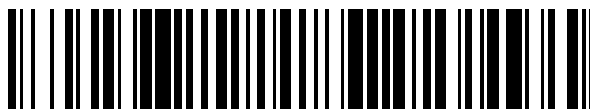


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 095**

51 Int. Cl.:

C21C 7/064	(2006.01) C22C 38/02	(2006.01)
C21C 7/00	(2006.01)	
C21C 7/04	(2006.01)	
C21C 7/06	(2006.01)	
C21C 7/10	(2006.01)	
C22C 38/00	(2006.01)	
C22C 38/14	(2006.01)	
C22C 38/58	(2006.01)	
C22C 38/06	(2006.01)	
C22C 38/04	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.07.2008** **PCT/JP2008/063151**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2009** **WO09063660**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.07.2008** **E 08778316 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019** **EP 2208799**

54 Título: **Método de fundido y refinado de acero para una tubería de acero con un excelente rendimiento de resistencia a los ácidos**

30 Prioridad:

14.11.2007 JP 2007295111

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

NUMATA, MITSUHIRO;
TAKEUCHI, SHINGO y
OMURA, TOMOHIKO

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 719 095 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

Método de fundido y refinado de acero para una tubería de acero con un excelente rendimiento de resistencia a los ácidos

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un método de fundido y refinado para obtener un acero de alta limpieza con bajo contenido de azufre excelente en resistencia a los ácidos, y particularmente acero para una tubería de acero de alta resistencia mejorada en rendimiento de resistencia a los ácidos al controlar una composición de inclusiones no metálicas en acero, específicamente al disminuir el efecto de los carbonitruros.

10

Antecedentes

15 Convencionalmente, la resistencia al agrietamiento inducido por hidrógeno (resistencia HIC) y la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión de sulfuro (resistencia SSCC), y similares, han sido un requisito para materiales para tuberías. El acero excelente en estas propiedades se denomina acero resistente al HIC, acero resistente a los ácidos y similares.

20 Hasta ahora, se ha desarrollado una tecnología de control de la morfología de inclusiones por tratamiento con Ca para mejorar el rendimiento de esta resistencia HIC. El objetivo inicial del tratamiento con Ca era inhibir el HIC atribuible a MnS mediante la transformación de MnS como sulfuro en inclusiones de tipo Ca. Sin embargo, salió a la luz que el HIC se atribuye a las inclusiones de óxido y sulfuro de tipo Ca (inclusiones de oxisulfuro) distintas de MnS, por ejemplo, las inclusiones representadas por Ca-Al-O-S, Ca-S y Ca-SO. Y, se ha reconocido la necesidad de control morfológico de los oxisulfuros de tipo Ca además de MnS. Así, se han desarrollado muchas tecnologías que intentan controlar la morfología de las inclusiones. Por ejemplo, el número de publicación de la solicitud de patente japonesa 56-98415, etc. describe métodos de producción de acero que disminuyen el número de inclusiones.

25

Además, a medida que el entorno de las tuberías en uso se vuelve hostil, se exige una mayor mejora del rendimiento de la resistencia a los ácidos y una mayor resistencia y también se lleva a cabo el desarrollo de tecnología de control de la morfología de las inclusiones para satisfacer la demanda. El número de publicación de la solicitud de patente japonesa 06-330139 describe un método para controlar las inclusiones que implica añadir Ca, Al y Si para satisfacer una expresión relacional específica para los tipos de acero de X42 a 65 grados de los estándares API.

30

35 Mientras tanto, en los últimos años, se ha exigido un rendimiento y una resistencia a los ácidos mucho mayores en el acero y se ha avanzado en el desarrollo de tecnología más avanzada. El número de publicación de la solicitud de patente japonesa 2005-60820 describe una tecnología que mejora el rendimiento de la resistencia a los ácidos al intentar la dispersión de carbonitruros para un grado de acero igual o superior al grado X65 de los estándares API. Además, el número de publicación de la solicitud de patente japonesa 2003-313638 describe el acero obtenido dispersando y depositando precipitados que incluyen Ti y W para un tipo de acero similar que es igual o superior al grado X65 de los estándares API. Además, el número de publicación de la solicitud de patente japonesa 2001-11528 describe un método para fundir y refinar aceros que controla la composición de las inclusiones de tipo Ca-Al-O-S ajustando la cantidad de adición de Ca de modo que la concentración de Ca satisfaga una relación predeterminada de acuerdo con las concentraciones de S y O en el acero fundido.

40

45

Entonces, los presentes inventores encontraron que las inclusiones voluminosas de tipo TiN que superan los 30 μm de tamaño se convierten en el punto de inicio de HIC y el acero propuesto en el que se reducen y un método para controlar el tamaño de TiN de 10 a 30 μm mediante el uso de Inclusiones de tipo Ca-Al en el documento WO2005/075694.

50

Como se ha descrito anteriormente, la tecnología de control de la morfología para las inclusiones por tratamiento con Ca se ha actualizado de acuerdo con la demanda de rendimiento del acero, y la tecnología se ha desarrollado a partir de la simple adición de Ca para inhibir la generación de CaS y mejorar la limpieza para controlar la composición de las inclusiones de tipo Ca y además de la fina dispersión y precipitación de inclusiones de tipo carbonitrúro.

55

Además, recientemente, se ha exigido un mayor rendimiento de resistencia a los ácidos y resistencia como se ha descrito anteriormente. Para estas demandas, están presentes los siguientes problemas. Un primer problema es abordar la inestabilidad, el rendimiento de la resistencia a los ácidos. En otras palabras, la tecnología destinada al acero de alta resistencia sirve para la dispersión de carbonitruros y el control de la composición de las inclusiones de tipo Ca. Si bien la tecnología puede controlar la generación de HIC a un nivel bajo, en algunos casos todavía se genera HIC. Además, un segundo problema es hacer frente a la dificultad de inhibir completamente la generación de HIC, incluso aplicando condiciones rigurosas en el tratamiento de Ca. La técnica anterior se ha dirigido principalmente a la optimización de las condiciones de tratamiento con Ca. Sin embargo, aunque las condiciones de tratamiento de Ca se manejan rigurosamente en acero de alta resistencia, todavía hay un problema porque la

60

65

inhibición completa de la generación de HIC es difícil.

Si bien los problemas mencionados anteriormente implican la posibilidad de controlar la presencia de condiciones de producción adecuadas que no sean las adecuadas para el tratamiento del Ca, sus contenidos y enfoques detallados han sido bastante inciertos y las soluciones de estos problemas han sido difíciles.

El documento WO 2007/116939 describe un método de fundición de un acero muy limpio con un contenido de azufre extremadamente bajo, que involucra el tratamiento del acero fundido mediante las siguientes etapas (1) a (4). Etapa (1): un flujo a base de CaO que se añade al acero fundido dentro de una cuchara a presión atmosférica. Etapa (2): se sopla un gas de agitación en el acero fundido dentro de la cuchara después de la etapa (1) para llevar a cabo la agitación, y simultáneamente se introduce un gas oxidante al acero fundido, y cualquier óxido formado se mezcla con el flujo a base de CaO. Etapa (3): se termina la alimentación del gas oxidante y el gas de agitación se sopla en el acero fundido dentro de la cuchara para llevar a cabo la desulfuración y la eliminación de materia extraña. Etapa (4): en el tratamiento del acero fundido después de la etapa (3) por medio del desgasificador de vacío RH, se introduce un gas oxidante al recipiente del desgasificador de vacío RH para elevar la temperatura del acero fundido.

La patente JP H10-212514 describe un método para fabricar aceros con bajo contenido de azufre.

Divulgación de la invención

Como se ha descrito anteriormente, en el acero convencional resistente a los ácidos y en su método de producción, es difícil obtener acero estable resistente a los ácidos, por lo que el establecimiento de una técnica de estabilización para el acero resistente a los ácidos ha sido un problema a resolver. Aunque la técnica anterior se ha dirigido principalmente al control de inclusiones de tipo Ca e inclusiones de tipo carbonitrúro, su control es insuficiente para obtener acero estable resistente a los ácidos.

La presente invención se ha realizado teniendo en cuenta los problemas descritos anteriormente, y su objeto es proporcionar un método para producir acero para una tubería de acero mejorada y estabilizada en el rendimiento de resistencia a los ácidos al identificar la causa de generación de HIC en términos de fenómenos.

La presente invención se ha realizado para completar el objeto descrito anteriormente. La esencia de la invención incluye un método para producir acero para una tubería de acero con un excelente rendimiento de resistencia a los ácidos que se muestra en (1) a continuación.

(1) Un método de fundir y refinar acero para una tubería de acero con un rendimiento excelente en resistencia a los ácidos, el acero que consiste en, en % en masa, C: 0,03 a 0,4 %, Mn: 0,1 a 2 %, Si: 0,01 a 1 %, P: 0,015 % o menos, S: 0,002 % o menos, Ti: 0,2 % o menos, Al: 0,005 a 0,1 %, Ca: 0,0005 a 0,0035 %, N: 0,01 % o menos, y O (oxígeno): 0,002 % o menos, el acero comprendiendo opcionalmente uno o más de los elementos de composición seleccionados entre uno o más de los grupos (a) a (c) a continuación: (a) Cr: 1 % o menos, Mo: 1 % o menos, Nb: 0,1 % o menos, y V: 0,3 % o menos; (b) Ni: 0,3 % o menos, y Cu: 0,4 % o menos; y (c) B: 0,002 % o menos; el resto es Fe e impurezas, en el que el acero fundido en una cuchara se proporciona por fusión y el acero fundido se trata mediante las etapas indicadas en las Etapas 1 a 4 y a continuación se añade Ca en la Etapa 5: Etapa 1: flujo de tipo CaO en el que el contenido de CaO es del 45 % en masa o más se añade al acero fundido en la cuchara a presión atmosférica; Etapa 2: después de la Etapa 1, el acero fundido y el flujo de CaO se agitan inyectando un gas de agitación inerte en el acero fundido en la cuchara a presión atmosférica, y también se suministra gas oxidante al acero fundido para mezclar así el flujo de tipo CaO con un óxido generado por la reacción del gas oxidante con el acero fundido; Etapa 3: se detiene el suministro de cualquier gas oxidante suministrado al acero fundido y la desulfuración y la eliminación de las inclusiones se llevan a cabo inyectando un gas de agitación inerte en el acero fundido en la cuchara a presión atmosférica, de manera que después de completar la etapa 3 el acero fundido tiene un contenido de S de 10 ppm o menos y una T.[O] de 30 ppm o menos; Etapa 4: se suministra un gas oxidante a una cámara de vacío RH para aumentar la temperatura del acero fundido cuando el acero fundido en la cuchara se trata con un desgasificador RH después de la etapa 3, y posteriormente se detiene el suministro del gas oxidante, y a continuación se prosigue con la circulación del acero fundido dentro del desgasificador RH para eliminar las inclusiones en el acero fundido; y Etapa 5: se añade Ca o una aleación de Ca al acero fundido en la cuchara después de la Etapa 4; comprendiendo además suministrar Al al acero fundido antes de la adición del flujo de tipo CaO o al mismo tiempo con la adición del flujo de tipo CaO, y en el que la cantidad de adición de Ca al acero fundido en la cuchara, donde las inclusiones no metálicas en el acero incluyen Ca, Al, O y S en una cantidad total del 85 % en masa o más, se controla de acuerdo con el contenido de N en el acero fundido medido antes de la adición de Ca, de manera que el contenido de CaO en las inclusiones está en el intervalo del 30 al 80 %, la relación del contenido de N en el acero al contenido de CaO en la inclusión satisface la relación expresada por la ecuación (1), y el contenido de CaS en la inclusión satisface la relación expresada por la ecuación (2): $0,28 \leq [N]/(\% \text{ CaO}) \leq 2,0$... (1) $(\% \text{ CaS}) \leq 25 \%$... (2) donde [N] representa el contenido de masa (ppm) de N en el acero, (% CaO) representa el contenido de masa (%) de CaO en las inclusiones, y (% CaS) representa el contenido de masa (%) de CaS en las inclusiones, y en la que se añade Ca como para controlar la cantidad de adición de Ca en el acero fundido en la cuchara, la relación del contenido de N en el acero fundido a la cantidad de adición de Ca al acero fundido

satisface la relación expresada por la ecuación (3) a continuación según el contenido N en el acero fundido antes de la adición de Ca:

$$200 \leq [N]/WCA \leq 857... \quad (3)$$

donde [N] representa el contenido de masa (ppm) de N en el acero fundido antes de la adición de Ca y WCA representa la cantidad de adición de Ca (kg/t de acero fundido) al acero fundido.

Pequeñas cantidades de Mg, Ti y Si pueden estar incluidas como otros componentes en las inclusiones no metálicas.

Además, "flujo de tipo CaO" significa el flujo en el que el contenido de CaO es del 45 % en masa o más y, por ejemplo, son pertinentes flujo conteniendo principalmente cal viva simple y componentes conteniendo flujo de cal viva, como Al_2O_3 y MgO.

Un "gas oxidante" significa un gas que tiene la capacidad de oxidar elementos de aleación tales como Al, Si, Mn y Fe en el intervalo de temperatura de fusión del acero, mientras que son pertinentes un gas simple tal como gas de oxígeno o gas dióxido de carbono, un gas mixto de estos gases simples y una mezcla de gases de los gases anteriores con gas inerte o nitrógeno.

Además, en la siguiente descripción, el "% en masa" representando el contenido del constituyente también se expresa simplemente con "%". Además, "t de acero fundido" representando una tonelada de acero fundido también se expresa simplemente con "t".

Los presentes inventores han discutido un método para producir acero para una tubería de acero mostrando la mejora del rendimiento de resistencia a los ácidos del acero para una tubería de acero y un rendimiento de resistencia a los ácidos estable para resolver los problemas anteriores, obtuvieron los hallazgos descritos a continuación y completaron la presente invención descrita anteriormente.

1. Composición química del acero para una tubería de acero e inclusiones en acero

1-1. Composición química del acero para tuberías de acero

Como se ha descrito anteriormente, convencionalmente, incluso si se intentó mejorar la limpieza del acero y el control de la morfología de las inclusiones de tipo Ca o, además, el aumento de la resistencia por dispersión/deposición de carbonitruros, todavía existen muchas causas no identificadas de rendimiento inestable de la resistencia a los ácidos. Este hecho sugiere que el rendimiento de la resistencia a los ácidos puede deteriorarse debido a factores causantes distintos de los oxisulfuros o sulfuros, incluidas las inclusiones de tipo Ca, MnS y CaS, o TiN voluminoso.

Por lo tanto, los presentes inventores han investigado completamente el punto de inicio de HIC. Primero se describe la razón por la cual la presente invención se limita a una composición de acero que comprende C: 0,03 a 0,4 %, Mn: 0,1 a 2 %, Si: 0,01 a 1 %, P: 0,015 % o menos, S: 0,002 % o menos, Ti: 0,2 % o menos, Al: 0,005 a 0,1 %, Ca: 0,0005 a 0,0035 %, N: 0,01 % o menos, y O (oxígeno): 0,002 % o menos, y además, cuando sea necesario, comprende uno o más de los elementos seleccionados entre un grupo que consiste en Cr: 1 % o menos, Mo: 1 % o menos, Nb: 0,1 % o menos, V: 0,3 % o menos, Ni: 0,3 % o menos, Cu: 0,4 % o menos, y B: 0,002 % o menos, siendo el resto Fe e impurezas.

