

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 834 930**

51 Int. Cl.:

C21C 7/00 (2006.01)
C21C 7/04 (2006.01)
C21C 7/06 (2006.01)
C22C 33/00 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01)
C22C 38/06 (2006.01)
C22C 38/28 (2006.01)
C21C 7/064 (2006.01)
C22C 33/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.04.2016 PCT/US2016/028124**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2016 WO16168827**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2016 E 16781004 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.09.2020 EP 3283608**

54 Título: **Refinado de grano en materiales a base de hierro**

30 Prioridad:

17.04.2015 US 201562149090 P
06.08.2015 US 201562201786 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.06.2021

73 Titular/es:

**THE CURATORS OF THE UNIVERSITY OF
MISSOURI (100.0%)
316 University Hall
Columbia, MO 65211, US**

72 Inventor/es:

**LEKAKH, SIMON;
RICHARDS, VON;
O'MALLEY, RONALD y
GE, JUN**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 834 930 T3

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

DESCRIPCIÓN

Refinado de grano en materiales a base de hierro

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere al refinado de la estructura de grano de materiales a base de hierro tales como acero inoxidable austenítico fundido, hierro blanco, aceros no oxidables, acero de baja aleación y otros materiales a base de hierro.

10 Antecedentes

El tamaño y la morfología de los granos primarios son de particular importancia para las propiedades físico-químicas y mecánicas de varios materiales a base de hierro, tales como los aceros inoxidables de grado austenítico. Una macroestructura de fundición típica de aceros inoxidables de grado austenítico consiste en una zona columnar formada por cristales dendríticos alargados que crecen a partir de superficies de fundición enfriadas externamente y una zona interna con granos equiaxiales. La razón de estructura equiaxial con respecto a columnar puede ser, por ejemplo, del orden de 10:90 a 55:45, p. ej., entre 10 y 55% en volumen de estructura equiaxial.

La refinación de grano de la estructura de fundición en materiales a base de hierro es una herramienta importante para: (i) reducir la microsegregación composicional dentro de los granos, (ii) disminuir la gran escala de macrosegregación de los elementos de aleación en toda la fundición, y (iii) controlar estructura y composición de los límites de grano. En general, una estructura de grano equiaxial fino puede conducir a una respuesta más uniforme en el tratamiento térmico, reducción de la anisotropía y mejores propiedades en comparación con los granos columnares grandes. La estructura de refinado mejora tanto la resistencia como la ductilidad de la aleación. En aceros de alta aleación, la homogeneidad de una estructura de grano equiaxial fino es mejor que la zona columnar con dendritas alargadas. Tales piezas fundidas muestran un agrupamiento reducido de características no deseables, tales como microporosidad e inclusiones no metálicas. También se prefiere una estructura de grano equiaxial pequeña porque promueve la resistencia al desgarro en caliente.

Un enfoque para la refinación de grano en aceros inoxidables austeníticos y otras aleaciones ha consistido hasta ahora introducir partículas preexistentes en la masa fundida. El objetivo ha sido tener partículas sólidas dispersas por todo el metal líquido fundido, de modo que cuando el metal se solidifica, su mecanismo de solidificación está sesgado hacia la formación de granos iniciados en todo el metal sobre la formación de granos iniciados desde las paredes laterales del molde. Este método de refinación de granos presenta varios retos en el sentido de que las partículas preexistentes se deben formar e incorporar a una denominada aleación maestra que a continuación se incorpora a la masa fundida general. La aleación maestra altera la composición general de la masa fundida, por lo que se requiere un control cuidadoso para evitar empujar la composición de la masa fundida fuera de su rango de composición especificado. Asimismo, la aleación maestra requiere energía adicional para fundirse y, por lo tanto, puede requerir un aumento de la temperatura de la masa fundida general. El documento US2009/0223603 A1 se refiere a un método para fabricar chapas de acero inoxidable ferrítico con estructuras de grano equiaxial y el acero inoxidable ferrítico fabricado por medio del mismo. El documento US2002/0048529 A1 se refiere a la fundición de acero al manganeso austenítico refinado en grano que tiene microadiciones de vanadio y titanio y al método de fabricación.

45 Compendio de la invención

En resumen, por lo tanto, la invención se refiere a un procedimiento para fabricar un acero inoxidable austenítico según la reivindicación 1.

50 Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es un diagrama de fases para la predicción de la formación de precipitado con la adición de 0,2% en peso de Ti al acero.

La Figura 2 es un diagrama de fases para la predicción de la formación de precipitado con la adición de 0,2% en peso de Zr al acero.

La Figura 3 es un diagrama de fases para la predicción de la formación de precipitado con la adición de 0,2% en peso de Hf al acero.

La Figura 4 es un diagrama de fases para la predicción de la formación de precipitado con la adición de 0,2% en peso de Nb al acero.

Las Figuras 5 a 8 son diagramas de fases para la predicción de la formación de precipitado de acuerdo con el Ejemplo 2 a continuación.

La Figura 9 es una fotografía que muestra la microestructura de calor B en los Ejemplos 2 y 3 a continuación, en sección transversal horizontal.

La Figura 10 es una fotografía que muestra la microestructura de calor B en los Ejemplos 2 y 3 a continuación, en sección transversal vertical.

La Figura 11 es una fotografía que muestra la microestructura de calor T1 en los Ejemplos 2 y 3 a continuación, en sección transversal horizontal.

La Figura 12 es una fotografía que muestra la microestructura de calor T1 en los Ejemplos 2 y 3 a continuación, en sección transversal vertical.

La Figura 13 es una fotografía que muestra la microestructura de calor T2 en los Ejemplos 2 y 3 a continuación, en sección transversal horizontal.

La Figura 14 es una fotografía que muestra la microestructura de calor T2 en los Ejemplos 2 y 3 a continuación, en sección transversal vertical.

La figura 15 es una fotografía que muestra la microestructura de calor T3 en los ejemplos 2 y 3 a continuación, en sección transversal horizontal.

La Figura 16 es una fotografía que muestra la microestructura de calor T3 en los Ejemplos 2 y 3 a continuación, en sección transversal vertical.

Las Figuras 17 y 18 son fotografías de la microestructura en el calor B base como se describe en el Ejemplo 5 a continuación.

La Figura 19 es un gráfico ternario conjunto de la composición del precipitado en el calor B base como se describe en el Ejemplo 5 a continuación.

Las Figuras 20 y 21 son fotografías del calor de microestructura T1 como se describe en el Ejemplo 5 a continuación.

La Figura 22 es un gráfico ternario conjunto de la composición del precipitado en el calor T1 como se describe en el Ejemplo 5 a continuación.

Las Figuras 23, 24 y 25 son fotografías del calor de microestructura T2 como se describe en el Ejemplo 5 a continuación.

La Figura 26 es un gráfico ternario conjunto de la composición del precipitado en el calor T1 como se describe en el Ejemplo 5 a continuación.

Las Figuras 26, 27, 28, 29 y 30 son fotografías del calor de microestructura T3 como se describe en el Ejemplo 5 a continuación.

La Figura 31 es un gráfico ternario conjunto de la composición del precipitado en calor T3 como se describe en el Ejemplo 5 a continuación.

La Figura 32 es una fotografía que muestra la microestructura de calor básico en el Ejemplo 6 a continuación, en sección transversal horizontal.

La Figura 33 es una fotografía que muestra la microestructura de calor básico en el Ejemplo 6 a continuación, en sección transversal vertical.

La figura 34 es una fotografía que muestra la microestructura de calor inventivo en el ejemplo 6 siguiente, en sección transversal horizontal.

La Figura 35 es una fotografía que muestra la microestructura de calor inventivo en el Ejemplo 6 siguiente, en sección transversal vertical.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

La presente invención se basa en el descubrimiento de los autores de la presente invención de que se puede mejorar la refinación de la estructura de grano fundido y se puede reducir la columnaridad mediante adiciones elementales especiales y controlando el orden de las etapas de procesamiento del metal líquido.

La nucleación heterogénea se refiere en un sentido a la formación inicial de granos metálicos a partir de metal líquido sobre una superficie sólida a medida que el metal fundido se enfría desde arriba de su liquidus hasta debajo de su liquidus. Se inicia preferentemente la solidificación del metal fundido y, por tanto, la formación de granos distintos se inicia preferentemente sobre superficies sólidas. La presente invención busca proporcionar un gran número de superficies sólidas a lo largo de la masa fundida, cuyas superficies son muy activas con respecto a la iniciación de la estructura de grano equiaxial. La invención pretende lograr esto de una manera que altere la composición química general de la masa fundida lo menos posible. Para lograr esto, la invención desarrolla sitios de iniciación del crecimiento de granos sólidos *in situ* en la masa fundida, que es una desviación de las prácticas pasadas en las que las partículas para la nucleación se añadían a la masa fundida en forma de partículas sólidas preexistentes.

En su nivel más básico, la invención es una mejora de un procedimiento general que implica las etapas de fundir material que contiene hierro, tal como, pero no limitado a, chatarra y/o hierro de reducción directa, desoxidación, refinado y solidificación. El procedimiento general incluye típicamente otras operaciones que son bien conocidas en la técnica pero que no son estrictamente críticas para la invención, tales como oxidación, desfosforización, desgasificación para el control de H y N, aleación y otras adiciones metálicas para obtener la composición de fusión deseada, desulfuración, y filtración. La oxidación, por ejemplo, es una etapa normal en el procedimiento para reducir el contenido de carbono y eliminar las impurezas. El carbono se elimina en forma de gas CO. Otras impurezas se conducen a la escoria.

En una primera serie de operaciones, el material que contiene hierro se funde, la composición química se ajusta según sea necesario y se eliminan las impurezas y contaminaciones no deseables. Esto produce material que contiene hierro fundido que contiene una variedad de otros elementos tales como C, Cr, Ni, Mn, Si, N, O, B, etc. en solución y fases secundarias líquidas o sólidas tales como óxidos y otros compuestos. La composición precisa de la masa fundida viene dictada por la composición de la chatarra u otro material de origen, así como por los requisitos objetivo para la eventual aleación. Este primer conjunto de operaciones generalmente implica oxidación para eliminar C y P.

A continuación, el material se somete a un segundo conjunto de operaciones en el núcleo de la presente invención que están diseñadas para la refinación del grano de la estructura fundida durante la solidificación. Este conjunto de operaciones está diseñado para lograr sitios de nucleación heterogéneos activos.

De acuerdo con esta invención, las etapas enfocadas se realizan secuencialmente. Una primera etapa consiste en generar compuestos dispersoides específicos finos como resultado de las reacciones dirigidas entre las adiciones activas y el oxígeno (o carbono - ejemplo de referencia) que queda en la masa fundida. Estos dispersoides dirigidos en una realización incluyen diferentes óxidos individuales o complejos tales como óxidos MgAl_2O_4 y/o $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ y compuestos complejos de Mg-Al-Ca-Ti formados en la masa fundida. Estos óxidos se forman fácilmente in situ en la masa fundida como reacción de los elementos activos con el oxígeno disuelto en la masa fundida. En un ejemplo de referencia, en algunas aleaciones que tienen carbono, p. ej. hierros fundidos con alto contenido de Cr, los carburos también podrían ser dispersoides dirigidos, por ejemplo, ZrC . Estos dispersoides dirigidos sirven como precursores para la posterior precipitación sobre sus superficies de agentes activos de refinación de granos, tales como nitruros de metales de transición (Ti, Zr, Nb, Hf). Los elementos formadores de dispersoides pueden incluir uno o más de Al, Ca, Mg, Ba y Sr (Ca, Ba y Sr son ejemplos de referencia). También se contemplan circonio y Ce (ejemplos de referencia). Los elementos formadores de dispersoides se seleccionan basándose en que tienden a formar óxidos (o carburos - ejemplo de referencia) en la masa fundida antes de que los elementos refinadores de granos metálicos, tales como el Ti, formen nitruros precipitados en la masa fundida. También se seleccionan basándose en que forman dispersoides que tienen una energía superficial baja con respecto a los precipitados de TiN y, por lo tanto, forman dispersoides que son altamente activos porque favorecen la precipitación de TiN. Y en algunos casos, los elementos formadores de dispersoides se seleccionan porque tienden a formar dispersoides con un mínimo desajuste en la red con respecto a TiN. Se prefiere formar dispersoides con un espaciado reticular que difiera en menos de 5% del espaciado reticular de la partícula que va a precipitar sobre ella, tal como TiN. Los elementos dispersoides también se seleccionan basándose en que forman dispersoides que tienen un punto de fusión de al menos aproximadamente 100°C por encima de la temperatura de procesamiento. Por ejemplo, en una realización, los dispersoides tienen un punto de fusión superior a 1700°C , tal como superior a 1800°C , porque se utiliza la temperatura de procesamiento de la masa fundida de aproximadamente 1600°C . En un ejemplo de referencia ilustrado como el caso T2 a continuación, estos elementos incluyen Al y Ca. Cuando se añaden a la masa fundida, estos forman óxidos de Al y de Ca, que sirven para combinar con el oxígeno de la masa fundida para formar los óxidos elegidos como objetivo. En otra realización ilustrada como el caso T3 a continuación, estos elementos son Al, Ca y Mg que forman compuestos de espinela de aluminato de magnesio (MgAl_2O_4 y/o $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$) y MgO. La espinela de MgAl_2O_4 es un dispersoide preferido porque es químicamente estable en acero fundido y tiene un mínimo desajuste de los parámetros de la red con respecto a TiN.

La primera etapa de formación de dispersoides se realiza introduciendo los elementos formadores de dispersoides en el material que contiene hierro fundido que forman compuestos de óxido con el oxígeno que queda en la masa fundida, o que forman compuestos de carburo con el carbono en la masa fundida. Esta operación de formación de los compuestos dispersoides objetivo en una realización se realiza a una temperatura del orden de 150 a 200°C por encima del líquido, tal como 1520 - 1620°C para el acero austenítico Cr-Ni. Preferiblemente, la mezcla se realiza sobre la masa fundida durante las adiciones.

