

(19)



(11)

**EP 3 856 936 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

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

**24.08.2022 Patentblatt 2022/34**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):

**C21D 1/76** <sup>(2006.01)</sup>      **C21D 9/56** <sup>(2006.01)</sup>  
**C23C 2/06** <sup>(2006.01)</sup>      **C23C 2/28** <sup>(2006.01)</sup>  
**C23C 2/40** <sup>(2006.01)</sup>

(21) Anmeldenummer: **18789005.8**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):

**C23C 2/06; C21D 1/76; C21D 9/561; C23C 2/28; C23C 2/40**

(22) Anmeldetag: **26.09.2018**

(86) Internationale Anmeldenummer:

**PCT/EP2018/076110**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

**WO 2020/064096 (02.04.2020 Gazette 2020/14)**

**(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES BESCHICHTETEN STAHLFLACHPRODUKTS UND BESCHICHTETES STAHLFLACHPRODUKT**

METHOD FOR PRODUCING A COATED FLAT STEEL PRODUCT AND COATED FLAT STEEL PRODUCT

PROCÉDÉ POUR LA PRÉPARATION D'UN PRODUIT PLAT EN ACIER REVÊTU ET PRODUIT PLAT EN ACIER REVÊTU

(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**

- **IRNICH, Manuela**  
47495 Rheinberg (DE)
- **RUDOLPH, Jan-Hendrik**  
4547 Essen (DE)
- **LINKE, Bernd**  
47051 Duisburg (DE)
- **FECHTE-HEINEN, Rainer**  
46238 Bottrop (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

**04.08.2021 Patentblatt 2021/31**

(60) Teilanmeldung:

**22177189.2**

(74) Vertreter: **Cohausz & Florack**

**Patent- & Rechtsanwälte  
Partnerschaftsgesellschaft mbB  
Bleichstraße 14  
40211 Düsseldorf (DE)**

(73) Patentinhaber:

- **ThyssenKrupp Steel Europe AG**  
47166 Duisburg (DE)
- **thyssenkrupp AG**  
45143 Essen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

**EP-A1- 2 524 970    WO-A1-2016/177420**

(72) Erfinder:

- **THIESSEN, Richard Georg**  
6581 JK Malden (NL)

**EP 3 856 936 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 vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines höchstfesten, mit einer metallischen Beschichtung versehenen Stahlflachprodukts sowie ein beschichtetes Stahlflachprodukt.

**[0002]** Wenn vorliegend von Stahlflachprodukten die Rede ist, werden darunter Stahlbänder, Stahlbleche oder daraus erzeugte Zuschnitte wie Platinen verstanden. Wenn vorliegend von metallischen Beschichtungen die Rede ist, werden darunter insbesondere metallische Schutzüberzüge und metallische Korrosionsschutzüberzüge verstanden.

**[0003]** Höchstfeste Stähle zeichnen sich durch einen hohen Anteil an Legierungselementen, die die Festigkeit des Materials steigern, wie zum Beispiel Silizium, Mangan und Chrom, aus. Oftmals ist für die Verwendung höchstfester Stähle, wie beispielsweise im Automobilbau, eine oberflächenveredelnde Schicht zur Vermeidung der Materialkorrosion erforderlich. Eine oberflächenveredelnde Schicht kann beispielsweise elektrolytisch oder mittels Schmelztauchbeschichten, welches auch als Feuerbeschichten bezeichnet wird, aufgebracht werden. Von besonderer technischer Bedeutung für den Korrosionsschutz sind Beschichtungen auf Zink-Basis, welche mittels Feuerbeschichten aufgebracht werden.

**[0004]** Bei der Fertigung höchstfester Stähle mittels Feuerbeschichten kommt es zur Anreicherung von Silizium, Mangan und Chrom im Bereich des Übergangs zwischen der Korrosionsschutzschicht und dem Stahlsubstrat, welches auch als Grundwerkstoff bezeichnet werden kann. Als Grenzschicht zwischen der Korrosionsschutzschicht und dem Stahlsubstrat beziehungsweise dem Grundwerkstoff wird vorliegend die Schicht verstanden, die beginnend mit der Lage zwischen Korrosionsschutzschicht und Grundwerkstoff, in welcher der Zink- und der Eisengehalt den gleichen Wert in Gew.-% haben, bis zu einer Tiefe von 300 nm in den Grundwerkstoff reicht. Eine Anreicherung von einem oder mehreren der Elemente Silizium, Mangan und Chrom in der Grenzschicht wirkt sich negativ auf die Gebrauchseigenschaften des beschichteten Stahlflachprodukts aus. So verschlechtert sich beispielsweise die Haftung der Korrosionsschutzschicht auf dem Grundwerkstoff. Aber auch die Umformbarkeit des beschichteten Stahlflachprodukts ist eingeschränkt.

**[0005]** Da die Fertigung beschichteter höherfester Stähle, welche mit Silizium, Mangan oder Chrom legiert sind, über eine Feuerbeschichtungsanlage zu Problemen mit der Haftung des Überzugs und der Umformbarkeit des beschichteten Stahlflachprodukts führt, werden diese Stähle bislang nur elektrolytisch verzinkt.

**[0006]** Aus EP2540854B1 ist ein ultrahochfestes, kaltgewalztes Stahlblech bekannt, das in Masse-% 0,15-0,30% C, 0,01-1,8% Si, 1,5-3,0% Mn, nicht mehr als 0,05% P, nicht mehr als 0,005% S, 0,005-0,05% Al und nicht mehr als 0,005% N, wahlweise des Weiteren ein oder mehrere Elemente aus 0,001-0,10 % Ti, 0,001-0,10 % Nb, 0,01-0,50 % V, 0,0001-0,005 % B, 0,01-0,50 % Cu, 0,01-0,50 % Ni, 0,01-0,50 % Mo sowie 0,01-0,50 % Cr umfasst, und das einen weichen Oberflächenabschnitt aufweist, der mindestens 90% angelassenen Martensit enthält. Das Stahlblech hat eine Zugfestigkeit von nicht weniger als 1270 MPa. Um den Oberflächenabschnitt zu erweichen, wird das Stahlblech in einer Atmosphäre, welche einen hohen Taupunkt von 30 °C hat, für 15-60 min bei 700-800 °C entkohlt. Das entkohlende Glühen in einer Atmosphäre mit einem hohen Taupunkt über einen relativ langen Zeitraum führt zu einer entkohlten, duktilen Randschicht, die anschließend einer Beschichtungsbehandlung unterzogen wird.

**[0007]** Aus US2016/230259A1 sind schmelztauchbeschichtete Stahlbleche bekannt, die in Masse-% 0,08-0,20% C, 0,0-3,0% Si, 0,5-3,0% Mn, 0,001-0,10% P, nicht mehr als 0,200% S, 0,01-3,00% Al enthalten. Die Bleche werden entkohlend geglüht. Beim Glühen in einer Atmosphäre, welche 3-25 Vol.-% Wasserstoff und 0,070 % oder weniger Wasserdampf enthält, bildet sich im Inneren des Stahlblechs eine bis zu 5 µm dicke Oxidschicht aus. Dabei wird das Stahlband gezielt in einem Ofen mit direkter Flammheizung erwärmt, um eine gezielte Oxidation der Oberfläche zu erreichen. Der Nachteil dieser nur aus Eisen, Mangan und Silizium bestehenden Oxidschicht besteht darin, dass bedingt durch das Fehlen von Chrom und einer Dicke der Oxidschicht von bis zu 5 µm die Haftung metallischer Überzüge verschlechtert sein kann. Darüber hinaus ist zwischen der weichen, entkohlten und gut umformbaren Ferritschicht und der härteren und spröden Oxidschicht eine Verschlechterung der lokalen Umformbarkeit zu erwarten.

**[0008]** EP2524970A1 offenbart einen feuerverzinkten (mit Zn, ZnAl, ZnMg) hochfesten Komplexphasenstahl und dessen Herstellungsverfahren.

**[0009]** Vor diesem Hintergrund bestand die Aufgabe der Erfindung darin, ein Verfahren zur Herstellung eines mittels einer Feuerbeschichtungsanlage beschichteten höchstfesten Stahlflachprodukts anzugeben, welches eine gute Haftung der metallischen Beschichtung auf dem Stahlsubstrat und eine gute Umformbarkeit des beschichteten Stahlflachprodukts gewährleistet.

**[0010]** Darüber hinaus sollte ein höchstfestes, beschichtetes Stahlflachprodukt angegeben werden, welches eine gute Haftung der metallischen Beschichtung auf dem Stahlsubstrat sowie gute Umformbarkeit aufweist. In Bezug auf das Verfahren wurde die Aufgabe dadurch gelöst, dass bei der Herstellung eines höchstfesten, beschichteten Stahlflachprodukts mindestens die in Anspruch 1 angegebenen Verfahrensschritte absolviert werden.

**[0011]** In Bezug auf das Stahlflachprodukt wurde die Aufgabe durch ein Produkt gelöst, das mindestens die in Anspruch 5 angegebenen Merkmale aufweist.

**[0012]** Der Erfindung liegt die Erkenntnis zu Grunde, dass die Verteilung der Hauptlegierungselemente Silizium, Mangan und Chrom in der Grenzschicht die Haftung des Korrosionsschutzüberzugs wesentlich beeinflusst. Dies gilt insbesondere für Zink-basierte Korrosionsschutzüberzüge. Silizium, Mangan und Chrom sind starke Oxidbildner. Theoretisch

### EP 3 856 936 B1

weist Silizium eine höhere Sauerstoffaffinität als Mangan auf, Mangan weist eine höhere Sauerstoffaffinität als Chrom auf, und Chrom weist eine höhere Sauerstoffaffinität als Eisen auf. Demnach wäre zu erwarten, dass sich in Abhängigkeit vom jeweiligen Anteil des betrachteten Elements in der Grenzschicht zunächst Siliziumoxide vor Manganoxiden und vor Chromoxiden bilden. Dies gilt unter der Annahme von nur theoretisch erreichbaren Gleichgewichtszuständen und idealen Bedingungen, wonach alle Phasen als reine Phasen vorliegen und die Bildung von Mischphasen ausgeschlossen ist, während die Reaktionskinetik und Diffusionsprozesse nicht berücksichtigt werden.

**[0013]** Es wurde erkannt, dass die Verteilung von Silizium, Mangan und Chrom in der Grenzschicht stark unterschiedlich ausgeprägt sein kann und dass die Verteilung über die Fertigungsparameter, wie die eingestellten Temperaturen und Gasatmosphäre, beeinflusst werden kann.

**[0014]** Das erfindungsgemäße Verfahren zum Herstellen eines höchstfesten, mit einem metallischen Schutzüberzug versehenen Stahlflachprodukts umfasst mindestens die folgenden Arbeitsschritte:

a) Zur Verfügungstellen eines warmgewalzten Stahlflachprodukts, welches einen Stahl umfasst, der aus (in Gew.-%)

0,1 - 0,5 % C,

1,0 - 3,0 % Mn,

0,7 - 2,5 % Si,

0,05 - 1 % Cr,

bis zu 0,020 % P,

bis zu 0,005 % S,

bis zu 0,008 % N,

sowie optional aus einem oder mehreren der folgenden Elemente

0,01 - 1,5 % Al,

0,05 - 0,5 % Mo,

0,0004 - 0,001 %

B

sowie optional aus in Summe 0,001 - 0,3 % V, Ti und Nb, und als Rest aus Eisen und unvermeidbaren Verunreinigungen besteht;

b) Beizen und Kaltwalzen des warmgewalzten Stahlflachprodukts, wobei das warmgewalzte Stahlflachprodukt eine Dickenreduktion von mindestens 37 % erfährt;

c) zweistufiges Aufheizen des kaltgewalzten Stahlflachprodukts auf eine Haltezonentemperatur THZ, welche oberhalb der A3-Temperatur des Stahls liegt, wobei das Aufheizen zunächst mit einer ersten Aufheizgeschwindigkeit Theta\_H1 von 5 - 50 K/s bis zu einer 200 - 400 °C betragenden Wendetemperatur TW und oberhalb der Wendetemperatur TW mit einer zweiten Aufheizgeschwindigkeit Theta\_H2 von 2 - 10 K/s bis zur Haltezonentemperatur THZ erfolgt;

d) Halten des Stahlflachprodukts auf der Haltezonentemperatur THZ für eine Dauer tHZ von 5 - 15 s in einer Ofenatmosphäre, die 3 - 7 Vol.-% Wasserstoff und als Rest mit Wasserdampf angefeuchteten Stickstoff und unvermeidbare Verunreinigungen enthält, wobei der Taupunkt der Ofenatmosphäre zwischen -22 °C und 0 °C beträgt;

e) Abkühlen des Stahlflachprodukts von der Haltezonentemperatur THZ auf eine Temperatur TLK, welche nicht tiefer als 150 °C unterhalb der A3-Temperatur des Stahls des Stahlflachprodukts liegt, wobei die Dauer für die Abkühlung von THZ auf TLK mindestens 50 s und höchstens 300 s beträgt;

f) Abkühlen des Stahlflachprodukts von der Temperatur TLK mit einer Abkühlrate ThetaQ von mindestens 30 K/s auf eine Kühlstopptemperatur TAB, welche zwischen der Martensitstarttemperatur TMS und einer Temperatur, die bis zu 175 °C kleiner als TMS ist, liegt;

g) Halten des Stahlflachprodukts auf der Kühlstopptemperatur TAB für eine Dauer von 10 - 60 s;

h) Erwärmen des Stahlflachprodukts mit einer Aufheizrate ThetaB1, welche höchstens 80 K/s beträgt, auf eine 450 - 500 °C betragende Behandlungstemperatur TB und optionales isothermes Halten des Stahlflachprodukts auf der Behandlungstemperatur TB, wobei die gesamte Behandlungszeit tBT für das Erwärmen und das optionale isotherme Halten 10 - 1000 s beträgt;

i) Schmelztauchbeschichten des Stahlflachprodukts mit einem zinkbasierten Korrosionsschutzüberzug;

j) optionales Anlassen des beschichteten Stahlflachprodukts bei einer Temperatur TGA von 500 - 565 °C für eine Dauer tGA von 10s - 60s;

k) Abkühlen des beschichteten Stahlflachprodukts auf Raumtemperatur mit einer Abkühlrate ThetaB2 von mindestens 5 K/s.