C: 0,03 a 0,4 %

El C tiene una función que mejora la resistencia del acero y es un elemento constituyente indispensable. Si el contenido de C es inferior al 0,03 %, no se obtiene una resistencia suficiente para el acero. Por otro lado, si el contenido supera el 0,4 % y llega a ser alto, la dureza se vuelve demasiado alta y, por lo tanto, aumenta la susceptibilidad al agrietamiento, por lo que la generación de HIC no se puede suprimir suficientemente. Por lo tanto, el intervalo apropiado del contenido de C se estableció en un intervalo del 0,03 al 0,4 %. El contenido de C varía preferiblemente del 0,05 al 0,25 %.

Mn: 0,1 a 2 %

El Mn también es un elemento indispensable para mejorar la resistencia del acero. Si el contenido de Mn es inferior al 0,1 %, no se obtiene una resistencia suficiente para el acero. Por otro lado, si su contenido supera el 2 % y llega a ser alto, inhibir la generación de MnS se vuelve difícil y, al mismo tiempo, la segregación de la composición se hace notable. Por lo tanto, el intervalo apropiado del contenido de Mn se estableció en un 0,1 al 2 %. El intervalo preferido del contenido es del 1,2 al 1,8 %.

Si: 0,01 a 1 %

El Si no solo funciona como un elemento desoxidante, sino que también afecta las actividades del Ti y el Ca en el acero. Por lo tanto, si el contenido de Si es menor que el 0,01 %, la actividad del Ca no puede incrementarse, mientras que si su contenido excede el 1 % y llega a ser alto, la actividad del Ti aumenta demasiado, por lo que la generación de TiN no se puede suprimir. En consecuencia, el intervalo de contenido adecuado de Si es del 0,01 al 1 %. El intervalo preferido del contenido es del 0,1 al 0,5 %.

P: 0,015 % o menos

El P es un elemento que aumenta la susceptibilidad al agrietamiento, ya que se segrega en el acero y aumenta la dureza del acero en una porción de segregación. Por lo tanto, el contenido debe establecerse en el 0,015 % o menos. Por otro lado, reducir el contenido de P a menos del 0,005 % da lugar a un aumento en los costes de refinado, por lo que su contenido es preferiblemente del 0,005 % o más en el aspecto económico.

S: 0,002 % o menos

Dado que el S es un elemento constituyente de las inclusiones de tipo sulfuro que representan un problema en el acero resistente al HIC, su contenido es preferiblemente bajo. Si el contenido de S supera el 0,002 % y llega a ser alto, el contenido de CaS en las inclusiones aumenta cuando se añade Ca, por lo que es difícil satisfacer la relación entre el contenido de CaO y el contenido de N en las inclusiones que se describe a continuación. Por lo tanto, el contenido de S debe ser del 0,002 % o menos. El intervalo preferido del contenido es del 0,001 % o menos.

Ti: 0,2 % o menos

El Ti es un elemento que precipita en acero como TiN y tiene la función de mejorar la tenacidad del acero. Sin embargo, la adición excesiva de Ti hace que se precipite el engrosamiento de TiN. Por lo tanto, el contenido de Ti debe ser del 0,2 % o menos. Su contenido se fija preferentemente en un 0,005 % o más desde el punto de vista de asegurar la tenacidad. Por las razones anteriores, el contenido de Ti es preferiblemente del 0,005 % o más y debe ser del 0,2 % o menos.

Al: 0,005 a 0,1 %

El Al es un elemento que tiene un fuerte efecto de desoxidación y un elemento importante para reducir el contenido de oxígeno en el acero. Su contenido inferior al 0,005 % es insuficiente para el efecto de desoxidación y no puede disminuir suficientemente la cantidad de inclusiones. Por otro lado, cuando el contenido de Al excede el 0,1 % y llega a ser alto, la generación de sulfuros se agrava, además de la saturación del efecto de desoxidación. Por lo tanto, el intervalo apropiado del contenido de Al se estableció en un intervalo del 0,005 al 0,1 %. El intervalo preferido del contenido es del 0,008 al 0,04 %.

Ca: 0,0005 a 0,0035 %

El Ca es un elemento que ejerce una acción efectiva para reformar las inclusiones de sulfuro y las inclusiones esferoidizantes de alúmina. Cuando el contenido de Ca es inferior al 0,0005 %, estos efectos no pueden obtenerse y, por lo tanto, no se puede eliminar la generación de HIC atribuible a MnS o grupos de alúmina. Por otro lado, cuando el contenido supera el 0,0035 % y llega a ser alto, se puede generar un agrupamiento de CaS. Por lo tanto, el intervalo apropiado del contenido de Ca se estableció en un intervalo del 0,0005 al 0,0035 %. El contenido varía preferiblemente del 0,0008 al 0,002 %.

N: 0,01 % o menos

El N es un elemento que constituye TiN voluminoso, por lo que su contenido es preferiblemente bajo. Cuando el contenido de N supera el 0,01 % y llega a ser alto, la temperatura de generación de TiN aumenta y se acerca a la temperatura de refinado del acero o la temperatura de fundición, de modo que no se puede restringir el engrosamiento de TiN. Por lo tanto, el intervalo apropiado del contenido de N se estableció en el 0,01 % o menos. Por otro lado, su contenido es preferiblemente del 0,0015 % o más desde un punto de vista económico. Además, su contenido es preferiblemente del 0,005 % o menos para mejorar particularmente la tenacidad.

O (oxígeno): 0,002 % o menos

El contenido de O significa el contenido total de oxígeno (T.[O]) incluyendo el oxígeno contenido en las inclusiones de tipo óxido y sirve como medida de la cantidad de inclusiones. Cuando este contenido supera el 0,002 % y llega a ser alto, la cantidad de inclusiones se vuelve demasiado grande y la supresión de la generación de HIC en acero de alta resistencia se vuelve difícil. Cuanto menor sea el contenido de O, menor será la cantidad de inclusiones de tipo óxido. Sin embargo, su contenido se fija preferiblemente en el intervalo del 0,0003 al 0,0015 % para satisfacer fácilmente la relación entre el contenido de CaO en las inclusiones que se describe a continuación y el contenido de

N en el acero.

Lo anterior cubre elementos de composición esenciales en acero para una tubería de acero y sus intervalos de composición en la presente invención, y pueden estar contenidos uno o más de los elementos seleccionados entre uno o más de los grupos de (a) a (c) enumerados a continuación según las aplicaciones y usos en ambientes de acero. En otras palabras, el Grupo (a) incluye Cr, Mo, Nb y V; el grupo (b) incluye Ni y Cu; y el Grupo (c) incluye B. Los elementos de cada uno de los grupos anteriores pueden o pueden no estar contenidos. Sin embargo, si están contenidos, pueden estar contenidos en los intervalos de contenido que se muestran a continuación para mostrar sus efectos.

Los elementos del Grupo (a) son Cr, Mo, Nb y V, y tienen la función de mejorar la resistencia o tenacidad del acero.

Cr: 1 % o menos

El Cr es un elemento que tiene una función que mejora la resistencia del acero. Cuando se persigue su efecto al contener Cr, incluyendo el 0,005 % o más, permite que se muestre el efecto anterior. Sin embargo, si su contenido supera el 1 % y llega a ser alto, la tenacidad de la parte soldada disminuye. En consecuencia, cuando deba contener Cr, su contenido puede estar en el intervalo del 1 % o menos. Además, el contenido de Cr es preferiblemente del 0,005 % o más.

Mo: 1 % o menos

El Mo es también un elemento que tiene una función que mejora la resistencia del acero. Cuando se debe perseguir su efecto, incluir un 0,01 % o más del mismo permite exhibir el efecto anterior. Sin embargo, si su contenido supera el 1 % y llega a ser alto, la soldabilidad se ve empeorada. Por lo tanto, si es necesario, el Mo puede incluirse en el intervalo del 1 % o menos. Además, su contenido se fija preferentemente en el intervalo del 0,01 % o más.

Nb: 0,1 % o menos

El Nb es un elemento que tiene el efecto de mejorar la tenacidad al refinar el grano de una estructura de acero. Incluir el 0,003 % o más del mismo puede exhibir su efecto. Sin embargo, si su contenido supera el 0,1 % y llega a ser alto, la tenacidad de una parte soldada disminuye. Por lo tanto, si es necesario, el Nb puede incluirse en el intervalo del 0,1 % o menos. Además, su contenido es preferiblemente del 0,003 % o más.

V: 0,3 % o menos

El V es también un elemento que tiene el efecto de mejorar la tenacidad al refinar el grano de una estructura de acero. Un contenido de V del 0,01 % o más permite exhibir su efecto. Sin embargo, si su contenido supera el 0,3 % y llega a ser alto, la resistencia de una parte soldada disminuye. Por lo tanto, si es necesario, el V puede incluirse en el intervalo del 0,3 % o menos. Además, su contenido es preferiblemente del 0,01 % o más.

Los elementos del Grupo (b) son Ni y Cu, y tienen la función de suprimir la intrusión de hidrógeno en un ambiente de sulfuro de hidrógeno.

Ni: 0,3 % o menos

El Ni tiene la función de suprimir la entrada de hidrógeno en el acero en un ambiente de sulfuro de hidrógeno. Cuando se debe perseguir su efecto, contener el 0,1 % o más de Ni hace posible exhibir el efecto anterior. Sin embargo, dado que, cuando su contenido supera el 0,3 % y llega a ser alto, el efecto de suprimir la entrada de hidrógeno está saturado, el contenido de Ni puede fijarse en el 0,3 % o menos. Además, su contenido se fija preferiblemente en el intervalo del 0,1 % o más.

Cu: 0,4 % o menos

El Cu también tiene la función de suprimir la entrada de hidrógeno en el acero en un ambiente de sulfuro de hidrógeno de manera similar al Ni. Cuando se debe perseguir su efecto, contener el 0,1 % o más de Cu hace posible exhibir el efecto anterior. Sin embargo, dado que, cuando su contenido supera el 0,4 % y llega a ser alto, el acero se funde a alta temperatura, lo que disminuye la resistencia del límite del grano, si se necesita Cu, su contenido puede fijarse en el 0,4 % o menos. Además, su contenido se fija preferiblemente en el intervalo del 0,1 % o más.

El elemento del Grupo (c) es B y tiene la función de mejorar la capacidad de endurecimiento del acero.

B: 0,002 % o menos

El B es un elemento que tiene el efecto de mejorar la capacidad de endurecimiento del acero. Cuando se debe perseguir su efecto, contener un 0,0001 % o más de B hace posible exhibir el efecto anterior. Sin embargo, dado

que, cuando su contenido supera el 0,002 % y llega a ser alto, la trabajabilidad en caliente del acero disminuye, si se necesita B, su contenido se fija en el 0,002 % o menos. Además, su contenido se fija preferiblemente en el intervalo del 0,0001 % o más.

5 1-2. Composición química de las inclusiones en acero.

Se describirán las razones por las que la composición de las inclusiones comprende principalmente un sistema de Ca-Al-O-S y el contenido de CaO en las inclusiones se limita del 30 al 80 %.

- 10 La presencia de inclusiones de tipo Ca-Al-O es indispensable para restringir la generación de MnS, a pesar de que se añade Ca para restringir la generación de MnS. Además, si el Ca no está contenido, se forman las inclusiones de agrupamientos de alúmina y se convierten en un iniciador para generar HIC en algunos casos. Por lo tanto, en la presente invención, las inclusiones se configuraron para comprender principalmente un sistema Ca-Al-O-S. Sin embargo, podría generarse una pequeña cantidad de MnS, SiO₂ y carbonitruros en las superficies de las inclusiones de tipo Ca-Al-O debido a la separación de la composición y la disminución de la temperatura durante la solidificación. Esto no afecta a la generación de HIC y, por lo tanto, no tiene que ser particularmente limitado.

20 A continuación, se describirá el intervalo del contenido de CaO en las inclusiones. Cuando el contenido de CaO es inferior al 30 %, se reduce el efecto de suprimir la generación de MnS y, además, aumenta el punto de fusión de las inclusiones, lo que probablemente induzca la obstrucción de las boquillas de fundición, por lo que resulta difícil asegurar una productividad estable. Por otro lado, si el contenido de CaO en las inclusiones supera el 80 % y llega a ser alto, la relación de fase sólida en las inclusiones a una temperatura del acero fundido aumenta haciendo imposible mantener una forma esférica en las inclusiones. Debido a esto, las inclusiones de tipo Ca-Al-O dan como resultado una forma masiva o angular, que puede convertirse en un inicio de la generación de HIC.

25 Por las razones anteriores, el intervalo apropiado del contenido de CaO en las inclusiones se especificó en el intervalo del 30 al 80 %.

30 En la presente invención, las composiciones de acero estaban limitadas como se ha descrito anteriormente, y se investigó la relación entre las inclusiones y la generación de HIC dentro de los intervalos de contenido respectivos.

1-3. Investigación de la relación entre inclusiones en acero y generación de HIC

35 Se fabricaron 200 kg de acero fundido y se ajustaron dentro del intervalo de la composición anterior y a continuación se introdujeron en un molde para obtener un lingote de acero. Se cortó una pieza de prueba del lingote de acero resultante, y se observaron de cerca las inclusiones en el acero. Como resultado, como se describe en el documento WO2005/075694 anterior, el TiN voluminoso se redujo mediante la adición de Ca y se observó la generación de TiN alrededor de las inclusiones de tipo Ca-Al-O. Además, cuando no había adición de Ca, se determinó que se generaron muchas inclusiones de TiN voluminoso y, al mismo tiempo, también se generó MnS.

40 Además, las inclusiones de Ca-Al aparecen en forma esférica y no se generaron agrupaciones de tipo óxido ni agrupaciones de CaS. Cuando se observaron inclusiones minúsculas, como se describe en el n.º de la publicación de solicitud de patente japonesa 2003-313638, también se observaron carbonitruros extremadamente pequeños que no se consideran pertinentes para la generación de HIC. Estos resultados concuerdan con los resultados divulgados en el estado de la técnica e indican la validez de la presente investigación. Como se ha indicado anteriormente, se generan una variedad de inclusiones en el acero resistente a los ácidos; la técnica anterior se ha dirigido principalmente a controlar estas inclusiones.

45 A continuación, se investigaron los estados de dispersión de varias inclusiones. Como resultado, se ha demostrado que, cuando se añade Ca, las inclusiones de tipo oxisulfuro conteniendo Ca se dispersan uniformemente, mientras que para los carbonitruros de tipo titanio con un tamaño relativamente pequeño de 1 a 10 µm, existen dos patrones, uno es que están uniformemente dispersos, el otro es que varias decenas de ellos se añaden/superpueblan dentro de un área cuadrada de aproximadamente 30 a 70 µm de longitud lateral. Los presentes inventores han prestado atención a los carbonitruros de tipo titanio presentes en el estado agravado (en lo sucesivo, también señalados como "carbonitruros colectivos").

50 Los carbonitruros colectivos anteriores están compuestos por pequeños carbonitruros de 30 µm o menos de tamaño y se presume que un carbonitruro tan pequeño no daría lugar a la generación de HIC en virtud de este tamaño. Sin embargo, se considera que, cuando se añaden estas inclusiones y aparecen en una región estrecha, los carbonitruros colectivos se comportan como una sola inclusión, lo que posiblemente afecte a la generación de HIC.