El tamaño medio de partícula de los dispersoides en una realización preferida está entre $0,1$ y $10\text{ }\mu\text{m}$, tal como entre $0,5$ y $2\text{ }\mu\text{m}$. El tamaño de partícula en este contexto se refiere al diámetro de las partículas esféricas y la dimensión recta más grande para las partículas irregulares. El tamaño de partícula mínimo está limitado por la estabilidad de los límites sólidos en la masa fundida y el tamaño crítico para una precipitación homogénea. Preferiblemente, se evita la formación de dispersoides con un tamaño de partícula superior a $10\text{ }\mu\text{m}$ debido a que, por encima de ese tamaño, los precipitados tienden a flotar hacia la parte superior de la masa fundida y a segregarse.

La concentración de dispersoide objetivo está preferiblemente entre aproximadamente 1 y 1000 ppm en volumen, tal como entre aproximadamente 10 y aproximadamente 100 ppm en volumen. Preferiblemente, se evita la formación excesiva de dispersoides porque el exceso de precipitados puede afectar negativamente a la tenacidad y limpieza finales de la aleación. La cantidad específica de elementos formadores de dispersoides de Al, Ca, Mg, Ba, Sr, Zr y/o Ce añadidos en esta etapa es un cálculo de rutina para un experto en la técnica impulsado principalmente por la composición del dispersoide objetivo (p. ej., MgAl_2O_4 y/o $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$) y la concentración (p. ej., 50 ppm en volumen), teniendo en cuenta las razones típicas de recuperación de Mg, Al, etc., considerando las pérdidas por vaporización, la concentración de tales elementos en la masa fundida antes de la adición, la temperatura y la concentración de

oxígeno/carbono en la masa fundida. En los ejemplos de trabajo de la presente memoria, por ejemplo, las concentraciones de aditivo se calcularon suponiendo razones de recuperación para Al, Ba y Ca de más de 70% y del orden de 30% para Mg.

Si bien la invención en una realización implica la creación de precipitados de óxidos objetivo, también es importante no sobrecargar la masa fundida con óxidos agrupados. Por consiguiente, está dentro del alcance de esta invención desoxidar parcialmente de forma preliminar para eliminar el exceso de productos de reacción a base de óxido en la escoria. Esta desoxidación preliminar se puede realizar directamente en un horno de fusión (inducción o arco eléctrico) en el que se forma la masa fundida controlando la actividad final del oxígeno del orden de, por ejemplo, 10-15 ppm.

Después de añadir los elementos formadores de dispersoides de uno o más de Al, Ca, Mg, Ba, Sr, Zr y Ce, por ejemplo, se termina la adición de los elementos formadores de dispersoides. En una realización preferida, la masa fundida se somete después a un breve tiempo de permanencia antes de la siguiente operación sustancial de adición de uno o más agentes de refinado de grano. La cinética de formación de ciertos óxidos dispersoides tales como la espinela es tan rápida (menos de 1 segundo) que el tiempo de permanencia no es estrictamente crítico para todas las realizaciones de la invención, aunque en muchas realizaciones se prefiere un tiempo de permanencia. Este tiempo de permanencia puede ser, por ejemplo, del orden de 10 segundos a cinco minutos o más, tal como de aproximadamente 10 a aproximadamente 60 segundos, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 segundos, para permitir que la formación de los elementos dispersoides siga su curso y llegue a su finalización o casi se complete.

Después de formar los precipitados dispersoides objetivo (p. ej., óxidos de Al, Ca, Mg, etc.), se añaden al metal fundido uno o más elementos de refinado de grano. El metal en esta fase todavía se encuentra a una temperatura superior a su liquidus, p. ej., aproximadamente 50 - 150°C por encima del liquidus. Debido a que el metal todavía está completamente fundido, los granos de metal aún no han comenzado a formarse. Tras la adición de elementos de refinado de grano tales como Ti, los precipitados dispersoides objetivo formados *in situ* promueven la precipitación de nitruros tales como TiN sobre sus superficies, y estos complejos activados posteriormente sirven como sitios de nucleación para la formación de grano en la colada al enfriarse. La cantidad específica del elemento de refinado de grano de metal de transición tal como Ti, Hf, Nb y/o Zr añadido en esta etapa es un cálculo de rutina impulsado por factores tales como la concentración de elementos de refinado en la adición (aleación maestra o ferroaleaciones, típicamente de 10 a 70% en peso), la recuperación de estos elementos (típicamente por encima de 70%) y la concentración de nitrógeno en la masa fundida para formar nitruros a una temperatura por encima del líquido de la aleación. El soporte lógico termodinámico como se describe en la presente memoria se utiliza preferiblemente para tener en cuenta las posibles reacciones en la masa fundida.

La precipitación se produce en etapas: los núcleos de óxido (o carburo) deben estar presentes primero, y a continuación se forma el nitruro sobre el óxido (o carburo). Por tanto, el número de sitios de nucleación determina el número de nitruros formados. Esto es especialmente ventajoso debido a que la nucleación mejorada de nitruros conduce, tras el enfriamiento, a una mejor refinación del grano. Los elementos de refinado de grano preferidos utilizados de acuerdo con esta invención donde el material a base de hierro es acero inoxidable austenítico son uno o más de Ti, Zr, Hf y/o Nb, siendo el Ti preferido en la realización actual mostrada en los casos T1, T2, y T3 a continuación. En una realización de la invención, los elementos de refinado de grano se añaden al metal fundido en ausencia específica de cualquier operación de eliminación de óxido o dispersoide entre la etapa de formación de dispersoide y la etapa de adición de los elementos de refinado de grano.

Una vez que se añaden los elementos de refinado de grano, la adición de los elementos de refinado de grano se termina afirmativamente, y hay un tiempo de permanencia para facilitar la nucleación. Las condiciones de temperatura y tiempo son función de la termodinámica de la solución y la concentración de elementos de refinado. En una realización, por ejemplo, después de la adición del elemento de refinado de grano, la masa fundida se mantiene a una temperatura de entre 50 y 200°C por encima de su líquido durante un tiempo de permanencia de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20 minutos, por ejemplo, entre aproximadamente 2 y aproximadamente 5 minutos.

A continuación, el metal fundido se enfría para formar un metal sólido. Se produce un cierto enfriamiento durante el tiempo de espera de la cuchara y el resto durante la colada (continua o en moldes distintos).

De acuerdo con esta invención, se producen piezas fundidas de material a base de hierro, tal como hierro blanco, acero inoxidable, acero no inoxidable o acero de baja aleación que tienen un tamaño de grano equiaxial de menos de 2 mm, tal como menos de 1 mm, tal como en el intervalo de 0,3 a 1 mm. También se pueden producir tales piezas fundidas que tienen una zona columnar de menos de aproximadamente 10 mm. Tales piezas fundidas también tienen al menos aproximadamente 60% de estructura equiaxial en volumen, y típicamente al menos 70 u 80% en volumen de estructura equiaxial.

Los siguientes ejemplos no limitantes ilustran adicionalmente la invención.

Ejemplo 1

- 5 Este primer ejemplo demuestra la invención mediante la evaluación simulada de la secuencia de reacción y la formación de precipitados objetivo en el metal fundido. Se investigó la refinación de grano de acero aleado inoxidable al Cr-Ni-Mo superaustenítico fundido. La Tabla 1 muestra la composición del acero:

Tabla 1. Composición acero inoxidable superaustenítico, equilibrio Fe, peso. %.

Cr	Ni	Mo	Cu	Mn	Si	C	N	O
19,4	18,4	6,5	0,7	0,5	0,6	0,01	0,04-0,05	0,02-0,03

10 Se utilizó el soporte lógico FactSage 6.3 (CRCT, Montreal, Canadá y GTT, Aachen, Alemania) para predecir las características de solidificación. Se eligió la base de datos FSstel para las soluciones líquidas y sólidas y los compuestos puros (dispersoides) para los cálculos de equilibrio basados en el principio de minimización de la energía libre de Gibbs.

15 Esta aleación solidifica con la formación de una fase austenítica primaria. La segregación de elementos de aleación (positiva para Cr y Mo y negativa para Ni) promueve la formación de fases gamma y de Laves a temperaturas más bajas por reacción sólido/sólido en los límites de grano. Estos productos segregados y precipitados juegan un papel importante en la resistencia a la corrosión y las propiedades mecánicas del acero superaustenítico.

20 El método empleado se basó en la formación directa, *in situ*, de precipitados objetivo en la masa fundida mediante reacciones químicas entre las adiciones activas y los componentes disueltos, en lugar de utilizar la técnica convencional de añadir una aleación maestra que contiene dispersoides pre-formados. La formación de diferentes precipitados sólidos termodinámicamente estables en la masa fundida a temperaturas por encima de la región de solidificación se analizó con el soporte lógico FactSage 6.3. Las adiciones complejas y varios elementos activos en la masa fundida podrían reaccionar con múltiples productos de reacción. Los posibles efectos de la secuencia del tratamiento en estado fundido se determinaron utilizando dos supuestos: (i) minimización de la energía libre de todas las reacciones potenciales, incluida la posible transformación inversa de los productos de reacción formados en primer lugar durante la etapa de tratamiento posterior, y (ii) suposición de reacciones irreversibles y alta estabilidad.

30 de los precipitados inicialmente formados durante el tratamiento posterior.

En el primer conjunto de simulaciones, se analizó la estabilidad de los sitios de nucleación específicos (nitruros o carburos de metales de transición) en la masa fundida después de adiciones de una sola etapa de metales de transición Zr, Hf y Nb. Considerando las concentraciones de C, N y O en el acero (Tabla 1), existen varias reacciones paralelas posibles que pueden tener lugar dependiendo del tipo de adición y la temperatura. Si los compuestos objetivo (nitruros o carburos) comenzaran a precipitar antes de la transformación líquido-sólido, podrían ser sitios potenciales de nucleación. Por otro lado, si los compuestos objetivo se formaron durante o después de la solidificación de Fe-fcc, tenían menos o ninguna capacidad para desencadenar una nucleación heterogénea.

40 Los cálculos demostrados en las Figuras 1 a 4 muestran que los nitruros y carburos de metales de transición objetivo se pueden formar directamente en la masa fundida por encima de la temperatura de solidificación solo después de completar las reacciones de desoxidación y requieren una gran cantidad crítica de adición. Este valor crítico de adición representa la cantidad mínima necesaria que se debe añadir a la masa fundida para comenzar a formar compuestos específicos. Los valores críticos variaron para diferentes tipos de metales de transición y para los diferentes niveles de impurezas en la masa fundida. Por ejemplo, debe haber una adición de más de 3% de Nb para formar NbN a la temperatura por encima del líquido en el acero estudiado, en contraste con solo del orden de 0,1 a 0,2% de Ti o Zr y del orden de 0,2 a 0,3% de Hf. En la mayoría de los casos, la formación de óxido ya había tenido lugar en la masa fundida cuando se añadió el metal de transición. Una vez que se completó la desoxidación, el metal de transición restante pudo reaccionar con nitrógeno y/o carbono para formar el compuesto objetivo.

50 La Tabla 2 muestra los porcentajes en peso calculados de metales de transición que es necesario añadir a masas fundidas que tienen diferentes concentraciones de nitrógeno para desarrollar el mismo volumen (0,05% en volumen) de sitios de nucleación activos (nitruros y carburos de metales de transición):

- 55 Tabla 2. Adiciones críticas calculadas de TM a la masa fundida (0,03% en peso de O para dos niveles de nitrógeno 0,05% en peso y 0,15% en peso) para formar 0,05% en volumen (es decir, 500 ppm) de fases objetivo.

TM	Ti		Zr		Hf		Nb	
Fases objetivo	TiN		ZrN + ZrC		HfN		NbN	
N inicial en masa fundida, % en peso	0,05	0,15	0,05	0,15	0,05	0,15	0,05	0,15

TM	Ti		Zr		Hf		Nb	
Adición de TM, % en peso para formar 0,05% en volumen de precipitados objetivo	0,13	0,09	0,14	0,13	0,24	0,25	-	3,03

Estos datos se calcularon utilizando el soporte lógico termodinámico FACTSAGE. Se utilizaron los principios de minimización de energía libre de Gibbs para calcular el equilibrio final a partir de las condiciones iniciales, incluida la química de la masa fundida y las adiciones. Se utilizó el mismo método para simular todas las reacciones in situ y los productos formados. Por lo tanto, se determinó que se puede emplear la desoxidación primaria para disminuir la cantidad de adiciones de metales de transición necesarias para formar compuestos objetivo. Al evaluar esto, se eligió TiN como el compuesto objetivo porque tiene el potencial de desencadenar una nucleación heterogénea en aceros aleados con Cr. También se puede utilizar el control de las reacciones en la masa fundida controlando las secuencias de tratamiento para mejorar la formación de compuestos objetivo.

Ejemplo 2

Este ejemplo demuestra la invención mediante la evaluación simulada de las secuencias de tratamiento del metal fundido. Se sometieron una masa fundida base y tres masas fundidas diferentes de la invención con adiciones complejas (Al, Ca, Mg, Ti) a simulaciones termodinámicas. El objetivo era predecir el efecto de las secuencias de tratamiento de la masa fundida sobre la formación de dispersoides en la masa fundida (Tabla 3). Estas masas fundidas también se prepararon y evaluaron en calores experimentales (Ejemplo 3).

Tabla 3. Casos simulados y calores experimentales.

Calor Núm.	N, ppm	Tratamiento	
		Primero (en horno)	Segundo (en cuchara)
B	Bajo (400)	-	Al, Ca
T1	Alto (1200)	Ti	Al, Ca
T2	Alto (1200)	Al, Ca	Ti
T3	Moderado (800)	Ca	Al, Mg, seguido de Ti

En el caso base (B), el acero superaustenítico con bajo contenido de N se desoxidó mediante adiciones de Al y Ca, y no se utilizaron adiciones de Ti. La Figura 5 ilustra los resultados calculados para el caso base B, indicando que el principal producto de desoxidación es una fase de escoria líquida compleja, constituida principalmente por Al_2O_3 , CaO y SiO_2 . En los casos T1 y T2, se investigó el efecto del cambio de la secuencia para el tratamiento desoxidante utilizando adiciones de Al y Ca y el tratamiento de refinado con adición de Ti. En el caso de T1, se añadió Ti a la masa fundida al principio y se añadieron Al y Ca una vez completada la reacción de las impurezas con Ti. El equilibrio final mostró que el titanato cálcico y el aluminato cálcico se formaron como fases estables al comienzo de la solidificación, como se muestra en la Fig. 6. Los precipitados de TiN sólo se forman después del comienzo de la solidificación.

