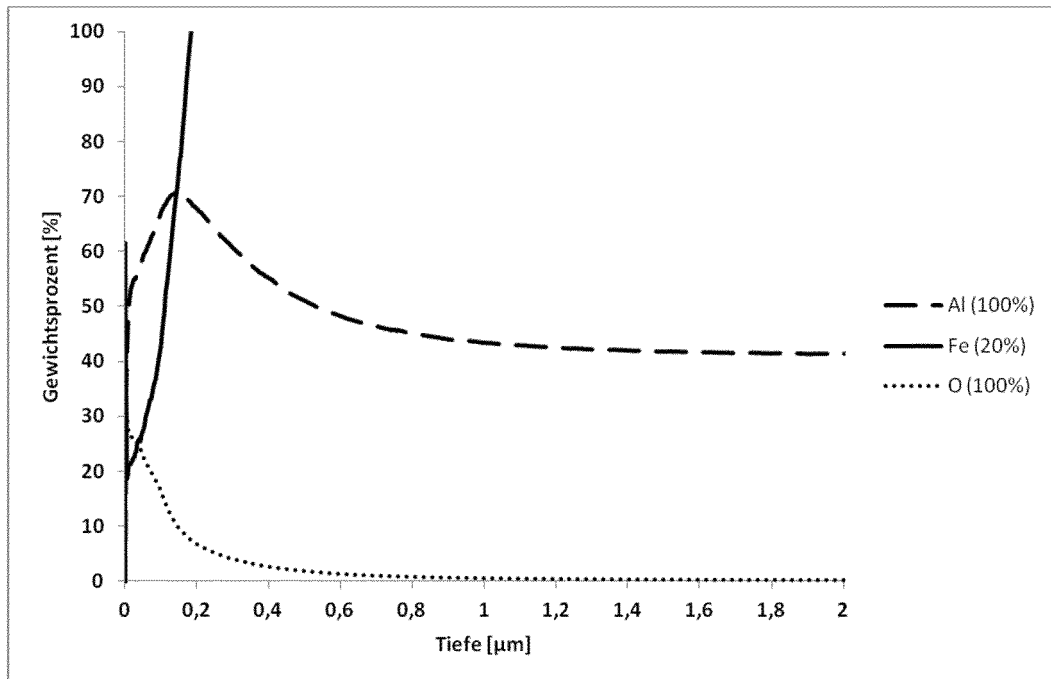
35

40

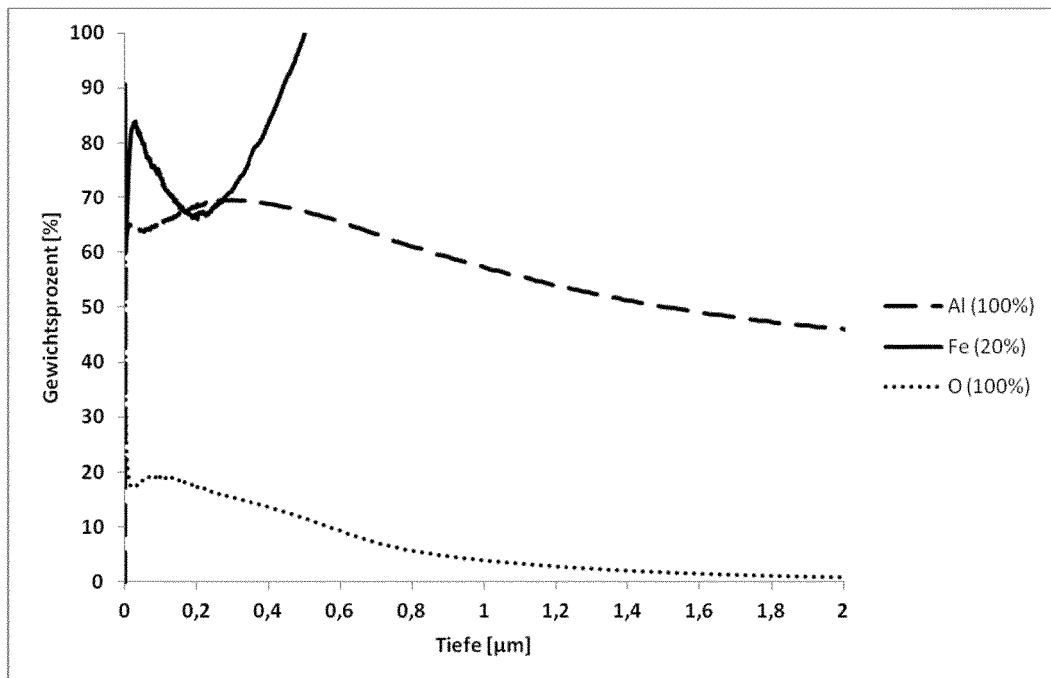
45

50

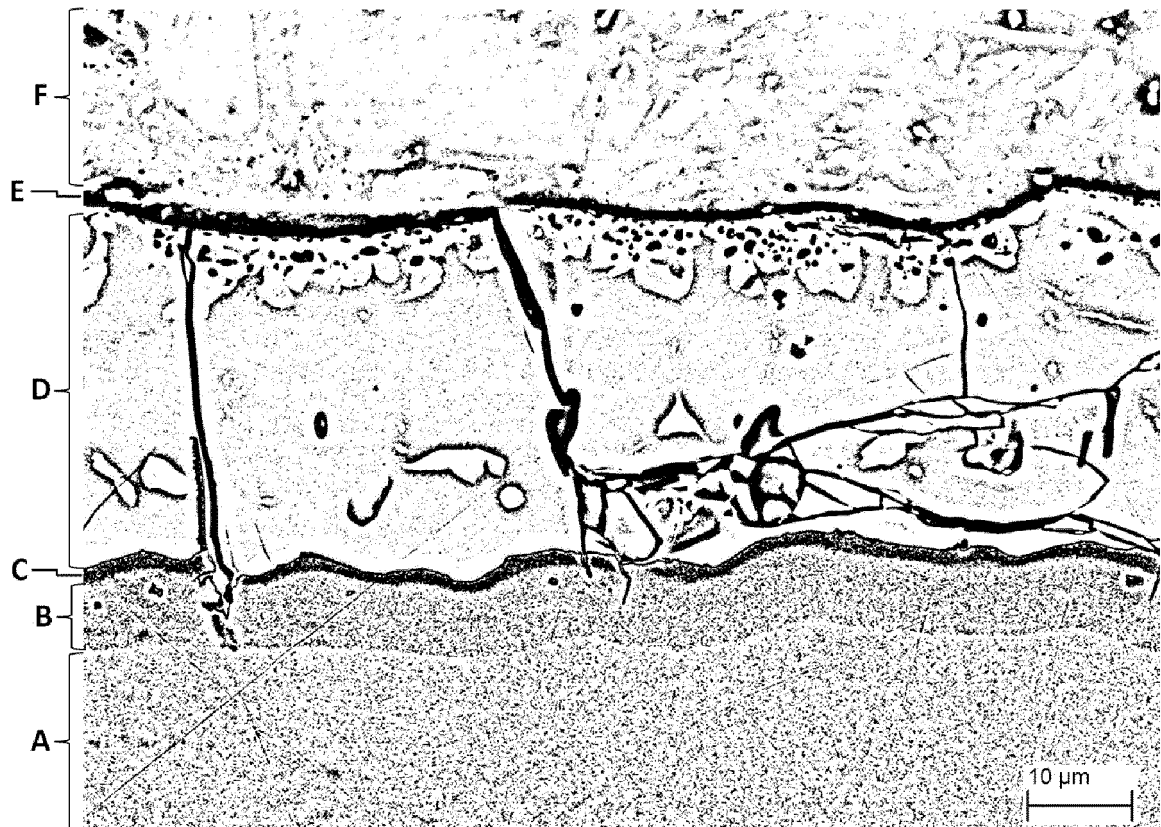
55



Figur 1



Figur 2



Figur 3

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 2449138 B1 **[0005]**
- DE 60119826 T2 **[0008]**
- DE 69933751 T2 **[0009]**
- DE 102016102504 A1 **[0010]**
- EP 2045360 A1 **[0011]**
- DE 102009007909 A1 **[0012]**
- DE 102015210459 A1 **[0018] [0032]**