60 Fundamentalmente, cuando estos carbonitruros colectivos causan la generación de HIC, es importante cuantificar y evaluar este tamaño. Sin embargo, se considera que los carbonitruros pequeños se juntan tridimensionalmente para formar estos carbonitruros colectivos, de modo que existe el problema de que el tamaño observado de manera plana no necesariamente corresponde al tamaño de los carbonitruros colectivos.

Por lo tanto, los presentes inventores discutieron una medida que pueda especificar el estado de los carbonitruros colectivos con mayor precisión. Cuando un solo carbonitruto de 1 a 10 μm está presente en el intervalo de decenas de μm sin dependencia del tamaño, se juzgó que había un carbonitruto colectivo y se midió el número de carbonitruros colectivos presentes en la superficie de una pieza de prueba de 30 mm $\times$ 30 mm. Como resultado, cuando el número de inclusiones colectivas de tipo carbonitruto está representado por el contenido de N en el acero y el contenido de CaO en las inclusiones de oxisulfuro de tipo Ca-Al, se encontró una correlación entre el rendimiento de la resistencia HIC y el contenido.

Como se ha descrito anteriormente, aunque el tamaño o el número de conjuntos de carbonitruros carecen de precisión, el contenido de N en el acero y la concentración de CaO en las inclusiones de oxisulfuro de tipo Ca-Al se pueden determinar con alta precisión. Además, se considera que cuando el contenido de N en el acero es alto, se promueve la generación de carbonitruto, de modo que aumenta el número de conjuntos de carbonitruros y el tamaño también aumenta. Además, se especula con que existe un intervalo adecuado en el contenido de CaO en las inclusiones para generar carbonitruros en las superficies de las inclusiones de tipo Ca-Al. Entonces, "los presentes inventores han considerado que el comportamiento de los carbonitruros colectivos se puede analizar a partir de la relación del contenido de N en el acero al contenido de CaO en las inclusiones, o el valor de $[\text{N}]/(\% \text{ CaO})$, en base a los resultados anteriores.

En consecuencia, 180 kg de acero fundido se ajustaron a la composición de acero anterior, la resistencia del lingote de acero resultante se ajustó al grado X80 de los estándares API, y a continuación se evaluó el rendimiento de resistencia HIC de acuerdo con el método estipulado en la NACE (Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión) TM0284-2003. Específicamente, se tomaron muestras de cada lingote de acero con 10 mm de espesor $\times$ 20 mm de ancho $\times$ 100 mm de largo, y se sumergieron en una solución acuosa (0,5 % de ácido acético + 5 % de sal) a 25 °C saturada con sulfuro de hidrógeno a $1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1 atm). El área de HIC generada en cada pieza de prueba después de la prueba se midió por detección ultrasónica de fallas, y a continuación se obtuvo la relación del área de fisura (RAF) mediante la ecuación (4) a continuación. En este caso, el área de la pieza de prueba en la ecuación (4) se estableció en 20 mm $\times$ 100 mm.
Relación de área de fisura (RAF) = (valor total del área de HIC generada en la pieza de prueba/área de prueba de la pieza de prueba) $\times$ 100 (%)... (4)

En este sentido, se juzgó que el caso en el que la relación del área de fisura (RAF) era inferior al 1 % se consideraba como sin generación de HIC y que el caso en el que la RAF era del 1 % o más se tomaba como generación de HIC.

La Figura 1 muestra la relación entre $[\text{N}]/(\% \text{ CaO})$ que es la relación entre el contenido de N en el acero y el contenido de CaO en las inclusiones y el número de carbonitruros colectivos. Adicionalmente, la Figura 2 muestra la relación entre $[\text{N}]/(\% \text{ CaO})$ que es la relación entre el contenido de N en el acero y el contenido de CaO en las inclusiones y la tasa de generación de HIC. Los resultados en estas Figuras 1 y 2 son los que se obtienen mediante el examen de los tipos de acero de grado X70 en los estándares API. Adicionalmente, la tasa de generación de HIC en la Figura 2 se ha indicado por la relación del número de piezas de prueba que generaron HIC de 30 piezas de prueba con muestras de la misma composición de acero. Por ejemplo, cuando se genera HIC en una pieza de prueba de 30 piezas de prueba, la tasa de generación de HIC es del 3,33 %.

La Figura 1 muestra que, cuando el contenido de CaS en las inclusiones es del 25 % o menos, no se generan carbonitruros colectivos si $[\text{N}]/(\% \text{ CaO})$ como la relación del contenido de N en el acero al contenido de CaO en las inclusiones está dentro del intervalo del 0,28 a 2,0 (ppm/% en masa). Como resultado, como se muestra en la Figura 2, HIC se suprime por completo cuando la relación del contenido de N en el acero al contenido de CaO en las inclusiones se encuentra dentro del intervalo de 0,28 a 2,0 (ppm/% en masa). Sin embargo, cuando el contenido de CaS en las inclusiones supera el 25 % y llega a ser alto, no se suprime la generación de carbonitruros colectivos, como se muestra en la Figura 1, incluso si el valor de $[\text{N}]/(\% \text{ CaO})$ está dentro del intervalo de 0,28 a 2,0 (ppm/% en masa). Como resultado, como se muestra en la Figura 2, aparentemente se genera HIC.

En otras palabras, se ha hecho evidente que las relaciones representadas por las ecuaciones (1) y (2) a continuación deben satisfacerse al mismo tiempo para asegurar el rendimiento de resistencia HIC en acero de alta resistencia.

$$0,28 \leq [\text{N}]/(\% \text{ CaO}) \leq 2,0 \dots (1)$$

$$(\% \text{ CaS}) \leq 25 \% \dots (2)$$

Los resultados anteriores son indicativos de que cuando el contenido de N en el acero es demasiado alto o cuando el contenido de CaO en las inclusiones no está presente dentro de un intervalo adecuado y los dos no están adecuadamente equilibrados, no se puede suprimir la generación de carbonitruros colectivos para provocar que se genere HIC. Además, se especula con que el CaS tiende a generarse en la superficie de cualquiera de las inclusiones de oxisulfuro de tipo Ca-Al cuando el contenido de CaS en las inclusiones excede el 25 % y llega a ser alto, inhibiendo así la generación de carbonitruros sobre la superficie de cualquiera de las inclusiones de oxisulfuro de tipo Ca-Al, que promueven la generación de carbonitruros colectivos.

Las invenciones se han completado para asegurar el rendimiento de resistencia HIC en acero de alta resistencia sobre la base de los hallazgos descritos en 1-1. a 1-3. más arriba.

2. Equilibrio entre el contenido de N en el acero fundido y la cantidad de adición de Ca

Como se ha descrito anteriormente, el ajuste adecuado del equilibrio entre una composición química en inclusiones y el contenido de N en el acero permite suprimir la generación de HIC mejor que en el caso de la técnica anterior. Ahora, además, se describirá un método para obtener de manera más simple y sencilla el tipo de inclusiones anterior. En la presente invención, el contenido de CaO en las inclusiones se controla mediante la cantidad de adición de Ca. Además, es necesario equilibrar la cantidad de adición de Ca con el contenido de N en acero, ya que es necesario ajustar el equilibrio entre el contenido de N en el acero y el contenido de CaO en las inclusiones.

Entonces, el contenido de N en el acero y la cantidad de adición de Ca se variaron utilizando 10 kg de acero fundido para investigar así la relación entre $[N]/WCA$ como la relación de los dos y $[N]/(\% \text{ CaO})$ como el relación entre el contenido de N en el acero y el contenido de CaO en las inclusiones. La prueba se repitió 4 veces y se evaluaron sus resultados.

La Figura 3 es un diagrama que indica la relación entre $[N]/WCA$ y $N/(\% \text{ CaO})$. En el diagrama, $[N]$ representa el contenido de N en el acero (ppm) y WCA representa la cantidad de adición de Ca por unidad de producción (kg/t de acero fundido) en acero fundido.

Como se indica en los resultados de la Figura 3, las cuatro pruebas cumplieron con el intervalo de $[N]/(\% \text{ CaO})$ especificado en la reivindicación 1 en el intervalo en el que el valor de $[N]/WCA$ es de 200 a 857 (ppm-t/kg). Por otro lado, en el intervalo en el que el valor de $[N]/WCA$ está fuera del intervalo anterior, hubo casos en los que algunos pueden satisfacer y los otros no pueden satisfacer el intervalo de $[N]/(\% \text{ CaO})$ especificado en la reivindicación 1. De los resultados anteriores, si el valor de $[N]/WCA$ satisface las condiciones expresadas por la ecuación (3) a continuación, el valor de $[N]/(\% \text{ CaO})$ satisface la relación de la ecuación (1) especificada anteriormente en la reivindicación 1 y, por lo tanto, el acero para un acero satisface las condiciones expresadas por la ecuación (3) a continuación, el valor de $[N]/(\% \text{ CaO})$ satisface la relación de la ecuación (1) especificada en la reivindicación 1, y por lo tanto, se puede producir acero para una tubería de acero de manera estable por el método de acuerdo con la reivindicación 2.

$$200 \leq [N]/WCA \leq 857 \dots (3)$$

3. Etapa de la producción de acero para tuberías de acero

La invención de acuerdo con la reivindicación 1 es una invención que especifica una etapa de producción de acero para una tubería de acero. La razón de la limitación para cada etapa se describirá a continuación. En la presente invención, cuanto más bajo y más estable sea el contenido de N en el acero fundido, más se mejora la capacidad de control de las inclusiones para facilitar la producción de acero para una tubería de acero mediante un método de producción de acuerdo con la reivindicación 1. Además, cuanto más bajo y más estable sea el contenido de N en el acero fundido, mayor será la cantidad de adición que se reducirá de Ca y menor será el coste de producción y, al mismo tiempo, menor será la variación de la cantidad de adición de Ca en cada tratamiento. Además, como la cantidad de inclusiones en el acero fundido es poco estable, los efectos anteriores aumentan más. Además, cuanto menor sea el contenido de S en acero fundido, más fácil será satisfacer la relación de la ecuación (2) especificada en la reivindicación 1.

Por lo tanto, es importante optimizar el proceso de fundición y refinado del acero y estabilizar la limpieza y el contenido de N en el acero para producir de manera más estable acero para una tubería de acero de la presente invención.

En otras palabras, la invención de acuerdo con la reivindicación 1 es un método para refinar acero para una tubería de acero que promueve la desulfuración y la purificación, mientras a la vez reduce el contenido de N al mismo tiempo que permite que la invención se lleve a cabo de manera eficiente y estable controlando el proceso de elevación de la temperatura del acero fundido y la optimización del tratamiento de agitación del acero fundido y la escoria.

El proceso en la presente invención comprende las Etapas 1 a 5 como se menciona en la reivindicación 1.

Con el fin de fundir y refinar un acero de alto grado de limpieza con un contenido de azufre muy bajo que, al mismo tiempo, alcanza un nivel de azufre muy bajo y una alta purificación, como se ha descrito anteriormente, los tratamientos y el procesamiento en las Etapas 1-5 son efectivos, como se describe en 3-1. a 3-5 más abajo.

Cuando se suministran Al y oxígeno al acero fundido, la temperatura del acero fundido aumenta y también se genera Al_2O_3 . Este Al_2O_3 flota en la superficie del acero fundido al aumentar la temperatura del acero fundido y se absorbe en la escoria después de flotar. En este momento, el Al_2O_3 y la escoria se integran entre sí a alta temperatura y la

absorción del Al_2O_3 en esta escoria cambia la composición química de la escoria. Además, gradualmente se genera Al_2O_3 con el suministro de oxígeno y sale a la superficie de forma secuencial, y por lo tanto el cambio en la composición química de la escoria es gradual; no se produce un cambio rápido en la composición de la escoria, que tiene lugar en el caso de que se añada Al_2O_3 o flujo sintético. Además, como el Al_2O_3 flota uniformemente en toda la superficie del acero fundido, se dispersa en toda la escoria. Y este caso es diferente de una adición local como en una adición por lotes, por lo que la escoria se puede agitar y mezclar suficientemente incluso si la agitación es débil y también se puede acortar el tiempo de mezcla.

Por lo tanto, la composición química de la escoria se puede controlar utilizando el componente de Al_2O_3 generado por el suministro de Al y oxígeno al acero fundido para el control de la composición química de escoria para intentar mezclar el componente de Al_2O_3 a alta temperatura, para modificar gradualmente la composición y para dispersar uniformemente el componente de Al_2O_3 . El control de la composición química de la escoria descrita anteriormente permite evitar una fuerte agitación y también acortar el tiempo de tratamiento, de manera que, aparte de conseguir la desulfuración, se puede evitar un aumento del contenido de N en el acero fundido por la absorción de nitrógeno del aire.

3-1. Etapa 1

En la Etapa 1, el flujo de tipo CaO se añade al acero fundido a presión atmosférica para que experimente desulfuración. En este caso, la razón de la adición de CaO a presión atmosférica es que dado que la adición de CaO a presión reducida aumenta los costes de refinado en la Etapa 1 y el refinado por oxidación se lleva a cabo en la siguiente etapa, no es necesario hacerlo bajo presión reducida. Aunque el Al se suministra básicamente al acero fundido antes de la adición del flujo de tipo CaO, se puede añadir al mismo tiempo con la adición del flujo de tipo CaO. La absorción de nitrógeno del aire puede ser suprimida por la escoria mediante la adición de Al en la etapa más temprana del tratamiento con CaO, además de la mejora de la eficiencia de la desulfuración.

3-2. Etapa 2

Entonces, en la Etapa 2, el acero fundido y el flujo añadido se agitan inyectando un gas inerte en el acero fundido en la cuchara a presión atmosférica y también se suministra gas oxidante al acero fundido para mezclar así el flujo de tipo CaO con un óxido generado por la reacción del gas oxidante con el acero fundido. Este tratamiento consiste en hacer reaccionar el Al en el acero fundido con oxígeno y utilizar el componente de Al_2O_3 generado para controlar así la composición química de la escoria y promover la fusión de la escoria. En este caso, la razón por la que se inyecta un gas inerte en el mismo es que se produce la absorción de un gas oxidante en el acero fundido sin problemas gracias a la inyección de gas inerte. Esto se debe a que, cuando un gas oxidante se suministra solamente sin la inyección de un gas inerte en él, la reacción de oxidación avanza solo en la región limitada donde el gas oxidante colisiona con la superficie del acero fundido, y se retarda la distribución homogénea de Al_2O_3 .

En la Etapa 2, a medida que progresa el control de una composición química de escoria y su fusión, el efecto de inhibir la absorción de nitrógeno del aire aumenta con esta fusión, y al mismo tiempo se produce la reacción de desulfuración. Sin embargo, la reacción de desulfuración no alcanza el estado saturado dentro del período de tiempo para suministrar el gas oxidante mencionado anteriormente y en la escoria permanece un excedente de capacidad de desulfuración. En este caso, "excedente de capacidad de desulfuración" significa la capacidad de desulfuración gobernada por la composición química de la escoria como se describe a continuación. Además, el Al_2O_3 permanece en el acero fundido en una cantidad de decenas de ppm como inclusiones, aunque no es lo suficientemente grande como para cambiar la composición química de la escoria.

