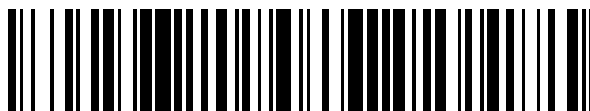


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 581 335**

51 Int. Cl.:

C22C 38/00 (2006.01)

C21D 8/02 (2006.01)

C22C 38/04 (2006.01)

C22C 38/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2011 E 11841040 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2641987**

54 Título: **Material de acero de alta resistencia que tiene una dureza sobresaliente a temperatura ultrabaja y método de producción del mismo**

30 Prioridad:

19.11.2010 KR 20100115702

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

05.09.2016

73 Titular/es:

**POSCO (100.0%)
1, Koedong-dong, Nam-gu, Pohang-si
Kyungsangbook-do 790-300, KR**

72 Inventor/es:

**UM, KYUNG-KEUN;
CHOI, JONG-KYO;
JANG, WOO-KIL;
NOH, HEE-GOON y
CHO, HYUN-KWAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 581 335 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material de acero de alta resistencia que tiene una dureza sobresaliente a temperatura ultrabaja y método de producción del mismo.

5 Campo de la técnica

La presente invención se refiere a acero que contiene manganeso y níquel usado como material estructural para un recipiente de almacenamiento criogénico para gas natural licuado (GNL) o similares, y un método de fabricación del mismo; y más particularmente, a un acero que tiene buena dureza a temperatura criogénica y también una alta resistencia mediante la adición de manganeso (Mn) de costo relativamente bajo en lugar de níquel (Ni) relativamente costoso con una relación optimizada, refinando una microestructura a través de laminación y enfriamiento controlados, y precipitando la austenita retenida a través de templado, y un método de fabricación del acero.

Antecedentes en el estado de la técnica

Al igual que los métodos para mejorar la dureza del acero a temperatura criogénica, se conocen también aquellos que implican el refinamiento de estructuras de grano y la adición de elementos de aleación tales como Ni.

15 El método de refinación de estructuras de grano, entre muchos métodos existentes de procesamiento de metales existentes, es conocido como el único método capaz de mejorar simultáneamente la resistencia y la dureza. Esto es debido al hecho de que cuando se refina el grano, se reduce la densidad acumulada de dislocaciones en el límite del grano, y la concentración de tensión en los cristales de granos adyacentes se reduce para evitar alcanzar la resistencia a la rotura, lo que resulta en una buena dureza.

20 Sin embargo, en un acero al carbono típico, el refinamiento de grano que puede ser obtenido a través de laminación y enfriamiento controlados tal como un TMCP es de aproximadamente 5 μm , y la dureza disminuye bruscamente hasta una temperatura máxima de aproximadamente -60°C o por menor. Además, incluso cuando el tamaño de grano se reduce a 1 μm o menos a través de tratamientos térmicos repetidos, se disminuye la dureza bruscamente aproximadamente a -100°C y por debajo, de modo que se produce fragilidad a una temperatura criogénica de aproximadamente -165°C en un tanque de almacenamiento de GNL. En consecuencia, el acero que se ha utilizado hasta la fecha para hacer frente a una temperatura criogénica de -165°C en tanques de almacenamiento de GNL, ha sido obtenido tanto a través de refinamiento del grano como de la adición de Ni o similares, para garantizar la dureza a temperatura criogénica.

30 En general, la resistencia usualmente se incrementa pero la dureza disminuye, cuando se añade un elemento diferente a la aleación al acero. Sin embargo, se muestra en otros documentos que la adición de un elemento tal como el platino (Pt), níquel (Ni), rutenio (Ru), rodio (Rh), iridio (Ir), o renio (Re) en realidad produce una mejora en la dureza. Por lo tanto, aunque se puede considerar la adición de tal elemento de aleación, el único elemento entre ellos comercialmente disponible es Ni.

35 El acero que se ha utilizado durante varias décadas como acero criogénico es un acero que contiene 9% de Ni (en adelante denominado "acero con 9% de Ni"). Para el acero con 9% de Ni en general, después del recalentamiento y enfriamiento (Q), se elabora una estructura fina de martensita, y luego se reblandece la estructura de la martensita por templado (T) y la austenita retenida se precipita de forma simultánea aproximadamente en un 15%. En consecuencia, se restaura el listón fino de la martensita mediante templado y se produce una estructura fina de varios cientos de nm, y se produce austenita de varias decenas de nm entre los listones, de modo que se obtiene una estructura fina completa de varios cientos de nm. Además, mediante la adición de 9% de Ni, se le proporcionan al acero propiedades mejoradas de dureza a temperatura criogénica. A pesar de tener una alta resistencia y buena dureza a temperatura criogénica, sin embargo, el uso de acero con 9% de Ni está limitado debido a la gran cantidad de Ni de costo relativamente alto que debe ser añadido a la misma.

45 Para superar esta limitación, se han desarrollado técnicas para el uso de Mn en lugar de Ni para obtener una estructura fina similar. El documento US4257808 describe una tecnología en la que se añade 5% de Mn en lugar de 9% de Ni, y el acero resultante se somete a tratamientos térmicos repetidos cuatro veces en un intervalo de temperatura de la región de dos fases de austenita + ferrita para refinar la estructura de grano, después de lo cual se realiza el templado para mejorar la dureza a temperatura criogénica. La patente 1997-0043139 abierta a escrutinio público describe una tecnología que de manera similar añade 13% de Mn y somete el acero resultante a un tratamiento térmico repetido cuatro veces en un intervalo de temperatura de una región de dos fases de austenita + ferrita para refinar la estructura de grano de una manera similar, después de lo cual se realiza el templado con el fin de mejorar la dureza a temperatura criogénica.

Otra tecnología es una en la que se retiene el proceso de fabricación existente con 9% de Ni, la cantidad de Ni se reduce del 9%, y en su lugar, se añade Mn, Cr, o similares. La solicitud de patente japonesa abierta a escrutinio

público No. 2007/080646 es una patente en la que la cantidad añadida de Ni es 5,5% o mayor, y en su lugar, se añaden Mn y Cr en cantidades de 2,0% y 1,5% o menos, respectivamente.