**[0015]** In Arbeitsschritt a) wird ein mittels konventioneller Gieß- und Warmwalzverfahren erzeugtes warmgewalztes Stahlflachprodukt zur Verfügung gestellt. Das in Arbeitsschritt a) zur Verfügung gestellte warmgewalzte Stahlflachprodukt ist unbeschichtet, das heißt, es weist keinen metallischen Korrosionsschutzüberzug auf. Das unbeschichtete Stahlflachprodukt bildet das Stahlsubstrat beziehungsweise den Grundwerkstoff für den metallischen Korrosionsschutzüberzug,

der in Arbeitsschritt i) aufgebracht wird. Das unbeschichtete Stahlflachprodukt umfasst einen Stahl, insbesondere besteht es aus einem Stahl, der nachfolgend näher erläuterten Zusammensetzung.

**[0016]** Der Kohlenstoffgehalt des Stahls eines erfindungsgemäßen Stahlflachprodukts beträgt 0,1 - 0,5 Gew.-%. Kohlenstoff (C) beeinflusst die Bildung und Stabilisierung des Austenits. Während des Abschreckens, welches zur Bildung von Martensit durchgeführt wird, sowie bei der folgenden Glühbehandlung wird der gegebenenfalls vorhandene Restaustenit durch C stabilisiert. Darüber hinaus hat der C-Gehalt einen starken Einfluss auf die Festigkeit des Martensits, der während des Abkühlens in Arbeitsschritt f) mit einer Abkühlrate  $\Theta_{AQ}$  gebildet wird, sowie auf die Festigkeit des Martensits, der während des letzten Abkühlens in Arbeitsschritt k) mit einer Abkühlrate  $\Theta_{B2}$  gebildet wird. Der C-Gehalt soll mindestens 0,1 Gew.-% betragen, um die austenitstabilisierende sowie die festigkeitssteigernde Wirkung zu gewährleisten. In einer bevorzugten Ausführung beträgt der C-Gehalt mindestens 0,12 Gew.-%, um die austenitstabilisierende sowie die festigkeitssteigernde Wirkung des Kohlenstoffs besonders wirksam nutzen zu können. Mit steigendem C-Gehalt wird die Martensit-Starttemperatur zu immer tieferen Temperaturen verschoben, so dass bei einem zu hohen C-Gehalt möglicherweise kein oder nur ein zu geringer Anteil an Martensit gebildet werden kann. Ferner verschlechtert sich mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt die Schweißbarkeit des Stahlflachprodukts. Um die Bildung eines ausreichenden Anteils an Martensit sowie eine gute Schweißbarkeit sicherzustellen, ist der C-Gehalt des Stahls eines erfindungsgemäßen Stahlflachprodukts auf höchstens 0,5 Gew.-%, bevorzugt höchstens 0,4 Gew.-%, begrenzt.

**[0017]** Der Stahl eines erfindungsgemäßen Stahlflachprodukts enthält sowohl Mangan als auch Silizium.

**[0018]** Der Mangangehalt im Stahl eines erfindungsgemäßen Stahlflachprodukts mit Mangan und Silizium beträgt 1,0 - 3,0 Gew.-%. Mangan (Mn) beeinflusst die Härtebarkeit des Stahls und trägt zur Vermeidung der unerwünschten Perlitbildung während der Abkühlung bei. Diese Voraussetzungen ermöglichen die Bildung eines geeigneten Gefüges aus Martensit und Restaustenit nach der Abschreckung in Arbeitsschritt f) mit Abkühlraten von weniger als 100 K/s. Um die Entstehung von Perlit sicher zu vermeiden, enthält der Stahl eines erfindungsgemäßen Stahlflachprodukts mindestens 1,0 Gew.-%, bevorzugt mindestens 1,9 Gew.-% Mn. Da sich eine zu hohe Mn-Konzentration negativ auf die Schweißbarkeit auswirkt und das Risiko des Auftretens starker Seigerungen, bei welchen es sich um chemische Inhomogenitäten im Gefüge, die während des Erstarrens entstanden sind, handelt, erhöht, ist der Mn-Gehalt auf höchstens 3,0 Gew.-%, bevorzugt höchstens 2,7 Gew.-%, begrenzt. Zu hohe Mangangehalte bewirken außerdem eine zu starke Anreicherung von Mangan in der Grenzschicht zwischen dem Korrosionsschutzüberzug und dem Stahlsubstrat und führen somit zu einer schlechten Haftung. Auch aus diesem Grund ist der Mn-Gehalt auf höchstens 3,0 Gew.-%, bevorzugt höchstens 2,7 Gew.-% begrenzt.

**[0019]** Der Siliziumgehalt im Stahl eines erfindungsgemäßen Stahlflachprodukts mit Silizium und Mangan beträgt 0,7 - 2,5 Gew.-%, bevorzugt mindestens 0,9 Gew.-%. Silizium (Si) trägt zur Unterdrückung der Zementitbildung bei. Bei der Zementitbildung wird Kohlenstoff in Form von Karbiden abgebunden. Durch eine Unterdrückung der Zementitbildung steht freier Kohlenstoff zur Verfügung, welcher zur Stabilisierung des Restaustenits und somit zur Verbesserung der Dehnung beiträgt. Diese Wirkung kann auch teilweise durch ein Zulegiere von Aluminium erreicht werden. Bei zu hohen Si-Gehalten kann sich Silizium in der Grenzschicht zwischen dem Korrosionsschutzüberzug und dem Grundwerkstoff anreichern, was zu einer schlechten Haftung des Korrosionsschutzüberzugs führt.

**[0020]** Um eine gute Haftung zu gewährleisten, ist der Si-Gehalt auf höchstens 2,5 Gew.-%, insbesondere auf weniger als 2,5 Gew.-% begrenzt. In einer bevorzugten Ausführung ist der Si-Gehalt auf höchstens 1,5 Gew.-% begrenzt, um zusätzlich das Risiko der Bildung von Rotzunder, welcher während der Warmbandfertigung auftreten kann, zu reduzieren.

**[0021]** Der Chromgehalt des Stahls eines erfindungsgemäßen Stahlflachprodukts beträgt 0,05 - 1 Gew.-%. Chrom (Cr) trägt zur Steigerung der Festigkeit bei und ist ein effektiver Inhibitor des Perlits. Darüber hinaus führt die Anreicherung von Cr in der Grenzschicht zwischen Korrosionsschutzüberzug und Grundwerkstoff zu einer verbesserten Haftung. Um gute Haftungseigenschaften zu gewährleisten, beträgt der Cr-Gehalt mindestens 0,05 Gew.-%, bevorzugt mindestens 0,1 Gew.-%. Bei höheren Gehalten als 1,0 Gew.-% erhöht Cr die Gefahr einer ausgeprägten Korngrenzenoxidation, was sich nachteilig auf die Schweißbarkeit und die Oberflächenqualität auswirkt. Zur Vermeidung einer ausgeprägten Korngrenzenoxidation ist der Cr-Gehalt auf höchstens 1,0 Gew.-% begrenzt. In einer bevorzugten Ausführung ist der Cr-Gehalt aus Kostengründen auf höchstens 0,6 Gew.-% begrenzt, was zusätzlich dazu beiträgt, dass das Risiko einer Korngrenzenoxidation weiter minimiert wird.

**[0022]** Aluminium (Al) kann optional im Stahl eines erfindungsgemäßen Stahlflachprodukts mit 0,01 - 1,5 Gew.-% enthalten sein. Al kann zur Desoxidation und zum Abbinden von gegebenenfalls vorhandenem Stickstoff eingesetzt werden. Al kann auch zur Unterdrückung von Zementit verwendet werden. Durch die Zugabe von Al wird die Austenitisierungstemperatur des Stahls erhöht. Wenn höhere Glühtemperaturen einstellbar sind, kann Al mit bis zu 1,5 Gew.-% zulegiert werden. Da Aluminium die für ein vollständiges Austenitisieren erforderliche Glühtemperatur erhöht und bei Al-Gehalten oberhalb von 1,5 Gew.-% ein vollständiges Austenitisieren nur noch schwer möglich ist, ist der Al-Gehalt des Stahls eines erfindungsgemäßen Stahlflachprodukts auf höchstens 1,5 Gew.-%, bevorzugt höchstens 1,0 Gew.-%, begrenzt. In einer bevorzugten Ausführung ist der Al-Gehalt zur Beschränkung der Austenitisierungstemperatur auf höchstens 0,1 Gew.-%, insbesondere auf 0,01 - 0,1 Gew.-%, begrenzt.

**[0023]** Phosphor (P), Schwefel (S) und Stickstoff (N) wirken sich negativ auf die mechanisch-technologischen Eigen-

schaften erfindungsgemäßer Stahlflachprodukte aus, weshalb ihre Anwesenheit in erfindungsgemäßen Stahlflachprodukten nach Möglichkeit vermieden werden soll. Phosphor (P) wirkt sich ungünstig auf die Schweißbarkeit aus, weshalb der P-Gehalt höchstens 0,02 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,02 Gew.-% betragen soll. Schwefel (S) führt bei höheren Konzentrationen zur Bildung von MnS beziehungsweise zur Bildung von (Mn, Fe)S, was sich negativ auf die Dehnung auswirkt. Daher ist der S-Gehalt auf Werte von höchstens 0,005 Gew.-%, bevorzugt auf weniger als 0,005 Gew.-%, eingeschränkt.

**[0024]** Stickstoff (N) führt sowohl in interstitiell gelöster Form als auch in als Nitrid, zum Beispiel in Kombination mit Titan, Niob oder Vanadin, zu einer Versprödung des Stahls, was sich negativ auf die Umformbarkeit auswirken kann, weshalb der N-Gehalt auf höchstens 0,008 Gew.-%, bevorzugt auf weniger als 0,008 Gew.-%, beschränkt sein soll.

**[0025]** Optional können Stähle erfindungsgemäßer Stahlflachprodukte Molybdän (Mo) in Gehalten von 0,05 –0,5 Gew.-% enthalten. Mo fördert die Unterdrückung der Perlitbildung und kann zu diesem Zweck zu mindestens 0,05 Gew.-% im Stahl enthalten sein. Aus Kostengründen ist der Mo-Gehalt auf höchstens 0,5 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% begrenzt.

**[0026]** Optional können Stähle erfindungsgemäßer Stahlflachprodukte Bor (B) in Gehalten von 0,0004 –0,001 Gew.-% enthalten. Bor segregiert auf die Phasengrenzen und blockiert deren Bewegung. Dies unterstützt die Bildung eines feinkörnigen Gefüges, wodurch die mechanischen Eigenschaften des Stahlflachprodukts verbessert werden. Um eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zu bewirken, kann Bor in Gehalten von mindestens 0,0004 Gew.-% zulegiert werden. Beim Zulegieren von Bor sollte bevorzugterweise genügend Ti beziehungsweise Nb zum Abbinden von N zur Verfügung stehen, was die Bildung von schädlichen Bornitriden verhindert. Um die Bildung von Bornitriden zu verhindern, hat es sich als günstig erwiesen, wenn ein Titangehalt gewählt wird, der größer als das 3,42-fache des N-Gehalts beträgt, oder wenn ein Niob-Gehalt gewählt wird, der größer als das 3,42-fache des N-Gehalts ist. Die positive Wirkung von B ist bei einem Gehalt von rund 0,001 Gew.-% gesättigt, weshalb der Stahl höchstens 0,001 Gew.-% B enthält.