3-3. Etapa 3

Así, después de la Etapa 2 anterior, el suministro de un gas oxidante se detiene en la Etapa 3, y la desulfuración y la eliminación de las inclusiones se realizan inyectando un gas de agitación en el acero fundido a presión atmosférica. Mediante este tratamiento, se intenta una mayor desulfuración con escoria con capacidad de desulfuración y la eliminación de inclusiones residuales no deseadas. "Excedente de capacidad de desulfuración" significa en este caso la capacidad de sulfuro gobernada por la composición química de la escoria, es decir, la "capacidad de desulfuración". Esta capacidad del sulfuro disminuye si en la escoria están presentes óxidos de grado inferior, como FeO y MnO. Por lo tanto, la composición química de una escoria debe controlarse para disminuir la concentración de los óxidos de grado inferior para exhibir el máximo poder de desulfuración.

En la Etapa 2 como anteriormente, el suministro de un gas oxidante genera inevitablemente óxidos de grado inferior. Debido a esto, se inyecta un gas inerte en la Etapa 3 después de la Etapa 2 para reducir la concentración de estos óxidos de grado inferior, lo que permite promover la desulfuración. Además, la escoria se puede fundir suficientemente en las Etapas 1 y 2, por lo que se puede suprimir la absorción de nitrógeno del aire incluso si se inyecta el gas inerte y se agita.

3-4. Etapa 4

A continuación, se lleva a cabo la Etapa 4. En las Etapas 1 a 3 anteriores, el acero fundido en la cuchara se trata a presión atmosférica. Después de estos tratamientos, la cuchara se transfiere a un equipo de desgasificación al vacío RH (en lo sucesivo, también se indica como "equipo RH" y el tratamiento con equipos RH también se indica como "tratamiento RH"), y se suministra gas oxidante al acero fundido en un tratamiento RH para aumentar la temperatura del acero fundido. Además, el acero fundido se hace circular en el equipo RH. Los tratamientos en esta etapa pueden mejorar aún más la eficiencia y limpieza de la desulfuración.

La razón es la siguiente. Es decir, la temperatura también puede elevarse en la Etapa 2 como se ha indicado anteriormente, y su objetivo principal es promover la desulfuración controlando la composición química de la escoria. Debido a esto, incluso cuando la temperatura del acero fundido es demasiado baja, el grado de aumento de la temperatura del acero fundido por el suministro de oxígeno puede estar limitado. Por ejemplo, cuando la temperatura del acero fundido antes del tratamiento es inferior a un valor planificado específico, la cantidad de suministro de un gas oxidante debe aumentarse para elevar la temperatura del acero fundido. Sin embargo, dado que la cantidad de formación de Al_2O_3 aumenta cuando aumenta la cantidad de suministro de gas oxidante, no puede evitarse aumentar la cantidad de introducción de CaO . Esto se traduce en un aumento en la cantidad de escoria.

Así, el siguiente método fue adoptado en la presente invención. En otras palabras, la cantidad de suministro de un gas oxidante en la Etapa 2 se toma como la cantidad de suministro de oxígeno adecuada para el control de la composición química de la escoria que se dirige principalmente a la desulfuración. En este caso, la temperatura del acero fundido puede ser ligeramente baja. Esta escasez de temperatura debe ser compensada en cualquiera de las etapas. Como se ha descrito anteriormente, cuando la temperatura aumenta con un gas oxidante, las concentraciones de FeO y MnO en la escoria aumentan, pudiendo producirse la resulfuración de la escoria al acero fundido. En consecuencia, prestamos atención al hecho de que casi no hay reacción entre la escoria y el acero fundido en el tratamiento RH.

La reacción entre la escoria y el acero fundido en el tratamiento RH es lenta, por lo que no se causa fácilmente la resulfuración incluso si el contenido de FeO y MnO o el contenido de Al_2O_3 aumentan en la escoria durante el tratamiento RH. Por lo tanto, cuando la temperatura del acero fundido es insuficiente en la Etapa 2, la temperatura del acero fundido puede aumentarse suministrando un gas oxidante en la Etapa 4, el tratamiento RH. Este método puede mejorar los efectos de desulfuración en las Etapas 1 a 3 y compensar aún más la temperatura del acero fundido sin echar a perder los efectos de desulfuración.

Además, la implementación del tratamiento RH después de cada tratamiento a presión atmosférica hace posible llevar a cabo un tratamiento de desnitrificación al final y obtener además un efecto de reducción del nitrógeno.

Además, aunque se obtiene el efecto de purificación del acero fundido mediante el tratamiento de la Etapa 3 anterior, cuando se exige una limpieza más alta que la obtenida en la Etapa 3, la limpieza puede mejorarse al seguir circulando el acero fundido en el equipo RH después de la interrupción del suministro de gas oxidante. Además de las inclusiones que permanecen en parte incluso después del tratamiento de la Etapa 3, cuando la temperatura del acero fundido se ajusta realizando un calentamiento por aumento de la temperatura mientras la eficiencia de desulfuración se mantiene en un nivel alto en la Etapa 4, se pueden generar inclusiones de Al_2O_3 mediante un calentamiento por elevación de la temperatura para que permanezcan en el acero fundido. En tal caso, para eliminar estas inclusiones, la limpieza del acero fundido se puede mejorar aún más realizando un tratamiento de circulación durante un tiempo fijo después del suministro de un gas oxidante.

3-5. Etapa 5

Finalmente, se añade Ca al acero fundido en la Etapa 5. Los contenidos de S y N en el acero fundido son estables a un nivel bajo y la limpieza también es alta por los tratamientos de las Etapas 1 a 4, por lo que puede producirse el acero para una tubería de acero de manera estable mediante la adición de Ca en la Etapa 5. En este caso, la cantidad de adición de Ca se establece más preferiblemente en el intervalo que satisface la relación de la ecuación (3) especificada en la reivindicación 1.

Simultáneamente se puede realizar un aumento de la temperatura del acero fundido y el control de la composición química de la escoria para aumentar la limpieza del acero, así como para reducir el azufre y el nitrógeno realizando el tratamiento de las Etapas 1 a 5 descritas anteriormente en el orden numerado.

3-6. Confirmación de la efectividad de la invención

Los presentes inventores realizaron las siguientes pruebas y confirmaron la efectividad de la invención de acuerdo con las reivindicaciones. Usando 250 toneladas (t) de acero fundido que tienen composiciones químicas indicadas en la Tabla 1, se llevan a cabo las Pruebas E1 a E6, cuyos perfiles se muestran a continuación.

[Tabla 1]

Tabla 1							
Composición química (% en masa)							
C	Si	Mn	P	S	Al	N	T.[O]
0,04 ~0,06	0,1 ~0,3	0,5 ~1,2	0,007 ~0,010	0,0028 ~0,0035	0,01 ~0,03	0,0030 ~0,0045	0,0035 ~0,0055

5 Prueba E1: Solo se llevaron a cabo las Etapas 1, 2, 3 y 5.

Prueba E2: Solo se llevaron a cabo las Etapas 1, 2, 4 y 5.

Prueba E3: Las Etapas 2, 3, 4 y 5 se llevaron a cabo secuencialmente después de la Etapa 2.

10

Prueba E4: Las Etapas 1, 2, 3 y 5 se llevaron a cabo secuencialmente después de la Etapa 4.

Prueba E5: Solo se llevaron a cabo las Etapas 4 y 5.

15 Prueba E6: Se llevó a cabo como en la reivindicación 3.

Las condiciones detalladas en cada etapa se exponen a continuación. Es decir, la cantidad de CaO que se añadirá en la Etapa 1 se fijó en 8 kg/(t de acero fundido) y se añadió al acero fundido inmediatamente después del inicio del tratamiento. En la Etapa 2, se inyectó gas Ar en acero fundido a un caudal del 0,01 Nm³/t a presión atmosférica y al mismo tiempo se pulverizó gas de oxígeno sobre la superficie del acero fundido a un caudal de 0,16 Nm³/(min·t) durante 10 minutos. En la Etapa 3, el caudal de un gas de Ar se fijó a 0,01 Nm³/t y el tratamiento con agitación se llevó a cabo durante 10 minutos.

20

Además, en la Etapa 4, se pulverizó un gas de oxígeno sobre la superficie del acero fundido dentro de la cámara de vacío RH durante 3 minutos a un caudal de 0,14 Nm³/(min·t), y a continuación el acero fundido se hizo circular durante 10 minutos. Entonces, en la Etapa 5, se añadió una aleación de CaSi según la relación de la ecuación (3) anterior, dependiendo del contenido de N en el acero fundido analizado en la Etapa 4. Además, la cantidad de adición de Ca (WCA) en la ecuación (3) indica la adición de Ca de metal genuino (kg/t de acero fundido) en términos de la masa por unidad de producción, y por lo tanto la cantidad de adición de la aleación de CaSi se controló de tal manera que la masa de Ca de metal genuino en la aleación de CaSi satisfacía la relación de la ecuación (3).

25

30

Los resultados de los contenidos de S y N, índices de limpieza, mínimos y máximos [N]/(% CaO) obtenidos por las Pruebas anteriores se muestran en la Tabla 2.

35 [Tabla 2]

Tabla 2					
Prueba n.º	[S] (ppm)	[N] (ppm)	Índice de limpieza	Mínimo [N]/(% CaO)	Máximo [N]/(% CaO)
E1	4	48	1,8	0,45	1,80
E2	3	39	1,7	1,10	1,70
E3	15	51	2,1	1,20	1,70
E4	13	62	1,7	0,70	1,80
E5	25	35	1,9	0,80	1,70
E6	3	38	1,0	1,30	1,50

En esta Tabla, el índice de limpieza se ha indicado al establecer el número de inclusiones en la Prueba E6 a 1,0 como norma. Además, el mínimo [N]/(% CaO) y el máximo [N]/(% CaO) indicaron respectivamente el valor mínimo y el valor máximo de 25 inclusiones para cada prueba que se examinó.

40

Aunque, a partir de los resultados de la Tabla, son posibles varios procesos según las etapas a adoptar y sus combinaciones, se ha comprobado que la variación de los valores de N/(% CaO) es la más pequeña para la Prueba E6 según la invención descrita en la reivindicación 1. Los resultados anteriores indicaron claramente que el método para tratar el acero fundido mediante los procesos indicados en las Etapas 1 a 5 como se describe en la reivindicación 1 es un método de fusión y refinado que puede controlar las inclusiones con la mayor precisión que se pretende con la presente invención.

45

50 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama que indica la relación entre [N]/(% CaO) como la relación entre el contenido de N en el acero y el contenido de CaO en las inclusiones y el número de carbonitruros colectivos.

La Figura 2 es un diagrama que indica la relación entre [N]/(% CaO) como la relación entre el contenido de N en

el acero y el contenido de CaO en las inclusiones y la tasa de generación de HIC.

La Figura 3 es un diagrama que indica la relación entre $[N]/WCA$ como la relación del contenido de N en el acero a la cantidad de adición de Ca y $[N]/(\% \text{ CaO})$.

5 Mejor modo para llevar a cabo la invención

Se puede ajustar una composición distinta de Ca en acero para una tubería de acero de la presente invención entre antes de la adición de Ca y después de completar el soplado del convertidor. En particular, se ajustan preferiblemente antes de que se completen los procesos de las Etapas 1 a 4 descritos en la reivindicación 1. La razón es que, cuando la composición se ajusta después de la adición de Ca, el período de tratamiento del acero fundido se alarga, y durante ese período, el Ca se evapora y, por lo tanto, el contenido de Ca en el acero no se reduce significativamente.

1. Mejor modo para las inclusiones en acero

En la presente invención, las inclusiones no metálicas en acero son inclusiones de tipo Ca-Al-O-S por adición de Ca a la composición de acero descrita en la reivindicación 1. Las inclusiones incluyen principalmente $\text{CaO-CaS-Al}_2\text{O}_3$ y generan carbonitruros que incluyen Ti, Nb, etc. en sus superficies. Estos carbonitruros pueden generarse en las superficies de inclusiones de tipo Ca-Al-O en forma de película o parcialmente sobre sus superficies. Además, el contenido de los carbonitruros generados sobre las superficies no está particularmente especificado. Además, se puede generar MnS sobre las superficies de las inclusiones por segregación de la composición, y esto no afecta particularmente al HIC.

Sin embargo, el contenido de CaO en las inclusiones debe ser del 30 al 80 %. Preferiblemente, el contenido de CaO en las inclusiones es del 45 al 60 %. La razón es que el CaO se puede esferoidizar de forma más estable que las inclusiones, mientras que permite mejorar la humectabilidad con hierro fundido para así promover la generación de carbonitruros sobre las superficies de las inclusiones.

El contenido de CaS en las inclusiones puede ser del 25 % o menos, preferiblemente del 15 % o menos, más preferiblemente del 5 % o menos. Esto se debe a que cuanto menor es el contenido de CaS, más se facilita la generación de carbonitruros sobre las superficies de las inclusiones de tipo Ca-Al-O-S y al mismo tiempo se promueve la capacidad de capturar S como elemento de segregación durante la solidificación.

Además, cuando el contenido de Al en el acero es del 0,008 % o menos, se pueden generar óxidos de Si o Ti sobre las superficies de las inclusiones de tipo Ca-Al-O-S; sin embargo, esto no afecta particularmente al HIC. Sin embargo, esto da lugar a la ampliación de las inclusiones, de modo que los óxidos de Si o Ti preferiblemente son en total el 15 % o menos.

2. Mejor modo de añadir Ca

En la presente invención, no es necesario identificar la composición de las inclusiones durante una etapa de refinado, es suficiente realizar un análisis rápido antes de la adición de Ca para medir el contenido de N en el acero y determinar la cantidad de adición de Ca según el resultado de la medición y la ecuación (3) anterior. En este caso, WCA en la ecuación (3) es el Ca metálico añadido genuino por unidad de producción, es decir, la masa genuina de Ca en un agente conteniendo Ca añadido a una (1) tonelada de acero fundido (kg/t de acero fundido).

Por ejemplo, cuando se añade una aleación de CaSi teniendo un contenido de Ca del 35 % y un contenido de Si del 65 % en una proporción de 1 kg/(t de acero fundido), WCA es de 0,35 kg/(t de acero fundido). Además, se refiere a la adición de Ca metálico, por lo que, por ejemplo, cuando se añade una mezcla teniendo el 50 % de Ca y el 50 % de CaO en una cantidad de 1 kg/(t de acero fundido), WCA es 0,5 kg/(t de acero fundido).

En este caso, los agentes de Ca a añadir que se pueden usar incluyen, además de Ca metálico, aleaciones tales como CaSi y CaAl o mezclas de las aleaciones anteriores y compuestos como CaO, Al_2O_3 , y similares.

Un método para añadir puede ser uno cualquiera, como un método de inyección que inyecta aditivos de Ca en acero fundido junto con gas portador, un método para preparar aditivos de Ca en forma de alambre o alimentación de alambres con aditivos de Ca incorporados dentro del acero fundido o similar. Sin embargo, la velocidad de adición está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 0,1 kg/(t de acero fundido), en términos de Ca metálico genuino. La razón es que, cuando la velocidad de adición es inferior a 0,01 kg/(min·t de acero fundido), el tiempo de tratamiento se vuelve demasiado largo, mientras que cuando la velocidad de adición supera los 0,1 kg/(min·t de acero fundido) se vuelve demasiado alto, las salpicaduras y similares se vuelven violentas.

