

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
8. Oktober 2015 (08.10.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/149900 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C23C 28/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/000346

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Februar 2015 (17.02.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2014 004 649.4 29. März 2014 (29.03.2014) DE

(71) Anmelder: DAIMLER AG [DE/DE]; Mercedesstraße
137, 70327 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder: CLOSE, Damien; Stäudach 68, 72074
Tübingen (DE). FEUSER, Peter; Narzissenweg 9, 72669
Unterensingen (DE). LALLEMENT, Regis; Adlerstrasse
25, 71032 Böblingen (DE). MAYRHOFER, Robert;
Fichtestrasse 67, 71032 Böblingen (DE). RASCHKE,
Felix; Brockenbergstrasse 3, 71088 Holzgerlingen (DE).
STEIN, Nicolas; 10, rue Lancon, 57000 Metz (FR).
TIDU, Albert; 1, rue Brondex, 57070 Metz (FR).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COMPONENT, PARTICULARLY A STRUCTURAL COMPONENT FOR A MOTOR VEHICLE, AND A METHOD
FOR PRODUCING A COMPONENT

(54) Bezeichnung : BAUTEIL, INSBESONDERE STRUKTURBAUTEIL FÜR EINEN KRAFTWAGEN SOWIE VERFAHREN
ZUM HERSTELLEN EINES BAUTEILS

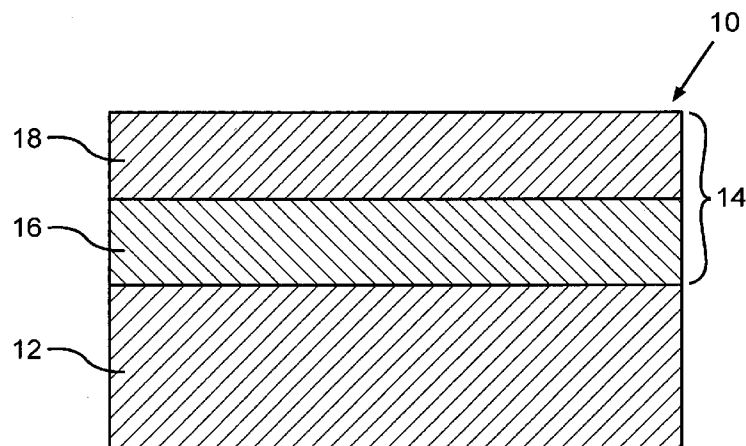


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to a component (10), particularly a structural component for a motor vehicle, comprising a main
part (12) that is made from a hot-formable steel and is provided with a coating (14) at least in one sub-region, said coating having a
first layer (16) comprising at least zinc, and at least one second layer (18) which is arranged to overlap with the first layer (16), said
first layer (16) being arranged between the main part (12) and the second layer (18), and said second layer (18) being formed from
cobalt or manganese or zinc-cobalt or zinc-manganese or another zinc alloy.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2015/149900 A1

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Die Erfindung betrifft ein Bauteil (10), insbesondere ein Strukturbauteil für einen Kraftwagen, mit einem aus einem warmumformbaren Stahl gebildete Grundkörper (12), welcher zumindest in einem Teilbereich mit einer Beschichtung (14) versehen ist, die eine zumindest Zink aufweisende erste Schicht (16) und wenigstens eine in Überdeckung mit der ersten Schicht (16) angeordnete, zweite Schicht (18) aufweist, wobei die erste Schicht (16) zwischen dem Grundkörper (12) und der zweiten Schicht (18) angeordnet ist, und wobei die zweite Schicht (18) aus Kobalt oder Mangan oder Zink-Kobalt oder Zink- Mangan oder einer anderen Zink-Legierung gebildet ist.

Bauteil, insbesondere Strukturbauteil für einen Kraftwagen sowie Verfahren zum
Herstellen eines Bauteils

Die Erfindung betrifft ein Bauteil, insbesondere ein Strukturbauteil, für einen Kraftwagen, gemäß dem Oberbegriff von Patentanspruch 1 sowie ein Verfahren zum Herstellen eines Bauteils gemäß dem Oberbegriff von Patentanspruch 10.

Ein solches Bauteil und ein solches Verfahren sind aus US 2012/0118437 A1 als bekannt zu entnehmen. Das Bauteil weist einen aus einem warmumformbaren Stahl gebildeten Grundkörper auf, welcher zumindest in einem Teilbereich mit einer Beschichtung versehen ist, die eine Zink aufweisende erste Schicht und eine zweite Schicht umfasst, wobei die erste Schicht zwischen dem Grundkörper und der zweiten Schicht angeordnet ist. Üblicherweise wird eine wenigstens zwei Schichten aufweisende Beschichtung auch als Beschichtungssystem bezeichnet.

Bei dem Grundkörper handelt es sich beispielsweise um ein warmumformbares Blech, wobei der Grundkörper beispielsweise aus Borstahl gebildet ist. Im Rahmen einer Warmumformung wird der Grundkörper zusammen mit der Beschichtung hohen Temperaturen ausgesetzt. Insbesondere im Automobilbereich werden zunehmend Bauteile aus pressgehärteten Stählen eingesetzt, da dadurch erhebliche Gewichtseinsparungen erzielt werden können.

Pressgehärtete Bauteile können in einem direkten, also einstufigen Prozess hergestellt werden. Bei dieser Art von Herstellungsverfahren werden Platinen aus warmumformbarem Stahl auf eine Temperatur oberhalb der Austenitisierungstemperatur erhitzt und dann in einem gekühlten Werkzeug umgeformt und schnell abgekühlt. Alternativ können die pressgehärteten Bauteile durch eine zweistufige Umformung vermieden werden. Hierbei erfolgt zunächst eine konventionelle Umformung bei Raumtemperatur, anschließend erfolgt ein Presshärten mit geringem Umformungsgrad.