**[0027]** Optional können Stähle erfindungsgemäßer Stahlflachprodukte eines oder mehrere Mikrolegierungselemente in Gehalten von in Summe 0,001 bis 0,3 Gew.-% enthalten. Unter Mikrolegierungselementen werden dabei vorliegend die Elemente Titan (Ti), Niob (Nb) und Vanadin (V) verstanden. Bevorzugt werden dabei Titan oder Niob oder eine Kombination beider verwendet. Die Mikrolegierungselemente können mit Kohlenstoff Karbide bilden, welche in Form sehr fein verteilter Ausscheidungen zu einer höheren Festigkeit beitragen. Bei einem Gehalt an Mikrolegierungselementen von insgesamt mindestens 0,001 Gew.-%, bevorzugt mindestens 0,005 Gew.-%, können Ausscheidungen entstehen, welche zum Einfrieren von Korn- und Phasengrenzen während des Austenitisierens führen. Gleichzeitig wird jedoch Kohlenstoff, welcher in atomarer Form günstig für die Stabilisierung des Restaustenits ist, als Karbid abgebunden. Um eine ausreichende Stabilisierung des Restaustenits durch in atomarer Form vorliegenden Kohlenstoff zu gewährleisten, sollte die Konzentration der Mikrolegierungselemente in Summe höchstens 0,3 Gew.-%, bevorzugt höchstens 0,2 Gew.-%, betragen.

**[0028]** Wenn vorliegend Angaben zu Legierungsgehalten und Zusammensetzungen gemacht werden, beziehen sich diese auf das Gewicht beziehungsweise die Masse, sofern nichts anderes ausdrücklich angegeben ist.

**[0029]** In Arbeitsschritt b) wird das warmgewalzte Stahlflachprodukt zunächst in konventioneller Weise gebeizt und anschließend einem Kaltwalzen unterzogen. Durch das Kaltwalzen erfährt das Stahlflachprodukt eine Dickenreduktion von mindestens 37 %, insbesondere von mehr als 37 %. Die Dickenreduktion bezieht sich auf die Differenz der Ausgangsdicke des Stahlflachprodukts vor dem ersten Kaltwalzstich zur Enddicke des Stahlflachprodukts nach dem letzten Kaltwalzstich. Das Kaltwalzen mit einer Dickenreduktion von mindestens 37 % bewirkt eine mechanische Homogenisierung des Materials und führt zu einem besonders feinkörnigen Gefüge mit einer durchschnittlichen Korngröße von weniger als 30 pm im kaltgewalzten Zustand. Das durch das Kaltwalzen eingestellte sehr feinkörnige Gefüge stellt für die folgende austenitisierende Glühung viele Keimstellen zur Bildung von Austenitkörnern zur Verfügung, was in Folge auch zu einem sehr feinkörnigen Austenit führt. Die kornfeinende Wirkung kann verstärkt werden, wenn beim Kaltwalzen eine Dickenreduktion von bevorzugt mindestens 42 % eingestellt wird. Darüber hinaus wird durch die während des Kaltwalzens erfolgende mechanische Homogenisierung des Materials die im weiteren Arbeitsverlauf erfolgende Einstellung des gezielten Verhältnisses von Si, Mn und Cr in der Grenzschicht zwischen dem Korrosionsschutzüberzug und dem Stahlsubstrat erleichtert.

**[0030]** Das kaltgewalzte Stahlflachprodukt wird in Arbeitsschritt c) auf eine oberhalb der Ar-Temperatur des Stahls liegende Glühtemperatur THZ, welche auch als Haltezonentemperatur bezeichnet werden kann, erwärmt, um eine vollständige Gefügeumwandlung in den Austenit zu ermöglichen. Die A3-Temperatur des Stahls ist analysenabhängig und kann mit Hilfe der folgenden empirischen Gleichung abgeschätzt werden:

$$A3[°C] = 910 - 15,2\%Ni + 44,7\%Si + 31,5\%Mo - 21,1\%Mn - 203 \cdot \sqrt{\%C}$$

mit %C=C-Gehalt des Stahls in Gew.-%, %Ni=Ni-Gehalt des Stahls in Gew.-%, %Si=Si-Gehalt des Stahls in Gew.-%,

%Mo=Mo-Gehalt des Stahls in Gew.-%, %Mn=Mn-Gehalt des Stahls in Gew.-%.

**[0031]** In einer bevorzugten Ausführung kann die Haltezonentemperatur THZ auf höchstens 950 °C beschränkt werden, um Betriebskosten zu sparen.

**[0032]** Das Aufheizen auf THZ erfolgt zweistufig. Dabei wird das Stahlflachprodukt zunächst bis zum Erreichen einer Wendetemperatur TW, welche 200 - 400 °C beträgt, mit einer Aufheizgeschwindigkeit Theta\_H1 von 5 - 50 K/s erwärmt. Oberhalb der Wendetemperatur T\_W erfolgt das Aufheizen bis zum Erreichen der Haltezonentemperatur THZ mit einer Aufheizgeschwindigkeit Theta\_H2 von 2 - 10 K/s. Dabei ist die erste Aufheizgeschwindigkeit Theta\_H1 ungleich der zweiten Aufheizgeschwindigkeit Theta\_H2. In einer bevorzugten Ausführung ist Theta\_H2 kleiner als Theta\_H1.

**[0033]** In einer bevorzugten Ausführung wird das Stahlflachprodukt in einem Durchlaufofen erwärmt. In einer besonders bevorzugten Ausführung wird das Stahlflachprodukt in einem Ofen erwärmt, welcher mit keramischen Strahlrohren ausgestattet ist, was insbesondere für das Erreichen von Bandtemperaturen oberhalb von 900 °C von Vorteil ist. Zudem wird durch die indirekte Beheizung eine unerwünscht starke Oxidation der Stahloberfläche verbunden mit der Bildung einer Oxidschicht vermieden, da die für die Verbrennung erforderlichen Sauerstoffanteile nicht mit dem Werkstoff in Kontakt geraten. Hierbei wird ein Gasgemisch in einem geschlossenem Brenner verbrannt und die Wärmeübertragung erfolgt in diesem Fall durch Strahlung. Ein solcher Ofen wird auch als Radiant Tube Furnace oder RTF bezeichnet.

**[0034]** Das Stahlflachprodukt wird in Arbeitsschritt d) für eine Haltedauer tHZ von 5 - 15 s auf der Haltezonentemperatur THZ gehalten. Die Haltedauer tHZ soll 15 Sekunden nicht überschreiten, um die Bildung eines groben Austenitkorns sowie ein unregelmäßiges Austenitkornwachstum und damit negative Auswirkungen auf die Umformbarkeit des Stahlflachprodukts zu vermeiden. Die Haltedauer sollte mindestens 5 s dauern, um eine vollständige Umwandlung in Austenit sowie eine homogene C-Verteilung im Austenit zu erzielen.

**[0035]** Die Atmosphäre, in welcher das Stahlflachprodukt dabei gehalten wird, enthält 3 - 7 Vol.-% Wasserstoff. Der Rest der Atmosphäre setzt sich aus mit Wasserdampf angefeuchtetem Stickstoff und unvermeidbaren Verunreinigungen zusammen, wobei ein Stickstoffanteil von 93 - 97 Vol.-% angestrebt wird und wobei die Summe aller Bestandteile 100 Vol.-% ergibt. Vorliegend beziehen sich die Angaben zur Ofenatmosphärenzusammensetzung auf in Summe 100 Vol.-% ergebende Atmosphärenzusammensetzungen. So besteht die Atmosphäre während des Haltens insbesondere aus 3 - 7 Vol.-% Wasserstoff und als Rest aus mit Wasserdampf angefeuchtetem Stickstoff und vermeidbaren Verunreinigungen. Der Anteil des Wasserdampfs in der Atmosphäre wird über den Taupunkt geregelt. Der Taupunkt wird auf Werte von -22 °C bis 0 °C, bevorzugt auf Werte von höchstens -5 °C, insbesondere auf Werte von -22 °C bis -5 °C, und besonders bevorzugt auf Werte von mindestens -20 °C und/oder höchstens -15 °C, insbesondere auf Werte von -20 °C bis -15 °C eingestellt. Durch den Taupunkt kann der Konzentrationsverlauf der Elemente Si, Mn und Cr in der Grenzschicht gesteuert und Konzentrationsprofile der Elemente Si, Mn und Cr in der Grenzschicht erhalten werden.

**[0036]** Der Wasserdampfanteil wird über den Taupunkt beschrieben. Der Taupunkt entspricht hierbei der Temperatur, bei der das Wasser in einem Gasvolumen kondensiert. Bei niedrigen Werten für den Taupunkt ist der Wasseranteil im Gasgemisch gering. Mit steigendem Taupunkt erhöht sich der Wasseranteil im Gasgemisch. Das angefeuchtete Gasgemisch in der Ofenatmosphäre führt in Kombination mit der erleichterten Diffusion während des Glühens zunächst zu einer Anreicherung der im Vergleich zu Eisen sauerstoffaffineren Elemente Mn, Si und Cr an der Oberfläche des Grundwerkstoffs. Aufgrund der geringen Größendifferenz von Mangan zu Eisen diffundiert Mn schneller im Eisengitter als Cr oder Si. Chrom weist eine etwas langsamere Diffusion als Mn auf, während Silizium deutlich langsamer diffundiert. Der Anreicherung entgegen wirkt die Ausdiffusion der Elemente aus dem Grundwerkstoff während der Glühung in Arbeitsschritt d). Die Ausdiffusion ist insbesondere für Mn ausgeprägt, jedoch auch für Si zu beobachten. Cr hingegen passiviert oberflächennah durch die Bildung von Oxiden. Cr wird daher im Bereich von bis zu 300 nm unter der Oberfläche des Grundwerkstoffs angereichert. Ist allerdings der Taupunkt des Gasgemisches kleiner als -22°C, oder das Überangebot der im Vergleich zum Cr sauerstoffaffineren Elemente Mn und Si im Bereich von bis zu 300 nm unter der Oberfläche des Grundwerkstoffs zu hoch, diffundiert auch Cr durch die Oberfläche hinaus, was sich negativ auf die Haftung des Korrosionsschutzüberzugs und auf die Umformbarkeit auswirkt.

**[0037]** In einer bevorzugten Ausführung beträgt der Wasserdampfanteil in der Ofenatmosphäre, insbesondere während des Haltens in Arbeitsschritt d), mehr als 0,070 Vol.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,080 Vol.-%. Typischerweise beträgt der Wasserdampfanteil in der Ofenatmosphäre höchstens 1,0 Vol.-%, bevorzugt höchstens 0,8 Vol.-%.

**[0038]** Die Steuerung der Gaszusammensetzung kann beispielsweise mit Hilfe eines automatisierten Systems erfolgen. Dazu können trockene und feuchte Gasanteile miteinander gemischt werden, wobei als Trägergas für den Wasserdampf Stickstoff verwendet wird. Die Einspeisung des mit Wasserdampf angefeuchteten Stickstoffs in den Glühofen kann beispielsweise unterhalb der Umlenkrolle erfolgen. Die Glühöfen, in denen das Stahlflachprodukt einer Glühbehandlung unterzogen wird, können hierbei vertikal oder horizontal ausgelegt sein. Während des Glühprozesses wird das Band durch den Ofen geleitet. Über sog. Umlenkrollen wird beispielsweise die Bewegungsrichtung des Stahlflachproduktes in einem Vertikalofen von abwärts nach aufwärts und umgekehrt geändert.

**[0039]** Durch das Einhalten der erfindungsgemäßen Glühzeit, Glühtemperatur und Atmosphärenzusammensetzung mit einem Taupunkt von -22 °C bis 0 °C während des Glühens in Arbeitsschritt d) wird gewährleistet, dass die Elemente Si, Mn und Cr in dem nach Durchführung des Arbeitsschritts i) beschichteten Stahlflachprodukt in der Grenzschicht

zwischen dem Korrosionsschutzüberzug und dem Stahlsubstrat folgendes Verhältnis der Summe von Si und Mn zu Cr aufweisen:

5

$$1,7 \leq [(Si + Mn) / Cr]_{GS} \leq 15$$

mit Si: Si-Gehalt in Gew.-% in der Grenzschicht; Mn: Mn-Gehalt in Gew.-% in der Grenzschicht; Cr: Cr-Gehalt in Gew.-% in der Grenzschicht.

10

**[0040]** Eine Erkenntnis der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass hohe Si- und Mn-Gehalte in der Grenzschicht die Beschichtbarkeit verschlechtern, wohingegen Cr keinen negativen Einfluss, sondern bei Einhalten des oben genannten Verhältnisses sogar einen positiven Einfluss auf die Haftung des Korrosionsschutzüberzugs hat. Das Einhalten des Verhältnisses der oxidbildenden Elemente Si, Mn und Cr in der Grenzschicht führt neben einer hervorragenden Haftung des Korrosionsschutzüberzugs auch zu einer guten Umformbarkeit des beschichteten Stahlflachprodukts.