Además, el valor de WCA como cantidad de adición de Ca preferiblemente se hace que esté en el intervalo de 0,05 a 0,25 kg/(t de acero fundido). Si el valor de WCA es menor que 0,05 kg/(t de acero fundido), la distribución de las concentraciones de CaO en las inclusiones podría ser muy baja, mientras que si el valor de WCA excede de 0,25 kg/(t de acero fundido) y llega a ser alto, la actividad del oxígeno se vuelve demasiado baja, por tanto, para absorber

el nitrógeno y aumentar el contenido de N en el acero de forma notable en algunos casos. Un intervalo más preferido de WCA es de 0,1 a 0,2 kg/(t de acero fundido).

3. Mejor modo del proceso de producción de acero para tuberías de acero

El método de la presente invención es, como se ha descrito anteriormente, un método para fundir y refinar acero de alta limpieza con muy bajo contenido de azufre que trata el acero fundido mediante las Etapas 1 a 5 a continuación. Es decir, el método es un método para fundir y refinar acero de alta limpieza con bajo contenido de azufre que realiza los tratamientos de las Etapas 1 a 5 como se describe en la reivindicación 1.

A continuación, se describirá con más detalle un aspecto adecuado para llevar a cabo un método de fusión y refinado de acuerdo con la presente invención.

3-1. Etapa 1

3-1-1. Período de tiempo para la adición, método de adición y cantidad de adición de flujo de tipo CaO

En esta Etapa, el acero fundido se vierte después de la finalización del soplado del convertidor y una parte o la totalidad del flujo de tipo CaO utilizado para el tratamiento de desulfuración del acero fundido se añade a la parte superior del acero fundido alojado en la cuchara. Como la cantidad de adición de Al y la cantidad de un suministro de gas oxidante se determinan de acuerdo con una temperatura objetivo y un contenido de Al objetivo y un contenido de S objetivo, se añade la cantidad de flujo de tipo CaO de acuerdo con ellos. El flujo de tipo CaO en una cantidad predeterminada se puede añadir en una cantidad global o en cantidades fraccionarias.

El tratamiento se vuelve simple y fácil en caso de añadir una cantidad global, mientras que añadir cantidades fraccionarias hace que sea fácil de fundir y formar escoria. Sin embargo, deben captarse las cantidades de adición totales de flujos de tipo CaO en las Etapas 1 y 2 de modo que todos ellos se añadan al completar el suministro de un gas oxidante en la Etapa 2. La razón es que, al utilizar Al_2O_3 en la presente invención, la reacción del flujo con el Al_2O_3 generado no avanza lo suficiente si el flujo de tipo CaO se añade después del suministro del gas oxidante, y posiblemente sea insuficiente la promoción de la fusión y formación de escoria. Además, la razón es que dado que el flujo de tipo CaO tiene un alto punto de fusión, es preferible promover aún más la fusión del flujo de tipo CaO y la formación de escoria haciendo uso de la región de alta temperatura que se forma al suministrar un gas oxidante en la siguiente Etapa 2.

Además, aunque el flujo de tipo CaO se puede añadir después de completar el suministro de un gas oxidante para, por ejemplo, elevar el punto de fusión de la escoria en la cuchara, es una tecnología mejorada de la presente invención, y la presente invención no excluye dicha adición de flujo.

El flujo de tipo CaO significa un tipo de flujo en el que el contenido de CaO es del 45 % o más y, por ejemplo, se puede usar el flujo formado por cal viva individual o cal viva principal y una mezcla de Al_2O_3 , MgO, etc. Además, se puede usar un agente de escoria sintético prefundido con buenas características de formación de escoria como el aluminato de calcio. La composición química de la escoria en acero fundido debe controlarse dentro de un intervalo adecuado a partir de la Etapa 3 en adelante al realizar la desulfuración y purificación para fundir y refinar un acero muy limpio de contenido de azufre extra bajo. Para ese propósito, el flujo de tipo CaO se añade preferiblemente en una cantidad de 6 kg/t o superior, más preferiblemente 8 kg/t o superior, en términos de CaO convertido, al completar el suministro de un gas oxidante en la Etapa 2.

El método de adición del flujo de tipo CaO puede ser cualquiera de (1) inyectar sus polvos en el acero fundido a través de una lanza, (2) pulverizar sus polvos sobre la superficie del acero fundido, (3) colocarlo sobre acero fundido en la cuchara, y (4) añadirlo adicionalmente en la cuchara en el momento de extraer acero fundido del convertidor, y similares. Sin embargo, en el método inventivo de procesamiento a presión atmosférica, el método de añadir la cantidad total de flujo de tipo CaO en la cuchara en el momento del vertido es simple y fácil y adecuado, aunque no se utilizan las instalaciones dedicadas para inyectar o pulverizar.

Se prefiere que la composición química del acero fundido en la cuchara antes de la adición del flujo de tipo CaO se fije en C: 0,03 a 0,2 %, Si: 0,001 a 1,0 %, Mn: 0,05 a 2,5 %, P: 0,003 a 0,05 %, S: 11 a 60 ppm y Al: 0,005 a 2,0 %, y la temperatura se ajuste a aproximadamente 1580 a aproximadamente 1700 °C. Sin embargo, el ajuste de estos elementos de acero fundido puede llevarse a cabo después de la adición de CaO y antes del suministro de un gas oxidante.

3-1-2. Método de adición y cantidad de adición, etc. para Al

Mediante la adición de Al, se suministra una fuente de calor para el calentamiento del acero fundido en las siguientes etapas y la fuente de Al_2O_3 . El Al reduce el oxígeno en el acero fundido y el óxido de hierro en la escoria y finalmente se convierte en Al_2O_3 en la escoria. El Al baja el punto de fusión de la escoria, y funciona efectivamente para la desulfuración y purificación del acero fundido.

La composición química de la escoria en el acero fundido debe controlarse dentro de un intervalo adecuado después de la Etapa 3 para lograr la desulfuración y purificación para fundir y refinar acero de alta limpieza con un contenido de azufre muy bajo. El Al, totalizado de la Etapa 1 a la Etapa 2, al completar el suministro de un gas oxidante, se añade preferiblemente en una cantidad de 1,5 kg/t o superior, más preferiblemente 2 kg/t o superior, en términos de Al metálico equivalente. Esto se debe a que, si la cantidad de adición de Al es inferior a 1,5 kg/t, la cantidad de Al_2O_3 generada es demasiado pequeña, y la cantidad de adición de CaO debe ajustarse, mientras que el efecto de usar Al para el control de la escoria se hace pequeño. Además, el efecto de disminuir suficientemente los óxidos de grado inferior en la escoria también se vuelve pequeño, por lo que la variación en el efecto se vuelve ligeramente grande.

El método de añadir Al, como el método de añadir el flujo de tipo CaO, puede usar cualquiera de (1) un método de inyectar los polvos en el acero fundido a través de una lanza, (2) un método de pulverizar los polvos sobre la superficie del acero fundido, (3) un método para poner los polvos en acero fundido en la cuchara, y además (4) un método para añadir Al a la cuchara en el momento de verter el acero fundido del convertidor, y similares. Adicionalmente, como fuente de Al, se puede usar Al metálico puro o una aleación de Al, o también se puede usar el residuo o similar en el momento de la fundición de Al.

Además, cuando el acero fundido sometido a soplado del convertidor se vierte a una cuchara, preferiblemente se suprime la entrada de una escoria del convertidor a la cuchara. Esto se debe a que la escoria del convertidor contiene P_2O_5 y no solo hace que el contenido de P en el acero fundido aumente en una etapa posterior del tratamiento de desulfuración, sino que dificulta el control de la composición química de la escoria cuando varía la cantidad de entrada de escoria en la cuchara. Para ello, se prefiere disminuir el flujo de salida de una escoria del convertidor para suprimir la entrada de una escoria en la cuchara, por ejemplo, disminuyendo la formación de una escoria del convertidor, introduciendo un dardo en forma de cuchilla inmediatamente por encima de un puerto de vertido de acero fundido durante el vertido del convertidor para suprimir la formación de vórtices de acero fundido en la parte superior del puerto de vertido de acero fundido, y además detectar la salida de una escoria del convertidor mediante un método eléctrico, óptico o mecánico para detener el flujo de vertido de acero fundido de acuerdo con momento de salida del flujo de la escoria.

No solo la Etapa 1, sino que también la Etapa 2 o la Etapa 3 que se describen a continuación se llevan a cabo a presión atmosférica. La razón es que además del hecho de que no es necesario realizar una fuerte operación de agitación bajo presión reducida en la presente invención, los costes de instalación y funcionamiento se incrementan cuando los procesos de las Etapas 1 a 3 se realizan a presión reducida.

3-2. Etapa 2

En la Etapa 2, el acero fundido y el flujo de tipo CaO se agitan inyectando un gas de agitación en el acero fundido en la cuchara a presión atmosférica a la que se añade el flujo de tipo CaO en la Etapa 1, y también se suministra un gas oxidante al acero fundido para mezclar así el flujo de tipo CaO con óxidos tales como el Al_2O_3 generado por la reacción del gas oxidante con el acero fundido.

Como se ha descrito anteriormente, se puede añadir una parte o la totalidad del flujo de tipo CaO en la Etapa 2, o se puede añadir una parte o todo el Al en la Etapa 2. Sin embargo, la cantidad de adición de CaO y Al directamente involucrada en la presente invención se refiere a la cantidad incluyendo no solo la que se puso en la cuchara antes del inicio del vertido del acero fundido del convertidor, sino también las utilizadas desde el inicio del vertido del acero fundido hasta la finalización del suministro de un gas oxidante en la Etapa 2.

3-2-1. Método de suministro de gas oxidante

La razón por la que se suministra un gas oxidante al acero fundido en la Etapa 2 es que se debe promover el calentamiento del acero fundido o la supresión de una disminución de la temperatura haciendo uso de la reacción exotérmica de oxidación causada por la reacción de los elementos químicos del acero fundido con un gas oxidante y también se debe generar Al_2O_3 para controlar la composición química de una escoria. El tipo anterior de gases que tienen la capacidad de oxidar elementos químicos en acero fundido se puede utilizar como este gas oxidante.

Los métodos para suministrar un gas oxidante que pueden usarse incluyen (1) un método para inyectar un gas oxidante en acero fundido, (2) un método para pulverizar un gas oxidante desde una lanza o boquilla colocada sobre acero fundido, y similares. Entre todos, se prefiere el método de pulverizar el gas a la superficie del acero fundido usando una lanza superior, desde los puntos de vista de la fusión de escoria y las mejoras de la formación de la escoria mediante la utilización de la capacidad de control de una composición química de escoria y una región de alta temperatura. El método preferido puede calentar directamente el flujo de tipo CaO para promover la formación de escoria del flujo de tipo CaO haciendo uso de la región de alta temperatura formada por reacción de un gas oxidante con acero fundido en la cuchara.

Cuando se pulveriza un gas oxidante al acero fundido desde una lanza o una boquilla colocada sobre el acero fundido, la intensidad de la pulverización del gas oxidante debe asegurarse hasta cierto punto para transmitir efectivamente el calor generado a la escoria. La altura de la lanza se debe bajar para acercarse al acero fundido

para asegurar esta intensidad de pulverización. Como resultado, la vida útil de la lanza disminuye debido al calor radiante recibido del acero fundido aumentando el trabajo de reemplazo de la lanza, por lo que es difícil mantener una alta productividad. Por lo tanto, cuando se pulveriza un gas oxidante a acero fundido a través de una lanza o boquilla, la lanza o boquilla se fabrica preferiblemente para que sea una estructura enfriada por agua.

- 5 La altura desde la superficie del acero fundido hasta la lanza o boquilla (es decir, la distancia vertical desde la superficie del acero fundido hasta el extremo inferior de la lanza) se fija preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3 m. Esto se debe a que, si la altura de la lanza o boquilla es inferior a 0,5 m, el chisporroteo del acero fundido se activa y también podría acortarse la vida útil de la lanza o boquilla, mientras que si la altura supera los 3 m y se vuelve más grande, el chorro de gas oxidante apenas llega a la superficie del acero fundido, por lo que posiblemente la eficiencia del oxígeno en el refinado podría ser extremadamente baja.

3-2-2. Cantidad de suministro, etc. de gas oxidante

- 15 La cantidad de suministro de un gas oxidante en la Etapa 2 es preferiblemente 0,4 Nm³/t o superior, más preferiblemente 1,2 Nm³/t o superior, en equivalente de oxígeno puro. Esta cantidad de suministro de oxígeno es la que se prefiere para obtener una fuente de calor para mantener y aumentar la temperatura del acero fundido mediante la oxidación de Al, y también la que se prefiere para promover la formación de escoria de una fuente de CaO añadida en la Etapa 1. Ajustar la cantidad de suministro de oxígeno a la cantidad anterior genera una cantidad de Al₂O₃ adecuada para la formación de escoria y mejora la capacidad de control de la composición química de la escoria y mejora aún más la función de desulfuración y purificación del acero fundido.

- 25 Además, la velocidad de alimentación de un gas oxidante se realiza preferiblemente en el intervalo de 0,075 a 0,24 Nm³/(min·t) en equivalente de oxígeno puro. Si la velocidad de alimentación de un gas oxidante es inferior a 0,075 Nm³/(min·t), el tiempo de tratamiento se alarga, lo que posiblemente podría disminuir la productividad. Por otro lado, si la velocidad de alimentación supera los 0,24 Nm³/(min·t) y se vuelve alta, aunque el flujo de tipo CaO se puede calentar lo suficiente, el tiempo de alimentación de un gas oxidante se vuelve corto y al mismo tiempo se aumenta demasiado la cantidad de generación de Al₂O₃ por unidad de tiempo, de modo que no se puede asegurar un tiempo suficiente para homogeneizar la fusión de la escoria y la composición química de la escoria. Además, podría reducirse la vida útil de una lanza y una cuchara refractaria. Además, la velocidad de alimentación de un gas oxidante se fija más preferiblemente a 0,1 Nm³/(min·t) o más desde el punto de vista de asegurar la productividad.

- 35 En la Etapa 2, el suministro de un gas oxidante que se realiza como se describe anteriormente hace que se genere Al₂O₃ y también aumente la temperatura del acero fundido. Además, se promueven la fusión de escoria y la formación de escoria haciendo uso de la región de alta temperatura presente en el punto de disparo. Además, el Al₂O₃ generado por la reacción de un gas oxidante con acero fundido se mezcla con el flujo de tipo CaO inyectando un gas de agitación de una lanza sumergida en el acero fundido para controlar así la composición química de la escoria.

- 40 Los óxidos generados por la reacción de un gas oxidante con acero fundido incluyen Al₂O₃ principalmente y concurrentemente también se generan pequeñas cantidades de FeO y MnO, e incluso SiO₂. Cualquiera de estos óxidos hace que el punto de fusión del CaO disminuya. Estos óxidos exhiben la función de disminuir el punto de fusión de la escoria mezclando con CaO, y así promueven la formación de escoria del flujo de tipo CaO. En este caso, el FeO y el MnO de estos óxidos tienen la función de aumentar el potencial de oxígeno de la escoria y, por lo tanto, actuar de manera desventajosa en la desulfuración del acero fundido, y finalmente reaccionar con el Al en el acero fundido debido a la agitación del gas en la Etapa 3 subsiguiente para así desaparecer.