Aus dem allgemeinen Stand der Technik sind zwei Beschichtungssysteme für warmumformbare Stahlbleche bekannt: bei einem ersten dieser Beschichtungssysteme

handelt es sich um eine Feuerverzinkung, wobei es sich bei dem zweiten Beschichtungssystem um eine Feueraluminierung handelt. Dies bedeutet, dass der Stahl des Grundkörpers entweder feuerverzinkt oder feueraluminiert ist. Derartige feuerverzinkte oder feueraluminierte Stähle kommen beispielsweise in der Serienproduktion von pressgehärteten Strukturbauteilen, insbesondere für Kraftwagen, zum Einsatz.

Feuerverzinkte Stähle bieten eine gute Korrosionsbeständigkeit aufgrund der reduzierten elektrochemischen Spannung im Vergleich zum Stahlsubstrat (kathodischer Korrosionsschutz). Allerdings entsteht während der Warmumformung bei hohen Temperaturen eine Flüssigmetallversprödung. Flüssiges Zink diffundiert in Korngrenzen des Stahlsubstrats und führt mechanischen und thermischen Spannungen und zu Rissbildung in dem Substrat. Dieses Phänomen kann durch eine zweistufige Umformung vermieden werden. Jedoch erfolgt während des Presshärtens eine Verdampfung der Zinkauflage, was einen Verlust von Korrosionsschutzmaterial bedeutet. Ferner erfolgt eine Oxidation der Zinkauflage. Als Konsequenz werden diese Bauteile nach dem Umformprozess gereinigt oder gestrahlt, um beispielsweise Lackierarbeiten zu ermöglichen. Die Diffusionsphänomene von Eisen in die Beschichtung, aufgrund der Prozesstemperaturen bei der Warmumformung, verursachen eine Erhöhung des Eisen-Anteils auf der Oberfläche und eine Reduzierung des kathodischen Schutzes. Dadurch tritt Rotrost auf der Bauteiloberfläche auf.

Feueraluminierte Stähle weisen eine gute Umformeigenschaft beim einstufigen Presshärten ohne Flüssigmetallversprödung und ohne Rissbildung im Stahlsubstrat auf. Eine solche Beschichtung führt zu stabilen Korrosionsprodukten, und eine Reinigung des warmumgeformten Produkts ist nicht erforderlich. Jedoch ist bei dieser Art von Beschichtung problematisch, dass eine Feueraluminierung keinen galvanischen Schutz bietet. Mit anderen Worten kann das Bauteil nicht durch das Prinzip der Opferanode vor Korrosion geschützt werden. Die Diffusionsphänomene von Eisen in die Beschichtung, aufgrund der Prozesstemperaturen bei der Warmumformung, verursachen eine Erhöhung des Eisen-Anteils auf der Oberfläche. Dadurch tritt auch hier Rotrost auf der Bauteiloberfläche auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Bauteil und ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, bei welchen die genannten Probleme vermieden werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Bauteil mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 sowie durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 10 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen mit zweckmäßigen und nicht-trivialen Weiterbildungen der Erfindung sind in den übrigen Ansprüchen angegeben.

Um ein Bauteil mit einem Beschichtungssystem zu schaffen, bei welchem die eingangs genannten Probleme vermieden werden können, ist es erfindungsgemäß vorgesehen, dass die zweite Schicht aus Kobalt (Co), aus Mangan (Mn), aus Zink-Kobalt (ZnCo), aus Zink-Mangan (ZnMn) oder einer anderen Zink-Legierung gebildet ist. Die erste Schicht weist zumindest Zink (Zn). Vorzugsweise ist die erste Schicht aus im Wesentlichen reinem Zink gebildet. Darunter ist beispielsweise zu verstehen, dass die erste Schicht mehr als 99 Gewichtsprozent (Gew.-%) Zink aufweist. Durch die Verwendung von Zink (erste Schicht), insbesondere reinem Zink, oder einer zinklegierten Auflage in Form der ersten Schicht ist ein kathodischer Korrosionsschutz realisierbar. Bei der Wärmebehandlung im Zuge des Presshärtens des Bauteils entsteht eine Diffusion von Mangan oder Cobalt (oder eines anderen Legierungsbestandteils) in die erste Schicht, wodurch eine lokale Diffusionsschicht entsteht, welche bessere Eigenschaften als eine reine Zinkschicht aufweist.

Durch eine Legierung von Zink mit Kobalt oder Mangan lässt sich eine Verminderung der Flüssigmetallversprödung und der Zink-Verdampfung in der zweiten Schicht realisieren, da Zink-Kobalt (ZnCo) und Zink-Mangan (ZnMn) besonders hohe Schmelzpunkte im Vergleich zu reinen Zinkauflagen aufweisen. Darüber hinaus können stabile Korrosionsprodukte mit einer reduzierten Auflösungsgeschwindigkeit und ein kathodischer Korrosionsschutz durch die Legierung von Zink in der zweiten Schicht realisiert werden.

Durch die Diffusion von Mangan in die erste Schicht kann der kathodische Korrosionsschutz stark erhöht werden, da Mangan ein niedrigeres elektrochemisches Potenzial als reines Zink aufweist. Außerdem kann die Schmelztemperatur von der lokalen Diffusionsschicht zwischen der ersten und der zweiten Schicht durch die Legierung von Zink mit Mangan erhöht werden. Bei einem Gewichtsanteil von 23 Prozent Mangan statt bei reinem Zink beträgt die Schmelztemperatur ca. 740° C statt 420° C.

Bei der Diffusion von Kobalt in die erste Schicht während der Wärmebehandlung kann die Schmelztemperatur ebenfalls lokal erhöht werden, wodurch insbesondere eine Flüssigmetallversprödung vermieden oder zumindest verringert werden kann. Bei einem

Gewichtsanteil von 1 Prozent Kobalt statt bei reinem Zink erhöht sich die Schmelztemperatur von 420° C auf ca. 840° C.

