



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 30 788 T2** 2008.07.17

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 337 678 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 30 788.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/KR01/01985**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 998 668.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/044436**

(86) PCT-Anmeldetag: **20.11.2001**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **06.06.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **27.08.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **03.10.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.07.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C22C 38/00** (2006.01)

**C22C 38/04** (2006.01)

**C22C 38/12** (2006.01)

**C22C 38/06** (2006.01)

**C22C 38/14** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**2000072238 01.12.2000 KR**

**2000072845 04.12.2000 KR**

(73) Patentinhaber:

**Posco, Pohang, Kyungsangbook, KR**

(74) Vertreter:

**Staudt, A., Dipl.-Ing. Univ., Pat.-Anw., 63674**

**Altenstadt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB**

(72) Erfinder:

**JEONG, Hong-Chul, Kyungsangbook-do, KR;**

**CHOI, Hae-Chang, Kyungsangbook-do, KR;**

**CHOO, Wung-Yong, Kyungsangbook-do, KR**

(54) Bezeichnung: **TIN- UND MNS-AUSSCHIEDENDES STAHLBLECH FÜR SCHWEISSTRUKTUREN, HETSEL-  
LUNGSVERFAHREN DAFÜR UND DIESE VERWENDENDE SCHWEISSGEFÜGE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## Technisches Gebiet

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Baustahlprodukt, das für die Verwendung in Bauten, Brücken, Schiffskonstruktionen, Marinebauten, Stahlrohren, Leitungsrohren usw. geeignet ist. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Schweiß-Baustahlprodukt, das unter Verwendung feiner Komplexausfällungen von TiN und MnS hergestellt wird, die derart dispergiert sind, dass MnS TiN umgibt, wodurch es gleichzeitig eine verbesserte Zähigkeit und Festigkeit in einer wärmebeeinflussten Zone zeigen kann. Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung des Schweiß-Baustahlprodukts sowie eine geschweißte Struktur unter Verwendung des Schweiß-Baustahlprodukts.

## Stand der Technik

**[0002]** In jüngerer Zeit sind mit zunehmender Höhe oder Größe von Gebäuden und anderen Konstruktionen zunehmend größere Stahlprodukte verwendet worden. Das heißt, es wurden dicke Stahlprodukte immer häufiger verwendet. Um derartig dicke Stahlprodukte zu schweißen, ist der Einsatz eines äußerst effizienten Schweißverfahrens erforderlich. Für Schweißtechniken bei dicken Stahlprodukten sind vor allem ein UP-Schweißverfahren mit Wärmeeintrag, das ein Einlagenschweißen erlaubt, sowie ein Elektroschweißverfahren angewandt worden. Das Schweißverfahren mit Wärmeeintrag, das ein Einlagenschweißen ermöglicht, wird auch bei Schiffsbauten und Brücken angewandt, die das Schweißen von Stahlplatten mit Dicken von 25 mm oder mehr erfordern. Im Allgemeinen kann die Anzahl der Schweißdurchgänge bei einem höheren Wärmeeintrag verringert werden, weil sich die Menge an geschweißtem Metall erhöht. Demgemäß ist immer dann, wenn das Wärmeeintrag-Schweißverfahren anwendbar ist, ein Vorteil hinsichtlich der Schweißeffizienz möglich. Das heißt im Fall eines Schweißvorganges mit erhöhtem Wärmeeintrag lässt sich dessen Anwendung erweitern. Typischerweise beträgt der im Schweißverfahren eingesetzte Wärmeeintrag zwischen 100 und 200 kJ/cm. Für das Schweißen von Stahlplatten, die noch weiter auf Dicken von 50 mm oder mehr vergrößert worden sind, bedarf es eines extra hohen Wärmeeintrags im Bereich von 200 kJ/cm bis 500 kJ/cm.

**[0003]** Bei Anwendung eines hohen Wärmeeintrags in einem Stahlprodukt wird die wärmebeeinflusste Zone, insbesondere ihr nahe einer Schmelzgrenze angeordneter Bereich, mittels Schweißwärmeeintrag auf eine Temperatur um einen Schmelzpunkt des Stahlprodukts erhitzt. Infolgedessen findet ein Kornwachstum an der wärmebeeinflussten Zone statt, so dass es zur Ausbildung eines grobkörnigen Korngefüges kommt. Des Weiteren kann es, wenn das Stahlprodukt einem Abkühlprozess unterworfen wird, zur Ausbildung von Feingefügen verminderter Zähigkeit kommen, zum Beispiel Bainit und Martensit. Somit kann die wärmebeeinflusste Zone einen Ort verminderter Zähigkeit darstellen.

**[0004]** Um die gewünschte Stabilität eines solchen Schweißgefüges sicherzustellen, muss das Wachstum von Austenitkörnern an der wärmebeeinflussten Zone unterdrückt werden, damit das Schweißgefüge sein Feingefüge beibehalten kann. Als Mittel zur Erfüllung dieses Erfordernisses sind Techniken bekannt, bei denen Oxide, die bei hoher Temperatur stabil sind, oder auch auf Ti basierende Kohlenstoffnitride in geeigneter Weise in Stählen dispergiert sind, um das Kornwachstum an der wärmebeeinflussten Zone während eines Schweißvorgangs zu verzögern. Derartige Techniken sind in den japanischen Patentoffenlegungsschriften Nr. Hei. 12-226633, Hei. 11-140582, Hei. 10-298708, Hei. 10-298706, Hei. 9-194990, Hei. 9-324238, Hei. 8-60292, Sho. 60-245769, Hei. 5-186848, Sho. 58-31065, Sho. 61-79745 und Sho. 64-15320 sowie im Journal of Japanese Welding Society, Band 52, Heft 2, S. 49 ff., offenbart.

**[0005]** Die in der japanischen Patentoffenlegungsschrift Nr. Hei. 11-140582 offenbarte Technik steht stellvertretend für Techniken, bei denen TiN-Ausfällungen verwendet werden. Bei dieser Technik werden Baustähle mit einer Schlagzähigkeit von etwa 200 J bei 0°C (im Fall einer Matrix etwa 300 J) vorgeschlagen. Gemäß dieser Technik wird das Verhältnis von Ti/N auf 4 bis 12 eingestellt, um dadurch TiN-Ausfällungen mit einer Korngröße von 0,05 µm oder weniger bei einer Dichte von  $5,8 \times 10^3/\text{mm}^2$  bis  $8,1 \times 10^4/\text{mm}^2$  zu bilden, während TiN-Ausfällungen mit einer Korngröße von 0,03 bis 0,2 µm bei einer Dichte von  $3,9 \times 10^3/\text{mm}^2$  bis  $6,2 \times 10^4/\text{mm}^2$  entstehen, wodurch eine gewünschte Zähigkeit am Schweißort sichergestellt wird. Laut dieser Technik weisen aber sowohl die Matrix als auch die wärmebeeinflusste Zone eine wesentlich geringere Zähigkeit bei der Anwendung eines Schweißverfahrens mit Wärmeeintrag auf. Beispielsweise haben die Matrix und die wärmebeeinflusste Zone eine Schlagzähigkeit von 320 J und 220 J bei 0°C. Des Weiteren ist es aufgrund eines erheblichen Zähigkeitsunterschieds zwischen der Matrix und der wärmebeeinflussten Zone, bis etwa 100 J, schwierig, eine gewünschte Zuverlässigkeit für eine Stahlkonstruktion zu garantieren, die man dadurch erhält, dass verdickte Stahlprodukte einem Schweißverfahren unter Anwendung eines extra hohen Wärmeeintrags unter-

worfen werden. Außerdem beinhaltet zur Erlangung gewünschter TiN-Ausfällungen die Technik ein Verfahren, in dem eine Bramme bei einer Temperatur von 1050°C oder mehr erwärmt wird, die erwärmte Bramme abgeschreckt wird und die abgeschreckte Bramme wieder für ein nachfolgendes Warmwalzverfahren erhitzt wird. Aufgrund dieser doppelten Wärmebehandlung kommt es zu erhöhten Herstellungskosten.

**[0006]** Die japanische Patentoffenlegungsschrift Nr. Hei. 9-194990 offenbart eine Technik, bei der das Verhältnis zwischen Al und O im Niedrigstahl ( $N \leq 0,005\%$ ) so eingestellt ist, dass es sich innerhalb eines Bereichs von 0,3 bis 1,5 ( $0,3 \leq Al/O \leq 1,5$ ) bewegt, um ein komplexes Oxid zu bilden, das Al, Mn und Si enthält. Jedoch weist das Stahlprodukt gemäß dieser Technik eine verminderte Zähigkeit auf, weil die Übergangstemperatur an der wärmebeeinflussten Zone einem Wert von etwa -50 entspricht, wenn man einen Schweißvorgang mit hohem Wärmeeintrag von etwa 100 kJ/cm einsetzt. Auch die japanische Patentoffenlegungsschrift Nr. Hei 10-298708 offenbart eine Technik, bei der komplexe Ausfällungen von MgO und TiN eingesetzt werden. Jedoch zeigt das Stahlprodukt gemäß dieser Technik eine verminderte Zähigkeit, insofern als bei Anwendung eines Schweißprozesses mit hohem Wärmeeintrag von etwa 100 kJ/cm die Schlagzähigkeit bei 0°C in der wärmebeeinflussten Zone 130 J entspricht.

**[0007]** Viele Techniken zur Verbesserung der Zähigkeit der wärmebeeinflussten Zone unter Verwendung von TiN-Ausfällungen und auf Al basierenden Oxiden oder MgO sind bekannt, bei denen ein Schweißvorgang mit hohem Wärmeeintrag angewandt wird. Jedoch gibt es keine Technik, die in der Lage ist, die Zähigkeit der wärmebeeinflussten Zone deutlich zu verbessern, wenn ein Schweißprozess mit extrem hohem Wärmeeintrag längere Zeit bei 1350°C oder mehr ausgeführt wird.

#### Offenbarung der Erfindung

**[0008]** Ein Aufgabe der Erfindung besteht daher in der Bereitstellung eines Schweiß-Baustahlprodukts, bei dem Komplexausfällungen (Komplexausscheidungen; complex precipitates) aus TiN und MnS so dispergiert sind, dass MnS TiN-Ausfällungen (Ausscheidungen; precipitates) umgibt, wodurch sowohl die Zähigkeit als auch die Festigkeit (oder Härte) der wärmebeeinflussten Zone verbessert werden kann, während der Zähigkeitsunterschied zwischen der Matrix und der wärmebeeinflussten Zone minimiert wird, eines Verfahrens zur Herstellung des Schweiß-Baustahlprodukts sowie einer geschweißten Struktur unter Verwendung des Schweiß-Baustahlprodukts.

**[0009]** Gemäß einem Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Schweiß-Baustahlprodukt mit feinen Komplexausfällungen von TiN und MnS bereit, umfassend, in Gewichtsprozent, 0,03 bis 0,17% C, 0,01 bis 0,5% Si, 1,0 bis 2,5% Mn, 0,005 bis 0,2% Ti, 0,0005 bis 0,1% Al, 0,008 bis 0,030% N, 0,0003 bis 0,01 % B, 0,001 bis 0,2% W, höchstens 0,03% P, 0,003 bis 0,05% S, höchstens 0,005 % O und Rest Fe und gelegentliche Unreinheiten, wobei Bedingungen von  $1,2 \leq Ti/N \leq 2,5$ ,  $10 \leq N/B \leq 40$ ,  $2,5 \leq Al/N \leq 7$ ,  $6,5 \leq (Ti + 2Al + 4B)/N \leq 14$  und  $200 \leq Mn/S \leq 400$  erfüllt sind, und mit einer Mikrostruktur, die im Wesentlichen aus einer komplexen Struktur aus Ferrit und Perlit mit einer Korngröße von 20 µm oder weniger besteht, und wobei das Schweiß-Stahlprodukt ferner optional enthält: 0,01 bis 0,2% V, wobei Bedingungen von  $0,3 \leq V/N \leq 9$  und  $7 \leq (Ti + 2Al + 4B + V)/N \leq 17$  erfüllt sind; eines oder mehrere, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ni = 0,1 bis 0,3%, Cu = 0,1 bis 1,5%, Nb = 0,01 bis 0,1%, Mo = 0,05 bis 1,0% und Cr = 0,05 bis 1,0%; und/oder eines oder beide von Ca = 0,0005 bis 0,005% und REM: 0,005 bis 0,05%.

**[0010]** Gemäß einem weiteren Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Schweiß-Baustahlprodukts mit feinen Komplexausfällungen von TiN und MnS bereit, umfassend die Schritte: Vorbereiten einer Bramme aus Stahl, enthaltend, in Gewichtsprozent, 0,03 bis 0,17% C, 0,01 bis 0,5% Si, 1,0 bis 2,5% Mn, 0,005 bis 0,2% Ti, 0,0005 bis 0,1% Al, 0,008 bis 0,030% N, 0,0003 bis 0,01% B, 0,001 bis 0,2% W, höchstens 0,03% P, 0,003 bis 0,05% S, höchstens 0,005 % O und Rest Fe und gelegentliche Unreinheiten, wobei Bedingungen von  $1,2 \leq Ti/N \leq 2,5$ ,  $10 \leq N/B \leq 40$ ,  $2,5 \leq Al/N \leq 7$ ,  $6,5 \leq (Ti + 2Al + 4B)/N \leq 14$  und  $200 \leq Mn/S \leq 400$  erfüllt sind, wobei die Bramme ferner optional enthält: 0,01 bis 0,2% V, wobei Bedingungen von  $0,3 \leq V/N \leq 9$  und  $7 \leq (Ti + 2Al + 4B + V)/N \leq 17$  erfüllt sind; eines oder mehrere, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ni = 0,1 bis 0,3%, Cu = 0,1 bis 1,5% Nb = 0,01 bis 0,1%, Mo = 0,05 bis 1,0% und Cr = 0,05 bis 1,0 %; und/oder eines oder beide von Ca = 0,0005 bis 0,005% und REM: 0,005 bis 0,05%; Erwärmen der Bramme aus Stahl bei einer Temperatur im Bereich von 1000°C bis 1250°C 60 bis 180 Minuten lang;

Warmwalzen der erwärmten Bramme aus Stahl in einem Austenit-Rekristallisationsbereich bei einer Dicken-Reduktionsgeschwindigkeit von 40% oder mehr; und

Auskühlen der warmgewalzten Bramme aus Stahl bei einer Geschwindigkeit von 1°C/min auf eine Temperatur, die ±10°C einer Ferrit-Umwandlungs-Abschlussstemperatur entspricht.

**[0011]** Gemäß einem weiteren Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Schweiß-Baustahlprodukts mit feinen Komplexausfällungen von TiN und MnS bereit, umfassend die Schritte: Vorbereiten einer Bramme aus Stahl, enthaltend, in Bezug auf Gewichtsprozent, 0,03 bis 0,17% C, 0,01 bis 0,5% Si, 1,0 bis 2,5% Mn, 0,005 bis 0,2% Ti, 0,0005 bis 0,1% Al, höchstens 0,005 N, 0,0003 bis 0,01% B, 0,001 bis 0,2% W, höchstens 0,03% P, 0,003 bis 0,05% S, höchstens 0,005% O und Rest Fe und gelegentliche Unreinheiten, wobei Bedingungen von  $200 \leq \text{Mn/S} \leq 400$  erfüllt sind; wobei die Bramme ferner optional enthält: 0,01 bis 0,2% V, wobei Bedingungen von  $0,3 \leq \text{V/N} \leq 9$  und  $7 \leq (\text{Ti} + 2\text{Al} + 4\text{B} + \text{V})/\text{N} \leq 17$  erfüllt sind; eines oder mehrere, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ni = 0,1 bis 0,3%, Cu = 0,1 bis 1,5% Nb = 0,01 bis 0,1%, Mo = 0,05 bis 1,0% und Cr = 0,05 bis 1,0%; und/oder eines oder beide von Ca = 0,0005 bis 0,005% und REM: 0,005 bis 0,05%;

Erwärmen der Bramme aus Stahl bei einer Temperatur im Bereich von 1000°C bis 1250°C 60 bis 180 Minuten lang, während die Bramme aus Stahl mit Stickstoff verbunden wird, um den N-Gehalt der Bramme aus Stahl zu kontrollieren, dass er 0,008 bis 0,03% beträgt, und um den Bedingungen  $1,2 \leq \text{Ti/N} \leq 2,5$ ,  $10 \leq \text{N/B} \leq 40$ ,  $2,5 \leq \text{Al/N} \leq 7$  und  $6,5 \leq (\text{Ti} + 2\text{Al} + 4\text{B})/\text{N} \leq 14$  zu entsprechen;

Warmwalzen der mit Stickstoff verbundenen Bramme aus Stahl in einem Austenit-Rekristallisationsbereich bei einer Dicken-Reduktionsgeschwindigkeit von 40% oder mehr; und

Auskühlen der warmgewalzten Bramme aus Stahl bei einer Geschwindigkeit von 1°C/min auf eine Temperatur, die  $\pm 10^\circ\text{C}$  einer Ferrit-Umwandlungs-Abschlussstemperatur entspricht.

**[0012]** Gemäß einem weiteren Aspekt stellt die vorliegende Erfindung eine geschweißte Struktur mit einer überragenden wärmebeeinflussten Zonenzähigkeit bereit, die durch das Benutzen eines der oben beschriebenen Schweiß-Baustahlprodukte hergestellt wird.

#### Beste Art und Weise der Durchführung der Erfindung

**[0013]** Die vorliegende Erfindung wird jetzt im Einzelnen beschrieben.

**[0014]** In der Beschreibung steht der Ausdruck „Vor-Austenit“ für einen Austenit, der an der wärmebeeinflussten Zone in einem Stahlerzeugnis (Matrix) gebildet wird, wenn ein Schweißverfahren unter Verwendung eines hohen Wärmeeintrags beim Stahlerzeugnis angewandt wird. Dieser Austenit unterscheidet sich von dem im Herstellungsvorgang (Warmwalzprozess) gebildeten Austenit.