En el caso T2 ilustrado en la Fig. 7, los desoxidantes de Al y Ca se introdujeron en primer lugar, lo que les permitió formar productos de reacción líquidos que podrían eliminarse del sistema en escoria antes de la adición de Ti. Después de la desoxidación y la desescoriación virtual en el cálculo termodinámico, el contenido de oxígeno total disminuyó sustancialmente permitiendo que el TiN se formara como fase estable con una cantidad más alta y a una temperatura más alta en comparación con la del caso T1.

Con el fin de mejorar la precipitación secuencial de los núcleos de TiN objetivo sobre los óxidos precipitados previamente (espinela de Al-Mg o MgO), se simuló un tratamiento complejo mediante adiciones de Al-Ca-Mg antes de las adiciones de refinación de Ti en el caso T3, ilustrado en la Fig. 8. Los cálculos predijeron la formación de espinela de Al-Mg y espinela de Al-Mg-Ti-Ca más compleja al principio, seguida de la formación de TiN más tarde durante el enfriamiento. A temperaturas superiores a la de solidificación, estos óxidos precipitados en la etapa de tratamiento anterior tienen el potencial de aumentar la eficacia de nucleación heterogénea al influir en la nucleación de TiN antes de que comience la solidificación de la aleación de la matriz.

Ejemplo 3

Este ejemplo demuestra la invención mediante un experimento. Se produjeron calores experimentales de acero superaustenítico en un horno de inducción de 45 kg purgando con gas nitrógeno. En todas las series se utilizó una carga constante basada en lingotes de acero pre-fundidos de la composición mostrada en la Tabla 1. Los experimentos con adiciones diseñadas y secuencias de eliminación de escoria se realizaron siguiendo las etapas

utilizadas en los cálculos termodinámicos en el Ejemplo 2, a saber:

Tabla 3a. Casos simulados y calores experimentales

Calor Núm.	N, ppm	Tratamiento	
		Primero (en horno)	Segundo (en cuchara)
B	Bajo (400)	-	Al, Ca
T1	Alto (1200)	Ti	Al, Ca
T2	Alto (1200)	Al, Ca	Ti
T3	Moderado (800)	Ca	Al, Mg, seguido de Ti

La forma de la pieza fundida de sección pesada era un cilindro vertical con 10,16 cm (4") de diámetro y 20,32 cm (8") de altura y un elevador superior con 15,24 cm (6") de diámetro y 10,16 cm (4") de altura. Para lograr una mezcla moderada en el molde, se aplicó un sistema de compuerta de llenado inferior. El diseño del molde se apoyó en la simulación de solidificación utilizando MAGMASoft para evitar la porosidad de la línea central. La temperatura de vertido para todos estos calores fue de alrededor de 1500°C con un recalentamiento de aproximadamente 100°C por encima de la temperatura líquida para el grado de acero estudiado.

Las piezas fundidas representativas se seccionaron y se sometieron a macroataque. Para examinar el tamaño de grano, se aplicó la mezcla de diez partes de ácido clorhídrico y una parte de peróxido de hidrógeno concentrado para atacar la macroestructura. Las secciones transversales estudiadas fueron una sección horizontal a 10,16 cm (4") del fondo de fundición y una sección vertical de la parte inferior restante. Las fotografías de la macroestructura se tomaron bajo luz con filtros azul y rojo.

Las Figuras 9 a 16 muestran las macroestructuras de las secciones transversales horizontal y vertical para los calores experimentales. Las flechas de color negro identifican la dirección del flujo de acero líquido que ingresa a la cavidad del molde. En el calor base ilustrado en la Fig. 9 (sección transversal horizontal) y la Fig.10 (sección transversal vertical), se observó una gran zona columnar asimétrica con área restringida de zona equiaxial, con grano de tamaño moderado, tanto en secciones transversales horizontales como verticales. En comparación con el calor base de las Fig. 9 y 10, los calores con adiciones de Ti (T1 - Fig. 11 y 12; y T2 - Fig. 13 y 14) tenían una zona columnar más corta y un tamaño de grano algo más pequeño en la zona equiaxial. La comparación de la estructura de T2 con la de T1 demuestra que la adición de los precursores para la formación de dispersoides específicos en el calor T2 antes de la adición del precursor de los nitruros de refinado de grano tuvo un impacto marcado en la microestructura. La secuencia distinta de la invención, que forma dispersoides objetivo, seguida de la formación de nitruros solo después de que se haya completado la formación de dispersoides objetivo, produce una estructura de grano más refinada y equiaxial. Asimismo, se observó una mayor falta de homogeneidad de la macroestructura en el calor T2. Esto puede verse afectado por el patrón de flujo. Se logró una gran zona simétrica equiaxial con granos finos en el calor T3, como se muestra en las Fig. 15 y 16.

La comparación de la macroestructura de T3 con la de T2 demuestra que la precipitación secuencial de TiN sobre los óxidos que contienen Mg, tales como los dispersoides de óxido de espinela de MgO y $MgAl_2O_4$ formados previamente en la masa fundida proporcionaron una gran superficie eficaz y bien dispersa para la nucleación heterogénea de austenita. Los núcleos heterogéneos activos promueven la formación de granos equiaxiales en la masa fundida frente a dendritas en crecimiento en la dirección del disipador de calor. A un volumen y una proporción críticos de granos equiaxiales, se interrumpe el crecimiento de las dendritas columnares y se forma una zona equiaxial dominante en la estructura de fundición. Para facilitar este mecanismo de refinado de grano, por lo tanto, la secuencia de tratamientos en el calor T3 proporcionó un gran número de sitios de nucleación de gran área de superficie.

Las secciones transversales verticales de las Fig. 10, 12, 14 y 16 ilustran la distribución del tamaño de grano en la zona equiaxial y la transición de estructura columnar/equiaxial. El efecto de la zona de enfriamiento se puede observar en la parte inferior y también en los lados de la cara de la sección. La línea discontinua marca la ubicación aproximada de la zona equiaxial que tiene granos distribuidos uniformemente.

Ejemplo 4

Este ejemplo se realizó para evaluar cuantitativamente la estructura de la pieza fundida. De acuerdo con la norma ASTM E112-10, se adoptó un método de intersección lineal para calcular el tamaño de grano en la zona equiaxial. La longitud de la zona columnar se midió en al menos 12 líneas desde el límite entre la zona equiaxial y columnar hasta el borde de la sección transversal. Se utilizó un factor de refinado de grano (R) como parámetro para cuantificar la refinación de la estructura ($R = 0$ para estructura completamente columnar y $R = 1$ para estructura

completamente refinada con granos equiaxiales):

$$R = \frac{(D - 2 \times L_{\text{columnar}})}{D}$$

dónde D es el diámetro de la pieza fundida y L_{columnar} es la longitud de la zona columnar.

La Tabla 4 enumera las medidas de refinación de grano en las secciones transversales horizontales de los calores experimentales.

Tabla 4. Parámetros de refinación de grano en piezas fundidas experimentales

Parámetros de Refinado	Calores			
	B1	T1	T2	T3
Tamaño de grano equiaxial, mm	2,4±1,1	2,0±0,7	2,2±2,1	0,5±0,3
Longitud de la zona columnar, mm	22,2±11,1	13,8±0,6	11,0±0,5	8,6±1,4
R	0,55	0,72	0,78	0,82

Se puede observar que la técnica de refinación de grano de la invención produce mejoras significativas en la reducción de la longitud de la zona columnar y en la reducción del tamaño de grano equiaxial. El parámetro R de la estructura equiaxial fue 0,82 en el calor T3, en comparación con solo 0,55 en el calor B1 base. Esta razón significa que, con la invención, solidifica mucho más metal en forma de granos equiaxiales. Combinada con el tamaño del grano, esta estructura de grano refinado proporciona una química y propiedades uniformes, incluso en las piezas fundidas de secciones pesadas.

Ejemplo 5

Este ejemplo proporciona un análisis detallado de los dispersoides precipitados. Se utilizó un análisis SEM/EDX automatizado para la evaluación de la población de dispersoides. Las muestras se cortaron para las piezas fundidas experimentales a 1/2 de diámetro en sección horizontal a 100 mm del fondo. El análisis de características automatizado proporcionó una química promedio de los precipitados individuales, por lo tanto, los datos estadísticos de la química de precipitados se presentaron en los diagramas ternarios conjuntos, donde cada gráfico ternario presenta precipitados que tienen tres elementos principales y cada precipitado se presentó solo una vez. Se utilizaron marcadores para diferenciar los diámetros medios.

Se demuestra en la presente que los dispersoides sólidos formados deliberadamente de acuerdo con esta invención en una etapa independiente de, y antes, de la adición del elemento de transición, cuyos dispersoides se forman *in situ* por reacción de las adiciones de Mg, Al, Ca, etc., con ciertos elementos activos en la masa fundida (a saber, O y/o C) juegan un papel importante en la refinación de grano de la estructura tal como se fundió, aprovechándolos para proporcionar sitios de nucleación heterogéneos (Ca y C se refieren a ejemplos de referencia). Las poblaciones de precipitados se caracterizaron mediante análisis ASPEX SEM/EDX y los precipitados seleccionados se analizaron individualmente. Los precipitados no metálicos comunes observados en el calor B base fueron óxidos complejos de Al-Ca-Si-Mn distribuidos uniformemente como se muestra en la Fig.17, y sulfuros de MnS ubicados en el límite de la dendrita como se muestra en la Fig. 18. Se encontraron óxidos en el centro de las dendritas y también en las regiones interdendríticas. La mayoría de los precipitados tenían una estructura compleja como resultado de la coprecipitación secuencial de la masa fundida, como se puede entender a partir del gráfico ternario conjunto de la composición del precipitado de la Fig. 19.

En el calor T1, primero tratado con titanio seguido de tratamiento con Al+Ca, hubo varios tipos de precipitados complejos no metálicos: TiN, que típicamente precipitó en diferentes núcleos de óxido como se muestra en la Fig. 20, óxidos complejos Ti-Mn-Al y Al-Si-Ca (Fig. 21) y MnS con núcleos de alúmina precipitados en regiones interdendríticas. La mayoría de los precipitados de sulfuro tenían un diámetro de 0,5 a 5 micras, mientras que los precipitados con TiN tenían de 2 a 5 micras, y los óxidos líquidos más complejos, los óxidos de Al-Si-Ca eran de mayor tamaño (Fig. 22).

El tratamiento de fusión primario para formar dispersoides objetivo antes del tratamiento con titanio como con el calor T2 cambió la secuencia de reacción y aumentó significativamente la cantidad de precipitados de TiN. Los precipitados de TiN precipitaron a menudo sobre óxidos complejos y más tarde se formó MnS sobre la superficie de TiN (Fig. 23). Algunos precipitados eran TiN puro sin núcleo visible o capas externas de otras composiciones (Fig. 24). Estos tenían una tendencia a agruparse dentro de los granos, así como en las regiones interdendríticas (Fig. 25). El diagrama ternario conjunto de la Fig. 26 muestra diferentes clases de precipitados formados. Muchos de los

precipitados de TiN agrupados tenían un diámetro superior a 5 micras.

Se puede observar a partir de las Fig. 27-31 que el método de tratamiento de la masa fundida en el calor T3 tenía un efecto significativo sobre la población de dispersoides, la estructura interna y la composición química de los precipitados. Los productos de reacción se distribuyeron uniformemente en la matriz (Fig. 27). La Figura 28 muestra el TiN formado en óxidos complejos de Ti-Mg-Al. La Figura 29 muestra el TiN formado en la espinela compleja de Mg-Al. La Figura 30 muestra el complejo TiN precipitado con capas externas de MnS. Y la Figura 31 es una gráfica ternaria conjunta de la composición de precipitado. La mayoría de los precipitados que contenían TiN tenían núcleos que consistían en óxidos cuya composición era parecida a la de la espinela de $MgAl_2O_4$ o compuestos de óxido de Mg, Al y Ti más complejos. La estructura de capas de las precipitaciones observadas sigue la secuencia de reacción pronosticada termodinámicamente. La estructura de los dispersoides indica un mecanismo de precipitación secuencial de su formación: los óxidos fuertes se formaron primero, seguidos por el TiN formado más tarde. Y finalmente, cerca de la temperatura de solidificación, el MnS recubrió parcialmente las superficies de TiN. Los diagramas ternarios conjuntos indican claramente que los precipitados tienen un núcleo con estequiometría de espinela de $MgAl_2O_4$.

Ejemplo 6

Este ejemplo experimental se realizó para demostrar la eficacia de la invención para preparar acero inoxidable 316 austenítico fundido. Se preparó un calor experimental con la composición de la Tabla 6.

Tabla 6. Composición de calor experimental, % en peso

C	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Fe
0,05	16,5	11	0,9	0,9	1,7	El resto

Se procesó una primera carga del material como calor base y se procesó una segunda carga del material como calor de la invención de acuerdo con la invención con fines comparativos. En el calor de la invención, se añadieron Al y Mg a la cuchara para formar compuestos dispersoides de óxido *in situ*. Las adiciones de Al y Mg fueron seguidas por la adición de Ti para formar precipitados secuenciales de TiN sobre los dispersoides. Hubo un tiempo de permanencia de 10 a 20 segundos entre la interrupción de las adiciones de Al y Mg y el comienzo de las adiciones de Ti para permitir que la formación de dispersoides siguiera su curso.