Außerdem entstehen zudem durch die erfindungsgemäße Lösung sehr stabile Korrosionsprodukte mit einer geringen Auflösungsgeschwindigkeit aufgrund der Legierung von Zink mit Mangan oder Cobalt. Dadurch werden die Korrosionsschutzeigenschaften des Bauteils erheblich verbessert.

Konventionelle Zinkauflagen führen beim einstufigen Presshärten aufgrund von thermischen und mechanischen Spannungen bei der Warmumformung zu Rissbildungen im Grundwerkstoff. Deswegen erfolgt das Presshärten bei dieser Art von Beschichtungen zweistufig. Durch die erfindungsgemäße Lösung kann nun auch eine einstufige Presshärtung des Bauteils erfolgen. Es wird also ein kathodischer Korrosionsschutz sowie eine verbesserte Warmumformbarkeit erzielt.

Eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, dass die zweite Schicht eine Dicke geringer als 7 µm aufweist. Derartig geringe Schichtdicken haben den Vorteil, dass zum einen der Korrosionsschutz genauso gut ist wie bei dickeren Schichten, wobei jedoch das Bauteil aufgrund der geringen Dicke der zweiten Schicht im Wesentlichen mit allen thermischen Fügeverfahren gefügt werden kann. Insbesondere wird die thermische Schweißbarkeit des auf diese Weise beschichteten Bauteils erheblich verbessert.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung ist es vorgesehen, dass die erste Schicht aus reinem Zink ausgebildet ist. Alternativ ist es auch möglich, dass die erste Schicht aus einer Zink-Aluminium-Legierung ausgebildet ist, wobei der Gewichtsanteil von Aluminium an der Zink-Aluminium-Legierung der ersten Schicht bis zu 2 Prozent beträgt.

In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung weist die Beschichtung wenigstens eine in Überdeckung mit der ersten Schicht und der zweiten Schicht angeordnete, dritte Schicht auf, welche als Oxidations- oder Verdampfungssperrschicht oder als Passivierung der zweiten Schicht ausgebildet ist. Dabei ist es vorzugsweise vorgesehen, dass die erste Schicht und die zweite Schicht zwischen dem Grundkörper und der dritten Schicht angeordnet sind. Die dritte Schicht ist somit eine Deckschicht, welche vorzugsweise direkt auf die zweite Schicht aufgebracht ist. Mittels dieser Deckschicht lässt sich eine Verminderung der Zink-Verdampfung sowie der Zinkoxidation realisieren. Außerdem ist

eine Reduzierung der Haftung von flüssigem Zinkmaterial aus der ersten Schicht auf den Presswerkzeugen zur Warmumformung, bzw. Presshärten, zu erwarten.

Die Beschichtung stellt ein Beschichtungssystem dar, das beispielsweise durch ein PVD-Verfahren (PVD - Physical Vapour Deposition – Physikalische Gasphasenabscheidung), ein CVD-Verfahren (CVD - Chemical Vapour Deposition – Chemische Gasphasenabscheidung), ein Tauchverfahren, ein Slurry-Verfahren, galvanische oder elektrolytische Verfahren sowie durch thermisches Spritzen hergestellt werden kann.

Als Beschichtungswerkstoff der dritten Schicht kann beispielsweise wenigstens eine Oxid-, Nitrid-, Sulfid-, Carbid-, Hydrat-, Silicat-, Chromat-, Molybdat-, Wolfram-, Vanadat-, Titanat-, Borat-, Carbonat-, Chlorid- oder Phosphat-Verbindung eines unedlen Metalls zum Einsatz kommen. Hierbei ist ebenfalls die Verwendung von Erdalkalimetallen, Alkalimetallen, Halbmetallen sowie von Übergangsmetallen denkbar.

Es wurde gefunden, dass sich besonders vorteilhafte Eigenschaften der dritten Schicht realisieren lassen, wenn Materialien aus folgender Gruppe verwendet werden: Zink-, Mangan-, Magnesium-, Cobalt-, Aluminium-, Chrom- (III), Molybdän-, Titan-, Wolfram-, Vanadium-, Boroxid- sowie Zinkchromate, Zinkmolybdat, Zinkwolframat, Zinkvanadat, Zinktitanat, Zinkborat.

Darüber hinaus wurde gefunden, dass sich als Beschichtungswerkstoff für die dritte Schicht besonders gut Metallphosphate aus metallischem Salz der Phosphor- oder Diphosphorsäure mit Metallen aus folgender Gruppe eignen: Cu, Mo, Fe, Mn, Sb, Zn, Ti, Ni, Co, V, Mg, Bi, Be, Al, B, Ce, Ba, Sr, Na, K, Ge, Ga, Ca, Cr, In, Sn.

Zur Realisierung einer hohen thermischen Stabilität ist es vorteilhaft, wenn die aufgebrachten Materialien der dritten Schicht, das heißt die Beschichtungswerkstoffe der dritten Schicht einen Schmelzpunkt von mindestens 600 Grad Celsius aufweisen, um die Oxidation sowie die Verdampfung von unteren Schichten zu vermeiden.

Darüber hinaus hat es sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn die dritte Schicht als keramische Schicht beziehungsweise Beschichtung ausgebildet sind. Insbesondere ist es vorteilhaft, die dritte Schicht als keramische Beschichtung mit Materialien aus folgender Gruppe auszugestalten: MgAl_2O_4 , TiAlN , TiAlO , CoO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO_2 , MnO_2 , Mn_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , ZnO , SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 .

Dank des hohen Schmelzpunktes weisen diese keramischen Beschichtungen ebenfalls sehr gute Eigenschaften zur Reduzierung der Haftung an den Presswerkzeugen zum Presshärten auf.