15

**[0041]** Durch das Einhalten der erfindungsgemäßen Glühzeit, Glühtemperatur und Atmosphärenzusammensetzung mit einem Taupunkt von -22 °C bis 0 °C während des Glühens in Arbeitsschritt d) wird ferner gewährleistet, dass die Elemente Si, Mn und Cr folgendes Konzentrationsgefälle in der Grenzschicht aufweisen:

20

$$[(Si + Mn) / Cr]_{GS} < [(Si + Mn) / Cr]_{GW}$$

mit  $[(Si + Mn) / Cr]_{GS}$ : Verhältnis der Summe des Si-Gehalts in Gew.-% und des Mn-Gehalts in Gew.-% zum Cr-Gehalt in Gew.-% in der Grenzschicht;

$[(Si + Mn) / Cr]_{GW}$ : Verhältnis der Summe des Si-Gehalts in Gew.-% und des Mn-Gehalts in Gew.-% zum Cr-Gehalt in Gew.-% im Grundwerkstoff .

25

**[0042]** Die Elementgehalte des Grundwerkstoffs beziehen sich dabei typischerweise auf eine Lage, welche sich bei einem Drittel der Dicke des Stahlsubstrats befindet.

**[0043]** Durch das Einstellen des Konzentrationsgefälles von  $[(Si + Mn) / Cr]_{GS}$  zu  $[(Si + Mn) / Cr]_{GW}$  kann sowohl die Haftung des Korrosionsschutzüberzugs als auch die Umformbarkeit des beschichteten Stahlflachprodukts verbessert werden.

30

**[0044]** In einer bevorzugten Ausführung erfolgen das Aufheizen des Stahlflachprodukts in Arbeitsschritt c) und / oder das Halten in Arbeitsschritt d) in einem Radiant Tube Furnace. In dem mit keramischen Strahlrohen ausgerüsteten Ofen kommen die sauerstoffhaltigen Verbrennungsgase nicht mit dem Stahlflachprodukt in Kontakt, da das zu verbrennende Gasgemisch in einem geschlossenen Brenner verbrannt wird und die Wärmeübertragung durch Strahlung erfolgt. Dadurch können zum einen eine Entkohlung der Oberfläche sowie eine starke Oxidation der Oberfläche des unbeschichteten Stahlflachprodukts sowie die Bildung einer deckenden Oxidschicht reduziert und bevorzugt vermieden werden.

35

**[0045]** In Arbeitsschritt e) wird das Stahlflachprodukt auf eine Temperatur TLK abgekühlt. Die Abkühlung setzt nach Ablauf des Haltens in Arbeitsschritt d) ein. Insbesondere setzt die Abkühlung unmittelbar nach dem Halten, und somit spätestens nach Ablauf der maximalen Haltedauer von 15 s, ein. Die Temperatur TLK liegt nicht tiefer als 150 °C unterhalb der A3-Temperatur des Stahls des Stahlflachprodukts, um die Bildung von Ferrit zu vermeiden. Die Dauer für die Abkühlung von THZ auf TLK beträgt mindestens 50 s und höchstens 300 s. Die in Arbeitsschritt e) durchgeführte Abkühlung kann auch als kontrollierte und langsame Abkühlung bezeichnet werden.

40

**[0046]** In Arbeitsschritt f) wird das Stahlflachprodukt von der Temperatur TLK weiter abgekühlt auf eine Kühlstoptemperatur TAB. Die Abkühlung von TLK auf TAB erfolgt mit einer Abkühlrate ThetaQ, welche mindestens 30 K/s beträgt. Die Abkühlung kann auch als schnelle Abkühlung bezeichnet werden. Die Abkühlrate ThetaQ beträgt mindestens 30 K/s, um die Bildung von Ferrit und die Bildung von Bainit zu vermeiden. Die Abkühlung kann bevorzugt mit bis zu 120 K/s durchgeführt werden, was beispielsweise durch den Einsatz einer modernen Gasjetkühlung erreicht werden kann.

45

**[0047]** Die Kühlstoptemperatur TAB liegt zwischen der Martensitstarttemperatur TMS, das heißt der Temperatur, bei der eine martensitische Umwandlung beginnt, und einer Temperatur, die bis zu 175 °C kleiner ist als TMS. Es gilt:

50

$$(TMS-175^{\circ}C) < TAB < TMS.$$

**[0048]** Die Martensitstarttemperatur kann mit Hilfe der folgenden Gleichung abgeschätzt werden:

55

$$TMS[^{\circ}C] = 539 \text{ }^{\circ}C + (-423\%C - 30,4\%Mn - 17,7\%Ni - 12,1\%Cr - 11\%Si - 7\%Mo) \text{ }^{\circ}C / \text{Gew.}\%$$

mit %C=C-Gehalt des Stahls in Gew.-%, %Mn=Mn-Gehalt des Stahls in Gew.-%, %Ni=Ni-Gehalt des Stahls in Gew.-%

%, %Cr=Cr-Gehalt des Stahls in Gew.-%, %Si=Si-Gehalt des Stahls in Gew.-%, %Mo=Mo-Gehalt des Stahls in Gew.-%.

**[0049]** In Arbeitsschritt g) wird das Stahlflachprodukt für eine Haltezeit  $t_Q$ , welche zwischen 10 und 60 Sekunden beträgt, auf der Kühlstopptemperatur  $T_{AB}$  gehalten.  $t_Q$  wird dabei als Parameter zum Einstellen des Gefüges, insbesondere des Martensitanteils, verwendet. Durch das Halten des Stahlflachprodukts auf der Temperatur  $T_{AB}$  für 10 bis 60 s kann eine sehr feine Martensitstruktur mit kleiner Paketgröße und geringer Lanzettenbreite eingestellt werden. Diese führt im anschließenden Behandlungsschritt des Erwärmens zu kurzen Diffusionswegen, wodurch eine gezielte lokale Stabilisierung des Restaustenits möglich ist.

**[0050]** In Arbeitsschritt h) wird das Stahlflachprodukt mit einer höchstens 80 K/s betragenden Aufheizrate  $\Theta_{AB1}$  auf eine 450 - 500 °C betragende Behandlungstemperatur  $T_B$  erwärmt, um Restaustenit mit Kohlenstoff aus dem übersättigten Martensit anzureichern. Die Bildung von Karbiden und der Zerfall von Restaustenit werden durch Einhalten einer Gesamtbehandlungszeit für diesen Arbeitsschritt von 10 - 1000 s vermieden. Zudem ist die Behandlungstemperatur  $T_B$  auf die nachfolgende Schmelztauchbeschichtungsbehandlung abgestimmt. Mit 450 - 500°C stellt  $T_B$  gleichzeitig eine geeignete Temperatur für das Eintauchen in ein Zink-basiertes Schmelzenbad dar. Das Aufheizen erfolgt mit einer Aufheizrate von höchstens 80 K/s, insbesondere weniger als 80 K/s, um eine ausreichende Umverteilung des Kohlenstoffs zu gewährleisten. In einer bevorzugten Ausführung kann das Aufheizen beispielsweise durch den Einsatz von Strahlrohren oder durch den Einsatz eines Boosters realisiert werden.

**[0051]** Die gesamte Behandlungszeit  $t_{BT}$  beträgt mindestens 10 und höchstens 1000 s, um eine ausreichende Umverteilung des Kohlenstoffs zu gewährleisten. Die gesamte Behandlungszeit  $t_{BT}$  setzt sich aus der Zeit  $t_{BR}$ , die für das Erwärmen benötigt wird, und der Zeit  $t_{BI}$ , während der das Stahlflachprodukt optional isotherm gehalten wird, zusammen.

**[0052]** In Arbeitsschritt i) wird das Stahlflachprodukt einer Beschichtungsbehandlung, insbesondere einem Schmelztauchbeschichten unterzogen. Dabei durchläuft das Stahlflachprodukt ein Beschichtungsbad mit einer auf Zink basierenden Schmelzbadzusammensetzung. Die Temperatur des Schmelzbads beträgt dabei bevorzugt 450 - 500 °C. Eine geeignete Schmelzbadzusammensetzung kann beispielsweise bis zu 2 Gew.-% Al, bis zu 2 Gew.-% Mg, Rest Zink und unvermeidbare Verunreinigungen enthalten, insbesondere aus bis zu 2 Gew.-% Al, bis zu 2 Gew.-% Mg, Rest Zink und unvermeidbare Verunreinigungen bestehen. In einer weiteren bevorzugten Ausführung kann eine geeignete Schmelzbadzusammensetzung beispielsweise bis zu 1 Gew.-% Al, Rest Zink und unvermeidbaren Verunreinigungen enthalten, insbesondere aus bis zu 1 Gew.-% Al, Rest Zink und unvermeidbaren Verunreinigungen bestehen. In einer besonders bevorzugten Ausführung kann eine Schmelzbadzusammensetzung 1-2 Gew.-% Al, 1-2 Gew.-% Mg, Rest Zink und unvermeidbaren Verunreinigungen enthalten, insbesondere aus 1-2 Gew.-% Al, 1-2 Gew.-% Mg, Rest Zink und unvermeidbaren Verunreinigungen bestehen. Durch die Beschichtungsbehandlung wird auf mindestens einer Seite des Stahlflachprodukts ein Korrosionsschutzüberzug auf das Stahlflachprodukt aufgebracht.

**[0053]** Direkt im Anschluss an den Arbeitsschritt i) kann das Stahlflachprodukt in einem optionalen Arbeitsschritt j) einer Galvannealing-Behandlung unterzogen werden. Dazu wird es für eine Dauer  $t_{GA}$  von 10 s - 60 s bei einer Temperatur  $T_{GA}$  von 500 - 565 °C angelassen.

**[0054]** In Arbeitsschritt k) wird das beschichtete Stahlflachprodukt mit einer Abkühlgeschwindigkeit  $\Theta_{AB2}$  von mindestens 5 K/s, bevorzugt von mehr als 5 K/s, auf Raumtemperatur abgekühlt. Vorliegend wird der im Zuge des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das zweite Abschrecken in Arbeitsschritt k) gebildete Martensit als nicht angelassener Martensit bezeichnet. Der durch das erste Abschrecken nach dem Austenitisieren entstandene Martensit, der in Arbeitsschritt h) einer Erwärmung unterzogen wird, wird auch als angelassener Martensit bezeichnet.

**[0055]** In einer bevorzugten Ausführung können die Atmosphärenzusammensetzungen, welche das Stahlflachprodukt in den weiteren Arbeitsschritten, insbesondere in den Arbeitsschritten e) bis k) durchläuft, an die

**[0056]** Ofenatmosphäre des Halteprozesses des Arbeitsschritts d) angepasst werden. So wird bevorzugt in mindestens einem weiteren Arbeitsschritt eine Atmosphäre eingestellt, die 3 - 7 Vol.-% Wasserstoff und als Rest mit Wasserdampf, bevorzugt mit mindestens 0,070 Vol.-%, besonders bevorzugt mit mindestens 0,080 Vol.-%, weiter bevorzugt mit höchstens 1,0 Vol.-%, besonders bevorzugt mit höchstens 0,8 Vol.-% Wasserdampf, angefeuchteten Stickstoff und unvermeidbare Verunreinigungen enthält.

**[0057]** In einer bevorzugten Ausführung umfasst das erfindungsgemäße Verfahren zum Herstellen eines höchstfesten, mit einem metallischen Korrosionsschutzüberzug versehenen Stahlflachprodukts keine weiteren Arbeitsschritte und somit ausschließlich die unter a) - k) genannten Arbeitsschritte.

**[0058]** Ein erfindungsgemäßes Produkt umfasst ein Stahlsubstrat, welches einen Stahl umfasst, bevorzugt aus einem Stahl besteht, der aus (in Gew.-%): 0,1 - 0,5 % C, 1,0 - 3,0 % Mn, 0,7 - 2,5 % Si, 0,05 - 1 % Cr, bis zu 0,020 % P, bis zu 0,005 % S, bis zu 0,008 % N, sowie optional aus einem oder mehreren der folgenden Elemente 0,01 - 1,5 % Al, 0,05 - 0,5 % Mo, 0,0004 - 0,001 % B sowie optional aus in Summe 0,001 - 0,3 % V, Ti und Nb, und als Rest aus Eisen und unvermeidbaren Verunreinigungen besteht.

**[0059]** Das Stahlsubstrat weist ein Gefüge auf, das 5 - 20 Vol.-% Restaustenit, weniger als 5 Flächen-% Bainit, weniger als 10 Flächen-% Ferrit und mindestens 80 Flächen-% Martensit, wovon mindestens 75 Flächen-% angelassener Martensit und weniger als 25 Flächen-% nicht angelassener Martensit ist, enthält. In einer bevorzugten Ausführung besteht das Gefüge des erfindungsgemäßen Produkts aus 5 - 20 Vol.-% Restaustenit, weniger als 5 Flächen-% Bainit, weniger

## EP 3 856 936 B1

als 10 Flächen-% Ferrit und als Rest aus Martensit, wobei der Martensitanteil am Gesamtgefüge mindestens 80 Flächen-% beträgt, wovon mindestens 75 Flächen-% angelassener Martensit und weniger als 25 Flächen-% nicht angelassener Martensit ist.

