

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 107**

51 Int. Cl.:

C22C 38/00	(2006.01)
C22C 38/28	(2006.01)
C22C 38/32	(2006.01)
C21C 7/04	(2006.01)
C21C 7/06	(2006.01)
C21D 8/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.05.2011 PCT/JP2011/002897**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.12.2011 WO2011155140**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2011 E 11792102 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.01.2017 EP 2581463**

54 Título: **Acero para tubo de acero con excelente resistencia a la fisuración bajo tensión por sulfuro**

30 Prioridad:

08.06.2010 JP 2010131276

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.06.2017

73 Titular/es:

**NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION (100.0%)
6-1, Marunouchi 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8071, JP**

72 Inventor/es:

**NUMATA, MITSUHIRO;
OMURA, TOMOHIKO;
MORIMOTO, MASAYUKI;
TAKAYAMA, TORU y
SOMA, ATSUSHI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 616 107 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

Acero para tubo de acero con excelente resistencia a la fisuración bajo tensión por sulfuro

Camp técnico

5 La presente invención se refiere a un acero para tubo de acero con excelente resistencia a la fusión bajo tensión por sulfuro (de aquí en adelante también denominado "resistencia SSC"), que es excelente en limpieza con menos inclusiones gruesas nocivas, en particular un acero para tubo de acero con excelente resistencia SSC, que es apropiado para la aplicación a tubos de acero, y entubados, tubería, tuberías de perforación de excavación, collares de perforación y similares para pozo de petróleo o pozo de gas natural.

Antecedentes de la técnica

10 Las inclusiones no metálicas en acero (en lo sucesivo denominadas simplemente "inclusiones") conducen a, además causar defectos o fallas de producto de acero, el deterioro de la soldabilidad o resistencia/ductilidad y además el deterioro de la resistencia a la corrosión y, particularmente cuanto mayor es el tamaño de los mismos, más graves son los efectos adversos.

15 Por lo tanto, se desarrollan una serie de procedimientos para reducir el número de inclusiones o reformarlas, y particularmente las inclusiones de gran tamaño.

20 En el umbral del desarrollo, se desarrollaron rigurosamente técnicas tales como el reformado de una fuente de contaminación de oxígeno tal como escoria, la optimización de condiciones de desoxidación o similares, y además la eliminación de inclusiones por un aparato de refinado secundario tal como HR y estas técnicas están siendo utilizadas incluso ahora. Sin embargo, debido a que estas técnicas no pueden satisfacer el rendimiento requerido de productos de acero que se ha intensificado, se ha desarrollado una técnica de control de morfología de inclusiones tal como el tratamiento de Ca para responder a tal demanda en combinación con las técnicas existentes.

En los últimos años, el rendimiento requerido del producto de acero se intensifica aún más, y se han propuesto una serie de nuevas técnicas para responder a esta demanda.

25 Por ejemplo, la Literatura patente 1 describe una técnica para mejorar la capacidad de expansión del ánima mediante el uso de MgO o inclusiones que contienen MgO, y la Literatura patente 2 describe una técnica para dispersar oxígeno dañino como MgO fino controlando el contenido de Mg en acero en un intervalo específico.

El presente solicitante también propone, en la Literatura patente 3, una técnica para reducir los constituyentes de inclusión de carbonitruro grueso perjudicial mediante la generación de carbonitruros utilizando un constituyente de inclusión de oxisulfuro basado en Ca-Al como núcleo.

30 De esta manera, las últimas técnicas utilizan las inclusiones en lugar de la simple eliminación o reducción de inclusiones que se ha realizado en la técnica anterior relacionada.

35 Por otro lado, hay varios tipos de inclusiones que tienen principalmente constituyentes tales como sulfuros, oxisulfuros o carbonitruros distintos de los óxidos, solos o de otro modo en combinación. En el pasado, eran como mucho uno o dos de estos tipos de inclusiones que dificultaban los esfuerzos para obtener las características requeridas para el producto de acero. Por ejemplo, los defectos superficiales en una chapa de acero laminada en frío son causados principalmente por el tipo de óxido grueso, y el deterioro de la soldabilidad en un material estructural tal como una viga de acero es causado por el tipo de sulfuro, de manera que un efecto deseado podría lograrse tomando medidas concretas contra los tipos de inclusión específicos descritos anteriormente.

40 En los últimos años, se ha exigido también satisfacer simultáneamente una pluralidad de características, además de la escalada de rendimiento requerido de productos de acero. Por ejemplo, se busca una combinación de alta resistencia y alta resistencia a la corrosión, una combinación de alta resistencia y alta trabajabilidad o similar.

45 Cuando se requieren simultáneamente dos tipos de características, digamos, característica A y característica B, por ejemplo, según el punto de vista convencional deben tomarse al mismo tiempo dos medidas contra las inclusiones relevantes, tal como una medida "a" para satisfacer la característica A y una medida "b" para satisfacer la característica B.

Sin embargo, tomar una pluralidad de medidas simultáneamente puede crear problemas de rendimiento, además de costo y productividad.

50 Por ejemplo, aunque los sulfuros pueden reducirse reduciendo el contenido de S en acero, la disminución en el contenido de S puede conducir a un aumento en el número de inclusiones de tipo óxido ya que la tensión interfacial entre el hierro fundido y las inclusiones se reduce de acuerdo con la disminución en el contenido de S para deteriorar así la separabilidad por flotación de las inclusiones. Además, la reducción en el contenido de S en acero conduce a un cambio en el contenido de N en acero que resulta de una tasa aumentada de desnitrificación o

absorción de nitruro de hierro fundido, y como resultado, el número de nitruros puede variar.

A saber, la disminución de un tipo específico de inclusiones puede crear problemas tales como el aumento de otros tipos de inclusiones y el deterioro de la capacidad de control de las inclusiones.

5 Además, cuando se requieren simultáneamente una pluralidad de características con un rendimiento particularmente alto, lo que importa no es el número de tipos específicos de inclusiones tales como óxidos o sulfuros que afectan a otras características, sino el número total de dos o más tipos de inclusiones tales como óxidos, sulfuros, oxisulfuros y carbonitruros. Por ejemplo, incluso si MnS es reformado con Ca o similar para hacerse inofensivo con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión del producto de acero, las inclusiones a base de Ca después de la reforma pueden degradar la calidad superficial del producto de acero. En tal caso, es necesario reducir el número total de inclusiones después de la reformación, además de hacer MnS inofensivo, y las medidas necesarias para ello son más complicadas.

15 De esta manera, cuando una pluralidad de características diferentes han de satisfacerse a un nivel alto, las medidas contra inclusiones son complicadas para terminar deteriorando la estabilidad de calidad, al tiempo que se deteriora la productividad y los costes del producto. Dado que este deterioro de la estabilidad provoca la reducción del rendimiento del producto, se necesitan esfuerzos adicionales para la producción industrial comercial mientras sea posible el suministro del producto.

20 El documento EP 2 415 884 A1, publicado el 7 de octubre de 2010, se refiere a un procedimiento para fabricar tubos de acero sin costura a partir de una composición de acero que consiste en C, Si, Mn, Cr, Mo, Ti y Al; que además comprende Ni, P, S, N y O como impurezas; y opcionalmente uno o más de B, V, Nb, Ca, Mg y REM. El acero de muestra C tiene una composición, en % en masa, C: 0,27, Si: 0,29, Mn: 0,45, P: 0,006, S: 0,0012, Cr: 0,51, Mo: 0,69, Ti: 0,017, Al: 0,039, N: 0,0044, O: 0,0009, B: 0,0010, V: 0,09, Nb: 0,011, Ca: 0,0004, y Mg: 0,0002, siendo el resto Fe e impurezas. El acero de muestra H tiene una composición, en % en masa, C: 0,26, Si: 0,28, Mn: 0,46, P: 0,011, S: 0,0005, Cr: 1,03, Mo: 0,68, Ti: 0,013, Al: 0,026, N: 0,0044, O: 0,0010, B: 0,0011, V: 0,09, Nb: 0,013, Ca: 0,0011, y Mg: 0,0003, siendo el resto Fe e impurezas.

25 **Lista de citas**

Literatura patente

Literatura patente 1: Publicación de solicitud de patente japonesa No. 2001-342543

Literatura patente 2: Publicación de solicitud de patente japonesa No. 5-302112

Literatura patente 3: WO 03/083152

30 Literatura patente 4: Publicación de solicitud de patente japonesa No. 2003-160838

Compendio de la invención

Problema técnico

35 Como se describe más arriba, es difícil para la técnica anterior relacionada satisfacer de forma estable una pluralidad de desempeños o características al mismo tiempo. Desde el punto de vista de este problema, la presente invención tiene un objeto de proporcionar un acero para tubos de acero con excelente resistencia SSC, que pueda satisfacer simultáneamente una pluralidad de características.