3-2-3. Método de inyección de gas de agitación y cantidad de inyección

- 50 Los métodos de agitación en la Etapa 2 incluyen (1) un método de introducción de un gas de agitación en el acero fundido a través de una lanza sumergida en el acero fundido, (2) un método de introducción de un gas de agitación desde un tapón poroso colocado en la parte inferior de una cuchara, y similares. Entre ellos, se prefiere introducir un gas de agitación en acero fundido a través de una lanza sumergida en el acero fundido. La razón es que, para un método de introducción de un gas de agitación desde un tapón poroso colocado en el fondo de una cuchara y similares, es difícil la introducción de gas a un caudal suficiente y, por lo tanto, la mezcla de escoria con Al₂O₃ se vuelve insuficiente; como resultado, la fusión y el refinado del acero con muy bajo contenido de azufre puede ser difícil.

- 60 El caudal de inyección de un gas de agitación se realiza preferentemente en el intervalo del 0,0035 a 0,02 Nm³/(min·t). Esto se debe a que, si el caudal de la inyección es inferior a 0,0035 Nm³/(min·t), el poder de agitación se reduce y, por lo tanto, la agitación de la escoria y Al₂O₃ se vuelve insuficiente y también se incrementa el potencial de oxígeno de la escoria, por lo que se vuelve insuficiente una disminución en el potencial de oxígeno de la escoria en la Etapa 3, que es una etapa posterior, lo que podría ser desventajoso en la desulfuración. Por otro lado, si el caudal de inyección supera los 0,02 Nm³/(min·t) y se vuelve grande, la generación de salpicaduras se vuelve extremadamente grande, lo que podría disminuir la productividad. El caudal de inyección se fija más preferiblemente en 0,015 Nm³/(min·t) o menos para disminuir el potencial de oxígeno de la escoria anterior tanto como sea posible y

evitar una disminución en la productividad.

3-3. Etapa 3

- 5 La Etapa 3 implica detener el suministro de un gas oxidante mediante el uso de una lanza superior o similar, y también realizar la desulfuración y eliminar las inclusiones al continuar la agitación del acero fundido y la escoria mediante la inyección de un gas de agitación a través de la lanza sumergida en el acero fundido en la cuchara o similar a presión atmosférica.

10 3-3-1. Método de inyección de gas de agitación y cantidad de inyección

- El tiempo de inyección del gas de agitación después de la interrupción del suministro de un gas oxidante se fija preferiblemente en 4 minutos o más, más preferiblemente 20 minutos o menos. Además, la cantidad de inyección de un gas de agitación se fija preferiblemente en el intervalo de 0,0035 a 0,02 Nm³/(min·t). La razón por la cual se
15 prefiere la agitación bajo las condiciones anteriores para fundir y refinar acero alta limpieza de muy bajo contenido de azufre se describirá a continuación.

- En la Etapa 2, se considera que la velocidad de alimentación de un gas oxidante disminuye o se suministra un gas oxidante mientras se inyecta una gran cantidad de gas de agitación en acero fundido a presión atmosférica para no
20 aumentar el potencial de oxígeno de la escoria en el momento del suministro del gas oxidante.

- Sin embargo, cuando la velocidad de alimentación de un gas oxidante se reduce extremadamente, la velocidad de aumento de la temperatura del acero fundido disminuye, lo que reduce la productividad. Además, cuando se inyecta una cantidad extremadamente grande de gas de agitación en el acero fundido a presión atmosférica, las salpicaduras/chisporroteos de hierro fundido aumentan, lo que lleva a un aumento en el coste debido a una
25 disminución en el rendimiento del hierro y/o una disminución en la productividad atribuible a la adhesión de metal a granel salpicado a equipos periféricos, o similares.

- En el método de la invención, con el fin de evitar un aumento en el potencial de oxígeno de la escoria debido a la alimentación de un gas oxidante sin causar los problemas mencionados anteriormente, la agitación del acero fundido y la escoria en la cuchara se realiza por separado en el período de suministro de un gas oxidante (Etapa 2) y en un período posterior sin suministro de un gas oxidante (Etapa 3). En otras palabras, incluso después de que se detiene el suministro de un gas oxidante por una lanza superior o similar, se prosigue la inyección de un gas de agitación en el acero fundido a través de una lanza sumergida en el acero fundido en la cuchara, o similar. La concentración de los óxidos de grado inferior en la escoria se reduce al implementar esta Etapa, y se puede exhibir al máximo la capacidad de desulfuración de la escoria. Además, en condiciones normales de suministro de gas, la relación (t/t₀) del tiempo de inyección de gas de agitación t en la Etapa 3 al tiempo de suministro de gas oxidante t₀ en la Etapa 2 se fija preferiblemente en 0,5 o más.

- En la Etapa 3, tanto la desulfuración como la separación de inclusiones de tipo óxido generadas por el suministro de un gas oxidante en la Etapa 2 se llevan a cabo al mismo tiempo. El tiempo de agitación del gas mediante la inyección de gas de agitación se hace preferiblemente en 4 minutos o más. Esto se debe a que, si el tiempo de agitación del gas es inferior a 4 minutos, es difícil disminuir suficientemente el potencial de oxígeno de la escoria en la Etapa 3, que aumenta con el suministro de un gas oxidante en la Etapa 2 y también es difícil asegurar el tiempo de reacción para mejorar la eficiencia de desulfuración y para reducir suficientemente el contenido total de oxígeno (T.[O]). Cuanto mayor sea el tiempo de agitación del gas, más se mejoran las funciones de purificación y tratamiento con bajo contenido de azufre. Sin embargo, por otro lado, la productividad disminuye y la temperatura del acero fundido también disminuye y, por lo tanto, el tiempo de agitación se fija preferiblemente en aproximadamente 20 minutos o menos.

- La inyección de un gas de agitación llevada a cabo en la Etapa 3 también se realiza preferiblemente mediante el método de introducción de un gas de agitación a través de una lanza sumergida en acero fundido. La razón es que, por ejemplo, cuando se introduce un gas de agitación desde un tapón poroso colocado en el fondo de una cuchara, es difícil de introducir el gas con un caudal suficiente en el acero fundido, y por lo tanto los componentes de FeO y MnO en la escoria en la Etapa 3 no se pueden reducir lo suficiente, lo que a veces dificulta la fusión y el refinado del acero con muy bajo contenido de azufre.

- El método de la invención incluye un tratamiento de agitación con gas a presión atmosférica como parte de sus características. Esto se debe a que es difícil agitar intensamente la escoria y el metal en una pequeña cantidad de inyección de gas como la agitación del gas a presión reducida y también realizar la agitación del gas en condiciones de flujo de gas estable.

- El caudal de inyección de un gas de agitación se fija preferiblemente en 0,0035 a 0,02 Nm³/(min·t) como se describe anteriormente. Esto se debe a que, si el caudal de inyección es inferior a 0,0035 Nm³/(min·t), el poder de agitación se queda corto y, por lo tanto, la reducción del potencial de oxígeno de la escoria en la Etapa 3 se vuelve insuficiente, por lo que no es posible promover una mayor desulfuración. Además, si el caudal de inyección supera

los 0,02 Nm³/(min·t) y llega a ser grande, la generación de salpicaduras se vuelve extremadamente activa, lo que podría reducir la productividad. La velocidad de flujo de la inyección se fija más preferiblemente en 0,015 Nm³/(min·t) o menos para reducir el potencial de oxígeno de la escoria lo más posible y evitar una disminución de la productividad.

5

3-3-2. Composición química de la escoria después de completar la Etapa 3

Para la composición química de la escoria después de la finalización del tratamiento por la Etapa 3, preferiblemente, la relación de contenido en masa de CaO a Al₂O₃ (en lo sucesivo, también indicada como "CaO/Al₂O₃") se fija de 0,9 a 2,5, el contenido de masa total de FeO y MnO en esta escoria (en adelante, también indicado como "FeO + MnO") se fija en el 8 % o menos. Además, la composición química de la escoria se ajusta preferiblemente para tener CaO en el intervalo del 45 al 60 %, Al₂O₃ en el intervalo del 33 al 46 %, CaO/Al₂O₃ ≥ 1,3, y (FeO + MnO) ≤ 4 %. Explícitamente, es mucho más preferible tener CaO en el intervalo del 50 al 60 %, Al₂O₃ en el intervalo del 33 al 40 %, CaO/Al₂O₃ ≥ 1,5, y (FeO + MnO) ≤ 1 %. Como resultado, se estabiliza aún más la precisión de control de la composición química de las inclusiones, además de la mejora de la limpieza.

15

3-3-3. Composición química del acero y control de inclusiones, etc. después de completar la Etapa 3

Como resultado de la finalización del tratamiento de la Etapa 3, se produce acero de alta limpieza con un contenido de azufre muy bajo de 10 ppm o menos y una T.[O] de 30 ppm o menos en acero fundido. La temperatura al completar la Etapa 3 es de aproximadamente 1590 a aproximadamente 1665 °C.

20

Además, como se ha descrito anteriormente, en las Etapas 1 a 3, los tratamientos se realizan preferiblemente sin sumergir un tubo de inmersión como un snorkel en el acero fundido en la cuchara desde el punto de vista de asegurar una cantidad de escoria que actúe efectivamente sobre la desulfuración. Esto se debe a que, cuando se sumerge el tubo de inmersión o similar del degasificador, se reparte la escoria una al interior y la otra al exterior del mismo, y mientras se promueve la escoria que produce la escoria en la región donde se suministra un gas oxidante, la escoria que produce la escoria presente en la otra región se retrasa y la agitación de la escoria presente fuera del tubo de inmersión resulta insuficiente, por lo que la cantidad de escoria que actúa efectivamente sobre la desulfuración podría reducirse.

25

30

En este caso, la cantidad de escoria después de completar la Etapa 3 es preferiblemente de aproximadamente 13 a aproximadamente 32 kg/t. Si la cantidad de escoria es inferior a 13 kg/t, es demasiado pequeña, por lo que es difícil de obtener una eficiencia de desulfuración estable. Además, si la cantidad de escoria supera los 32 kg/t y llega a ser grande, el período de tiempo requerido para controlar la composición química de la escoria se hace largo; como resultado, el tiempo de tratamiento puede ser prolongado.

35

La implementación de los procesos de las Etapas 1 a 3 como se ha descrito anteriormente permite lograr la desulfuración y purificación del acero que da lugar a la región de muy bajo contenido de azufre mediante el uso del flujo de tipo CaO y fundir y refinar de forma económica el acero de alta limpieza de un contenido de azufre muy bajo con un contenido de S de 10 ppm o menos y una T.[O] de 30 ppm o menos. Además, incluso si no se añade fluorita (CaF₂) al acero fundido en la cuchara, pueden asegurarse la desulfuración y la acción de limpieza del acero, por lo que no se prefiere el uso de fluorita. La fluorita está apenas está disponible recientemente debido al agotamiento de los recursos, y también cada vez es menos frecuente su uso en consideración a los problemas ambientales, por lo que el método de la invención que no requiere el uso de fluorita es adecuado como método de fusión y refinado de acero respetuoso con el medio ambiente.

40

45

En el método de fusión y refinado de la presente invención que hace que la reacción de refinado se realice al suministrar un gas oxidante al acero fundido, la reacción de oxidación del acero fundido acompaña al chisporroteo de salpicaduras, humo y emisión de polvo, por lo que se prefiere que se ponga una cubierta encima de la cuchara para evitar el escape y también se procesen por un colector de polvo. Además, puede evitarse la introducción de aire controlando que la presión dentro de la cubierta anterior sea una presión positiva para poder así prevenir la reoxidación del acero fundido y la entrada de nitrógeno. Además, generalmente se usa una lanza superior no consumible para el suministro de un gas oxidante y para mejorar su eficiencia de enfriamiento preferiblemente se usa una lanza enfriada con agua.

50

55

3-4. Etapa 4

La Etapa 4 es la etapa para compensar la temperatura mientras se mantiene el estado de contenido muy bajo de S al suprimir la "resulfuración" y para mejorar aún más la limpieza. Para esto, se debe utilizar el equipo RH. El tratamiento RH implica sumergir dos tubos de inmersión provistos en el fondo de un tanque de vacío en acero fundido en la cuchara y hacer circular el acero fundido en la cuchara a través de estos tubos de inmersión y, por lo tanto, es capaz de un tratamiento de separación de las inclusiones en un estado en el que la agitación de la escoria es débil y la retención de la escoria es pequeña, por lo que es capaz de llevar a cabo una mayor purificación. Además, dado que la velocidad de reacción entre la escoria y el acero fundido es pequeña, se puede suprimir la resulfuración incluso si se aplica un calentamiento por aumento de temperatura utilizando un equipo RH.

60

65

Se describirá un método para realizar el calentamiento por elevación de la temperatura del acero fundido que utiliza el equipo RH. Se inyecta un gas oxidante en acero fundido en un tanque de vacío mientras circula el acero fundido entre el tanque de vacío y la cuchara mediante el uso de equipos RH, o se pulveriza un gas oxidante sobre acero fundido en un tanque de vacío a través de una lanza superior provista en el tanque de vacío. El oxígeno en este gas oxidante reacciona con el Al en el acero fundido para generar Al_2O_3 y al mismo tiempo genera calor de reacción y a continuación la temperatura del acero fundido aumenta por este calor de reacción. Además, la reacción de este Al con oxígeno genera inclusiones de Al_2O_3 , FeO y MnO . El Al_2O_3 , FeO y MnO generados se mueven hacia la escoria sobre la superficie del acero fundido en la cuchara, aumentando el contenido de $(\text{FeO} + \text{MnO})$ en la escoria y disminuyendo la capacidad de desulfuración de la escoria.

En esta ocasión, si la velocidad de reacción de la escoria y el acero fundido debe ser rápida, puede ocurrir un fenómeno de resulfuración en el que el S en la escoria se mueve hacia el acero fundido; sin embargo, la velocidad de reacción de la escoria y el acero fundido es lenta en el tratamiento RH y, por lo tanto, se puede suprimir la resulfuración. Por lo tanto, desplazar parte del proceso de calentamiento por elevación de la temperatura al tratamiento RH desde el tratamiento de desulfuración permite suprimir la resulfuración y aumentar la temperatura mientras se mantiene el contenido de S en el acero fundido a un nivel muy bajo.

Además, cuando se requiere una purificación más avanzada que en el momento de completar la Etapa 3, las inclusiones se pueden eliminar adicionalmente y se puede mejorar aún más la limpieza al continuar la circulación después de detener el suministro de gas oxidante. El tiempo de tratamiento de la circulación RH después de la interrupción del suministro de gas oxidante en la Etapa 4 es preferiblemente de 8 minutos o más, más preferiblemente de 10 minutos o más, aún más preferiblemente de 15 minutos o más. Este tiempo de tratamiento de la circulación RH se puede determinar adecuadamente de acuerdo con un nivel de cantidad de inclusiones o un nivel de contenido de hidrógeno requerido. El contenido de T.[O] después del tratamiento de circulación RH es preferiblemente de 25 ppm o menos, más preferiblemente de 18 ppm o menos. Además, el contenido de N después del tratamiento RH es preferiblemente de 50 ppm o menos, más preferiblemente de 40 ppm o menos. Esto es porque, como resultado, se puede implementar la reducción de la cantidad de adición de Ca y la estabilización del control de la composición de las inclusiones. Además, la cantidad de suministro de gas oxidante se puede determinar adecuadamente de acuerdo con la temperatura deseada del acero fundido al elevar la temperatura.