- 5 Sin embargo, las patentes anteriores sólo pueden obtener una estructura fina cuando se llevan a cabo tratamientos térmicos repetidos cuatro o más veces y luego se lleva a cabo el templado, después de lo cual puede fabricarse un material de acero con buena dureza a temperatura criogénica. Por lo tanto, debido a la cantidad añadida de veces que se realiza un tratamiento térmico sobre los dos tratamientos térmicos existentes, surgen los inconvenientes de los costos de tratamiento de calor añadido y el requisito de un equipo de tratamiento térmico.

Divulgación

Problema técnico

- 10 Un aspecto de la presente invención proporciona acero con dureza a temperatura criogénica que mantiene la misma microestructura que el acero con 9% de Ni que tiene dureza a temperatura criogénica y tiene una resistencia tan alta como la del acero convencional con 9% de Ni mediante el uso de Mn en lugar de Ni para optimizar la correlación de Ni con Mn y Cr, y un método de fabricación del acero con dureza a temperatura criogénica.

Solución técnica

- 15 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona acero de alta resistencia con buena dureza a temperatura criogénica, que incluye, en peso: 0,01-0,06% de carbono (C), 2,0-8,0% de manganeso (Mn), 0,01-6,0% de níquel (Ni), 0,02-0,6% de molibdeno (Mo), 0,03-5% de silicio (Si), 0,003-0,05% de aluminio (Al), 0,0015-0,01% de nitrógeno (N), 0,02% o menos de fósforo (P), 0,01% o menos de azufre (S), con un residuo de hierro (Fe) y otras impurezas inevitables.
- 20 El acero de alta resistencia puede incluir además, en peso, al menos uno seleccionado del grupo que consiste de 0,003 -0,055 de titanio (Ti), 0,1-5,0% de cromo (Cr) y 0,1-3,0% de cobre (Cu).

El Mn y el Ni pueden satisfacer la condición de $8 \leq 1,5 \times \text{Mn} + \text{Ni} \leq 12$.

El acero puede tener una fase principal de martensita, 10% en volumen o menos de bainita, y 3-15% en volumen de austenita retenida.

- 25 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método de fabricación de acero de alta resistencia con dureza a temperatura criogénica, que incluye: calentar una plancha gruesa de acero a una temperatura dentro de un intervalo de 1.000 a 1.250° C, la plancha de acero que comprende, en peso: 0,01-0,06% de carbono (C), 2,0-8,0% de manganeso (Mn), 0,01-6,0% de níquel (Ni), 0,02-0,6% de molibdeno (Mo), 0,03-0,5% de silicio (Si), 0,003- 0,05% de aluminio (Al), 0,0015-0,01% de nitrógeno (N), 0,02% o menos de fósforo (P), 0,01% o menos de azufre (S), con un remanente de hierro (Fe) y otras impurezas inevitables; el laminado-acabado de la plancha calentada a una temperatura de 950° C o menos a una tasa de reducción del laminado de 40% o más;
- 30 enfriar el acero laminado a una temperatura de 400° C o menos a una velocidad de enfriamiento de 2° C/s o más; y templar el acero durante 0,5-4 horas a una temperatura dentro de un intervalo de 550 a 650° C después del enfriamiento.

- 35 Efectos ventajosos

De acuerdo con la presente invención, mediante el control óptimo de una composición de la aleación y procesos de tratamiento de laminado, enfriamiento y calentamiento, es posible fabricar el acero estructural de alta resistencia que tiene un límite elástico de 500 MPa o superior, mientras se reduce la cantidad utilizada relativamente costosa de Ni, y también tiene una buena dureza a temperatura criogénica de tal forma que la energía de impacto criogénica es 70 J o superior a -196°C o más baja.

- 40

Descripción de los dibujos

El anterior y otros aspectos, características y otras ventajas de la presente invención serán más claramente entendidos a partir de la siguiente descripción detallada tomada en conjunto con los dibujos adjuntos, en los que:

- 45 La FIG. 1 es una imagen de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) del acero de la invención de acuerdo con la presente invención, que muestra una microestructura del acero de la invención.

Mejor modo de realización

Se describirán ahora en detalle ejemplos de realización de la presente invención con referencia a los dibujos adjuntos.

5 Para reducir la cantidad de Ni de elementos de la aleación en el acero de 9% de Ni y permitir que el acero tenga una resistencia tan alta como el acero con 9% de Ni y una buena dureza a temperatura criogénica utilizando Mn y Cr de bajo costo en lugar de Ni relativamente costoso, la presente invención proporciona acero y un método de fabricación del mismo, en donde el acero comprende, en peso, 0,01-0,06% de carbono (C), 2,0-8,0% de manganeso (Mn), 0,01-6,0% de níquel (Ni), 0,02-0,6% de molibdeno (Mo), 0,03-0,5% de silicio (Si), 0,003-0,05% de aluminio (Al), 0,0015-0,01% de nitrógeno (N), 0,02% o menos de fósforo (P), 0,01% o menos de azufre (S), con un remanente de hierro (Fe) y otras impurezas inevitables, y tiene un límite elástico de 500 MPa o mayor y la energía de impacto criogénico de 70 J o superior aproximadamente a -196°C.

En lo sucesivo, la presente invención se describirá en detalle.

En primer lugar, se describirán en detalle un sistema componente y un intervalo de composición del acero de acuerdo con la presente invención (la cantidad de cada elemento se da en porcentaje de peso a continuación).

Carbono (C): 0,01-0,06%

15 En la presente invención, C es el elemento más importante para precipitar como austenita en carburos o similares en los límites de grano de austenita, entre los listones de martensitas, y dentro de bainitas. Por lo tanto, debe estar contenida en el acero una cantidad adecuada de C.

20 Si la cantidad de C es menor al 0,01%, la capacidad de templado del acero es pobre cuando el acero se enfría después del laminado controlado, para causar de este modo que se forme bainita gruesa o austenita retenida creada durante el templado para tener una fracción de 3% o menos, disminuyendo así la temperatura criogénica. Además, si la cantidad de C es mayor al 0,06%, la resistencia del acero se vuelve demasiado alta de modo que se reduce una vez más la dureza a temperatura criogénica. Por lo tanto, la cantidad de C, de acuerdo con la invención, se limita a entre 0,01% y 0,06%.