Solución de problema

40 Para asegurar simultáneamente una pluralidad de características, como se ha descrito anteriormente, es necesario reducir el número de inclusiones gruesas mientras se controla un tipo específico de inclusiones que afecta a una característica específica después de sedimentar la composición de producto de acero en un intervalo predeterminado. Como resultado de los estudios e investigaciones sobre la composición del acero y la composición de inclusiones desde este punto de vista con respecto al acero para tubos de acero, los presentes inventores encontraron que se puede obtener acero para tubos de acero que tiene una tenacidad y resistencia predeterminadas así como excelente resistencia SSC mediante el ajuste del contenido de Mg en un intervalo específico, tal como se describe más adelante, después de sedimentar la composición de producto de acero en un intervalo predeterminado, para controlar la morfología de inclusiones contenidas en el producto de acero, reduciendo así el número de inclusiones gruesas. La presente invención se consigue en base a este conocimiento, y la idea de la invención consiste en el acero para tubos de acero con excelente resistencia SSC que se describe a continuación.

50 Un acero para tubos de acero con excelente resistencia SSC, que incluye, en % en masa: C: 0,2 a 0,7%; Si: 0,01 a 0,8%; Mn: 0,1 a 1,5%; S: no más que 0,005%; P: no más que 0,03%; Al: 0,0005 a 0,1%; Ti: 0,005 a 0,05%; Ca: 0,0004 a 0,005%; N: no más que 0,007%; Cr: 0,1 a 1,5%; Mo: 0,2 a 1,0%; y opcionalmente uno o más de Nb: 0,005 a 0,1%, Zr: 0,005 a 0,1%, V: 0,005 a 0,5% y B: 0,0003 a 0,005%; siendo el resto Fe, Mg e impurezas, caracterizado porque: el contenido de Mg en el acero es no menos que 1,0 ppm y no más que 5,0 ppm; e inclusiones no metálicas

de no menos que el 50% del número total de aquellas en el acero, cada una de las cuales tiene el tamaño máximo a granel de no menos que 1 µm y que comprende dos o más elementos de Ca, Al, Mg, Ti y Nb y dos o más elementos de O, S y N tienen tal morfología que los óxidos a base de Mg-Al-O existen en la parte central de la inclusión, los óxidos a base de Ca-Al y/o oxisulfuros a base de Ca-Al abarcan los óxidos a base de Mg-Al-O y los carbonitruros o carburos que contienen Ti además existen en una periferia completa o parcial de los óxidos a base de Ca-Al y/o oxisulfuros a base de Ca-Al, con la condición de que el acero no tiene una composición, en % en masa, C: 0,27, Si: 0,29, Mn: 0,45, P: 0,006, S: 0,0012, Cr: 0,51, Mo: 0,69, Ti: 0,017, Al: 0,039, N: 0,0044, O: 0,0009, B: 0,0010, V: 0,09, Nb: 0,011, Ca: 0,0004, y Mg: 0,0002, siendo el resto Fe e impurezas;

además con la condición de que el acero no tiene una composición, en % en masa, C: 0,26, Si: 0,28, Mn: 0,46, P: 0,011, S: 0,0005, Cr: 1,03, Mo: 0,68, Ti: 0,013, Al: 0,026, N: 0,0044, O: 0,0010, B: 0,0011, V: 0,09, Nb: 0,013, Ca: 0,0011, y Mg: 0,0003, siendo el resto Fe e impurezas.

El acero que no comprende ninguno de los elementos opcionales Nb, Zr, V y B de aquí en adelante se denominará "primer acero inventivo". El acero que comprende uno o más de los elementos opcionales Nb, Zr, V y B de aquí en adelante se denominará "segundo acero inventivo".

A continuación, con respecto a las composiciones componentes de acero y escoria, el "% en masa" y "ppm en masa" se denominarán simplemente "%" y "ppm".

En las descripciones de la presente invención y las reivindicaciones, la composición de acero se utiliza en el sentido de "contenido en producto de tubo de acero" a menos que se indique lo contrario.

Los diversos tipos de inclusiones enumerados en las reivindicaciones se definen como sigue.

"Inclusiones no metálicas en acero que comprenden dos o más elementos de Ca, Al, Mg, Ti y Nb y dos o más elementos de O, S y N": Entre las inclusiones gruesas, cada una de las cuales tiene el tamaño máximo a granel de no menos que 1 µm en productos de tubo de acero, se define la que en cada contenido de al menos dos elementos seleccionados de Ca, Al, Mg, Ti y Nb y cada contenido de al menos dos elementos seleccionados de O, S y N son 5% o más, respectivamente, y el contenido total de Ca, Al, Mg, Ti, Nb, O, S y N es no menos que 80%. Además, la inclusión aquí definida es una agregación de constituyentes de inclusión no metálicos plurales (fases de inclusión): "óxidos a base de Mg-Al-O", "óxidos a base de Ca-Al" y/o "Oxisulfuros a base de Ca-Al" y "carbonitruros o carburos que contienen Ti" que se definen a continuación.

"Óxidos a base de Mg-Al-O": se define un constituyente del agregado anteriormente mencionado en el que cada contenido de Mg, Al, O es 2,5% o más y el contenido total de Mg, Al y O en el constituyente es no menos que 8%.

"Óxidos a base de Ca-Al": se define un constituyente del agregado anteriormente mencionado en el que cada contenido de Ca, Al y O es 3,0% o más y el contenido total de Ca, Al y O en el constituyente es no menos que 15%.

"Oxisulfuros a base de Ca-Al": se define un constituyente del agregado anteriormente mencionado en el que cada contenido de Ca, Al, O y S es 2,0% o más y el contenido total de Ca, Al, O y S en el constituyente es no menos que 15%.

"Carbonitruros o carburos que contienen Ti": se define un constituyente del agregado anteriormente mencionado en el que cada contenido de Ti, N y C es 1,2% o más y el contenido total de Ti, N y C en el constituyente es no menos que 5%.

Efectos ventajosos de la invención

El acero para tubos de acero de acuerdo con la presente invención es excelente en limpieza con menos inclusiones gruesas nocivas, utilizable como un material de acero para tubos de acero, y entubados, tubos, tubos de perforación de excavación, collares de perforación, etc. para pozos de petróleo o pozos de gas natural, excelente especialmente en resistencia SSC mientras que tiene resistencia y tenacidad predeterminadas, y fácil de ser producido y controlado.

Breve descripción de los dibujos

[FIG. 1] La Fig. 1 es un gráfico que muestra una relación entre un contenido de Mg en acero y un índice de cantidad total de inclusión; y

[FIG. 2] La Fig. 2 es una vista esquemática que ilustra una morfología de una inclusión de no menos que 1 µm de tamaño que existe en acero cuando un contenido de Mg en acero es no menos de 1,0 ppm y no más de 5,0 ppm.

Descripción de las realizaciones

El acero para tubos de acero de la presente invención se describirá entonces en detalle con respecto a los motivos para especificar el acero de la presente invención según lo descrito más arriba y realizaciones preferentes para producir el acero de la presente invención.

ES 2 616 107 T3

1. Intervalos de la composición química del acero de la invención, y motivos para los límites.

1-1. Elementos básicos

C: 0,2 a 0,7%

- 5 C es un importante elemento para asegurar la resistencia de un tubo de acero, y su contenido necesita ser no menos que 0,2%. Sin embargo, un contenido excesivamente alto de C no sólo lleva a la saturación del efecto, sino también provoca un cambio en la morfología generada de inclusiones no metálicas para deteriorar así la tenacidad del acero y llevar a una alta susceptibilidad a fisura por templado. Por lo tanto, el límite superior del contenido de C se fija en 0,7%. Un contenido preferente de C es 0,22 a 0,65%; más preferentemente 0,24 a 0,40%.

Si: 0,01 a 0,8%

- 10 Si se añade para los fines de desoxidar el acero o mejorar la resistencia del acero. Cuando el contenido de Si es inferior al 0,01%, el efecto de desoxidar el acero o mejorar la resistencia no se ejerce. Por otro lado, un contenido de Si superior a 0,8% provoca la reducción en la actividad de Ca o S, lo que afecta la morfología de las inclusiones. Por lo tanto, el contenido de Si se fija en el intervalo de 0,01 a 0,8%.

Mn: 0,1 a 1,5%

- 15 Mn se añade con un contenido de no menos que 0,1% para los fines de mejorar la resistencia del acero a través de la mejora en templado-capacidad de endurecimiento del acero. Sin embargo, debido a que un contenido excesivamente alto puede provocar el deterioro en la tenacidad, el límite superior del contenido de Mn se fija en 1,5%. El contenido de Mn es preferentemente 0,20 a 1,40%, más preferentemente 0,25 a 0,80%.