La velocidad de alimentación de un gas oxidante en la Etapa 4 es preferiblemente de $0,08$ a $0,20 \text{ Nm}^3/(\text{min} \cdot \text{t})$ en equivalente de oxígeno puro. Si la velocidad de alimentación de gas oxidante es inferior a $0,08 \text{ Nm}^3/(\text{min} \cdot \text{t})$, el tiempo de tratamiento del acero fundido se prolonga; si supera los $0,20 \text{ Nm}^3/(\text{min} \cdot \text{t})$ y llega a ser alto, las cantidades de FeO y MnO generadas aumentan de manera no preferida.

Los gases oxidantes que se pueden usar incluyen gases simples tales como gas de oxígeno y dióxido de carbono, gases mixtos de dichos gases individuales y gases mezclados con los gases anteriores y gases inertes o gas nitrógeno. Preferiblemente se usa gas de oxígeno desde el punto de vista de acortar el tiempo de tratamiento.

El método para suministrar un gas oxidante puede ser cualquiera de esos, como inyectar el gas en acero fundido y pulverizar el gas sobre la superficie del acero fundido en un tanque de vacío a través de una lanza superior. Se prefiere el método de pulverización en consideración de la buena operabilidad. En este caso, las boquillas de la lanza superior pueden incluir cualquier forma, como de tipo recto, de tipo muy expandido radialmente y de tipo Laval. Además, la altura de la lanza (es decir, la distancia vertical entre el extremo inferior de la lanza y la superficie del acero fundido en el tanque de vacío) es preferiblemente de $1,5$ a $5,0 \text{ m}$. Esto se debe a que, si la altura de la lanza es inferior a $1,5 \text{ m}$, es muy probable que la lanza se dañe debido a las salpicaduras del acero fundido, y si la altura supera los $5,0 \text{ m}$ y se hace grande, el chorro de gas oxidante apenas alcanza la superficie del acero fundido, disminuyendo la eficiencia de calentamiento.

La presión ambiental en el tanque de vacío durante el suministro de un gas oxidante preferiblemente se lleva para que sea de 8000 a 1100 Pa . Cuando la circulación se realiza continuamente después de la interrupción del suministro de un gas oxidante, la presión ambiente es preferiblemente de 8000 Pa o menos, más convenientemente 700 Pa o menos. Si la presión ambiental en el tanque de vacío supera los 8000 Pa y llega a ser alta, la eliminación de las inclusiones de manera no preferida requiere un tiempo prolongado debido a una tasa de circulación lenta. Además, a 700 Pa o menos, la concentración de H y la concentración de N en el acero fundido se pueden reducir al mismo tiempo, mientras se permite la eliminación efectiva de las inclusiones.

Además, la composición tal como el Si, Mn, Cr, Ni y Ti en el acero fundido puede ajustarse mediante la adición de elementos de aleación o similares en el acero fundido durante o después del suministro de un gas oxidante.

3-5. Etapa 5

La Etapa 5 es la etapa de añadir Ca metálico o una aleación de Ca al acero fundido en la cuchara después de la Etapa 4. Las condiciones adecuadas de adición de Ca son las descritas anteriormente. El mejor momento de la adición de Ca puede ser después de la Etapa 4, y el tiempo de circulación en la Etapa 4 es preferiblemente de 10 minutos o más, más preferiblemente de 15 minutos o más. Por otro lado, cuanto más largo es el tiempo de

circulación, más se reduce la cantidad de inclusiones; si el tiempo de circulación excede los 30 minutos y se alarga, el efecto debería estar saturado y al mismo tiempo, la temperatura del acero fundido puede disminuir excesivamente, lo que no es preferible.

- 5 En este caso, el método de añadir Ca y las condiciones de adición en la Etapa 5 son los mismos que en el caso del método descrito en el mejor modo de la invención pertinente a la reivindicación 1.

Además, con el fin de disminuir la pérdida de Ca por evaporación de Ca, aunque el Ca se añade preferiblemente a presión atmosférica, se puede añadir en la RH en el período de tiempo final del tratamiento RH, preferiblemente 3 minutos antes y al final del tratamiento RH. En este caso, aunque el tiempo total de tratamiento se puede acortar, la pérdida de Ca aumenta si el tratamiento al vacío se prolonga durante mucho tiempo después de la adición de Ca en el RH. Debido a esto, el Ca se añade preferiblemente 3 minutos antes y al final del tratamiento RH.

Además, cuando se añade Ca en la RH, la presión ambiental en el tanque de vacío es preferiblemente de 6 kPa a 13 kPa, ambos inclusive. Esto se debe a que, si la presión ambiental es inferior a 6 kPa, se activa la evaporación de Ca, mientras que si la presión ambiente excede los 13 kPa y llega a ser grande, la velocidad de circulación del acero fundido disminuye, por lo que la fusión del acero fundido resulta insuficiente.

El Ca se puede añadir después del tratamiento en la Etapa 4, o en el período de tiempo de finalización del tratamiento RH, preferiblemente, 3 minutos antes y al final del tratamiento RH, o después de que se haya establecido que la atmósfera que rodea la cuchara está en condiciones de presión atmosférica. El Ca se añade preferiblemente a presión atmosférica con el propósito de reducir la pérdida de Ca debido a su evaporación.

Además, cuando se añade Ca a presión atmosférica, la adición de Ca se puede realizar después de transportar la cuchara desde el equipo RH a una ubicación diferente, o se puede hacer en una artesa durante la colada. Además, la adición de Ca puede llevarse a cabo en la atmósfera ambiente (en el aire), o en condiciones en las que el gas de la atmósfera está sustituido por un gas inerte tal como el gas Ar.

(Ejemplo)

Se llevaron a cabo las pruebas de fusión y refinado en acero para una tubería de acero que se muestra a continuación y los resultados se evaluaron para confirmar el efecto del método de fusión y refinado de acero de alta limpieza con muy bajo contenido de azufre según la presente invención.

1. Método de ensayo de fusión y refinado

Un arrabio fundido sometido de antemano, según se requiera, a un tratamiento de desulfuración de metal caliente y de desfosforación de metal caliente se cargó a un convertidor de soplado superior e inferior de una escala de 250 toneladas (t). Se realizó un soplado de descarburación en bruto hasta que el contenido de C en el arrabio fundido pasó a ser del 0,03 al 0,2 %. La temperatura del punto final se estableció en el intervalo de 1630 a 1690 °C y el acero fundido descarburado en bruto se vertió en una cuchara. En el vertido de acero fundido, se añadieron una variedad de agentes desoxidantes y aleaciones para ajustar la composición de acero fundido en la cuchara para que sea C: 0,03 a 0,35 %, Si: 0,01 a 1,0 %, Mn: 0,1 a 2 %, P: 0,005 a 0,013 %, S: 27 a 28 ppm, sol. Al: 0,005 a 0,1 %, y T.[O]: 50 a 150 ppm.

1-1. Método de prueba de un ejemplo de la invención

El acero para una tubería de acero se fabricó de acuerdo con el método de producción descrito en la reivindicación 1. Como Etapa 1, en el momento del vertido del acero fundido a presión atmosférica, se añadieron 8 kg/t de cal viva en una cantidad global al acero fundido en una cuchara. Además, se añadió 400 kg de Al metálico en una cantidad global durante este vertido de acero fundido.

En la Etapa 2, se sumergió una lanza de inmersión en el acero fundido en la cuchara, se inyectó gas Ar a un caudal de 0,012 Nm³/(min·t) y también se pulverizó gas de oxígeno desde una lanza superior con una estructura enfriada con agua sobre la superficie del acero fundido a un caudal de 0,15 Nm³/(min·t). En este momento, la distancia vertical entre el extremo inferior de la lanza y la superficie del acero fundido se estableció en 1,8 m, y el tiempo de alimentación de oxígeno se estableció en 6 minutos. Además, no se sumergió un tubo de inmersión en el acero fundido, se puso una cubierta sobre la cuchara y el gas desprendido, las salpicaduras, el polvo, etc. se llevaron a un colector de polvo y se procesaron.

En la Etapa 3, después de que se detuvo el suministro de oxígeno gaseoso, se inyectó gas Ar durante 10 minutos a un caudal de 0,012 Nm³/(min·t) para su agitación. La composición química de la escoria después de completar la Etapa 3 tiene de 0,7 a 1,2 de CaO/Al₂O₃ y un contenido de (FeO + MnO) del 8 al 22 %.

Como Etapa 4, se pulverizó gas de oxígeno a 1,5 Nm³/t desde una lanza superior colocada dentro de un tanque de vacío inmediatamente después del inicio del tratamiento RH. La boquilla de la lanza utilizó una de tipo recto, la

distancia vertical entre el extremo inferior de la lanza y la superficie del acero fundido en el tanque de vacío se estableció en 2,5 m, y la velocidad de alimentación de gas de oxígeno se estableció en 0,15 Nm³/(min·t). El diámetro del tubo de inmersión del equipo RH es de 0,66 m, el caudal de gas Ar circulante es de 2,0 Nm³/min, y el vacío obtenido es de 140 Pa. Después de la interrupción del suministro de gas de oxígeno, se aplicó el tratamiento de circulación durante 15 minutos para completar el tratamiento. Además, la cantidad de escoria en la prueba de fusión y refinado es de aproximadamente 18 kg/t. Se recogió una muestra de acero fundido durante el tratamiento de la Etapa 4 y se analizó el contenido de N en el acero fundido. Además, opcionalmente se cargaron una aleación y similares en el acero fundido, y se ajustó el componente final.

Como Etapa 5, la cuchara se transfirió a otra posición de tratamiento diferente a la ubicación del equipo RH y se añadió Ca a presión atmosférica de acuerdo con el método descrito en la reivindicación 1. Se añadió Ca mediante un método de añadir cables que tienen una aleación de CaSi incorporada con el 30 % de Ca genuino. La velocidad de adición se estableció en 0,05 kg/(min·t) en términos de Ca genuino. La cantidad de adición de Ca se determinó utilizando el contenido de N analizado en el tratamiento RH sobre la base de la relación de la ecuación (3) anterior.

1-2. Método de prueba del Ejemplo comparativo

El acero fundido se fundió y refinó mediante el método descrito a continuación realizando los tratamientos de las Etapas 1, 3 y 5 descritos en la reivindicación 1.

En otras palabras, en el vertido de acero fundido a presión atmosférica, se añadieron 8 kg/t de cal viva en una cantidad global al acero fundido en una cuchara. Además, se añadieron 400 kg de Al metálico en una cantidad global durante este vertido de acero fundido. A continuación, se sumergió una lanza de inmersión en acero fundido en la cuchara, y durante 15 minutos se llevó a cabo el tratamiento en el que se inyectó gas Ar a un caudal de 0,012 Nm³/(min·t). Posteriormente, la cuchara se transportó al equipo RH y se llevó a cabo el tratamiento de circulación durante 10 minutos. Durante el tratamiento RH, opcionalmente se cargaron una aleación y similares en el acero fundido, y se ajustó la composición final. Después del tratamiento RH, la cuchara se transportó a otra posición de tratamiento distinta del equipo RH, y en esa posición de tratamiento, se añadió Ca a presión atmosférica. El Ca se añadió mediante un método de adición de cables que tienen la aleación de CaSi incorporada con el 30 % de Ca genuino. La velocidad de adición se estableció en 0,05 kg/(min·t) en términos de Ca genuino.

2. Resultado de la prueba de fusión y refinado

El acero fundido y refinado por el método descrito en 1-1. y 1-2. anterior se fundió con una máquina de colada continua para producir una losa.

La composición principal del acero fundido se ajustó a C: 0,04 a 0,06 %, Mn: 0,9 a 1,1 %, Si: 0,1 a 0,3 %, P: 0,0007 a 0,013 %, S: 4 a 8 ppm, Cr: 0,4 a 0,6 %, Ni: 0,1 a 0,3 %, Nb: 0,02 a 0,04 %, Ti: 0,008 a 0,012 %, y V: 0,04 a 0,06 %.

A continuación, la losa obtenida se calentó de 1050 a 1200 °C y a continuación se laminó a una placa de acero con un espesor de 15 a 20 mm mediante laminación en caliente. Esta placa de acero se formó para una tubería de línea UO mediante un proceso de soldadura de costura. Además, esta tubería se ajustó al grado X80 de los estándares API. Las piezas de prueba se cortaron de esta tubería y se evaluaron sus rendimientos de resistencia HIC de acuerdo con el método estipulado en NACE TM0284-2003. Es decir, se recolectaron 10 piezas de ensayo con un tamaño de 10 mm de espesor, 20 mm de ancho y 100 mm de longitud, de cada una de las placas de acero anteriores y se sumergieron en una solución acuosa (ácido acético al 0,5 % + 5 % de sal) durante 96 horas a 25 °C saturada con sulfuro de hidrógeno a $1,013 \times 10^5$ Pa (1 atm). El área de HIC generada en cada pieza de prueba después de la prueba se midió mediante la detección ultrasónica de fallas, y a continuación se determinó la relación del área de fisura (RAF) mediante la ecuación (4) a continuación. En este caso, el área de la pieza de prueba en la ecuación (4) se estableció en 20 mm × 100 mm.

Relación del área de fisura (RAF) = (Valor total del área de HIC generada en la pieza de prueba./área probada de la pieza de prueba) × 100 (%)... (4)

Además, la composición de las inclusiones no metálicas en el acero se cuantificó utilizando un microscopio electrónico de barrido.

La Tabla 3 muestra los tratamientos aplicados en cada Etapa, los contenidos de N en el acero, los contenidos de CaO en las inclusiones, los contenidos de CaS en las inclusiones, las cantidades de adición de Ca, los valores de [N]/(% CaO) y [N]/WCA, la conformidad con las ecuaciones (1) a (3), y las relaciones del área de fisura.