**[0015]** Nach sorgfältigem Beobachten des Wachstumsverhaltens des Vor-Austenits in der wärmebeeinflussten Zone in einem Stahlerzeugnis (Matrix) und der Phasenumwandlung des Vor-Austenits, die während eines Kühlvorgangs stattfindet, wenn ein Schweißprozess unter Verwendung eines hohen Wärmeeintrags beim Stahlerzeugnis angewandt wird, fanden die Erfinder heraus, dass die wärmebeeinflusste Zone Zähigkeitschwankungen im Hinblick auf die kritische Korngröße des Vor-Austenits zeigt (etwa 80  $\mu\text{m}$ ) und dass die Zähigkeit an der wärmebeeinflussten Zone bei einem erhöhten Anteil an Feinerrit gesteigert wird.

**[0016]** Auf der Grundlage dieser Beobachtung ist die vorliegende Erfindung durch Folgendes gekennzeichnet:

- [1] Verwendung komplexer Ausfällungen von TiN und MnS im Stahlerzeugnis,
- [2] Reduzierung der Korngröße des Anfangsferrits im Stahlerzeugnis (Matrix) auf einen kritischen Wert oder weniger, um so das Vor-Austenit auf eine Korngröße von etwa 80  $\mu\text{m}$  oder weniger zu regulieren und
- [3] Reduzierung des Ti/N-Verhältnisses, um BN- und AlN-Ausfällungen effektiv zu bilden, wodurch der Ferritanteil an der wärmebeeinflussten Zone zunimmt, während der Ferrit so reguliert wird, dass er ein nadelartiges oder polygonales Gefüge aufweist, das eine Verbesserung der Zähigkeit bewirkt.

**[0017]** Die oben genannten Merkmale [1], [2], [3] der vorliegenden Erfindung werden nun im Detail beschrieben.

#### [1] Komplexe Ausfällungen an TiN und MnS

**[0018]** Wird ein Baustahlprodukt einem Schweißen bei hohem Wärmeeintrag unterworfen, dann wird die wärmebeeinflusste Zone nahe einer Schmelzgrenze auf eine hohe Temperatur von etwa 1400°C oder mehr erhitzt. Infolgedessen wird in der Matrix ausgefällter TiN teilweise aufgrund der Schweißwärme aufgelöst. Andernfalls kommt es zu einem Ostwaldschen Reifungsphänomen. Das heißt Ausfällungen mit einer geringen Korngröße werden aufgelöst, so dass sie in Form von Ausfällungen mit einer größeren Korngröße diffundiert sind. Gemäß dem Ostwaldschen Reifungsphänomen wird ein Teil der Ausfällungen grobkörnig. Des Weiteren reduziert sich die Dichte der TiN-Ausfällungen erheblich, so dass der Wachstumsunterdrückungseffekt in den Vor-Auste-

nit-Körnern verschwindet.

**[0019]** Nachdem Schwankungen bei den Eigenschaften der TiN-Ausfällungen in Abhängigkeit vom Ti/N-Verhältnis beobachtet worden waren, sowie in Anbetracht der Tatsache, dass das oben genannte Phänomen durch Diffusion von Ti-Atomen verursacht sein könnte, die dann auftritt, wenn in der Matrix dispergierte TiN-Ausfällungen durch die Schweißwärme aufgelöst werden, entdeckten die Erfinder die neuartige Tatsache, dass sich bei Vorherrschen einer hohen Stickstoff-Konzentration (d. h. niedriges Ti/N-Verhältnis) Konzentration und Diffusionsrate gelöster Ti-Atome verringert und eine verbesserte Hochtemperaturstabilität von TiN-Ausfällungen erzielt wird. Das heißt, wenn das Verhältnis zwischen Ti und N (Ti/N) im Bereich von 1,2 bis 2,5 liegt, dann verringert sich die Menge an gelöstem Ti beträchtlich, wodurch TiN-Ausfällungen eine erhöhte Hochtemperaturstabilität annehmen. Infolgedessen sind feine TiN-Ausfällungen gleichmäßig bei hoher Dichte dispergiert. Ein derart überraschendes Ergebnis führte man auf die Tatsache zurück, dass sich das Löslichkeitsprodukt, das die Hochtemperaturstabilität von TiN-Ausfällungen darstellt, bei einem reduzierten Stickstoffgehalt verringert, weil sich bei Erhöhung des Stickstoffgehalts unter der Bedingung, dass der Ti-Gehalt konstant ist, alle gelösten Ti-Atome leicht an Stickstoffatome binden und sich die Menge an gelöstem Ti bei einer hohen Stickstoffkonzentration verringert.

**[0020]** Auch stellten die Erfinder fest, dass das Wachstum von Vor-Austenit-Körnern einfach zu unterdrücken ist, wenn eine Wiederauflösung von in der wärmebeeinflussten Zone nahe der Schmelzgrenze verteilten TiN-Ausfällungen verhindert werden kann, auch wenn derartige TiN-Ausfällungen in der Matrix fein sind, wobei sie gleichmäßig dispergiert sind. Das bedeutet, dass die Erfinder einen Plan zur Verzögerung der Wiederauflösung von TiN-Ausfällungen in einer Matrix untersuchten. Als Ergebnis dieser Forschungsarbeit fanden die Erfinder heraus, dass bei einer Verteilung von TiN in der wärmebeeinflussten Zone in Form komplexer Ausfällungen von TiN und MnS auf eine Art und Weise, dass MnS TiN-Ausfällungen in der Matrix umgibt, eine Wiederauflösung solcher TiN-Ausfällungen in die Matrix erheblich verzögert wird, auch wenn die TiN-Ausfällungen auf eine hohe Temperatur von 1350°C erwärmt werden. Dies bedeutet, dass MnS, das vorzugsweise wieder aufgelöst wird, TiN umgibt, so dass es die Auflösung von TiN und die Wiederauflösungsrate von TiN in die Matrix beeinflusst. Infolgedessen trägt TiN effektiv zur Wachstumsunterdrückung in den Vor-Austenit-Körnern bei. Somit wird eine beachtliche Verbesserung bei der Zähigkeit der wärmebeeinflussten Zone erzielt.

**[0021]** Folglich ist es wichtig, das Löslichkeitsprodukt zu reduzieren, das für die Hochtemperaturstabilität von TiN-Ausfällungen steht, wobei feine komplexe Ausfällungen von TiN und MnS gleichmäßig in der Matrix dispergiert sind. Nachdem sie Schwankungen bei Größe, Menge und Dichte komplexer Ausfällungen von TiN und MnS in Abhängigkeit von den Verhältnissen zwischen Ti und N (Ti/N) sowie Mn und S (Mn/S) beobachtet hatten, stellten die Erfinder fest, dass komplexe Ausfällungen von TiN und MnS mit einer Korngröße von 0,01 bis 0,1 µm bei einer Dichte von  $1,0 \times 10^7/\text{mm}^2$  oder mehr unter der Bedingung ausgefällt werden, dass das Verhältnis von Ti/N 1,2 bis 2,5 beträgt und das Verhältnis von Mn/S zwischen 220 und 400 liegt. Das heißt, dass die Ausfällungen einen gleichmäßigen Raum von etwa 0,5 µm einnehmen.

**[0022]** Auch machten die Erfinder eine interessante Entdeckung, nämlich dass es selbst bei der Herstellung eines Stahls mit hohem Stickstoffgehalt durch Erzeugen eines Stahls mit einem niedrigen Stickstoffgehalt von 0,005% oder weniger aus einer Stahlbramme – bei leichter Tendenz zur Bildung von Brammenoberflächenrisen – und bei darauf folgender Nitrogenierungsbehandlung des Niedrigstickstoffstahls in einem Brammenheißofen möglich ist, die oben definierten und gewünschten TiN-Ausfällungen zu erhalten, insofern als das Verhältnis von Ti/N auf 1,2 bis 2,5 reguliert wird. Dies wurde basierend auf der Tatsache untersucht, dass sich bei Erhöhung des Stickstoffgehalts gemäß einer Nitrogenierungsbehandlung unter der Bedingung, bei der der Gehalt an Ti konstant ist, alle aufgelösten Ti-Atome leicht an Stickstoffatome binden lassen, wodurch das Löslichkeitsprodukt von TiN, das die Hochtemperaturstabilität von TiN-Ausfällungen darstellt, reduziert wird.

**[0023]** Erfindungsgemäß werden zusätzlich zur Regulierung des Ti/N-Verhältnisses jeweilige N/B-, Al/N- und V/N-Verhältnisse, der Gehalt an N sowie der Gesamtgehalt an Ti + Al + B + (V) ganz allgemein reguliert, um N in Form von BN, AlN und VN auszufällen, wobei der Tatsache Rechnung getragen wird, dass es aufgrund der Anwesenheit von gelöstem N in einer hochstickstoffhaltigen Umgebung zu verstärkter Alterung kommen kann. Erfindungsgemäß wird, wie oben beschrieben, der Zähigkeitsunterschied zwischen der Matrix und der wärmebeeinflussten Zone nicht nur durch Regulieren der Dichte von TiN-Ausfällungen in Abhängigkeit vom Ti/N-Verhältnis und des Löslichkeitsprodukts von TiN minimiert, sondern auch durch Dispergieren von TiN in Form komplexer Ausfällungen von TiN und MnS, bei denen MnS TiN-Ausfällungen in geeigneter Weise umgibt. Dieses Schema unterscheidet sich beträchtlich vom konventionellen Ausfällungsregulierungsschema (japanische Patentoffenlegungsschrift Nr. Hei. 11-140582), bei dem die Menge an TiN-Ausfällungen durch einfaches Erhöhen des Gehalts an Ti ( $\text{Ti/N} \geq 4$ ) erhöht wird.

## [2] Regulierung für die Ferritkorngröße von Stählen (Matrix)

**[0024]** Nach ihrer Forschungsarbeit stellten die Erfinder fest, dass es für die Regulierung von Vor-Austenit auf eine Korngröße von etwa 80 µm oder weniger wichtig ist, Feinferritkörner in einem komplexen Gefüge aus Ferrit und Perlit zusätzlich zur Regulierung von Ausfällungen zu bilden. Eine Verfeinerung der Ferritkörner kann dadurch erreicht werden, dass Austenit-Körner gemäß einem Warmwalzprozess verfeinert werden oder das Wachstum von Ferritkörnern während eines Abkühlprozesses nach dem Warmwalzprozess gesteuert wird. In diesem Zusammenhang fand man auch heraus, dass es äußerst effektiv ist, Karbide (V und WC) in geeigneter Weise auszufällen, die für das Wachstum von Ferritkörnern bei gewünschter Dichte wichtig sind.

## [3] Mikrostruktur der wärmebeeinflussten Zone

**[0025]** Die Erfinder fanden auch heraus, dass die Zähigkeit der wärmebeeinflussten Zone nicht nur von der Größe der Vor-Austenit-Körner, sondern auch von der Menge und der Form von an der Korngrenze des Vor-Austenits ausgeschiedenem Ferrits erheblich beeinflusst wird, wenn die Matrix auf eine Temperatur von 1400°C erwärmt wird. Insbesondere wird die Erzeugung einer Umwandlung von polygonalem Ferrit oder nadelförmigem Ferrit in Austenit-Körnern bevorzugt. Für diese Umwandlung werden AlN- und BN-Ausfällungen gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet.

**[0026]** Die Erfindung wird nun zusammen mit den jeweiligen Komponenten eines herzustellenden Stahlprodukts beschrieben sowie auch ein Herstellungsverfahren für das Stahlprodukt.

## [Schweiß-Baustahlprodukt]

**[0027]** Zunächst wird die Zusammensetzung des Schweiß-Baustahlprodukts gemäß der vorliegenden Erfindung beschrieben.

**[0028]** Erfindungsgemäß ist der Gehalt an Kohlenstoff (C) auf einen Bereich von 0,03 bis 0,17 Gewichtsprozent (im Folgenden einfach als „%“ bezeichnet) beschränkt.

**[0029]** Beträgt der Gehalt an Kohlenstoff (C) weniger als 0,03%, dann ist die Gewährleistung einer ausreichenden Festigkeit für Baustähle nicht möglich. Andererseits kommt es beim Überschreiten des C-Gehalts von 0,17% im Verlauf eines Abkühlvorgangs zu einer Umwandlung von Mikrogefügen geringer Zähigkeit, wie z. B. oberer Bainit, Martensit und degenerierter Perlit, wodurch das Baustahlerzeugnis eine verminderte Schlagzähigkeit bei niedriger Temperatur aufweist. Auch erhöht sich die Härte oder Festigkeit der Schweißstelle, wodurch es zu einer Verschlechterung der Zähigkeit und zur Erzeugung von Schweißrissen kommt.

**[0030]** Der Gehalt an Silizium (Si) ist auf einen Bereich von 0,01 bis 0,5% beschränkt.

**[0031]** Bei einem Siliziumgehalt von weniger als 0,01% ist die Erzielung eines ausreichenden Desoxidierungseffekts von geschmolzenem Stahl im Stahlherstellungsprozess nicht möglich. In einem solchen Fall weist das Stahlprodukt auch eine verminderte Korrosionsfestigkeit auf. Andererseits ist beim Überschreiten des Siliziumgehalts von 0,5% ein gesättigter Desoxidierungseffekt zu beobachten. Auch wird die Umwandlung insel-förmigen Martensits aufgrund einer in einem Abkühlprozess nach einem Walzprozess stattfindenden Zunahme der Härtebarkeit gefördert. Folglich kommt es zu einer Verschlechterung der Schlagzähigkeit bei niedriger Temperatur.

**[0032]** Der Gehalt an Mangan (M) ist auf einen Bereich von 1,0 bis 2,5% beschränkt.

**[0033]** Mn hat die effektive Aufgabe, Desoxidierungseffekt, Schweißbarkeit, Warmbearbeitbarkeit und Festigkeit von Stählen zu verbessern. Dieses Element wird in Form von MnS um auf Ti basierende Oxide herum ausgefällt, so dass es die Erzeugung nadelförmigen und polygonalen Ferrits fördert, um dadurch die Zähigkeit der wärmebeeinflussten Zone zu verbessern. Das Mn-Element bildet ein Austauschmischkristall in einer Matrix, wodurch die Matrix durch das Mischkristall gestärkt wird, um so die gewünschte Festigkeit und Zähigkeit zu gewährleisten. Um derartige Effekte zu erzielen, sollte Mn wünschenswerterweise in der Zusammensetzung mit einem Gehalt von 1,0% oder mehr enthalten sein. Übersteigt jedoch der Mn-Gehalt 2,5%, dann kommt es zu einer makroskopischen und mikroskopischen Seigerung gemäß einem Seigerungsmechanismus in einem Verfestigungsvorgang von Stählen, wodurch die Bildung eines zentralen Seigerungsstreifens in der Matrix in einem Walzvorgang gefördert wird. Ein derartiger zentraler Seigerungsstreifen bewirkt die Bildung eines zentralen umgewandelten Niedrigtemperaturgefüges in der Matrix.

**[0034]** Der Gehalt an Titan (Ti) ist auf einen Bereich von 0,005 bis 0,2% beschränkt.

**[0035]** Ti ist ein wesentliches Element der vorliegenden Erfindung, weil es mit N gekoppelt ist, um bei hoher Temperatur stabile sowie feine TiN-Ausfällungen zu bilden. Um einen derartigen Effekt beim Ausfällen von TiN-Feinkörnern zu erzielen, ist die Zugabe von Ti in einer Menge von 0,005% oder mehr wünschenswert. Jedoch können sich beim Überschreiten des Ti-Gehalts von 0,2% grobkörnige TiN-Ausfällungen und Ti-Oxide im geschmolzenen Stahl bilden. In diesem Fall ist eine Unterdrückung der Vor-Austenit-Körner in der wärmebeeinflussten Zone nicht möglich.

**[0036]** Der Gehalt an Aluminium (Al) ist auf einen Bereich von 0,0005 bis 0,1% beschränkt.

**[0037]** Al ist ein Element, das nicht nur notwendigerweise als Desoxidationsmittel verwendet wird, sondern auch dazu dient, feine AlN-Ausfällungen in Stählen zu bilden. Auch reagiert Al mit Sauerstoff, um ein Al-Oxid zu bilden, wodurch die Reaktion von Ti mit Sauerstoff verhindert wird. Somit wird Ti vom Al bei der Ausbildung feiner TiN-Ausfällungen unterstützt. Für derartige Aufgaben wird Al vorzugsweise in einer Menge von 0,0005% oder mehr zugefügt. Übersteigt jedoch der Gehalt an Al 0,1%, dann fördert nach dem Ausfällen von AlN verbleibendes und gelöstes Al die Bildung von Widmanstätten-Ferrit und inselförmigem Martensit geringer Zähigkeit in der wärmebeeinflussten Zone während eines Kühlprozesses. Infolgedessen verschlechtert sich bei Anwendung eines Schweißprozesses mit hohem Wärmeeintrag die Zähigkeit in der wärmebeeinflussten Zone.

**[0038]** Der Gehalt an Stickstoff (N) ist auf einen Bereich von 0,008 bis 0,03% beschränkt.

**[0039]** N ist ein Element, das wesentlich zur Bildung von TiN, AlN, BN, VN, NbN usw. benötigt wird. N dient soweit wie möglich der Unterdrückung des Wachstums von Vor-Austenit-Körnern in der wärmebeeinflussten Zone, wenn ein Schweißvorgang mit hohem Wärmeeintrag durchgeführt wird, während es die Menge an Ausfällungen wie TiN, AlN, BN, VN, NbN usw. erhöht. Die Untergrenze des N-Gehalts wird mit 0,008% festgesetzt, weil N in beträchtlichem Maße Korngröße, Raum und Dichte von TiN- und AlN-Ausfällungen, die Häufigkeit solcher Ausfällungen, um komplexe Ausfällungen mit Oxiden zu bilden, als auch die Hochtemperaturstabilität solcher Ausfällungen beeinflusst. Jedoch kommt es beim Überschreiten des N-Gehalts von 0,03% zu einer Sättigung derartiger Effekte. In diesem Fall vermindert sich die Zähigkeit aufgrund eines erhöhten Betrags an gelöstem Stickstoff in der wärmebeeinflussten Zone. Des Weiteren kann überschüssiger N in dem Schweißmetall gemäß einer im Schweißprozess stattfindenden Verdünnung eingeschlossen sein, wodurch sich die Zähigkeit des Schweißmetalls verschlechtert.