Silicio (Si): 0,03-0,5%

25 Se utiliza principalmente Si como un agente desoxidante y es un elemento útil debido a que tiene efectividad en el fortalecimiento. También, el Si puede aumentar la estabilidad de la austenita retenida para formar así una mayor cantidad de austenita incluso con menor cantidad de C.

30 Sin embargo, si la cantidad de Si es mayor al 0,5%, se deterioran severamente tanto la dureza a temperatura criogénica como la capacidad de soldadura; y si la cantidad de Si es inferior a 0,03%, el efecto desoxidante se vuelve insuficiente, y por lo tanto la cantidad de Si, de acuerdo con la invención, se limita a entre 0,03% y 0,5%.

Níquel (Ni): 0,01-6,0%

35 Ni es casi un elemento único, capaz de mejorar simultáneamente tanto la resistencia como la dureza de un material base. Para lograr tal efecto, se deben añadir 0,01% o más de Ni. Sin embargo, la adición de 6,0% o más de Ni es económicamente inviable, de modo que la cantidad de Ni se limita a 6,0% o menos. Por lo tanto, la cantidad de Ni, de acuerdo con la invención, se limita a entre 0,01% y 6,0%.

Manganeso (Mn): 2,0-8,0%

40 Mn tiene el efecto de aumentar la estabilidad de la austenita, para ser similar a la del Ni. Se debe añadir 2,0% o más de Mn en lugar de Ni para que el acero exhiba tal efecto, y si la cantidad de Mn añadido es mayor que 8,0%, la capacidad excesiva de endurecimiento provoca una gran disminución de la dureza a temperatura criogénica. Por lo tanto, la cantidad de Mn, de acuerdo con la invención, se limita a entre 2,0% y 8,0%.

45 Además, dicho Mn y Ni satisfacen preferiblemente la condición de $8 \leq 1,5 \times \text{Mn} + \text{Ni} \leq 12$. Si el valor de $1,5 \times \text{Mn} + \text{Ni}$ es inferior a 8, la austenita retenida se vuelve inestable para deteriorar la dureza a temperatura criogénica porque capacidad de templado no está asegurada suficientemente. Si el valor es mayor que 12, el aumento excesivo en resistencia provoca el deterioro de la dureza a temperatura criogénica una vez más. Además, cuando se añaden 0,733% de Mn en vez de 1% de Ni, se maximiza la dureza a temperatura criogénica. Por lo tanto, es más preferible satisfacer la ecuación de $1,5 \times \text{Mn} + \text{Ni} = 10$.

Molibdeno (Mo): 0,02-0,06%

5 La adición de solamente una pequeña cantidad de Mo puede mejorar significativamente la capacidad de templado para refinar la estructura de la martensita y también mejorar la estabilidad de la austenita retenida, lo que aumenta la dureza a temperatura criogénica. Además, Mo inhibe la segregación de P y similares, en los límites de grano para suprimir la fractura al interior del gránulo. Con el fin de lograr tal efecto, debe añadirse Mo en una cantidad de 0,02% o más. Sin embargo, si la cantidad de Mo es mayor al 0,6%, aumenta excesivamente la resistencia del acero causando por lo tanto una degradación de la dureza a temperatura criogénica. Por lo tanto, la cantidad de Mo, de acuerdo con la invención, se limita a entre 0,02% y 0,6%.

10 Para la dureza a temperatura criogénica, es preferible que la cantidad de Mo esté en el intervalo de 0,02% a 0,6% y, además, es más preferible que la cantidad de Mo esté en el intervalo de 5% a 10% de contenido de Mn. Si se aumenta la cantidad de Mn, se reduce la energía de enlace de los límites del grano. Sin embargo, cuando se añade Mo en una cierta cantidad proporcional a la cantidad de Mn añadido, aumenta la energía de enlace de los límites del grano para evitar que se deteriore la dureza.

Fósforo (P): 0,02% o menos

15 Puesto que P es un elemento que es beneficioso en términos de fortalecimiento y resistencia a la corrosión, pero que disminuye en gran medida la dureza al impacto, la cantidad de P, de acuerdo con la invención, se limita a 0,02% o menos.

Azufre (S): 0,01% o menos

20 Ya que S reduce en gran medida la resistencia al impacto debido a la formación de MnS, es favorable mantener la cantidad de S lo más baja posible y por lo tanto la cantidad de S, de acuerdo con la invención, se limita a 0,01% o menos.

Aluminio (Al): 0,003%-0,05%

25 Es preferible añadir 0,003% o más de Al porque el Al permite desoxidar el acero fundido mientras se incurre en bajos costes de fabricación. Sin embargo, una cantidad de Al superior a 0,05% produce la obstrucción de la boquilla durante una colada continua y facilita la formación de un constituyente de martensita-austenita (MA) durante la soldadura, en detrimento de la resistencia al impacto de las piezas soldadas. Por lo tanto, la cantidad de Al, de acuerdo con la invención, se limita a entre 0,003% y 0,05%.

Nitrógeno (N): 0,0015%-0,01%

30 Si se añade N, la fracción y la estabilidad de la austenita retenida se incrementan para mejorar la dureza a temperatura criogénica. Sin embargo, la cantidad de N se limita necesariamente a 0,01% o menos, ya que vuelve a resolverse en una zona afectada por el calor, disminuyendo por lo tanto en gran medida la dureza al impacto criogénico. Sin embargo, si se controla la cantidad de N para que sea de menos de 0,0015%, se incrementa la carga de un proceso de fabricación de acero. Por lo tanto, en la presente invención, la cantidad de N se limita a 0,0015% o más.

35 El acero con la composición ventajosa del acero de la presente invención tiene los efectos suficientes por solamente contener los elementos de la aleación dentro de los intervalos antes mencionados. Sin embargo, con el fin de mejorar las características generales, tales como la resistencia y la dureza del acero, y la dureza y la capacidad de soldado de una zona afectada por el calor (HAZ), es preferible que el acero incluya además al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste de 0,003-0,05% de titanio (Ti), 0,1-5,0% de cromo (Cr), y 0,1-3,0% de cobre (Cu).