Der Erfindung liegt die Idee beziehungsweise die Erkenntnis zugrunde, dass bei warmumgeformten Bauteilen, insbesondere bei pressgehärteten Bauteilen, insbesondere zwei Oxidationsphänomene auftreten können. Ein erstes dieser Oxidationsphänomene wird beispielsweise am Fahrzeug durch eine Belastung des Bauteils durch eine wässrige Umgebung mit Salzen bewirkt. Zum zweiten Oxidationsphänomen kann es bei der Bauteilherstellung selbst kommen. Das zweite Oxidationsphänomen wird beispielsweise durch eine oxidierende Umgebung während der Erwärmungsphase des Presshärtens bewirkt.

Um nun das erste Oxidationsphänomen zu vermeiden, können beispielsweise Korrosionsschutzschichten als Opferanode verwendet werden. Eine Opferanode weist ein geringeres elektrochemisches Potential im Vergleich zu Außenlegierungen auf. Um beispielsweise das zweite Oxidationsphänomen zu vermeiden, kann eine zusätzliche Deckschicht (dritte Schicht) verwendet werden. Diese Deckschicht weist eine Sperre gegen Oxidation der darunter liegenden Schichten (zweite Schicht und erste Schicht) auf und unterdrückt die Verdampfung.

Herkömmlicherweise werden Antikorrosions-Beschichtungssysteme für Stahlbleche so gewählt, dass sie möglichst kostengünstig sind. Bei kaltumgeformten Blechen mag dies begründet sein. Beim Warmumformen jedoch spielen die Kosten, insbesondere die Materialkosten, eine untergeordnete Rolle, da das Verfahren des Warmumformens an sich so kostenintensiv ist, dass zusätzliche Kosten zum Herstellen der Beschichtung vernachlässigbar sind. Daher ist bei der Auswahl von Beschichtungssystemen für warmumgeformte Bleche das Hauptziel, einen möglichst guten Korrosionsschutz zu erreichen, auch wenn das zugehörige Beschichtungssystem in Bezug auf Applikation und/oder Materialkosten kostenintensiv ist. Dieses Ziel kann beim erfindungsgemäßen Bauteil realisiert werden.

Insbesondere die Verwendung einer ZnMn-Schicht oder einer ZnCo-Schicht, insbesondere als zweite Schicht, kann eine besonders hohe Korrosionsschutzwirkung erzielt werden, denn ZnMn und ZnCo bilden stabile Korrosionsprodukte mit einer geringen Auflösungsgeschwindigkeit nach der Bildung von ZnCo und ZnMn intermetallischen Phasen, zusammen mit einem kathodischen Korrosionsschutz.

Zur Erfindung gehört auch ein Verfahren, bei welchem es erfindungsgemäß vorgesehen ist, dass die zweite Schicht aus Kobalt, Mangan, Zink-Kobalt, Zink-Mangan oder einer anderen Zink-Legierung und die erste Schicht zumindest aus Zink zeitlich vor dem Warmumformen gebildet wird. Dies bedeutet, dass der Grundkörper zusammen mit der Beschichtung warmumgeformt, insbesondere pressgehärtet, wird.

In vorteilhafter Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es vorgesehen, dass die zweite Schicht aus Kobalt oder Mangan mittels einer physikalischen oder chemischen Gasphasenabscheidung oder eine elektrolytische Abscheidung aufgetragen wird. Im Unterschied zu Legierungen mit einem vergleichsweise hohen Zinkanteil und einer geringen Zumischung von Kobalt oder Mangan weisen Kobalt und Mangan einen relativ hohen Schmelzpunkt auf, wobei dieser bei Kobalt 1768 K und bei Mangan 1519 K beträgt. Diese Metalle können also nicht flüssig aufgetragen werden. Mittels einer physikalischen oder chemischen Gasphasenabscheidung kann die aus Mangan oder Kobalt ausgebildete zweite Schicht hingegen besonders einfach und mit einer geringen Schichtdicke aufgetragen werden. Trotz der geringen Schichtdicke besteht nach wie vor der Vorteil, dass der Korrosionsschutz genauso gut ist wie bei dickeren Schichten, wobei das auf diese Weise beschichtete Bauteil besonders einfach mit allen möglichen thermischen Fügeverfahren gefügt werden kann. Alternativ kann die zweite Schicht auch mittels eines elektrolytischen Verfahrens aufgetragen werden.

Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele sowie anhand der Zeichnungen; diese zeigen in:

- Fig. 1 ausschnittsweise eine schematische Schnittansicht durch ein Bauteil gemäß einer ersten Ausführungsform, welches einen aus einem Stahl gebildeten Grundkörper aufweist, der mit einer Beschichtung mit zwei in gegenseitiger Überdeckung angeordneten Schichten versehen ist, wobei eine der Schichten aus Zink und die andere Schicht aus Kobalt, Mangan oder einer Zinklegierung gebildet ist; und
- Fig. 2 eine schematische Schnittansicht durch das Bauteil gemäß einer zweiten Ausführungsform, wobei die Beschichtung drei in gegenseitiger Überdeckung angeordnete Schichten aufweist.

In den Figuren sind gleiche oder funktionsgleiche Elemente mit gleichen Bezugszeichen versehen.

Fig. 1 zeigt in einer schematischen Schnittansicht ein im Ganzen mit 10 bezeichnetes Bauteil gemäß einer ersten Ausführungsform. Das Bauteil ist beispielsweise als Strukturbauteil eines Kraftwagens, insbesondere eines Personenkraftwagens, ausgebildet. Bei dem Bauteil 10 handelt es sich beispielsweise um ein Karosseriebauteil des Kraftwagens.

Das Bauteil 10 weist einen Grundkörper 12 auf, welcher aus einem warmumformbaren Stahl gebildet ist. Im Rahmen der Herstellung des Bauteils 10 wird der Grundkörper 12 warmumgeformt, insbesondere pressgehärtet. Der Grundkörper 12 beispielsweise als Stahlblech ausgebildet.