**[0060]** Zum Erreichen der angestrebten Festigkeiten wird ein hoher Martensitanteil eingestellt. Die Duktilität kann über den Anteil angelassenen Martensits beeinflusst werden. Der gesamte im Gefüge vorhandene Martensitanteil setzt sich aus angelassenem und nicht angelassenem Martensit zusammen, wobei die Möglichkeit besteht, dass kein nicht angelassener Martensit vorliegt.

**[0061]** Insofern nicht anders erwähnt, sind vorliegend die Angaben zu den Gefügeanteilen für Restaustenit auf Vol.-% und für andere Gefügebestandteile wie beispielsweise Martensit, Ferrit und Bainit, auf Flächen-% bezogen.

**[0062]** Das Gefüge ist besonders feinkörnig und weist bevorzugterweise eine durchschnittliche Korngröße von weniger als 30 nm auf. Aufgrund der Feinheit der Gefügestrukturen empfiehlt es sich, die Gefügeuntersuchungen an einem Rasterelektronenmikroskop (REM) bei mindestens 5000facher Vergrößerung durchzuführen. Als geeignete Methode zur quantitativen Bestimmung des Restaustenits empfiehlt sich eine Untersuchung mittels Röntgenbeugung (XRD) nach ASTM E975.

**[0063]** Das erfindungsgemäße Produkt umfasst ferner einen metallischen Schutzüberzug, bevorzugt einen Zn-basierten Korrosionsschutzüberzug. Ein geeigneter Korrosionsschutzüberzug enthält bis zu 2 Gew.-% Al, bis zu 2 Gew.-% Mg, Rest Zink und unvermeidbare Verunreinigungen, insbesondere besteht der Korrosionsschutzüberzug aus bis zu 2 Gew.-% Al, bis zu 2 Gew.-% Mg, Rest Zn und unvermeidbaren Verunreinigungen. In einer besonders bevorzugten Ausführung weist der Korrosionsschutzüberzug 1-2 Gew.-% Al, 1-2 Gew.-% Mg, Rest Zink und unvermeidbaren Verunreinigungen auf, insbesondere besteht er aus 1-2 Gew.-% Al, 1-2 Gew.-% Mg, Rest Zink und unvermeidbaren Verunreinigungen. In einer alternativen bevorzugten Ausführung weist der Korrosionsschutzüberzug bis zu 1 Gew.-% Al, Rest Zink und unvermeidbaren Verunreinigungen auf, insbesondere besteht er aus bis zu 1 Gew.-% Al, Rest Zink und unvermeidbaren Verunreinigungen.

**[0064]** Das erfindungsgemäße, beschichtete Stahlflächprodukt weist in der Grenzschicht zwischen dem Korrosionsschutzüberzug und dem Stahlsubstrat ein Verhältnis der Summe von Si und Mn zu Cr von mindestens 1,7 und höchstens 15 gemäß folgender Beziehung auf:

$$1,7 \leq [(Si + Mn) / Cr]_{GS} \leq 15$$

mit Si: Si-Gehalt in Gew.-% in der Grenzschicht, Mn: Mn-Gehalt in Gew.-% in der Grenzschicht, Cr: Cr-Gehalt in Gew.-% in der Grenzschicht.

**[0065]** Eine Erkenntnis der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass hohe Si- und Mn-Gehalte in der Grenzschicht die Beschichtbarkeit negativ beeinflussen, wohingegen Cr keinen negativen Einfluss, sondern bei Einhalten des oben genannten Verhältnisses sogar einen positiven Einfluss auf die Haftung des Korrosionsschutzüberzugs hat. Untersuchungen haben gezeigt, dass sich die Haftung des

**[0066]** Korrosionsschutzüberzugs bei einer Anreicherung von Si und Mn in der Grenzschicht verschlechtert, wohingegen die Haftung deutlich verbessert ist, wenn auch Chrom angereichert vorliegt. Allerdings ist die Zugabe von Cr durch seine negative Wirkung auf die Korngrenzenoxidation sowie durch wirtschaftliche Überlegungen auf höchstens 1,0 Gew.-%, bevorzugt höchstens 0,6 Gew.-%, begrenzt, während Mindestgehalte an Si und/oder Mn zum Erreichen der angestrebten mechanischen Eigenschaften erforderlich sind. Eine verhältnismäßig starke Anreicherung von Si und/oder Mn in der Grenzschicht führt dort jedoch lokal zu einer ausgeprägten Oxidbildung. Diese Oxide führen zu Problemen bei der Schmelztauchbeschichtung und resultieren in einer unzureichenden Haftung des Korrosionsschutzüberzugs auf dem Grundwerkstoff. Das Risiko für Haftungsfehler ist jedoch gering, wenn das Verhältnis der Summe aus Si+Mn zu Cr höchstens 15, bevorzugt höchstens 13 beträgt. Das Risiko für Haftungsfehler ist ebenfalls gering, wenn das Verhältnis der Summe aus Si+Mn zu Cr mindestens 1,7, bevorzugt mindestens 2,5 beträgt.

**[0067]** Eine Cr-Anreicherung in der Grenzschicht mit einem Verhältnis der Summe aus Si+Mn zu Cr von höchstens 15, bevorzugt höchstens 13, wirkt sich auch positiv auf das Umformverhalten des beschichteten Stahlflächprodukts aus. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Cr der Bildung von Si- und Mn-Oxiden entgegenwirkt. Si- und Mn-Oxide weisen eine spröde Beschaffenheit auf, wodurch die Bildung von Rissen beim Umformen gefördert wird. Durch das Einhalten des Verhältnisses der oxidbildenden Elemente Si, Mn und Cr an der Grenzschicht können selbst für Stähle mit sehr hohen Zugfestigkeiten von beispielsweise 1180 MPa und mehr, Lochaufweitungen von über 25 % eingestellt werden.

**[0068]** Erfindungsgemäß ist das Verhältnis der Summe aus Si+Mn zu Cr in der Grenzschicht kleiner als im Grundwerkstoff. So weist das beschichtete Stahlflächprodukt zwischen der Grenzschicht und dem Stahlsubstrat beziehungsweise dem Grundwerkstoff ein Konzentrationsgefälle auf, welches sich durch folgende Beziehung darstellen lässt:

$$[(Si + Mn) / Cr]_{GS} < [(Si + Mn) / Cr]_{GW}$$

mit  $[(\text{Si} + \text{Mn}) / \text{Cr}]_{\text{GS}}$ : Verhältnis der Summe des Si-Gehalts in Gew.-% und des Mn-Gehalts in Gew.-% zum Cr-Gehalt in Gew.-% in der Grenzschicht,  $[(\text{Si} + \text{Mn}) / \text{Cr}]_{\text{GW}}$ : Verhältnis der Summe des Si-Gehalts in Gew.-% und des Mn-Gehalts in Gew.-% zum Cr-Gehalt in Gew.-% im Grundwerkstoff.

**[0069]** Die Angabe der Elementgehalte des Grundwerkstoffs bezieht sich typischerweise auf die Zusammensetzung bei einem Drittel der Dicke des Stahlsubstrats.

**[0070]** Dadurch, dass  $[(\text{Si} + \text{Mn}) / \text{Cr}]_{\text{GS}}$  kleiner als  $[(\text{Si} + \text{Mn}) / \text{Cr}]_{\text{GW}}$  ist, wird gewährleistet, dass das Stahlflächprodukt eine gute Haftung der metallischen Beschichtung auf dem Stahlsubstrat sowie gute Umformeigenschaften aufweist. Dieser Effekt lässt sich besonders sicher erreichen, wenn  $[(\text{Si} + \text{Mn}) / \text{Cr}]_{\text{GS}}$  bevorzugt kleiner als  $0,9 \cdot [(\text{Si} + \text{Mn}) / \text{Cr}]_{\text{GW}}$ , besonders bevorzugt kleiner als  $0,6 \cdot [(\text{Si} + \text{Mn}) / \text{Cr}]_{\text{GW}}$  ist.

**[0071]** Die beschichteten Stahlflächprodukte weisen bevorzugt eine Zugfestigkeit  $R_m$  von mindestens 600 MPa, eine Dehngrenze  $R_{p0.2}$  von mindestens 400 MPa und eine Dehnung  $A_{80}$  von mindestens 7 %, insbesondere von mehr als 7 %, auf. Typischerweise werden Zugfestigkeiten von 950 bis 1500 MPa erreicht. Die Dehngrenzenwerte betragen typischerweise mindestens 700 MPa. Die Dehngrenze liegt dabei jeweils unter der erreichten Zugfestigkeit. Typischerweise liegt die Dehngrenze unterhalb von 950 MPa. Ferner weisen die beschichteten Stahlflächprodukte eine ausgezeichnete Haftung des Korrosionsschutzüberzugs, vorzugsweise eine gemäß Kugelschlagtest gemäß SEP 1931 ermittelte Haftung der Stufe 1, auf dem Stahlsubstrat sowie eine sehr gute Umformbarkeit auf. Als ein Maß für die Umformbarkeit kann beispielsweise die Lochaufweitung herangezogen werden. Die Lochaufweitung beträgt typischerweise mindestens 25 %. Auch das Produkt aus Zugfestigkeit und Lochaufweitung kann als Maß für die Umformbarkeit herangezogen werden. In einer bevorzugten Ausführung beträgt das Produkt aus Zugfestigkeit und Lochaufweitung mindestens 20.000 MPa·%, bevorzugt mindestens 25.000 MPa·%.

**[0072]** Die Zugfestigkeit, Dehngrenze und Dehnung wurden gemäß DIN EN ISO 6892, Probenform 2, die Haftung wurde anhand eines Kugelschlagtests KST gemäß SEP 1931 und die Lochaufweitung wurde gemäß ISO 16630 bestimmt. Die Elementverteilung in der Grenzschicht sowie in den der Grenzschicht benachbarten Bereichen kann mittels der Methode der Glimmentladungsspektroskopie (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, kurz GDOES) durchgeführt werden. Hierfür kann beispielsweise ein GDOES-Messgerät der Firma Leco verwendet werden. Mittels GDOES ist es möglich, die quantitative Bestimmung von Elementen in Schichtaufbauten entlang der Schichtdicke durchzuführen. So kann der Beginn der Grenzschicht mittels GDOES ermittelt werden, indem jeweils der Schnittpunkt des Kurvenverlaufs des Zn-Gehalts und des Fe-Gehalts als Anfangspunkt der Grenzschicht, welche sich von diesem Schnittpunkt aus 300 nm in den Grundwerkstoff hinein erstreckt, herangezogen wird.

**[0073]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Stahlflächprodukt durch das obenstehend erläuterte erfindungsgemäße Verfahren hergestellt.

**[0074]** Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

**[0075]** Zur Erprobung wurden sieben Schmelzen A-G der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzungen erzeugt, aus welchen auf konventionelle Weise 11 Warmbänder mit einer Dicke von 1,8 bis 2,5 mm erzeugt wurden. Dabei entsprechen die Schmelzen C, E, F und G den erfindungsgemäßen Vorgaben für die Stahlzusammensetzung, wohingegen die Schmelzen A und B zu geringe Si-Gehalte aufweisen und die Schmelze D einen zu geringen Si-Gehalt und einen zu hohen Al-Gehalt aufweist.

**[0076]** Die Warmbänder wurden auf konventionelle Weise gebeizt und mit den in Tabelle 2 angegebenen Fertigungsparametern weiterverarbeitet. Dabei wurden die Warmbänder jeweils mit dem in Tabelle 2 angegebenen Kaltwalzgrad "KWG" zu Kaltbändern gewalzt, die Kaltbänder wurden jeweils mit einer ersten, schnelleren Aufheizrate "ThetaH1" auf eine Wendetemperatur "TW" erwärmt und dann mit einer zweiten, langsameren Aufheizrate "ThetaH2" auf die Haltezonentemperatur "THZ" gebracht, auf welcher sie für die Dauer "tHZ" von 5 bis 15s in einer Atmosphäre mit einem Taupunkt "TP" gehalten wurden. Danach wurden die Kaltbänder zunächst langsam innerhalb einer Zeitspanne "tLK" von 50 bis 300 s auf eine Zwischentemperatur "TLK" abgekühlt, dann von der Zwischentemperatur "TLK" mit einer Abkühlrate "ThetaQ" schnell auf eine Kühlstopptemperatur "TAB" abgeschreckt, auf welcher sie für eine Dauer "tQ" von 10 bis 60s gehalten wurden. Anschließend wurden die Stahlflächprodukte mit einer Aufheizrate "ThetaB1" von höchstens 80K/s auf eine Behandlungstemperatur "TB" erwärmt. Die Stahlflächprodukte wurden nicht auf der Behandlungstemperatur gehalten. Anschließend wurden die Stahlflächprodukte einem in ansonsten konventioneller Weise durchgeführten Schmelztauchbeschichten in einem Schmelzenbad der folgenden Zusammensetzung unterzogen: bis zu 2 Gew.-% Al, bis zu 2 Gew.-% Mg, Rest Zink und unvermeidbare Verunreinigungen. Die Stahlflächprodukte der Schmelzen A - F wurden abschließend mit einer Abkühlrate "ThetaB2" von mindestens 5 K/s auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die Stahlflächprodukte der Schmelze G wurden nach dem Schmelztauchbeschichten zunächst bei einer Temperatur TGA für eine Dauer tGA angelassen und erst nach dem Anlassen mit einer Abkühlrate von mindestens 5 K/s auf Raumtemperatur abgeschreckt.