40 Titanio (Ti): 0,003%-0,05%

45 La adición de Ti suprime el crecimiento del grano durante el calentamiento para mejorar significativamente la dureza a baja temperatura. Se deben añadir 0,003% o más de Ti, para exhibir tal efecto, pero la adición de 0,05% más de Ti causa algunos problemas, tales como la obstrucción de una boquilla de colada continua y una disminución de la dureza a baja temperatura por la cristalización central. Por lo tanto, la cantidad de Ti se limita preferiblemente a entre 0,003% y 0,05%.

Cromo (Cr): 0,1%-5,0%

El Cr tiene el efecto de aumentar la capacidad de endurecimiento tal como el Ni y el Mn, y se debe añadir 0,1% o más de Cr para transformar la microestructura a la estructura de la martensita después de la laminación controlada. Sin embargo, si se añade Cr en una cantidad de 5,0% o más, disminuye significativamente la capacidad de soldado.

Por lo tanto, la cantidad de Cr se limita a entre 0,1% y 5,0%.

Cobre (Cu): 0,1%-3,0%

5 El Cu es un elemento que puede minimizar la degradación de la dureza del material base y aumentar la resistencia al mismo tiempo. Es preferible añadir 0,1% o más de Cu para que exhiba tal efecto; sin embargo, si se añade Cu en una cantidad en exceso más allá del 3,0%, se deteriora en gran medida la calidad de la superficie de un producto. Por lo tanto, la cantidad de Cu se limita preferentemente a entre 0,1% y 3,0%.

10 Además, cuando se añade Cr o Cu en lugar de Mn para cumplir el mismo papel que el Mn en la presente invención, es preferible que se satisfaga la siguiente condición de $8 \leq 1,5 \times (\text{Mn} + \text{Cr} + \text{Cu}) + \text{Ni} \leq 12$. Con el fin de maximizar la mejora en la dureza a temperatura criogénica, es preferible que se satisfaga la relación de $1,5 \times (\text{Mn} + \text{Cr} + \text{Cu}) + \text{Ni} = 10$.

Preferentemente, la microestructura del acero de acuerdo con la presente invención tiene la fase principal compuesta de martensita o incluye 3-15% de austenita retenida junto con una fase mixta de martensita y 10% o menos de bainita. Más preferiblemente, la fase principal de la microestructura tiene martensita de una estructura de listón, o incluye 3-15% de austenita retenida junto con una fase mixta de martensita y 10% o menos de bainita.

15 La FIG. 1 es una fotografía que ilustra una microestructura de acero de acuerdo con la presente invención, en la que una porción blanca representa austenita retenida y la porción de color negro representa un listón de martensita templada. Como se confirma a partir de la FIG. 1, el acero de la presente invención tiene preferiblemente una microestructura en la que aproximadamente 3-15% de la austenita retenida con un tamaño de varios cientos de nm dispersos entre listones finos de martensita transformados a partir de austenita de 50 μm o menos, o en el listón de martensita y la bainita. La estructura fina del listón de martensita y la austenita retenida que segmenta la estructura del listón de martensita de forma más fina, pueden permitir que el acero tenga buena dureza a temperatura criogénica.

En lo sucesivo, se explicará un método de fabricación del acero antes descrito de la presente invención.

25 De acuerdo con la presente invención, se calienta la plancha de acero que tiene la composición descrita anteriormente, a continuación, se lamina para alargar suficientemente la austenita, y se enfría el acero con la austenita alargada para formar martensita fina o formar martensita fina y 10% en volumen o menos de bainita fina. Después de eso, se lleva a cabo un proceso de templado para dispersar finamente y precipitar 3% o más de la austenita retenida entre listones de martensita o en el listón de martensita y bainita para fabricar de ese modo acero que tiene buena dureza a temperatura criogénica.

30 El calentamiento de la plancha se realiza preferiblemente a una temperatura de 1.050 a 1.250° C. Se requiere que la temperatura de calentamiento de la plancha sea de 1.050° C o más para disolver el carbonitruro de Ti formado durante la colada y para homogeneizar de carbono, etc. Sin embargo, cuando se realiza el calentamiento a una temperatura excesivamente alta superior a 1.250° C, es probable que la austenita sea gruesa. Por lo tanto, la temperatura de calentamiento está preferiblemente dentro del intervalo de 1.050 a 1.250° C.

35 Con el fin de ajustar la forma de la plancha calentada, se realiza preferiblemente una laminación tosca entre 1.000 a 1.250° C después del calentamiento. A través de la laminación, se puede romper la estructura de la colada de dendrita, y similares, formada durante la fundición, y también se pueden reducir el tamaño de la austenita. Sin embargo, cuando se realiza el laminado tosco a una temperatura excesivamente baja de 1000° C o inferior, aumenta considerablemente la resistencia del acero para deteriorar las propiedades del laminado lo que conduce a disminución significativa en la productividad. Cuando se realiza el laminado tosco a una temperatura excesivamente alta de 1.250° C o superior, el grano de austenita en una materia prima puede hacerse más grueso durante la laminación para deteriorar la dureza a baja temperatura. Por lo tanto, se lleva a cabo preferiblemente el laminado tosco a una temperatura de 1.000 a 1.250°C.

45 El laminado final se lleva a cabo a una temperatura de 950° C o menos con el fin de refinar la austenita del acero laminado en forma tosca y para acumular una gran cantidad de energía en el grano de austenita mediante la inhibición de la recrystalización. A través del laminado final, se puede alargar el grano de austenita de forma extensa en la forma de un crepe para lograr el efecto de refinar el grano de austenita. Sin embargo, cuando la temperatura de laminación es de 700° C o menos, aumenta rápidamente la resistencia a alta temperatura para que sea difícil llevar a cabo el proceso de laminación. Por lo tanto, la temperatura de la laminación final está preferiblemente en el intervalo de 700 a 950° C. Además, la reducción de la laminación durante la laminación final es del 40% o más para permitir alargar suficientemente la austenita.