Das Bauteil 10 weist eine Beschichtung 14 auf, welche gemäß der ersten Ausführungsform eine erste Schicht 16 und eine zweite Schicht 18 aufweist. Bei dem Grundkörper 12 handelt es sich um ein Stahlsubstrat, das mit der Beschichtung 14 versehen ist. Für derartige Stahlsubstrate können beispielsweise härtbare Stähle und Tiefziehstähle verwendet werden, wobei zum Beispiel Mangan-Bor-Stähle und mikrolegierte Stähle Verwendung finden können. Der Grundkörper 12 ist zumindest in einem Teilbereich mit der Beschichtung 14 versehen. Da die Beschichtung 14 die zwei unterschiedlichen Schichten 16 und 18 umfasst, handelt es sich bei der Beschichtung 14 um ein sogenanntes „Beschichtungssystem“.

Aus Fig. 1 ist erkennbar, dass die erste Schicht 16 zwischen dem Grundkörper 12 und der zweiten Schicht 18 angeordnet ist, wobei die erste Schicht 16 direkt auf dem Grundkörper 12 aufgebracht ist und somit diesen berührt. Die zweite Schicht 18 ist in gegenseitiger Überdeckung mit der ersten Schicht 16 angeordnet und direkt auf die erste Schicht 16 aufgebracht.

Die erste Schicht 16 ist im Wesentlichen aus reinem Zink gebildet ist. Die erste Schicht 16 weist dabei zum Beispiel mehr als 99 Gewichtsprozent Zink auf, insbesondere zeitlich vor dem Warmumformen. Alternativ ist die erste Schicht 16 aus einer Zink-Aluminium-Legierung ausgebildet, wobei in diesem Fall der Gewichtsanteil von Aluminium an der Zink-Aluminium-Legierung der ersten Schicht 16 bis zu 2 Prozent beträgt.

In dem Ausführungsbeispiel der Figur 1 ist die zweite Schicht 18 aus ZnCo (Zink-Kobalt), ZnMn (Zink-Mangan) oder einer anderen Zink-Legierung gebildet. Mittels des Beschichtungssystems (Beschichtung 14) kann ein kathodischer Korrosionsschutz realisiert werden. Ferner lassen sich stabile Korrosionsprodukte mit einer reduzierten Auflösungsgeschwindigkeit durch die Legierung von Zink in der zweiten Schicht 18 realisieren. Außerdem kann die Flüssigmetallversprödung und die Zink-Verdampfung in der zweiten Schicht 18 durch die Legierung von Zink infolge des erhöhten Schmelzpunkts von Zink vermindert werden. Mittels des Beschichtungssystems lassen sich somit sowohl besonders vorteilhafte mechanische Eigenschaften des Bauteils 10 realisieren bei gleichzeitiger Gewährleistung eines effektiven Korrosionsschutzes.

Alternativ kann die zweite Schicht auch aus Kobalt oder Mangan gebildet sein. In diesem Fall weist die aus Mangan oder Cobalt ausgebildete Schicht 18 vorzugsweise eine Dicke geringer als 7 µm auf.

Beim Herstellen des Bauteils 10 wird zumindest in einem Teilbereich des aus dem warmumformbaren Stahl gebildeten Grundkörpers 12 die Beschichtung 14, die die Zink aufweisende erste Schicht 16 und die zweite Schicht 18 umfasst, aufgetragen und anschließend zusammen mit der Beschichtung 14 warmumgeformt. Vorzugsweise wird das Bauteil 10 durch einen direkten, also einstufigen Presshärtevorgang hergestellt. Dabei wird zuerst die Beschichtung 14 auf dem Grundkörper 12 angebracht. Anschließend wird das Bauteil 10 auf eine Temperatur oberhalb der Austenitisierungstemperatur erhitzt und dann in einem gekühlten Werkzeug umgeformt und schnell abgekühlt. Im Gegensatz zu herkömmlichen Korrosionsschutzsystemen werden beim einstufigen Presshärten des Bauteils 10 aufgrund der Beschichtung 14 Rissbildungen im Grundkörper 12 vermieden.

Alternativ zu der oben beschriebenen Ausgestaltung der zweiten Schicht aus ZnCo, ZnMn oder einer anderen Zn-Legierung kann die zweite Schicht auch aus Kobalt oder Mangan gebildet sein. In diesem Fall weist die aus Mangan oder Cobalt ausgebildete Schicht 18 vorzugsweise eine Dicke geringer als 7 µm auf und wird vorzugsweise mittels einer physikalischen oder chemischen Gasphasenabscheidung aufgetragen. Denn sowohl Kobalt als auch Mangan haben einen relativ hohen Schmelzpunkt. Cobalt weist einen Schmelzpunkt von 1768° K und Mangan einen Schmelzpunkt 1519° K auf. Diese Metalle können also nicht flüssig auf dem Grundkörper 12 aufgetragen werden. Mittels einer physikalischen oder chemischen Gasphasenabscheidung kann sowohl Mangan als auch Kobalt auf besonders einfache und zuverlässige Weise auf dem Grundkörper 12

aufgetragen werden. Ein weiterer Vorteil dabei liegt darin, dass besonders geringe Schichtdicken geringer als 7 μm erzielt werden können. Alternativ kann die zweite Schicht auch mittels eines elektrolytischen Verfahrens aufgetragen werden. Trotz der geringen Schichtdicken kann ein zuverlässiger Korrosionsschutz erzielt werden, wobei insbesondere wegen der geringen Schichtdicke das auf diese Art beschichtete Bauteil 10 besonders leicht mit einem thermischen Fügeverfahren gefügt werden kann.