**[0077]** Von den Stahlflächprodukten der Versuche A1-G12 wurden Proben entnommen, an welchen das Gefüge untersucht und die mechanischen Eigenschaften geprüft wurden. Die Buchstaben in der Probenbezeichnung geben an, aus welcher der in Tabelle 1 angegebenen Schmelzen das Probenmaterial stammt. Die Ergebnisse der Gefügeuntersuchungen sind in Tabelle 3 angegeben und die Ergebnisse der Prüfungen der mechanischen Eigenschaften sind in

Tabelle 4 angegeben. Dabei bezeichnet "MA" den Anteil angelassenen Martensits am gesamten Gefüge, "M" den Anteil nicht angelassenen Martensits am gesamten Gefüge, "F" den Anteil Ferrits, "B" den Anteil Bainits, "RA" den Anteil Restaustenits.

5 **[0078]** Die Gefügeuntersuchungen erfolgten an Querschliffen bei 1/3t-Lage, d.h. an Schliffen, welche bei einem Drittel der Blechdicke des Stahlsubstrats entnommen wurden. Die Schliffe wurden für eine rasterelektronenmikroskopische (REM) Untersuchung präpariert und mit einer 3%-Nital-Ätzung behandelt. Aufgrund der Feinheit der Gefügestrukturen wurde das Gefüge mittels REM-Betrachtung bei 5000facher Vergrößerung charakterisiert. Die quantitative Bestimmung des Restaustenits wurde mittels Röntgenbeugung (XRD) nach ASTM E975 durchgeführt. An einer weiteren Probe, die neben der Schliffprobe entnommen wurde, erfolgte die GDOES-Untersuchung der Elementverteilung in der Grenzschicht sowie in den der Grenzschicht benachbarten Bereichen. Die Ermittlung der Elementgehalte des Grundwerkstoffs erfolgte mittels der Verbrennungsanalytik ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry) in 1/3t-Lage. Die Prüfung der mechanischen Eigenschaften Dehngrenze "Rp02", Zugfestigkeit "Rm " und Dehnung "A80" erfolgte gemäß DIN EN ISO 6892:2009, Probenform 2, an Längsproben, welche in der Mitte der Stahlflachprodukte entnommen wurden. Die Haftung des zinkbasierten Korrosionsschutzüberzugs wurde als KST gemäß SEP 1931 und die Lochaufweitung wurde gemäß ISO16630 ermittelt.

10 **[0079]** Die Versuche zeigen, dass die erfindungsgemäß gefertigten Proben C4, C5, E8 und F10 sehr niedrige Werte für das Verhältnis [(Si+Mn)/CLGS von höchstens 15 aufweisen. Gleichzeitig zeigen diese Proben eine ausgezeichnete Haftung des Korrosionsschutzüberzugs von kleiner 1,5 und eine sehr gute Lochaufweitung von über 25%. Im Vergleich hierzu zeigen Proben von Stählen derselben Festigkeitsklasse, die jedoch einen höheren Wert als 15 für [(Si+Mn)/CLGS aufweisen, eine schlechtere Umformbarkeit und schlechtere Überzugshaftung. Die Probe E9 zeigt, dass es zwar bei einer zu geringen Anfeuchtung des Stickstoffs im Gasgemisch mit Wasserdampf und somit einem zu niedrigen Taupunkt möglich ist, noch ausreichende Werte für das Produkt aus Zugfestigkeit und Lochaufweitung (Zugfestigkeit\*Lochaufweitung) zu erreichen, jedoch ist die Haftung des Korrosionsschutzüberzugs beeinträchtigt. Bei den Proben der Versuche Al, B2 und F11 ist zu erkennen, dass die zunehmende Differenz zwischen der Streckgrenze und der Zugfestigkeit im geglähten Material dazu führt, dass für das Produkt aus Zugfestigkeit\*Lochaufweitung keine ausreichenden Werte mehr erreicht werden.

30

35

40

45

50

55

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

Tabelle 1

| Schmelze | C     | Si   | Mn   | P     | S      | Al    | Cr    | Nb Mo |       | N      | Ti     | V     | B       |
|----------|-------|------|------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|---------|
| <u>A</u> | 0,171 | 1,59 | 1,51 | 0,012 | 0,0027 | -     | 0,060 | 0,027 | 0,049 | 0,0027 | 0,002  | 0,002 | 0,0005  |
| <u>B</u> | 0,162 | 0,09 | 2,14 | 0,017 | 0,0025 | 0,330 | 0,091 | 0,027 | -     | 0,0031 | 0,007  | 0,005 | -       |
| C        | 0,158 | 1,18 | 1,99 | 0,014 | 0,0020 | 0,017 | 0,148 | 0,001 | 0,051 | 0,0016 | 0,015, | -     | 0,00,10 |
| <u>D</u> | 0,223 | 0,17 | 1,61 | 0,018 | 0,0025 | 1,550 | 0,072 | 0,003 | 0,070 | 0,0049 | 0,012  | 0,003 | 0,0007  |
| E        | 0,218 | 1,48 | 2,21 | 0,016 | 0,0023 | 0,024 | 0,173 | 0,001 | 0,100 | 0,0046 | -      | 0,003 | 0,0004  |
| F        | 0,274 | 1,47 | 2,31 | 0,005 | 0,0021 | 0,022 | 0,132 | -     | 0,099 | 0,0013 | 0,086  | 0,004 | 0,0005  |
| <u>G</u> | 0,45  | 2,3  | -    | 0,019 | 0,0032 | 0,95  | 0,58  | 0,14  | 0,49  | 0,0062 | 0,029  | 0,1   | 0,0009  |

Angaben in Gew.-%, Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen.  
 Unterstrichene Werte liegen außerhalb der erfindungsgemäßen Vorgaben.

Tabelle 2

| Probe      | KWG | ThetaH 1 | TW   | ThetaH 2 | THZ  | TLK  | ThetaQ | TAB  | TB   | TP    | H2       | H2O          | N2       | TGA  | tGA |
|------------|-----|----------|------|----------|------|------|--------|------|------|-------|----------|--------------|----------|------|-----|
|            | [%] | [K/s]    | [°C] | [K/s]    | [°C] | [°C] | [K/s]  | [°C] | [°C] | [°C]  | [Vol.-%] | [Vol.-%]     | [Vol.-%] | [°C] | [s] |
| A1         | 42  | 12       | 350  | 3,5      | 780  | 685  | 33     | 410  | 425  | -27,3 | 9,6      | 0,050        | 90,2     | -    | -   |
| B2         | 39  | 10       | 375  | 4,2      | 820  | 690  | 34     | 390  | 440  | -24,6 | 5,3      | <b>0.065</b> | 94,5     | -    | -   |
| <u>83</u>  | 25  | 10       | 375  | 4,1      | 820  | 690  | 34     | 390  | 440  | -25,2 | 5,5      | 0,061        | 94,0     | -    | -   |
| C4         | 45  | 12       | 350  | 5,0      | 850  | 710  | 38     | 355  | 455  | -19,6 | 4,7      | 0,106        | 95,1     | -    | -   |
| C5         | 42  | 12       | 350  | 5,9      | 850  | 710  | 38     | 355  | 450  | -21,4 | 6,9      | 0,093        | 93,0     | -    | -   |
| D6         | 48  | 15       | 360  | 3,5      | 875  | 715  | 31     | 340  | 437  | -22,5 | 7,5      | 0,080        | 92,3     | -    | -   |
| D7         | 33  | 15       | 360  | 3,5      | 875  | 715  | 31     | 340  | 437  | -23,6 | 8,4      | 0,072        | 91,4     | -    | -   |
| E8         | 42  | 12       | 325  | 3,3      | 895  | 685  | 33     | 325  | 460  | -18,7 | 3,8      | 0,116        | 95,5     | -    | -   |
| E9         | 45  | 12       | 325  | 3,3      | 895  | 685  | 33     | 330  | 445  | -24,3 | 6,7      | 0,067        | 93,2     | -    | -   |
| F10        | 40  | 13       | 330  | 3,3      | 900  | 695  | 33     | 330  | 472  | -16,3 | 3,1      | 0,145        | 96,2     | -    | -   |
| F11        | 35  | 14       | 375  | 3,7      | 810  | 690  | 31     | 285  | 460  | -29,8 | 12,8     | 0,038        | 87,0     | -    | -   |
| <u>G12</u> | 29  | 35       | 285  | 8,2      | 910  | 750  | 47     | 250  | 400  | -5,8  | 5,8      | 0,370        | 93,4     | 537  | 45  |

Unterstrichene Werte liegen außerhalb der erfindungsgemäßen Vorgaben.

# EP 3 856 936 B1

Tabelle 3

| Probe      | MA [Flächen-%] | M [Flächen-%] | F [Flächen-%] | B [Flächen-%] | RA [Vol.-%] |
|------------|----------------|---------------|---------------|---------------|-------------|
| <u>A1</u>  | <u>10</u>      | 15            | <u>35</u>     | <u>25</u>     | 15          |
| <u>B2</u>  | <u>25</u>      | <u>25</u>     | <u>27</u>     | <u>20</u>     | <u>3</u>    |
| <u>B3</u>  | <u>28</u>      | <u>16</u>     | <u>29</u>     | <u>18</u>     | 9           |
| C4         | 70             | 15            | 7             | Sp            | 7           |
| C5         | 75             | 12            | 5             | Sp            | 6           |
| <u>D6</u>  | <u>10</u>      | <u>15</u>     | <u>25</u>     | <u>37</u>     | 13          |
| <u>D7</u>  | <u>15</u>      | <u>8</u>      | <u>17</u>     | <u>45</u>     | 15          |
| E8         | 80             | 5             | Sp            | Sp            | 12          |
| <u>E9</u>  | <u>65</u>      | <u>25</u>     | Sp            | Sp            | 8           |
| F10        | 70             | 12            | 0             | Sp            | 17          |
| <u>F11</u> | 65             | 10            | <u>20</u>     | Sp            | <u>3</u>    |
| <u>G12</u> | <u>28</u>      | 14            | 0             | 38            | 20          |

Unterstrichene Werte liegen außerhalb der erfindungsgemäßen Vorgaben.

Tabelle 4

| Probe      | Rp02 [MPa] | Rm [MPa] | A80 [%] | KST        | LA [%]    | Rm*LA [MPa*%] | [(Si+Mn)/Cr]_GS | [(Si+Mn)/Cr]_GW |
|------------|------------|----------|---------|------------|-----------|---------------|-----------------|-----------------|
| <u>A1</u>  | 475        | 810      | 21      | <u>4,0</u> | 12        | <u>9720</u>   | <u>58</u>       | 52              |
| <u>B2</u>  | 550        | 850      | 17      | <u>3,8</u> | <u>9</u>  | <u>7650</u>   | <u>47</u>       | <u>25</u>       |
| <u>B3</u>  | 520        | 865      | 20      | <u>2,5</u> | <u>13</u> | <u>11245</u>  | 19              | <u>25</u>       |
| C4         | 823        | 1060     | 18      | 1,3        | 43        | 45580         | 4               | 21              |
| C5         | 791        | 1073     | 19      | 1,3        | 27        | 28971         | 11,5            | 21              |
| <u>D6</u>  | 520        | 795      | 27      | <u>3,5</u> | <u>15</u> | <u>11925</u>  | <u>44</u>       | <u>25</u>       |
| <u>D7</u>  | 490        | 733      | 29      | <u>3,3</u> | <u>19</u> | <u>13927</u>  | <u>17</u>       | <u>25</u>       |
| E8         | 907        | 1204     | 13      | 1,0        | 31        | 37324         | 7,3             | 21              |
| <u>E9</u>  | 825        | 1229     | 12      | <u>3,2</u> | 25        | 30725         | 23              | <u>21</u>       |
| F10        | 1216       | 1420     | 19      | 1,5        | 30        | 42600         | 2,5             | 29              |
| <u>F11</u> | 876        | 1375     | 13      | <u>3,0</u> | <u>9</u>  | <u>12375</u>  | <u>35</u>       | <u>29</u>       |
| <u>G12</u> | 1398       | 1466     | 12      | 1          | <u>14</u> | 20524         | 3,2             | 4,0             |

LA=Lochaufweitung  
 Unterstrichene Werte liegen außerhalb der erfindungsgemäßen Vorgaben.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines höchstfesten, mit einem metallischen Schutzüberzug versehenen Stahlflachprodukts umfassend mindestens die folgenden Arbeitsschritte:

a) Zur Verfügungstellen eines warmgewalzten Stahlflachprodukts, welches einen Stahl umfasst, der aus (in Gew.-%)