Las secciones transversales metalográficas horizontales y verticales del calor base se muestran en las Fig. 32 y 33, respectivamente. Las secciones transversales horizontales y verticales del calor de la invención se muestran en las Fig. 34 y 35, respectivamente. Se puede observar que la microestructura de calor base tenía una alta proporción de granos columnares grandes, sin esencialmente ninguna zona equiaxial significativa. Las secciones transversales horizontales y verticales del calor de la invención se muestran en las Fig. 34 y 35, respectivamente. La microestructura es predominantemente de granos finos equiaxiales. El factor de refinado de grano (R) se calculó como se discutió anteriormente. Para el calor base, R era 0 porque no había una zona equiaxial. Para el calor de la invención, la D (equiaxial) fue de 0,8 a 1 mm y se calculó que R era de 0,82.

Por lo tanto, se puede observar a partir de lo anterior que los autores de la presente invención han descubierto que se puede potenciar la nucleación heterogénea controlando la secuencia de formación de precipitados en la masa fundida. Esta técnica produjo un fuerte efecto de refinado de grano en acero superaustenítico fundido y otras aleaciones a base de hierro.

La nucleación heterogénea en la presente invención se mejora mediante la creación de una interfaz de matriz dispersoide/solidificada de baja energía, que también está relacionada con un pequeño ángulo de humectación. Se ha afirmado que la energía interfacial baja corresponde a una pequeña falta de control de la red:

Tabla 5. Desajuste de la red para diferentes interfases de precipitados

Compuesto	Parámetro de red a 1537,77°C (2800°F), Å	Desajuste planar, %		
		δ -Fe ($\alpha_0=2,9315$)	γ -Fe ($\alpha_0=3,6988$)	TiN
TiN	4,308	3,9	7,7	-
$MgAl_2O_4$	4,098	1,2	-	4,9
MgO	4,310	4,0	-	0,0053
Ti_2O_3	5,225	18,9	-	16,2
Al_2O_3	4,825	10,4	-	17,48

Compuesto	Parámetro de red a 1537,77°C (2800°F), Å	Desajuste planar, %		
		δ-Fe (α₀=2,9315)	γ-Fe (α₀=3,6988)	TiN
J. S. Park, Steel Research Int., 85 (2014) Núm. 9999				

El parámetro de red de TiN está cerca de δ -Fe. Sin embargo, hay un mayor desajuste con γ -Fe, lo que podría explicar la refinación de grano más difícil del acero austenítico aleado con Cr-Ni en comparación con los aceros ferríticos aleados con Cr. Parece que un pequeño desajuste de la red podría indicar una baja energía interfacial de TiN/MgO y TiN/MgAl₂O₄, lo que facilitará la precipitación secuencial observada de TiN en los núcleos de espinela. Se observó que el inicio de la precipitación de TiN por precipitados de espinela de MgAl₂O₄ tenía un gran efecto sobre la densidad de población de los precipitados.

Para que sean activos durante la solidificación, los dispersoides objetivo para la nucleación heterogénea deben sobrevivir en la masa fundida antes de la solidificación del material base. Los cálculos termodinámicos de las múltiples reacciones, que pueden ocurrir durante el tratamiento de la masa fundida, se utilizaron para pronosticar las secuencias de reacción e inventar un programa de tratamiento para precipitar los dispersoides objetivo. Los resultados experimentales apoyaron las predicciones termodinámicas. Los compuestos de espinelas de MgO y MgAl₂O₄ precipitaron de la masa fundida primero y esto estuvo seguido por la precipitación secuencial de TiN durante el enfriamiento de la masa fundida. El nivel de nitrógeno en la masa fundida inicial es importante para controlar la temperatura de precipitación inicial de TiN y la cantidad total de dispersoide objetivo formado. En ciertas realizaciones preferidas de esta invención, el nivel de N en la masa fundida después de la precipitación de dispersoides está entre aproximadamente 400 y aproximadamente 3000 ppm, tal como entre aproximadamente 600 y aproximadamente 900 ppm.

La presente invención produce aceros que tienen una microestructura que es al menos 50% en volumen de granos equiaxiales, tal como al menos aproximadamente 60% en volumen, por ejemplo, entre 60 y 85% en volumen de estructura equiaxial. La estructura de grano equiaxial tiene un tamaño de grano medio de entre aproximadamente 0,3 y 5 mm, por ejemplo, entre aproximadamente 0,5 y 5 mm, tal como entre aproximadamente 0,5 y 4 mm, entre aproximadamente 0,5 y 3 mm, o entre aproximadamente 0,5 y 2 mm.

Esta refinación de grano en la invención se logra, notablemente, con un volumen muy bajo de adiciones. En particular, mediante técnicas convencionales se requeriría una gran cantidad de aditivos para formar superficies para la nucleación heterogénea suficiente para lograr más de 50% de granos equiaxiales y/o un tamaño de grano equiaxial de menos de 5 mm. Pero al formar dispersoides a base de óxido o a base de carburo *in situ*, su formación es muy dispersa, de pequeño tamaño, de gran superficie y se consigue en parte utilizando elementos ya en la masa fundida. Al utilizar elementos que ya se encuentran en la masa fundida para la formación de dispersoides y depender solo en parte de las adiciones externas de Al, Ca y Mg, los dispersoides se pueden formar sin una alteración perjudicial significativa de la química general de la masa fundida y minimizando la entrada de energía adicional para fundir masa de material adicional.

En vista de lo anterior, se verá que se logran los diversos objetos de la invención y se obtienen otros resultados ventajosos.

Cuando se introducen elementos de la presente invención o las realizaciones preferidas de la misma, se pretende que los artículos "un", "uno", "una", "el", "la" y "dicho", "dicha" signifiquen que hay uno o más de los elementos. Se pretende que los términos "que comprende", "que incluye" y "que tiene" sean inclusivos y significan que puede haber elementos adicionales distintos de los elementos enumerados.

Puesto que se podrían hacer varios cambios en las composiciones y métodos anteriores sin apartarse de la invención, que se define en las reivindicaciones adjuntas, se pretende que todo el material contenido en la descripción anterior y que se muestra en los dibujos adjuntos se interprete como ilustrativo y no en un sentido limitante.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para fabricar un acero inoxidable austenítico que comprende, sucesivamente:

- 5 a) alimentar material que contiene hierro en un horno de fundición y fundir el material que contiene hierro a metal fundido;
- b) introducir elementos seleccionados del grupo que consiste en Al y Mg en el metal fundido para que reaccionen con el oxígeno disuelto en el metal fundido para formar dispersoides de óxido fino que comprenden óxido de Mg y/o compuestos de óxido de Al en el metal fundido;
- 10 c) mantener el metal fundido a una temperatura por encima de la temperatura líquida del metal fundido y, después de terminar la introducción de elementos de la etapa b, introducir uno o más elementos refinadores de granos metálicos seleccionados del grupo que consiste en Hf, Nb, Ti y Zr en el metal fundido para precipitar nitruros metálicos de los elementos refinadores de grano metálico sobre los dispersoides de óxido para producir un metal fundido que contiene los nitruros metálicos; y
- 15 d) enfriar el metal fundido con dichos nitruros metálicos en su interior a una temperatura por debajo de la temperatura de solidus del metal fundido para formar acero inoxidable austenítico solidificado.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde los elementos añadidos en la etapa (b) para formar dispersoides de óxidos finos comprenden adicionalmente uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ba, Ca y Sr.

3. El procedimiento de las reivindicaciones anteriores en donde entre las etapas (b) y (c) los dispersoides ocupan una concentración global en la masa fundida de 1 a 1000 ppm.

4. El procedimiento de las reivindicaciones anteriores donde los dispersoides de óxidos comprenden MgO y aluminato de magnesio, $MgAl_2O_4$ y/o $MgO-Al_2O_3$ respectivamente, que proporcionan sitios de nucleación para la precipitación de los nitruros.

5. El procedimiento de las reivindicaciones anteriores en donde dichos nitruros metálicos funcionan como sitios de nucleación y el procedimiento comprende nuclear granos metálicos refinados sobre los nitruros metálicos durante el enfriamiento para formar el acero inoxidable austenítico solidificado.

6. El procedimiento de las reivindicaciones anteriores en donde dichos nitruros metálicos son sitios de nucleación heterogéneos dispersos y el procedimiento comprende formar granos metálicos equiaxiales refinados sobre dichos sitios de nucleación durante el enfriamiento para formar el acero inoxidable austenítico solidificado.

7. El procedimiento de las reivindicaciones anteriores, en donde uno o más elementos refinadores de grano metálico comprenden Zr.

8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde uno o más elementos refinadores de grano metálico comprenden Ti.

9. El procedimiento de la reivindicación 7, en donde Ti es el único elemento refinador de grano metálico introducido en el metal fundido entre las operaciones de las etapas (b) y (d).

10. El procedimiento de las reivindicaciones anteriores que comprende adicionalmente, entre la etapa (a) y la etapa (b), desoxidar parcialmente i) añadiendo uno o más elementos desoxidantes que forman compuestos de óxido y ii) eliminando compuestos de óxido del metal fundido.

11. El procedimiento de la reivindicación 1 en donde:

la etapa b) comprende introducir Mg en el metal fundido para que reaccione con el oxígeno disuelto en el metal fundido para formar dispersoides de óxido fino que comprenden compuestos de óxido de Mg en el metal fundido; y

la etapa c) comprende introducir uno o más elementos refinadores de grano metálico seleccionados del grupo que consiste en Hf, Nb, Ti y Zr en el metal fundido para precipitar nitruros metálicos de los elementos refinadores de grano metálico sobre los dispersoides que comprenden dispersoides de óxido de Mg para producir un metal fundido que contiene los nitruros metálicos.

12. El procedimiento de las reivindicaciones anteriores, en donde el nivel de N en la masa fundida en el momento de la adición de uno o más elementos refinadores de grano está entre aproximadamente 400 y aproximadamente 3000 ppm.

13. El procedimiento de las reivindicaciones anteriores en donde después de la etapa (b), se termina la introducción

de Al y/o Mg, y la masa fundida se somete a un tiempo de permanencia antes de la introducción de los elementos refinadores de grano de la etapa (c).