**[0040]** Indessen mag die erfindungsgemäß verwendete Bramme ein Niedrigstickstoffstahl sein, der danach einer Nitrogenierungsbehandlung unterworfen werden kann, um hochstickstoffhaltige Stähle zu bilden. In diesem Fall hat die Bramme einen N-Gehalt von 0,0005%, damit die Tendenz zur Bildung von Brammenoberflächenrissen gering ist. Die Bramme wird dann einem erneuten Aufheizvorgang unterzogen, der eine Nitrogenierungsbehandlung umfasst, um so hochstickstoffhaltige Stähle mit einem N-Gehalt von 0,008 bis 0,03% herzustellen.

**[0041]** Der Gehalt an Bor (B) ist auf einen Bereich von 0,0003 bis 0,01% beschränkt.

**[0042]** B ist ein Element, das bei der Bildung von nadelförmigem Ferrit mit ausgezeichneter Zähigkeit in Korngrenzen äußerst wirksam ist, während es polygonale Ferrite in den Korngrenzen bildet. B bildet BN-Ausfällungen, wodurch das Wachstum von Vor-Austenit-Körnern unterdrückt wird. Auch bildet B Fe-Borkarbid in Korngrenzen und innerhalb von Körnern, was die Umwandlung in nadelförmige und polygonale Ferrite mit ausgezeichneter Zähigkeit fördert. Solche Effekte kann man unmöglich erwarten, wenn der B-Gehalt weniger als 0,0003% beträgt. Andererseits kann es bei einem Überschreiten des B-Gehalts von 0,01% zu einer unerwünschten Zunahme der Härte kommen, so dass sich möglicherweise die wärmebeeinflusste Zone erhärtet und sich Niedrigtemperaturrisse bilden.

**[0043]** Der Gehalt an Wolfram (W) ist auf einen Bereich von 0,001 bis 0,2% beschränkt.

**[0044]** Wird Wolfram einem Warmwalzprozess unterzogen, dann wird es gleichmäßig in Form von Wolframkarbiden (WC) in der Matrix ausgefällt, wodurch das Wachstum von Ferrit-Körnern nach der Ferritumwandlung wirksam unterdrückt wird. Auch dient Wolfram der Wachstumsunterdrückung von Vor-Austenit-Körnern in der Anfangsphase eines Heizprozesses für die wärmebeeinflusste Zone. Beträgt der Wolfram-Gehalt weniger als 0,001%, dann sind die Wolframkarbide, die der Wachstumsunterdrückung von Ferrit-Körnern während eines Kühlprozesses nach dem Warmwalzprozess dienen, mit unzureichender Dichte dispergiert. Andererseits wird

die Wirkung von Wolfram beim Überschreiten des Wolframgehalts von 0,2% abgesättigt.

**[0045]** Der Gehalt an Phosphor (P) ist auf 0,030% oder weniger beschränkt.

**[0046]** Da P ein Begleitelement ist, das die zentrale Seigerung in einem Walzprozess sowie die Bildung von Hochtemperaturrissen in einem Schweißprozess hervorruft, ist es wünschenswert, den Gehalt an P so niedrig wie möglich einzustellen. Zur Erlangung einer Verbesserung der Zähigkeit der wärmebeeinflussten Zone sowie einer Reduzierung der zentralen Seigerung sollte der P-Gehalt wünschenswerterweise 0,03% oder weniger betragen.

**[0047]** Der Gehalt an Schwefel (S) ist auf einen Bereich von 0,003 bis 0,005% beschränkt.

**[0048]** S ist ein Element, das um auf Ti basierende Oxide herum in Form von MnS ausgefällt wird, so dass er die Bildung von Ferriten mit einer nadelförmigen oder polygonalen Struktur beeinflusst, um so eine Verbesserung bei der Zähigkeit der wärmebeeinflussten Zone zu erreichen. Für derartige Wirkungen wird S vorzugsweise in einer Menge von 0,003% oder mehr hinzugefügt. Jedoch kann es beim Überschreiten des S-Gehalts von 0,05% zur Bildung einer Verbindung wie FeS mit einem niedrigen Schmelzpunkt kommen, was möglicherweise die Bildung von Hochtemperaturschweißrissen fördert. Demgemäß sollte der S-Gehalt nicht mehr als 0,05% betragen.

**[0049]** Der Gehalt an Sauerstoff (O) ist auf 0,005% oder weniger beschränkt.

**[0050]** Übersteigt der O-Gehalt 0,005%, dann bildet Ti Ti-Oxide in geschmolzenen Stählen, so dass es keine TiN-Ausfällungen bilden kann. Demgemäß ist ein O-Gehalt von mehr als 0,005% nicht erwünscht. Des Weiteren können sich Einschlüsse wie z. B. grobkörnige Fe-Oxide und Al-Oxide bilden, die die Zähigkeit des Basismetalls in unerwünschter Weise beeinträchtigen.

**[0051]** Erfindungsgemäß ist das Verhältnis von Ti/N auf einen Bereich von 1,2 bis 2,5 beschränkt.

**[0052]** Wenn das Verhältnis von Ti/N auf einen wie oben definierten gewünschten Bereich beschränkt ist, dann ergeben sich die beiden folgenden Vorteile:

Erstens kann die Dichte von TiN-Ausfällungen erhöht werden, während diese TiN-Ausfällungen gleichmäßig dispergiert werden. Das heißt, wenn der Stickstoffgehalt unter der Bedingung erhöht wird, dass der Ti-Gehalt konstant ist, dann sind alle gelösten Ti-Atome leicht mit Stickstoffatomen in einem Stranggießprozess koppelbar (im Fall einer hochstickstoffhaltigen Bramme) oder in einem Abkühlprozess nach einer Nitrogenierungsbehandlung (im Falle einer Bramme mit niedrigen Stickstoffgehalt), so dass sich feine TiN-Ausfällungen bilden, während sie mit erhöhter Dichte dispergiert sind.

Zweitens wird das Löslichkeitsprodukt aus TiN, das die Hochtemperaturstabilität von TiN-Ausfällungen darstellt, verringert, wodurch eine erneute Auflösung von Ti verhindert wird. Dies bedeutet, dass Ti vorwiegend die Eigenschaft zeigt, sich in einer hochstickstoffhaltigen Umgebung mit N zu verbinden – im Vergleich zu einer Auflösungseigenschaft. Demgemäß sind TiN-Ausfällungen bei hoher Temperatur stabil.

**[0053]** Deshalb wird erfindungsgemäß das Verhältnis von Ti/N auf 1,2 bis 2,5 reguliert. Beträgt das Ti/N-Verhältnis weniger als 1,2, dann erhöht sich der Betrag des in der Matrix aufgelösten Stickstoffs, wodurch sich die Zähigkeit der wärmebeeinflussten Zone verschlechtert. Andererseits bilden sich bei einem Ti/N-Verhältnis von mehr als 2,5 grobe TiN-Körner. In diesem Fall ist die Erzielung einer gleichmäßigen Dispersion von TiN schwierig. Des Weiteren liegt das überschüssige Ti, welches ohne ausgefällt zu sein in Form von TiN verbleibt, in einem gelösten Zustand vor, so dass es die Zähigkeit der wärmebeeinflussten Zone beeinträchtigt.

**[0054]** Das Verhältnis von N/B ist auf einen Bereich von 10 bis 40 beschränkt.

**[0055]** Beträgt das Verhältnis von N/B weniger als 10, dann wird BN, das eine Umwandlung in polygonale Ferrite an den Korngrenzen von Vor-Austenit fördert, in einer ungenügenden Menge im Abkühlprozess nach dem Schweißprozess ausgefällt. Andererseits kommt es bei einem Überschreiten des N/B-Verhältnisses von 40 zu einer Sättigung des BN-Effekts. In diesem Fall nimmt die Menge an gelöstem Stickstoff zu, wodurch sich die Zähigkeit der wärmebeeinflussten Zone verschlechtert.

**[0056]** Das Verhältnis von Al/N ist auf einen Bereich von 2,5 bis 7 beschränkt.

**[0057]** Ist das Verhältnis von Al/N weniger als 2,5, dann werden AlN-Ausfällungen zum Umwandeln in nadel-



förmige Ferrite bei unzureichender Dichte dispergiert. Des Weiteren nimmt die Menge an gelösten Stickstoff in der wärmebeeinflussten Zone zu, wodurch sich möglicherweise Schweißrisse bilden. Andererseits kommt es zur Sättigung der durch die Regulierung des Al/N-Verhältnisses erzielten Effekte, wenn das Al/N-Verhältnis den Wert 7 übersteigt.

**[0058]** Das Verhältnis von  $(Ti + 2Al + 4B)/N$  ist auf einen Bereich von 6,5 bis 14 beschränkt.

**[0059]** Beträgt das Verhältnis von  $(Ti + 2Al + 4B)/N$  weniger als 6,5, dann sind Korngröße und Dichte von TiN-, AlN-, BN- und VN-Ausfällungen unzureichend, so dass es unmöglich ist, eine Unterdrückung des Wachstums von Vor-Austenit-Körnern in der wärmebeeinflussten Zone, die Bildung von feinem polygonalem Ferrit an Korngrenzen, die Regulierung der Menge an gelöstem Stickstoff, die Bildung von nadelförmigem Ferrit und polygonalem Ferrit innerhalb von Körnern sowie die Regulierung von Gefügeanteilen zu erreichen. Andererseits kommt es zu einer Sättigung der durch die Regulierung des Verhältnisses von  $(Ti + 2Al + 4B)/N$  erzielten Effekte, wenn das Verhältnis von  $(Ti + 2Al + 4B)/N$  den Wert 14 überschreitet. Wird V hinzugefügt, dann bewegt sich das Verhältnis von  $(Ti + 2Al + 4B + V)/N$  in einem Bereich von 7 bis 17.

**[0060]** Das Verhältnis von Mn/S ist auf einen Bereich von 220 bis 400 beschränkt.

**[0061]** Erfindungsgemäß bilden sich Ausfällungen von Mn an den Grenzen zwischen TiN-Ausfällungen und Matrix. Dementsprechend werden bei einer Erwärmung dieser Ausfällungen auf eine hohe Temperatur diese vorzugsweise wieder in der Matrix gelöst, wodurch sich die Wiederauflösungstemperatur im Vergleich zu TiN-Ausfällungen, die allein dispergiert sind, erhöht oder die für die Wiederauflösung erforderliche Zeit hinauschiebt.

**[0062]** Das Verhältnis von Mn/S sollte 220 oder mehr betragen, um eine geeignete Menge an komplexen Ausfällungen von TiN und MnS für die gewünschte Steuerung des Wachstums von Austenitkörnern in der wärmebeeinflussten Zone zu erhalten. Übersteigt jedoch das Verhältnis von Mn/S den Wert 400, dann werden TiN-Ausfällungen umschließende MnS-Ausfällungen grobkörnig, so dass sich die durch die Regulierung des Mn/S-Verhältnisses erlangten Effekte absättigen. Des Weiteren kann es zu einer Steigerung der Härbarkeit der wärmebeeinflussten Zone kommen, wodurch sich die Zähigkeit verschlechtert, während die Bildung von Hochtemperaturrissen im Schweißmetall gefördert wird.

**[0063]** Erfindungsgemäß kann V ebenfalls gezielt der oben definierten Stahlzusammensetzung beigelegt werden.

**[0064]** V ist ein Element, das mit N gekoppelt wird, um VN zu bilden, wodurch die Bildung von Ferrit in der wärmebeeinflussten Zone gefördert wird. VN wird entweder allein oder in TiN-Ausfällungen abgeschieden, so dass es eine Ferritumwandlung fördert. Auch wird V mit C gekoppelt, wodurch es zur Bildung eines Karbids, nämlich VC, kommt. Dieses VC dient der Unterdrückung des Wachstums von Ferritkörnern nach der Ferritumwandlung.

**[0065]** Somit verbessert V des Weiteren die Zähigkeit der Matrix sowie die Zähigkeit der wärmebeeinflussten Zone. Erfindungsgemäß ist der Gehalt an V vorzugsweise auf einen Bereich von 0,01 bis 0,2% beschränkt. Beträgt der Gehalt an V weniger als 0,01%, dann reicht die Menge an ausgefälltem VN nicht aus, um eine Wirkung hinsichtlich der Förderung der Ferritumwandlung in der wärmebeeinflussten Zone zu erzielen. Andererseits verschlechtern sich beim Überschreiten des V-Gehalts von 0,2% sowohl die Zähigkeit der Matrix als auch die Zähigkeit der wärmebeeinflussten Zone. In diesem Fall kommt es zu einer Zunahme der Schweißhärbarkeit. Aus diesem Grund kann es zur Bildung unerwünschter Niedrigtemperatur-Schweißrisse kommen.

**[0066]** Wird V zugefügt, dann wird das Verhältnis von V/N vorzugsweise auf 0,3 bis 9 eingestellt.

**[0067]** Ist das Verhältnis von V/N weniger als 0,3, dann kann es sich als schwierig erweisen, eine geeignete Dichte und Korngröße von VN-Ausfällungen, die an den Grenzen komplexer Ausfällungen von TiN und MnS dispergiert sind, bei Verbesserung der Zähigkeit in der wärmebeeinflussten Zone zu gewährleisten. Andererseits können beim Überschreiten des V/N-Verhältnisses von 9 die an den Grenzen komplexer Ausfällungen von TiN und MnS dispergierten VN-Ausfällungen grobkörnig werden, wodurch sich die Dichte jener VN-Ausfällungen verringert. Infolgedessen kann sich der Anteil an Ferrit, der effektiv die Zähigkeit der wärmebeeinflussten Zone verbessert, verringern.

**[0068]** Für die weitere Verbesserung von mechanischen Eigenschaften können den Stählen mit der oben de-

finierten Zusammensetzung ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe aus Ni, Cu, Mo und Cr gemäß der vorliegenden Erfindung zugefügt werden.

**[0069]** Der Gehalt an Ni ist vorzugsweise auf einen Bereich von 0,1 bis 3,0% beschränkt.

**[0070]** Ni ist ein Element, das effektiv die Festigkeit und Zähigkeit der Matrix gemäß einer Mischkristallverfestigung verbessert. Um einen derartigen Effekt zu erzielen, beträgt der Ni-Gehalt vorzugsweise 0,1% oder mehr. Überschreitet jedoch der Ni-Gehalt 3,0%, dann kommt es zu einer Erhöhung der Härbarkeit, worunter die Zähigkeit der wärmebeeinflussten Zone leidet. Außerdem kann es zur Bildung von Hochtemperaturrissen sowohl in der wärmebeeinflussten Zone als auch in der Matrix kommen.

**[0071]** Der Gehalt an Kupfer (Cu) ist auf einen Bereich von 0,1 bis 1,5% beschränkt.

**[0072]** Cu ist ein Element, das in der Matrix aufgelöst ist, wodurch die Matrix mischkristallverfestigt wird. Das heißt, dass Cu effektiv die gewünschte Festigkeit und Zähigkeit für die Matrix sicherstellt. Um einen solchen Effekt zu erzielen, sollte Cu in einem Anteil von 0,1% oder mehr zugefügt werden. Übersteigt jedoch der Cu-Gehalt 1,5%, dann erhöht sich die Härbarkeit der wärmebeeinflussten Zone, wodurch es zu einer Verschlechterung der Zähigkeit kommt. Des Weiteren wird die Bildung von Hochtemperaturrissen an der wärmebeeinflussten Zone und dem Schweißmetall gefördert. Insbesondere wird Cu in Form von CuS um auf Ti basierende Oxide herum zusammen mit S ausgefällt, um dadurch die Bildung von Ferriten mit einer nadelförmigen oder polygonalen Struktur zu beeinflussen, die wirksam eine Verbesserung der Zähigkeit der wärmebeeinflussten Zone bewirkt. Demgemäß beträgt der Cu-Gehalt vorzugsweise 0,1 bis 1,5%.

**[0073]** Werden Cu und Ni in der vorliegenden Erfindung gemeinsam hinzugefügt, dann ist die Summe ihrer Zugabeanteile vorzugsweise auf einen Bereich von 3,5% oder weniger beschränkt. Wenn die Anteile 3,5% überschreiten, dann könnten sich die Zähigkeit der wärmebeeinflussten Zone sowie die Schweißbarkeit verschlechtern.

**[0074]** Der Gehalt an Nb ist vorzugsweise auf einen Bereich von 0,01 bis 0,10% beschränkt.

**[0075]** Nb ist ein Element, das effektiv eine gewünschte Festigkeit der Matrix garantiert. Für einen solchen Effekt wird Nb in einer Menge von 0,01% oder mehr zugefügt. Jedoch kann beim Überschreiten des Nb-Gehalts von 0,1% grobkörniges NbC allein ausgeschieden werden, was die Zähigkeit der Matrix negativ beeinflusst.

**[0076]** Der Gehalt an Chrom (Cr) ist vorzugsweise auf einen Bereich von 0,05 bis 1,0% beschränkt.

**[0077]** Cr dient der Erhöhung der Härbarkeit, während es die Festigkeit verbessert. Bei einem Cr-Gehalt von weniger als 0,05% ist es nicht möglich, die gewünschte Festigkeit zu erlangen. Andererseits verschlechtert sich beim Überschreiten des Cr-Gehalts von 1,0% die Zähigkeit sowohl in der Matrix als auch in der wärmebeeinflussten Zone.