S: No más que 0,005%

- 20 S es una impureza que forma inclusiones a base de sulfuro, y cuando el contenido de S se incrementa, el deterioro en la tenacidad o resistencia a la corrosión del acero se convierte en grave. Por lo tanto, el contenido de S se fija en no más que 0,005%. Un S inferior en el contenido es más deseable.

P: No más que 0,03%

- 25 P es un elemento incluido en el acero como una impureza, y causa deterioro en la tenacidad o resistencia a la corrosión del acero. Por lo tanto, el límite superior del contenido de P se fija en 0,03%. El contenido de P es preferentemente como mucho 0,02%, más preferentemente 0,012%. Es deseable que el contenido de P sea el menor posible.

Al: 0,0005 a 0,1%

- 30 Al es un elemento que debe ser añadido para la desoxidación de acero fundido. Cuando el contenido de Al es menor que 0,0005%, se pueden generar óxidos compuestos gruesos de tipo Al-Si, tipo Al-Ti, tipo Al-Ti-Si y similares debido a una desoxidación insuficiente. Por otro lado, un contenido excesivamente incrementado de Al solamente lleva a la saturación del efecto, finalizando en el incremento de Al soluble sólido inútil. Por lo tanto, el límite superior del contenido de Al se fija en 0,1%.

1-2. Elementos aditivos para mejorar la resistencia SSC.

- 35 Además, se puede mejorar la resistencia SSC del acero ajustando cada contenido de Ti, Ca, N, Cr y Mo en el intervalo descrito a continuación.

Ti: 0,005 a 0,05%

- 40 Ti tiene el efecto de mejorar la resistencia del acero por acción tal como refinado de grano o endurecimiento estructural. Además, cuando se añade B para mejorar el templado-capacidad de endurecimiento del acero, Ti puede inhibir la nitruración de B para que se pueda ejercer el efecto de mejorar el templado-capacidad de endurecimiento. Para asegurar estos efectos, el contenido de Ti debe ser no menos que 0,005%. Sin embargo, debido a que un contenido excesivamente alto de Ti incrementa los precipitados a base de carburo para deteriorar la tenacidad del acero, el límite superior del contenido de Ti se fija en 0,05%. Un contenido de Ti preferente es 0,008 a 0,035%.

Ca: 0,0004 a 0,005%

- 45 Ca es un importante elemento que reforma sulfuros y óxidos al mismo tiempo para mejorar la resistencia SSC del acero. Para asegurar este efecto, el contenido de Ca debe ser no menos que 0,0004%. Sin embargo, debido a que un contenido excesivamente alto de Ca provoca el engrosamiento de las inclusiones o deterioro en la resistencia a la corrosión del acero, el límite superior del contenido de Ca se fija en 0,005%.

N: No más que 0,007%

5 N es un elemento de impureza que tiende a mezclarse con materias primas o mezclarse durante procesos de fusión. Un mayor contenido del contenido de N conduce al deterioro en tenacidad, resistencia a la corrosión y resistencia SSC del acero, inhibición del efecto de mejorar el templado-capacidad de endurecimiento por adición de B, o similares. Por lo tanto, un contenido de N más bajo es más deseable. Aunque se añade un elemento tal como Ti que forma nitruros para suprimir este efecto adverso de N, esto sigue a la generación de inclusiones a base de nitruro. Por consiguiente, debido a que un contenido excesivamente alto de N desactiva el control de inclusiones, el límite superior del contenido de N se fija en 0,007%.

Cr: 0,1 a 1,5%

10 Cr tiene el efecto de mejorar la resistencia a la corrosión del acero, y además tiene el efecto de mejorar la resistencia SSC del acero ya que mejora el templado-capacidad de endurecimiento para mejorar la resistencia del acero y también mejora la resistencia al ablandamiento por templado del acero para permitir así el templado a alta temperatura. Para asegurar estos efectos, el contenido de Cr debe ser no menos que 0,1%. Sin embargo, debido a que un contenido excesivamente incrementado de Cr solamente lleva a la saturación del efecto de mejorar la resistencia al ablandamiento por templado, y puede3 provocar el deterioro en la tenacidad del acero, el límite superior del contenido de Cr se fija en 1,5%. Un contenido preferente de Cr es 0,5 a 1,2%.

Mo: 0,2 a 1,0%

20 Mo mejora el templado-capacidad de endurecimiento para mejorar la resistencia del acero, y también mejora la resistencia SSC del acero ya que mejora la resistencia al ablandamiento por templado para permitir el templado a alta temperatura. Para asegurar estos efectos, el contenido de Mo debe ser no menos que 0,2%. Sin embargo, debido a que un contenido excesivamente incrementado de Mo solamente lleva a la saturación del efecto de mejorar la resistencia al ablandamiento por templado, y puede provocar el deterioro en la tenacidad del acero, el límite superior del contenido de Mo se fija en 1,0%. Un contenido preferente de Mo es 0,25 a 0,85%.

1-3. Elementos aditivos para mejorar además la resistencia SSC

25 La resistencia SSC del acero puede mejorarse además mediante el control, además de lo anterior, de los contenidos de Nb, Zr, V y B en los siguientes intervalos.

Nb: 0,005 a 0,1%, Zr: 0,005 a 0,1%

30 Nb y/o Zr pueden no necesitar ser agregados. Sin embargo, si se añaden, estos elementos ejercen un efecto tal como refinado de grano o endurecimiento estructural para mejorar efectivamente la resistencia del acero. Dicho efecto no puede ser asegurado con un contenido inferior a 0,005% de cada elemento, y cuando el contenido de cada elemento supere 0,1%, la tenacidad del acero se deteriora. Por lo tanto, si se añade Nb y/o Zr, el contenido de cada elemento preferentemente se fija en 0,005 a 0,1%. Más preferentemente el contenido de cada elemento se fija en el intervalo de 0,008 a 0,05%.

V: 0,005 a 0,5%

35 V puede no necesitar ser agregado. Sin embargo, V tiene efectos tal como endurecimiento estructural, mejora en templado-capacidad de endurecimiento, e incremento en la resistencia al ablandamiento por templado, y si se añade, puede esperarse el efecto de mejorar la resistencia y la resistencia SSC. Para asegurar este efecto, el contenido de V preferentemente se fija en no menos que 0,005%. Sin embargo, debido a que un contenido excesivamente incrementado de V causa deterioro en la tenacidad o resistencia a la corrosión del acero, el límite superior del contenido de V preferentemente se fija en 0,5%. Más preferentemente el contenido de V se fija en el intervalo de 0,01 a 0,25%.

B: 0,0003 a 0,005%

45 B puede no necesitar ser agregado. Sin embargo, una leve adición de B tiene el efecto de mejorar el templado-capacidad de endurecimiento del acero. Cuando el contenido de B es inferior a 0,0003%, dicho efecto no puede obtenerse, y cuando el contenido es superior a 0,005%, la tenacidad del acero se deteriora. Por lo tanto, si se añade B, el contenido preferentemente se fija en 0,0003 a 0,005%.

1-4. Adición de Mg

1-4-1. Relación entre el contenido de Mg en acero y el número total de inclusiones

50 En la presente invención, el contenido de Mg en el acero se fija en el intervalo de 1,0 a 5,0 ppm. El contenido de Mg es preferentemente 1,2 a 4,8 ppm, más preferentemente 1,4 a 4,6 ppm. A continuación, Mg se describirá en detalle. Como se ha descrito anteriormente, se puede asegurar simultáneamente una pluralidad de características controlando simultáneamente dos o más tipos de inclusiones con el fin de controlar una pluralidad de elementos y realizando correcciones para evitar que el número total de inclusiones aumente. Además, es deseable que los

factores a controlar o gestionar sean los menos posibles.

Desde este punto de vista, se investigó en detalle la relación entre la morfología de inclusión, el número de inclusiones y composiciones de acero. A saber, se solidificaron 300 kg de cada acero fundido con composiciones de acero variando en forma variable dentro de los intervalos antes mencionados en un molde, se cortó una pieza de ensayo del lingote de acero resultante y se observó dentro de un campo de visión de 10 mm x 10 mm con un aumento de 1000x por el uso de un microscopio electrónico de barrido para medir el número de inclusiones, siendo cada una no menos que 1 μm de tamaño. El total de todos los óxidos, oxisulfuros y carbonitruros se definió como "el número total de inclusiones". La evaluación se realizó utilizando un índice de cantidad total de inclusión con 1 que indica el número total de inclusiones en una muestra que tiene un contenido de Mg de 1,5 ppm en acero. El contenido de Mg en acero se obtuvo disolviendo los trozos de maquinado muestreados de cada lingote de acero con ácido nítrico y diluyendo la solución resultante hasta una concentración de 1/10, seguido de una determinación cuantitativa por ICP-MS (Espectrometría de Masas de Plasma Acoplada Inductivamente).