Durch die Beschichtung 14 wird ein kathodischer Korrosionsschutz des Bauteils 10 und eine bessere Warmumformbarkeit des Bauteils 10 als bei reinen Zinkauflagen erzielt. Bei der Wärmebehandlung im Vorfeld des Presshärtens erfolgt eine Diffusion von Mangan oder Kobalt in die erste Schicht 16 in Form einer lokalen Diffusionsschicht, welche bessere Eigenschaften als eine reine Zinkschicht aufweist. Durch die Diffusion von Mangan in die erste Schicht 16 kann der kathodische Korrosionsschutz stark erhöht werden, da Mangan ein niedrigeres elektrochemisches Potenzial als reines Zink aufweist. Außerdem kann die Schmelztemperatur von der lokalen Diffusionsschicht zwischen der ersten und der zweiten Schicht 16, 18 durch die Legierung von Zink mit Mangan erhöht werden. Bei einem Gewichtsanteil von 23 Prozent Mangan erhöht sich gegenüber reinem Zink die Schmelztemperatur von ca. 420° C auf ca. 740° C.

Bei der Diffusion von Kobalt in die erste Schicht 16 während der Wärmebehandlung im Vorfeld eines Presshärtevorgangs kann die Schmelztemperatur ebenfalls lokal erhöht werden. Bei einem einprozentigen Gewichtsanteil von Kobalt steigt die Schmelztemperatur gegenüber reinem Zink von ca. 420° C auf ca. 840° C. Darüber hinaus kann durch die Diffusion von Kobalt in die erste Schicht 16 eine Flüssigmetallversprödung vermieden oder zumindest verringert werden.

Dadurch, dass die zweite Schicht 18 aus Mangan oder Cobalt ausgebildet ist, entstehen sehr stabile Korrosionsprodukte mit einer geringen Auflösungsgeschwindigkeit, wodurch insbesondere die Korrosionseigenschaften verbessert werden.

Fig. 2 zeigt das Bauteil gemäß einer zweiten Ausführungsform. Die zweite Ausführungsform unterscheidet sich dadurch von der ersten Ausführungsform, dass die Beschichtung 14 (Beschichtungssystem) gemäß der dritten Ausführungsform nicht nur die Schichten 16 und 18, sondern auch eine dritte Schicht 20 umfasst. Die dritte Schicht 20 ist in Überdeckung mit den Schichten 16, 18 und dem Grundkörper 12 angeordnet und vorliegend direkt auf die zweite Schicht 18 aufgebracht. Dabei sind die Schichten 16 und 18 zwischen dem Grundkörper 12 und der dritten Schicht 20 angeordnet. Die dritte

Schicht 20 ist somit eine Deckschicht, mittels welcher die Zink-Verdampfung sowie die Zinkoxidation vermindert werden kann. Darüber hinaus findet eine Reduzierung der Haftung von flüssigen Materialien von den unteren Schichten an den Presswerkzeugen zum Presshärten statt.

Die Herstellung des Beschichtungssystems, das heißt die Herstellung der Schichten 16, 18 und gegebenenfalls 20 kann – neben den bereits oben beschriebenen PVD-Verfahren (PVD – Physical Vapor Deposition – Physikalische Gasphasenabscheidung) und CVD-Verfahren (CVD – Chemical Vapor Deposition – Chemische Gasphasenabscheidung) – mittels eines Tauchverfahrens, eines Slurry-Verfahrens, galvanischer oder elektrolytischer Verfahren sowie durch thermisches Spritzen erfolgen.

Die Beschichtung 14 stellt ein zwei- oder dreistufiges Beschichtungssystem dar, das die Realisierung von besonders vorteilhaften mechanischen Eigenschaften sowie gleichzeitig die Realisierung eines sehr guten Korrosionsschutzes von warmumgeformten, insbesondere pressgehärteten, Bauteilen ermöglicht.

Patentansprüche

1. Bauteil (10), insbesondere Strukturbauteil für einen Kraftwagen, mit einem aus einem warmumformbaren Stahl gebildete Grundkörper (12), welcher zumindest in einem Teilbereich mit einer Beschichtung (14) versehen ist, die eine zumindest Zink aufweisende erste Schicht (16) und wenigstens eine in Überdeckung mit der ersten Schicht (16) angeordnete, zweite Schicht (18) aufweist, wobei die erste Schicht (16) zwischen dem Grundkörper (12) und der zweiten Schicht (18) angeordnet ist.
dadurch gekennzeichnet, dass
die zweite Schicht (18) aus Kobalt oder Mangan oder Zink-Kobalt oder Zink-Mangan oder einer anderen Zink-Legierung ausgebildet ist.
2. Bauteil (10) nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
die erste Schicht (16) aus im Wesentlichen reinem Zink gebildet ist.
3. Bauteil (10) nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
die erste Schicht (16) aus einer Zink-Aluminium-Legierung ausgebildet ist, wobei der Gewichtsanteil von Aluminium an der Zink-Aluminium-Legierung der ersten Schicht (16) bis zu 2 Prozent beträgt.
4. Bauteil (10) nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass
die zweite Schicht (18) eine Dicke geringer als 7 µm aufweist.

5. Bauteil (10) nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung (14) wenigstens eine in Überdeckung mit der ersten Schicht (16) und der zweiten Schicht (18) angeordnete, dritte Schicht (20) aufweist, welche als Oxidations- oder Verdampfungssperrschicht oder als Passivierung der zweiten Schicht (18) ausgebildet ist.
6. Bauteil (10) nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Schicht (16) und die zweite Schicht (18) zwischen dem Grundkörper (12) und der dritten Schicht (20) angeordnet sind.
7. Bauteil (10) nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die dritte Schicht (20) wenigstens eine Oxid-, Nitrid-, Sulfid-, Carbid-, Hydrat-, Silicat-, Chromat-, Molybdat-, Wolfram-, Vanadat-, Titanat-, Borat-, Carbonat-, Chlorid- oder Phosphat-Verbindung eines unedlen Metalls aufweist.
8. Bauteil (10) nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die dritte Schicht (20) wenigstens ein Metallphosphat aus metallischem Salz der Phosphor- oder Diphosphorsäure mit Metallen aus folgender Gruppe:
Cu, Mo, Fe, Mn, Sb, Zn, Ti, Ni, Co, V, Mg, Bi, Be, Al, B, Ce, Ba, Sr, Na, K, Ge, Ga, Ca, Cr, In, Sn
aufweist.
9. Bauteil (10) nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die dritte Schicht (20) als keramische Beschichtung mit einem Material aus folgender Gruppe:
MgAl₂O₄, TiAlN, TiAlO, CoO, SiO₂, Al₂O₃, MgO₂, MnO₂, Mn₂O₃, CaO, Fe₂O₃, ZnO, SnO₂, TiO₂, ZrO₂, Cr₂O₃
ausgebildet ist.
10. Verfahren zum Herstellen eines Bauteils (10), bei welchem ein aus einem warmumformbaren Stahl gebildeter Grundkörper (12) zumindest in einem