**[0078]** Der Gehalt an Molybdenum (Mo) ist vorzugsweise auf einen Bereich von 0,05 bis 1,0% beschränkt.

**[0079]** Mo ist ein Element, das die Härbarkeit steigert, während es die Festigkeit verbessert. Um eine gewünschte Festigkeit zu gewährleisten, ist es erforderlich, Mo in einer Menge von 0,05% oder mehr hinzuzufügen. Jedoch wird die Obergrenze des Mo-Gehalts bei 0,1% festgesetzt, ähnlich wie bei Cr, um die Härtung der wärmebeeinflussten Zone sowie die Bildung von Niedrigtemperaturschweißrissen zu verhindern.

**[0080]** Erfindungsgemäß können auch Ca und/oder ein Seltenerdmetall zugefügt werden, um das Wachstum von Vor-Austenit-Körnern in einem Heizprozess zu unterdrücken.

**[0081]** Ca und ein Seltenerdmetall dienen der Ausbildung eines Oxids mit überlegener Hochtemperaturstabilität, wodurch das Wachstum von Vor-Austenit-Körnern in der Matrix während eines Heizprozesses unterdrückt wird, während die Zähigkeit der wärmebeeinflussten Zone verbessert wird. Auch bewirkt Ca die Regulierung der Form von grobkörnigem MnS in einem Stahlherstellungsverfahren. Für derartige Effekte wird Ca vorzugsweise in einer Menge von 0,0005% oder mehr hinzugefügt, wohingegen ein Seltenerdmetall vorzugsweise in einer Menge von 0,005% oder mehr hinzugefügt wird. Dennoch bilden sich, wenn der Ca-Gehalt 0,005% oder der Seltenerdmetall-Gehalt 0,05% überschreitet, großformatige Einschlüsse und Cluster, wodurch sich die Reinheit der Stähle verschlechtert. Für das Seltenerdmetall können ein oder mehrere Seltenerdmetalle aus

Ce, La, Y und Hf verwendet werden.

**[0082]** Im Folgenden wird das Mikrogefüge des Schweiß-Baustahlprodukts gemäß der vorliegenden Erfindung beschrieben.

**[0083]** Vorzugsweise ist das Mikrogefüge des erfindungsgemäßen Schweiß-Baustahlprodukts, das man erhält, nachdem dieses einem Warmwalzprozess unterzogen wurde, ein komplexes Gefüge aus Ferrit und Perlit. Auch hat Ferrit vorzugsweise eine Korngröße von 20 µm oder weniger. Besitzen die Ferritkörner eine Korngröße von mehr als 20 µm, dann werden die Vor-Austenit-Körner in der wärmebeeinflussten Zone mit einer Korngröße von 80 µm oder mehr versehen, wenn ein Schweißprozess mit hohem Wärmeeintrag angewandt wird, wodurch sich die Zähigkeit der wärmebeeinflussten Zone verschlechtert.

**[0084]** Wird der Anteil an Ferrit in dem komplexen Gefüge aus Ferrit und Perlit erhöht, dann nehmen Zähigkeit sowie Dehnung der Matrix entsprechend zu. Demgemäß wird der Ferritanteil mit 20% oder mehr und vorzugsweise mit 70% oder mehr festgesetzt.

**[0085]** Wünschenswerterweise sind komplexe Ausfällungen an TiN und MnS mit einer Korngröße von 0,01 bis 0,1 µm in dem Schweiß-Baustahlprodukt (Matrix) der vorliegenden Erfindung bei einer Dichte von  $1,0 \times 10^7/\text{mm}^2$  dispergiert.

**[0086]** Haben die Ausfällungen eine Korngröße von weniger als 0,01 µm, dann lassen sie sich wieder leicht in der Matrix während eines Schweißvorgangs auflösen, so dass sie nicht wirksam das Wachstum der Austenit-Körner unterdrücken können. Andererseits wenn die Ausfällungen eine Korngröße von mehr als 0,1 µm haben, dann zeigen diese einen ungenügenden Pinning-Effekt (Unterdrückung des Kornwachstums) an Austenitkörnern und benehmen sich wie grobkörnige nichtmetallische Einschlüsse, wodurch mechanische Eigenschaften in Mitleidenschaft gezogen werden. Beträgt die Dichte der feinen Ausfällungen weniger als  $1,0 \times 10^7/\text{mm}^2$ , dann gestaltet sich die Regulierung der kritischen Austenitkorngröße der wärmebeeinflussten Zone auf 80 µm oder weniger als schwierig, wenn ein Schweißvorgang mit hohem Wärmeeintrag angewandt wird.

**[0087]** Sind die Ausfällungen gleichmäßig dispergiert, dann ist eine effektivere Unterdrückung des Ostwaldschen Reifungsphänomens möglich, bei dem es zu einer Vergrößerung der Ausfällungen kommt. Folglich ist die Regulierung von TiN-Ausfällungen auf einen Raum von 0,5 µm wünschenswert.

#### [Verfahren zur Herstellung von Schweiß-Baustahlprodukten]

**[0088]** Gemäß der vorliegenden Erfindung wird zunächst eine Stahlbramme mit der oben definierten Zusammensetzung hergestellt.

**[0089]** Die Stahlbramme der vorliegenden Erfindung kann durch konventionelles Verarbeiten (mittels eines Gießverfahrens) von geschmolzenem Stahl hergestellt werden, der mit Hilfe konventioneller Frischungs- und Desoxidierungsverfahren behandelt wird. Die vorliegende Erfindung ist jedoch nicht auf solche Verfahren beschränkt.

**[0090]** Gemäß der vorliegenden Erfindung wird geschmolzener Stahl zuerst in einem Konverter gefrischt und in eine Pfanne abgestochen, so dass er einem „Frischungsprozess außerhalb des Ofens“ als sekundärem Frischungsprozess unterzogen werden kann. Bei dicken Produkten, wie z. B. Schweiß-Baustahlprodukten, ist die Durchführung einer Entgasungsbehandlung (Ruhrstahl Hereaus (RH) Vorgang) nach dem „Frischungsprozess außerhalb des Ofens“ wünschenswert. Typischerweise wird die Desoxidierung zwischen den primären und sekundären Frischungsprozessen durchgeführt.

**[0091]** Beim Desoxidierungsverfahren ist die Zugabe von Ti am wünschenswertesten unter der Bedingung, dass die Menge an gelösten Sauerstoff so reguliert worden ist, dass sie nicht mehr als einen angemessenen Wert gemäß der vorliegenden Erfindung hat. Der Grund hierfür ist, dass der größte Teil von Ti im geschmolzenen Stahl ohne jegliche Oxidbildung gelöst vorliegt. In diesem Fall wird ein Element mit einem Desoxidierungseffekt höher als der von Ti vorzugsweise vor der Zugabe von Ti zugefügt.

**[0092]** Dies wird im Einzelnen nun beschrieben. Die Menge an gelöstem Sauerstoff hängt sehr vom Oxidherstellungsverhalten ab. Falls Desoxidierungsmittel eine höhere Sauerstoffaffinität aufweisen, dann ist ihre Kopplungsrate mit Sauerstoff im geschmolzenen Stahl höher. Folglich, wenn eine Desoxidation unter Verwendung eines Elements mit einem Desoxidierungseffekt höher als der von Ti vor der Zugabe von Ti durchgeführt

wird, ist es möglich, Ti an der Bildung eines Oxids so weit wie möglich zu hindern. Natürlich kann eine Desoxidation unter der Bedingung durchgeführt werden, dass Mn, Si usw., die zu den 5 Stahlelementen gehören, vor der Zugabe des Elements mit einem Desoxidationseffekt größer als der von Ti, z. B. Al, zugefügt werden. Nach der Desoxidation wird eine sekundäre Desoxidation unter Verwendung von Al durchgeführt. In diesem Fall besteht ein Vorteil darin, dass eine Reduzierung der Menge an zugeführtem Desoxidationsmitteln möglich ist. Jeweilige Desoxidationseffekte von Desoxidationsmitteln lassen sich wie folgt darstellen:

Cr < Mn < Si < Ti < Al < SELTENERDMETALL < Zr < Ca  $\approx$  Mg

**[0093]** Wie aus der obigen Beschreibung ersichtlich wird, lässt sich die Menge an gelöstem Sauerstoff so niedrig wie möglich einstellen, indem ein Element mit einem Desoxidationseffekt größer als der von Ti vor der Ti-Zugabe gemäß der vorliegenden Erfindung hinzugefügt wird. Vorzugsweise wird die Menge an gelöstem Sauerstoff auf 30 ppm oder weniger eingestellt. Wenn die Menge an gelöstem Sauerstoff 30 ppm übersteigt, dann kann Ti mit in der Stahlschmelze vorhandenem Sauerstoff gekoppelt werden, wodurch sich ein Ti-Oxid bildet. Als Ergebnis reduziert sich die Menge an gelöstem Ti.

**[0094]** Vorzugweise ist die Zugabe von Ti nach der Einstellung des gelösten Sauerstoffanteils innerhalb von 10 Minuten abgeschlossen, vorausgesetzt dass sich der Gehalt an Ti innerhalb von 0,005 bis 0,2% bewegt. Der Grund dafür ist, dass sich die Menge an gelöstem Ti im Verlauf der Zeit aufgrund der Bildung eines Ti-Oxids nach der Zugabe von Ti verringern kann.

**[0095]** Erfindungsgemäß kann die Zugabe von Ti jederzeit vor oder nach einer Vakuumentgasungsbehandlung durchgeführt werden.

**[0096]** Erfindungsgemäß wird eine Stahlbramme unter Verwendung von geschmolzenen Stahl gefertigt, wie er oben hergestellt wurde. Falls es sich bei dem hergestellten geschmolzenen Stahl um Stahl mit einem niedrigen Stickstoffgehalt handelt (der eine Nitrogenierungsbehandlung erfordert), dann ist die Durchführung eines Stranggießverfahrens unabhängig von dessen Gießgeschwindigkeit möglich, d. h. eine niedrige Gießgeschwindigkeit oder eine hohe Gießgeschwindigkeit. Handelt es sich jedoch bei dem geschmolzenen Stahl um einen Stahl mit hohem Stickstoffgehalt, dann sollte im Hinblick auf eine verbesserte Produktivität der geschmolzene Stahl wünschenswerterweise mit niedriger Gießgeschwindigkeit vergossen werden, während ein leichter Abkühlungszustand in der sekundären Kühlzone beibehalten wird, wobei der Tatsache Rechnung getragen wird, dass ein hochstickstoffhaltiger Stahl mit hoher Wahrscheinlichkeit Brammenoberflächenrisse bildet.

**[0097]** Vorzugsweise ist die Gießgeschwindigkeit beim Stranggießverfahren um 1,1 m/min niedriger als eine typische Gießgeschwindigkeit, d. h. etwa 1,2 m/min. Noch bevorzugter wird die Gießgeschwindigkeit auf etwa 0,9 bis 1,1 m/min eingestellt. Bei einer Gießgeschwindigkeit von weniger als 0,9 m/min verschlechtert sich die Produktivität, obwohl es sogar einen Vorteil bei der Reduzierung der Brammenoberflächenrisse gibt. Andererseits erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass sich Brammenoberflächenrisse bilden, wenn die Gießgeschwindigkeit höher als 1,1 m/min ist. Selbst im Fall eines Stahls mit niedrigem Stickstoffgehalt kann man eine bessere Innenqualität erreichen, wenn der Stahl bei einer langsamen Geschwindigkeit von 0,9 bis 1,2 m/min vergossen wird.

**[0098]** Indessen ist es wünschenswert, die Kühlbedingung an der sekundären Kühlzone zu regulieren, weil die Kühlbedingung die Feinheit und gleichmäßige Verteilung von TiN-Ausfällungen beeinflusst.

**[0099]** Für geschmolzenen Stahl mit einem hohen Stickstoffgehalt wird die Wassereinsprühungsmenge in der sekundären Kühlzone mit 0,3 bis 0,35 l/kg für eine schwache Kühlung festgesetzt. Ist die Wassereinsprühungsmenge kleiner als 0,3 l/kg, dann werden TiN-Ausfällungen grobkörniger. Infolgedessen kann es schwierig sein, die Korngröße und Dichte von TiN-Ausfällungen zu regulieren, um dadurch gewünschte Effekte gemäß der vorliegenden Erfindung zu erzielen. Andererseits ist bei einer Wassereinsprühungsmenge von mehr als 0,35 l/kg die Häufigkeit der Bildung von TiN-Ausfällungen zu niedrig, so dass es schwierig ist, die Korngröße und Dichte von TiN-Ausfällungen zu regulieren, um gewünschte Effekte gemäß der vorliegenden Erfindung zu erzielen.

**[0100]** Danach wird die wie oben beschrieben vorbereitete Stahlbramme erfindungsgemäß erhitzt.

**[0101]** Bei einer Stahlbramme mit einem hohen Stickstoffgehalt von 0,008 bis 0,030% wird bei einer Temperatur von 1100 bis 1250°C 60 bis 180 Minuten lang erhitzt. Ist die Brammenheiztemperatur geringer als 1100°C, dann ist es schwierig, die Korngrößen und Dichten von Ausfällungen aus MnS sowie von komplexen Ausfällungen aus TiN und MnS zu gewährleisten, die sich zur Erzielung gewünschter Effekte gemäß der vorliegenden

Erfindung eignen. Andererseits sind bei einer Brammenheiztemperatur von mehr als 1250°C die Korngröße sowie die Dichte von komplexen Ausfällungen von TiN und MnS gesättigt. Auch wachsen Austenitkörner während des Heizprozesses. Indessen werden die Austenitkörner, welche die in einem nachfolgenden Walzprozess durchzuführende Rekristallisation beeinflussen, übermäßig grobkörnig, so dass sie eine verminderte Wirkung beim Feinen von Ferrit haben, wodurch sich die mechanischen Eigenschaften des Endstahlproduktes verschlechtern.

**[0102]** Indessen nimmt die Verfestigungsseigerung bei einer Brammenheizzeit von weniger als 60 Minuten ab. Auch ist die vorgegebene Zeit nicht ausreichend, damit komplexe Ausfällungen aus TiN und MnS dispergieren können. Übersteigt die Heizzeit mehr als 180 Minuten, dann sind die durch den Heizvorgang erzielten Effekte gesättigt. In diesem Fall kommt es zu einer Zunahme bei den Herstellungskosten. Außerdem findet ein Wachstum von Austenitkörnern in der Bramme statt, was den nachfolgenden Walzprozess beeinträchtigt.

**[0103]** Für eine Stahlbramme mit einem niedrigen Stickstoffgehalt mit einem Anteil von 0,005% wird eine Nitrogenierungsbehandlung in einem Brammenheizofen gemäß der vorliegenden Erfindung durchgeführt, um so eine Stahlbramme mit hohem Stickstoffgehalt zu erhalten, wobei das Verhältnis zwischen Ti und N eingestellt wird.

**[0104]** Erfindungsgemäß wird die Stahlbramme mit einem hohen Stickstoffgehalt bei einer Temperatur von 1000 bis 1250°C 60 bis 180 Minuten lang für ihre Nitrogenierungsbehandlung aufgeheizt, um so die Stickstoffkonzentration der Bramme auf vorzugsweise 0,008 bis 0,03% einzustellen. Um eine geeignete Menge an TiN-Ausfällungen in der Bramme zu gewährleisten, sollte der Stickstoffgehalt 0,008% oder mehr betragen. Jedoch kann bei einem Stickstoffgehalt von mehr als 0,03% der Stickstoff in der Bramme diffundiert sein, wodurch der Stickstoffanteil an der Oberfläche der Bramme größer wird als der Anteil des in Form von feinen TiN-Ausfällungen abgeschiedenen Stickstoffs. Infolgedessen erhärtet sich die Bramme an ihrer Oberfläche, wodurch sie den nachfolgenden Walzprozess beeinträchtigt.

**[0105]** Beträgt die Heiztemperatur der Bramme weniger als 1000°C, dann wird der Stickstoff nicht ausreichend diffundiert, weshalb feine TiN-Ausfällungen eine geringe Dichte haben. Auch wenn es möglich ist, die Dichte von TiN-Ausfällungen durch Erhöhen der Heizzeit zu steigern, so würde dies die Herstellungskosten erhöhen. Andererseits wachsen bei einer Heiztemperatur von mehr als 1250°C die Austenitkörner in der Bramme während des Heizvorgangs, was die in dem nachfolgenden Walzprozess durchzuführende Rekristallisation beeinträchtigt. Beträgt die Brammenheiztemperatur weniger als 60 Minuten, dann ist es unmöglich, einen gewünschten Nitrogenierungseffekt zu erzielen. Andererseits nehmen bei einer Brammenheizzeit von mehr als 180 Minuten die Herstellungskosten zu. Außerdem kommt es zum Wachstum von Austenitkörnern in der Bramme, was den nachfolgenden Walzprozess beeinträchtigt.

**[0106]** Vorzugweise wird die Nitrogenierungsbehandlung zur Einstellung des Verhältnisses von Ti/N auf 1,2 bis 2,5, des Verhältnisses von N/B auf 10 bis 40, des Verhältnisses von Al/N auf 2,5 bis 7, des Verhältnisses von  $(\text{Ti} + 2\text{Al} + 4\text{B})/\text{N}$  auf 6,5 bis 14, des Verhältnisses von  $\text{V}/\text{N}$  auf 0,3 bis 9 und des Verhältnisses von  $(\text{Ti} + 2\text{Al} + 4\text{B} + \text{V})/\text{N}$  auf 7 bis 17 in der Bramme durchgeführt.

**[0107]** Danach wird die erwärmte Stahlbramme vorzugsweise innerhalb eines Bereichs der Austenitrekristallisationstemperatur bei einer Dickenreduzierungsrate von 40% oder mehr warmgewalzt. Der Bereich der Austenitrekristallisationstemperatur hängt von der Zusammensetzung des Stahls und einer vorhergehenden Dickenreduzierungsrate ab. Erfindungsgemäß wird der Bereich der Austenitrekristallisationstemperatur mit etwa 850 bis 1050°C bestimmt, wobei eine typische Dickenreduzierungsrate berücksichtigt wird, zusammen mit der erfindungsgemäßen Stahlzusammensetzung.