La Fig. 1 es un gráfico que muestra una relación entre un contenido de Mg en acero y un índice de cantidad total de inclusión. Como resultado del examen antes mencionado, se obtuvo una tendencia general de manera tal que cuanto menor era el contenido de S, menos eran las inclusiones de sulfuro y cuanto más alto era el contenido de O, mayores eran las inclusiones de óxido y también se obtuvieron los resultados que se muestran en la Fig. 1.

En la superficie, la Fig. 1 parece indicar que es difícil organizar el número total de inclusiones de interés en la presente invención sólo por un contenido de Mg en acero, y los contenidos de elementos tales como O y S también contribuyen al número total de inclusiones como se ha descrito anteriormente. Sin embargo, al prestar atención a los resultados en el bajo contenido de Mg en la Fig. 1, se observa que el número total de inclusiones se reduce de forma estable cuando el contenido de Mg en acero es de 1,0 ppm (0,00010%) y no más de 5,0 ppm (0,00050%). Por otro lado, cuando el contenido de Mg en acero es inferior a 1,0 ppm o superior a 5,0 ppm, también se obtienen casos en los que el número total de inclusiones es grande, mientras que en muchos casos el número total de inclusiones es pequeño.

A saber, se encuentra que el número total de inclusiones objetivo de 1 μm o más en tamaño puede reducirse controlando el contenido de Mg cuando el contenido de Mg en acero es no menos 1,0 ppm y no más que 5,0 ppm; sin embargo, cuando el contenido de Mg en acero es inferior a 1,0 ppm o superior a 5,0 ppm, es necesario el control de otros elementos además del contenido de Mg incluso en las mismas condiciones.

1-4-2. Morfología de la inclusión

Además, la morfología de inclusión se observó en detalle, con respecto a los casos en los que el contenido de Mg en acero es no menos 1,0 ppm y no más de 5,0 ppm en la Fig. 1 y el número total de inclusiones es pequeño. Como resultado, un promedio de 78,3% (67,3% a 95,3%) del número de inclusiones objetivo de no menos que 1 μm en tamaño tiene una estructura ilustrada en la Fig. 2 como morfología de inclusión. El 21,7% restante de inclusiones eran óxidos libres de carbonitruros o inclusiones compuestas solamente de oxisulfuros o carbonitruros.

La Fig. 2 es una vista esquemática que ilustra una morfología de una inclusión de no menos que 1 μm en tamaño que existe en acero cuando un contenido de Mg en acero es no menos de 1,0 ppm y no más de 5,0 ppm.

Como se muestra en la Fig. 2, esta inclusión tiene una morfología en la que existen carbonitruros o carburos 3 que contienen Ti en una parte periférica de los óxidos a base de Ca-Al 2a y oxisulfuros a base de Ca-Al 2b. Dado que esta inclusión solo permite el control de O, S, C y N, no es necesario un tratamiento para controlar inclusiones para cada uno de los elementos de impureza. El presente solicitante aclaró esta morfología de inclusión en la Literatura patente 3 descrita anteriormente.

Sin embargo, se ha aclarado ahora que los óxidos a base de Mg-Al-O 1 existen en la parte central de la inclusión para estar encerrados por los óxidos a base de Ca-Al 2a y los oxisulfuros a base de Ca-Al 2b. Se ha comprobado que cuando emerge la morfología de inclusión mostrada en la Fig. 2, el número total de inclusiones se reduce. Esta inclusión puede tener una morfología en la que los carbonitruros o carburos que contienen Ti 3 están presentes en una periferia completa de los óxidos a base de Ca-Al 2a y los oxisulfuros a base de Ca-Al 2b. La inclusión puede incluir únicamente cualquiera de los óxidos a base de Ca-Al 2a o los oxisulfuros a base de Ca-Al 2b.

1-4-3. Mecanismo de formulación de inclusiones y mecanismo de reducción del número total de inclusiones

Los mecanismos relacionados con la morfología de inclusión antes mencionada pueden explicarse de la siguiente manera.

Cuando Mg existe en el acero, Mg comienza la reacción de desoxidación antes de Al y Ca ya que es un elemento desoxidante fuerte. Los óxidos a base de Mg-Al-O 1 se generan de este modo antes de los óxidos a base de Ca-Al 2a y los oxisulfuros a base de Ca-Al 2b. Dado que el Mg inicia la reacción de desoxidación incluso a una menor sobresaturación que los de los otros elementos debido a su poder desoxidante, las inclusiones se hacen pequeñas en tamaño. Es decir, cuando el contenido de Mg está dentro de un intervalo predeterminado, se generan preferentemente óxidos a base de Mg-Al-O 1. A continuación, utilizando estos óxidos finos a base de Mg-Al-O 1

como núcleos de generación, se generan en sus superficies los óxidos a base de Ca-Al 2a y los oxisulfuros a base de Ca-Al 2b, y utilizando de nuevo los mismos como núcleos de generación, se generan adicionalmente en sus superficies carbonitruros o carburos 3 que contienen Ti durante la solidificación. Como resultado, se completa la morfología de inclusión como se muestra en la Fig. 2. En este momento, puesto que la formación de la inclusión se origina a partir de óxidos finos a base de Mg-Al-O 1, las inclusiones finales resultantes son también finas, y las inclusiones gruesas se reducen consiguientemente.

Sin embargo, cuando el contenido de Mg en acero es inferior a 1,0 ppm, las inclusiones finales pueden ampliarse ya que los óxidos finos a base de Mg-Al-O no se generan como orígenes. Por otro lado, cuando el contenido de Mg en acero es superior a 5,0 ppm, los óxidos a base de Mg-Al-O 1 pueden llegar a ser grandes debido a que la reacción de desoxidación de Mg se produce excesivamente, dando como resultado inclusiones finales ampliadas.

Es decir, se encuentra que la morfología de inclusión es cambiada como resultado del cambio en el proceso de generación de las inclusiones mediante el control del contenido de Mg en acero, por lo que se pueden reducir las inclusiones gruesas.

2. Procedimientos de control del contenido de Mg en el acero e inclusiones

2-1. Procedimiento de control del contenido de Mg en acero.

A continuación se describirán los procedimientos de control del contenido de Mg en acero e inclusiones. En primer lugar, se describe el procedimiento de control del contenido de Mg en acero.

Un primer procedimiento consiste en añadir directamente Mg al acero fundido. En este procedimiento, se añade el metal Mg o aleación de Mg sola o una mezcla de Mg o aleación de Mg con un compuesto tal como CaO o MgO.

Esta adición puede llevarse a cabo soplando Mg en acero fundido o mediante el uso de un alambre recubierto de hierro, de forma similar al caso mencionado después de Ca. La cantidad de adición (por tonelada de acero fundido) se ajusta deseablemente a 0,05 a 0,2 kg/tonelada en términos de contenido de Mg puro. Cuando la cantidad de adición es inferior a 0,05 kg/tonelada, no se puede aumentar el contenido de Mg en acero y la adición en una cantidad superior a 0,2 kg/tonelada puede dar lugar a un contenido de Mg en acero superior a 5,0 ppm.

La adición de Mg se realiza deseablemente en una etapa terminal de refinado secundario, y adicionalmente deseablemente justo antes de la colada. Esto es para minimizar el cambio en el contenido de Mg en el acero debido a que el Mg se evapora del acero fundido. La adición justo antes de la colada se puede realizar, por ejemplo, por adición en acero fundido dentro de la artesa de colada de una máquina de colada continua.

Un segundo procedimiento consiste en suministrar indirectamente Mg al acero fundido mediante el uso de escoria y refractario. Dado que el refractario o escoria contiene generalmente MgO, este MgO se utiliza como una fuente de Mg para el acero fundido. Cuando el refractario no contiene MgO, sólo la escoria se usa como fuente de Mg.

Basándose en el principio de que Al, Ca y similares en acero fundido presentan la reacción de reducción del MgO incluido en el refractario o escoria, el Mg reducido se suministra al acero fundido. Esta reacción de reducción progresa suavemente ya que el Mg tiene un fuerte poder desoxidante y MgO es estable. Por lo tanto, el segundo procedimiento es adecuado para controlar el contenido de una pequeña cantidad de Mg en acero fundido. Específicamente, el segundo procedimiento se lleva a cabo de la siguiente manera.

En general, se controla la composición refractaria de manera que el contenido de MgO en la escoria es no menos de 5% puesto que la composición refractaria es constante. Aunque el MgO en la escoria se incrementa también por la reacción de la escoria con el refractario, se puede añadir MgO a la escoria si el MgO en la escoria es insuficiente. Este tratamiento de adición de MgO se realiza deseablemente en una etapa temprana del proceso de fabricación de acero tal como durante el vertido de un convertidor a una cuchara de colada o antes de comenzar el refinado secundario, porque la reacción de MgO con acero fundido es lenta como se ha descrito anteriormente.