50 Después de la laminación final, el enfriamiento se realiza a una velocidad de enfriamiento de 2° C/s o más. Cuando el enfriamiento se lleva a cabo a una velocidad de enfriamiento de 2° C/s o más, se puede evitar la transformación

de la austenita alargado en bainita gruesa, y la austenita alargada puede ser transformada principalmente en martensita o martensita junto con una porción de la bainita fina. Además, dado que puede ser prevenida la generación de bainita gruesa cuando el enfriamiento se realiza a una temperatura inferior o igual a la temperatura M_s del acero, la temperatura final de refrigeración se limita preferiblemente a 400°C o menos.

- 5 Después del enfriamiento, se realiza preferiblemente un proceso de templado a $550\text{-}650^\circ\text{C}$ durante 0,5 a 4 horas.

10 Cuando el acero enfriado se mantiene a 550°C o más durante 0,5 horas o más, puede producirse austenita fina a partir de cementita entre los listones finos de martensita o en la bainita, y puede permanecer como no transformados durante el enfriamiento. Es decir, la austenita puede estar presente entre listones finos de martensita o en un listón de martensita y bainita. Sin embargo, cuando la temperatura de templado es de 650°C o superior, o la duración del templado es de 4 horas o más, se puede aumentar la fracción de la austenita precipitada; sin embargo, se puede deteriorar la estabilidad térmica y mecánica, y la austenita puede por lo tanto ser transformada en forma inversa en la martensita nuevamente durante el enfriamiento. Como resultado, se puede aumentar en gran medida la resistencia y se puede deteriorar la dureza a temperatura criogénica. Después de la refrigeración, el proceso de templado se realiza preferiblemente a $550\text{-}650^\circ\text{C}$ durante 0,5 a 4 horas.

- 15 Modo para la invención

20 En lo sucesivo, se describirá en detalle la presente invención a través de ejemplos. Sin embargo, hay que señalar que los siguientes ejemplos se proporcionan simplemente para explicar la presente invención para fines ilustrativos, y no pretenden limitar el alcance de la presente invención. La razón es porque el alcance de la presente invención se determina mediante la divulgación de las reivindicaciones y todos los detalles que pueden ser interferidos lógicamente de esta descripción.

Ejemplo

25 Los resultados del ensayo de las propiedades físicas de los aceros se muestran en la siguiente tabla 3, en donde se elabora el acero por laminación, enfriamiento, y tratamiento térmico de planchas que tienen las composiciones de la tabla 1 siguiente bajo condiciones como se muestra en la siguiente tabla 2. En la tabla 3 a continuación, se miden los resultados de límite elástico, resistencia a la tracción y el alargamiento usando un ensayo de tracción en un solo eje, y se mide el resultado de la energía de impacto criogénico usando un ensayo de impacto Charpy con muesca en V a -196°C .

Tabla 1

	C	Mn	Si	P	S	Al	Ni	Cr	Cu	Mo	Ti	N	Ca	1,5*Mn+Ni	Observación
Acero de la invención 1	0,031	6,5	0,11	0,001	10,002	0,01	0,5			0,45		0,0032	20,0012	10	Base 1
Acero de la invención 2	0,023	4,3	0,11	0,001	0,002	0,01	3,5			0,32	0,002			10	Base 2
Acero de la invención 3	0,053	2,4	0,23	0,001	0,002	0,02	5,6			0,09		0,0022	0,0005	9	Base 3
Acero de la invención 4	0,043	4,6	0,18	0,001	0,001	0,02	2,5	1,2		0,39		0,0035		9	Cr
Acero de la invención 5	0,027	5,2	0,24	0,002	0,002	0,02	1,2		1,54	0,55		0,0042		9	Cu
Acero de la invención 6	0,052	4,3	0,32	0,001	0,002	0,003	3,5			0,24	0,012	0,0026		10	Ti
Acero comparativo 1	0,002	3,5	0,15	0,001	0,003	0,003	3,6		0,5	0,08		0,0023		9	C bajo
Acero comparativo 2	0,086	4,2	0,18	0,001	0,002	0,001	2,2	0,3		0,21		0,0045	0,0012	9	C excesivo
Acero comparativo 3	0,043	3,4	0,31	0,002	0,002	0,002	1,5			0,21	0,008	0,0038		7	Mn_NT bajo
Acero comparativo 4	0,025	5,5	0,12	0,001	0,002	0,003	1,5			0,002		0,0019		10	Mo bajo
Acero comparativo 5	0,037	8,8	0,15	0,001	0,001	0,003	1,2			0,65		0,0026	0,0012	14	Mn_Ni excesivo
Acero comparativo 6	0,029	7,2	0,24	0,001	0,002	0,002	2,5			0,52		0,0042		13	Mn_Ni excesivo

La cantidad de cada elemento en la tabla 1 se da en porcentaje en peso, y, como se describió anteriormente, los aceros de la invención 1-6 que satisfacen a la composición del acero dentro del alcance de la presente invención y los aceros comparativos 1-6 que caen fuera del alcance de la presente invención se enumeran en la tabla 1.

Tabla 2

	Tipo de acero	Espesor de la plancha (mm)	Temp. de extracción del horno de calentamiento (°C)	Temp. de finalización de la laminación tosca (°C)	Temp. de inicio de la laminación final (°C)	Temp. de finalización de la laminación final (°C)	Reducción del laminado (%)	Velocidad de enfriamiento (°C)	Temperatura de enfriamiento (°C)	Temperatura de templado (°C)	Tiempo de templado (hora(s))
Material de la invención 1	Acero de la invención 1	244	1114	1049	946	870	50	5	235	558	3,0
Material de la invención 2	Acero de la invención 2	244	1075	980	934	837	59	20	241	581	2,5
Material de la invención 3	Acero de la invención 3	294	1055	998	885	798	49	4	233	569	1,0
Material de la invención 4	Acero de la invención 4	294	1086	1017	855	781	55	24	302	612	2,0
Material de la invención 5	Acero de la invención 5	244	1135	1064	880	780	63	19	399	592	1,0
Material de la invención 6	Acero de la invención 6	244	1061	981	943	847	42	15	284	618	2,0
Material comparativo 1	Acero comparativo 1	244	1097	1029	864	806	52	10	378	616	1,0
Material comparativo 2	Acero comparativo 2	244	1137	1060	905	812	57	25	237	592	1,0
Material comparativo 3	Acero comparativo 3	244	1148	1049	877	808	51	13	265	563	1,0
Material comparativo 4	Acero comparativo 4	294	1145	1069	923	833	58	12	254	565	1,0
Material comparativo 5	Acero comparativo 5	244	1058	992	873	774	44	24	311	561	2,0
Material comparativo 6	Acero comparativo 6	244	1101	1020	367	775	40	14	390	581	1,5
Material comparativo 7	Acero de la invención 2	294	1192	1120	1042	980	48	6	329	589	1,0