Teilbereich mit einer Beschichtung (14), die eine zumindest Zink aufweisende erste Schicht (16) und wenigstens eine in Überdeckung mit der ersten Schicht (16) angeordnete, zweite Schicht (18) aufweist, versehen und anschließend zusammen mit der Beschichtung (14) warmumgeformt wird, wobei die erste Schicht (16) zwischen dem Grundkörper (12) und der zweiten Schicht (18) angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Schicht (18) aus Kobalt oder Mangan oder Zink-Kobalt oder Zink-Mangan oder einer anderen Zink-Legierung und die erste Schicht (16) zeitlich vor dem Warmumformen gebildet wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Schicht (18) mittels einer physikalischen oder chemischen Gasphasenabscheidung, oder mittels eines elektrolytischen Verfahrens, aufgetragen wird.

1/1

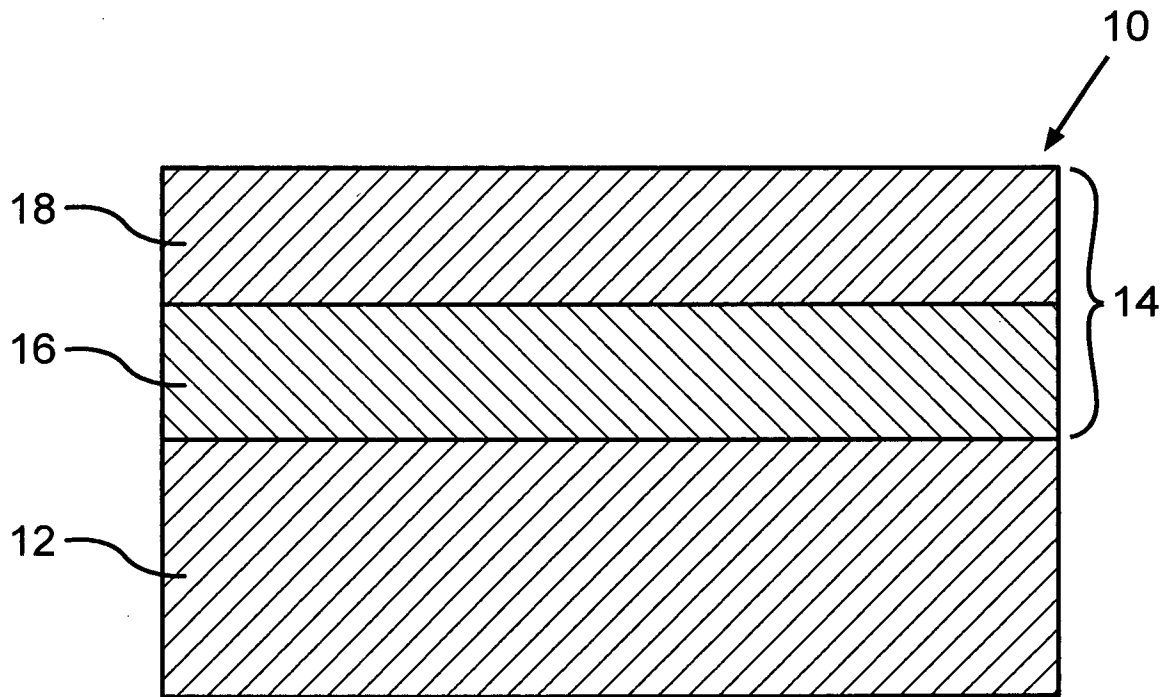


Fig. 1

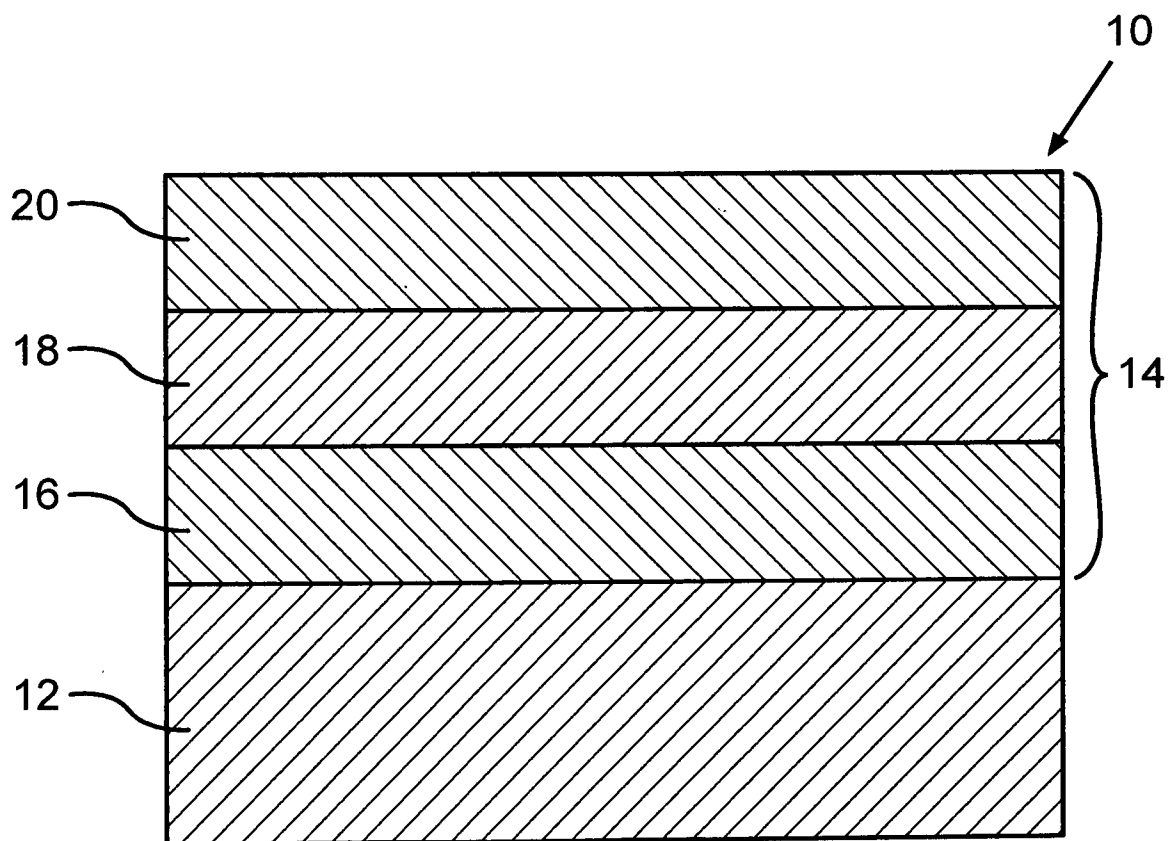


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/000346

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C23C28/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 439 240 A1 (SUMITOMO METAL IND [JP]) 21 July 2004 (2004-07-21)	1-4, 10, 11
Y	paragraphs [0001], [0026], [0027], [0032], [0051] - [0053], [0058] - [0061] -----	5-9
Y	US 2012/118437 A1 (WANG JIAN [US] ET AL) 17 May 2012 (2012-05-17) cited in the application paragraphs [0002], [0013] - [0016], [0021], [0027], [0028]; figure 1 -----	5-9
Y	WO 2012/119973 A1 (THYSSENKRUPP STEEL EUROPE AG [DE]; FLECHTNER KEN-DOMINIC [DE]; KÖHLER) 13 September 2012 (2012-09-13) pages 5-9; claims 1 - 6, 12 -----	5-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 April 2015

Date of mailing of the international search report

04/05/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoyer, Wolfgang

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/000346

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1439240	A1	21-07-2004	AT 468416 T 15-06-2010
		CN 1575348 A 02-02-2005	
		EP 1439240 A1 21-07-2004	
		KR 20040048981 A 10-06-2004	
		KR 20060090309 A 10-08-2006	
		US 2004166360 A1 26-08-2004	
		US 2005252262 A1 17-11-2005	
		WO 03035922 A1 01-05-2003	

US 2012118437	A1	17-05-2012	NONE

WO 2012119973	A1	13-09-2012	CN 103476968 A 25-12-2013
		CN 103492606 A 01-01-2014	
		DE 102011001140 A1 13-09-2012	
		EP 2683843 A1 15-01-2014	
		EP 2683848 A1 15-01-2014	
		JP 2014512457 A 22-05-2014	
		JP 2014514436 A 19-06-2014	
		KR 20130132644 A 04-12-2013	
		KR 20130133042 A 05-12-2013	
		US 2014048181 A1 20-02-2014	
		US 2014057130 A1 27-02-2014	
		WO 2012119973 A1 13-09-2012	
		WO 2012120081 A2 13-09-2012	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C23C28/00