FIG. 1

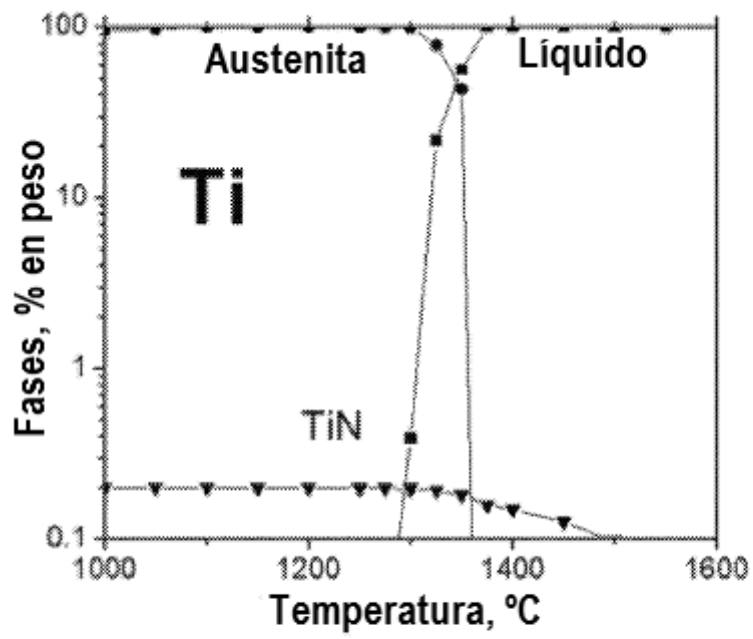


FIG. 2

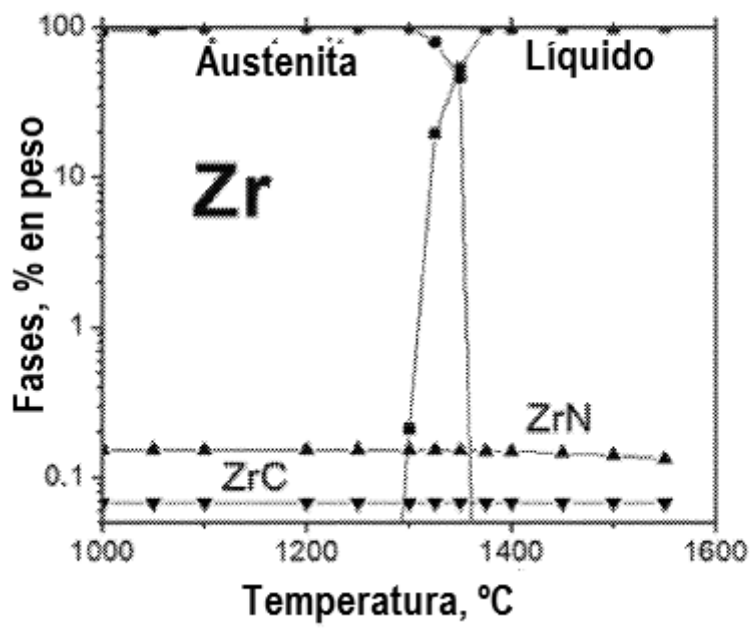


FIG. 3

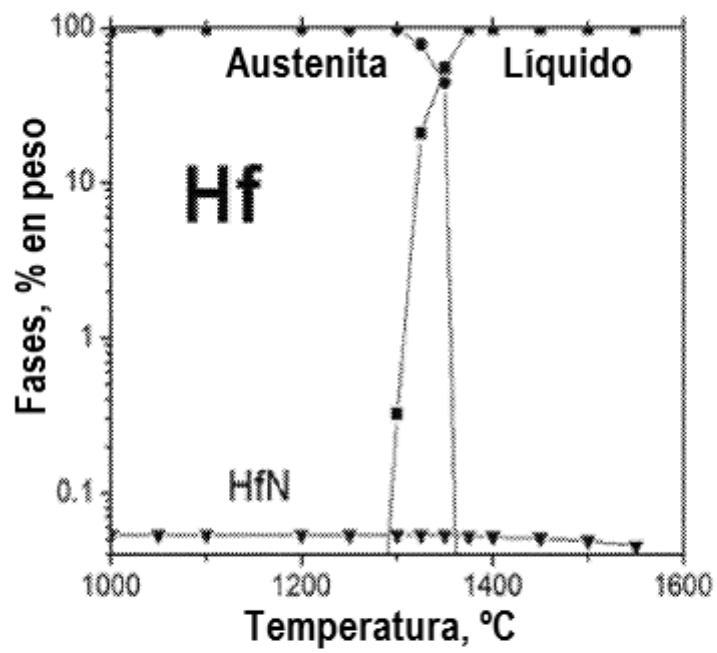


FIG. 4

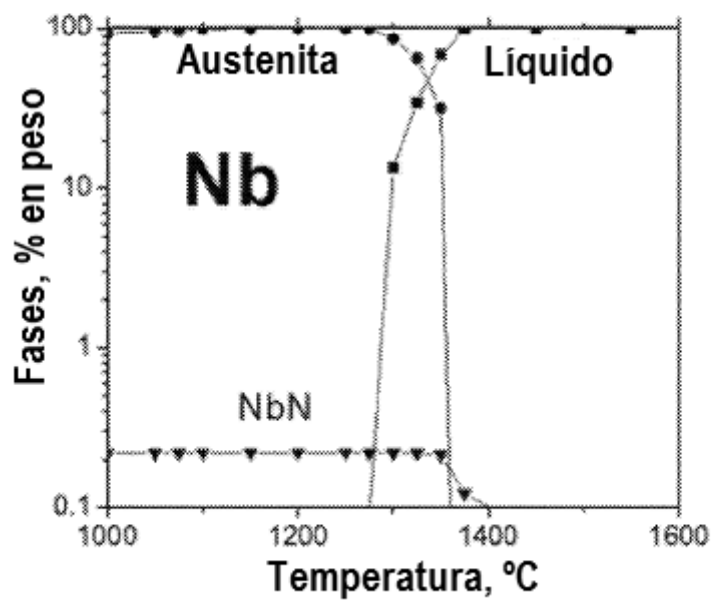


FIG. 5

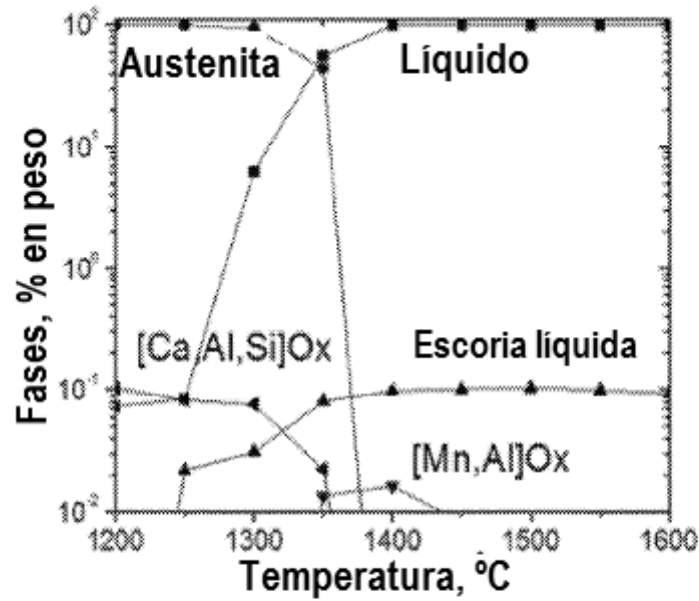


FIG. 6

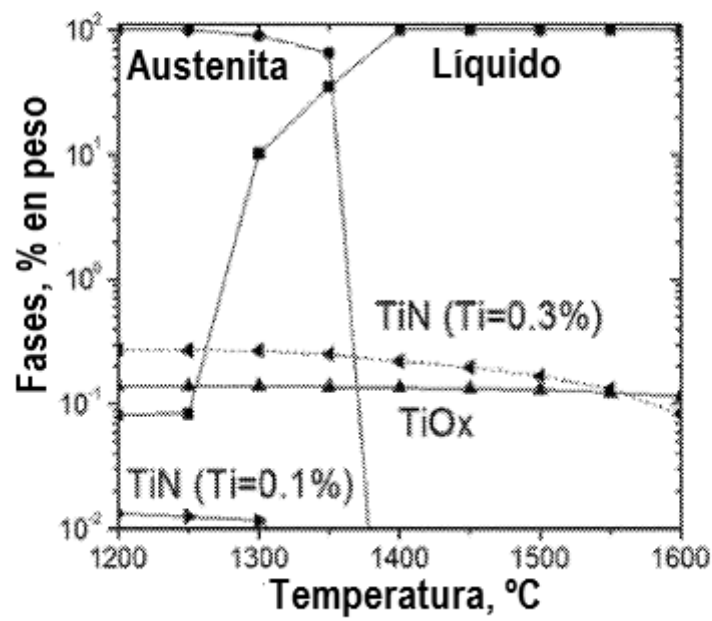


FIG. 7

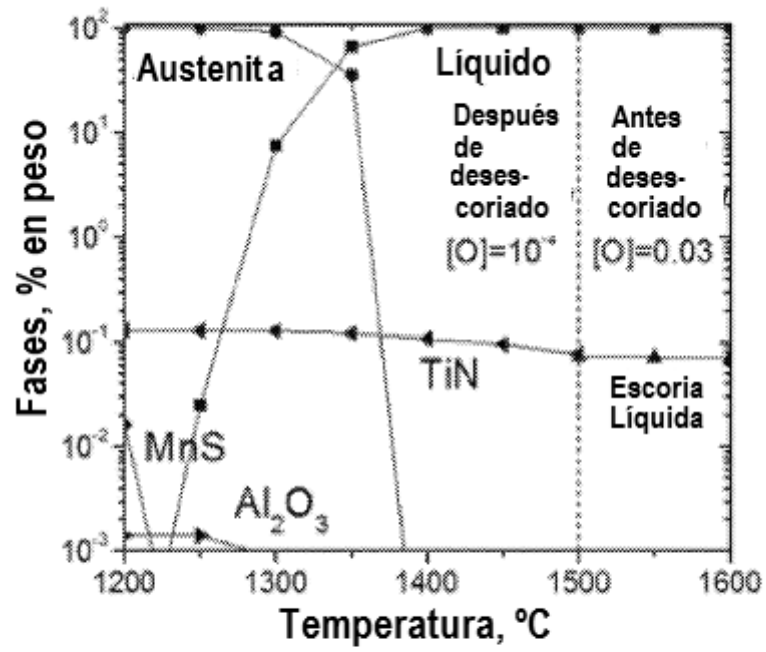


FIG. 8

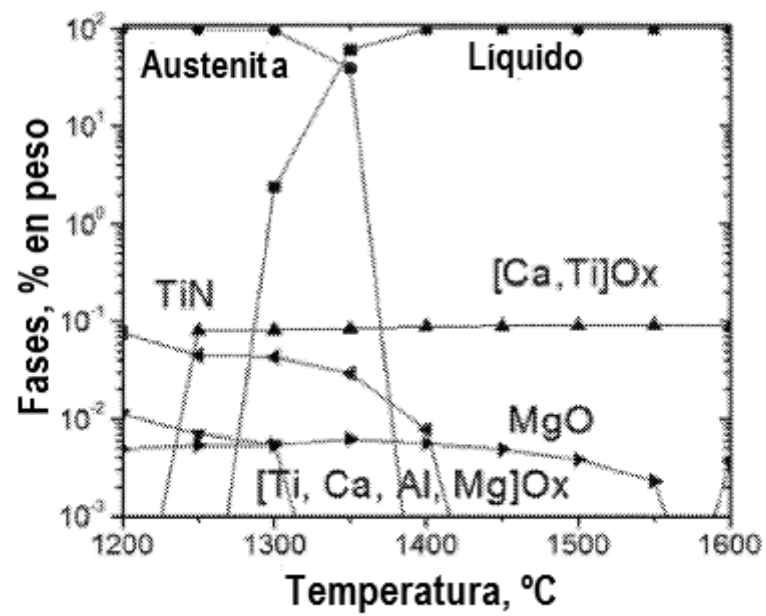


FIG. 9

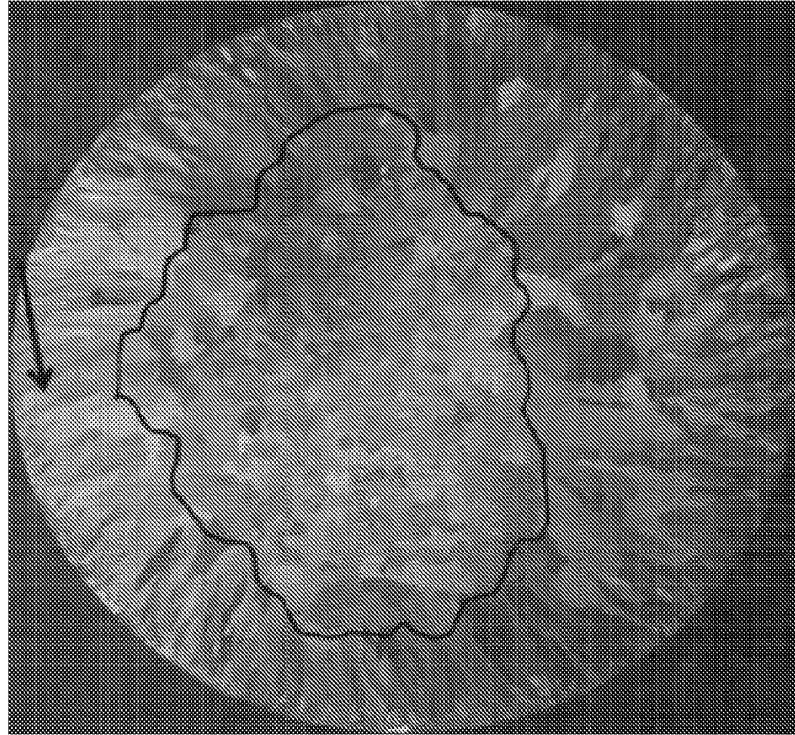


FIG. 10

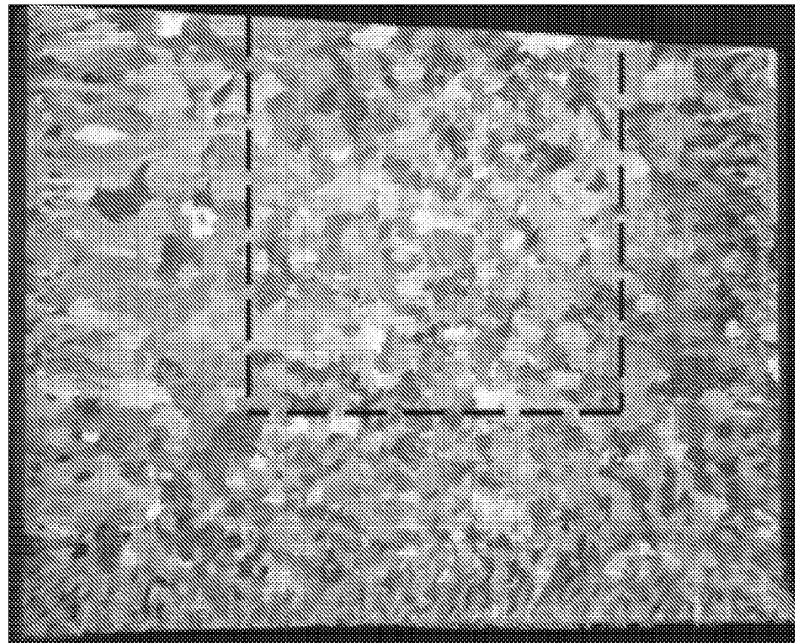


FIG. 11

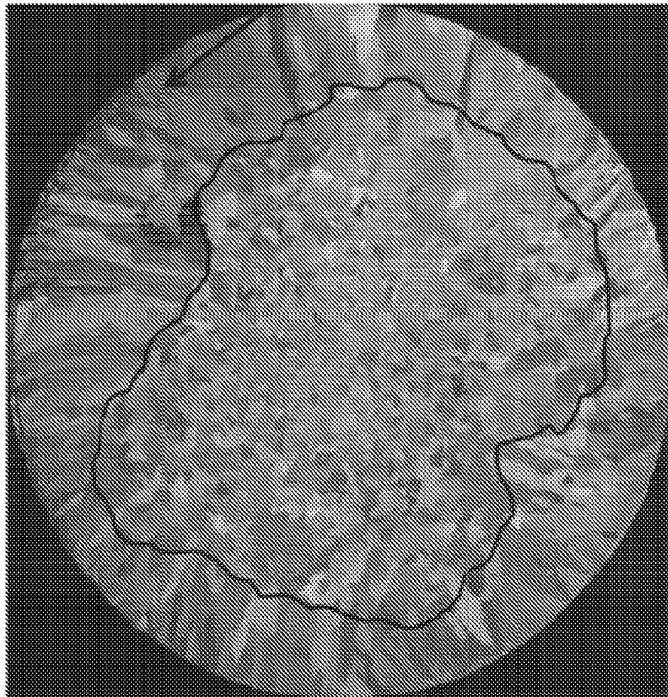


FIG. 12

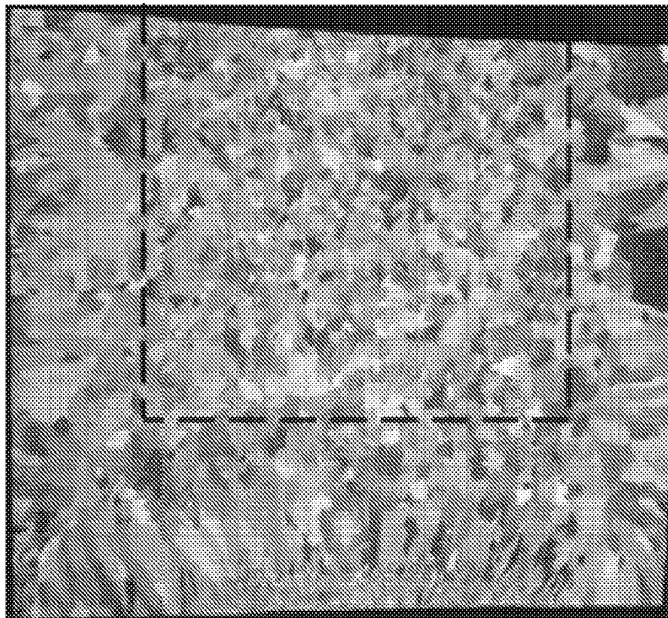


FIG. 13

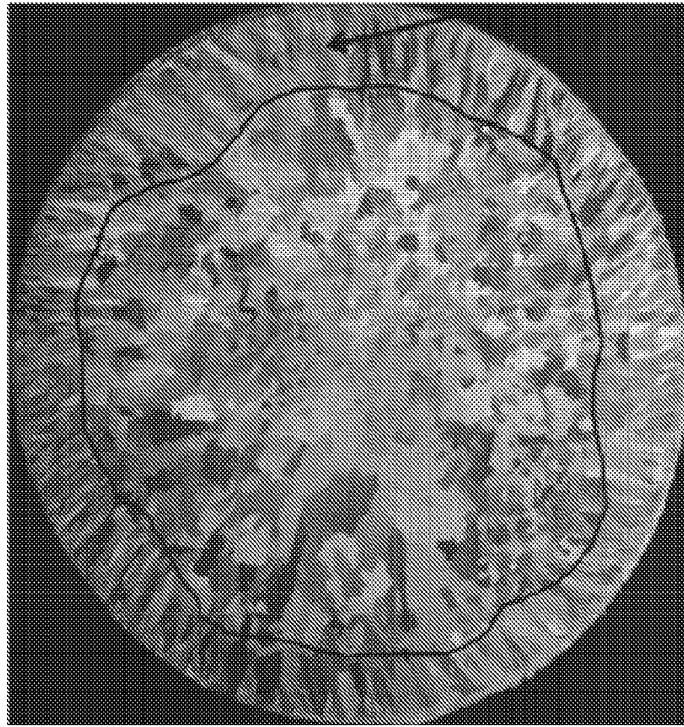


FIG. 14

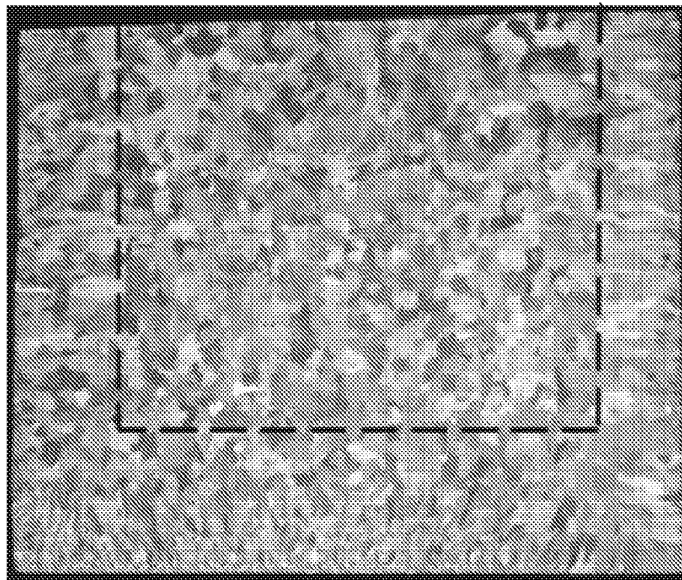


FIG. 15

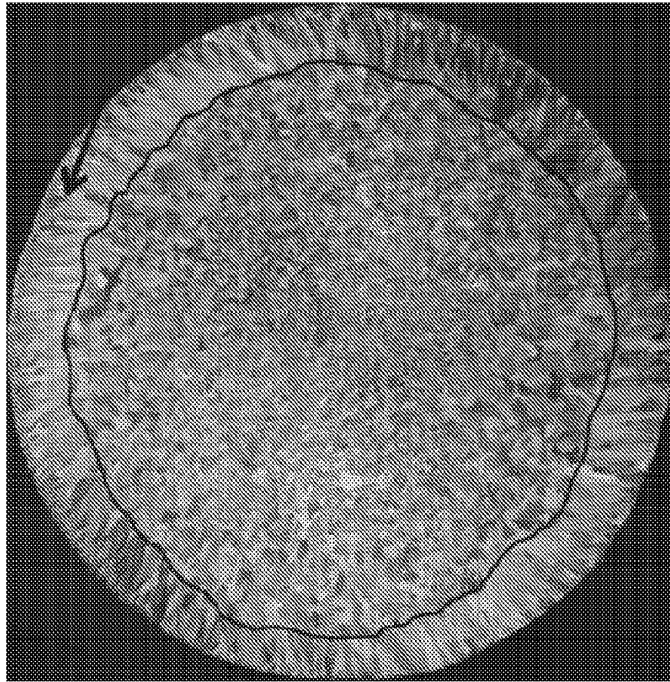


FIG. 16

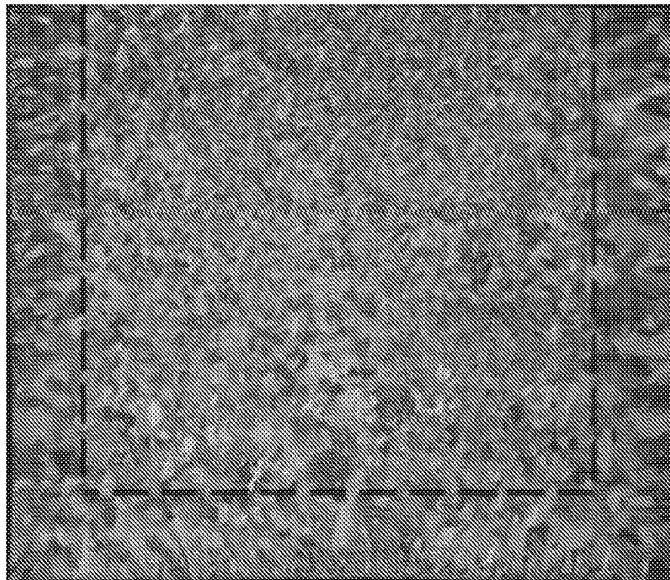


FIG. 17

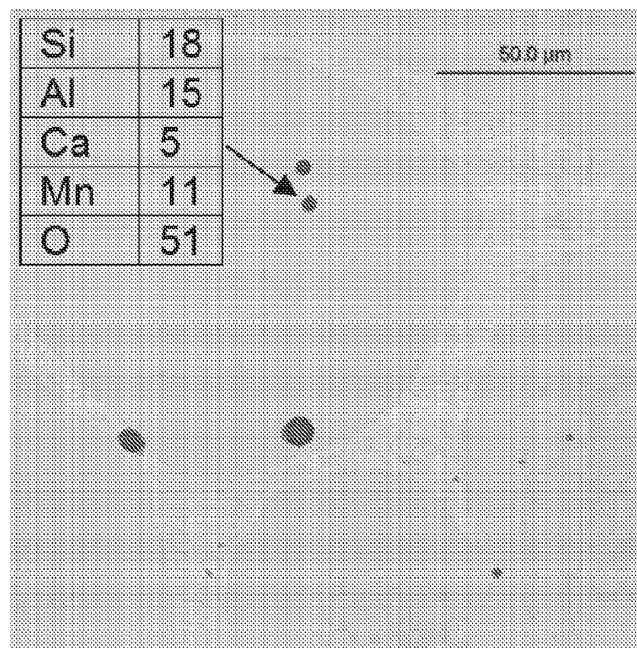


FIG. 18

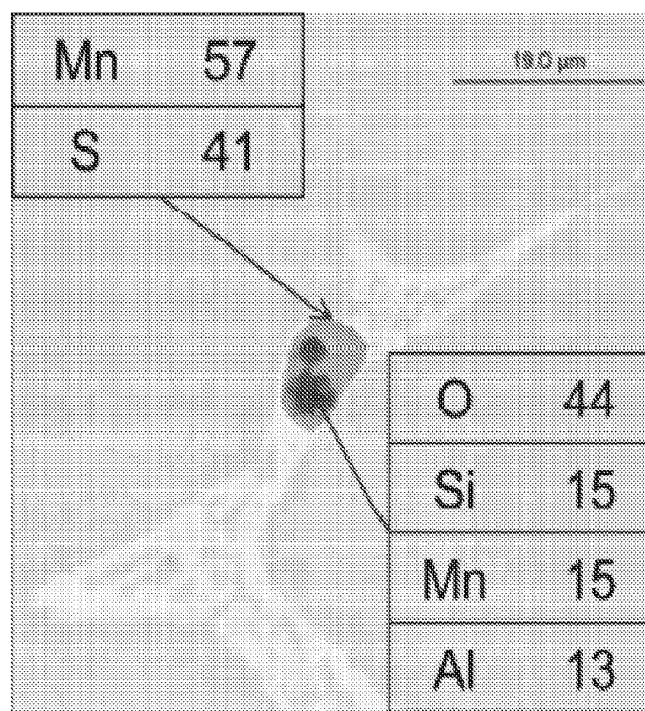


FIG. 19

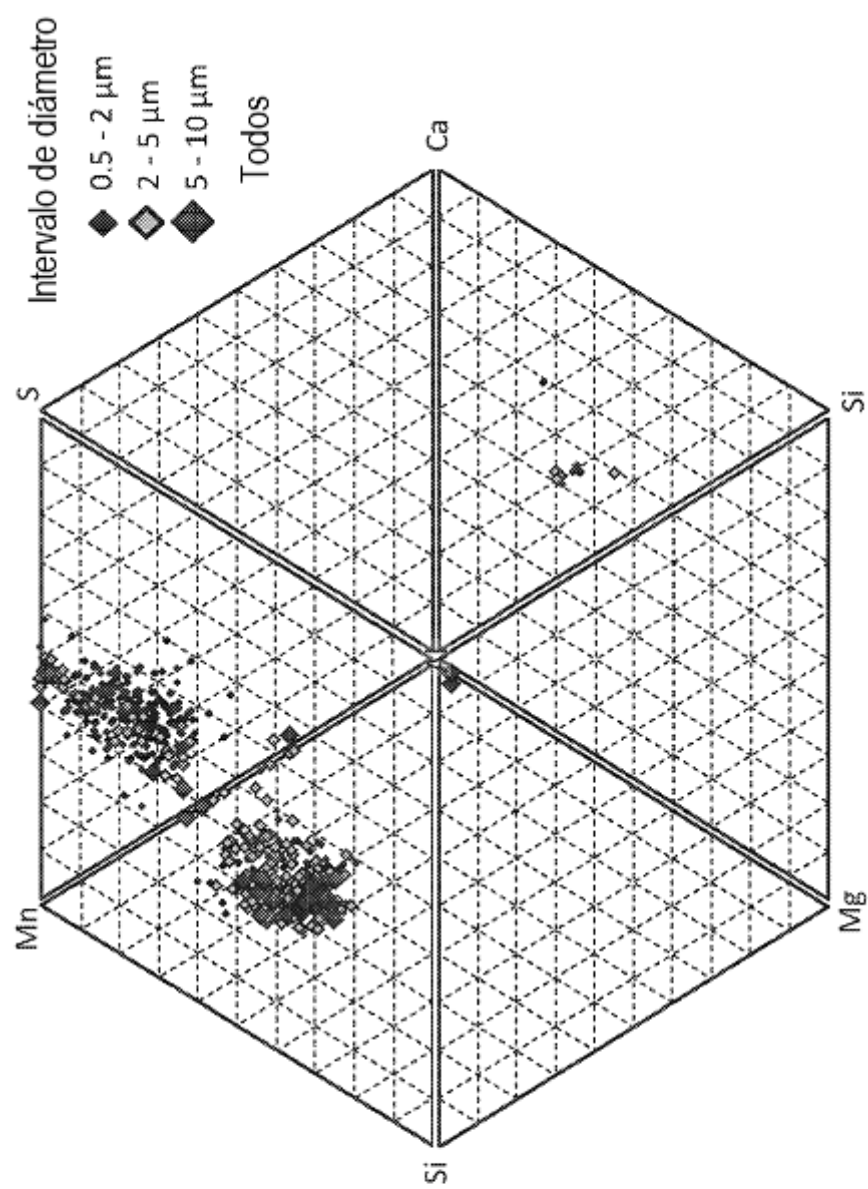


FIG. 20

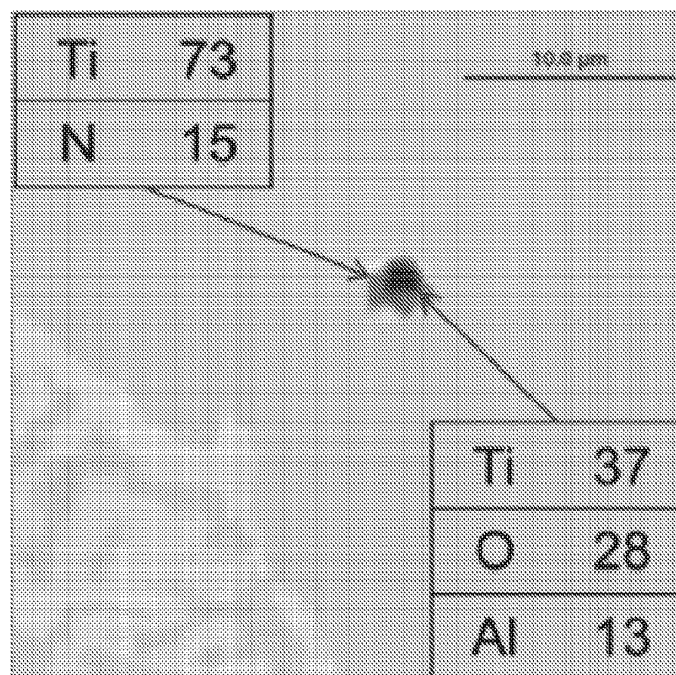
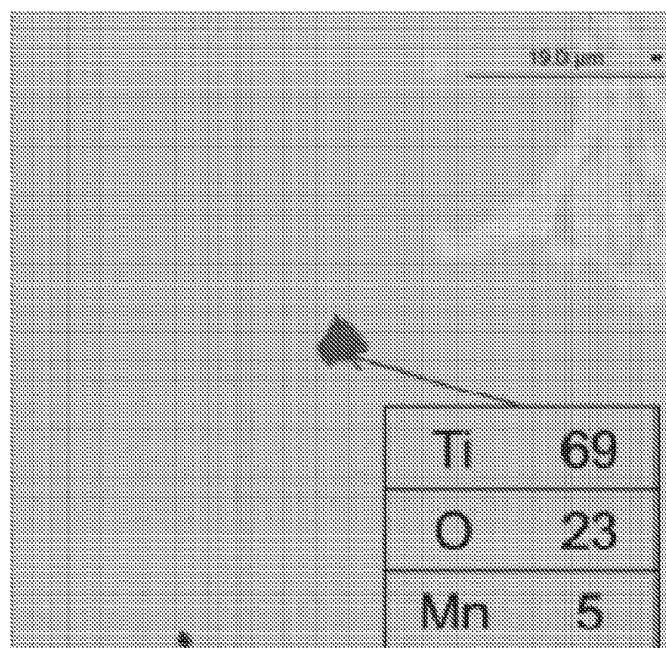


FIG. 21



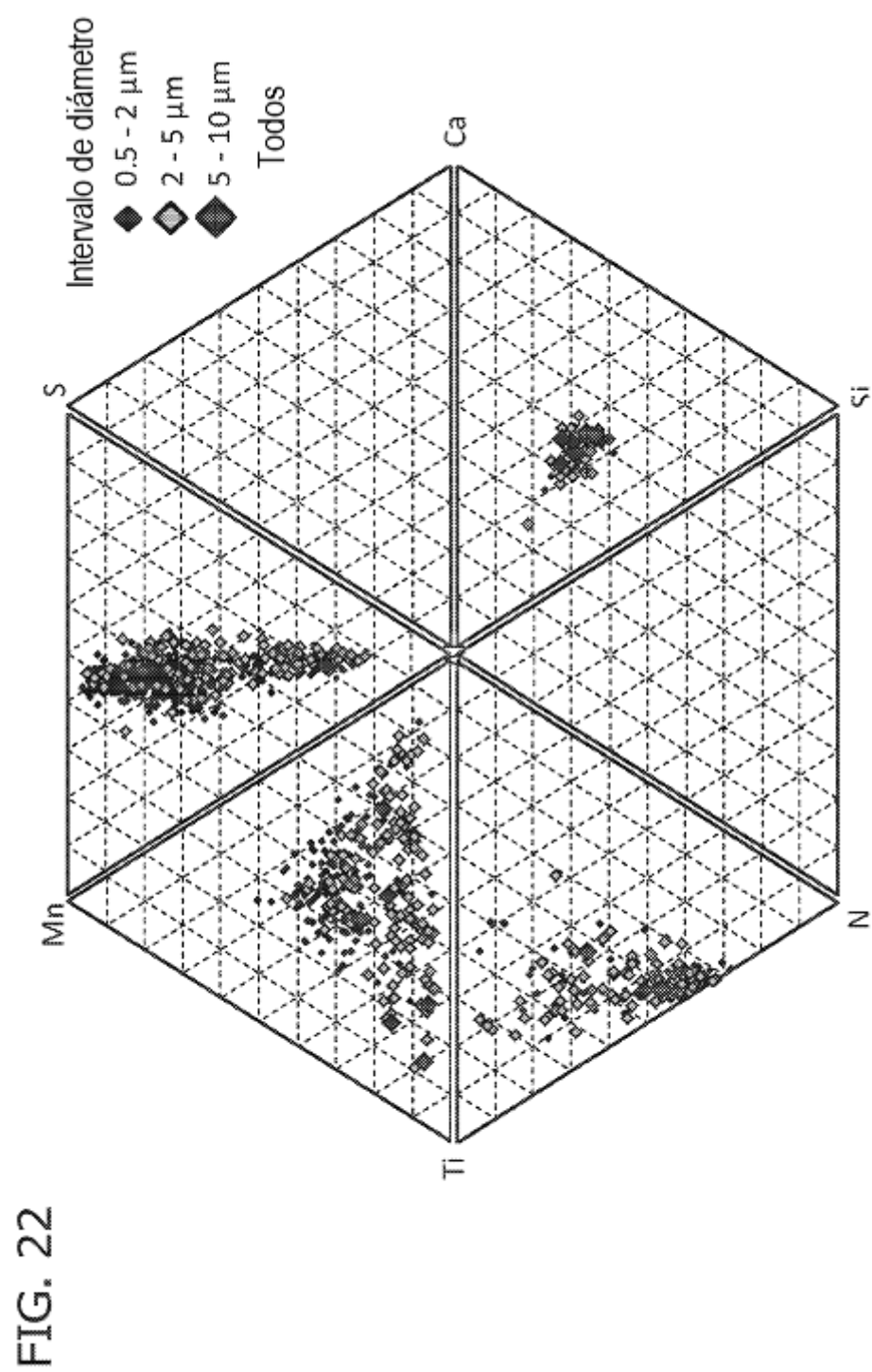


FIG. 23

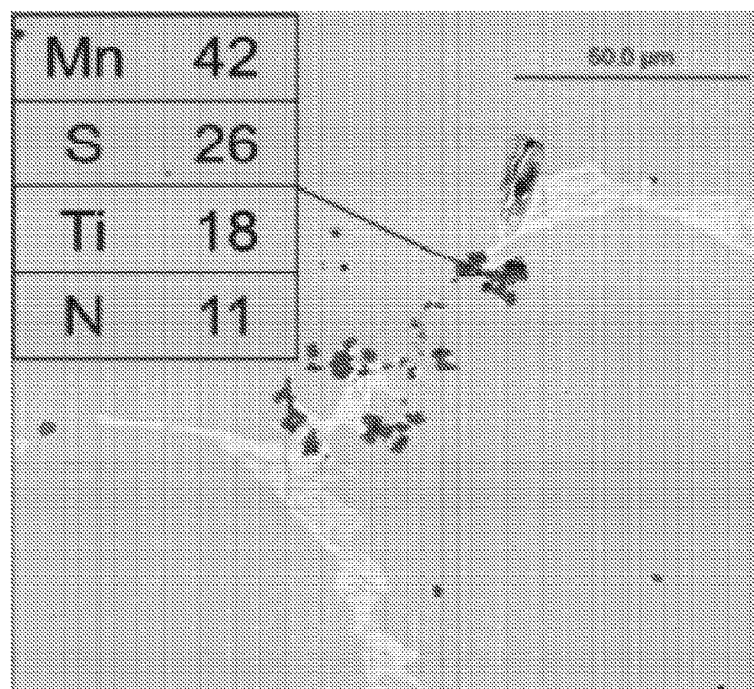


FIG. 24

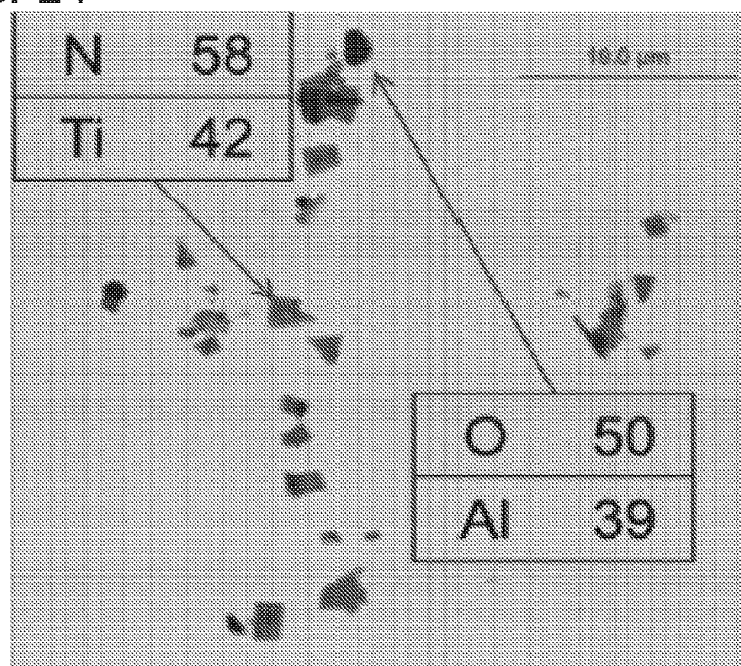
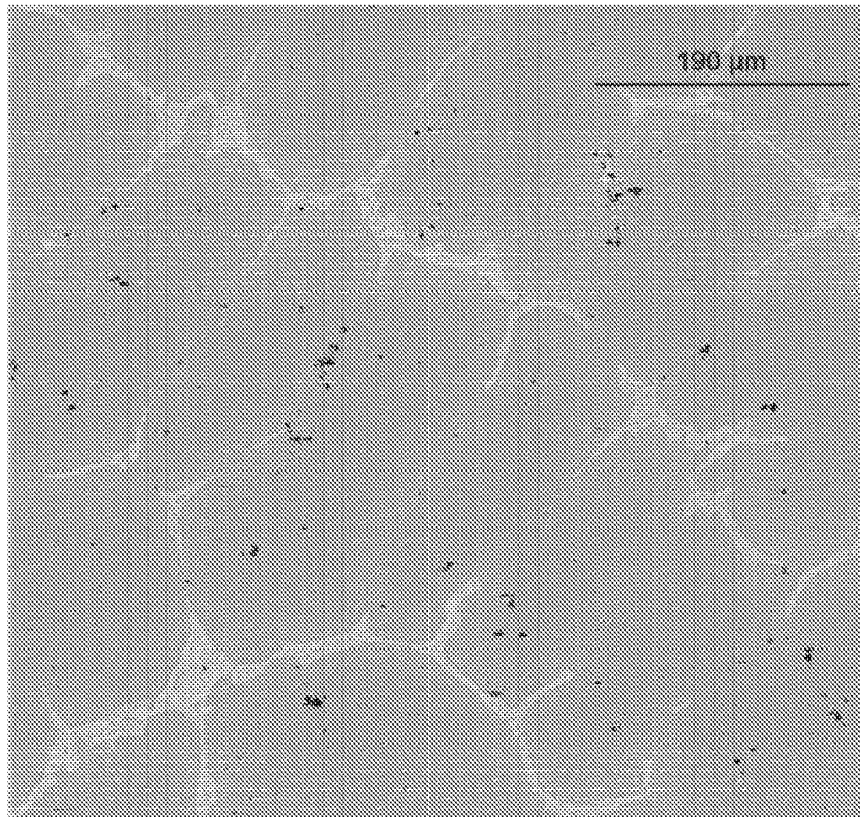


FIG. 25



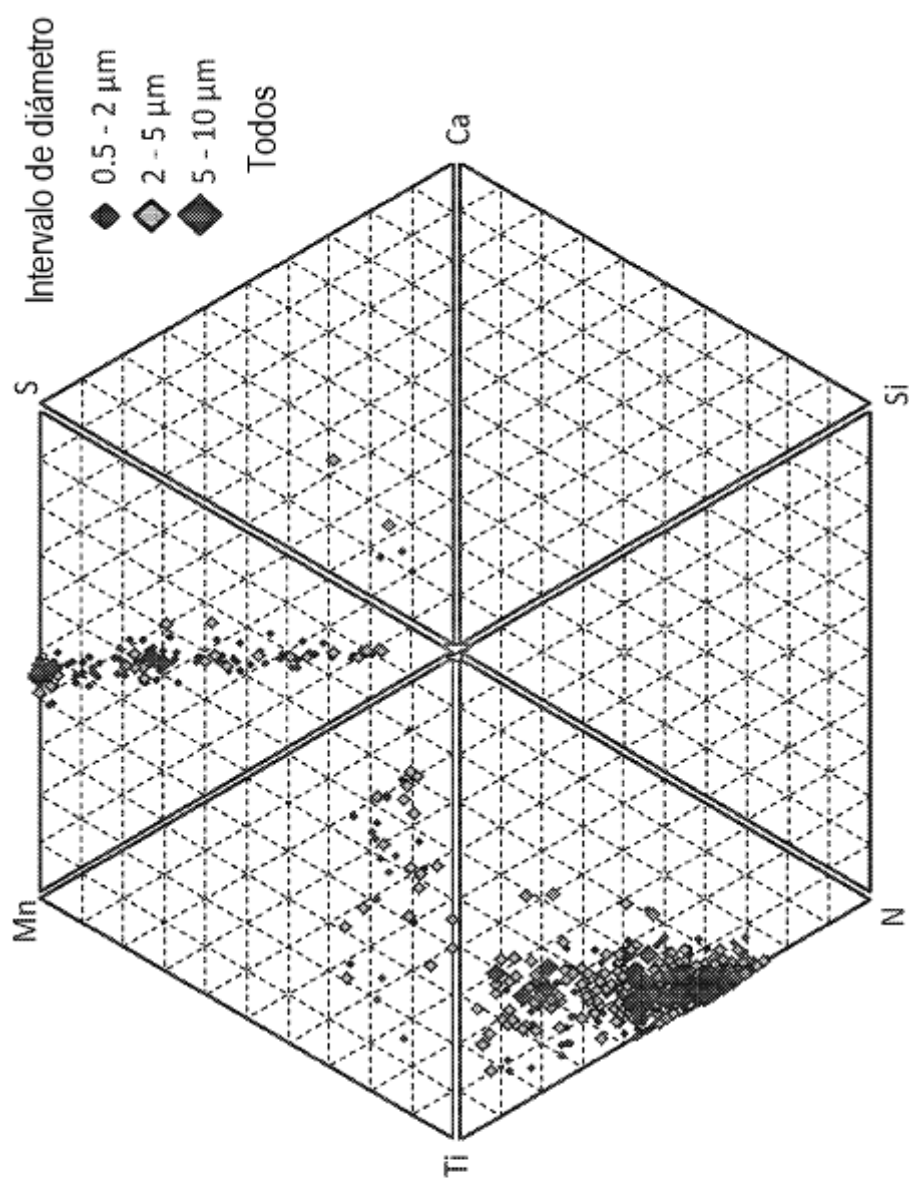


FIG. 26

FIG. 27

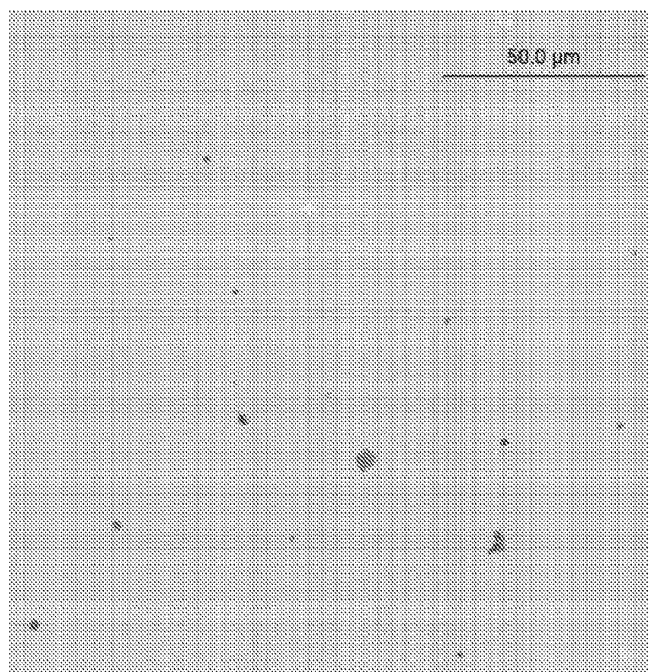


FIG. 28

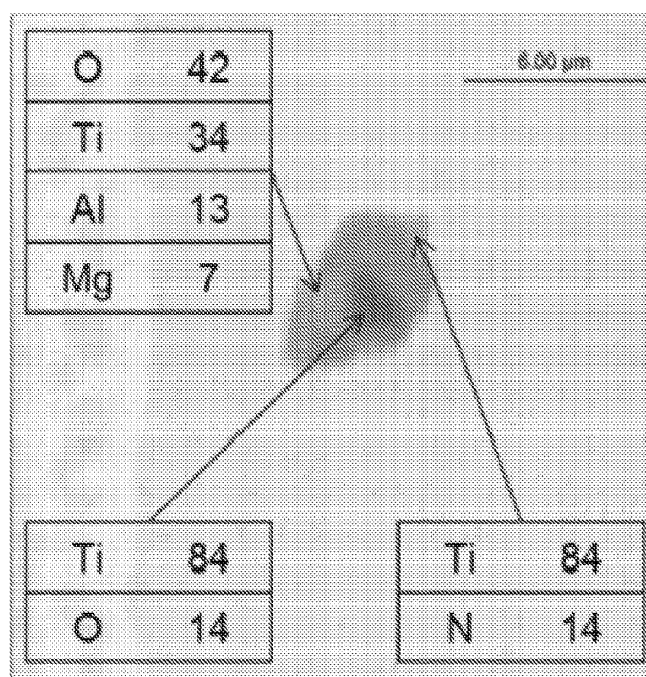


FIG. 29

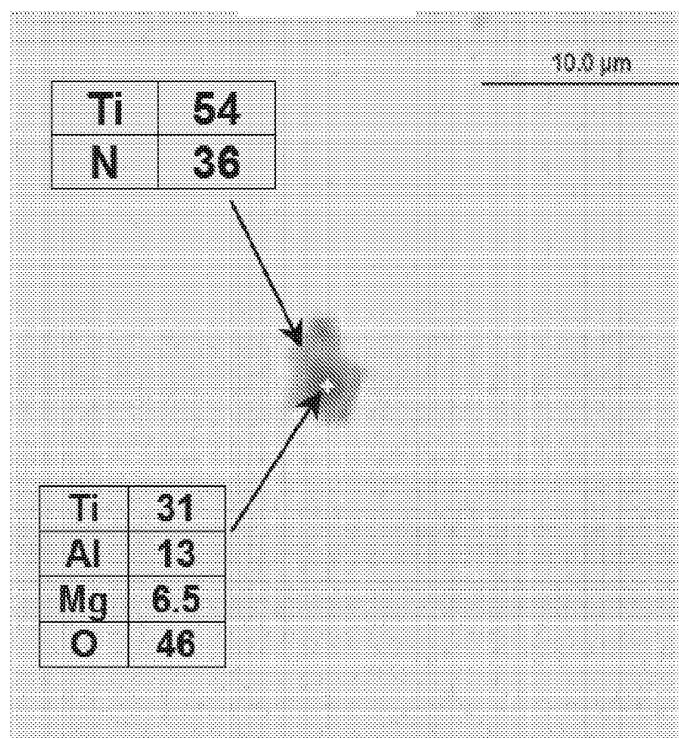
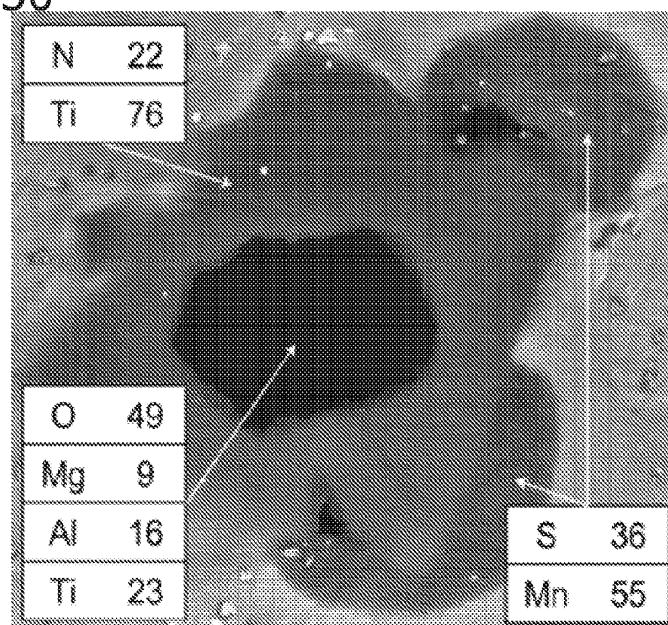


FIG. 30



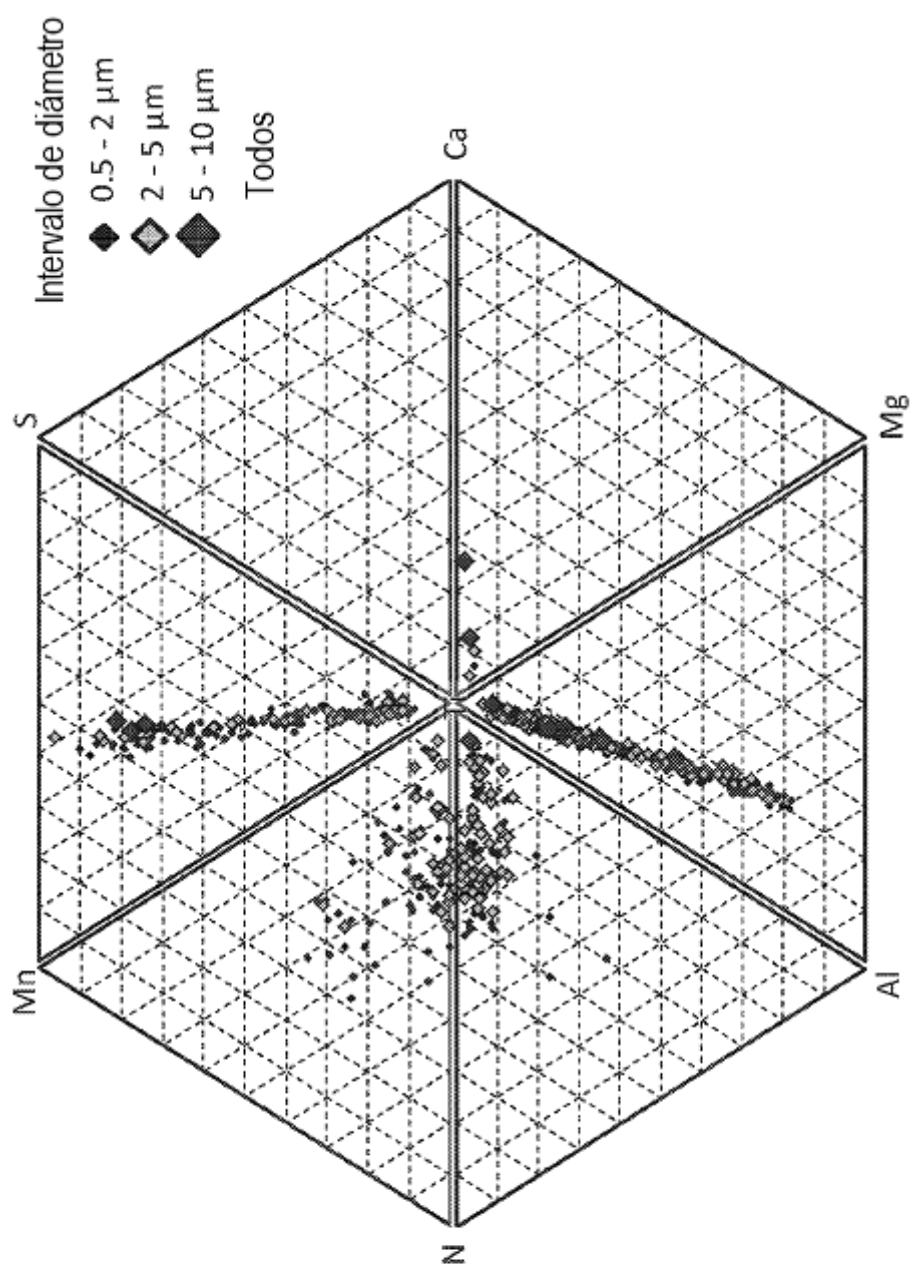


FIG. 31

FIG. 32

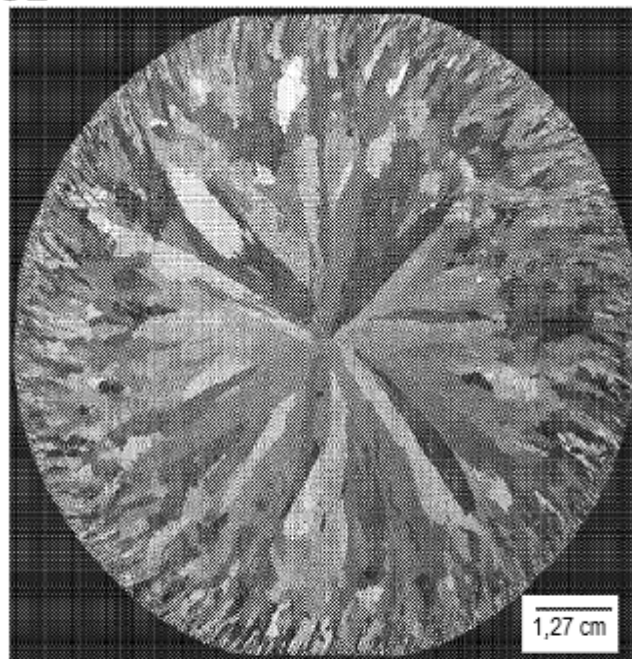


FIG. 33

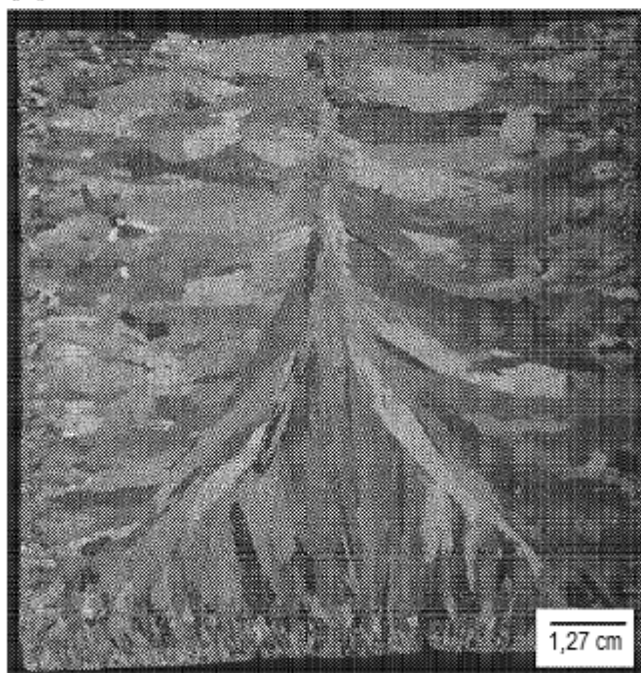


FIG. 34

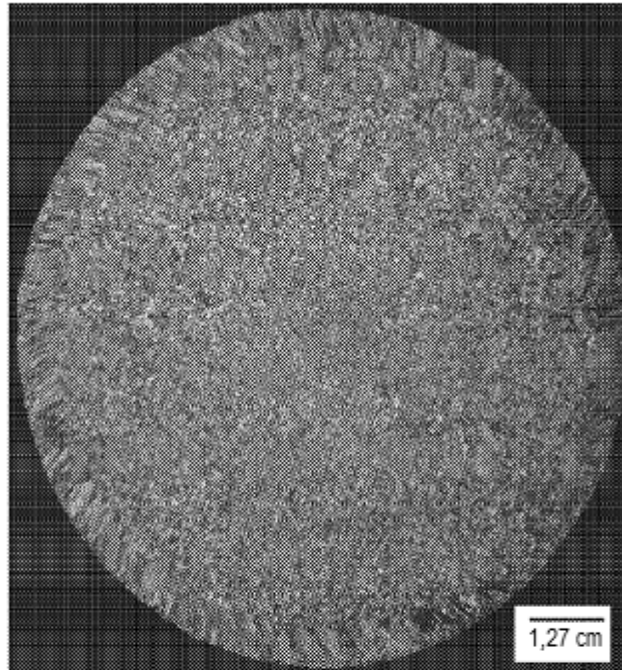


FIG. 35