(continuación)

	Tipo de acero	Espesor de la plancha (mm)	Temp. de extracción del horno de calentamiento (°C)	Temp. de finalización de la laminación tosca (°C)	Temp. de inicio de la laminación final (°C)	Temp. de finalización de la laminación final (°C)	Reducción del laminado (%)	Velocidad de enfriamiento (°C)	Temperatura de enfriamiento (°C)	Temperatura de templeado (°C)	Tiempo de templeado (hora(s))
Material comparativo 8	Acero de la invención 3	244	1066	992	723	688	56	26	355	555	1,0
Material comparativo 9	Acero de la invención 6	244	1077	1022	878	791	24	12	256	578	3,5
Material comparativo 10	Acero de la invención 2	244	1123	1071	913	835	58	0,5	325	557	2,5
Material comparativo 11	Acero de la invención 3	294	1150	1061	939	880	40	17	489	620	2,0
Material comparativo 12	Acero de la invención 6	244	1120	1061	920	858	45	22	350	523	1,0
Material comparativo 13	Acero de la invención 2	244	1122	1043	891	805	61	15	221	672	1,5
Material comparativo 14	Acero de la invención 1	244	1145	1085	921	840	70	31	254	613	0,2
Material comparativo 15	Acero de la invención 2	244	1107	1040	888	822	54	29	304	628	5,5

Los materiales de la invención 1-6 de las condiciones de la tabla 2 indican que los aceros de la invención 1-6 se producen en condiciones de acuerdo con los procesos de laminación y de tratamiento térmico de la presente invención. Los materiales comparativos 1-15 indican que los materiales son producidos de acuerdo con las condiciones que no cumplen con las condiciones de la presente invención. Además, los materiales comparativos 7-15 indican que los aceros que tienen el intervalo de composición de la presente invención (es decir, los aceros de la invención 1, 2, 3 y 6) son producidos de acuerdo con las condiciones que no cumplen con las condiciones de laminación y de tratamiento térmico de la presente invención. Los materiales comparativos 1-6 indican que los aceros más allá del intervalo de la composición de la presente invención (es decir, los aceros comparativos 1-6) son producidos de acuerdo a las condiciones que no cumplen con las condiciones de laminación y de tratamiento térmico de la presente invención.

Tabla 2

	Tipo de acero	Espesor de la plancha (mm)	Temp. de extracción del horno de calentamiento (°C)	Temp. de finalización de la laminación tosca (°C)	Temp. de inicio de la laminación final (°C)	Temp. de finalización de la laminación final (°C)	Reducción del laminado (%)	Velocidad de enfriamiento (°C)	Temperatura de enfriamiento (°C)	Temperatura de templeado (°C)	Tiempo de templeado (hora(s))
Material de la invención 1	Acero de la invención 1	244	1114	1049	946	870	50	5	235	558	3,0
Material de la invención 2	Acero de la invención 2	244	1075	980	934	837	59	20	241	581	2,5
Material de la invención 3	Acero de la invención 3	294	1055	998	885	798	49	4	233	569	1,0
Material de la invención 4	Acero de la invención 4	294	1086	1017	855	781	55	24	302	612	2,0
Material de la invención 5	Acero de la invención 5	244	1135	1064	880	780	63	19	399	592	1,0
Material de la invención 6	Acero de la invención 6	244	1061	981	943	847	42	15	284	618	2,0
Material comparativo 1	Acero comparativo 1	244	1097	1029	864	806	52	10	378	616	1,0
Material comparativo 2	Acero comparativo 2	244	1137	1060	905	812	57	25	237	592	1,0
Material comparativo 3	Acero comparativo 3	244	1148	1049	877	808	51	13	265	563	1,0
Material comparativo 4	Acero comparativo 4	294	1145	1069	923	833	58	12	254	565	1,0
Material comparativo 5	Acero comparativo 5	244	1058	992	873	774	44	24	311	561	2,0
Material comparativo 6	Acero comparativo 6	244	1101	1020	367	775	40	14	390	581	1,5
Material comparativo 7	Acero de la invención 2	294	1192	1120	1042	980	48	6	329	589	1,0

(continuación)

		Fracción de bainita (%)	Fracción de austenita (%)	Límite de elasticidad (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento (%)	Energía de impacto a temperatura criogénica (J)	Observaciones
Material comparativo 12	Acero de la invención 6	1,5	1,2	649	759	19,4	42	Baja temperatura de templado
Material comparativo 13	Acero de la invención 2	2,2	28,4	629	790	24,6	12	Temperatura de templado excesiva
Material comparativo 14	Acero de la invención 1	1,7	0,4	681	711	16,1	3	Tiempo de templado bajo
Material comparativo 15	Acero de la invención 2	2,1	20,5	602	776	29,1	32	Tiempo de templado excesivo