[Tabla 3]

Tabla 3

Clasificación	Prueba n.º	Etapas 1	Etapas 2	Etapas 3	Etapas 4	Etapas 5	[N] en acero (ppm)	(% CaO) en inclusiones (% en masa)	(% CaS) en inclusiones (% en masa)	Cantidad de adición de Ca WCA (kg/t)	[N]/(% CaO)	[N]/WCA	Conformidad con la ecuación (1)	Conformidad con la ecuación (2)	Conformidad con la ecuación (3)	Relación de área de fisura (%)	Limpieza
Ejemplo inventivo	1	o	o	o	o	o	35	30	8,5	0,05	1,167	700	o	o	o	0	1,00
	2	o	o	o	o	o	42	45	3,2	0,05	0,933	840	o	o	o	0	0,95
	3	o	o	o	o	o	48	52	13,5	0,06	0,923	800	o	o	o	0	0,82
	4	o	o	o	o	o	54	30	14,2	0,07	1,800	771	o	o	o	0	1,08
	5	o	o	o	o	o	45	45	3,8	0,06	1,000	750	o	o	o	0	0,93
	6	o	o	o	o	o	48	68	22,5	0,22	0,706	218	o	o	o	0	1,01
	7	o	o	o	o	o	38	62	9,5	0,15	0,613	253	o	o	o	0	1,09
	8	o	X	o	X	o	41	70	20,5	0,15	0,586	273	o	o	o	0	0,95
	9	o	X	o	X	o	42	70	24,3	0,20	0,600	140	o	o	X	0	1,20
Ejemplos que no están dentro del alcance de la	10	o	X	o	X	o	66	34	5,7	0,10	1,941	660	o	o	o	0	1,11
	11	o	X	o	X	o	23	70	18,3	0,11	0,329	200	o	o	o	0	0,98
	12	o	X	o	X	o	65	34	15,3	0,12	1,911	542	o	o	o	0	1,07
	13	o	X	o	X	o	39	30	8,5	0,04	1,300	975	o	o	X	0	1,14
	14	o	X	o	X	o	44	35	11,3	0,05	1,257	880	o	o	X	0	0,98
	15	o	X	o	X	o	41	65	18,5	0,21	0,631	195	o	o	X	0	1,13
	16	o	X	o	X	o	38	18	15,3	0,04	2,111	950	X	o	X	1,0	1,75
	17	o	X	o	X	o	45	21	8,5	0,05	2,143	900	X	o	X	1,2	1,65
	18	o	X	o	X	o	47	23	11,3	0,05	2,043	940	X	o	X	3,5	1,88
Ejemplo comparativo	19	o	X	o	X	o	51	25	14,3	0,05	2,040	1020	X	o	X	4,5	1,44
	20	o	X	o	X	o	45	60	25,8	0,23	0,750	196	o	X	X	5,0	1,85
	21	o	X	o	X	o	62	61	30,5	0,35	1,016	177	o	X	X	2,3	2,10
	22	o	X	o	X	o	55	27	25,6	0,30	2,037	183	X	X	X	3,8	1,95
	23	o	X	o	X	o	25	50	31,1	0,20	0,500	125	X	X	X	4,7	1,77

En la descripción de la columna de clasificación en esta tabla, "Ejemplo inventivo" indica que está dentro del alcance de la invención descrito en la reivindicación 1 y "Ejemplos que no están dentro del alcance de la invención" y "Ejemplo comparativo" indica que está fuera del alcance de la invención descrito en la reivindicación 1. En esta Tabla, la "marca o" en las Etapas 1 a 5 muestra que se llevó a cabo el tratamiento de la etapa relevante, mientras que la "marca x" muestra que no. La "marca o" en cada conformidad con las ecuaciones (1) a (3) indica que se satisfizo la ecuación relevante, mientras que la "marca x" indica que no. Además, la "cantidad de adición de Ca" es una cantidad de adición de Ca genuino en forma de aleación de CaSi.

Además, el "índice de limpieza" en esta Tabla es un valor numérico normalizado al establecer el número de inclusiones en la Prueba n.º 1 como criterio (1,0). En este caso, se determinó el número de inclusiones mediante la observación de la superficie de la muestra de 314 mm² bajo un microscopio óptico y que totaliza el número de inclusiones teniendo un tamaño de 5 µm o más.

En las Pruebas n.º 1 a 7, el acero para una tubería de acero se produjo mediante un método de producción que satisface cualquiera de las condiciones especificadas en la reivindicación 1. En las Pruebas n.º 8 a 12, la fusión y el refinado se llevaron a cabo solo mediante la realización de los procesos de las Etapas 1, 3 y 5 pero no las de Etapas 2 o 4.

Además, las Pruebas n.º 13 a 15 son pruebas de que el acero se funde y refina mediante el método de fusión y refinado que no satisface todas las condiciones especificadas en la reivindicación 1, es decir, realizando solo los procesos de las Etapas 1, 3 y 5, pero no la Etapa 2 o 4, ni condiciones especificadas en la ecuación (3).

Por otro lado, las Pruebas n.º 16 a 24 son pruebas de Ejemplos Comparativos que no satisfacen los requisitos descritos en la reivindicación 1, es decir, solo se llevan a cabo los procesos de las Etapas 1, 3 y 5, y mostrando acero fabricado sin adoptar el método especificado en la reivindicación 3, y sin embargo, no puede satisfacer ninguna de las relaciones de las ecuaciones (1) y (2) especificadas en la reivindicación 1.

Las Pruebas n.º 1 a 15 muestran que se produjo un buen acero para una tubería de acero que no tiene HIC. En particular, en las Pruebas n.º 1 a 7 que satisfacen los requisitos de la reivindicación 1, se produjo acero extremadamente bueno para tuberías de acero que presentan un rendimiento de resistencia al HIC y limpieza particularmente excelentes.

Por otro lado, en las Pruebas n.º 16 a 23 que son ejemplos comparativos que no satisfacen los requisitos de la reivindicación 1, el acero producido de este modo es deficiente en cuanto a la resistencia HIC y su relación de área de fisura (RAF) mostró un valor comparativamente alto del 1 al 5 %.

A partir de los resultados anteriores, se ha comprobado que el cumplimiento de los requisitos de la reivindicación 1 estabiliza en gran medida el rendimiento de resistencia HIC del acero resistente al HIC de alta resistencia y permite llevar a la producción de acero para tuberías de acero, incluidas las tuberías de línea con rendimiento excelente en resistencia a los ácidos.

Además, la comparación de los resultados de las Pruebas n.º 8 a 15 con los resultados de las Pruebas n.º 16 a 24 muestra que se obtiene acero excelente en el rendimiento de resistencia HIC incluso si no se cumplen las condiciones especificadas en la reivindicación 1. Por otro lado, como se ve en los resultados de las Pruebas n.º 1 a 7 anteriores, se ha comprobado que el cumplimiento de los requisitos de la reivindicación 1 hace posible producir de manera estable acero para tuberías de acero con un rendimiento de resistencia HIC particularmente excelente y limpieza extremadamente alta.

Aplicabilidad industrial

De acuerdo con el método de producción de acero para tuberías de acero de la presente invención, el acero resistente al HIC de alta resistencia para tuberías de acero que se puede mejorar aún más en el rendimiento de resistencia al ácido puede fabricarse de manera estable y económica optimizando la adición de un flujo de tipo CaO, la agitación de gas del acero fundido y el flujo, el suministro de un gas oxidante y la adición de Ca al acero fundido. En el acero resistente al HIC de alta resistencia para tuberías de acero fabricado por el método de la invención, se logró un bajo contenido de azufre, bajo contenido de nitrógeno y alta limpieza gracias al control de las inclusiones, de modo que el acero de la invención es óptimo como acero para tuberías de acero, incluidos las tuberías de línea que requieren rendimiento de resistencia a los ácidos. Por lo tanto, la presente invención puede aplicarse ampliamente, sobre la base de una excelente eficiencia económica, en las áreas de refinamiento y producción de tuberías de acero como tecnología que puede suministrar de forma estable acero de alta resistencia resistente al HIC con alto rendimiento.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fundir y refinar acero para una tubería de acero con un excelente rendimiento de resistencia a los ácidos, el acero consiste, en % en masa, en C: 0,03 a 0,4 %, Mn: 0,1 a 2 %, Si: 0,01 a 1 %, P: 0,015 % o menos, S: 0,002 % o menos, Ti: 0,2 % o menos, Al: 0,005 a 0,1 %, Ca: 0,0005 a 0,0035 %, N: 0,01 % o menos, y O (oxígeno): 0,002 % o menos, el acero comprendiendo opcionalmente uno o más de los elementos compositivos seleccionados entre uno o más de los grupos (a) a (c) a continuación:

(a) Cr: 1 % o menos, Mo: 1 % o menos, Nb: 0,1 % o menos, y V: 0,3 % o menos;

(b) Ni: 0,3 % o menos, y Cu: 0,4 % o menos;

y

(c) B: 0,002 % o menos;

siendo el resto Fe e impurezas,

en el que el acero fundido en una cuchara se proporciona por fusión y el acero fundido se trata mediante las etapas indicadas en las Etapas 1 a 4 y a continuación se añade Ca en la Etapa 5:

Etapla 1: se añade flujo de tipo CaO en el que el contenido de CaO es del 45 % en masa o más al acero fundido en la cuchara a presión atmosférica;

Etapla 2: después de la Etapa 1, el acero fundido y el flujo de CaO se agitan inyectando un gas de agitación inerte en el acero fundido en la cuchara a presión atmosférica, y también se suministra gas oxidante al acero fundido para mezclar así el flujo de tipo CaO con un óxido generado por la reacción del gas oxidante con el acero fundido;

Etapla 3: se detiene el suministro de cualquier gas oxidante suministrado al acero fundido y la desulfuración y la eliminación de las inclusiones se llevan a cabo inyectando un gas de agitación inerte en el acero fundido en la cuchara a presión atmosférica, de manera que después de completar la Etapa 3 el acero fundido tiene un contenido de S de 10 ppm o menos y un contenido de oxígeno total incluyendo el oxígeno contenido en las inclusiones de tipo óxido T.[O] de 30 ppm o menos;

Etapla 4: se suministra un gas oxidante a una cámara de vacío RH para aumentar la temperatura del acero fundido cuando el acero fundido en la cuchara se trata con un desgasificador RH después de la Etapa 3, y posteriormente se detiene el suministro del gas oxidante, y a continuación se prosigue la circulación del acero fundido dentro del desgasificador RH para eliminar las inclusiones en el acero fundido; y

Etapla 5: se añade Ca metálico o una aleación de Ca al acero fundido en la cuchara después de la Etapa 4; comprendiendo además suministrar Al al acero fundido antes de la adición del flujo de tipo CaO o al mismo tiempo con la adición del flujo de tipo CaO, y en el que la cantidad de adición de Ca al acero fundido en la cuchara, donde las inclusiones no metálicas en el acero incluyen Ca, Al, O y S en una cantidad total del 85 % en masa o más, se controla de acuerdo con el contenido de N en el acero fundido medido antes de la adición de Ca, de manera que el contenido de CaO en las inclusiones está en el intervalo del 30 al 80 %, la relación del contenido de N en el acero al contenido de CaO en la inclusión satisface la relación expresada por la ecuación (1), y el contenido de CaS en la inclusión satisface la relación expresada por la ecuación (2):

$$0,28 \leq [N]/(\% \text{ CaO}) \leq 2,0 \dots (1)$$

$$(\% \text{ CaS}) \leq 25 \% \dots (2)$$

donde [N] representa el contenido de masa (ppm) de N en el acero, (% CaO) representa el contenido de masa (%) de CaO en las inclusiones, y (% CaS) representa el contenido de masa (%) de CaS en las inclusiones, y en el que se añade Ca de tal manera que al controlar la cantidad de adición de Ca en el acero fundido en la cuchara, la relación del contenido de N en el acero fundido a la cantidad de adición de Ca al acero fundido satisface la relación expresada por la ecuación (3) a continuación según el contenido de N en el acero fundido antes de la adición de Ca:

$$200 \leq [N]/WCA \leq 857 \dots (3)$$

donde [N] representa el contenido de masa (ppm) de N en el acero fundido antes de la adición de Ca y WCA representa la cantidad de adición de Ca (kg/t de acero fundido) al acero fundido.

2. Un método para producir una tubería de acero con un excelente rendimiento de resistencia al ácido, comprendiendo el método fundir y refinar acero de acuerdo con la reivindicación 1.

FIG. 1

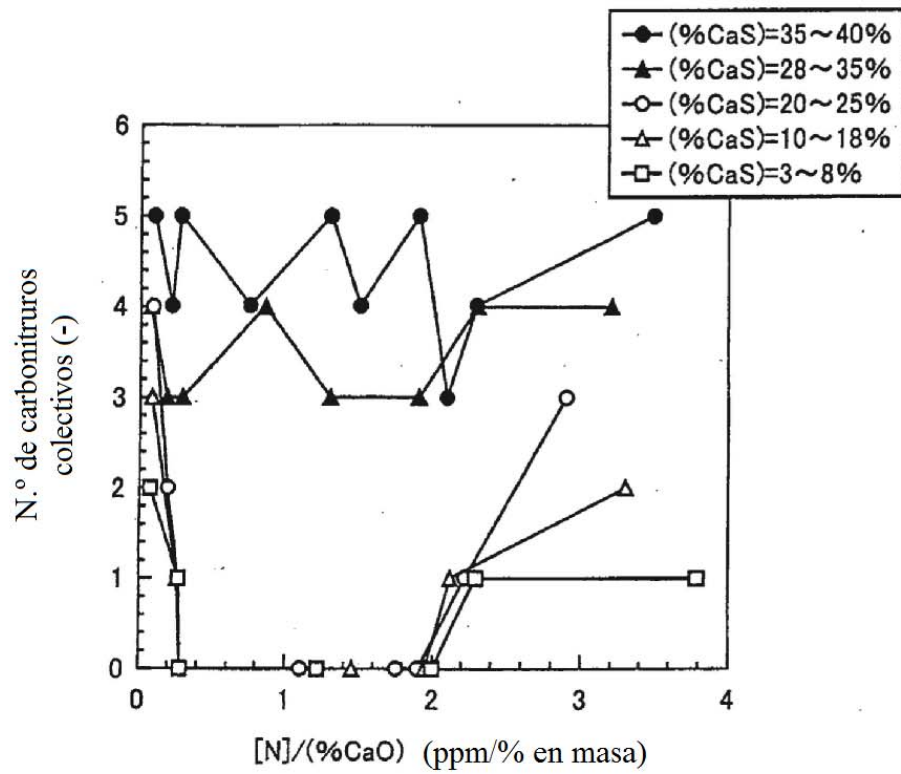


FIG. 2

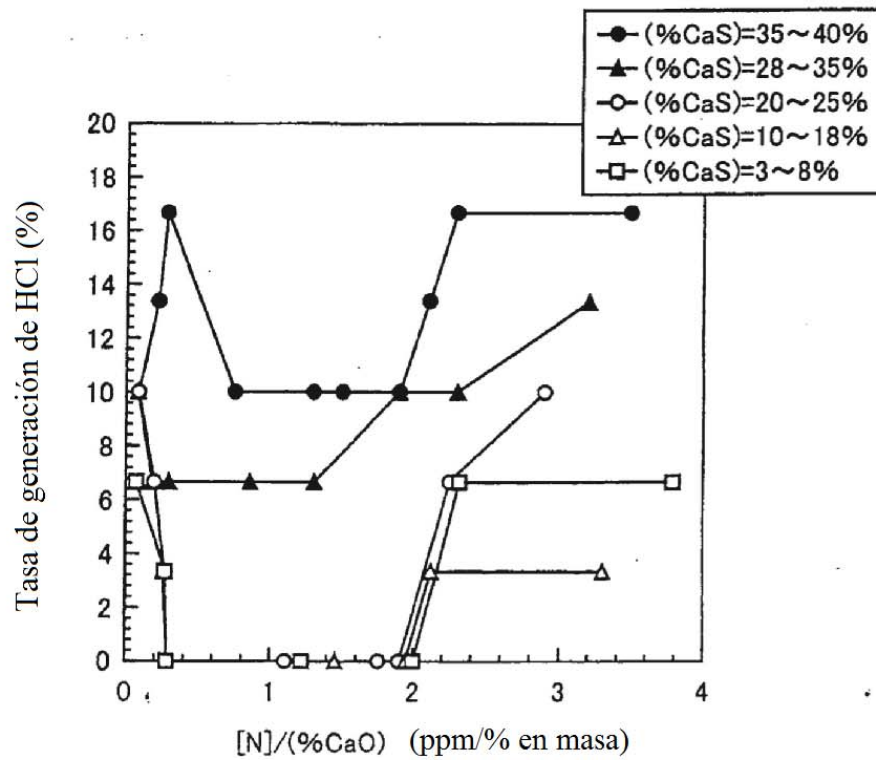


FIG. 3