Cuando se pone un elemento desoxidante como Al en el acero fundido, se comienza la reacción de MgO con el acero fundido para aumentar gradualmente el contenido de Mg en el acero fundido. Dado que la proporción creciente de contenido de Mg en este momento depende del contenido del elemento desoxidante tal como Al, Ca o similar o la composición de escoria en el acero fundido, pero es constante si el contenido del elemento desoxidante o la composición de escoria es constante, el contenido final de Mg en el acero fundido depende únicamente del tiempo de tratamiento. Por lo tanto, se obtiene una relación entre la cantidad de adición del elemento desoxidante y el tiempo de tratamiento a partir de registros de cambios temporales del contenido de Mg en el acero fundido en el proceso de fabricación de acero, con lo cual se puede controlar el contenido de Mg en el acero fundido en base a la relación adquirida. Este procedimiento es ventajoso tanto en términos de tiempo como de coste, puesto que el tratamiento de adición de Mg es innecesario, y el control estricto del tiempo de tratamiento, la adición del elemento desoxidante y la composición de escoria son suficientes como control.

De los dos procedimientos anteriormente mencionados para controlar el contenido de Mg en acero, se prefiere el segundo procedimiento cuando se realizan simultáneamente los controles de contenido de Mg en acero e

inclusiones.

Dado que los constituyentes de inclusión a base de Mg se utilizan como núcleos de inclusiones relevantes en el acero de la presente invención, es importante que los constituyentes de inclusión que forman los núcleos estén uniformemente y homogéneamente distribuidos en el acero. Con el fin de tener los constituyentes de inclusión uniformemente y homogéneamente en acero, es necesario equilibrar la reacción entre el acero fundido y el constituyente de inclusión. Aunque el equilibrio de la reacción puede alcanzarse extendiendo el tiempo de tratamiento, esto no es viable comercialmente. Además, cuando el elemento desoxidante tal como el metal Mg se añade al acero fundido adoptando el primer procedimiento, la consecución de constituyentes de inclusión uniformes y homogéneos puede verse afectada ya que se forman diversos tipos de inclusiones debido a la distribución de concentración que se produce hasta que el Mg añadido es uniformemente mezclado con el acero fundido

Por otro lado, ya que se utiliza la reacción de escoria-acero fundido, el segundo procedimiento no causa tal distribución de concentración que debería ocurrir debido al retraso de la mezcla uniforme de Mg. Además, dado que la escoria es la misma que los óxidos a base de Mg-Al-O que forman núcleos, se puede evitar que los constituyentes de inclusión relevantes sean heterogéneos utilizando el equilibrio en la reacción de acero fundido-escoria-inclusiones/constituyentes.

2-2. Factores específicos en el segundo procedimiento

Los factores específicos en el segundo procedimiento incluyen factores de escoria y factores de desoxidación como se describe a continuación.

2-2-1. Factores de escoria

En primer lugar, se describirán los factores de escoria en el segundo procedimiento. La escoria a utilizar debe tener una composición tal que el contenido de CaO es no menos que 40%, el contenido de MgO es no menos que 5%, y un contenido total de óxidos de Fe y óxidos de Mn es no más que 3% en la escoria. Además, al controlar el contenido de MgO en la escoria hasta no más que el 15% y el contenido de CaO en la escoria hasta no más del 70%, se mejora la precisión del control del contenido de Mg en acero.

Cuando el contenido de MgO en la escoria es inferior al 5%, el contenido de Mg en el acero fundido no puede ser aumentado, y cuando es superior al 15%, la capacidad de control del contenido de Mg en el acero se deteriora ya que la fluidez de la escoria se deteriora para reducir la velocidad de reacción de la reacción de escoria -acero fundido.

Cuando el contenido de CaO en la escoria es inferior al 40%, el MgO en la escoria no puede ser sometido a reacción reductora para ser suministrado al acero fundido ya que la actividad de oxígeno en la interfase metal-escoria no puede ser suficientemente disminuida. Cuando el contenido de CaO en la escoria es superior al 70%, la capacidad de control del contenido de Mg en el acero se deteriora debido al deterioro de la fluidez de la escoria.

Cuando el contenido total de óxidos de Fe y óxidos de Mn en la escoria es superior al 3%, el MgO en la escoria no puede ser sometido a una reacción reductora para ser suministrado al acero fundido, ya que la actividad de oxígeno en la interfase metal-escoria no puede ser suficientemente disminuida.

Además, la cantidad de escoria en uso (por tonelada de acero fundido) se ajusta deseablemente a no menos de 10 kg/tonelada y no más de 20 kg/tonelada. Cuando la cantidad de escoria es inferior a 10 kg/tonelada, la cantidad absoluta de MgO es insuficiente, y cuando la cantidad es mayor de 20 kg/tonelada, el tiempo necesario para igualar la composición de escoria se extiende.

2-2-2. Factores de desoxidación

A continuación, se describen factores de desoxidación en el segundo procedimiento. Las inclusiones relevantes se pueden controlar adicionalmente con precisión, además del contenido de Mg en acero fundido, mediante la satisfacción de los factores de desoxidación del acero fundido después de satisfacer los factores de escoria antes mencionados. Los elementos desoxidantes utilizados en el control son Al y Ca.

2-2-2-1. Factores para Al

En primer lugar, se describen factores para Al. En general, dado que la desoxidación se realiza suficientemente cuando el contenido de Al en acero fundido es no menos 0,01%, el refinado se realiza normalmente con un contenido de Al en acero fundido en el intervalo de aproximadamente 0,01 a 0,05%. Aunque el Mg puede ser controlado si el contenido de Al en el acero fundido se controla continuamente hasta un intervalo estrecho dentro de un intervalo de contenido tal, esto provoca la extensión del tiempo de refinado y el deterioro de la precisión en el control morfológico de las inclusiones. Por lo tanto, como procedimiento para evitarlos, se puede adoptar aumentar el contenido de Al en el acero fundido a 0,05% o más durante no menos que 1 minuto en el refinado secundario tal como HR.

Es extremadamente eficaz para la reducción de MgO en la escoria y disminución de óxido de Fe y óxido de Mn en la

escoria aumentar el contenido de Al en el acero fundido incluso en un tiempo tan corto como 1 minuto y la precisión de control de Mg e inclusiones en el acero se mejora en consecuencia.

2-2-2-2. Factores para Ca

5 Finalmente, se describen los factores para Ca. Ca es un elemento importante que forma inclusiones, de forma similar a Mg, y el siguiente procedimiento se utiliza eficazmente para hacer que las inclusiones a base de Mg sean núcleos.

10 Para hacer que las inclusiones a base de Mg sean núcleos, no hace falta decir que la adición de Ca debe realizarse después de que el contenido de Mg en acero fundido esté suficientemente estabilizado. Sin embargo, es más necesario inhibir el Ca de promover la reacción de reducción del MgO en la escoria por su reacción con la escoria y además inhibir el avance excesivo de la reacción de Ca con las inclusiones a base de Mg no sea que incluso los núcleos de las inclusiones deban ser reducidos por Ca.

Para satisfacer estos factores, es necesario añadir Ca en ausencia de la escoria, y detener la reacción por moldeo rápido y solidificación tan pronto como se añade Ca. Para satisfacer estas condiciones, es más deseable realizar la adición de Ca dentro de la artesa de colada de la máquina de colada continua.

15 La cantidad de adición de Ca (por tonelada de acero fundido) debe ser no menos de 0,02 kg/tonelada y no más de 0,05 kg/tonelada. Esta cantidad de adición de Ca es extremadamente baja, en comparación con una cantidad general de adición de Ca. La razón es que Ca puede reducir los núcleos si la cantidad de adición de Ca es más de 0,05 kg/tonelada. Por otro lado, cuando la cantidad de adición de Ca es inferior a 0,02 kg/tonelada, no se forman suficientes inclusiones a base de Ca para encerrar los núcleos.

20 Como se ha descrito anteriormente, para controlar las inclusiones no metálicas relevantes en el acero previsto por la presente intención, que tiene un contenido de Mg en acero de no menos que 1,0 ppm y no más que 5,0 ppm y está compuesto de dos o más elementos de Ca, Al, Mg, Ti y Nb y dos o más elementos de O, S y N en una morfología en la que existe un óxido a base de Mg-Al-O en la parte central de la inclusión, un óxido a base de Ca-Al o un oxisulfuro a base de Ca-Al encierra el óxido a base de Mg-Al-o, y además existen carbonitruros o carburos que contienen Ti en una periferia completa o parcial del óxido a base de Ca-Al u oxisulfuro a base de Ca-Al, es importante aumentar temporalmente el contenido de Al en el acero fundido a 0,05% o más después de controlar la composición de la escoria en un intervalo adecuado, y añadir aún no menos que 0,02 kg/tonelada y no más que 0,05 Kg/tonelada de Ca dentro de la artesa de la máquina de carcasa continua.

3. Condiciones de producción preferibles para lograr la morfología de inclusión

30 Las condiciones preferidas de producción de acero para conseguir tal morfología de inclusión se describirán con ejemplos de procesos de producción generales tales como convertidor, refinado secundario y colada continua.