0,1 - 0,5 % C,

## EP 3 856 936 B1

- 1,0 - 3,0 % Mn,  
0,7 - 2,5 % Si,  
0,05 -1 % Cr,  
5 bis zu 0,020 % P,  
bis zu 0,005 % S,  
bis zu 0,008 % N,  
sowie optional aus einem oder mehreren der folgenden Elemente  
0,01 -1,5 % Al,  
0,05 - 0,5 % Mo,  
10 0,0004 - 0,001 % B  
sowie optional aus in Summe 0,001 - 0,3 % V, Ti und Nb, und als Rest aus Eisen und unvermeidbaren Verunreinigungen besteht;
- b) Beizen und Kaltwalzen des warmgewalzten Stahlflachprodukts, wobei das warmgewalzte Stahlflachprodukt eine Dickenreduktion von mindestens 37 % erfährt;  
15 c) zweistufiges Aufheizen des kaltgewalzten Stahlflachprodukts auf eine Haltezonentemperatur THZ, welche oberhalb der A3-Temperatur des Stahls liegt, wobei das Aufheizen zunächst mit einer ersten Aufheizgeschwindigkeit  $\Theta_{H1}$  von 5 - 50 K/s bis zu einer 200 - 400 °C betragenden Wendetemperatur TW und oberhalb der Wendetemperatur TW mit einer zweiten Aufheizgeschwindigkeit  $\Theta_{H2}$  von 2 -10 K/s bis zur Haltezonentemperatur THZ erfolgt;  
20 d) Halten des Stahlflachprodukts auf der Haltezonentemperatur THZ für eine Dauer tHZ von 5 - 15 s in einer Ofenatmosphäre, die 3 - 7 Vol.-% Wasserstoff, und als Rest mit Wasserdampf angefeuchteten Stickstoff und unvermeidbare Verunreinigungen enthält, wobei der Taupunkt der Ofenatmosphäre zwischen -22 °C und 0 °C beträgt;  
25 e) Abkühlen des Stahlflachprodukts von der Haltezonentemperatur THZ auf eine Temperatur TLK, welche nicht tiefer als 150 °C unterhalb der A3-Temperatur des Stahls des Stahlflachprodukts liegt, wobei die Dauer für die Abkühlung von THZ auf TLK mindestens 50 s und höchstens 300 s beträgt;  
f) Abkühlen des Stahlflachprodukts von der Temperatur TLK mit einer Abkühlrate  $\Theta_{Q}$  von mindestens 30 K/s auf eine Kühlstopptemperatur TAB, welche zwischen der Martensitstarttemperatur TMS und einer Temperatur, die bis zu 175 °C kleiner als TMS ist, liegt;  
30 g) Halten des Stahlflachprodukts auf der Kühlstopptemperatur TAB für eine Dauer von 10 - 60 s;  
h) Erwärmen des Stahlflachprodukts mit einer Aufheizrate  $\Theta_{B1}$ , welche höchstens 80 K/s beträgt, auf eine 450 - 500 °C betragende Behandlungstemperatur TB und optionales isothermes Halten des Stahlflachprodukts auf der Behandlungstemperatur TB, wobei die gesamte Behandlungszeit tBT für das Erwärmen und das optionale isotherme Halten 10 - 1000 s beträgt;  
35 i) Schmelztauchbeschichten des Stahlflachprodukts mit einem zinkbasierten Korrosionsschutzüberzug;  
j) optionales Anlassen des beschichteten Stahlflachprodukts bei einer Temperatur von 500 - 565 °C für eine Dauer von 10s - 60s;  
k) Abkühlen des beschichteten Stahlflachprodukts auf Raumtemperatur mit einer Abkühlrate  $\Theta_{B2}$  von mindestens 5 K/s.  
40
2. Verfahren gemäß Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet, dass** das Schmelztauchbeschichten in einem Schmelzbad erfolgt, welches bis zu 2 Gew.-% Al, bis zu 2 Gew.-% Mg, Rest Zink und unvermeidbare Verunreinigungen enthält.
- 45 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2 **dadurch gekennzeichnet, dass** der Taupunkt der Ofenatmosphäre zwischen -22 °C und -5 °C beträgt,
4. Verfahren gemäß einem der voranstehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufheizen des Stahlflachprodukts in Arbeitsschritt c) und / oder das Halten in Arbeitsschritt d) in einem Radiant Tube Furnace erfolgt.  
50
5. Höchstfestes, mit einem metallischen Schutzüberzug versehenes Stahlflachprodukt, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein Stahlsubstrat umfasst, welches einen Stahl umfasst, der aus (in Gew.-%):  
55 0,1 - 0,5 % C,  
1,0 - 3,0 % Mn,  
0,7 - 2,5 % Si,  
0,05 -1 % Cr,  
bis zu 0,020 % P,

### EP 3 856 936 B1

bis zu 0,005 % S,  
bis zu 0,008 % N,  
sowie optional aus einem oder mehreren der folgenden Elemente  
0,01 - 1,5 % Al,  
0,05 - 0,5 % Mo  
0,0004 - 0,001 % B  
sowie optional aus in Summe 0,001 - 0,3 % V, Ti und Nb, und als Rest aus Eisen und unvermeidbaren Verunreinigungen besteht,  
wobei das Stahlflachprodukt ein Gefüge aufweist, das

- 5 - 20 Volumen-% Restaustenit,
- weniger als 5 Flächen-% Bainit,
- weniger als 10 Flächen-% Ferrit,
- mindestens 80 Flächen-% Martensit, von welchem mindestens 75 Flächen-% angelassener Martensit ist,

enthält, wobei das Stahlflachprodukt in der Grenzschicht zwischen dem Korrosionsschutzüberzug und dem Stahlsubstrat ein Verhältnis der Summe von Si und Mn zu Cr gemäß folgender Beziehung aufweist:

$$1,7 \leq [(Si + Mn) / Cr]_{GS} \leq 15$$

und das Verhältnis der Summe aus Si+Mn zu Cr in der Grenzschicht kleiner als im Grundwerkstoff ist, so dass gilt:

$$[(Si + Mn) / Cr]_{GS} < [(Si + Mn) / Cr]_{GW}$$

mit  $[(Si + Mn) / Cr]_{GS}$ : Verhältnis der Summe des Si-Gehalts in Gew.-% und des Mn-Gehalts in Gew.-% zum Cr-Gehalt in Gew.-% in der Grenzschicht,

$[(Si + Mn) / Cr]_{GW}$ : Verhältnis der Summe des Si-Gehalts in Gew.-% und des Mn-Gehalts in Gew.-% zum Cr-Gehalt in Gew.-% im Grundwerkstoff,

wobei die Grenzschicht eine Schicht ist, die beginnend mit der Lage zwischen der Korrosionsschutzschicht und dem Grundwerkstoff, in welcher der Zink- und der Eisengehalt den gleichen Wert in Gew.-% haben, bis zu einer Tiefe von 300 nm in den Grundwerkstoff reicht,

wobei das Stahlflachprodukt zwischen dem Grundwerkstoff und der Grenzschicht ein Konzentrationsgefälle von

$$[(Si + Mn) / Cr]_{GS} < 0,6 * [(Si + Mn) / Cr]_{GW}$$

aufweist und wobei der Korrosionsschutzüberzug ein zinkbasierter Korrosionsschutzüberzug ist.

6. Stahlflachprodukt gemäß Anspruch 5 **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine Zugfestigkeit Rm von mindestens 600 MPa, eine Dehngrenze Rp02 von mindestens 400 MPa und eine Dehnung A80 von mindestens 7 % aufweist.
7. Stahlflachprodukt gemäß Anspruch 5 oder 6 **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine Lochaufweitung von mindestens 25 %, ein Produkt aus Zugfestigkeit und Lochaufweitung von mindestens 20.000 MPa\*% und/oder eine sehr gute Haftung des Korrosionsschutzüberzugs auf dem Stahlsubstrat aufweist.
8. Stahlflachprodukt gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7 **dadurch gekennzeichnet, dass** der metallische Schutzüberzug bis zu 2 Gew.-% Al, bis zu 2 Gew.-% Mg, Rest Zink und unvermeidbare Verunreinigungen enthält.
9. Stahlflachprodukt gemäß Anspruch 8 **dadurch gekennzeichnet, dass** der metallische Schutzüberzug 1-2 Gew.-% Al, 1-2 Gew.-% Mg, Rest Zink und unvermeidbare Verunreinigungen enthält.
10. Stahlflachprodukt gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7 **dadurch gekennzeichnet, dass** der metallische Schutzüberzug bis zu 1 Gew.-% Al, Rest Zink und unvermeidbare Verunreinigungen enthält.
11. Stahlflachprodukt gemäß einem der Ansprüche 5 bis 10 **dadurch gekennzeichnet, dass** der Ti-Gehalt des Stahlsubstrats mehr als das 3,42-fache des N-Gehalts des Stahlsubstrats beträgt oder dass der Nb-Gehalt des Stahl-

substrats mehr als das 3,42-fache des N-Gehalts des Stahlsubstrats beträgt.

12. Stahlflachprodukt gemäß einem der Ansprüche 5 bis 11 **dadurch gekennzeichnet, dass** das Stahlflachprodukt in der Grenzschicht zwischen dem Korrosionsschutzüberzug und dem Stahlsubstrat ein Verhältnis der Summe von Si und Mn zu Cr  $[(Si + Mn) / Cr]_{GS}$  von höchstens 13 aufweist.

13. Stahlflachprodukt gemäß einem der Ansprüche 5 bis 12 **dadurch gekennzeichnet, dass** das Stahlflachprodukt in der Grenzschicht zwischen dem Korrosionsschutzüberzug und dem Stahlsubstrat ein Verhältnis der Summe von Si und Mn zu Cr  $[(Si + Mn) / Cr]_{GS}$  von mindestens 2,5 aufweist.

### Claims

1. Method for producing a high-strength flat steel product provided with a metallic protective coating, comprising at least the following work steps:

a) providing a hot-rolled flat steel product comprising a steel which consists of (in % by weight)

0.1 - 0.5 % C,  
1.0 - 3.0 % Mn,  
0.7 - 2.5 % Si,  
0.05 - 1 % Cr,  
up to 0.020 % P,  
up to 0.005 % S,  
up to 0.008 % N,

and optionally one or more of the following elements:

0.01 - 1.5 % Al,  
0.05 - 0.5 % Mo,  
0.0004 - 0.001 % B

and optionally in total 0.001 - 0.3 % V, Ti and Nb, and, as the remainder, iron and unavoidable impurities;

b) pickling and cold rolling the hot-rolled flat steel product, wherein the hot-rolled flat steel product undergoes a thickness reduction of at least 37 %;

c) two-stage heating of the cold-rolled flat steel product to a holding zone temperature THZ which is above the A3 temperature of the steel, wherein the heating first takes place at a first heating rate  $\Theta_{H1}$  of 5 - 50 K/s up to a turning temperature TW of 200 - 400 °C and above the turning temperature TW at a second heating rate  $\Theta_{H2}$  of 2 - 10 K/s up to the holding zone temperature THZ;

d) holding the flat steel product at the holding zone temperature THZ for a duration tHZ of 5 - 15 s in a furnace atmosphere which contains 3 - 7 % by volume hydrogen, and, as the remainder, nitrogen moistened with water vapor and unavoidable impurities, wherein the dew point of the furnace atmosphere is between -22 °C and 0 °C;

e) cooling the flat steel product from the holding zone temperature THZ to a temperature TLK which is not lower than 150 °C below the A3 temperature of the steel of the flat steel product, wherein the duration for the cooling from THZ to TLK is at least 50 s and at most 300 s;

f) cooling the flat steel product from the temperature TLK at a cooling rate  $\Theta_Q$  of at least 30 K/s to a cooling stop temperature TAB which is between the martensite start temperature TMS and a temperature which is up to 175 °C lower than TMS;

g) holding the flat steel product at the cooling stop temperature TAB for a duration of 10-60 s;

h) heating the flat steel product at a heating rate  $\Theta_{B1}$ , which is at most 80 K/s, to a treatment temperature TB of 450 - 500 °C and optionally isothermally holding the flat steel product at the treatment temperature TB, wherein the total treatment time tBT for the heating and optional isothermal holding is 10 - 1000 s;

i) hot-dip coating the flat steel product with a zinc-based corrosion protection coating;

j) optionally tempering the coated flat steel product at a temperature of 500 - 565 °C for a duration of 10 s - 60 s;

k) cooling the coated flat steel product to room temperature at a cooling rate  $\Theta_{B2}$  of at least 5 K/s.

2. Method according to claim 1, **characterized in that** the hot-dip coating is carried out in a molten pool containing up to 2 % by weight Al, up to 2 % by weight Mg, remainder zinc and unavoidable impurities.