**[0108]** Beträgt die Warmwalztemperatur weniger als 850°C, dann ändert sich das Gefüge im Walzprozess in länglichen Austenit, weil sich die Warmwalztemperatur in einem Nichtkristallisationstemperaturbereich befindet. Aus diesem Grund ist es schwierig, Feinferrit in einem nachfolgenden Kühlungsprozess zu garantieren. Andererseits wachsen bei einer Warmwalztemperatur von mehr als 1050°C Körner aus rekristallisiertem Austenit, die gemäß Rekristallisation gebildet werden, so dass diese grobkörniger werden. Infolgedessen ist es schwierig, Feinferritkörner im Abkühlprozess zu gewährleisten. Auch gibt es bei einer akkumulierten oder einzelnen Dickenreduzierrate im Walzprozess von weniger als 40% ungenügende Stellen für die Bildung von Ferritkernen innerhalb von Austenitkörnern. Infolgedessen ist es unmöglich, eine Wirkung zur ausreichenden Feinung von Ferritkörnern gemäß der Rekristallisation von Austenit zu erzielen. Außerdem gibt es einen nachteiligen Effekt bezüglich des Verhaltens von Ausfällungen, welche die Zähigkeit der wärmebeeinflussten Zone in einem Schweißvorgang günstig beeinflussen.

**[0109]** Die gewalzte Stahlbramme wird dann auf eine Temperatur im Bereich von +10°C von einer Ferritumwandlungsabschlusstemperatur bei einer Geschwindigkeit von 1°C/min abgekühlt. Vorzugsweise kühlt sich die gewalzte Stahlbramme auf die Ferritumwandlungsabschlusstemperatur bei einer Geschwindigkeit von 1°C/min ab und wird dann luftgekühlt.

**[0110]** Natürlich gibt es kein Problem bei der Feinung von Ferrit, selbst wenn die gewalzte Stahlbramme auf Normaltemperatur mit einer Geschwindigkeit von 1°C/min abgekühlt wird. Dies ist jedoch unerwünscht, da nicht wirtschaftlich. Auch wenn die gewalzte Stahlbramme auf eine Temperatur im Bereich von ±10°C von der Abschlusstemperatur der Ferritumwandlung mit einer Geschwindigkeit von 1°C/min abgekühlt wird, ist es möglich, das Wachstum von Ferritkörnern zu verhindern. Beträgt die Abkühlgeschwindigkeit weniger als 1°C/min, dann kommt es zum Wachstum rekristallisierter Feinferritkörner. In diesem Fall ist es schwierig, eine Ferritkorngröße von 20 µm oder weniger zu gewährleisten.

**[0111]** Auch wird aus der obigen Beschreibung deutlich, dass man ein Stahlprodukt mit einem komplexen Gefüge aus Ferrit und Perlit als dessen Mikrogefüge erhalten kann, wobei dieses aufgrund der Einstellung von Desoxidierungs- und Gießbedingungen eine überlegene Zähigkeit der wärmebeeinflussten Zone zeigt und die Gehaltsverhältnisse von Elementen, besonders das Verhältnis von Ti/N, reguliert sind. Auch ist es möglich, ein Stahlprodukt effizient herzustellen, bei dem komplexe Ausfällungen aus TiN und MnS mit einer Korngröße von 0,01 bis 0,1 µm bei einer Dichte von  $1,0 \times 10^7/\text{mm}^2$  oder mehr ausgeschieden werden, nämlich bei einem Raum von 0,5 µm oder weniger.

**[0112]** Indessen lassen sich Grammen unter Anwendung eines Stranggießverfahrens oder eines Formgießverfahrens als dem Stahlgießverfahren herstellen. Bei Einsatz einer hohen Abkühlungsgeschwindigkeit ist eine Feindispersion von Ausfällungen einfach. Demgemäß ist die Anwendung eines kontinuierlichen Gießprozesses wünschenswert. Aus demselben Grund ist für die Bramme eine geringe Dicke von Vorteil. Als Warmwalzprozess für eine derartige Bramme kann eine Heißchargenwalzprozess oder ein Direktwalzprozess eingesetzt werden. Auch können verschiedenen Techniken wie bekannte Steuerwalzprozesse und regulierte Kühlprozesse angewandt werden. Um die mechanischen Eigenschaften warmgewalzter Platten zu verbessern, die erfindungsgemäß hergestellt werden, kann eine Wärmebehandlung angewandt werden. Zu beachten ist, dass auch bei der Anwendung solcher bekannter Techniken in der vorliegenden Erfindung, eine derartige Anwendung innerhalb des Bereichs der vorliegenden Erfindung erfolgt.

#### [Geschweißte Strukturen]

**[0113]** Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine geschweißte Struktur, die unter Verwendung des oben beschriebenen Schweiß-Baustahlprodukts hergestellt wird. Deshalb beinhaltet die vorliegende Erfindung auch geschweißte Strukturen, die unter Verwendung eines Schweiß-Baustahlprodukts mit der oben definierten Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, ein Mikrogefüge, das einem komplexen Gefüge aus Ferrit und Perlit mit einer Korngröße von etwa 20 µm oder weniger entspricht, oder komplexe Ausfällungen aus TiN und MnS mit einer Korngröße von 0,01 bis 0,1 µm bei Dispersion mit einer Dichte von  $1,0 \times 10^7/\text{mm}^2$  oder mehr und mit einem Abstand von 0,5 µm oder weniger.

**[0114]** Wird ein Schweißvorgang mit hohem Wärmeeintrag bei dem oben beschriebenen Schweiß-Baustahlprodukt angewandt, dann bildet sich Vor-Austenit mit einer Korngröße von 80 µm oder weniger. Beträgt die Korngröße des Vor-Austenits mehr als 80 µm, dann kommt es zu einer Zunahme der Härtebarkeit, wodurch es leicht zur Bildung eines Niedrigtemperaturgefüges (Martensit oder oberes Bainit) kommt. Außerdem und obwohl Ferrite mit unterschiedlichen keimbildenden Stellen an Korngrenzen von Austenit entstehen, werden sie zusammengemischt, wenn es zum Kornwachstum kommt, was eine nachteilige Auswirkung auf die Zähigkeit hat.

**[0115]** Beim Abschrecken des Stahlprodukts entsprechend einer Anwendung eines Schweißprozesses mit hohem Wärmeeintrag umfasst das Mikrogefüge der wärmebeeinflussten Zone Ferrit mit einer Korngröße von 20 µm oder weniger bei einem Volumenanteil von 70% oder mehr. Beträgt die Korngröße des Ferrits mehr als 20 µm, dann erhöht sich der Anteil an Seitenplatten- oder allotriomorphen Ferrit, was die Zähigkeit der wärmebeeinflussten Zone beeinträchtigt. Um eine Verbesserung der Zähigkeit zu erzielen, ist es wünschenswert, den Volumenanteil an Ferrit auf 70% oder mehr einzustellen. Wenn der Ferrit der vorliegenden Erfindung Eigenschaften eines polygonalen oder nadelförmigen Ferrits aufweist, kann mit einer Verbesserung der Zähigkeit gerechnet werden. Erfindungsgemäß kann dies durch Bildung von BN- und auf Fe basierenden Karbidboriden erreicht werden.

**[0116]** Wird ein Schweißprozess mit hohem Wärmeeintrag beim Schweiß-Baustahlprodukt (Matrix) eingesetzt, dann bildet sich Vor-Austenit mit einer Korngröße von 80 µm oder weniger an der wärmebeeinflussten Zone. Gemäß einem nachfolgenden Abschreckungsvorgang umfasst das Mikrogefüge der wärmebeeinflussten Zone Ferrit mit einer Korngröße von 20 µm oder weniger bei einem Volumenanteil von 70% oder mehr.

**[0117]** Wird ein Schweißprozess mit einem Wärmeeintrag von 100 kJ/cm oder weniger auf das Schweiß-Baustahlprodukt der vorliegenden Erfindung angewandt (im Falle von „ $\Delta t_{800-500} = 60$  Sekunden“ in der Tabelle 5), dann liegt der Zähigkeitsunterschied zwischen der Matrix und der wärmebeeinflussten Zone in einem Bereich von  $\pm 30$  J. Im Fall eines Schweißprozesses unter Anwendung eines hohen Wärmeeintrags von 100 bis 250 kJ/cm oder mehr („ $\Delta t_{800-500} = 120$  Sekunden“ in der Tabelle 5) liegt der Zähigkeitsunterschied zwischen der Matrix und der wärmebeeinflussten Zone innerhalb eines Bereichs von  $\pm 40$  J. Auch liegt im Fall eines Schweißprozesses unter Anwendung eines hohen Wärmeeintrags von 250 kJ/cm oder mehr („ $\Delta t_{800-500} = 180$  Sekunden“ in der Tabelle 5) der Zähigkeitsunterschied zwischen der Matrix und der wärmebeeinflussten Zone innerhalb eines Bereichs von 0 bis 100 J. Derartige Ergebnisse werden aus den folgenden Beispielen deutlich.

#### Beispiele

**[0118]** Nachfolgend wird die Erfindung zusammen mit verschiedenen Beispielen beschrieben. Diese Beispiele erfolgen zu rein illustrativen Zwecken, und die vorliegende Erfindung soll nicht als auf derartige Beispiele beschränkt angesehen werden.

#### Beispiel 1

**[0119]** Jedes der Stahlprodukte mit unterschiedlichen Stahlzusammensetzungen der Tabelle 1 wurde in einem Konverter geschmolzen. Die daraus resultierende Stahlschmelze wurde einem Stranggießverfahren nach einem Frischen unter der Bedingung der Tabelle 2 unterworfen, wobei eine Bramme hergestellt wurde. Die Bramme wurde dann unter der Bedingung der Tabelle 4 warmgewalzt, wodurch eine warmgewalzte Platte hergestellt wurde. Die Tabelle 3 beschreibt Gehaltsverhältnisse von Legierungselementen in jedem Stahlprodukt.

Tabelle 1

Chemische Zusammensetzung (Gew.-%)																			
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	B (ppm)	N (ppm)	W	Cu	Ni	Cr	Mo	Nb	V	Ca	REM	O (ppm)
Erfind. Stahl 1	0.12	0.13	1.54	0.006	0.005	0.04	0.014	7	120	0.005	0.1	-	-	-	-	0.01	-	-	11
Erfind. Stahl 2	0.07	0.12	1.71	0.006	0.006	0.07	0.05	10	280	0.002	-	0.2	-	-	-	0.01	-	-	12
Erfind. Stahl 3	0.14	0.10	2.01	0.006	0.008	0.06	0.015	3	110	0.003	-	-	-	-	-	0.02	-	-	10
Erfind. Stahl 4	0.10	0.12	1.80	0.006	0.007	0.02	0.02	5	80	0.001	0.1	-	-	-	-	0.05	-	-	9
Erfind. Stahl 5	0.08	0.15	2.1	0.006	0.006	0.09	0.05	15	300	0.002	-	-	0.1	-	-	0.05	-	-	12
Erfind. Stahl 6	0.10	0.14	2.0	0.007	0.005	0.025	0.02	10	100	0.004	-	-	-	0.1	-	0.09	-	-	9
Erfind. Stahl 7	0.13	0.14	1.6	0.007	0.007	0.04	0.015	8	115	0.15	0.1	-	-	-	-	0.02	-	-	11
Erfind. Stahl 8	0.11	0.15	1.52	0.007	0.006	0.06	0.018	10	120	0.001	-	-	-	-	0.015	0.01	-	-	10
Erfind. Stahl 9	0.13	0.21	1.42	0.007	0.005	0.025	0.02	4	90	0.002	-	-	0.1	-	-	0.02	0.001	-	12
Erfind. Stahl 10	0.07	0.16	2.2	0.008	0.010	0.045	0.025	6	100	0.05	-	0.3	-	-	0.01	0.02	-	0.01	11
Erfind. Stahl 11	0.11	0.21	1.48	0.007	0.006	0.047	0.019	11	130	0.01	-	0.1	-	-	-	-	-	-	15
Herkömmli. Stahl 1	0.05	0.13	1.31	0.002	0.006	0.0014	0.009	1.6	22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22
Herkömmli. Stahl 2	0.05	0.11	1.34	0.002	0.003	0.0036	0.012	0.5	48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	32



(Fortsetzung)

Chemische Zusammensetzung (Gew.-%)																			
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	B (ppm)	N (ppm)	W	Cu	Ni	Cr	Mo	Nb	V	Ca	REM	O (ppm)
Herkömml. Stahl 3	0.13	0.24	1.44	0.0012	0.003	0.0044	0.010	1.2	127	-	0.3	-	-	-	0.05	-	-	-	138
Herkömml. Stahl 4	0.06	0.18	1.35	0.008	0.002	0.0027	0.013	8	32	-	-	-	0.14	0.15	-	0.028	-	-	25
Herkömml. Stahl 5	0.06	0.18	0.88	0.006	0.002	0.0021	0.013	5	20	-	0.75	0.58	0.24	0.14	0.015	0.037	-	-	27
Herkömml. Stahl 6	0.13	0.27	0.98	0.005	0.001	0.001	0.009	11	28	-	0.35	1.15	0.53	0.49	0.001	0.045	-	-	25
Herkömml. Stahl 7	0.13	0.24	1.44	0.004	0.002	0.02	0.008	8	79	-	0.3	-	-	-	0.036	-	-	-	-
Herkömml. Stahl 8	0.07	0.14	1.52	0.004	0.002	0.002	0.007	4	57	-	0.32	0.35	-	-	0.013	-	-	-	-
Herkömml. Stahl 9	0.06	0.25	1.31	0.008	0.002	0.019	0.007	10	91	-	-	-	0.21	0.19	0.025	0.035	-	-	-
Herkömml. Stahl 10	0.09	0.26	0.86	0.009	0.003	0.046	0.008	15	142	-	-	1.09	0.51	0.36	0.021	0.021	-	-	-
Herkömml. Stahl 11	0.14	0.44	1.35	0.012	0.012	0.030	0.049	7	89	-	-	-	-	-	-	0.069	-	-	-
Die herkömmlichen Stähle 1, 2 and 3 entsprechen den erfindungsgemäßen Stählen 5, 32, und 55 der japanischen Offenlegungsschrift Nr. Hei. 9-194990. Die herkömmlichen Stähle 4, 5, und 6 entsprechen den erfindungsgemäßen Stählen 14, 24, und 28 der japanischen Offenlegungsschrift Nr. Hei. 10-298708. Die herkömmlichen Stähle 7, 8, 9 und 10 entsprechen den erfindungsgemäßen Stählen 48, 58, 60, 61 der japanischen Offenlegungsschrift Nr. Hei. 8-60292. Der herkömmliche Stahl 11 entspricht dem erfindungsgemäßen Stahl F der japanischen Offenlegungsschrift Nr. Hei. 1 1 - 1 40582.																			

Tabelle 2

Stahlproduk- te	Beispiel	Primäre De- oxidations -Ordnung	Gelöste Sauer- stoff-Menge nach Zuga- be von Al (ppm)	Menge der Ti-Zugabe nach Deoxi- dation o (%)	Gieß-Ge- schwindig- keit (m/min)	Sprühwas- sermenge (l/kg)
PS* 1	PS 1	Mn->Si	19	0.014	1.1	0.32
	PS 2	Mn->Si	18	0.014	1.1	0.32
	PS 3	Mn->Si	18	0.014	1.1	0.32
	CS 1	Mn->Si	32	0.014	1.1	0.32
	CS 2	Mn->Si	58	0.014	1.1	0.32
PS* 2	PS 4	Mn->Si	16	0.05	1.0	0.35
PS* 3	PS 5	Mn->Si	15	0.015	1.0	0.35
PS* 4	PS 6	Mn->Si	15	0.02	1.0	0.35
PS* 5	PS 7	Mn->Si	12	0.05	1.2	0.30
PS* 6	PS 8	Mn->Si	17	0.02	1.2	0.30
PS* 7	PS 9	Mn->Si	18	0.015	1.1	0.32
PS* 8	PS 10	Mn->Si	14	0.018	1.1	0.32
PS* 9	PS 11	Mn->Si	19	0.02	1.1	0.32
PS* 10	PS 12	Mn->Si	22	0.025	1.0	0.35
PS* 11	PS 13	Mn->Si	20	0.019	1.0	0.35
<p>Es gibt keine detaillierten Herstellungsbedingungen für die herkömmlichen Stähle 1 bis 11.</p> <p>PS: Vorliegendes Beispiel</p> <p>PS*: Erfinderischer Stahl</p> <p>CS: Vergl.-Bsp.</p> <p>CS*: Herkömmlicher Stahl</p>						

Tabelle 3

Stahlprodukt	Zusammensetzungsverhältnisse von Legierungselementen					
	Mn/S	Ti/N	N/B	Al/N	V/N	(Ti 2Al + 4B + V)/N
Erfind. Stahl 1	308	1.2	17.1	3.3	0.8	8.9
Erfind. Stahl 2	308	1.2	17.1	3.3	0.8	8.9
Erfind. Stahl 3	308	1.2	17.1	3.3	0.8	8.9
Erfind. Stahl 4	285	1.8	28.0	2.5	0.4	7.3
Erfind. Stahl 5	251	1.4	36.7	5.5	1.8	14.2
Erfind. Stahl 6	257	2.5	16.0	2.5	6.3	14.0
Erfind. Stahl 7	350	1.7	20.0	3.0	1.7	9.5
Erfind. Stahl 8	400	2.0	10.0	2.5	9.0	16.4
Erfind. Stahl 9	229	1.3	14.4	3.5	1.7	10.3
Erfind. Stahl 10	253	1.5	12.0	5.0	0.8	12.7
Erfind. Stahl 11	284	2.2	22.5	2.8	2.2	10.2
Erfind. Stahl 12	220	2.5	16.7	4.5	2.0	13.7
Erfind. Stahl 13	247	1.5	11.8	3.6	-	9.0
Herkömm. Stahl 1	218	4.1	13.8	0.6	-	5.7
Herkömm. Stahl 2	447	2.5	96.0	0.8	-	4.0
Herkömm. Stahl 3	480	0.8	105.8	0.4	-	1.5
Herkömm. Stahl 4	657	4.1	4.0	0.8	8.8	15.5
Herkömm. Stahl 5	440	6.5	4.0	1.1	18.5	28.1
Herkömm. Stahl 6	980	3.2	2.6	0.4	16.1	21.6
Herkömm. Stahl 7	720	1.0	9.9	2.5	-	6.5
Herkömm. Stahl 8	760	1.2	14.3	0.4	-	2.2
Herkömm. Stahl 9	655	0.8	9.1	2.1	3.9	9.2
Herkömm. Stahl 10	287	0.6	9.5	3.2	1.5	8.9
Herkömm. Stahl 11	113	5.5	12.7	3.4	7.8	20.3