- 5 Como se muestra en la tabla 3, los aceros de la invención que tienen la composición de acuerdo con la presente invención que son fabricados por los procesos de laminación, enfriamiento y tratamiento térmico de la presente alargamiento invención exhiben un alargamiento del 18% o más, una energía de impacto criogénica de 70J o más, un límite elástico de 585 MPa o más, y una resistencia a la tracción de 680 MPa o más, y por lo tanto, muestra resultados lo suficientemente altos como para ser utilizados como acero para los tanques criogénicos.
- 10 Sin embargo, se producen los materiales comparativos 1 y 2 para tener las composiciones de los aceros comparativos 1 y 2, respectivamente, e indican que la cantidad de C es demasiado baja o demasiado alta. En el material comparativo 1, la cantidad de C es inferior a la cantidad de la presente invención. Durante el enfriamiento después del laminado, la martensita en listones finos no puede ser formada pero se forma bainita gruesa sin carburo para disminuir el límite de elasticidad y la resistencia a la tracción, y por lo tanto el material comparativo 1 es insuficiente para ser utilizado como materiales estructurales. Además, en el material comparativo 2 en el que la cantidad de C es superior a la cantidad de la presente invención, se puede observar que aumenta mucho la resistencia a medida que aumenta la cantidad de C; sin embargo, la dureza a temperatura criogénica puede ser inferior, porque la energía de impacto es menor que el intervalo de la presente invención.
- 15 Los materiales comparativos 3, 5 y 6 se producen para tener las composiciones de los aceros comparativos 3, 5 y 6, respectivamente, e indican que la cantidad de $1,5 \times \text{Mn} + \text{Ni}$ está más allá del intervalo de la presente invención. En el material comparativo 3 en el que el valor de $1,5 \times \text{Mn} + \text{Ni}$ es inferior a 8, disminuye la capacidad de endurecimiento del acero, y por lo tanto la martensita no puede ser refinada durante el enfriamiento, pero se forma bainita gruesa de modo que la dureza a temperatura criogénica es pobre, a pesar de una baja resistencia. Además,
- 20 en los materiales comparativos 5 y 6 en los que el valor de $1,5 \times \text{Mn} + \text{Ni}$ es mayor que 12, se puede observar que el alargamiento y la dureza a temperatura criogénica son valores por debajo de los valores objetivo porque aumenta la resistencia debido al efecto del fortalecimiento de la solución sólida.
- 25 El material comparativo 4 tiene la composición del acero comparativo 4 y contiene Mo en una cantidad menor que el intervalo de la presente invención. El material comparativo 4 es insuficiente para suprimir la fragilidad causada por la segregación de impurezas inevitables, P durante la producción, y por tanto la dureza a temperatura criogénica del acero se hace menor que la referencia.
- 30 Los materiales comparativos 7 y 8 tienen las composiciones del acero comparativo 2 y 3, respectivamente, que caen en el intervalo de la presente invención, pero las temperaturas inicial y final de la laminación final están más allá del intervalo de la presente invención. En el material comparativo 7 en el que la temperatura de laminación final es mayor que el intervalo de la presente invención, los granos de austenita se vuelven gruesos, de modo que la dureza a temperatura criogénica se hace menor que la referencia. En el material comparativo 8 que tiene una temperatura baja de laminación final, es difícil de fabricar debido a que se incrementa bruscamente la carga de la laminación, y el acero fabricado también ha aumentado en gran medida la resistencia para causar la disminución de la dureza a temperatura criogénica.
- 35 El material comparativo 9 tiene la composición del acero de la invención 6, que está dentro del intervalo de la presente invención, pero la reducción total del laminado restante del laminado final es menor que el intervalo de la presente invención. Si se disminuye la reducción del laminado de la laminación final, disminuye la cantidad de deformación de la austenita para dar como resultado granos de austenita más gruesos. Por lo tanto, se deteriora la dureza a temperatura criogénica del acero después del tratamiento térmico final.
- 40 El material comparativo 10 tiene la composición del acero de la invención 10, dentro del intervalo de la presente invención, pero la velocidad de enfriamiento después del laminado final es menor que el intervalo de la presente invención. Para la dureza superior a temperatura criogénica, se debe transformar la austenita deformada después de la laminación en martensita o bainita fina para tener la microestructura fina mediante un enfriamiento acelerado. Sin embargo, si la velocidad de enfriamiento es baja, el acero se transforma sólo hasta la bainita gruesa con la cementita gruesa para tener la microestructura gruesa y deteriorada en dureza a temperatura criogénica.
- 45 El material comparativo 11 tiene la composición del acero de la invención 3, que está dentro del intervalo de la presente invención, pero la temperatura de acabado de la refrigeración está más allá del intervalo de la presente invención. En el material comparativo 11 que tiene la temperatura final de enfriamiento inferior al intervalo de la presente invención, la austenita no se transforma completamente en martensita sino que se transforma en ferrita o bainita gruesa de modo que el acero tiene una microestructura finalmente gruesa. Por lo tanto, el acero tiene la microestructura gruesa que consiste en la bainita gruesa con la cementita gruesa que conduce a un deterioro de la dureza a temperatura criogénica.
- 50 El material comparativo 12 y 13 tiene las composiciones de los aceros de la invención 6 y 2, respectivamente, que están dentro del intervalo de la presente invención, pero la temperatura de templado está fuera del intervalo de la presente invención. En el material comparativo 12 que tiene la temperatura de templado más baja que el intervalo de la presente invención, la velocidad de formación de la austenita retenida dentro de la martensita y la bainita durante
- 55

5 el enfriamiento acelerado se vuelve lenta y el reblandecimiento de la martensita y la propia bainita es insuficiente. Por lo tanto, se incrementa significativamente la resistencia, pero empeora el reblandecimiento, deteriorándose de ese modo la dureza a temperatura criogénica. Además, en el material comparativo 13 que tiene una temperatura alta de templado, se produce una cantidad excesiva de la austenita retenida y la austenita se transforma parcialmente en la martensita en forma reversible durante el enfriamiento de nuevo hasta temperatura ambiente o la temperatura criogénica y también es fácilmente transformada inducida por tensión una porción de la austenita en la martensita durante la deformación por tracción o impacto. Eventualmente, la resistencia a la tracción y el alargamiento se incrementan significativamente, pero se deteriora la dureza a temperatura criogénica.