3. Method according to claim 1 or 2, **characterized in that** the dew point of the furnace atmosphere is between -22

°C and -5 °C.

4. Method according to any of the preceding claims, **characterized in that** the heating of the flat steel product in work step c) and/or the holding in work step d) takes place in a radiant tube furnace.

5. High-strength flat steel product provided with a metallic protective coating, **characterized in that** it comprises a steel substrate which comprises a steel which consists of (in % by weight):

0.1 - 0.5 % C,

1.0 - 3.0 % Mn,

0.7 - 2.5 % Si,

0.05 - 1 % Cr,

up to 0.020 % P,

up to 0.005 % S,

up to 0.008 % N,

and optionally one or more of the following elements:

0.01 - 1.5 % Al,

0.05 - 0.5 % Mo

0.0004 - 0.001 % B

and optionally in total 0.001 - 0.3 % V, Ti and Nb, and, as the remainder, iron and unavoidable impurities,

wherein the flat steel product has a microstructure containing

- 5-20 % by volume residual austenite,

- less than 5 % by area bainite,

- less than 10 % by area ferrite,

- at least 80 % by area martensite, of which at least 75 % by area is tempered martensite,

wherein the flat steel product has, in the boundary layer between the corrosion protection coating and the steel substrate, a ratio of the sum of Si and Mn to Cr according to the following relationship:

$$1.7 \leq [(Si + Mn)/Cr]_{GS} \leq 15$$

and the ratio of the sum of Si+Mn to Cr in the boundary layer is smaller than in the base material, so that:

$$[(Si + Mn) / Cr]_{GS} < [(Si + Mn) / Cr]_{GW}$$

where  $[(Si + Mn) / Cr]_{GS}$ : ratio of the sum of the Si content in % by weight and the Mn content in % by weight to the Cr content in % by weight in the boundary layer,

$[(Si + Mn) / Cr]_{GW}$ : ratio of the sum of the Si content in % by weight and the Mn content in % by weight to the Cr content in % by weight in the base material,

wherein the boundary layer is a layer which extends into the base material to a depth of 300 nm, starting with the layer between the corrosion protection layer and the base material, in which layer the zinc and iron contents have the same value in % by weight,

wherein the flat steel product, between the base material and the boundary layer, has a concentration gradient of

$$[(Si + Mn) / Cr]_{GS} < 0.6 * [(Si + Mn) / Cr]_{GW}$$

and wherein the corrosion protection coating is a zinc-based corrosion protection coating.

6. Flat steel product according to claim 5, **characterized in that** it has a tensile strength Rm of at least 600 MPa, a yield strength Rp02 of at least 400 MPa and an elongation A80 of at least 7 %.

7. Flat steel product according to claim 5 or 6, **characterized in that** it has a hole expansion of at least 25 %, a product of tensile strength and hole expansion of at least 20,000 MPa\*% and/or very good adhesion of the corrosion protection

coating to the steel substrate.

8. Flat steel product according to any of claims 5 to 7, **characterized in that** the metallic protective coating contains up to 2 % by weight Al, up to 2 % by weight Mg, remainder zinc and unavoidable impurities.

9. Flat steel product according to claim 8, **characterized in that** the metallic protective coating contains 1 - 2 % by weight Al, 1 - 2 % by weight Mg, remainder zinc and unavoidable impurities.

10. Flat steel product according to any of claims 5 to 7, **characterized in that** the metallic protective coating contains up to 1 % by weight Al, remainder zinc and unavoidable impurities.

11. Flat steel product according to any of claims 5 to 10, **characterized in that** the Ti content of the steel substrate is more than 3.42 times the N content of the steel substrate or that the Nb content of the steel substrate is more than 3.42 times the N content of the steel substrate.

12. Flat steel product according to any of claims 5 to 11, **characterized in that** the flat steel product has, in the boundary layer between the corrosion protection coating and the steel substrate, a ratio of the sum of Si and Mn to Cr  $[(Si + Mn) / Cr]_{GS}$  of at most 13.

13. Flat steel product according to any of claims 5 to 12, **characterized in that** the flat steel product has, in the boundary layer between the corrosion protection coating and the steel substrate, a ratio of the sum of Si and Mn to Cr  $[(Si + Mn) / Cr]_{GS}$  of at least 2.5.

## Revendications

1. Procédé de fabrication d'un produit plat en acier à très haute résistance et pourvu d'un revêtement protecteur métallique, comprenant au moins les étapes de travail suivantes :

a) pour la mise à disposition d'un produit plat en acier laminé à chaud comprenant un acier composé de (en % en poids)

0,1 à 0,5 % de C,

1,0 à 3,0 % de Mn,

0,7 à 2,5 % de Si,

0,05 à 1 % de Cr,

jusqu'à 0,020 % de P,

jusqu'à 0,005 % de S,

jusqu'à 0,008 % de N,

et éventuellement d'un ou de plusieurs des éléments suivants

0,01 à 1,5 % d'Al,

0,05 à 0,5 % de Mo,

0,0004 à 0,001 % de B

et éventuellement d'un total de 0,001 à 0,3 % de V, de Ti et de Nb, et le reste étant constitué de fer et d'impuretés inévitables ;

b) décapage et laminage à froid du produit plat en acier laminé à chaud, le produit plat en acier laminé à chaud subissant une réduction d'épaisseur d'au moins 37 % ;

c) chauffage en deux étapes du produit plat en acier laminé à froid à une température de zone de maintien THZ supérieure à la température A3 de l'acier, le chauffage étant d'abord effectué à une première vitesse de chauffage  $\Theta_{H1}$  de 5 à 50 K/s jusqu'à une température de changement TW comprise entre 200 et 400 °C, et au-delà de la température de changement TW, à une seconde vitesse de chauffage  $\Theta_{H2}$  de 2 à 10 K/s jusqu'à la température de zone de maintien THZ;

d) maintien du produit plat en acier à la température de zone de maintien THZ pour une durée THZ de 5 à 15 s dans une atmosphère de four qui contient 3 à 7 % en volume d'hydrogène, et le reste contenant de l'azote humidifié avec de la vapeur d'eau et des impuretés inévitables, le point de condensation de l'atmosphère de four se situant entre -22 °C et 0 °C ;

e) refroidissement du produit plat en acier de la température de zone de maintien THZ à une température TLK

## EP 3 856 936 B1

qui n'est pas plus basse que 150 °C en dessous de la température A3 de l'acier du produit plat en acier, la durée pour le refroidissement de THZ à TLK étant d'au moins 50 s et d'au plus 300 s ;

f) refroidissement du produit plat en acier de la température TLK à une vitesse de refroidissement ThetaQ d'au moins 30 K/s jusqu'à une température d'arrêt de refroidissement TAB se situant entre la température de démarrage de la martensite TMS et une température inférieure jusqu'à 175 °C à la TMS ;

g) maintien du produit plat en acier à la température d'arrêt de refroidissement TAB pour une durée de 10 à 60 s ;

h) chauffage du produit plat en acier à une vitesse de chauffage ThetaB1 d'au plus 80 K/s à une température de traitement TB comprise entre 450 et 500 °C et éventuellement maintien isotherme du produit plat en acier à la température de traitement TB, le temps de traitement tBT total pour le chauffage et le maintien isotherme éventuel étant de 10 à 1 000 s ;

i) revêtement par immersion à chaud du produit plat en acier avec un revêtement anticorrosion à base de zinc ;

j) éventuellement recuit du produit plat en acier revêtu à une température de 500 à 565°C pour une durée de 10 s à 60 s ;

k) refroidissement du produit plat en acier revêtu à la température ambiante à une vitesse de refroidissement ThetaB2 d'au moins 5 K/s.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le revêtement par immersion à chaud est effectué dans un bain de fusion contenant jusqu'à 2 % en poids d'Al, jusqu'à 2 % en poids de Mg et un reste de zinc et d'impuretés inévitables.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le point de condensation de l'atmosphère de four se situe entre -22 °C et -5 °C.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le chauffage du produit plat en acier dans l'étape de travail c) et/ou le maintien dans l'étape de travail d) sont effectués dans un four à tubes radiants.

5. Produit plat en acier à très haute résistance et pourvu d'un revêtement protecteur métallique, **caractérisé en ce qu'il** comprend un substrat en acier comprenant un acier constitué de (en % en poids) :

0,1 à 0,5 % de C,

1,0 à 3,0 % de Mn,

0,7 à 2,5 % de Si,

0,05 à 1 % de Cr,

jusqu'à 0,020 % de P,

jusqu'à 0,005 % de S,

jusqu'à 0,008 % de N,

et éventuellement d'un ou de plusieurs des éléments suivants

0,01 à 1,5 % d'Al,

0,05 à 0,5 % de Mo

0,0004 à 0,001 % de B

et éventuellement d'un total de 0,001 à 0,3 % de V, de Ti et de Nb, et le reste étant constitué de fer et d'impuretés inévitables,

dans lequel le produit plat en acier présente une structure contenant

- 5 à 20 % en volume d'austénite résiduelle,

- moins de 5 % en surface de bainite,

- moins de 10 % en surface de ferrite,

- au moins 80 % en surface de martensite, dont au moins 75 % en surface est de la martensite recuite,

dans lequel le produit plat en acier présente, dans la couche de délimitation entre le revêtement anticorrosion et le substrat en acier, un rapport de la somme de Si et de Mn à Cr selon la relation suivante :

$$1,7 \leq [(Si + Mn)/Cr]_{GS} \leq 15$$

et le rapport de la somme de Si + Mn à Cr dans la couche de délimitation est inférieur à celui dans le matériau de base, de sorte que :

$$[(Si + Mn)/Cr]_{GS} < [(Si + Mn)/Cr]_{GW}$$

avec  $[(Si + Mn)/Cr]_{GS}$  : rapport de la somme de la teneur en Si en % en poids et de la teneur en Mn en % en poids à la teneur en Cr en % en poids dans la couche de délimitation,  
 $[(Si + Mn)/Cr]_{GW}$  : rapport de la somme de la teneur en Si en % en poids et de la teneur en Mn en % en poids à la teneur en Cr en % en poids dans le matériau de base,  
 dans lequel la couche de délimitation est une couche qui commence avec la couche entre la couche anticorrosion et le matériau de base, dans laquelle la teneur en zinc et la teneur en fer ont la même valeur en % en poids, et qui atteint jusqu'à une profondeur de 300 nm dans le matériau de base,  
 dans lequel le produit plat en acier présente, entre le matériau de base et la couche de délimitation, un gradient de concentration de

$$[(Si + Mn)/Cr]_{GS} < 0,6 * [(Si + Mn)/Cr]_{GW}$$

et dans lequel le revêtement anticorrosion est un revêtement anticorrosion à base de zinc.

6. Produit plat en acier selon la revendication 5, **caractérisé en ce qu'il** présente une résistance à la traction  $R_m$  d'au moins 600 MPa, une limite élastique  $R_{p02}$  d'au moins 400 MPa et un allongement A80 d'au moins 7 %.
7. Produit plat en acier selon la revendication 5 ou 6, **caractérisé en ce qu'il** présente un élargissement de trou d'au moins 25 %, un produit de la résistance à la traction et de l'élargissement de trou d'au moins 20 000 MPa\*% et/ou une très bonne adhérence du revêtement anticorrosion sur le substrat en acier.
8. Produit plat en acier selon l'une des revendications 5 à 7, **caractérisé en ce que** le revêtement protecteur métallique contient jusqu'à 2 % en poids d'Al, jusqu'à 2 % en poids de Mg et un reste de zinc et d'impuretés inévitables.
9. Produit plat en acier selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** le revêtement protecteur métallique contient de 1 à 2 % en poids d'Al, de 1 à 2 % en poids de Mg et un reste de zinc et d'impuretés inévitables.
10. Produit plat en acier selon l'une des revendications 5 à 7, **caractérisé en ce que** le revêtement protecteur métallique contient jusqu'à 1 % en poids d'Al et un reste de zinc et d'impuretés inévitables.
11. Produit plat en acier selon l'une des revendications 5 à 10, **caractérisé en ce que** la teneur en Ti du substrat en acier est supérieure à 3,42 fois la teneur en N du substrat en acier ou **en ce que** la teneur en Nb du substrat en acier est supérieure à 3,42 fois la teneur en N du substrat en acier.
12. Produit plat en acier selon l'une des revendications 5 à 11, **caractérisé en ce que** le produit plat en acier présente, dans la couche de délimitation entre le revêtement anticorrosion et le substrat en acier, un rapport de la somme de Si et de Mn à Cr  $[(Si + Mn)/Cr]_{GS}$  d'au plus 13.
13. Produit plat en acier selon l'une des revendications 5 à 12, **caractérisé en ce que le** produit plat en acier présente, dans la couche de délimitation entre le revêtement anticorrosion et le substrat en acier, un rapport de la somme de Si et de Mn à Cr  $[(Si + Mn)/Cr]_{GS}$  d'au moins 2,5.

**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 2540854 B1 [0006]
- US 2016230259 A1 [0007]
- EP 2524970 A1 [0008]