Tabelle 4

Stahlprodukte	Beispiele	Heiztemp. (°C)	Heizdauer (min)	Walz-Start-Temp. (°C)	Walz-Ab-schl-Temp. (°C)	TRR(°)/A TRR (%)	Abkühl-rate (°C/min)
Erfind. Stahl 2	Vorlieg. Beispiel 1	1150	170	1030	850	65/80	5
	Vorlieg. Beispiel 2	1200	130	1040	850	65/80	5
	Vorlieg. Beispiel 3	1240	90	1040	850	65/80	5
	Vergleichs-beispiel 1	1050	60	1040	850	65/80	5
	Vergleichs-beispiel 2	1300	250	1035	850	65/80	5

Erfind. Stahl 1	Vorlieg. Beispiel 4	1200	130	1020	840	65/80	6
Erfind. Stahl 3	Vorlieg. Beispiel 5	1200	130	1040	850	65/80	6
Ver- gl.-Bsp. 1	Ver- gleichs- beispiel 3	1210	120	1030	860	65/80	0.01
Ver- gl.-Bsp. 2	Ver- gleichs- beispiel 4	1210	120	1030	860	65/80	35
Erfind. Stahl 4	Vorlieg. Beispiel 6	1180	150	1020	860	60/80	5
Erfind. Stahl 5	Vorlieg. Beispiel 7	1190	140	1010	850	60/80	5
Erfind. Stahl 6	Vorlieg. Beispiel 8	1220	110	1010	840	60/75	6
Erfind. Stahl 7	Vorlieg. Beispiel 9	1220	110	1020	840	60/75	7
Erfind. Stahl 8	Vorlieg. Beispiel 10	1210	120	1010	850	60/75	7
Erfind. Stahl 9	Vorlieg. Beispiel 11	1220	110	1000	840	55/70	5
Erfind. Stahl 10	Vorlieg. Beispiel 12	1210	120	1010	830	55/70	6
Erfind. Stahl 11	Vorlieg. Beispiel 13	1230	100	1000	850	55/70	5
Erfind. Stahl 12	Vorlieg. Beispiel 14	1220	110	1020	840	55(70	5
Erfind. Stahl 13	Vorlieg. Beispiel 15	1210	130	1020	840	65/75	5
Herkömmli. Stahl 11		1200	-	Ar <sub>3</sub> oder mehr	960	80	Freies Ab- kühlen

Das Abkühlen jedes Beispiels gemäß der Erfindung (Erfind. Stahl) wird unter Bedingungen aus geführt, bei denen die Abkühlrate geregelt wird, bis die Temperatur des Beispiels 500°C erreicht, die einer Ferrit-Umwandlungs-Abschlusstemperatur entspricht. Nach Erreichen dieser Temperatur folgt ein Abkühlen des erfindungsgemäßen Stahls an Luft.

Es gibt keine detaillierte Herstellungsbedingung für die herkömmlichen Stähle 1 bis 10.

TRR/ATRR: TRR/ATRR\*1): Dicken-Reduktionsrate/Akkumulierte Dicken-Reduktionsrate im Rekristallisationsbereich

**[0120]** Prüfproben wurden aus den warmgewalzten Stahlprodukten entnommen. Die Probenentnahme erfolgte am zentralen Bereich eines jeden warmgewalzten Produkts in einer Dickenrichtung. Insbesondere wurden Proben für einen Zugtest in einer Walzrichtung genommen, während Testproben für einen Kerbschlagversuch nach Charpy in einer Richtung senkrecht zur Walzrichtung genommen wurden. Unter Verwendung von Stahlproben, die man wie oben beschrieben entnahm, wurden die Eigenschaften von Ausfällungen in jedem Stahlprodukt (Matrix) sowie mechanische Eigenschaften des Stahlprodukts gemessen. Die gemessenen Ergebnisse sind in der Tabelle 5 beschrieben. Auch wurden das Mikrogefüge sowie die Schlagfestigkeit der wärmebeeinflussten Zone gemessen. Die Messergebnisse sind in der Tabelle 6 beschrieben.

**[0121]** Diese Messungen wurden wie folgt durchgeführt.

**[0122]** Für Zugtestprüflinge wurden Prüflinge des KS-Standards Nr. 4 (KS B 0801) verwendet. Der Zugtest wurde bei einer Querwärmegeschwindigkeit von 5 mm/min durchgeführt. Andererseits wurden Schlagtestprüflinge auf der Grundlage des Prüflings des KS-Standards Nr. 3 (KS B 0809) vorbereitet. Für die Schlagtestprüflinge wurden Kerben an einer Seitenoberfläche (L-T) in einer Walzrichtung im Fall der Matrix maschinell bearbeitet, während eine maschinelle Bearbeitung in einer Schweißlinienrichtung im Fall des Schweißmaterials erfolgte. Um die Größe der Austenitkörner bei einer maximalen Heiztemperatur der wärmebeeinflussten Zone zu inspizieren, wurde jeder Prüfling auf eine maximale Heiztemperatur von 1200 bis 1400°C bei einer Heizgeschwindigkeit von 140°C/sec unter Verwendung eines reproduzierbaren Schweißsimulators erhitzt und dann unter Verwendung eines He-Gases abgeschreckt, nachdem er eine Sekunde lang gehalten worden war. Nachdem der abgeschreckte Prüfling poliert und erodiert worden war, wurde die Korngröße von Austenit in dem resultierenden Prüfling unter einer maximalen Heiztemperaturbedingung gemäß einem KS-Standard (KS D 0205) gemessen.

**[0123]** Das nach dem Abkühlungsprozess erhaltene Mikrogefüge sowie die Korngrößen, Dichten und Abstände von Ausfällungen und Oxiden, welche die Zähigkeit der wärmebeeinflussten Zone ernsthaft beeinflussen, wurden nach einem Punktzählschema unter Verwendung eines Bildanalysators und eines elektronischen Mikroskops gemessen. Die Messung erfolgte für einen Prüfbereich von 100 mm<sup>2</sup>. Die Schlagzähigkeit der wärmebeeinflussten Zone wurde in jedem Prüfling bewertet, indem dieser Schweißbedingungen unterworfen wurde, die die Schweißwärmeeinträgen von etwa 80 kJ/cm, 150 kJ/cm und 250 kJ/cm entsprechen, d. h. Schweißzyklen, die ein Aufheizen bei einer maximalen Heiztemperatur von 1400°C umfassen sowie ein Abkühlen während 60 Sekunden, 120 Sekunden bzw. 180 Sekunden, das Polieren der Prüflingsoberfläche, das maschinelle Bearbeiten des Prüflings für einen Schlagfestigkeitstest und dann die Durchführung eines Kerbschlagversuchs nach Charpy für den Prüfling bei einer Temperatur von -40°C.

Tabelle 5

Beispiel	Kennzeichen der Ausscheidungen von TiN+MnS			Kennzeichen der Matrix und mechanische Eigenschaften der Matrix						
	Dichte (Zahl/mm <sup>2</sup> )	Mittlere Größe (µm)	Abstand (µm)	Dicke (mm)	Effektive Festigk. (MPa)	Zug- Festigkeit (MPa)	Elongation (%)	FGS (µm)	Volumen- anteil an Ferrit (%)	Kerbschlag- Zähigkeit bei- 40 °C (J)
PE1	2.4X10 <sup>8</sup>	0.016	0.25	25	394	553	38	11	82	358
PE2	3.2X10 <sup>8</sup>	0.017	0.24	25	395	551	39	9	83	362
PE3	2.5X10 <sup>8</sup>	0.012	0.26	25	396	550	39	10	83	357
CE1	2.3X10 <sup>6</sup>	0.174	1.6	25	393	554	26	16	70	206
CE2	3.4X10 <sup>6</sup>	0.165	1.8	25	792	860	17	17	21	45
PE4	3.2X10 <sup>8</sup>	0.025	0.32	30	396	558	38	11	83	349
PE5	2.6X10 <sup>8</sup>	0.013	0.34	30	396	562	38	10	83	354
CE3	1.3X10 <sup>6</sup>	0.182	1.2	30	384	564	30	18	73	220
CE4	4.3X10 <sup>6</sup>	0.177	1.4	30	392	582	29	17	74	208
PE6	3.3X10 <sup>8</sup>	0.026	0.35	30	390	563	38	10	82	364
PE7	4.6X10 <sup>8</sup>	0.024	0.32	35	390	564	39	10	85	360
PE8	4.3X10 <sup>8</sup>	0.014	0.40	35	392	542	36	11	82	365
PE9	5.6X10 <sup>8</sup>	0.028	0.29	35	391	536	37	10	84	359
PE 10	5.2X10 <sup>8</sup>	0.021	0.28	35	394	566	36	10	83	375
PE 11	3.7X10 <sup>8</sup>	0.029	0.25	40	390	566	37	12	83	364
PE 12	3.2X10 <sup>8</sup>	0.025	0.31	40	396	542	38	11	85	356
PE 13	3.3X10 <sup>8</sup>	0.042	0.34	40	406	564	38	12	82	348
PE 14	3.6X10 <sup>8</sup>	0.032	0.28	40	387	550	37	10	83	349
PE 15	4.2X10 <sup>8</sup>	0.018	0.26	30	389	549	39	9	86	368
CS1				35	406	436				
CS 2				35	405	441				
CS 3				25	629	681				

(Fortsetzung)

Beispiel	Kennzeichen der Ausscheidungen von TiN+MnS			Kennzeichen der Matrix und mechanische Eigenschaften der Matrix						
	Dichte (Zahl/mm <sup>2</sup> )	Mittlere Größe (µm)	Abstand (µm)	Dicke (mm)	Effektive Festigk. (MPa)	Zug- Festigk. (MPa)	Elongation (%)	FGS (µm)	Volumen- anteil an Ferrit (%)	Kerbschlag- Zähigkeit bei- 40 °C (J)
CS 4	Ausscheidungen von MgO-TiN 3.03x 10 <sup>6</sup> /mm <sup>2</sup>			40	472	609				
es 5	Ausscheidungen von MgO-TiN 4.07X 10 <sup>6</sup> /mm <sup>2</sup>			40	494	622				
CS6	Ausscheidungen von MgO-TiN 2.80x 10 <sup>6</sup> /mm <sup>2</sup>			50	812	912				
CS7				25	629	681				
CS8				50	504	601				
CS9				60	526	648				
CS10				60	760	829				
CS11				50	401	514				
PE : Vorlieg. Beispiel CE : Vergleichsbeispiel CS : Herkömmlicher Stahl										

**[0124]** Unter Bezugnahme auf die Tabelle 5 ist zu erkennen, dass die Dichte von Ausfällungen (komplexe Ausfällungen von TiN und MnS) in jedem warmgewalzten und erfindungsgemäß hergestelltem Produkt  $1,0 \times 10^8/\text{mm}^2$  oder mehr beträgt, wohingegen die Dichte von Ausfällungen in jedem konventionellem Produkt  $4,07 \times 10^5/\text{mm}^2$  oder weniger beträgt. Das heißt, dass das Produkt der vorliegenden Erfindung mit Ausfällungen gebildet wird, die eine sehr kleine Korngröße haben, während sie bei einer beträchtlich erhöhten Dichte dispergiert sind.

**[0125]** Die Produkte der vorliegenden Erfindung weisen ein Matrixgefüge mit Feinferrit einer Korngröße von etwa  $8\text{ }\mu\text{m}$  oder weniger bei einem hohen Anteil von 87% oder mehr auf.



Tabelle 6

Beispiel	Korngröße von Austenit in der wärmebehandelten Zone (µm)			Mikrostruktur der Wärme-behandelten Zone mit Heiz-Input von 100 kJ/cm		Mechanische Eigenschaften der Schweißzone		Reproduzierbare Kerbschlagzähigkeit in der wärmebehandelten Zone bei -40°C (Maximale Heiz-Temp.1.400°C)			
	1,200 (°C)	1,300 (°C)	1400 (°C)	Volumen-anteil an Ferrit (%)	Mittlere Korngröße von Ferrit (µm)	Δt800-500 =180 sec		Δt800-500=120sec		Δt800-500 =180 sec	
						Effektive Festigkeit (kg/mm <sup>2</sup> )	Zugfestig-keit (kg/mm <sup>2</sup> )	Kerbschlag-Zähigkeit (J)	Übergangs-Temp. (°C)	Kerbschlag-Zähigkeit (J)	Übergangs-Temp. (°C)
PE1	23	33	56	73	16	370	-74	330	-67	294	-62
PE2	22	34	55	76	15	383	-76	353	-69	301	-63
PE3	23	32	56	74	17	365	-72	331	-67	298	-63
CE1	54	84	182	36	32	126	-43	47	-34	26	-27
CE2	65	91	198	37	35	104	-40	35	-32	18	-26
PE4	25	37	65	75	18	353	-71	325	-68	287	-64
PE5	26	40	57	74	16	362	-71	333	-67	296	-61
CE3	48	78	220	58	22	182	-44	87	-36	36	-28
CE4	56	82	254	52	26	176	-44	79	-35	32	-29
PE6	25	31	53	76	17	386	-73	353	-69	305	-62
PE7	24	34	55	74	18	367	-71	338	-67	293	-63
PE8	27	36	53	73	14	364	-71	334	-67	294	-61
PE9	24	36	52	74	17	367	-72	335	-67	285	-62
PE 10	22	35	53	73	18	385	-72	345	-66	294	-61
PE 11	26	34	64	74	16	358	-71	324	-68	285	-63
PE 12	27	38	64	74	18	355	-71	324	-67	284	-62
PE 13	24	32	54	75	16	367	-72	336	-68	285	-63
PE 14	25	31	58	72	17	365	-72	330	-68	280	-63

(Fortsetzung)

Beispiel	Korngröße von Austenit in der wärmebehandelten Zone ( $\mu\text{m}$ )			Mikrostruktur der Wärmebehandelten Zone mit Heiz-Input von 100 kJ/cm		Mechanische Eigenschaften der Schweißzone		Reproduzierbare Kerbschlagzähigkeit in der wärmebehandelten Zone bei $-40^\circ\text{C}$ (Maximale Heiz-Temp. $1.400^\circ\text{C}$ )			
	1.200 ( $^\circ\text{C}$ )	1.300 ( $^\circ\text{C}$ )	1400 ( $^\circ\text{C}$ )	Volumenanteil an Ferrit (%)	Mittlere Korngröße von Ferrit ( $\mu\text{m}$ )	$\Delta t_{800-500} = 180 \text{ sec}$		$\Delta t_{800-500} = 120 \text{ sec}$		$\Delta t_{800-500} = 180 \text{ sec}$	
						Effektive Festigkeit ( $\text{kg/mm}^2$ )	Zugfestigkeit ( $\text{kg/mm}^2$ )	Kerbschlag-Zähigkeit (J)	Übergangstemp. ( $^\circ\text{C}$ )	Kerbschlag-Zähigkeit (J)	Übergangstemp. ( $^\circ\text{C}$ )
PE 15	24	32	54	76	14	368	-72	345	-68	286	-63
CS 1						187	-51				
CS 2						156	-48				
CS 3						148	-50				
CS 4		230		93		143	-48			132(0 $^\circ\text{C}$ )	
CS 5		180		87		132	-45			129(0 $^\circ\text{C}$ )	
CS 6		250		47		153	-43			60(0 $^\circ\text{C}$ )	
CS 7						141	-54				-61
CS 8						156	-59				-48
CS 9						145	-54				-42
CS 10						138	-57				-45
CS 11						141	-43	219(0 $^\circ\text{C}$ )			
PE : Vorlieg. Beispiel CE : Vergleichs-beispiel CS : Herkömmlicher Stahl											

[0126] Unter Bezugnahme auf Tabelle 6 ist zu erkennen, dass die Größe der Austenitkörner unter einer maximalen Heiztemperaturbedingung von  $1400^\circ\text{C}$ , wie in der wärmebeeinflussten Zone, innerhalb eines Bereichs

von 52 bis 65  $\mu\text{m}$  im Fall der vorliegenden Erfindung liegt, während die Austenitkörner in den konventionellen Produkten sehr grob sind und eine Korngröße von etwa 180  $\mu\text{m}$  haben. Damit zeigen die Stahlprodukte der vorliegenden Erfindung einen überlegenen Effekt bei der Unterdrückung des Wachstums von Austenitkörnern an der wärmebeeinflussten Zone in einem Schweißvorgang. Wird ein Schweißprozess unter Einsatz eines Wärmeeintrags von 100 kJ/cm angewandt, dann haben die Stahlprodukte der vorliegenden Erfindung einen Ferritanteil von etwa 70% oder mehr.