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C23C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 439 240 A1 (SUMITOMO METAL IND [JP]) 21. Juli 2004 (2004-07-21)	1-4, 10, 11
Y	Absätze [0001], [0026], [0027], [0032], [0051] - [0053], [0058] - [0061] -----	5-9
Y	US 2012/118437 A1 (WANG JIAN [US] ET AL) 17. Mai 2012 (2012-05-17) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0002], [0013] - [0016], [0021], [0027], [0028]; Abbildung 1 -----	5-9
Y	WO 2012/119973 A1 (THYSSENKRUPP STEEL EUROPE AG [DE]; FLECHTNER KEN-DOMINIC [DE]; KÖHLER) 13. September 2012 (2012-09-13) Seiten 5-9; Ansprüche 1 - 6, 12 -----	5-9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,
aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach
dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-
scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer
anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden
soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie
ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach
dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum
oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der
Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der
Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden
Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung
kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf
erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung
kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet
werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren
Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und
diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. April 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/05/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoyer, Wolfgang

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/000346

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1439240	A1	21-07-2004	AT 468416 T 15-06-2010
		CN 1575348 A 02-02-2005	
		EP 1439240 A1 21-07-2004	
		KR 20040048981 A 10-06-2004	
		KR 20060090309 A 10-08-2006	
		US 2004166360 A1 26-08-2004	
		US 2005252262 A1 17-11-2005	
		WO 03035922 A1 01-05-2003	

US 2012118437	A1	17-05-2012	KEINE

WO 2012119973	A1	13-09-2012	CN 103476968 A 25-12-2013
		CN 103492606 A 01-01-2014	
		DE 102011001140 A1 13-09-2012	
		EP 2683843 A1 15-01-2014	
		EP 2683848 A1 15-01-2014	
		JP 2014512457 A 22-05-2014	
		JP 2014514436 A 19-06-2014	
		KR 20130132644 A 04-12-2013	
		KR 20130133042 A 05-12-2013	
		US 2014048181 A1 20-02-2014	
		US 2014057130 A1 27-02-2014	
		WO 2012119973 A1 13-09-2012	
		WO 2012120081 A2 13-09-2012	