3-1. Control de Sulfuros

35 En primer lugar, se describirá el control de los sulfuros. Cuando se baja el contenido de S en acero, se reduce la cantidad de sulfuros u oxisulfuros formados, y las inclusiones de los mismos se hacen más pequeñas en tamaño y menos en número. Para tener menos inclusiones e inclusiones más pequeñas, el contenido de S en acero es preferentemente no más que 0,002%, y más preferiblemente no más que 0,001%.

40 Para obtener un contenido de S en acero, puede ser necesario un tratamiento de desulfuración en refinado secundario además del tratamiento de desulfuración en el tratamiento preliminar con arrabio caliente. La desulfuración en el refinado secundario se realiza por soplado de gas al acero fundido después de producir una escoria que tiene capacidad de desulfuración sobre el acero fundido, o por soplado de un flujo de desulfuración en acero fundido o pulverización sobre la superficie de acero fundido. En el tratamiento que utiliza el flujo de desulfuración, se puede aplicar cada uno de un procedimiento para realizar el tratamiento bajo la atmósfera y un procedimiento para realizar el tratamiento a presión reducida mediante el uso de HR o similar.

3-2. Control de óxidos

45 Con respecto a los óxidos, también el efecto de tener menos inclusiones puede desarrollarse disminuyendo el contenido de O en acero, similar al control de las inclusiones de sulfuro mediante la reducción del contenido de S en el acero. Para asegurar este efecto, el contenido de O en el acero es preferentemente no más que 0,0015%, y más preferentemente no más que 0,0010%.

50 Para reducir el contenido de O en el acero, son eficaces dos procedimientos representados por la desoxidación intensificada y la eliminación de inclusiones en acero fundido.

A pesar de que es eficaz fijar el contenido de Al en 0,01% para la desoxidación intensificada, la desoxidación puede realizarse adicionalmente por el procedimiento de refinado de escoria antes mencionado de fijación del contenido de CaO en escoria a no menos que 40%, un procedimiento para ajustar el contenido total de óxidos de Fe y óxidos de Mn en escoria hasta no más que 3%, o similar.

La eliminación de las inclusiones se puede realizar soplando gas inerte en acero fundido, haciendo circular el acero fundido por el uso de un dispositivo de tratamiento al vacío tal como HR, o similar.

- 5 La adición de Ca puede realizarse soplando metal Ca o aleación de Ca o un material que los contiene en acero fundido, realizando la adición mediante el uso de alambre recubierto de hierro, o similar, y también son aplicables otros procedimientos. La adición de Ca se realiza deseablemente después de la desulfuración en el refinado secundario. Esto es para inhibir la reacción de Ca con S. El contenido de Ca es preferentemente no más de 0,002%, y más preferiblemente no más de 0,0012%. La razón es que un contenido aumentado de Ca intensifica el efecto de desoxidación pero conduce a la activación de la formación de CaS o similares.

3-3. Control de carbonitruros

- 10 Aunque la cantidad de carbonitruros formados se puede reducir disminuyendo el contenido de C o Ti, los contenidos de estos elementos no se pueden reducir ya que contribuyen a mejorar la resistencia del metal base como se ha descrito anteriormente. Por lo tanto, bajar el contenido de N es efectivo para el control de carbonitruros. En particular, el contenido de N es preferentemente no más que 0,004%, y más preferiblemente no más que 0,003%.

- 15 La técnica de control caracterizada por una combinación de Ca y Ti, que se propone en la Literatura patente 4 por el presente solicitante, se puede usar en combinación.

3-4. Otras condiciones preferentes

- 20 Como se ha mencionado anteriormente, el contenido de O en acero es deseablemente no más de 0,0015%, y además deseablemente no más de 0,0010%. La morfología de inclusión mostrada en la Fig. 2 se puede obtener fácilmente con un contenido de O en acero de no más que 0,0015%, y sustancialmente todas las inclusiones muestran la morfología que se muestra en la misma figura con no más de 0,0010%.

- 25 El lantánido tal como La, Ce o Nd se puede agregar al acero de la presente invención. Estos elementos tienen el efecto de estabilizar el contenido de Mg además de reducir las actividades de O y S. El contenido deseable de lantánido es no menos que 0,001% y no más que 0,05% en total. El efecto es insuficiente con un contenido por debajo de 0,001%, y las inclusiones previstas por la presente invención no pueden obtenerse con un contenido superior al 0,05% ya que las inclusiones se cambian a oxisulfuros a base de lantánidos tales como Ce_2O_2S .

El acero de la presente invención se produce deseablemente usando un convertidor, una HR y una máquina de colada continua. El refinado por soplado de gas puede realizarse antes o después del tratamiento de HR. Dado que la precisión de control de la composición de escoria se mejora por lo tanto, la exactitud de control de la morfología de inclusión puede mejorarse aún más.

- 30 Cuando se realiza el ajuste de la temperatura en HR, se puede realizar un tratamiento para hacer reaccionar el oxígeno con Al y Si en el acero fundido por adición de gas oxígeno o óxidos sólidos al acero fundido. Este tratamiento se realiza preferentemente en una etapa inicial de HR, ya que el oxígeno añadido interrumpe el control del contenido de Mg por la reacción de escoria-metal.

EJEMPLOS

- 35 Para confirmar el efecto sobre las características del acero para tubos de acero de la presente invención, se realizó la siguiente prueba y se evaluaron los resultados.

1. Condiciones de prueba

- 40 Después de refinar un acero de baja aleación en un convertidor, el ajuste de la composición y el ajuste de la temperatura se realizaron por tratamiento con vacío HR. Se vertió MgO en un cucharón durante el llenado desde el convertidor para ajustar el contenido de MgO en escoria de 5 a 10%. El tiempo entre la entrada del convertidor y el tratamiento de HR fue de 1 hora.

- 45 Las composiciones de acero se muestran en la Tabla 1. Las Pruebas No. 1 a 3 son ejemplos inventivos que satisfacen la limitación del primer acero inventivo, las Pruebas No. 4 a 6 son ejemplos inventivos que satisfacen la limitación del segundo acero inventivo y las Pruebas No. 7 A 9 son ejemplos inventivos que satisfacen las limitaciones del segundo acero inventivo con condiciones de producción preferidas. Las Pruebas No. 10 a 15 son ejemplos comparativos que no satisfacen ninguna limitación del primer acero inventivo y del segundo acero inventivo.

[Tabla 1]

Tabla 1

Prueba No.	Clasificación	Composiciones químicas (% en masa, siendo el resto Fe e impurezas)															
		C	Si	Mn	S	P	Al	Ti	Ca	N	Cr	Mo	Nb	Zr	V	B	Mg
1	Ejemplo inventivo	0,27	0,27	0,41	0,0015	0,004	0,031	0,014	0,0004	0,0049	0,51	0,71	-	-	-	-	0,00012
2	Ejemplo inventivo	0,34	0,11	0,42	0,0007	0,004	0,032	0,013	0,0008	0,0045	0,51	0,69	-	-	-	-	0,00035
3	Ejemplo inventivo	0,28	0,28	0,41	0,0013	0,003	0,035	0,014	0,0025	0,0032	1,03	0,72	-	-	-	-	0,00048
4	Ejemplo inventivo	0,29	0,31	0,4	0,0004	0,005	0,031	0,015	0,0015	0,0049	0,98	0,73	0,005	0,005	-	0,0015	0,00013
5	Ejemplo inventivo	0,31	0,28	0,41	0,0005	0,006	0,045	0,014	0,0013	0,0048	0,53	0,71	0,011	0,015	-	0,0013	0,00027
6	Ejemplo inventivo	0,28	0,29	0,42	0,0009	0,005	0,037	0,013	0,0009	0,0044	0,51	0,72	0,023	-	0,05	0,0009	0,0005
7	Ejemplo inventivo	0,26	0,31	0,41	0,0011	0,004	0,047	0,015	0,0032	0,0043	1,01	0,72	0,018	-	0,22	0,0003	0,00011
8	Ejemplo inventivo	0,29	0,28	0,41	0,0003	0,005	0,042	0,016	0,0011	0,0041	1,03	0,71	0,032	-	0,07	0,0018	0,00033
9	Ejemplo inventivo	0,3	0,25	0,42	0,0008	0,005	0,044	0,017	0,0009	0,0035	0,51	0,73	0,021	-	-	0,0012	0,00049
10	Ejemplo comparativo	0,27	0,27	0,42	0,0013	0,004	0,035	0,013	0,0004	0,0045	0,53	0,73	-	-	-	-	0,00008
11	Ejemplo comparativo	0,31	0,12	0,41	0,0009	0,004	0,034	0,012	0,0008	0,0043	0,51	0,71	-	-	-	-	0,00053
12	Ejemplo comparativo	0,29	0,28	0,42	0,0012	0,003	0,041	0,014	0,0013	0,0041	0,98	0,69	-	-	-	-	0,00092
13	Ejemplo comparativo	0,31	0,31	0,41	0,0005	0,005	0,037	0,021	0,0019	0,0031	1,04	0,71	0,0006	0,004	-	0,0016	-
14	Ejemplo comparativo	0,28	0,14	0,4	0,0005	0,005	0,038	0,015	0,0021	0,0032	0,49	0,73	0,012	0,017	-	0,0011	0,0011
15	Ejemplo comparativo	0,34	0,32	0,43	0,0006	0,006	0,041	0,013	0,0005	0,0042	0,52	0,74	0,025	-	0,06	0,0007	0,0008

ES 2 616 107 T3

Para las Pruebas No. 1 a 6, 10 a 12, 14 y 15, se añadió un alambre metálico de Mg al acero fundido dentro de la cuchara tras el tratamiento con HR, y se añadió posteriormente un alambre de CaSi.