**[0127]** Unter einer Schweißbedingung mit hohem Wärmeeintrag, bei der ein Schweißwärmeeintrag 250 kJ/cm beträgt (die Zeit für das Abkühlen von 800°C auf 500°C dauert 180 Sekunden), zeigen die Produkte der vorliegenden Erfindung einen überlegenen Zähigkeitswert von etwa 280 J oder mehr als Schlagzähigkeit der wärmebeeinflussten Zone bei -40°C, während etwa -60°C eine Übergangstemperatur darstellt. Das heißt die Produkte der vorliegenden Erfindung weisen eine überlegene Schlagzähigkeit der wärmebeeinflussten Zone unter einer Schweißbedingung mit hohem Wärmeeintrag auf.

**[0128]** Bei der gleichen Schweißbedingung mit hohem Wärmeeintrag zeigen die konventionellen Stahlprodukte einen Zähigkeitswert von etwa 200 J als Schlagzähigkeit der wärmebeeinflussten Zone bei 0°C, während etwa -60° eine Übergangstemperatur darstellt.

#### Beispiel 2 – Nitrogenierungstemperatur

**[0129]** Jedes der Stahlprodukte mit den unterschiedlichen Stahlzusammensetzungen der Tabelle 7 wurde in einem Konverter geschmolzen. Die sich ergebende Stahlschmelze wurde einem Stranggießverfahren nach einer Desoxidierung unterworfen, woraufhin Ti zugefügt wurde, wodurch eine Bramme hergestellt wurde.

**[0130]** Die Bramme wurde dann unter der Bedingung der Tabelle 9 warmgewalzt, wodurch eine warmgewalzte Platte hergestellt wurde. In Tabelle 10 sind die Gehaltsverhältnisse von Legierungselementen in jedem Stahlprodukt beschrieben.

Tabelle 7

		Chemische Zusammensetzung (Gew.-%)																		
		C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	B (ppm)	N (ppm)	W	Cu	Ni	Cr	Mo	Nb	V	Ca	REM	O (ppm)
	Erfind. Stahl 1	0.12	0.13	1.54	0.006	0.005	0.04	0.014	7	40	0.005	0.2	-	-	-	-	0.01	-	-	11
	Erfind. Stahl 2	0.07	0.12	1.50	0.006	0.005	0.07	0.05	10	43	0.002	0.1	0.2	-	-	-	0.01	-	-	12
	Erfind. Stahl 3	0.14	0.10	1.55	0.006	0.007	0.06	0.015	3	41	0.003	0.1	-	-	-	-	0.02	-	-	10
	Erfind. Stahl 4	0.10	0.12	1.48	0.006	0.005	0.02	0.02	5	40	0.001	0.3	-	-	-	-	0.05	-	-	9
	Erfind. Stahl 5	0.08	0.15	1.52	0.006	0.004	0.09	0.05	15	43	0.002	0.1	-	0.1	-	-	0.05	-	-	12
	Erfind. Stahl 6	0.10	0.14	1.50	0.007	0.005	0.025	0.02	10	40	0.004	0.45	-	-	0.1	-	0.09	-	-	9
	Erfind. Stahl 7	0.13	0.14	1.59	0.007	0.007	0.04	0.015	8	45	0.15	0.1	-	-	-	-	0.02	-	-	11
	Erfind. Stahl 8	0.11	0.15	1.54	0.007	0.007	0.06	0.018	10	42	0.001	0.3	-	-	-	0.015	0.01	-	-	10
	Erfind. Stahl 9	0.13	0.21	1.50	0.007	0.005	0.025	0.02	4	40	0.002	0.21	-	0.1	-	-	0.02	0.001	-	12
	Erfind. Stahl 10	0.07	0.16	1.45	0.008	0.006	0.045	0.025	6	41	0.05	0.1	0.3	-	-	0.01	0.02	-	0.01	8
	Erfind. Stahl 11	0.09	0.21	1.47	0.006	0.004	0.047	0.019	11	42	0.01	0.2	0.1	-	-	-	-	-	-	14
	Herkömmnl. Stahl 1	0.05	0.13	1.31	0.002	0.006	0.0014	0.009	1.6	22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22
	Herkömmnl. Stahl 2	0.05	0.11	1.34	0.002	0.003	0.0036	0.012	0.5	48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	32

(Fortsetzung)

	Chemische Zusammensetzung (Gew.-%)														
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	B (ppm)	N (ppm)	W	Cu	Ni	Cr	Mo	Nb
Herkömmli. Stahl 3	0.13	0.24	1.44	0.0012	0.003	0.0044	0.010	1.2	127	-	0.3	-	-	-	0.05
Herkömmli. Stahl 4	0.06	0.18	1.35	0.008	0.002	0.0027	0.013	8	32	-	-	-	0.14	0.15	0.028
Herkömmli. Stahl 5	0.06	0.18	0.88	0.006	0.002	0.0021	0.013	5	20	-	0.75	0.68	0.24	0.14	0.037
Herkömmli. Stahl 6	0.13	0.27	0.98	0.005	0.001	0.001	0.009	11	28	-	0.35	1.15	0.53	0.49	0.001
Herkömmli. Stahl 7	0.13	0.24	1.44	0.004	0.002	0.02	0.008	8	79	-	0.3	-	-	-	0.036
Herkömmli. Stahl 8	0.07	0.14	1.52	0.004	0.002	0.002	0.007	4	57	-	0.32	0.35	-	-	0.013
Herkömmli. Stahl 9	0.06	0.25	1.31	0.008	0.002	0.019	0.007	10	91	-	-	-	0.21	0.19	0.025
Herkömmli. Stahl 10	0.09	0.26	0.86	0.009	0.003	0.046	0.008	15	142	-	-	1.09	0.51	0.36	0.021
Herkömmli. Stahl 11	0.14	0.44	1.35	0.012	0.012	0.030	0.049	7	89	-	-	-	-	-	0.069
Die herkömmlichen Stähle 1, 2 and 3 entsprechen den erfindungsgemäßen Stählen 5, 32, und 55 der japanischen Offenlegungsschrift Nr. Hei. 9-194990. Die herkömmlichen Stähle 4, 5, und 6 entsprechen den erfindungsgemäßen Stählen 14, 24, und 28 der japanischen Offenlegungsschrift Nr. Hei. 10-298708. Die herkömmlichen Stähle 7, 8, 9 und 10 entsprechen den erfindungsgemäßen Stählen 48, 58, 60, 61 der japanischen Offenlegungsschrift Nr. Hei. 8-60292. Der herkömmliche Stahl 11 entspricht dem erfindungsgemäßen Stahl F der japanischen Offenlegungsschrift Nr. Hei. 1 1 - 1 40582.															

Tabelle 8

Stahlproduk- te	Beispiel	Primäre De- oxidation s-Ordnung	Gelöste Sauer- stoff-Menge nach Zuga- be von Al (ppm)	Menge der Ti-Zugabe nach Deoxi- dation (%)	Gieß-Ge- schwindig- keit (m/min)	Sprühwas- sermenge (l/kg)
PS* 1	PS 1	Mn->Si	19	0.014	1.1	0.32
	PS 2	Mn->Si	18	0.014	1.1	0.32
	PS 3	Mn->Si	18	0.014	1.1	0.32
	CS 1	Mn->Si	32	0.014	1.1	0.32
	CS 2	Mn->Si	58	0.014	1.1	0.32
PS* 2	PS 4	Mn->Si	16	0.05	1.0	0.35
PS* 3	PS 5	Mn->Si	15	0.015	1.0	0.35
PS* 4	PS 6	Mn->Si	15	0.02	1.0	0.35
PS* 5	PS 7	Mn->Si	12	0.05	1.2	0.30
PS* 6	PS 8	Mn->Si	17	0.02	1.2	0.30
PS* 7	PS 9	Mn->Si	18	0.015	1.1	0.32
PS* 8	PS 10	Mn->Si	14	0.018	1.1	0.32
PS* 9	PS 11	Mn->Si	19	0.02	1.1	0.32
PS* 10	PS 12	Mn->Si	22	0.025	1.0	0.35
PS* 11	PS 13	Mn->Si	20	0.019	1.0	0.35
<p>Es gibt keine detaillierten Herstellungsbedingungen für die herkömmlichen Stähle 1 bis 11.</p> <p>PS: Vorliegendes Beispiel</p> <p>PS*: Erfinderischer Stahl</p> <p>CS: Vergleichsbeispiel</p>						

Tabelle 9

Stahlprodukte	Beispiel	Heiz-Temp. (°C)	Nitrogenier.-Atmosphäre (l/min)	Heizdauer (min)	Walz-Start-Temp. (°C)	Walz-Abschl.-Temp. (°C)	TRR(%) / ATRR (%) im Rekristallisations-Bereich	Abkühlrate (°C/min)	Stickstoffgehalt der Matrix (ppm)
PS*1	PS1	1220	350	160	1030	830	55/75	5	105
	PS 2	1190	610	120	1020	830	55/75	5	115
	PS 3	1150	780	100	1020	830	55/75	5	120
	CS1	1050	220	60	1020	840	55/75	5	72
	CS2	1300	950	180	1020	840	55/75	5	316
PS* 2	PS 4	1180	780	110	1010	830	55/75	6	275
PS* 3	PS 5	1200	600	100	1040	850	55/75	7	112
PS* 4	PS 6	1170	620	130	1030	840	55/75	7	80
PS* 5	PS 7	1190	780	100	1020	830	55/75	6	300
PS* 6	PS 8	1200	620	110	1030	830	55/75	6	100
PS* 7	PS 9	1150	750	160	1040	830	60/70	6	115
PS* 8	PS 10	1180	630	110	1040	850	60/70	5	120
PS* 9	PS 11	1200	520	100	1050	840	60/70	8	90
PS* 10	PS 12	1210	550	120	1040	840	60/70	7	100
PS* 11	PS 13	1230	680	110	1030	840	60/70	8	132
Herkömm. Stahl 11		1200	-	-	Ar <sub>3</sub> oder mehr	960		Freies Abkühlen	-

Das Abkühlen jedes Beispiels gemäß der Erfindung wird unter Bedingungen ausgeführt, bei denen die Abkühlrate geregelt wird, bis die Temperatur des Beispiels 600 °C erreicht, die einer Ferrit-Umwandlungs-Abschluss-Temperatur entspricht. Nach Erreichen dieser Temperatur folgt ein Abkühlen des erfindungsgemäßen Stahls an Luft. Die herkömmlichen Stähle 1 bis 11 werden eingesetzt, um warmgewalzte Produkte ohne irgendeine Nitrierungsbehandlung herzustellen. Es gibt keine detaillierten Herstellungsbedingungen für die herkömmlichen Stähle 1 bis 11.

PS: Erfindungsgemäßer Stahl, PS\*: Vorliegender Stahl; CS: Vergl.-Bsp.

TRR/ATRR: Dicken-Reduktionsrate / Akkumulierte Dicken-Reduktionsrate im Rekristallisationsbereich

Tabelle 10

	Verhältnisse von Legierungselementen nach der Nitridierungsbehandlung					
	Mn/S	Ti/N	N/B	Al/N	V/N	(Ti + 2Al + 4B + V)/N
Erfind. Stahl 1	308	1.3	15.0	3.8	1.0	10.2
Erfind. Stahl 2	308	1.2	16.4	3.5	0.9	9.3
Erfind. Stahl 3	308	1.2	17.1	3.3	0.8	8.9
Vergl.-Bsp. 1	308	1.9	10.3	5.6	1.4	14.8
Vergl.-Bsp. 2	308	0.4	45.1	1.3	0.3	3.4
Erfind. Stahl 4	300	1.8	28.0	2.5	0.4	7.3
Erfind. Stahl 5	221	1.4	36.7	5.5	1.8	14.2
Erfind. Stahl 6	296	2.5	16.0	2.5	6.3	14.0
Erfind. Stahl 7	380	1.7	20.0	3.0	1.7	9.5
Erfind. Stahl 8	300	2.0	10.0	2.5	9.0	16.4
Erfind. Stahl 9	227	1.3	14.4	3.5	1.7	10.3
Erfind. Stahl 10	220	1.5	12.0	5.0	0.8	12.7
Erfind. Stahl 11	300	2.2	22.5	2.8	2.2	10.2
Erfind. Stahl 12	242	2.5	16.7	4.5	2.0	13.7
Erfind. Stahl 13	368	1.4	12.0	3.6	-	8.9
Herkömm. Stahl 1	218	4.1	13.8	0.6	-	5.7
Herkömm. Stahl 2	447	2.5	96.0	0.8	-	4.0
Herkömm. Stahl 3	480	0.8	105.8	0.4	-	1.5
Herkömm. Stahl 4	657	4.1	4.0	0.8	8.8	15.5
Herkömm. Stahl 5	440	6.5	4.0	1.1	18.5	28.1
Herkömm. Stahl 6	980	3.2	2.6	0.4	16.1	21.6
Herkömm. Stahl 7	720	1.0	9.9	2.5	-	6.5
Herkömm. Stahl 8	760	1.2	14.3	0.4	-	2.2
Herkömm. Stahl 9	655	0.8	9.1	2.1	3.9	9.2
Herkömm. Stahl 10	287	0.6	9.5	3.2	1.5	8.9
Herkömm. Stahl 11	113	5.5	12.7	3.4	7.8	20.3

**[0131]** Proben wurden aus den warmgewalzten Platten genommen, die wie oben beschrieben hergestellt worden waren. Die Probennahme erfolgte am zentralen Bereich eines jeden gewalzten Produktes in einer Dickenrichtung. Insbesondere wurden Proben für einen Zugtest in einer Walzrichtung genommen, während Proben für einen Kerbschlagversuch nach Charpy in einer Richtung senkrecht zur Walzrichtung genommen wurden.

**[0132]** Unter Verwendung von Stahlproben, die man wie oben beschrieben entnahm, wurden die Eigenschaften von Ausfällungen in jedem Stahlprodukt (Matrix) sowie mechanische Eigenschaften des Stahlprodukts gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 11 beschrieben. Auch wurden das Mikrogefüge sowie die Schlagzähigkeit der wärmebeeinflussten Zone gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 12 beschrieben. Diese Messungen wurden auf die gleiche Art und Weise wie im Beispiel 1 durchgeführt.



Tabelle 11

Beispiel	Kennzeichen der Ausscheidungen von TiN+MnS			Kennzeichen der Basismetall-Struktur			Mechanische Eigenschaften der Matrix				
	Dichte (Zahl/mm <sup>2</sup> )	Mittlere Größe (µm)	Abstand (µm)	AGS	FGS	Volumenanteil an Ferrit (%)	Dicke (mm)	Effektive Festigkeit (MPa)	Zug-Festigkeit (MPa)	Elongation (%)	Kerbschlag-Zähigk. bei 40°C (J)
Erfind. Stahl 1	2.3X10 <sup>8</sup>	0.016	0.26	17	6	82	20	454	573	35	364
Erfind. Stahl 2	3.1X10 <sup>8</sup>	0.017	0.26	15	5	84	20	395	581	36	355
Erfind. Stahl 3	2.5X10 <sup>8</sup>	0.012	0.24	13	4	83	20	396	580	36	358
Vergl.-Bsp. 1	4.3X10 <sup>8</sup>	0.154	1.4	38	27	70	20	393	584	28	212
Vergl.-Bsp. 2	5.4X10 <sup>8</sup>	0.155	1.5	34	23	75	20	392	580	29	189
Erfind. Stahl 4	3.2X10 <sup>8</sup>	0.025	0.35	15	6	83	25	396	588	35	358
Erfind. Stahl 5	2.6X10 <sup>8</sup>	0.013	0.32	14	6	82	25	396	582	35	349
Erfind. Stahl 6	3.3X10 <sup>8</sup>	0.026	0.42	15	6	84	25	390	583	35	358
Erfind. Stahl 7	4.6X10 <sup>8</sup>	0.024	0.45	16	5	3	30	390	584	35	346
Erfind. Stahl 8	4.3X10 <sup>8</sup>	0.014	0.35	15	6	82	30	392	582	36	352
Erfind. Stahl 9	5.6X10 <sup>8</sup>	0.028	0.36	15	6	81	30	391	586	36	348
Erfind. Stahl 10	5.2X10 <sup>8</sup>	0.021	0.35	15	8	82	30	394	586	35	358
Erfind. Stahl 11	3.7X10 <sup>8</sup>	0.029	0.29	14	7	84	35	390	596	36	362

(Fortsetzung)

Beispiel	Kennzeichen der Ausscheidungen von TiN+MnS			Kennzeichen der Basismetall-Struktur			Mechanische Eigenschaften der Matrix				
	Dichte (Zahl/mm <sup>2</sup> )	Mittlere Größe (µm)	Abstand (µm)	AGS	FGS	Volumen-anteil an Ferrit (%)	Dicke (mm)	Effektive Festigkeit (MPa)	Zug-Festigkeit (MPa)	Elongation (%)	Kerbschlag-Zähigk. bei 40°C (J)
Erfind. Stahl 12	3.2X10 <sup>8</sup>	0.025	0.25	16	8	83	35	396	582	35	347
Erfind. Stahl 13	3.2X10 <sup>8</sup>	0.024	0.34	15	6	87	35	387	568	36	362
Erfind. Stahl 14	3.2X10 <sup>8</sup>	0.025	0.35	15	7	89	35	388	559	35	350
Erfind. Stahl 15	3.2X10 <sup>8</sup>	0.023	0.36	14	6	81	30	382	562	38	364
Herkömm. Stahl 1							35	406	436	-	
Herkömm. Stahl 2							35	405	441	-	
Herkömm. Stahl 3							25	629	681	-	
Herkömm. Stahl 4	Ausscheidungen von MgO-TiN 3.03x 10 <sup>6</sup> /mm <sup>2</sup>						40	472	609	32	
Herkömm. Stahl 5	Ausscheidungen von MgO-TiN 4.07X 10 <sup>6</sup> /mm <sup>2</sup>						40	494	622	32	
Herkömm. Stahl 6	Ausscheidungen von MgO-TiN 2.80x 10 <sup>6</sup> /mm <sup>2</sup>						50	812	912	28	
Herkömm. Stahl 7							25	629	681	-	
Herkömm. Stahl 8							50	504	601	-	
Herkömm. Stahl 9							60	526	648	-	

(Fortsetzung)

Beispiel	Kennzeichen der Ausscheidungen von TiN+MnS			Kennzeichen der Basismetall-Struktur			Mechanische Eigenschaften der Matrix				
	Dichte (Zahl/mm <sup>2</sup> )	Mittlere Größe (µm)	Abstand (µm)	AGS	FGS	Volumenanteil an Ferrit (%)	Dicke (mm)	Effektive Festigkeit (MPa)	Zug-Festigkeit (MPa)	Elongation (%)	Kerbschlag-Zähigk. bei -40°C (J)
Herkömm. Stahl 10							60	760	829	-	
Herkömm. Stahl 11	0,2 µm oder weniger 1 1 . 1 x 10 <sup>3</sup>						50	401	514	18,3	

**[0133]** Unter Bezugnahme auf die Tabelle 11 ist zu erkennen, dass die Dichte von Ausfällungen (komplexe Ausfällungen von TiN und MnS) in jedem warmgewalzten und erfindungsgemäß hergestelltem Produkt 1,0 ×

$10^8/\text{mm}^2$  oder mehr beträgt, wohingegen die Dichte von Ausfällungen in jedem konventionellem Produkt  $4,07 \times 10^5/\text{mm}^2$  oder weniger beträgt. Das heißt, dass das Produkt der vorliegenden Erfindung mit Ausfällungen gebildet wird, die eine sehr kleine Korngröße haben, während sie bei beträchtlich erhöhter Dichte dispergiert sind.