10 Los materiales comparativos 14 y 15 tienen la composición de los aceros de la invención 1 y 2, respectivamente, que están dentro del intervalo de la presente invención, pero el tiempo de templado está fuera del intervalo de la presente invención. En el material comparativo 14 que tiene el tiempo de templado más corto que el intervalo de la presente invención, la cantidad de la austenita retenida formada dentro de la martensita y la bainita durante el enfriamiento acelerado es insuficiente y el reblandecimiento de la martensita y la propia bainita es insuficiente. Por lo tanto, se incrementa significativamente la resistencia, pero disminuye la dureza para deteriorar la dureza a temperatura criogénica. Además, en el material comparativo 15 que tiene mayor tiempo de templado que el intervalo de la presente invención, la cantidad de la austenita retenida se convierte demasiado, en forma similar al material comparativo 13, y la austenita es parcialmente nuevamente transformada en martensita en sentido inverso durante el enfriamiento a temperatura ambiente o una temperatura criogénica y una parte de la austenita es fácilmente transformada inducida por tensión en la martensita durante la deformación por tracción o impacto. Eventualmente, aumentan significativamente la resistencia a la tracción y el alargamiento, pero se deteriora la dureza a temperatura criogénica.

25 Como se describió anteriormente, cuando se fabrica el acero que tiene la composición de acuerdo con la presente invención por el método de fabricación de la presente invención, es posible conseguir el efecto excelente en acero criogénico equivalente al acero con 9% de Ni que se ha usado típicamente, incluso mediante la reducción de la cantidad de Ni relativamente costoso.

Como se describió anteriormente, cuando se fabrica el acero que tiene la composición de acuerdo con la presente invención por el método de fabricación de la presente invención, es posible conseguir el efecto excelente en acero criogénico equivalente al acero con 9% de Ni que se ha usado típicamente, incluso mediante la reducción de la cantidad de Ni relativamente costoso.

30 De acuerdo con la presente invención, mediante el control óptimo de una composición de aleación y procesos de laminado, enfriamiento y de tratamiento térmico, es posible fabricar el acero estructural de alta resistencia con buena dureza a temperatura criogénica, una propiedad importante del acero criogénico, incluso mediante la reducción de la cantidad de Ni relativamente costoso.

35 Aunque la presente invención ha sido mostrada y descrita en conexión con ejemplos de realizaciones, será evidente para aquellos expertos en la técnica que pueden hacerse modificaciones y variaciones sin apartarse del alcance de la invención como se define por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Acero de alta resistencia con buena dureza a temperatura criogénica, que comprende, en peso: 0,01-0,06% de carbono (C), 2,0-8,0% de manganeso (Mn), 0,01-6,0% de níquel (Ni), 0,02-0,6% de molibdeno (Mo), 0,03-0,5% de silicio (Si), 0,003-0,05% de aluminio (Al), 0,0015-0,01% de nitrógeno (N), 0,02% o menos de fósforo (P), 0,01% o menos de azufre (S), y opcionalmente que comprende adicionalmente, en peso, al menos uno seleccionado del grupo que consiste de 0,003-0,055 de titanio (Ti), 0,1-5,0% de cromo (Cr) y 0,1-3,0% de cobre (Cu) con un residuo de hierro (Fe) y otras impurezas inevitables, en donde dichos Mn y Ni satisfacen la condición de $8 \leq 1,5 \times \text{Mn} + \text{Ni} \leq 12$.
- 10 2. El acero de alta resistencia con buena dureza a temperatura criogénica de la reivindicación 1, en donde dicho Mn, Ni, Cr y Cu satisfacen la condición de $8 \leq 1,5 \times (\text{Mn} + \text{Cr} + \text{Cu}) + \text{Ni} \leq 12$.
3. El acero de alta resistencia con buena dureza a temperatura criogénica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde el acero tiene una fase principal de martensita y 3-15% en volumen de austenita retenida.
- 15 4. El acero de alta resistencia con buena dureza a temperatura criogénica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde el acero tiene una fase principal de martensita con una estructura de listón y 3-15% en volumen de austenita retenida.
5. El acero de alta resistencia con buena dureza a temperatura criogénica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde el acero tiene una fase principal de martensita con una estructura de listón, 10% en volumen o menos de bainita y 3-15% en volumen de austenita retenida.
- 20 6. El acero de alta resistencia con buena dureza a temperatura criogénica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde el acero tiene el límite de elasticidad de 500 MPa o más, y la energía de impacto criogénico de 70 J o más, a -196°C o menos.
7. Un método de fabricación de acero de alta resistencia con dureza a temperatura criogénica, que comprende:
- 25 calentar una plancha gruesa de acero a una temperatura dentro de un intervalo de 1.000 a 1.250°C , comprendiendo la plancha de acero, en peso: 0,01-0,06% de carbono (C), 2,0-8,0% de manganeso (Mn), 0,01-6,0% de níquel (Ni), 0,02-0,6% de molibdeno (Mo), 0,03-0,5% de silicio (Si), 0,003-0,05% de aluminio (Al), 0,0015-0,01% de nitrógeno (N), 0,02% o menos de fósforo (P), 0,01% o menos de azufre (S), con un remanente de hierro (Fe) y otras impurezas inevitables, en donde dichos Mn y Ni satisfacen la condición de $8 \leq 1,5 \times \text{Mn} + \text{Ni} \leq 12$;
- laminado final de la plancha calentada a una temperatura de 950°C o menos a una velocidad de reducción del laminado del 40% o más;
- 30 enfriamiento del acero laminado a una temperatura de 400°C o menos a una velocidad de enfriamiento de 2°C/s o más; y
- templar el acero durante 0,5-4 horas a una temperatura dentro del intervalo de 550 a 650°C después del enfriamiento,
- 35 y opcionalmente comprende además, en peso, al menos uno seleccionado del grupo que consiste de 0,003-0,055 de titanio (Ti), 0,1-5,0% de cromo (Cr) y 0,1-3,0% de cobre (Cu) de la reivindicación 7.
8. El método de la reivindicación 7, en donde dichos Mn, Ni, Cr y Cu satisfacen la condición de $8 \leq 1,5 \times (\text{Mn} + \text{Cr} + \text{Cu}) + \text{Ni} \leq 12$.
9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8, en donde el acero tiene una fase principal de martensita y 3-15% en volumen de austenita retenida.
- 40 10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8, en donde el acero tiene una fase principal de martensita con una estructura de listón y 3-15% en volumen de austenita retenida.
11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8, en donde el acero tiene una fase principal de martensita con una estructura de listón, 10% en volumen o menos de bainita, y 3-15% en volumen de austenita retenida.

【 Figura 1 .】