5 Para las Pruebas No. 7 a 9, se añadieron CaO y MgO durante el llenado desde el convertidor para controlar el contenido de CaO en la escoria de 55 a 65%, el contenido de MgO hasta 8 a 12% y un contenido total de óxidos de Fe y Mn en escoria hasta no más que 1,5%, y luego, el contenido de Al en acero fundido al inicio del tratamiento de HR fue controlado a 0,07%. Para las Pruebas No. 7 a 9, se añadió únicamente Ca de 0,03 kg / tonelada a la artesa sin añadir metal Mg.

10 El acero fundido se procesó para producir un lingote redondo de 220 a 360 mm de diámetro por colada continua. Se realizó el siguiente laminado y el tratamiento térmico al lingote redondo moldeado para evaluar la resistencia a la corrosión.

15 El lingote redondo moldeado se sometió a perforación y laminación para formar una envoltura hueca, seguido por laminación en caliente y ajuste dimensional con un molino de mandril y un reductor de estiramiento bajo condiciones generalmente empleadas, produciendo de este modo tubos de acero sin costura. Estos tubos de acero se templaron calentando a 920°C y luego se ajustaron a un nivel de resistencia a la elasticidad de 758 MPa o superior (inferior a 862 MPa) correspondiente al grado 110 ksi y un nivel de resistencia a la elasticidad de 862 MPa o más correspondiente al grado 125 ksi seleccionando la temperatura de templado.

2. Condiciones de evaluación de la resistencia a la corrosión

Con respecto a los tubos de acero que fueron sometidos a tratamiento térmico y examinados en cuanto a resistencia y dureza, se realizó una prueba de evaluación de la resistencia SSC.

20 Se realizó una evaluación de grado 110 ksi (límite elástico de 758 a 862 MPa) para una muestra de ensayo de corrosión por estrés que comprendía 2 mm de espesor, 10 mm de ancho y 75 mm de longitud que se muestreó de cada tubo de acero para ensayo.

25 Se suministró una cantidad predeterminada de deformación a la muestra de ensayo mediante curvado de cuatro puntos de acuerdo con un procedimiento especificado en la norma ASTM 039 para aplicar la tensión correspondiente al 90% del límite elástico del acero de ensayo a la muestra de ensayo. Al ser sumergido en la solución que comprendía agua salina al 5% de 25 °C que se saturó con 10 atm de sulfuro de hidrógeno, la muestra de ensayo se encapsuló en un autoclave junto con un montaje de ensayo. Se introdujo a continuación en el autoclave agua salina al cinco por ciento, mientras que se dejó una cámara para desairear la solución, se introdujo y selló entonces en el autoclave gas sulfuro de hidrógeno de una presión predeterminada y este gas sulfuro de hidrógeno presurizado se saturó a la fase líquida agitando la fase líquida. Después de que el autoclave se selló, se mantuvo a 25 °C durante 720 horas mientras se agitaba la solución a una velocidad de 100 revoluciones por minuto, y después se despresurizó para extraer la muestra de ensayo.

30 La determinación del agrietamiento se realizó mediante observación visual y, en el caso en que la determinación visual es difícil, incrustando la muestra de ensayo ensayada en resina y observando microscópicamente una sección transversal de la misma.

35 La evaluación del grado 125 ksi (límite elástico de 862 a 965 MPa) se realizó a una pieza de prueba de tracción de barra redonda de 6,35 mm de diámetro, que se muestreó en paralelo a una dirección longitudinal del tubo de acero.

40 La tensión correspondiente al 90% del límite de elasticidad real se aplica continuamente a la pieza de ensayo durante 720 horas en ácido acético al 2,5% + acetato de sodio al 0,41% + solución salina al 5% de 25 °C, que se saturó con 0,1 atm de gas sulfuro de hidrógeno con el resto de dióxido de carbono, por un procedimiento de acuerdo con NACE-TM-0177-A-2005, y posteriormente se comprueba en cuanto a fracturas.

2. Resultados de la prueba

45 Con respecto a las piezas de ensayo sometidas al ensayo en las condiciones antes mencionadas, la evaluación se realizó usando la morfología de inclusión, el número total de inclusiones y la tasa de fractura como indicadores de evaluación. Los resultados de la prueba se muestran en la Tabla 2.

[Tabla 2]

Tabla 2

Prueba No.	Clasificación	Morfología de inclusión	Índice de cantidad	Tasa de fractura (110ksi)	Tasa de fractura (125ksi)
1	Ejemplo inventivo	o	1	1,3	1,6
2	Ejemplo inventivo	o	0,95	0,9	1,2
3	Ejemplo inventivo	o	0,97	1,2	1,1
4	Ejemplo inventivo	o	1,02	0,3	0,2
5	Ejemplo inventivo	o	0,98	0,2	0,2
6	Ejemplo inventivo	o	0,91	0,3	0,1
7	Ejemplo inventivo	o	0,85	0	0
8	Ejemplo inventivo	o	0,86	0	0
9	Ejemplo inventivo	o	0,82	0	0
10	Ejemplo comparativo	x	3,23	10,3	15,2
11	Ejemplo comparativo	x	1,28	13,1	11,5
12	Ejemplo comparativo	x	8,52	14,5	13,3
13	Ejemplo inventivo	x	9,12	18,9	17,5
14	Ejemplo comparativo	x	9,75	11,3	12,1
15	Ejemplo comparativo	x	5,35	15,3	13,1

Como indicador de evaluación de la resistencia a la corrosión, se utilizó la tasa de fractura. La tasa de fractura se calculó, en base a los resultados de la prueba, de acuerdo con la siguiente expresión (1) tanto para el grado 110 ksi como para el grado 125 ksi.

$$5 \quad \text{Tasa de fractura} = \frac{\text{(El número de piezas de ensayo fracturadas de todas las piezas de ensayo)}}{\text{(El número total de piezas de ensayo)}} \times 100 \quad (1)$$

10 Las mismas piezas de ensayo se observaron dentro de un campo visual de 10 mm x 10 mm en una ampliación de 1000 x mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido para medir el número de inclusiones de no menos que 1 µm de tamaño. El total de todo el número de óxidos, oxisulfuros y carbonitruros se definió como el número total de inclusiones como se ha descrito anteriormente. En la Tabla 2, además, el número total de inclusiones se indexó utilizando el número total de inclusiones de la Prueba No. 1 como referencia y se organizó en términos de índice de cantidad.

15 Como resultado de la observación de SEM, una morfología de inclusión que corresponde a la morfología mostrada en la Fig. 2 descrita anteriormente y una morfología de inclusión distinta de la morfología mostrada en la misma figura se mostró mediante x en la columna de morfología de inclusión de la Tabla 2. Más específicamente, se investigó la morfología de inclusión usando SEM y EDS, donde 30 recuentos de las inclusiones de no menos que 1 µm de tamaño se seleccionan al azar y el análisis de elementos para las inclusiones se llevó a cabo utilizando EDS. Según el análisis de los elementos de EDS, la muestra en la que 15 o más recuentos de inclusiones corresponden a la morfología mostrada en la Fig. 2 se evaluó como o, y aquella en la que menos de 15 recuentos de inclusiones corresponden a la morfología mostrada en la Fig. 2 se evaluó como x.

25 Por comparación de los resultados de ensayo de las Pruebas No. 1, 2 y 3 que satisfacen la limitación del primer acero inventivo con respecto a las composiciones químicas que incluyen el contenido de Mg y la morfología de inclusión, como se muestra en la Tabla 2, con los resultados de las Pruebas No. 10, 11 y 12 que no satisfacen ninguna de las limitaciones del primer acero de la invención y del segundo acero de la invención, el número de inclusiones fue tan pequeño como 0,95 a 1 en las Pruebas No. 1, 2 y 3, en comparación con 1,28 a 8,52 en las Pruebas No. 10, 11 y 12. Esto podría confirmar que el número total de inclusiones se puede reducir satisfaciendo las limitaciones de la presente invención. La tasa de fractura fue también tan baja como 0,9 a 1,6 en las Pruebas No. 1, 2 y 3, en comparación con 10,3 a 15,2 en las Pruebas No. 10, 11 y 12.

30 Por comparación de los resultados de ensayo de las Pruebas No. 4, 5 y 6 que satisfacen la limitación del segundo acero de la invención con los resultados de ensayo de las Pruebas No. 13, 14 y 15 que no satisfacen ninguna de las limitaciones del primer acero de la invención y el segundo acero de la invención, la tasa de fracturas de las Pruebas No. 13, 14 y 15 fue del 11,3 al 18,9%, que era dos dígitos mayor que 0,1 a 0,3% de la tasa de fractura en las Pruebas No. 4, 5 y 6.

Además, se encontró que las Pruebas No. 4, 5 y 6 eran excelentes en resistencia a la corrosión, con la tasa de fractura reducida de 0,1 a 0,3 por la adición de elementos de aleación, en comparación con las Pruebas No. 1, 2 y 3 con menos elementos de aleación.

5 Además, entre los ejemplos inventivos, las Pruebas No. 7, 8 y 9 en las que se optimizó el método de tratamiento de acero fundido se redujeron adicionalmente en el número de inclusiones, en comparación con las Pruebas No. 1 a 6, y la tasa de fractura en ellas fue 0. Así, mediante el control activo de las composiciones de acero y las inclusiones, los efectos del acero de la presente invención se pueden estabilizar a alto nivel.

10 Como se ha descrito anteriormente, el número de inclusiones se puede reducir satisfaciendo la limitación del primer acero inventivo, y se puede mejorar la resistencia a la corrosión del acero, satisfaciendo la limitación del segundo acero inventivo.

Aplicabilidad industrial

15 El acero para tubos de acero de la presente invención es excelente en limpieza con menos inclusiones gruesas nocivas, y utilizable como un material de acero para tubos de acero, y entubados, tubos, tubos de perforación de excavación, collares de perforación, etc. para pozos de petróleo o de gas natural y puede mejorar simultáneamente varias características de los mismos. Este acero también es fácil de fabricar y controlar.

Lista de signos de referencia

1: óxidos a base de Mg-Al-O

2a: óxidos a base de Ca-Al

2b: oxisulfuros a base de Ca-Al

20 3: carbonitruros o carburos que contienen Ti

EP 11 792 102.3

Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation

18096R-EP

REIVINDICACIONES

1. Un acero para tubos de acero con excelente resistencia a la fisuración bajo tensión por sulfuro que comprende, en % en masa:
- C: 0,2 a 0,7%;
- 5 Si: 0,01 a 0,8%;
- Mn: 0,1 a 1,5%;
- S: no más que 0,005%;
- P: no más que 0,03%;
- Al: 0,0005 a 0,1%;
- 10 Ti: 0,005 a 0,05%;
- Ca: 0,0004 a 0,005%;
- N: no más que 0,007%;
- Cr: 0,1 a 1,5%;
- Mo: 0,2 a 1,0%; y
- 15 opcionalmente uno o más de Nb: 0,005 a 0,1%, Zr: 0,005 a 0,1%, V: 0,005 a 0,5% y B: 0,0003 a 0,005%;
- siendo el resto Fe, Mg e impurezas, caracterizado porque:
- el contenido de Mg en el acero es no menos que 1,0 ppm y no más que 5,0 ppm;
- e inclusiones no metálicas de no menos que 50% del número total de aquellas en el acero, cada uno de los cuales tiene el tamaño máximo a granel de no menos que 1 μm y que comprende dos o más elementos de Ca, Al, Mg, Ti y Nb y dos o más elementos de O, S y N tienen una morfología tal que existen óxidos a base de Mg-Al-O en la parte central de la inclusión, óxidos a base de Ca-Al y/o oxisulfuros a base de Ca-Al encierran los óxidos a base de Mg-Al-O, carbonitruros o carburos que contienen Ti además existen en una periferia completa o parcial de los óxidos a base de Ca-Al y/o oxisulfuros a base de Ca-Al,
- 20 con la condición de que el acero no tiene una composición, en % en masa, C: 0,27, Si: 0,29, Mn: 0,45, P: 0,006, S: 0,0012, Cr: 0,51, Mo: 0,69, Ti: 0,017, Al: 0,039, N: 0,0044, O: 0,0009, B: 0,0010, V: 0,09, Nb: 0,011, Ca: 0,0004, y Mg: 0,0002, siendo el resto Fe e impurezas;
- 25 además con la condición de que el acero no tiene una composición, en % en masa, C: 0,26, Si: 0,28, Mn: 0,46, P: 0,011, S: 0,0005, Cr: 1,03, Mo: 0,68, Ti: 0,013, Al: 0,026, N: 0,0044, O: 0,0010, B: 0,0011, V: 0,09, Nb: 0,013, Ca: 0,0011, y Mg: 0,0003, siendo el resto Fe e impurezas.
- 30 2. El acero para tubos de acero de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido de Mg en el acero es, en masa, 1,2 a 4,8 ppm.
3. El acero para tubos de acero de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el contenido de Mg en el acero es, en masa, 1,4 a 4,6 ppm.
- 35 4. El acero para tubos de acero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el contenido de C es, en masa, 0,24 a 0,40%.
5. El acero para tubos de acero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el contenido de Mn es, en masa, 0,25 a 0,80%.
6. El acero para tubos de acero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el contenido de P es, en masa, como mucho 0,012%.
- 40 7. El acero para tubos de acero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el contenido de Ti es, en masa, 0,008 a 0,035%.
8. El acero para tubos de acero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el contenido de Cr es, en masa, 0,5 a 1,2%.
9. El acero para tubos de acero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el

ES 2 616 107 T3

contenido de Mo es, en masa, 0,25 a 0,85%.

10. El acero para tubos de acero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el contenido de Nb es, en masa, en el intervalo de 0,008 a 0,05%.

5 11. El acero para tubos de acero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el contenido de Zr es, en masa, en el intervalo de 0,008 a 0,05%.

12. El acero para tubos de acero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el contenido de V es, en masa, en el intervalo de 0,01 a 0,25%.

13. Un tubo de acero con excelente resistencia a la fisuración bajo tensión por sulfuro, que comprende el acero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

10 14. Uso del acero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para un tubo de acero, en particular para un tubo de acero para pozo de petróleo o pozo de gas natural.

FIG. 1

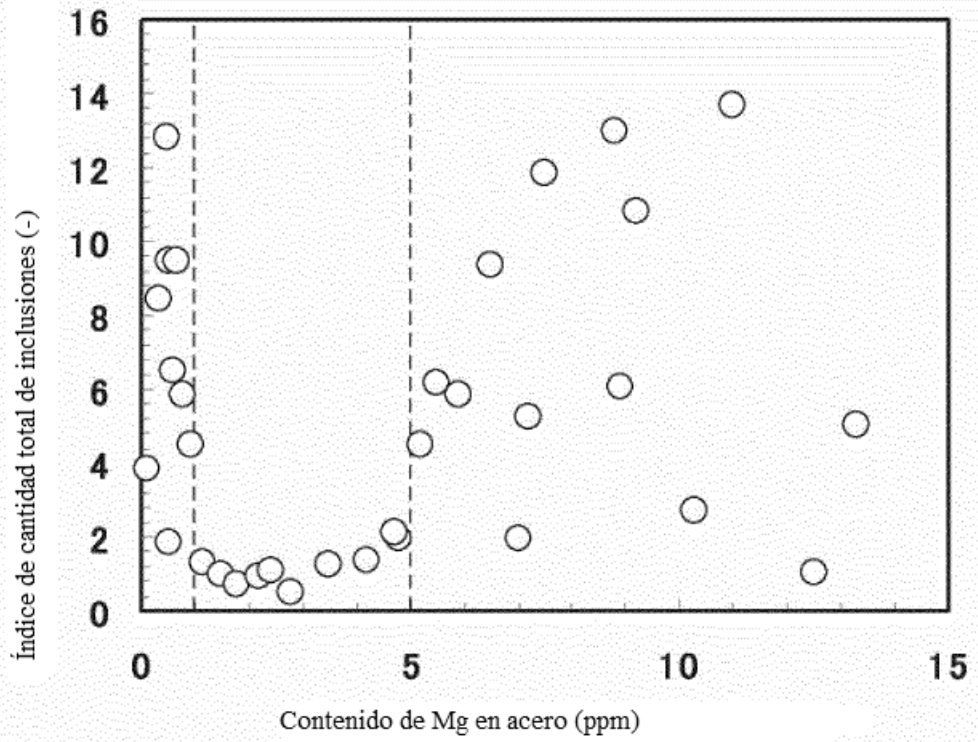


FIG. 2