**[0134]** Die erfindungsgemäßen Produkte weisen ein Matrixgefüge mit Feinferrit bei einem hohem Anteil von 87% oder mehr auf.

Tabelle 12

	Korngröße von Austenit in der wärmebehandelten Zone ( $\mu\text{m}$ )			Mikrostruktur der Wärmebehandelten Zone mit Heiz-Input von 100kJ/cm		Mechanische Eigenschaften der Schweißzone		Reproduzierbare Kerbschlagzähigkeit in der wärmebehandelten Zone bei $-40^\circ\text{C}$ (Maximale Heiz-Temp. $1.400^\circ\text{C}$ )			
	1,200 ( $^\circ\text{C}$ )	1,300 ( $^\circ\text{C}$ )	1400 ( $^\circ\text{C}$ )	Volumenanteil an Ferrit (%)	Mittlere Korngröße von Ferrit ( $\mu\text{m}$ )	$\Delta t_{800-500} = 180 \text{ sec}$		$\Delta t_{800-500} = 120 \text{ sec}$		$\Delta t_{800-500} = 180 \text{ sec}$	
						Effektive Festigkeit ( $\text{kg/mm}^2$ )	Zug-Festigkeit ( $\text{kg/mm}^2$ )	Kerbschlag-Zähigkeit (J)	Übergangs-Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	Kerbschlag-Zähigkeit (J)	Übergangs-Temp. ( $^\circ\text{C}$ )
Beispiel											
PS1	23	33	56	73	16	370	-74	330	-67	294	-62
PS2	22	34	55	76	15	383	-76	353	-69	301	-63
PS3	23	32	56	74	17	365	-72	331	-67	298	-63
CS1	54	84	182	36	32	126	-43	47	-34	26	-27
CS2	65	91	198	37	35	104	-40	35	-32	18	-26
PS4	25	37	65	75	18	353	-71	325	-68	287	-64
PS5	26	40	57	74	16	362	-71	333	-67	296	-61
PS6	25	31	53	76	17	386	-73	353	-69	305	-62
PS7	24	34	55	74	18	367	-71	338	-67	293	-63
PS8	27	36	53	73	14	364	-71	334	-67	294	-61
PS9	24	36	52	74	17	367	-72	335	-67	285	-62
PS10	22	35	53	73	18	385	-72	345	-66	294	-61
PS11	26	34	64	74	16	358	-71	324	-68	285	-63
PS12	27	38	64	74	18	355	-71	324	-67	284	-62
PS13	24	32	54	75	16	367	-72	336	-68	285	-63
PS14	25	31	58	72	17	365	-72	330	-68	280	-63
PS15	24	32	54	76	14	368	-72	345	-68	286	-63
CS* 1						187	-51				

(Fortsetzung)

Beispiel	Korngröße von Austenit in der wärmebehandelten Zone ( $\mu\text{m}$ )			Mikrostruktur der Wärmebehandelten Zone mit Heiz-Input von 100kJ/cm		Mechanische Eigenschaften der Schweißzone		Reproduzierbare Kerbschlagzähigkeit in der wärmebehandelten Zone bei $-40^\circ\text{C}$ (Maximale Heiz-Temp. $1.400^\circ\text{C}$ )			
	1.200 ( $^\circ\text{C}$ )	1.300 ( $^\circ\text{C}$ )	1400 ( $^\circ\text{C}$ )	Volumenanteil an Ferrit (%)	Mittlere Korngröße von Ferrit ( $\mu\text{m}$ )	$\Delta t_{800-500} = 180 \text{ sec}$		$\Delta t_{800-500} = 120 \text{ sec}$		$\Delta t_{800-500} = 180 \text{ sec}$	
CS* 2						Effektive Festigkeit ( $\text{kg/mm}^2$ )	Zug-Festigkeit ( $\text{kg/mm}^2$ )	Kerbschlag-Zähigkeit (J)	Übergangs-Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	Kerbschlag-Zähigkeit (J)	Übergangs-Temp. ( $^\circ\text{C}$ )
CS* 3						156	-48				
CS* 4						148	-50				
CS* 5		230		93		143	-48			132( $0^\circ\text{C}$ )	
CS* 6		180		87		132	-45			129( $0^\circ\text{C}$ )	
CS* 7		250		47		153	-43			60( $0^\circ\text{C}$ )	
CS* 8						141	-54				-61
CS* 9						156	-59				-48
CS* 10						145	-54				-42
CS* 11						138	-57				-45
PS: Erfind. Stahl						141	-43	219( $0^\circ\text{C}$ )			
CS: Vergl.-Bsp.											
CS*: Herkömmlicher Stahl											

[0135] Unter Bezugnahme auf die Tabelle 12 ist zu erkennen, dass die Größe von Austenitkörnern bei einer maximalen Heiztemperatur von  $1400^\circ\text{C}$ , wie in der wärmebeeinflussten Zone, innerhalb eines Bereichs von 52

bis 65 µm bei der vorliegenden Erfindung liegt, während die Austenitkörner in den konventionellen Produkten sehr grob sind und eine Korngröße von etwa 180 µm haben. Damit zeigen die Stahlprodukte der vorliegenden Erfindung einen überlegenen Effekt bei der Unterdrückung des Wachstums von Austenitkörnern an der wärmebeeinflussten Zone in einem Schweißvorgang.

**[0136]** Wird ein Schweißvorgang unter Anwendung eines Wärmeeintrags von 100 kJ/cm angewandt, dann haben die Stahlprodukte der Erfindung einen Ferritanteil von etwa 70% oder mehr.

**[0137]** Unter einer Schweißbedingung mit hohem Wärmeeintrag, bei der ein Schweißwärmeeintrag 250 kJ/cm beträgt (die Zeit für das Abkühlen von 800°C auf 500°C dauert 180 Sekunden) zeigen die Produkte der vorliegenden Erfindung einen überlegenen Zähigkeitswert von etwa 280 J oder mehr als Schlagzähigkeit der wärmebeeinflussten Zone bei -40°C, während etwa -60°C eine Übergangstemperatur darstellt. Das heißt die Produkte der vorliegenden Erfindung weisen eine überlegene Schlagzähigkeit der wärmebeeinflussten Zone unter einer Schweißbedingung mit hohem Wärmeeintrag aus.

**[0138]** Bei der gleichen Schweißbedingung mit hohem Wärmeeintrag zeigen die konventionellen Stahlprodukte einen Zähigkeitswert von etwa 200 J als Schlagzähigkeit der wärmebeeinflussten Zone bei 0°C, während etwa -60° eine Übergangstemperatur darstellt.

### Patentansprüche

1. Schweiß-Baustahlprodukt mit feinen Komplexausfällungen von TiN und MnS, umfassend, in Gewichtsprozent, 0,03 bis 0,17% C, 0,01 bis 0,5% Si, 1,0 bis 2,5% Mn, 0,005 bis 0,2% Ti, 0,0005 bis 0,1% Al, 0,008 bis 0,030 % N, 0,0003 bis 0,01% B, 0,001 bis 0,2% W, höchstens 0,03% P, 0,003 bis 0,05% S, höchstens 0,005% O und Rest Fe und gelegentliche Unreinheiten, wobei Bedingungen von  $1,2 < \text{Ti}/\text{N} < 2,5$ ,  $10 < \text{N}/\text{B} < 40$ ,  $2,5 < \text{Al}/\text{N} < 7$ ,  $6,5 < (\text{Ti} + 2\text{Al} + 4\text{B})/\text{N} < 14$  und  $200 < \text{Mn}/\text{S} < 400$  erfüllt sind, und mit einer Mikrostruktur, die im Wesentlichen aus einer komplexen Struktur aus Ferrit und Perlit mit einer Korngröße von 20 µm oder weniger besteht, und wobei das Schweiß-Stahlprodukt ferner optional enthält: 0,01 bis 0,2% V, wobei Bedingungen von  $0,3 < \text{V}/\text{N} < 9$  und  $7 < (\text{Ti} + 2\text{Al} + 4\text{B} + \text{V})/\text{N} < 17$  erfüllt sind; eines oder mehrere, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ni = 0,1 bis 0,3%, Cu = 0,1 bis 1,5%, Nb = 0,01 bis 0,1%, Mo = 0,05 bis 1,0% und Cr = 0,05 bis 1,0%; und/oder eines oder beide von Ca = 0,0005 bis 0,005% und REM: 0,005 bis 0,05%.

2. Schweiß-Baustahlprodukt nach Anspruch 1, wobei die Komplexausfällungen von TiN und MnS mit einer Korngröße von 0,01 bis 0,1 µm bei einer Dichte von  $1,0 \times 10^7/\text{mm}^2$  oder mehr und einem Abstand von 0,5 µm oder weniger dispergiert sind.

3. Schweiß-Baustahlprodukt nach Anspruch 1, wobei, wenn ein Zähigkeitsunterschied zwischen dem Stahlprodukt und einer wärmebehandelten Zone, der sich zeigt, wenn das Stahlprodukt auf eine Temperatur von 1400°C oder mehr erhitzt wird und dann innerhalb von 60 Sekunden über einen Kühlbereich von 800°C bis 500°C abgekühlt wird, in einem Bereich von  $\pm 30$  J liegt, wenn ein Zähigkeitsunterschied zwischen dem Stahlprodukt und der wärmebehandelten Zone, der sich zeigt, wenn das Stahlprodukt auf eine Temperatur von 1400°C oder mehr erhitzt wird und dann innerhalb von 60 bis 120 Sekunden über einen Kühlbereich von 800°C bis 500°C abgekühlt wird in einem Bereich von  $\pm 40$  J liegt, und wenn ein Zähigkeitsunterschied zwischen dem Stahlprodukt und der wärmebehandelten Zone, der sich zeigt, wenn das Stahlprodukt auf eine Temperatur von 1400°C oder mehr erhitzt wird und dann innerhalb von 120 bis 180 Sekunden über einen Kühlbereich von 800°C bis 500°C abgekühlt wird, in einem Bereich von 0 bis 100 J liegt.

4. Verfahren zur Herstellung eines Schweiß-Baustahlprodukts mit feinen Komplexausfällungen TiN und MnS, umfassend die Schritte: Vorbereiten einer Bramme aus Stahl, enthaltend, in Gewichtsprozent, 0,03 bis 0,17% C, 0,01 bis 0,5% Si, 1,0 bis 2,5% Mn, 0,005 bis 0,2% Ti, 0,0005 bis 0,1% Al, 0,008 bis 0,030% N, 0,0003 bis 0,01% B, 0,001 bis 0,2% W, höchstens 0,03% P, 0,003 bis 0,05% S, höchstens 0,005 % O und Rest Fe und gelegentliche Unreinheiten, wobei Bedingungen von  $1,2 < \text{Ti}/\text{N} < 2,5$ ,  $10 < \text{N}/\text{B} < 40$ ,  $2,5 < \text{Al}/\text{N} < 7$ ,  $6,5 < (\text{Ti} + 2\text{Al} + 4\text{B})/\text{N} < 14$  und  $220 < \text{Mn}/\text{S} < 400$  erfüllt sind, wobei die Bramme ferner optional enthält: 0,01 bis 0,2% V, wobei Bedingungen von  $0,3 < \text{V}/\text{N} < 9$  und  $7 < (\text{Ti} + 2\text{Al} + 4\text{B} + \text{V})/\text{N} < 17$  erfüllt sind; eines oder mehrere, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ni = 0,1 bis 0,3%, Cu = 0,1 bis 1,5% Nb = 0,01 bis 0,1%, Mo = 0,05 bis 1,0% und Cr = 0,05 bis 1,0%; und/oder eines oder beide von Ca = 0,0005 bis 0,005% und REM: 0,005 bis 0,05%; Erwärmen der Bramme aus Stahl bei einer Temperatur im Bereich von 1000°C bis 1250°C, 60 bis 180 Minuten lang; Warmwalzen der Bramme aus Stahl in einem Austenit-Rekristallisationsbereich bei einer Dicken-Reduktionsgeschwindigkeit von 40% oder mehr; und Auskühlen der warmgewalzten Bramme aus Stahl bei einer Geschwindigkeit von 1°C/min auf eine Temperatur, die  $\pm 10^\circ\text{C}$  einer Ferrit-Umwandlungs-Abschluss-

temperatur entspricht.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Zubereitung der Bramme durchgeführt wird durch das Hinzufügen zum geschmolzenen Stahl eines desoxidierenden Elements mit einer höheren desoxidierenden Wirkung als Ti, wodurch der geschmolzene Stahl kontrolliert wird, so dass er eine aufgelöste Sauerstoffmenge von 30 ppm oder weniger aufweist, wobei innerhalb von 10 Minuten Ti hinzugefügt wird, so dass sich ein Gehalt von 0,005 bis 0,02% ergibt, und das Gießen der resultierenden Bramme.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Desoxidation in der Reihenfolge von Mn, Si und Al durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der geschmolzene Stahl bei einer Geschwindigkeit von 0,9 bis 1,1 m/min gemäß einem kontinuierlichen Gießverfahren gegossen wird, während er in einer sekundären Auskühlungszone mit einer Wassereinsprühungsmenge von 0,3 bis 0,35 l/kg schwach gekühlt wird.

8. Verfahren zur Herstellung eines Schweiß-Baustahlprodukts mit feinen Komplexausfällungen von TiN und MnS, umfassend die Schritte: Vorbereiten einer Bramme aus Stahl, enthaltend, in Bezug auf Gewichtsprozent, 0,03 bis 0,17% C, 0,01 bis 0,5% Si, 1,0 bis 2,5% Mn, 0,005 bis 0,2% Ti, 0,0005 bis 0,1% Al, höchstens 0,005 N, 0,0003 bis 0,01% B, 0,001 bis 0,2% W, höchstens 0,03% P, 0,003 bis 0,05% S, höchstens 0,005% O und Rest Fe und gelegentliche Unreinheiten, wobei Bedingungen von  $220 < \text{Mn/S} < 400$  erfüllt sind; wobei die Bramme ferner optional enthält: 0,01 bis 0,2% V, wobei Bedingungen von  $0,3 < \text{V/N} < 9$  und  $7 < (\text{Ti} + 2\text{Al} + 4\text{B} + \text{V})/\text{N} < 17$  erfüllt sind; eines oder mehrere, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ni = 0,1 bis 0,3%, Cu = 0,1 bis 1,5%, Nb = 0,01 bis 0,1%, Mo = 0,05 bis 1,0% und Cr = 0,05 bis 1,0%; und/oder eines oder beide von Ca = 0,0005 bis 0,005% und REM: 0,005 bis 0,05%; Erwärmen der Gramme aus Stahl bei einer Temperatur im Bereich von 1000°C bis 1250°C, 60 bis 180 Minuten lang, während die Bramme aus Stahl mit Stickstoff verbunden wird, um den N-Gehalt der Bramme aus Stahl zu kontrollieren, dass er 0,008 bis 0,03% beträgt, und um den Bedingungen  $1,2 < \text{Ti/N} < 2,5$ ,  $10 < \text{N/B} < 40$ ,  $2,5 < \text{Al/N} < 7$  und  $6,5 < (\text{Ti} + 2\text{Al} + 4\text{B})/\text{N} < 14$  zu entsprechen; Warmwalzen der mit Stickstoff verbundenen Bramme aus Stahl in einem Austenit-Rekristallisationsbereich bei einer Dicken-Reduktionsgeschwindigkeit von 40% oder mehr; und Auskühlen der warmgewalzten Bramme aus Stahl bei einer Geschwindigkeit von 1°C/min auf eine Temperatur, die  $\pm 10^\circ\text{C}$  einer Ferrit-Umwandlungs-Abschlusstemperatur entspricht.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Zubereitung der Bramme durchgeführt wird durch das Hinzufügen zum geschmolzenen Stahl eines desoxidierenden Elements mit einer höheren desoxidierenden Wirkung als Ti, wodurch der geschmolzene Stahl desoxidiert wird, so dass er eine aufgelöste Sauerstoffmenge von 30 ppm oder weniger aufweist, wobei innerhalb von 10 Minuten Ti hinzugefügt wird, so dass sich ein Gehalt von 0,005 bis 0,02% ergibt, und das Gießen der resultierenden Bramme.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Desoxidation in der Reihenfolge von Mn, Si und Al durchgeführt wird.

11. Geschweißte Struktur mit einer verbesserten wärmebeeinflussten Zonenzähigkeit, die durch das Benutzen eines Schweiß-Baustahlprodukts nach einem der Ansprüche 1 bis 3 hergestellt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen