



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0812995-9 B1

(22) Data do Depósito: 23/07/2008

(45) Data de Concessão: 06/06/2017



(54) Título: MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE AÇO PARA TUBOS DE AÇO EXCELENTE EM PERFORMANCE DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR ÁCIDO

(51) Int.Cl.: C21C 7/064; C21C 7/00; C21C 7/04; C21C 7/06; C21C 7/10; C22C 38/00; C22C 38/14; C22C 38/58

(30) Prioridade Unionista: 14/11/2007 JP 2007-295111

(73) Titular(es): NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION

(72) Inventor(es): MITSUHIRO NUMATA; SHINGO TAKEUCHI; TOMOHIKO OMURA

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE AÇO PARA TUBOS DE AÇO EXCELENTE EM PERFORMANCE DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR ÁCIDO"**.

CAMPO TÉCNICO

5 A presente invenção refere-se a um método de fusão e refino de um aço de alta limpeza e teor ultrabaixo de enxofre excelente em resistência à corrosão, e particularmente a um método de fusão e refino de um aço para um tubo de aço de alta resistência melhorado na performance de resistência à corrosão por ácido pelo controle da composição química de inclusões não-
10 metálicas no aço, especificamente pela diminuição do efeito dos carbonitreto-

FUNDAMENTOS DA TÉCNICA

 Convencionalmente, a resistência à fratura induzida pelo hidrogênio (resistência HIC) e a resistência à fratura por corrosão por estresse de sulfetos (resistência SSCC), e similares foram requisitadas para materiais
15 para tubos para oleodutos. Aços excelentes nessas propriedades são chamados aços resistentes HIC, aços resistentes à corrosão por ácido, e similares.

 Até agora, uma tecnologia de controle da morfologia das inclusões pelo tratamento com Ca foi desenvolvida para melhorar essa performance de resistência HIC. O objetivo inicial do tratamento com Ca foi inibir o HIC imputável ao MnS pela transmutação do MnS como sulfeto em inclusões do tipo Ca. Entretanto, descobriu-se que o HIC é imputável ao óxido do tipo Ca e inclusões de sulfeto (inclusões de oxissulfetos) diferentes do MnS,
20 por exemplo, inclusões representadas por Ca-Al-O-S, Ca-S, e Ca-S-O. E foi reconhecida a necessidade do controle da morfologia dos oxissulfetos do tipo Ca em adição ao MnS. Assim, muitas tecnologias que tentam controlar a morfologia das inclusões foram desenvolvidas. Por exemplo, a Publicação do Pedido de Patente Japonesa nº 56-98415, etc. descreve métodos de produção de aço que diminuem o número de inclusões.
25 30

 Em adição, à medida que o ambiente de uso dos tubos torna-se hostil, outras melhorias da performance da resistência à corrosão por ácido e

uma maior resistência são demandadas e o desenvolvimento de tecnologia de controle de morfologia das inclusões é também conduzido para satisfazer a demanda. A Publicação do Pedido de Patente Japonesa nº 06-330139 descreve um método de controle de inclusões que envolve a adição de Ca, Al e Si de modo a satisfazer uma expressão relacional especificada para tipos de aço dos graus X42 a 65 das normas API.

Nesse meio tempo, em anos recentes, uma performance muito maior de resistência à corrosão por ácido e resistência no aço foram exigidas e o desenvolvimento de uma tecnologia mais avançada foi procurada. A Publicação do Pedido de Patente Japonesa nº 2005-60820 descreve uma tecnologia que melhora a performance de resistência à corrosão por ácido pela tentativa de dispersão de carbonitreto para um grau de aço igual a ou maior que o grau X65 das normas API. Em adição, a Publicação do Pedido de Patente Japonesa nº 2003-313638 descreve um aço obtido pela dispersão e depósito de precipitados inclusive Ti e W para um tipo de aço similar que é igual a ou maior que o grau X65 das normas API. Além disso, a Publicação do Pedido de Patente Japonesa nº 2001-11528 descreve um método para fusão e refino de aços que controla a composição de inclusões do tipo Ca-Al-O-S pelo ajuste da quantidade de Ca de forma que a concentração de Ca satisfaça uma relação predeterminada de acordo com as concentrações de S e de O no aço fundido.

Então, os presentes inventores descobriram que inclusões volumosas do tipo TiN excedendo 30 µm em tamanho tornam-se o ponto de partida do HIC e propuseram um aço no qual essas inclusões são reduzidas e um método para controlar o tamanho do TiN para 10 a 30 µm pelo uso de inclusões do tipo Ca-Al na WO2005/075694.

Conforme descrito acima, a tecnologia de controle da morfologia para inclusões pelo tratamento com Ca foi aprimorada de acordo com a performance da demanda pelo aço, e a tecnologia foi desenvolvida a partir da simples adição de Ca para inibir a geração de CaS e melhorar a limpeza até o controle da composição do tipo inclusões de Ca e também para a dispersão fina e a precipitação de inclusões do tipo carbonitreto.

Acidentalmente, recentemente, uma maior performance de resistência à corrosão por ácido e resistência foram exigidas conforme descrito previamente. Para essas exigências, os problemas a seguir estão presentes. Um primeiro problema é tratar da instabilidade da performance de resistência à corrosão por ácido. Em outras palavras, a tecnologia pretendida para aço de alta resistência é para a dispersão de carbonitretos e o controle da composição das inclusões do tipo Ca. Embora a tecnologia possa controlar a geração de HIC para o nível baixo, o HIC ainda foi gerado em alguns casos. Em adição, um segundo problema é lidar com a dificuldade de inibir completamente a geração de HIC mesmo pela aplicação de condições rigorosas de tratamento com Ca. A técnica anterior foi direcionada principalmente para a otimização das condições de tratamento com Ca. Entretanto, embora as condições de tratamento com Ca sejam gerenciadas rigorosamente no aço de alta resistência, há ainda um problema pelo fato de que a inibição completa da geração de HIC é difícil.

Embora os problemas acima mencionados impliquem na possibilidade da presença de condições de produção próprias a serem controladas diferentes das condições próprias para o tratamento com Ca, seus teores e abordagens detalhados foram bastante incertos e a solução desses problemas foi difícil.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

Conforme descrito acima, no aço convencional resistente à corrosão por ácido e seu método de produção, é difícil obter um aço resistente à corrosão por ácido estável, de forma que o estabelecimento de uma técnica de estabilização para aço resistente à corrosão por ácido foi um problema a ser resolvido. Embora a técnica anterior tenha sido direcionada principalmente para o controle de inclusões do tipo Ca e inclusões do tipo carbonitreto, o seu controle é insuficiente para se obter um aço resistente à corrosão por ácido estável.

A presente invenção foi feita em consideração aos problemas descritos acima, e um dos seus objetivos é fornecer um método para a produção de aço para tubo de aço que tenha uma performance de resistência à

corrosão por ácido melhorada e estabilizada pela identificação da causa da geração de HIC em termos de fenômenos.

A presente invenção foi feita para completar o objetivo acima descrito. A essência da invenção inclui um método de produção de um aço para um tubo de aço excelente em performance de resistência à corrosão por ácido indicado em (1) e (2) abaixo e métodos de produção de aço para um tubo de aço excelente em performance de resistência à corrosão por ácido mostrado em (1) a (4) abaixo.

(1) Um método de produção de aço para tubo de aço excelente em performance de resistência à corrosão por ácido, o aço compreendendo: em % em massa, C: 0,03 a 0,4%, Mn: 0,1 a 2%, Si: 0,01 a 1%, P: 0,015% ou menos, S: 0,002% ou menos, Ti: 0,2% ou menos, Al: 0,005 a 0,1%, Ca: 0,0005 a 0,0035%, N: 0,01% ou menos, e O (oxigênio): 0,002% ou menos, o saldo sendo Fe e impurezas, no qual a quantidade de adição de Ca no aço fundido em uma panela, onde as inclusões não-metálicas no aço incluem Ca, Al, O, e S como componentes principais, é controlada de acordo com o teor de N no aço fundido antes da adição de Ca de modo que o teor de CaO nas inclusões está na faixa de 30 a 80%, a razão do teor de N no aço para o teor de CaO nas inclusões satisfaz a relação expressa pela equação (1) abaixo, e o teor de CaS nas inclusões satisfaz a relação expressa pela equação (2) abaixo.

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

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

onde [N] representa o teor de massa (ppm) de N no aço, (% de CaO) representa o teor de massa (%) de CaO nas inclusões, e (% de CaS) representa o teor de massa (%) de CaS nas inclusões.

(2) O método de produção de aço para um tubo de aço excelente em performance de resistência à corrosão por ácido descrito no item (1) acima, o aço compreendendo um ou mais elementos selecionados de um ou mais entre os grupos (a) a (c) abaixo, no lugar de uma parte de Fe:

(a) em % em massa, Cr: 1% ou menos, Mo: 1% ou menos, Nb: 0,1% ou menos, e V: 0,3% ou menos;

(b) em % em massa, Ni: 0,3% ou menos, e Cu: 0,4% ou menos;

e

(c) em % em massa, B: 0,002% ou menos.

(3) O método de produção de aço para um tubo de aço excelente em performance de resistência à corrosão por ácido descrito em (1) ou (2) acima, no qual o Ca é adicionado de forma que pelo controle da quantidade de adição de Ca no aço fundido na panela, a razão do teor de N no aço para a quantidade de adição de Ca ao aço fundido satisfaz a relação expressa pela equação (3) abaixo de acordo com o teor de N no aço fundido antes da adição de Ca:

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

onde [N] representa o teor de massa (ppm) de N no aço fundido antes da adição de Ca e WCA representa a quantidade de adição de Ca (kg/t de aço fundido) para o aço fundido.

(4) O método de produção de aço para um tubo de aço excelente em performance de resistência à corrosão por ácido descrito em qualquer um dos itens 1 a 4 abaixo e então o Ca acima é adicionado na etapa 5 abaixo:

Etapa 1: fluxo do tipo CaO é adicionado ao aço fundido em uma panela à pressão atmosférica;

Etapa 2: após a etapa 1 acima, o aço fundido e o fluxo de CaO acima são agitados pela injeção de um gás de agitação no aço fundido na panela à pressão atmosférica, e também um gás oxidante é fornecido ao aço fundido para assim misturar o fluxo do tipo CaO com os óxidos gerados pela reação do gás oxidante com o aço fundido;

Etapa 3: o fornecimento do gás oxidante acima é suspenso e é executada a dessulfuração e a remoção de inclusões pela injeção de um gás de agitação no aço fundido acima na panela à pressão atmosférica;

Etapa 4: um gás oxidante é fornecido em uma câmara a vácuo RH para aumentar a temperatura do aço fundido quando o aço fundido acima na panela é tratado usando-se um desgaseificador após a etapa 3 acima, e subsequentemente o fornecimento do gás oxidante é suspenso, e então a circulação do aço fundido dentro do desgaseificador RH continuou a remover as

inclusões no aço fundido; e

Etapa 5: Ca metálico ou uma liga de Ca é adicionado ao aço fundido acima na panela após a Etapa 4 acima.

Na presente invenção, o termo "inclusões não-metálicas no aço
5 incluem Ca, Al, O, e S como principais componentes" significa que a quantidade total desses teores é de 85% em massa ou mais. Pequenas quantidades de Mg, Ti, e Si podem ser incluídas como outros componentes.

Em adição, "fluxo do tipo CaO" significa o fluxo no qual o teor de CaO é 45% em massa ou mais e, por exemplo, o fluxo contendo principal-
10 mente cal virgem sozinha e fluxo à base de cal virgem contendo componentes tais como Al_2O_3 e MgO são pertinentes.

Um "gás oxidante" significa um gás tendo a capacidade de oxidar elementos de ligação tais como Al, Si, Mn e Fe na faixa da temperatura de fusão do aço, enquanto que um gás único, tal como gás oxigênio ou gás
15 dióxido de carbono, um gás misto desses gases e um gás misturado dos gases acima com gás inerte ou nitrogênio são pertinentes.

Adicionalmente, na descrição abaixo, o termo "em % em massa" representando o teor do constituinte é também expresso simplesmente por "%". Além disso, o termo "t de aço fundido" representando uma tonelada de
20 aço fundido é também expresso simplesmente por "t".

Os presentes inventores discutiram um método de produção de aço para tubo de aço melhorado e estabilizado em performance de resistência à corrosão por ácido para completar o assunto precedente, obtiveram as descobertas descritas abaixo, e completaram a presente invenção descrita acima.

25 1. Composição Química do Aço para um Tubo de Aço e Inclusões no Aço

1-1. Composição Química do Aço para Tubo de Aço

Conforme descrito acima, convencionalmente, mesmo se a melhoria da limpeza do aço e do controle da morfologia das inclusões do tipo Ca ou em adição a isso, o aumento da resistência pela dispersão/deposição
30 de carbonitreto foi tentado, ainda existem muitas causas não-identificadas de produzir uma performance de resistência à corrosão por ácido instável. Esse fato sugere que a performance da resistência à corrosão por ácido po-

de deteriorar devido a fatores causadores diferentes de oxissulfetos ou sulfetos incluindo inclusões do tipo Ca, MnS e CaS, ou TiN volumoso.

Assim, os presentes inventores investigaram totalmente o ponto de iniciação do HIC. Inicialmente foi descrita a razão porque a presente invenção é limitada a
 5 uma composição de aço tal que compreende C: 0,03 a 0,4%, Mn: 0,1 a 2%, Si: 0,01 a 1%, P: 0,015% ou menos, S: 0,002% ou menos, Ti: 0,2% ou menos, Al: 0,005 a 0,1%, Ca: 0,0005 a 0,0035%, N: 0,01% ou menos, e O (oxigênio): 0,002% ou menos, e também, quando necessário, compreende um ou mais entre os elementos selecionados de um grupo consistindo em Cr: 1% ou menos, Mo: 1% ou menos, Nb: 0,1% ou
 10 menos, V: 0,3% ou menos, Ni: 0,3% ou menos, Cu: 0,4% ou menos, e B: 0,002% ou menos, o saldo sendo Fe e impurezas.

C: 0,03 a 0,4%

C tem uma função que melhora a resistência do aço, e é um elemento constituinte indispensável. Se o teor de C for menor que 0,03%, uma
 15 resistência suficiente para o aço não é obtida. Por outro lado, se o teor exceder 0,4% e tornar-se alto, a dureza torna-se muito alta e assim a susceptibilidade a fraturas é aumentada, de forma que a geração de HIC não pode ser suprimida suficientemente. Então, a faixa adequada do teor de C foi ajustada para ser de 0,03 a 0,4%. O teor de C preferivelmente varia de 0,05 a 0,25%.

20 Mn: 0,1 a 2%

Mn é também um elemento indispensável para melhorar a resistência do aço. Se o teor de Mn for menor que 0,1%, uma resistência suficiente para o aço não é obtida. Por outro lado, se seu teor exceder 2% e se tornar alto, torna-se difícil a inibição da geração de MnS e, ao mesmo tempo, a segregação da composição
 25 torna-se notável. Então, a faixa adequada do teor de Mn foi ajustada para ser de 0,1 a 2%. A faixa preferível do teor de Mn é de 1,2 a 1,8%.

Si: 0,01 a 1%

Si não apenas funciona como elemento desoxidante, mas afeta as atividades de Ti e Ca no aço. Portanto, se o teor de Si for menor que
 30 0,01%, a atividade do Ca não pode ser aumentada, enquanto se seu teor se tornar alto, a atividade do Ti é aumentada demais, enquanto a geração de TiN não pode ser suprimida. Consequentemente, a faixa de teores adequada

para o Si é de 0,01 a 1%. A faixa preferida do teor de Si é de 0,1 a 0,5%.

P: 0,015% ou menos

P é um elemento que aumenta a susceptibilidade a fraturas uma vez que ele segrega no aço e aumenta a dureza do aço em uma porção de segregação. Portanto, seu teor precisa ser ajustado para 0,015% ou menos. Por outro lado, reduzir o teor de P para menos de 0,005% leva a um aumento nos custos de refino, de modo que seu teor é preferivelmente 0,005% ou mais pelo aspecto econômico.

S: 0,002% ou menos

Uma vez que o S é um elemento constituinte de inclusões do tipo sulfeto que representam um problema para a resistência HIC do aço, seu teor é preferivelmente baixo. Se o teor de S exceder 0,002% e tornar-se alto, o teor de CaS nas inclusões se torna alto quando o Ca é adicionado, enquanto que a relação entre o teor de CaO e o teor de N nas inclusões conforme descrito abaixo é difícil de ser satisfeita. Assim, o teor de S precisa ser 0,002% ou menos. A faixa preferida do teor é 0,001% ou menos.

Ti: 0,2% ou menos

Ti é um elemento que se precipita no aço como TiN e tem a função de melhorar a tenacidade do aço. Entretanto, uma adição excessiva de Ti leva ao embrutecimento do TiN a ser precipitado. Assim, o teor de Ti precisa ser 0,2% ou menos. Seu teor é preferivelmente ajustado para ser 0,005% ou mais sob o ponto de vista de garantir a tenacidade. Pelas razões acima, o teor de Ti é preferivelmente 0,005% ou mais e precisa ser 0,2% ou menos.

Al: 0,005 a 0,1%

Al é um elemento que tem forte efeito de desoxidação e um elemento importante para diminuir o teor de oxigênio no aço. Seu teor de menos de 0,005% é insuficiente para o efeito de desoxidação e não pode diminuir suficientemente a quantidade de inclusões. Por outro lado, quando o teor de Al excede 0,1% e torna-se alto, a geração de sulfetos é agravada em adição à saturação do efeito de desoxidação. Então, a faixa adequada do teor de Al foi ajustada para ser de 0,005 a 0,1%. A faixa preferida do teor de

Al é de 0,008 a 0,04%.

Ca: 0,0005 a 0,0035%

Ca é um elemento que exerce ação efetiva para corrigir as inclusões de sulfeto e coalescer as inclusões de alumina. Quando o teor de Ca é menor que 0,0005%, esses efeitos não podem ser obtidos e assim a geração de HIC imputável ao MnS ou grupo alumina não pode ser suprimida. Por outro lado, quando o teor excede 0,0035% e se torna alto, um grupo CaS pode ser gerado. Então, a faixa adequada do teor de Ca foi ajustada para ser de 0,0005 a 0,0035%. Esse teor varia preferivelmente de 0,0008 a 0,002%.

N: 0,01% ou menos

N é um elemento que constitui TiN volumoso, de modo que seu teor é preferivelmente baixo. Quando o teor de N excede 0,01% e se torna alto, a temperatura de geração de TiN aumenta e se torna próxima da temperatura de refino do aço ou da temperatura de lingotamento, de forma que o embrutecimento do TiN não pode ser contido. Então, a faixa adequada do teor de N foi ajustada para ser 0,01% ou menos. Por outro lado, seu teor é preferivelmente 0,0015% ou mais do ponto de vista econômico. Além disso, seu teor é preferivelmente 0,005% ou menos particularmente para melhorar a tenacidade.

O (oxigênio): 0,002% ou menos

O teor de O significa o teor total de oxigênio (T. [O]) que inclui o oxigênio contido nas inclusões do tipo óxido e serve como uma medida da quantidade de inclusões. Quando esse teor excede 0,002% e se torna alto, a quantidade de inclusões se torna muito grande e a supressão da geração de HIC no aço de alta resistência se torna difícil. Quanto menor o teor de O, menor a quantidade de inclusões do tipo óxido. Entretanto, seu teor é preferivelmente ajustado na faixa de 0,0003 a 0,0015% para satisfazer prontamente a relação entre o teor de CaO nas inclusões descrito abaixo e o teor de N no aço.

O acima cobre essencialmente os elementos de composição do aço para um tubo de aço e suas faixas de composição na presente inven-

ção, e um ou mais elementos selecionados de um ou mais grupos de (a) a (c) listados abaixo podem estar contidos conforme aplicações e ambientes de uso do aço. Em outras palavras, o Grupo (a) inclui Cr, Mo, Nb e V; Grupo (b) inclui Ni e Cu; e o Grupo (c) inclui B. Elementos de cada um dos grupos
 5 acima podem estar contidos ou não. Entretanto, se contidos, eles podem estar, cada um, contido nas faixas de teores conforme abaixo para apresentar seus efeitos.

Os elementos do Grupo (a) são Cr, Mo, Nb e V, e têm a função de melhorar a resistência do aço.

10 Cr: 1% ou menos

Cr é um elemento que tem uma função que melhora a resistência do aço. Quando seu efeito é buscado pelo Cr contido, a inclusão de 0,005% ou mais permite que o efeito acima seja apresentado. Entretanto, se seu teor exceder 1% e se tornar alto, a tenacidade da porção soldada é diminuída. Consequentemente, quando o Cr deve estar contido, seu teor pode
 15 estar na faixa de 1% ou menos. Em adição, o teor de Cr é preferivelmente 0,005% ou mais.

Mo: 1% ou menos

Mo é também um elemento que tem uma função que melhora a
 20 resistência do aço. Quando seu efeito precisa ser buscado, a inclusão de 0,01% ou mais de Mo torna possível apresentar o efeito acima. Entretanto, se seu teor exceder 1% e se tornar alto, a capacidade de soldagem é piorada. Assim, se necessário, o Mo pode ser incluído na faixa de 1% ou menos. Além disso, seu teor é preferivelmente ajustado na faixa de 0,01% ou mais.

25 Nb: 0,1% ou menos

Nb é um elemento que tem o efeito de melhorar a tenacidade pelo refino do grão de uma estrutura de aço. A inclusão de 0,003% ou mais de Nb pode apresentar esse efeito. Entretanto, se seu teor exceder 0,1% e se tornar alto, a tenacidade de uma porção soldada é diminuída. Assim, se
 30 necessário, o Nb pode ser incluído na faixa de 0,1% ou menos. Em adição, seu teor é preferivelmente feito 0,003% ou mais.

V: 0,3% ou menos

V é também um elemento que tem o efeito de melhorar a tenacidade pelo refino de grão de uma estrutura de aço. Um conteúdo de V de 0,01% ou mais permite que esse efeito seja apresentado. Entretanto, se seu teor exceder 0,3% e se tornar alto, a tenacidade de uma porção soldada é diminuída. Assim, se necessário, V pode ser incluído na faixa de 0,3% ou menos. Além disso, seu teor é preferivelmente 0,01% ou mais.

Os elementos do Grupo (b) são Ni e Cu, e têm a função de suprimir a intrusão de hidrogênio em um ambiente de sulfeto de hidrogênio.

Ni: 0,3% ou menos

Ni tem a função de suprimir o ingresso de hidrogênio no aço em um ambiente de sulfeto de hidrogênio. Quando seu efeito necessita ser buscado, um conteúdo de 0,1% ou mais de Ni torna possível apresentar o efeito acima. Entretanto, quando seu teor excede 0,3% e se torna alto, o efeito da supressão do ingresso de hidrogênio é saturado, o teor de Ni pode ser ajustado para 0,3% ou menos. Em adição, seu teor é preferivelmente ajustado na faixa de 0,1% ou mais.

Cu: 0,4% ou menos

O Cu tem também a função de suprimir o ingresso de hidrogênio no aço em um ambiente de sulfeto de hidrogênio similarmente ao Ni. Quando seu efeito precisa ser buscado, um conteúdo de 0,1% ou mais de Cu torna possível apresentar o efeito acima. Entretanto, quando seu conteúdo excede 0,4% e se torna alto, o aço se funde a alta temperatura, o que diminui a resistência nas bordas dos grãos, se o Cu for necessário, seu teor deve ser ajustado para 0,4% ou menos. Em adição, seu teor é preferivelmente ajustado na faixa de 0,1% ou mais.

O elemento do Grupo (c) é o B e tem a função de melhorar a capacidade de endurecimento do aço.

B: 0,002% ou menos

B é um elemento que tem o efeito de melhorar a capacidade de endurecimento do aço. Quando seu efeito precisa ser buscado, um conteúdo de 0,0001% ou mais de B torna possível apresentar o efeito acima. Entretanto, quando seu teor excede 0,002% e se torna alto, a capacidade de trabalho

a quente do aço é diminuída, se B for necessário seu teor é ajustado para 0,002% ou menos. Além disso, seu teor é preferivelmente feito na faixa de 0,0001% ou mais.

1-2. Composição Química das Inclusões no Aço

5 Serão descritas as razões porque a composição das inclusões compreendem principalmente um sistema Ca-Al-O-S e o teor de CaO nas inclusões é limitado em 30 a 80%.

 A presença de inclusões do tipo Ca-Al-O é indispensável para conter a geração de MnS, apesar de que o Ca seja adicionado para conter a
10 geração de MnS. Em adição, se o Ca não estiver contido, os grupos de inclusões alumina são formados e se tornam a iniciação para gerar HIC em alguns casos. Então, na presente invenção, inclusões foram configuradas para compreender principalmente um sistema Ca-Al-O-S. Entretanto, uma pequena quantidade de MnS SiO₂ e carbonitreto pode ser gerada nas su-
15 perfícies das inclusões do tipo Ca-Al-O devido à segregação da composição e à diminuição da temperatura durante a solidificação. Isto não afeta a geração de HIC e assim não precisa particularmente ser limitado.

 A seguir será descrita a faixa de teor de CaO em inclusões. Quando o teor de CaO se torna menor que 30%, o efeito de supressão da
20 geração de MnS é diminuído, e em adição o ponto de fusão das inclusões é aumentado, induzindo assim provavelmente o entupimento dos bocais de lingotamento, o que torna difícil garantir uma produtividade estável. Por outro lado, se o teor de CaO em inclusões exceder 80% e se tornar alto, a razão da fase sólida em inclusões à temperatura de fusão do aço é aumentada
25 para assim tornar impossível manter a forma esférica nas inclusões. Por conta disso, as inclusões do tipo Ca-Al-O resultam em uma forma massiva ou angular, que se torna a iniciação da geração de HIC.

 Pelas razões acima, a faixa adequada para o teor de CaO nas inclusões foi especificado na faixa de 30 a 80%.

30 Na presente invenção, composições de aço foram limitadas conforme descrito acima, e a relação entre as inclusões e a geração de HIC foi investigada dentro das respectivas faixas de teores.

1-3. Investigação da Relação entre Inclusões no Aço e Geração de HIC

200 kg de aço fundido foram produzidos e ajustados dentro da faixa da composição acima e então vazado em um molde para produzir um lingote de aço. Um corpo de prova foi cortado do lingote de aço resultante, e
5 as inclusões no aço foram observadas acuradamente. Como resultado, conforme descrito nas patentes WO2005/075694 acima, TiN volumoso foi diminuído pela adição de Ca e a geração de TiN em torno de das inclusões do tipo Ca-Al-O foi observada. Adicionalmente, quando não houve nenhuma adição de Ca, foi verificado que muitas inclusões volumosas de TiN foram
10 geradas e ao mesmo tempo também foi gerado MnS.

Além disso, inclusões Ca-Al aparecem em numa forma esférica e nem grupos do tipo óxido nem grupos do tipo CaS foram gerados. Quando minúsculas inclusões foram observadas, na Publicação do Pedido de Patente Japonesa nº 2003-313638, carbonitreto extremamente diminutos que são
15 considerados não serem pertinentes à geração de HIC foram também observados. Esses resultados concordam bem com os resultados descritos na técnica anterior e indicam a validade da presente investigação. Conforme declarado acima, uma variedade de inclusões é gerada no aço resistente à corrosão por ácido, a técnica anterior foi direcionada para controlar essas
20 inclusões.

A seguir foram investigados os estados de dispersão de várias inclusões. Como resultado, foi mostrado que, quando o Ca é adicionado, inclusões do tipo oxissulfeto contendo Ca são dispersas uniformemente, enquanto para carbonitreto do tipo titânio com um tamanho relativamente pequeno de 1 a 10 μm , existem dois padrões, um é que eles são uniformemente dispersos, o outro é que várias dezenas deles são agregadas/excessivamente aglomeradas dentro de uma área quadrada de cerca de 30 a 70 μm de comprimento do lado. Os presentes inventores deram atenção aos carbonitreto do tipo titânio presentes no estado agravado (doravante, também notado como "carbonitreto coletivos)."
25
30

Os carbonitreto coletivos acima são compreendidos de carbonitreto muito pequenos de 30 μm ou menos no tamanho e é estimado que tal

carbonitreto único muito pequeno não leva à geração de HIC em virtude desse tamanho. Entretanto, é considerado que, quando essas inclusões são agregadas e aparecem em uma região estreita, os carbonitretos coletivos se comportam como uma inclusão única, afetando assim possivelmente a geração de HIC.

Fundamentalmente, onde esses carbonitretos coletivos provocam a geração de HIC, é importante quantificar e avaliar esse tamanho. Entretanto, carbonitretos pequenos são considerados como se unindo tridimensionalmente para formar esses carbonitretos coletivos, de forma que há um problema pelo fato de que o tamanho observado amplamente não corresponde necessariamente ao tamanho dos carbonitretos coletivos.

Então os presentes inventores discutiram uma medida que pode especificar o estado dos carbonitretos coletivos com maior precisão. Quando um carbonitreto único de 1 a 10 μm está presente na faixa de dezenas de μm sem dependência do tamanho, um carbonitreto coletivo foi considerado estar presente e o número de carbonitretos coletivos presentes na superfície de um corpo de prova de 30 mm x 30 mm foi medido. Como resultado, quando o número de inclusões do tipo carbonitreto coletivo é representado pelo teor N no aço e o teor de CaO nas inclusões oxissulfeto do tipo Ca-Al, foi descoberta uma correlação entre a performance de resistência HIC e os teores.

Conforme descrito acima, embora o tamanho ou o número de conjuntos de carbonitretos careça de precisão, o teor N no aço e a concentração de CaO nas inclusões de oxissulfetos do tipo Ca-Al podem ser determinados com alta precisão. Em adição, é considerado que quando o teor N no aço é alto, a geração do carbonitreto é promovida, de forma que o número de conjuntos de carbonitretos aumenta e o tamanho também se torna grande. Adicionalmente, é especulado que uma faixa adequada no teor de CaO nas inclusões está presente para gerar carbonitretos nas superfícies das inclusões do tipo Ca-Al. Então, os presentes inventores consideraram que o comportamento dos carbonitretos coletivos pode ser analisado a partir da razão do teor N no aço para o teor de CaO nas inclusões, ou o valor de

[N]/(% de CaO), na base dos resultados acima.

Consequentemente, 180 kg de aço fundido foram ajustados para a composição de aço acima, a resistência do lingote de aço resultante é ajustada para o grau X80 das normas API, e então a performance da resistência HIC foi avaliada de acordo com o método estipulado na NACE (National Association of Corrosion Engineers) TM0284-2003. Especificamente, 10 corpos de prova cada um tendo 10 mm de espessura x 20 mm de largura x 100 mm de comprimento foram amostrados de cada lingote de aço assim produzido, e esses foram imersos em uma solução aquosa (0,5% de ácido acético + 5% sal) a 25°C saturado com sulfeto de hidrogênio a $1,013 \times 10^5$ Pa (1 atm). A área do HIC gerado em cada corpo de prova após o teste foi medida por detecção de fenda ultrassônica, e então a razão de área de fratura (CAR) foi obtida pela equação (4) abaixo. Aqui, a área do corpo de prova na equação (4) foi ajustada para ser 20 mm x 100 mm.

15 Razão de área de fratura (CAR) = (valor total da área de HIC gerado no corpo de prova/área testada do corpo de prova) x 100 (%) ... (4)

A esse respeito, foi julgado que o caso onde a área de fratura (CAR) foi menor que 1% foi considerado como sem geração de HIC e que o caso onde a CAR foi de 1% ou mais foi considerado como com geração de HIC.

20 A figura 1 mostra a relação entre [N]/(% de CaO) que é a razão do teor N no aço para o teor de CaO nas inclusões e o número de carbonitretos coletivos. A adição a figura 2 mostra a relação entre [N]/(% de CaO) que é a razão do teor de N no aço para o teor de CaO nas inclusões e a taxa de geração de HIC. Os resultados dessas figuras 1 e 2 são os que são obtidos pelo exame dos aços do tipo grau X70 das normas API. Adicionalmente, a taxa de geração de HIC na figura 2 foi indicada pela razão do número de corpos de prova que geraram HIC entre 30 corpos de prova amostrados da mesma composição de aço. Por exemplo, quando HIC é gerado em um corpo de prova entre os 30 corpos de prova, a taxa de geração de HIC é 3,33%.

30 A figura 1 mostra que, quando o teor de CaS nas inclusões é de 25% ou menos, carbonitretos coletivos não são gerados se [N]/(% de CaO)

que é a razão do teor de N no aço para o teor de CaO nas inclusões estiver dentro da faixa de 0,28 a 2,0 (ppm/% em massa). Como resultado, conforme mostrado na figura 2, HIC é completamente suprimido quando a razão do teor de N no aço para o teor de CaO nas inclusões estiver dentro da faixa de 0,28 a 2,0 (ppm/% em massa). Entretanto, quando o teor de CaS nas inclusões exceder 25% e se tornar alto, a geração de carbonitretos coletivos não é suprimida conforme mostrado na figura 1, mesmo se o valor de $[N]/(\% \text{ de CaO})$ estiver dentro da faixa de 0,28 a 2,0 (ppm/% em massa). Como resultado, conforme mostrado na figura 2, HIC é aparentemente gerado.

Em outras palavras, tornou-se aparente que as relações representadas pelas equações (1) e (2) abaixo precisam ser satisfeitas ao mesmo tempo para garantir a performance de resistência HIC em aço de alta resistência.

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

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

Os resultados acima são indicativos de que quando o teor de N no aço for muito alto ou quando o teor de CaO nas inclusões não estiver presente dentro de uma faixa adequada e os dois não estiverem adequadamente equilibrados, a geração de carbonitretos coletivos não pode ser suprimida para assim fazer com que o HIC seja gerado. Além disso, é especulado que o CaS tende a ser gerado na superfície de quaisquer inclusões oxissulfeto do tipo Ca-Al quando o teor de CaS nas inclusões exceder 25% e tornar-se alto, inibindo assim a geração de carbonitretos na superfície de quaisquer inclusões oxissulfeto do tipo Ca-Al, resultando na promoção da geração de carbonitretos coletivos.

As invenções conforme as reivindicações 1 e 2 para garantir a performance da resistência HIC em aços de alta resistência foram completadas na base das descobertas descritas em 1-1. a 1-3. acima.

2. Equilíbrio entre o Teor de N no Aço e a Quantidade de Adição de Ca

Conforme descrito acima, ajustando-se adequadamente o equilíbrio entre a composição química nas inclusões e o teor de N no aço permite suprimir a geração de HIC melhor que no caso da técnica anterior. Agora,

também, será descrito um método de obter mais simples e facilmente o tipo de inclusões acima. Na presente invenção, o teor de CaO nas inclusões é controlado pela quantidade de adição de Ca. Além disso, há a necessidade de equilibrar a quantidade de adição de Ca com o teor de N no aço fundido
 5 uma vez que é necessário ajustar o equilíbrio entre o teor de N no aço e o teor de CaO nas inclusões.

Então, o teor de N no aço fundido antes da adição de Ca e a quantidade de adição de Ca foram variadas usando-se 10 kg de aço fundido para assim investigar a relação entre [N]/WCA como sendo a razão entre os
 10 dois e [N]/(% de CaO) como sendo a razão do teor de N no aço para o teor de CaO nas inclusões. O teste foi repetido 4 vezes e seus resultados foram avaliados.

A figura 3 é um diagrama indicando a relação entre [N]/WCA e N/(% de CaO). No diagrama, [N] em relação ao [N]/WCA representa o teor
 15 de N no aço (ppm) antes da adição de Ca e WCA representa a quantidade de adição de Ca por unidade de produção (kg/t de aço fundido) no aço fundido.

Conforme indicado nos resultados da figura 3, todos os quatro testes satisfizeram a faixa de [N]/(% de CaO) especificada na reivindicação 1
 20 na faixa em que o valor de [N]/WCA é de 200 a 857 (ppm*t/kg). Por outro lado, na faixa na qual o valor de [N]/WCA está fora do acima, houve casos em que alguns podem satisfazer e outros não podem satisfazer a faixa de [N]/(% de CaO) especificada na reivindicação 1. Dos resultados acima, se o valor de [N]/WCA satisfizer as condições expressas pela equação (3) abaixo,
 25 o valor de [N]/(% de CaO) satisfaz a relação da equação (1) acima especificada na reivindicação 1 e, portanto, o aço para tubo de aço pode ser produzido estavelmente pelo método de produção conforme a reivindicação 1.

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

3. Etapas de Produção do Aço para Tubos de Aço

30 A invenção conforme a reivindicação 4 é uma invenção que especifica uma etapa de produção de aço para tubos de aço. A razão da limitação para cada etapa será descrita a seguir. Na presente invenção, quanto menor e

mais estável o teor de N no aço, mais a capacidade de controle das inclusões é melhorada para tornar fácil produzir o aço para tubos de aço conforme a reivindicação 1. Em adição, quanto menor e mais estável o teor de N no aço fundido, mais a quantidade de adição de Ca pode ser diminuída e menor é o custo de produção e ao mesmo tempo menor é a variação de adição de Ca em cada tratamento. Além disso, à medida que a quantidade de inclusões no aço fundido é modestamente estável, os efeitos acima aumentam ainda mais. Adicionalmente, quanto menor o teor de S no aço fundido, mais facilmente a relação da equação (2) especificada na reivindicação 1 é satisfeita.

10 Portanto, é importante otimizar o processo de fusão e refino do aço e estabilizar a limpeza e o teor de N no aço para produzir também estavelmente o aço para tubo de aço da presente invenção.

 Em outras palavras, a invenção conforme a reivindicação 4 é um método de refino de aço para tubo de aço que promove a dessulfuração e a purificação bem como a diminuição do teor de N ao mesmo tempo para permitir que a invenção conforme as reivindicações 1 a 3 seja executada eficientemente e estavelmente pelo controle do processo de aumento de temperatura do aço fundido e da composição química da escória bem como pela otimização do tratamento de agitação do aço fundido e da escória.

20 Um processo ótimo na presente invenção compreende as seguintes etapas 1 a 5:

Etapas 1: um fluxo do tipo CaO é adicionado ao aço fundido em uma panela à pressão atmosférica;

25 Etapas 2: após a etapa 1 acima, o aço fundido e o fluxo de CaO acima são agitados pela injeção de um gás de agitação no aço fundido na panela à pressão atmosférica, e também um gás oxidante é fornecido ao aço fundido para assim misturar o fluxo do tipo CaO com um óxido gerado pela reação do gás oxidante com o aço fundido;

30 Etapas 3: o fornecimento do gás oxidante acima é interrompido e a dessulfuração e a remoção de inclusões são executadas pela injeção de um gás de agitação no aço fundido acima na panela à pressão atmosférica;

Etapas 4: é fornecido um gás oxidante em uma câmara de vácuo RH para

aumentar a temperatura do aço fundido quando o aço fundido acima na panela é processado usando-se um desgaseificador RH após a etapa 3 acima, e então a circulação do aço fundido dentro do desgaseificador RH é continuada para remover inclusões no aço fundido; e

- 5 Etapa 5: Ca metálico ou liga de Ca é adicionado ao aço fundido acima na panela após a etapa 4 acima.

Para fundir e refinar um aço de enxofre ultrabaixo e de alta limpeza que alcança simultaneamente enxofre extrabaixo e alta purificação conforme descrito acima, os tratamentos e processos das etapas 1-5 são eficazes conforme descrito em 3-1. a 3-5 abaixo

Quando Al e oxigênio são fornecidos ao aço fundido, a temperatura do aço fundido é aumentada e também é gerado Al_2O_3 . Esse Al_2O_3 flutua na superfície do aço fundido com o aumento da temperatura do aço fundido e é absorvido na escória após a flutuação. Nesse momento, o Al_2O_3 e a escória se integram entre si à alta temperatura e a absorção do Al_2O_3 nessa escória muda a composição química da escória. O Al_2O_3 é também gerado gradativamente com o fornecimento de oxigênio e sequencialmente vai à tona, e assim a mudança na composição química da escória é gradual; uma rápida mudança de composição da escória, que ocorre no caso em que Al_2O_3 ou um fluxo sintético são adicionados, não ocorre. Além disso, uma vez que o Al_2O_3 flutua uniformemente por toda a superfície do aço fundido, ele dispersa em toda a escória. E esse caso é diferente de uma adição local como uma adição em lote, enquanto a escória pode ser suficientemente agitada e misturada mesmo se a agitação for fraca e também o tempo de mistura pode ser encurtado.

Portanto, a composição química da escoria pode ser controlada utilizando-se o componente Al_2O_3 gerado pelo fornecimento de Al e oxigênio ao aço fundido para o controle de uma composição química da escória para tentar misturar o componente Al_2O_3 à alta temperatura, para mudar gradativamente a composição e dispersar uniformemente o componente Al_2O_3 . O controle da composição química da escória descrito acima torna possível evitar uma agitação forte e também encurtar o tempo de tratamento, de for-

ma que diferentemente da dessulfuração, um aumento no teor de N no aço fundido pela absorção de nitrogênio do ar pode ser suprimido.

3-1. Etapa 1

Na etapa 1, o fluxo do tipo CaO é adicionado ao aço fundido à pressão atmosférica para sofrer dessulfuração. Aqui, a razão da adição de CaO à pressão atmosférica é que uma vez que a adição de CaO a uma pressão reduzida aumenta os custos de refino na Etapa 1 e o refino por oxidação é executado na etapa subsequente, é desnecessário fazê-lo sob pressão reduzida. Embora o Al seja basicamente fornecido ao aço fundido antes da adição d fluxo do tipo CaO, ele pode ser adicionado ao mesmo tempo com a adição de fluxo do tipo CaO. A absorção do nitrogênio do ar pode ser suprimida pela escória pela adição de Al na etapa mais cedo do tratamento com CaO, em adição à melhoria da eficiência da dessulfuração.

3-2. Etapa 2

A seguir, na etapa 2, o aço fundido e o fluxo adicionado são agitados pela injeção de um gás inerte no aço fundido na panela à pressão atmosférica e também um gás oxidante é fornecido ao aço fundido para assim misturar o fluxo do tipo CaO com um óxido gerado pela reação do gás oxidante com o aço fundido. Esse tratamento é para reagir o Al no aço fundido com o oxigênio e utilizar o componente Al_2O_3 gerado para assim controlar a composição química da escoria e promover a fusão da escória. Aqui, a razão porque um gás inerte é injetado é que a absorção de um gás oxidante no aço fundido prossegue facilmente em virtude da injeção do gás inerte. Isto é porque, quando é fornecido apenas um gás oxidante sem a injeção de um gás inerte, a reação de oxidação progride apenas na região limitada onde o gás oxidante colide com a superfície do aço fundido, e a distribuição homogênea de Al_2O_3 é retardada.

Na etapa 2, como o controle da composição química da escória e sua fusão progridem, o efeito de inibir a absorção do nitrogênio do ar é aumentado por essa fusão, e a reação de dessulfuração progride ao mesmo tempo. Entretanto, a reação de dessulfuração não alcança o estado de saturação dentro do período de tempo para fornecimento do gás oxidante men-

cionado acima e um excesso de capacidade de dessulfuração permanece na escória. Aqui, "excesso de capacidade de dessulfuração" significa a capacidade de dessulfuração regida pela composição química da escória conforme descrito abaixo. Em adição, o Al_2O_3 permanece no aço fundido em uma
5 quantidade de dezenas de ppm como inclusões embora não seja suficientemente grande para mudar a composição química da escória.

3-3. Etapa 3

Assim, após a etapa 2 acima, o fornecimento de um gás oxidante é interrompido na etapa 3, e a dessulfuração e a remoção de inclusões
10 são executadas pela injeção de um gás de agitação no aço fundido à pressão atmosférica. Por esse tratamento, é tentada outra dessulfuração com a escória tendo excesso de capacidade de dessulfuração e a remoção de inclusões residuais indesejáveis. Aqui "excesso de capacidade de dessulfuração" significa a capacidade de sulfeto regida pela composição química da
15 escória, isto é, a "capacidade de dessulfuração". Essa capacidade de sulfeto diminui se óxidos de menor grau tais como FeO e MnO estiverem presentes na escória. Portanto, a composição química da escória deve ser controlada para diminuir a concentração de óxidos de menor grau para apresentar a energia de dessulfuração em seu máximo.

20 Na etapa 2 acima, o fornecimento de um gás oxidante gera inevitavelmente óxidos de menor grau. Por isso, um gás inerte é injetado na etapa 3 após a etapa 2 para reduzir a concentração desses óxidos de menor grau, permitindo também, assim, que a dessulfuração seja promovida. Adicionalmente, a escória pode ser suficientemente fundida nas etapas 1 e 2,
25 enquanto a absorção do nitrogênio do ar pode ser suprimida mesmo se o gás inerte for injetado e a agitação for executada.

3-4. Etapa 4

A seguir, é conduzida a etapa 4. Nas etapas 1 a 3 acima, o aço fundido na panela é tratado à pressão atmosférica. Após esses tratamentos,
30 a panela é transferida para um equipamento de desgaseificação a vácuo RH (doravante também referida como "equipamento RH" e o tratamento pelo equipamento RH é também referido como "tratamento RH"), e um gás oxi-

oxidante é fornecido ao aço fundido no tratamento RH para aumentar a temperatura do aço fundido. Em adição, o aço fundido é então colocado em circulação no equipamento RH. Os tratamentos nessa etapa podem também melhorar a eficiência da dessulfuração e a limpeza.

5 A razão é como segue. Quer dizer, a temperatura pode ser aumentada também na etapa 2 conforme acima, e seu principal objetivo é promover a dessulfuração pelo controle da composição química da escória. Por causa disso, mesmo quando a temperatura do aço fundido é muito baixa, a quantidade de aumento de temperatura do aço fundido pelo fornecimento de oxigênio pode ser limitada. Por exemplo, quando a temperatura do
10 aço fundido antes do tratamento é menor que um valor específico planejado, a quantidade de fornecimento de um gás oxidante precisa ser aumentada para aumentar a temperatura do aço fundido. Entretanto, uma vez que a quantidade de formação de Al_2O_3 aumenta quando o fornecimento de gás oxidante é aumentado, a quantidade de introdução de CaO não pode ajudar
15 se for aumentada. Isto resulta em um aumento na quantidade de escória.

Assim, o método a seguir foi adotado na presente invenção. Em outras palavras, a quantidade de fornecimento de um gás oxidante na etapa 2 é tomada como a quantidade de fornecimento de oxigênio adequada para
20 o controle da composição química da escória que é principalmente direcionada à dessulfuração. Nesse caso, a temperatura do aço fundido pode tornar-se levemente baixa. Essa diminuição da temperatura pode ser compensada em qualquer uma das etapas. Conforme descrito acima, quando a temperatura é aumentada usando-se um gás oxidante, as concentrações de
25 FeO e MnO na escória são aumentadas, a ressulfuração da escória para o aço fundido pode possivelmente acontecer. Consequentemente, prestou-se atenção ao fato de que não aconteceu quase nenhuma reação entre a escória e o aço fundido no tratamento RH.

30 A reação entre a escória e o aço fundido no tratamento RH é lenta, de modo que a ressulfuração não é facilmente provocada mesmo se os teores de FeO e MnO ou se o teor de Al_2O_3 forem aumentados na escória durante o tratamento RH. Portanto, quando a temperatura do aço fundido é

insuficiente na etapa 2, a temperatura do aço fundido é insuficiente na etapa 2, a temperatura do aço fundido pode ser aumentada pelo fornecimento de um gás oxidante na etapa 4 do tratamento RH. Esse método pode melhorar os efeitos da dessulfuração nas etapas 1 a 3 e também compensar a temperatura do aço fundido sem corromper os efeitos da dessulfuração.

Em adição, a implementação do tratamento RH após cada tratamento à pressão atmosférica torna possível executar-se o tratamento de desnitrificação no final e também obter o efeito de diminuição do nitrogênio.

Adicionalmente, embora o efeito de purificação do aço fundido seja obtido pelo tratamento da etapa 3 acima, quando uma limpeza maior que a obtida na etapa 3 é exigida, a limpeza pode ser melhorada continuando-se também a colocar em circulação o aço fundido no equipamento RH após a interrupção do fornecimento de um gás oxidante. Além disso, as inclusões permanecem parcialmente mesmo após o tratamento da etapa 3, quando a temperatura do aço fundido é ajustada pela execução do aquecimento para aumento da temperatura enquanto a eficiência da dessulfuração é mantida em alto nível na etapa 4, inclusões de Al_2O_3 podem ser geradas pelo aquecimento para aumento da temperatura para permanecer no aço fundido. Em tal caso, para remover essas inclusões, a limpeza do aço fundido pode ser melhorada ainda mais pela execução de um tratamento de circulação por um tempo fixo após o fornecimento de um gás oxidante.

3-5. Etapa 5

Finalmente, o Ca é adicionado ao aço fundido na etapa 5. Os teores de S e de N no aço fundido são estáveis a um nível baixo e a limpeza é também alta pelos tratamentos das etapas 1 a 4, enquanto o método para produção de aço para tubos de aço descrito na reivindicação 1 ou 2 pode ser executado estavelmente pela adição de Ca na etapa 5. Nesse caso, a quantidade de adição de Ca é mais preferivelmente ajustada na faixa que satisfaz a relação da equação (3) especificada na reivindicação 3.

Um aumento na temperatura do aço fundido e o controle da composição química da escória podem ser executados simultaneamente ao aumento da limpeza do aço bem como para reduzir o enxofre e o nitrogênio

pela execução do tratamento das etapas 1 a 5 descritos conforme acima em ordem numerada.

3-6. Confirmação da Eficácia da Invenção

- Os presentes inventores conduziram os testes a seguir e confirmaram a eficácia da invenção conforme a reivindicação 4. Usando-se 250 toneladas (t) de aço fundido tendo composições químicas indicadas na Tabela 1, foram executados os testes E1 a E6, cujos esboços estão mostrados abaixo.

Tabela 1

Composição Química (% em massa)							
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

- 10 Teste E1: Apenas as etapas 1, 2, 3 e 5 foram executadas.
Teste E2: Apenas as etapas 1, 2, 4 e 5 foram executadas.
Teste E3: As etapas 2, 3, 4 e 5 foram executadas sequencialmente após a etapa 2.
Teste E4: As etapas 1, 2, 3 e 5 foram executadas sequencialmente após a
15 etapa 4.
Teste E5: Apenas as etapas 4 e 5 foram executadas.
Teste E6: Foi executado como na reivindicação 4.

- Condições detalhadas de cada etapa foram ajustadas a seguir. Isto é, a quantidade de CaO a ser adicionada na etapa 1 foi ajustada em 8
20 kg/(t de aço fundido) e adicionada ao aço fundido imediatamente após o início do tratamento. Na etapa 2, um gás Ar foi injetado no aço fundido a uma taxa de fluxo de 0,01 Nm³/t à pressão atmosférica e ao mesmo tempo um gás oxigênio foi pulverizado na superfície do aço fundido a uma velocidade de alimentação de 0,16 Nm³/(min•t) por 10 minutos. Na etapa 3, a taxa de
25 fluxo de um gás Ar foi ajustada em 0,01 Nm³/t e o tratamento de agitação foi executado por 10 minutos.

Em adição, na etapa 4, gás oxigênio foi pulverizado na superfície do aço fundido dentro da câmara de vácuo RH por 3 minutos a uma taxa de

alimentação de $0,14 \text{ Nm}^3/(\text{min}\cdot\text{t})$, e então o aço fundido foi feito circular por 10 minutos. Então, na etapa 5, uma liga CaSi foi adicionada conforme a relação da equação (3) acima dependendo do teor de N no aço fundido analisado na etapa 4. Adicionalmente, a quantidade de adição de Ca (WCA) na equação (3) indica o Ca metálico genuíno a ser adicionado (kg/t de aço fundido) em termos de massa por unidade de produção, e portanto a quantidade de adição da liga CaSi foi controlada de forma que a massa de Ca metálico genuíno na liga CaSi satisfizesse a relação da equação (3).

Os resultados dos teores de S e de N, dos índices de limpeza, valores mínimo e máximo de $[\text{N}]/(\% \text{ de CaO})$ obtidos pelos Testes acima estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2

Teste nº	[S] (ppm)	[N] (ppm)	Índice de limpeza	$[\text{N}]/(\% \text{ de CaO})$ Mínimo	$[\text{N}]/(\% \text{ de CaO})$ Máximo
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

Nessa tabela, o índice de limpeza foi indicado ajustando-se o número de inclusões no teste E6 para 1,0 como norma. Além disso, o $[\text{N}]/(\% \text{ de CaO})$ mínimo e o $[\text{N}]/(\% \text{ de CaO})$ máximo indicaram respectivamente o valor mínimo e o valor máximo de 25 inclusões que foram examinadas para cada teste.

Entretanto, dos resultados da Tabela, vários processos são possíveis de acordo com as etapas a serem adotadas e suas combinações, foi averiguado que a variação dos valores de $\text{N}/(\% \text{ de CaO})$ é a menor para o teste E6 conforme a invenção descrita na reivindicação 4. Os resultados acima indicaram claramente que o método de tratamento de aço fundido pelos processos indicados nas etapas 1 a 5 conforme descrito na reivindicação 4 é um método de fusão e refino que pode controlar as inclusões com a mai-

or precisão que é pretendida pela presente invenção.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A figura 1 é um diagrama indicando a relação entre $[N]/(\% \text{ de CaO})$ como sendo a razão do teor de N no aço para o teor de CaO nas inclusões e o número de carbonitretos coletivos.

A figura 2 é um diagrama indicando a relação entre $[N]/(\% \text{ de CaO})$ como sendo a razão do teor de N no aço para o teor de CaO nas inclusões e a taxa de geração de HIC.

A figura 3 é um diagrama indicando a relação entre $[N]/WCA$ como sendo a razão do teor de N no aço para a quantidade de adição de Ca e $[N]/(\% \text{ de CaO})$.

MELHOR FORMA DE EXECUÇÃO DA INVENÇÃO

Uma composição diferente de Ca no aço para tubos de aço da presente invenção pode ser ajustada entre antes da adição de Ca e depois do término do sopro do conversor. Em particular, elas são preferivelmente ajustadas antes que o processo das etapas 1 a 4 descrito na reivindicação 4 seja completado. A razão é que, quando a composição é ajustada após a adição de Ca, o período de tempo de tratamento do aço fundido se torna longo, e durante esse período de tempo o Ca evapora e assim o teor de Ca no aço, indesejavelmente, é significativamente diminuído.

1. Melhor Modo de Inclusões no Aço

Na presente invenção, inclusões no aço são inclusões do tipo Ca-Al-O-S pela adição de Ca à composição do aço descrita na reivindicação 1. As inclusões incluem principalmente CaO-CaS- Al_2O_3 e geram carbonitretos incluindo Ti, Nb, etc. em suas superfícies. Em adição, o teor dos carbonitretos gerados nas superfícies não é particularmente especificado. Além disso, pode ser gerado MnS nas superfícies das inclusões pela segregação da composição, e isso não afeta particularmente o HIC.

Entretanto, o teor de CaO nas inclusões precisa ser de 30 a 80%. Preferivelmente, o teor de CaO nas inclusões é de 45 a 60%. Essa razão é porque o CaO pode ser coalescido mais estavelmente que as inclusões, enquanto permite que a capacidade de umedecimento com o ferro fun-

dido seja melhorada para assim promover a geração de carbonitretos nas superfícies das inclusões.

O teor de CaS nas inclusões pode ser de 25% ou menos, preferivelmente 15% ou menos, mais preferivelmente 5% ou menos. Isto é porque quanto
5 menor o teor de CaS, mais a geração de carbonitretos nas superfícies das inclusões do tipo Ca-Al-O-S é facilitada e ao mesmo tempo a capacidade de capturar o S como elemento de segregação durante a solidificação é promovida.

Em adição, quando o teor de Al no aço é 0,008% ou menos, óxidos de Si ou de Ti podem ser gerados nas superfícies das inclusões do tipo
10 Ca-Al-O-S; entretanto, isso não afeta particularmente o HIC. Entretanto, isto leva à dilatação das inclusões, de modo que os óxidos de Si ou de Ti são, preferencialmente, 15% ou menos no total.

2. Melhor Forma de Adição de Ca

Na presente invenção, a composição de inclusões durante a etapa de refino não precisa ser identificada, é suficiente executar a análise
15 rápida antes da adição de Ca para medir o teor de N no aço e determinar a quantidade de adição de Ca com base no resultado da medição e na equação (3) acima. Aqui, WCA na equação (3) é o Ca metálico genuíno adicionado por unidade de produção, isto é, a massa genuína de Ca em um agente
20 contendo Ca adicionado a uma (1) tonelada de aço fundido (kg/t de aço fundido).

Por exemplo, quando uma liga CaSi tendo um teor de Ca de 35% e um teor de Si de 65% é adicionada em uma proporção de 1 kg/(t de aço fundido), WCA é 0,35 kg/(t de aço fundido). Incidentalmente, a adição
25 de Ca metálico é considerada, de forma que, por exemplo, quando uma mistura tendo 50% de Ca e 50% de CaO é adicionada em uma quantidade de 1 kg/(t de aço fundido), WCA é 0,5 kg/(t de aço fundido).

Aqui, agentes de Ca a serem adicionados que podem ser usados incluem, em adição ao Ca metálico, ligas tais como CaSi e CaAl ou misturas das ligas acima e compostos como CaO, Al₂O₃, e similares.
30

Um método de adição pode ser qualquer um, tal como método de injeção que injeta aditivos de Cas no aço fundido juntamente com gás

transportador, um método de produção de aditivos de Ca na forma de arames ou arames de alimentação tendo aditivos de Ca embutidos no aço fundido ou similar. Entretanto, a taxa de adição está preferivelmente na faixa de 0,01 a 0,1 kg/(min•t de aço fundido) em termos de Ca metálico genuíno. A razão é que, quando a taxa de adição for menor que 0,01 kg/(min•t de aço fundido), o tempo de tratamento torna-se muito longo, enquanto quando a taxa de adição excede 0,1 kg/(min•t de aço fundido) e se torna alta, os respingos e similares tornam-se violentos.

Além disso, o valor de WCA como quantidade de adição de Ca é preferivelmente feito para estar na faixa de 0,05 a 0,25 kg/(t de aço fundido). Se o valor de WCA for menor que 0,05 kg/(t de aço fundido), a distribuição das concentrações de CaO em inclusões podem provavelmente estar em um nível inferior, enquanto se o valor de WCA exceder 0,25 kg/(t de aço fundido) e se tornar alto, a atividade do oxigênio torna-se muito baixa para assim capturar o nitrogênio absorvido para aumentar notavelmente o teor de N no aço em alguns casos. Um a faixa mais preferida de WCA é de 0,1 a 0,2 kg/(t de aço fundido).

3. Melhor Forma do Processo para Produção de Aço para Tubos de Aço

O melhor modo do método da presente invenção é, conforme descrito acima, o método de produção de aço para tubo de aço excelente em performance de resistência à corrosão por ácido descrito em qualquer uma das reivindicações 1 a 3 que é para fusão e refino de aço de enxofre extrabaixo e alta limpeza excelente em performance de resistência à corrosão por ácido, onde o aço fundido é tratado pelas etapas indicadas nas etapas 1 a 4 abaixo e subsequentemente adicionando-se Ca na etapa 5 abaixo. Aqui, o método inclui as seguintes etapas: Etapa 1: um fluxo do tipo CaO é adicionado ao aço fundido em uma panela à pressão atmosférica; Etapa 2: após a etapa 1 acima, o aço fundido e o fluxo de CaO são agitados pela injeção de um gás de agitação no aço fundido na panela à pressão atmosférica e também um gás oxidante é fornecido ao aço fundido para assim misturar o fluxo do tipo CaO com os óxidos gerados pela reação do gás oxidante com o aço fundido; Etapa 3: o fornecimento do gás oxidante é interrompido, e são executadas a dessulfuração e a remoção de inclusões pela injeção de

gás de agitação no aço fundido na panela à pressão atmosférica; Etapa 4: um gás oxidante é fornecido na câmara de vácuo RH para aumentar a temperatura do aço fundido quando o aço fundido acima na panela é tratado usando-se um desgaseificador RH após a etapa 3 acima, e subseqüentemente o fornecimento do gás oxidante é interrompido, e então a circulação do aço fundido dentro do desgaseificador RH é continuado para remover inclusões no aço fundido; e etapa 5: Ca metálico ou liga de Ca é adicionado ao aço fundido acima na panela após a etapa 4 acima.

Doravante um aspecto adequado para execução de um método de fusão e de refino conforme a presente invenção será descrito em maiores detalhes.

3-1. Etapa 1

3-1-1. Período de Tempo para Adição, Método de Adição e Quantidade de Adição de um Fluxo do Tipo CaO

Nesta etapa, o aço fundido é vazado após o término do sopro do conversor e uma parte do total do fluxo do tipo CaO usado para o tratamento de dessulfuração do aço fundido é adicionado à parte superior do aço fundido acomodado na panela. Como a quantidade de adição de Al e a quantidade de fornecimento de um gás oxidante são determinadas conforme uma temperatura almejada e um teor de Al almejado e um teor de S almejado, a quantidade de fluxo do tipo CaO de acordo com eles é adicionada. O fluxo do tipo CaO em uma quantidade predeterminada pode ser adicionado em uma soma geral ou em quantidades fracionárias.

O tratamento se torna simples e fácil no caso de adição de uma soma geral, enquanto a adição em quantidades fracionárias torna fácil a fusão e a formação de escória. Entretanto, as quantidades totais de adição de fluxo do tipo CaO nas etapas 1 e 2 precisam ser capturadas de modo que todas elas sejam adicionadas no final do fornecimento de um gás oxidante na etapa 2. A razão é que, a utilização do Al_2O_3 gerado na presente invenção não prossegue suficientemente se o fluxo do tipo CaO foi adicionado após o fornecimento do gás oxidante, e a promoção de fusão e formação de escória pode possivelmente se tornar insuficiente. Em adição, a razão é que uma vez que o fluxo do tipo CaO tem um alto ponto de fusão, é preferível

também promover a fusão do fluxo do tipo CaO e a formação de escória fazendo uso de uma região de alta temperatura que é formada pelo fornecimento de um gás oxidante na etapa 2 a seguir.

Adicionalmente, embora o fluxo do tipo CaO possa ser adicionado após o término do fornecimento de um gás oxidante para, por exemplo, 5 aumentar o ponto de fusão da escória na panela, é uma tecnologia melhorada da presente invenção, e a presente invenção não exclui tal adição de fluxo.

O fluxo do tipo CaO significa um excelente fluxo no qual o teor 10 de CaO é 45% ou mais e, por exemplo, o fluxo feito de apenas cal virgem ou principalmente cal virgem e uma mistura de Al_2O_3 , MgO, etc. pode ser usado. Além disso, um agente de escória sintética pré-fundida com escória boa formando características como aluminato de cálcio pode ser usado. A composição química da escória ou do aço fundido pode ser controlada dentro de 15 uma faixa adequada a partir da etapa 3 em diante na execução da dessulfuração e purificação para fundir e refinar um aço de enxofre extrabaixo e alta limpeza. Para esse propósito, o fluxo do tipo CaO é preferivelmente adicionado em numa quantidade de 6 kg/t ou mais, mais preferivelmente 8 kg/t ou mais, em termos do CaO convertido, pelo término do fornecimento de um 20 gás oxidante na etapa 2.

O método de adição do fluxo do tipo CaO pode ser qualquer um entre (1) injetar seus pós no aço fundido através de uma lança, (2) pulverizar seus pós na superfície do aço fundido, (3) colocá-lo no aço fundido na panela, e (4) também adicioná-lo na panela no momento de vaziar o aço fundido 25 do conversor, e similares. Entretanto, no método da invenção de processamento à pressão atmosférica, o método de adicionar a quantidade total de fluxo do tipo CaO na panela no momento de vaziar, embora equipamentos dedicados para tais funções como injetar ou pulverizar não sejam usados, é simples e fácil e adequado.

30 É preferido que a composição química do aço fundido na panela antes da adição de fluxo do tipo CaO seja ajustada para ser 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, e Al:

0,005 a 2,0%, e a temperatura é ajustada para cerca de 1580 até cerca de 1700°C. Entretanto, o ajuste desses elementos de aço fundido pode ser executado após a adição de CaO e antes do fornecimento de um gás oxidante.

5 3-1-2. Método de Adição e Quantidade de Adição, etc. para o Al

Pela adição de Al, uma fonte de calor para o aquecimento do aço fundido nas etapas seguintes e são fornecidas fontes de Al_2O_3 . O Al reduz o oxigênio no aço fundido e o óxido de ferro na escória e finalmente se torna Al_2O_3 na escória. O Al diminui o ponto de fusão da escória, e funciona
10 efetivamente para a dessulfuração e purificação do aço fundido.

A composição química da escória no aço fundido deve ser controlada dentro de uma faixa adequada após a etapa 3 para alcançar a dessulfuração e a purificação para fundir e refinar o aço de enxofre extrabaixo e alta limpeza. O Al, totalizado da etapa 1 e da etapa 2, pelo término do fornecimento de um gás oxidante, é preferivelmente adicionado em uma quantidade de 1,5 kg/t ou mais, mais preferivelmente 2 kg/t ou mais, em termos de equivalente metálico de Al. Isto é porque se a quantidade de adição de Al for menor que 1,5 kg/t, a quantidade de Al_2O_3 gerada é muito pequena, e a quantidade de adição de CaO precisa ser ajustada enquanto o efeito de usar
15 Al para controlar a escória torna-se pequeno. Em adição, o efeito de diminuir suficientemente os óxidos de menor grau na escória também se torna pequeno, de forma que a variação no efeito se torna ligeiramente grande.

O método de adição de Al, como o método de adição do fluxo do tipo CaO, pode usar qualquer um entre (1) um método de injetar os pós no aço fundido através de uma lança, (2) um método de pulverizar os pós na superfície do aço fundido, (3) um método de colocar os pós no aço fundido na panela, e também (4) um método de adicionar Al na panela no momento de vaziar o aço fundido do conversor, e similares. Adicionalmente, como uma fonte de Al, ou Al metálico puro ou uma liga de Al pode ser usado, ou o resíduo ou similar no momento da fusão do Al pode também ser usado.
25
30

Além disso, quando o aço fundido submetido a um sopro de conversor é vazado para uma panela, o fluxo da escória de um conversor

para a panela é preferivelmente suprimido. Isto é porque a escória do conversor contém P_2O_5 e não apenas faz com que o teor de P no aço fundido aumente em uma etapa subsequente de tratamento de dessulfuração, mas torna difícil.

- 5 Controlar a composição química da escória quando a quantidade de fluxo de escória para a panela varia. Para esse fim, é preferido diminuir o fluxo para fora da escória a partir do conversor para suprimir o fluxo de entrada de uma escória a panela por meio, por exemplo, da diminuição da formação de uma escória conversora, introduzindo-se um dardo em forma de
- 10 lâmina imediatamente acima da porta de vazamento do aço fundido durante o vazamento do conversor para suprimir a formação de redemoinhos de aço fundido na parte superior da porta de vazamento do aço fundido, e também detectando o fluxo de saída da escória do conversor por um método elétrico, óptico ou mecânico para interromper o fluxo de vazamento do aço fundido de
- 15 acordo com o tempo do fluxo de saída.

Não apenas a etapa 1, mas também ou a etapa 2 ou a etapa 3 descritas abaixo, é também executada à pressão atmosférica. A razão é que além do fato de que uma operação de agitação forte sob pressão reduzida não precisa ser executada na presente invenção, as instalações e os custos

20 são aumentados quando os processos das etapas 1 a 3 são executados sob pressão reduzida.

3-2. Etapas 2

Na etapa 2, o aço fundido e o fluxo do tipo CaO são agitados injetando-se um gás de agitação no aço fundido na panela à pressão atmosférica qual o fluxo do tipo CaO é adicionado na etapa 1, e também um gás

25 oxidante é fornecido ao aço fundido para assim misturar o fluxo do tipo CaO com óxidos tais como Al_2O_3 gerado pela reação do gás oxidante com o aço fundido.

Conforme descrito acima, uma parte do total do fluxo do tipo

30 CaO pode ser adicionada na etapa 2, ou uma parte do total de Al pode ser adicionado na etapa 2. Entretanto, as quantidades de adição de CaO e Al envolvidas diretamente na presente invenção significa a quantidade incluín-

do não apenas aquele posto na panela antes do início do vazamento do aço fundido do conversor, mas também aqueles usados do início do vazamento do aço fundido até o término do fornecimento de um gás oxidante na etapa 2.

5 3-2-1. Método de Fornecimento de Gás Oxidante

A razão porque um gás oxidante é fornecido ao aço fundido na etapa 2 é que o aquecimento do aço fundido ou a supressão da diminuição da temperatura deve ser promovida fazendo-se uso da reação de oxidação exotérmica provocada pela reação dos elementos químicos do aço fundido com o gás oxidante, e também Al_2O_3 deve ser gerado para controlar a composição química da escória. O tipo de gases acima que têm capacidade de oxidar elementos químicos no aço fundido pode ser usado como esse gás oxidante.

Os métodos de fornecimento de um gás oxidante que pode ser usado incluem (1) um método de injeção de um gás oxidante no aço fundido, (2) um método de pulverização de um gás oxidante por uma lança ou um bocal colocado acima do aço fundido e similares. Entre todos, o método de pulverização do gás na superfície do aço fundido usando-se uma lança de topo é preferido, do ponto de vista da fusão da escória e melhorias da formação da escória pela utilização da capacidade de controle da composição química da escória e uma região de alta temperatura. O método preferido pode aquecer diretamente o fluxo do tipo CaO para promover a formação de escória do fluxo do tipo CaO fazendo uso da região de alta temperatura formada pela reação de um gás oxidante com o aço fundido na panela.

Quando um gás oxidante é pulverizado no aço fundido por uma lança ou por um bocal colocado acima do aço fundido, a intensidade de pulverização do gás oxidante deve ser garantida até certo ponto para transmitir efetivamente o calor gerado para a escória. A altura da lança deve ser diminuída para se aproximar do aço fundido de modo a garantir essa intensidade de pulverização. Como resultado, a vida útil da lança diminui devido ao calor radiante recebido do aço fundido para aumentar o trabalho de substituição da lança, de forma que é difícil manter uma alta produtividade. Portanto,

quando um gás oxidante é pulverizado no aço fundido através de uma lança ou de um bocal, a lança ou o bocal é preferivelmente feito ser uma estrutura resfriada a água.

A altura da superfície do aço fundido até a lança ou bocal (isto é, a distância vertical da superfície do aço fundido até a extremidade inferior da lança) é preferivelmente ajustada na faixa de cerca de 0,5 até cerca de 3 m. Isto é porque, se a altura da lança ou bocal for menor que 0,5 m, o respingo do aço fundido fica ativo e também a vida útil da lança ou bocal pode ser possivelmente encurtada, enquanto se a altura exceder 3 m e se tornar grande, o jato de gás oxidante dificilmente atinge a superfície do aço fundido, enquanto a eficiência do oxigênio no refino pode possivelmente ser extremamente reduzida.

3-2-2. Quantidade de Fornecimento, etc. de Gás Oxidante

A quantidade de fornecimento de um gás oxidante na etapa 2 é preferivelmente 0,4 Nm³/t ou mais, mais preferivelmente 1,2 Nm³/t ou mais, em equivalente de oxigênio puro. Essa quantidade de fornecimento de oxigênio é aquela que é preferida para se obter uma fonte de calor para manter e aumentar a temperatura do aço fundido pela oxidação de Al, e também aquela que é preferida por também promover a formação de escória a partir da fonte de CaO adicionada na etapa 1. Ajustar-se a quantidade de fornecimento de oxigênio para a quantidade acima gera uma quantidade de Al₂O₃ adequada para a formação de escória e torna melhor a capacidade de controle da composição química da escória e também melhora a dessulfuração e a função de purificação do aço fundido.

Em adição, a taxa de alimentação de um gás oxidante é preferivelmente feita na faixa de 0,075 a 0,24 Nm³/(min•t) em equivalente de oxigênio puro. Se a taxa de alimentação de um gás oxidante for menor que 0,075 Nm³/(min•t), o tempo de tratamento torna-se longo, o que pode possivelmente diminuir a produtividade. Por outro lado, se a taxa de alimentação exceder 0,24 Nm³/(min•t) e se tornar alta, embora o fluxo do tipo CaO possa ser suficientemente aquecido, o tempo de alimentação de um gás oxidante se torna curto, e ao mesmo tempo a quantidade de geração de Al₂O₃ por

unidade de tempo é muito aumentada, de forma que um tempo suficiente para homogeneizar a fusão da escória e a composição química da escória não pode ser garantido. Além disso, a vida útil da lança e da panela refratária pode ser diminuída. Adicionalmente, a taxa de alimentação de um gás oxidante é mais preferivelmente ajustada em $0,1 \text{ Nm}^3/(\text{min}\cdot\text{t})$ ou mais do ponto de vista de garantir a produtividade.

Na etapa 2, o fornecimento de um gás oxidante que é executado conforme descrito acima faz com que Al_2O_3 seja gerado e também a temperatura do aço fundido aumente. Em adição, a fusão da escória e a formação da escória são promovidas fazendo-se uso da região de alta temperatura presente no ponto de ignição. Adicionalmente, o Al_2O_3 gerado pela reação de um gás oxidante com o aço fundido é misturado com o fluxo do tipo CaO pela injeção de um gás de agitação por uma lança imersa no aço fundido para assim controlar a composição química da escória.

Os óxidos gerados pela reação de um gás oxidante com o aço fundido incluem principalmente Al_2O_3 e ao mesmo tempo pequenas quantidades de FeO e MnO, e mesmo SiO_2 são também geradas. Cada um desses óxidos faz com que o ponto de fusão do CaO seja diminuído. Esses óxidos apresentam a função de diminuir o ponto de fusão da escória pela mistura com CaO, e assim promovem a formação de escória do fluxo do tipo CaO. Aqui, FeO e MnO entre esses óxidos têm a função de aumentar o potencial de oxigênio da escória, e assim agir desvantajosamente termodinamicamente na dessulfuração do aço fundido, e finalmente reagir com o Al no aço fundido devido à agitação do gás na etapa 3 subsequente para assim desaparecer.

3-2-3. Método de Injeção de Gás de Agitação e Quantidade de Injeção

Os métodos de agitação na etapa 2 incluem (1) um método de introdução de um gás de agitação no aço fundido através de uma lança imersa no aço fundido, (2) um método de introdução de um gás de agitação por um plugue poroso colocado no fundo de uma panela, e similares. Entre esses, é preferido introduzir-se um gás de agitação no aço fundido através de uma lança imersa no aço fundido. A razão é que para um método de in-

5 introdução de um gás de agitação a partir de um plugue poroso colocado no fundo de uma panela e similares a introdução de gás a uma taxa de fluxo suficiente é difícil, e portanto misturar-se a escória com Al_2O_3 torna-se insuficiente; como resultado, a fusão e o refino de aço de enxofre extrabaixo pode se tornar difícil.

10 A taxa de fluxo de injeção de um gás de agitação é preferivelmente feita na faixa de 0,0035 a 0,02 $\text{Nm}^3/(\text{min}\cdot\text{t})$. Isto é porque se a taxa de fluxo de injeção for menor que 0,0035 $\text{Nm}^3/(\text{min}\cdot\text{t})$, a força de agitação é curta e assim a agitação da escória e do Al_2O_3 se torna insuficiente e também o potencial de oxigênio da escória é aumentado, enquanto que uma diminuição no potencial de oxigênio na etapa 3 que é a etapa subsequente se torna insuficiente, o que poderia possivelmente ser desvantajoso na dessulfuração. Por outro lado, se a taxa de fluxo de injeção exceder 0,02 $\text{Nm}^3/(\text{min}\cdot\text{t})$ e se tornar grande, a geração de respingos se torna extremamente grande, o que pode diminuir a produtividade. A taxa de fluxo de injeção é mais preferivelmente ajustada para ser 0,015 $\text{Nm}^3/(\text{min}\cdot\text{t})$ ou menos para diminuir o potencial de oxigênio da escória acima tanto quanto possível e para evitar uma diminuição na produtividade.

3-3. Etapas 3

20 A etapa 3 envolve a interrupção do fornecimento de um gás oxidante pelo uso de uma lança de topo ou similar, e também pela execução de dessulfuração e remoção de inclusões pela continuação da agitação do aço fundido e da escória por meio da injeção de um gás de agitação através de uma lança imersa no aço fundido na panela ou similar à pressão atmosférica.

3-3-1. Método de Injeção de Gás de Agitação e Quantidade de Injeção

30 O tempo de injeção do gás de agitação após a interrupção do fornecimento de um gás oxidante é ajustado preferivelmente para ser 4 minutos ou mais, mais preferivelmente 20 minutos ou menos. Em adição, a quantidade de injeção de um gás de agitação é preferivelmente ajustada na faixa de 0,0035 a 0,02 $\text{Nm}^3/(\text{min}\cdot\text{t})$. A razão porque a continuação da agitação sob as condições acima é preferida na fusão e refino de aço de enxofre

extrabaixo e alta limpeza será descrita a seguir.

Na etapa 2, é considerado que a taxa de alimentação de um gás oxidante é diminuída ou um gás oxidante é fornecido enquanto se injeta uma grande quantidade de gás de agitação no aço fundido à pressão atmosférica para não aumentar o potencial de oxigênio da escória no momento do fornecimento do gás de oxidação.

Entretanto, quando a taxa de alimentação de um gás oxidante é extremamente diminuído, a taxa de aumento da temperatura do aço fundido é diminuída, enquanto a produtividade é diminuída. Adicionalmente, quando uma quantidade extremamente grande de gás de agitação é injetada no aço fundido à pressão atmosférica, o salpico/respingo do ferro fundido aumenta, levando a um aumento de custo devido a uma redução no rendimento do ferro e/ou a uma diminuição na produtividade imputável à adesão de metal salpicado/respingado aos equipamentos periféricos, ou similar.

No método da invenção, com vistas a evitar um aumento no potencial de oxigênio da escória devido à alimentação de um gás oxidante sem provocar os problemas acima mencionados, a agitação do aço fundido e da escória na panela são executados separadamente no período de fornecimento de um gás oxidante (etapa 2) e em um período subsequente sem fornecimento de um gás oxidante (etapa 3). Em outras palavras, mesmo após o fornecimento de um gás oxidante por uma lança de topo ou similar ser interrompido, a injeção de um gás de agitação no aço fundido é continuada através de uma lança imersa no aço fundido na panela, ou similar. A concentração de óxidos de menor grau na escória é diminuída pela implementação dessa etapa, e a capacidade de dessulfuração da escória pode ser exibida ao máximo. Em adição, sob condições usuais de fornecimento de gás, a razão (t/t_0) do tempo de injeção de gás de agitação t na etapa 3 para o tempo de fornecimento de gás de injeção t_0 na etapa 2 é preferivelmente ajustado para ser 0,5 ou mais.

Na etapa 3, tanto a dessulfuração quanto a separação de inclusões do tipo óxido geradas pelo fornecimento de um gás oxidante na etapa 2 são executadas ao mesmo tempo. O tempo de agitação com gás pela inje-

ção do gás de agitação é preferivelmente feito ser 4 minutos ou mais. Isto é porque, se o tempo de agitação do gás for menor que 4 minutos, é difícil diminuir suficientemente o potencial de oxigênio da escória na etapa 3 que é aumentado pelo fornecimento de um gás oxidante na etapa 2 e também é
5 difícil garantir o tempo de reação para melhorar a eficiência da dessulfuração e para diminuir suficientemente o teor total de oxigênio (T. [O]). Quanto mais longo o tempo de agitação do gás, mais o tratamento do baixo enxofre e a função de purificação são melhorados. Entretanto, por outro lado, a produtividade diminui e a temperatura do aço fundido também diminui, e assim o
10 tempo de agitação do gás é realmente preferivelmente ajustado para ser cerca de 20 minutos ou menos.

A injeção de um gás de agitação executada na etapa 3 é também preferivelmente executada pelo método de introdução de um gás de agitação através de uma lança imersa no aço fundido. A razão é que, por
15 exemplo, quando um gás de agitação é introduzido por um plugue poroso colocado no fundo de uma panela, o gás com uma taxa de fluxo suficiente é difícil de ser introduzido no aço fundido, e portanto os componentes FeO e MnO na escória na etapa 3 não podem ser suficientemente reduzidos, o que algumas vezes torna difícil fundir e refinar o aço de enxofre extrabaixo.

20 O método da invenção inclui o tratamento de agitação à pressão atmosférica como parte de suas características. Isto é porque é difícil agitar intensamente a escória e o metal em uma pequena quantidade de injeção de gás como gás de injeção sob baixa pressão e também executar agitação de gás sob condições estáveis de fluxo de gás.

25 A taxa de fluxo de injeção de um gás de agitação é preferivelmente ajustada para ser 0,0035 a 0,02 Nm³/(min•t) conforme descrito acima. Isto é porque, se a taxa de fluxo de injeção for menor que 0,0035 Nm³/(min•t), a força de agitação torna-se curta e assim a redução do potencial de oxigênio da escória na etapa 3 torna-se insuficiente, de modo que
30 outra dessulfuração não poderia possivelmente ser promovida. Em adição, se a taxa de fluxo de injeção exceder 0,02 Nm³/(min•t) e se tornar grande, a geração de respingos torna-se extremamente ativa, o que poderia diminuir a

produtividade. A taxa de fluxo de injeção é mais preferivelmente ajustada para ser $0,015 \text{ Nm}^3/(\text{min}\cdot\text{t})$ ou menos para diminuir o potencial de oxigênio tanto quanto possível e evitar uma redução na produtividade.

3-3-2. Composição Química da Escória após a Etapa 3

5 Para a composição química da escória após o término do tratamento pela etapa 3, preferivelmente, o teor em massa da razão de CaO para Al_2O_3 (doravante também representada como " $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ") é ajustada em 0,9 a 2,5, o teor total em massa de FeO e MnO nessa escória (doravante também representado por " $\text{FeO} + \text{MnO}$ ") é ajustado em 8% ou menos. Além
10 disso, a composição química da escória é preferivelmente ajustada para ter CaO na faixa de 45 a 60%, Al_2O_3 na faixa de 33 a 46%, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1,3$, e $(\text{FeO} + \text{MnO}) \leq 4\%$. Explicitamente, é muito mais preferível ter CaO na faixa de 50 a 60%, Al_2O_3 na faixa de 33 a 40%, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1,5$, e $(\text{FeO} + \text{MnO}) \leq 1\%$. Como resultado, a precisão de controle da composição química das in-
15 clusões em adição à melhoria da limpeza é também estabilizada.

3-3-3. Composição Química do Aço e Controle de Inclusões, etc. após o Término da Etapa 3

 Como resultado do término da etapa 3, o aço de enxofre extra-baixo e alta limpeza é produzido tendo um teor de S de 10 ppm ou menos e
20 um T. [O] de 30 ppm ou menos no aço fundido. A temperatura do término da etapa 3 é de cerca de 1.590 até cerca de 1.665°C.

 Adicionalmente, conforme descrito acima, nas etapas 1 a 3, os tratamentos são preferivelmente realizados sem a imersão de um tubo tal como um tubo de respiração no aço fundido na panela do ponto de vista de
25 garantir uma quantidade de escória que aja efetivamente na dessulfuração. Isto é porque, quando o tubo de imersão ou similar do desgaseificador é imerso, ele separa a escória entre o seu lado interno e o seu lado externo, e enquanto é promovida a execução na escória na região onde um gás oxidante é fornecido, a promoção da escória presente na outra região é retardada e a agitação da escória presente fora do tubo de imersão torna-se in-
30 suficiente, enquanto a quantidade de escória que age efetivamente na dessulfuração pode ser diminuída.

Aqui, a quantidade de escória após o término da etapa 3 é preferivelmente cerca de 13 a cerca de 32 kg/t. Se a quantidade de escória for menor que 13 kg/t, é muito pequena, de modo que uma eficiência de dessulfuração estável é dificilmente obtida. Além disso, se a quantidade de escória exceder 32 kg/t e tornar-se grande, o período de tempo necessário para controlar a composição química da escória se torna longo; como resultado, o tempo de tratamento pode ser prolongado.

Implementar os processos das etapas 1 a 3 conforme descrito acima torna possível alcançar a dessulfuração e a purificação do aço levando uma região de enxofre extrabaixo pelo uso de um fluxo do tipo CaO e para fundir e refinar de modo barato o aço de enxofre extrabaixo e alta limpeza tendo um teor de S de 10 ppm ou menos e um T. [O] de 30 ppm ou menos. Em adição, mesmo se a fluorita (CaF_2) não for adicionada ao aço fundido na panela, a dessulfuração e a ação de limpeza do aço podem ser garantidas, de modo que o uso de nenhuma fluorita seja preferido. A fluorita atualmente é dificilmente disponível devido à exaustão das fontes, e também está se tornando menos frequente seu uso em consideração aos problemas ambientais, enquanto o método da invenção que não requer o uso de fluorita é adequado como um método de fusão e refino de aço ambientalmente favorável.

No método de fusão e refino da presente invenção que faz a reação de refino prosseguir pelo fornecimento de um gás oxidante ao aço fundido, a reação de oxidação do aço fundido acompanha os respingos, fumaça e emissão de poeira, enquanto é preferido que uma cobertura seja colocada sobre a panela para evitar o escape e também eles são processados por um coletor de poeira. Adicionalmente, a introdução de ar pode ser evitada pelo controle da pressão dentro da cobertura acima para ser uma pressão positiva para assim ser capaz de evitar a reoxidação do aço fundido e o ingresso de nitrogênio. Além disso, uma lança de topo não-consumível é usada geralmente para o fornecimento de um gás oxidante e uma lança resfriada a água é usada preferivelmente para melhorar a eficiência do resfriamento.

3-4. Etapa 4

A etapa 4 é a etapa para compensar a temperatura enquanto se mantém o estado do teor extra baixo de S pela supressão da "ressulfuração" e também para melhorar a limpeza. Para isso, o equipamento RH deve ser usado. O tratamento RH envolve a imersão de dois tubos de imersão fornecidos no fundo de um taque de vácuo no aço fundido na panela e fazer circular o aço fundido na panela através desses tubos de imersão e assim ser capaz de fazer o tratamento de separação de inclusões em um estado no qual a agitação da escória é fraca e a detenção da escória é pequena, sendo, portanto, capaz de também conduzir uma purificação mais alta. Em adição, uma vez que a taxa de reação entre a escória e o aço fundido é pequena, a ressulfuração pode ser suprimida mesmo se o aquecimento de aumento da temperatura for aplicado usando-se no equipamento RH.

Será descrito um método de execução do aquecimento de aumento da temperatura do aço fundido que usa o equipamento RH. Um gás oxidante é injetado no aço fundido em um tanque de vácuo enquanto o aço fundido é feito circular entre o tanque de vácuo e a panela pelo uso do equipamento RH, ou um gás oxidante é pulverizado no aço fundido em um tanque de vácuo através de uma lança de topo fornecida no tanque de vácuo. O oxigênio desse gás oxidante reage com o Al no aço fundido para gerar Al_2O_3 e ao mesmo tempo gera calor de reação e então a temperatura do aço fundido aumenta por este calor de reação. Adicionalmente, a reação desse Al com oxigênio gera inclusões de Al_2O_3 , FeO e MnO. Os Al_2O_3 , FeO, e MnO gerados movem-se na escória na superfície do aço fundido na panela, aumentando o teor de (FeO + MnO) na escória e diminuindo a capacidade de dessulfuração da escória.

Nessa ocasião, se a taxa de reação da escória e do aço fundido for rápida, pode ocorrer o fenômeno de ressulfuração no qual S na escória move-se para o aço fundido; entretanto, a taxa de reação da escória e do aço fundido é lenta no tratamento RH, e então a ressulfuração pode ser suprimida. Portanto, trocar parte do processo de aquecimento para aumento de temperatura pelo tratamento RH do tratamento de dessulfuração permite que

a ressulfuração seja suprimida e a temperatura seja aumentada enquanto mantém o teor de S no aço fundido a um nível muito baixo.

Além disso, quando é necessária uma purificação mais avançada que essa no momento do término da etapa 3, inclusões podem ser também removidas e a limpeza pode também ser melhorada pela continuação da circulação após a interrupção do fornecimento de gás oxidante. O tempo de tratamento de circulação após a interrupção do fornecimento de um gás de oxidação na etapa 4 é preferivelmente 8 minutos ou mais, mais preferivelmente 10 minutos ou mais, ainda mais preferivelmente 15 minutos ou mais. Esse tempo de tratamento de circulação RH pode ser adequadamente determinado conforme um nível de quantidade de inclusões ou nível de teor de hidrogênio necessário. O teor de T. [O] após tratamento de circulação RH é preferivelmente 25 ppm ou menos, mais preferivelmente 18 ppm ou menos. Em adição, o teor de N após o tratamento RH é preferivelmente 50 ppm ou menos, mais preferivelmente 40 ppm ou menos. Isto é porque, como resultado, a redução da quantidade de adição de Ca e a estabilização do controle das composições das inclusões pode ser implementado. Adicionalmente, a quantidade de fornecimento de um gás oxidante pode ser determinada adequadamente de acordo com a temperatura desejada do aço fundido após o aumento da temperatura.

A taxa de alimentação de um gás oxidante na etapa 4 é preferivelmente 0,08 a 0,20 Nm³/(min•t) em equivalente de oxigênio puro. Se a taxa de alimentação de um gás oxidante for menor que 0,08 Nm³/(min•t), o tempo de tratamento de aço fundido é estendido; se ele exceder 0,20 Nm³/(min•t) e tornar-se alto, as quantidades geradas de FeO e MnO diminuem de forma não-preferível.

Os gases de oxidação que podem ser usados incluem gases simples tais como gás oxigênio e dióxido de carbono, gases mistos de gases simples, e mistura dos gases acima e gases inertes ou gás nitrogênio. O gás oxigênio é usado preferivelmente do ponto de vista de encurtar o tempo de tratamento.

O método de fornecimento de um gás oxidante pode ser qual-

quer um entre a injeção do gás no aço fundido e a pulverização do gás na superfície do aço fundido em um tanque de vácuo através de uma lança de topo. O método de pulverização é preferido em consideração à boa capacidade de operação. Nesse caso, os orifícios da lança de topo podem incluir

5 quaisquer formas tais como o tipo reto, o tipo expandido radialmente de forma inclinada e o tipo Laval. Em adição, a altura da lança (isto é, a distância vertical entre a extremidade inferior da lança e a superfície do aço fundido no tanque de vácuo) é preferivelmente de 1,5 a 5,0 m. Isto é porque se a altura da lança for menor que 1,5 m, é muito provável que a lança seja danificada

10 pelos respingos de aço fundido, e se a altura exceder 5,0 m e tornar-se grande, o jato de gás de oxidação dificilmente alcança a superfície do aço fundido, diminuindo a eficiência do aquecimento.

A pressão ambiente no tanque de vácuo durante o fornecimento de um gás oxidante é preferivelmente feita ser 8000 a 1100 Pa. Quando a

15 circulação é executada continuamente após a interrupção do fornecimento de um gás oxidante, a pressão ambiente é preferivelmente 8000 Pa ou menos. mais adequadamente 700 Pa ou menos. Se a pressão ambiente no tanque de vácuo exceder 8000 Pa e se tornar alta, a remoção de inclusões de forma não preferida requer um longo tempo devido à taxa de circulação

20 lenta. Adicionalmente, a 700 Pa ou menos, a concentração de H e a concentração de N no aço fundido podem ser reduzidas ao mesmo tempo, enquanto permitem que a remoção de inclusões seja eficazmente executada.

Além disso, a composição tal como Si, Mn, Cr, Ni e Ti no aço fundido pode ser ajustada pela adição de elementos de ligação ou similares

25 ao aço fundido durante ou após o fornecimento de um gás oxidante.

3-5. Etapa 5

A etapa 5 é a etapa de adição de Ca metálico ou de uma liga de Ca ao aço fundido na panela após a etapa 4. Condições adequadas de adição de Ca são conforme descritas acima. O momento de adição de Ca pode

30 ser melhor se for após a etapa 4, e o tempo de circulação da etapa 4 é preferivelmente 10 minutos ou mais, mais preferivelmente 15 minutos ou mais. Por outro lado, quanto maior o tempo de circulação, mais a quantidade de

inclusões é reduzida; se o tempo de circulação exceder 30 minutos e se tornar longo, o efeito deve ser saturado e ao mesmo tempo a temperatura do aço fundido pode ser excessivamente diminuída, o que não é preferível.

Aqui, o método de adição de Ca e as condições de adição na etapa 5 são os mesmos que no caso do método descrito na melhor forma da invenção pertinente à reivindicação 3. Em adição, com o propósito de diminuir a perda de Ca pela evaporação do Ca, embora o Ca seja preferivelmente adicionado à pressão atmosférica, ele pode ser adicionado no RH no final do período de tempo do tratamento RH, preferivelmente 3 minutos antes e no final do tratamento RH. Nesse caso, embora o tempo total de tratamento possa ser encurtado, a perda de Ca é aumentada se o tratamento a vácuo é continuado por um longo tempo após a adição de Ca no RH. Por causa disso, o Ca é preferivelmente adicionado 3 minutos antes e no final do tratamento RH.

Adicionalmente, quando o Ca é adicionado no RH, a pressão ambiente no tanque de vácuo é preferivelmente de 6 kPa a 13 kPa, ambos inclusive. Isto é porque, se a pressão ambiente for menor que 6 kPa, a evaporação de Ca é ativada, enquanto se a pressão ambiente exceder 13 kPa e se torna alto, a taxa de circulação do aço fundido diminui, enquanto que a fusão do aço fundido torna-se insuficiente.

O Ca pode ser adicionado após o tratamento na etapa 4, ou no período de tempo final do tratamento RH, preferivelmente, 3 minutos antes e no final do tratamento RH, ou após a atmosfera que circunda a panela é estabelecida para ser as condições de pressão atmosférica. O Ca é preferivelmente adicionado à pressão atmosférica com o propósito de reduzir a perda de Ca devido à sua evaporação.

Além disso, quando o Ca é adicionado à pressão atmosférica, a adição de Ca pode ser executada ao transportar a panela do equipamento RH para um local diferente, ou pode ser feito em uma panela intermediária durante o lingotamento. Em adição, a adição de Ca pode ser executada à atmosfera ambiente (no ar), ou sob condições nas quais o gás da atmosfera é substituído por um gás inerte tal como gás Ar.

Exemplo

Os testes de fusão e refino em um aço para tubos de aço mostrados a seguir foram executados e os resultados foram avaliados para confirmar o efeito do método de fusão e refino do aço de enxofre extrabaixo e alta limpeza conforme a presente invenção.

1. Método de Teste de Fusão e Refino

Um ferro gusa fundido submetido previamente, se necessário, a um tratamento de dessulfuração metálica a quente e desfosforação metálica a quente foi carregado até um conversor de sopro superior e inferior de uma capacidade de 250 toneladas (t). Um sopro de descarbonização bruta foi executado até o teor de C no ferro gusa fundido de 0,03 a 0,2%. A temperatura do ponto final foi ajustada para estar na faixa de 1.630 a 1.690°C e o aço fundido descarburado foi vazado para uma panela. No vazamento do aço fundido, uma variedade de agentes de desoxidação e ligas foram adicionados a ele para ajustar a composição do aço fundido na panela para ser 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%, e T. [O]: 50 a 150 ppm.

1-1. Método de Teste do Exemplo da Invenção

O aço para um tubo de aço foi produzido conforme o método de produção descrito na reivindicação 4. Como etapa 1, no momento do vazamento do aço fundido à pressão atmosférica, 8 kg/t de cal virgem foram adicionados em uma soma total ao aço fundido na panela. Em adição, 400 kg de Al metálico foram adicionados em uma soma total durante o vazamento desse vazamento de aço fundido.

Na etapa 2, uma lança de imersão foi imersa no aço fundido na panela, gás AR foi injetado a uma taxa de alimentação de 0,012 Nm³/(min•t) e também gás oxigênio foi pulverizado a partir de uma lança de topo com uma estrutura resfriada a água na superfície do aço fundido a uma taxa de alimentação de 0,15 Nm³/(min•t). Nesse momento, a distância vertical entre a extremidade inferior da lança e a superfície do aço fundido foi ajustada para ser 1,8 m, e o tempo de alimentação de oxigênio foi ajustado para ser de 6 minutos. Em adição, um tubo de imersão não foi imerso no aço fundido.

do, uma cobertura foi colocada sobre a panela, e o gás desenvolvido, respingos, poeira, etc. foram levados a um coletor de poeira e processados.

Na etapa 3, após o fornecimento de gás oxigênio ser interrompido, gás Ar foi injetado por 10 minutos a uma taxa de alimentação de 0,012
5 $\text{Nm}^3/(\text{min}\cdot\text{t})$ com o propósito de agitação. A composição química da escória após o término da etapa 3 tem 0,7 a 1,2 de $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e um teor de $(\text{FeO} + \text{MnO})$ de 8 a 22%.

Como etapa 4, o gás oxigênio foi pulverizado a 1,5 Nm^3/t por uma lança de topo colocada dentro de um tanque de vácuo imediatamente
10 após o início do tratamento RH. O bocal da lança usou um tipo reto, a distância vertical entre a extremidade inferior da lança e a superfície do aço fundido no tanque de vácuo foi ajustada em 2,5 m, e a taxa de alimentação de oxigênio foi ajustada em 0,15 $\text{Nm}^3/(\text{min}\cdot\text{t})$. O diâmetro tubo de imersão do equipamento RH é 0,66 m, a taxa de fluxo de um gás de circulação Ar é 2,0
15 Nm^3/min , e o vácuo alcançado é 140 Pa. Após a interrupção do fornecimento de gás oxigênio, o tratamento de circulação foi aplicado por 15 minutos para completar o tratamento. Adicionalmente, a quantidade de escória no teste de fusão e refino é de cerca de 18 kg/t. Uma amostra foi coletada do aço fundido durante o tratamento da etapa 4 e o teor de N no aço fundido foi analisa-
20 do. Além disso, uma liga e similar foram opcionalmente carregadas no aço fundido, e o componente final foi ajustado.

Como etapa 5, a panela foi transferida para outra posição de tratamento diferente de onde o equipamento RH está localizado e foi adicionado Ca à pressão atmosférica conforme o método descrito na reivindicação
25 3. O Ca foi adicionado por um método de adição de fios que têm uma liga CaSi embutida com Ca genuíno de 30%. A taxa de adição foi ajustada em 0,05 $\text{kg}/(\text{min}\cdot\text{t})$ em termos de Ca genuíno. A quantidade de adição de Ca foi determinada usando-se o teor de N analisado no tratamento RH na base da relação da equação (3) acima.

30 1-2. Método de Teste do Exemplo Comparativo

O aço fundido foi fundido e refinado pelo método descrito abaixo pela execução dos tratamentos das etapas 1, 3 e 5 descritos na reivindica-

ção 4.

Em outras palavras, no vazamento do aço fundido à pressão atmosférica, 8 kg/t de cal virgem foram adicionados em uma soma total ao aço fundido em uma panela. Em adição, 400kg de Al metálico foram adicionados em uma soma total durante esse vazamento do aço fundido. A seguir, uma lança de imersão foi imersa no aço fundido na panela, e o tratamento no qual o gás Ar foi injetado a uma taxa de velocidade de $0,012 \text{ Nm}^3/(\text{min}\cdot\text{t})$ foi executado por 15 minutos. Posteriormente, a panela foi transportada para o equipamento RH, e o tratamento de circulação foi executado por 10 minutos. Durante o tratamento RH, uma liga e similares foram opcionalmente carregadas no aço fundido, e a composição final foi ajustada. Após o tratamento RH, a panela foi transportada até uma outra posição diferente do equipamento RH, e naquela posição de tratamento o Ca foi adicionado à pressão atmosférica. O Ca foi adicionado por um método de adição de fios que têm a liga de CaSi embutida com Ca genuíno de 30%. A taxa de adição foi ajustada em $0,05 \text{ kg}/(\text{min}\cdot\text{t})$ em termos de Ca genuíno.

2. Resultado dos Testes de Fusão e Refino

O aço fundido, fundido e refinado pelo método descrito em 1-1. e 1-2. acima foi lingotado por uma máquina de lingotamento contínuo para produzir uma placa.

A composição principal do aço fundido foi ajustada para ser 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%, e V: 0,04 a 0,06%.

A seguir a placa obtida foi aquecida até 1.050 a 1.200°C e então foi laminada até uma chapa de aço com uma espessura de 15 a 20 mm por laminação a quente. Essa chapa de aço foi conformada para um tubo de oleoduto UO pelo processo de soldagem com costura. Em adição, esse tipo de tubo foi ajustado para o grau X80 das normas API. Corpos de prova foram cortados desse tubo e sua performance de resistência HIC foi avaliada conforme o método estipulado na NACE TM0284-2003. Quer dizer, 10 corpos de prova com um tamanho de 10 mm de espessura, 20 mm de largura e

100 mm de comprimento foram coletados de cada uma das chapas de aço acima e esses foram imersos em uma solução aquosa (0,5% ácido acético + 5% sal) por 96 horas a 25°C saturado com sulfeto de hidrogênio a $1,013 \times 10^5$ Pa (1 atm). A área do HIC gerado em cada corpo de prova após o teste
5 foi medida por detecção de falha ultrassônica, e então a razão de área de fratura (CAR) foi determinada pela equação 4 abaixo. Aqui, a área do corpo de prova na equação 4 foi ajustada para ser 20 mm × 100 mm.

Razão de área de fratura (CAR) = (valor total da área de HIC gerado no corpo de prova/área testada do corpo de prova) × 100 (%) ... (4)

10 Além disso, a composição das inclusões não-metálicas no aço foi quantificada usando-se um microscópio de varredura eletrônica.

A Tabela 3 mostrada aplicou tratamentos em cada etapa, os teores de N no aço N, teores de CaO nas inclusões, teores de CaS nas inclusões, quantidades de adição de Ca, valores de [N]/(% de CaO) e [N]/WCA,
15 conformação com as equações (1) a (3), e razões de área de fratura.

Tabela 3

Clas- sifica- ção	Teste nº	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5	[N] no aço (ppm)	(% de CaO) inclu- sões (% em mas- sa)	(% de CaS) in inclu- sões (% em mas- sa)	Quan- ti- dade de adi- ção de Ca WCA (kg/t)	[N]/ (% de CaO)	[N]/ WCA	Con- for- ma- ção à equa- ção (1)	Con- for- ma- ção à equa- ção (2)	Con- for- ma- ção à equa- ção (3)	Ra- zão de área de fra- tura (%)	Lim- pe-za
Exemplo da Invenção	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	o	0	1,20
	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

Tabela 3 (continuação)

Clas- sifica- ção	Teste n°	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5	[N] no aço (ppm)	(% de CaO) inclu- sões (% em mas- sa)	(% de CaS) in inclu- sões (% em mas- sa)	Quan- ti- dade de adi- ção de Ca WCA (kg/t)	[N]/ (% de CaO)	[N]/ WCA	Con- for- ma- ção à equa- ção (1)	Con- for- ma- ção à equa- ção (2)	Con- for- ma- ção à equa- ção (3)	Ra- zão de área de fra- tura (%)	Lim- pe-za
	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
Exemplos comparativos	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
	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
	24	o	x	o	x	o	18	70	28,3	0,25	0,257	72	x	x	x	5,1	1,91

Na descrição da coluna de classificação nesta tabela, "exemplo da invenção" indica estar dentro do escopo da invenção descrita na reivindicação 1, e "exemplo comparativo" indica estar fora do escopo da invenção descrita na reivindicação 1. Nessa tabela, a "marca o" nas etapas 1 a 5 mostra que o tratamento da etapa relevante foi executado, enquanto a "marca x" não. A "marca o" em cada conformação às equações (1) a (3) indica que a equação relevante foi satisfeita, enquanto a "marca x" não. Em adição, a "quantidade de adição de Ca" é uma quantidade de adição de Ca genuíno na forma de liga CaSi.

Adicionalmente, o "índice de limpeza" nessa tabela é um valor numérico normalizado pelo ajuste do número de inclusões do teste nº 1 como critério (1,0). Aqui, o número de inclusões foi determinado observando-se a superfície da amostra de 314 mm² sob um microscópio ótico e totalizando-se o número de inclusões que têm um tamanho de 5 mm ou mais.

Nos testes nºs 1 a 7, o aço para tubo de aço foi produzido por um método de produção que satisfaz quaisquer das condições especificadas na reivindicação 3 e as condições especificadas na reivindicação 4. Nos testes nºs 8 a 12, a fusão e o refino foram executados por um método de fusão e refino que satisfaz as condições especificadas na reivindicação 3, mas não satisfaz as condições especificadas na reivindicação 4, isto é, por executar apenas os processos das etapas 1, 3 e 5.

Além disso, os testes nºs 13 a 15 são testes em que o aço é fundido e refinado por um método de fusão e refino que não satisfaz nem as condições especificadas na reivindicação 4, isto é, por apenas executar os processos das etapas 1, 3 e 5, nem as condições especificadas na reivindicação 3.

Em adição, os testes nºs 1 a 15 acima são todos testes de exemplos da invenção que executaram o método de produção de aço para tubo de aço que satisfizeram os requisitos descritos na reivindicação 1 inclusive as relações das equações (1) e (2).

Por outro lado, os testes nºs 16 a 24 são testes de exemplos comparativos que não satisfazem os requisitos descritos na reivindicação 4,

isto é, apenas os processos das etapas 1, 3 e 5 sendo executados, e que mostra um aço feito sem adotar o método especificado na reivindicação 3, e ainda que não pode satisfazer qualquer uma das relações (1) e (2) especificadas na reivindicação 1.

5 Os testes n^{os} 1 a 15 que são exemplos da invenção satisfazendo os requisitos descritos na reivindicação 1 mostraram que um bom aço para tubos de aço não tendo nenhum HIC foi produzido. Em particular, nos testes n^{os} 1 to 7 que satisfazem os requisitos de ambas as reivindicações 3 e 4, um
10 aço extremamente bom para tubos de aço apresentando uma performance de resistência HIC e limpeza particularmente excelentes foi produzido.

Por outro lado, nos testes n^{os} 16 a 23 que são exemplos comparativos que não satisfazem os requisitos da reivindicação 1, o aço assim produzido é pobre em performance de resistência HIC e sua razão de área de fratura (CAR) apresentou um valor comparativamente alto 1 a 5%.

15 Dos resultados acima, foi verificado que satisfazer os requisitos da reivindicação 1 estabiliza grandemente a performance de resistência HIC de aço de alta resistência resistente ao HIC e torna possível levar à produção de aço para tubos de aço incluindo tubos de oleoduto excelentes em performance de resistência à corrosão por ácido.

adição de um fluxo do tipo CaO, do gás de agitação do aço fundido e do fluxo, do fornecimento de um gás de oxidação, e da adição de Ca no aço fundido. Em aços de alta resistência resistente ao HIC para tubos de aço produzidos pelo método da invenção, baixo enxofre, baixo nitrogênio, e alta limpeza em virtude do controle das inclusões foi alcançado, de modo que o aço da invenção é ótimo como aço para tubos de aço incluindo tubos para oleoduto que requerem performance de resistência à corrosão por ácido. Portanto, a presente invenção pode amplamente aplicada, na base da excelente eficiência econômica, no refino e nas áreas de produção de tubos de aço como tecnologia que pode fornecer estavelmente aço de alta resistência resistente a HIC com alta performance.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produção de aço para um tubo de aço compreendendo: em % em massa, C: 0,03 a 0,4%, Mn: 0,1 a 2%, Si: 0,01 a 1%, P: 0,015% ou menos, S: 0,002% ou menos, Ti: 0,2% ou menos, Al: 0,005 a 0,1%, Ca: 0,0005 a 0,0035%, N: 0,01% ou menos, e O (oxigênio): 0,002% ou menos, o saldo sendo Fe e impurezas, caracterizado pelo fato de que a quantidade de adição de Ca no aço fundido em uma panela, onde as inclusões não-metálicas no aço incluem Ca, Al, O, e S como principais componentes, é controlada conforme o teor de N no aço fundido antes da adição de Ca de modo que o teor de CaO nas inclusões está na faixa de 30 to 80%, a razão do teor de N no aço para o teor de CaO nas inclusões satisfaz a relação expressa pela equação (1), e o teor de CaS nas inclusões satisfaz a relação expressa pela equação (2).

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

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

onde [N] representa o teor em massa (ppm) de N no aço, (% de CaO) representa o teor em massa (%) de CaO nas inclusões, e (% de CaS) representa o teor em massa (%) de CaS nas inclusões.

2. Método de produção de aço para um tubo de aço de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o aço compreende um ou mais dos elementos de composição selecionados de um ou mais dos grupos (a) a (c) abaixo, em lugar de uma parte de Fe:

(a) em % em massa, Cr: 1% ou menos, Mo: 1% ou menos, Nb: 0,1% ou menos, e V: 0,3% ou menos;

(b) em % em massa, Ni: 0,3% ou menos, e Cu: 0,4% ou menos;
e

(c) em % em massa, B: 0,002% ou menos.

3. Método de produção de aço para um tubo de aço de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o Ca é adicionado de forma que pelo controle da quantidade de adição de Ca no aço fundido na panela, a razão do teor de N no aço fundido para a quantidade de adição de Ca para o aço fundido satisfaz a relação expressa pela equação (3) abai-

xo conforme o teor de N no aço fundido antes da adição de Ca:

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

onde [N] representa o teor em massa (ppm) de N no aço fundido antes da adição de Ca e WCA representa a quantidade de adição de Ca (kg/t de aço fundido) ao aço fundido.

4. Método de produção de aço para um tubo de aço de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o aço fundido é tratado pelas etapas indicadas pelas etapas 1 a 4 e então Ca é adicionado na etapa 5:

10 Etapla 1: Fluxo do ripo CaO é adicionado ao aço fundido em uma panela à pressão atmosférica;

Etapla 2: após a etapa 1, o aço fundido e o fluxo de CaO são agitados pela injeção de um gás de agitação no aço fundido na panela à pressão atmosférica, e também um gás oxidante é fornecido ao aço fundido para assim misturar o fluxo do tipo CaO um óxido gerado pela reação do gás oxidante com o aço fundido;

Etapla 3: o fornecimento do gás oxidante é interrompido e a dessulfuração e a remoção de inclusões são executadas pela injeção de um gás de agitação no aço fundido na panela à pressão atmosférica;

20 Etapla 4: um gás oxidante é fornecido em uma câmara de vácuo RH para aumentar a temperatura do aço fundido na anela é tratado usando-se um desgaseificador RH após a etapa 3, e subseqüentemente o fornecimento de do gás oxidante é interrompido, e então a circulação do aço fundido dentro do desgaseificador RH é continuado para remover inclusões do aço fundido;

25 e

Etapla 5: Ca metálico e liga de Ca são adicionados ao aço fundido na panela após a etapa 4.

FIG. 1

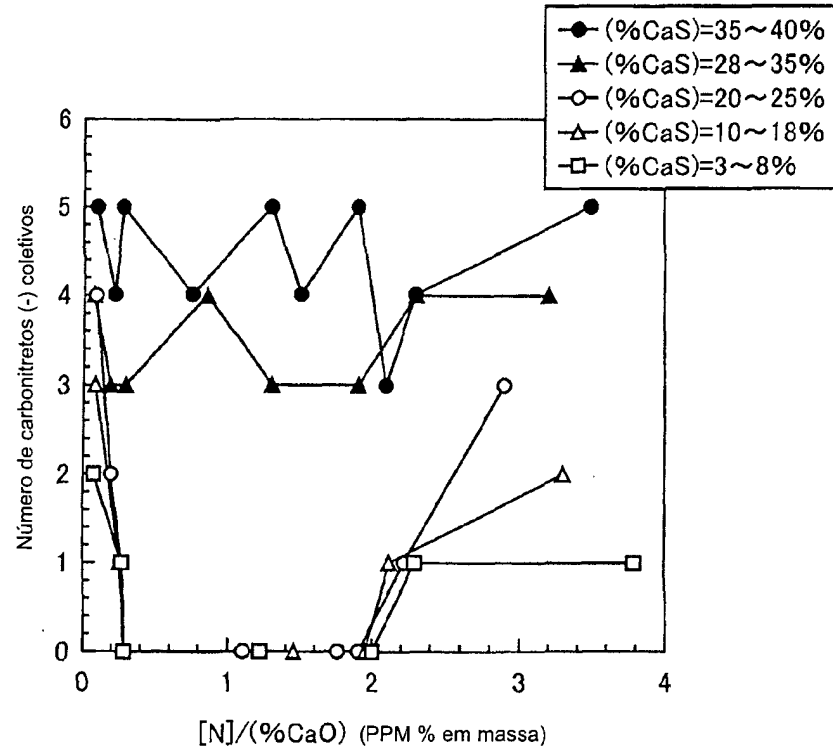


FIG. 2

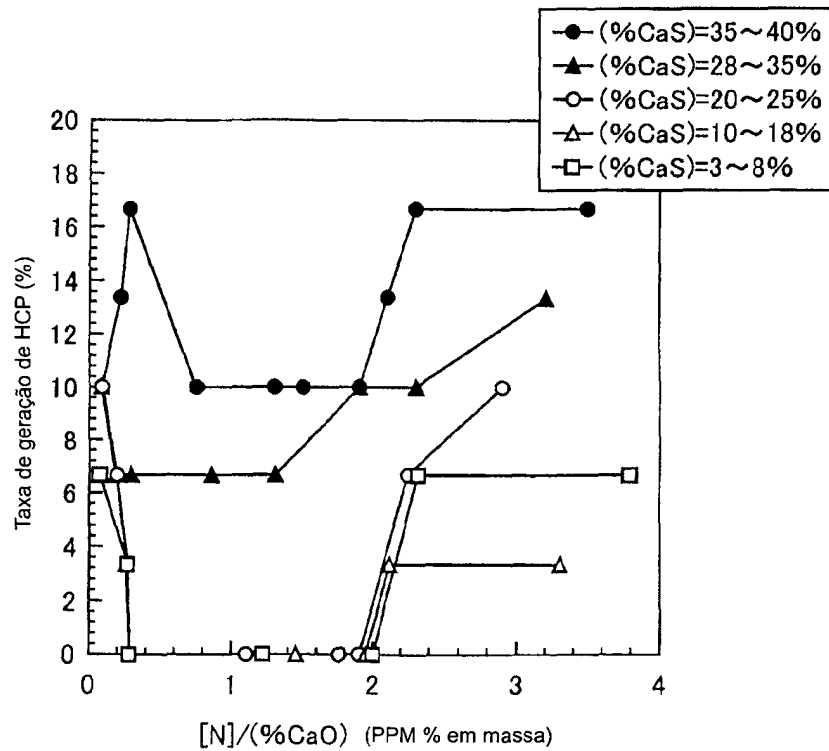


FIG. 3

