



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2002 01059**

(22) Data de depozit: **29.01.2001**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29.12.2006** BOP1 nr. 12/2006

(30) Prioritate:

31.01.2000 NO 20000499

(86) Cerere internațională PCT:

Nr. **NO 01/00029 29.01.2001**

(87) Publicare internațională:

Nr. **WO 01/57280 09.08.2001**

(73) Titular:

• ELKEM ASA,
HOFFSVEIEN 65B N-0377, OSLO, NO

(72) Inventatori:

• GRONG OYSTEIN,
KOIEFLATA 6, N-7092, TILLER, NO;
• KLEVAN OLE SVEIN,
NEDRE SVARTBERGET 5, N-7300,
ORKANGER, NO

(74) Mandatar:

ROMINVENT S.A.,
STR. ERMIL PANGRATTI, NR. 35,
SECTOR 1, BUCUREȘTI

(56) Documente din stadiul tehnicii:

JP 62267447

(54) **METODĂ DE RAFINARE A GRANULOZITĂȚII OȚELULUI,
ALIAJ DE RAFINARE A GRANULOZITĂȚII PENTRU OȚEL ȘI
METODĂ PENTRU PRODUCEREA UNUI ALIAJ DE
RAFINARE A GRANULOZITĂȚII**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă pentru rafinarea granulozității oțelului, la un aliaj de rafinare a granulozității oțelului și la o metodă de obținere a acestui aliaj. Conform metodei, la oțelul topit, se adaugă un aliaj pentru rafinarea granulozității, având o compoziție FeXY în care X reprezintă una sau mai multe elemente alese din grupul constând din Cr, Mn, Si și Mo și în care Y reprezintă unul sau mai multe elemente care formează oxizi și/sau sulfuri și/sau nitruți și/sau carburi alese din grupul constând din Ce, La, Nd, Pr, Ti, Al, Zr, Ca, Ba, Sr, Mg, C și N, în care X este cuprins între 0,001 și 99% în greutate, iar Y este cuprins între 0,001 și 50% în greutate, aliajul conținând în plus între 0,001 și 2% în greutate oxigen și/sau între 0,001 și 2% în greutate sulf. Aliajul menționat, conținând cel puțin 10^3 particule de incluziune pe mm^3 , constând din oxizi și/sau sulfuri și/sau nitruți și/sau carburi și/sau unul sau

mai multe elemente X: Cr, Mn și S, în plus față de Fe, cu particule de incluziune mai mici de 10 μm , se adaugă la oțelul topit, într-o cantitate cuprinsă între 0,01 la 5% în greutate, față de greutatea oțelului, după care oțelul este turnat. Metoda de producere a acestui aliaj pentru rafinarea granulozității oțelului este realizată prin fazele de:

- elaborare a unui aliaj topit FeX;
- elaborarea unui aliaj FeXY în stare topită sau de particule;
- adăugarea opțională a unui oxid și/sau sulf sau a unui compus cu sulf, la aliajul FeX topit;
- amestecarea aliajelor FeX și FeXY în stare topită, sau cu aliajul FeXY în stare de particule.

Revendicări: 18

Examinator: ing. ARGHIRESCU MARIUS



Orice persoană interesată are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a hotărârii de acordare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii acesteia

RO 121137 B1

RO 121137 B1

1 Invenția se referă la o metodă pentru rafinarea granulozității la oțel, în special, a
oțelurilor feritice și austenitice, la un aliaj de rafinare a granulozității pentru oțel și la o metodă
3 de producere a unui aliaj de rafinare a granulozității.

Aliajul este destinat controlului dimensiunii grăunților formelor turnate și sleburilor
5 pentru prelucrare ulterioară, la piese brute standard (adică foaie, tablă, tub, bară, sârmă sau
vergea).

7 Cerința de oțeluri cu performanțe ridicate, cu o combinație optimă de proprietăți, a
devenit din ce în ce mai importantă. Deoarece dimensiunea grăunților din oțel controlează
9 proprietățile rezultate, se poate obține profilul dorit al proprietăților, prin dezvoltarea unei
microstructuri ajustate adecvat.

11 Oțelurile în stare brută turnată sunt prime exemple de materiale, în care proprietățile
dobândite sunt dependente de caracteristicile microstructurii de solidificare.

13 În general, la solidificare, se va dezvolta în mod inevitabil o structură columnară
grosieră a grăunților, în absența formării germenilor de cristalizare heterogeni înaintea
15 frontului de solidificare. În prezența unor cristale de înșămânțare eficiente, se formează
direct, în topitură, grăunți echiaxiali fini. În funcție de circumstanțe, structura cristalină
17 echiaxială poate depăși complet formarea inerentă de cristale columnare, care, în schimb,
dă naștere la o turnabilitate îmbunătățită (de exemplu: ductilitate la cald și rezistență la
19 fisurare la cald) printr-o dimensiune mai mică a grăunților și probleme reduse cu linia de
segregare centrală.

21 Experiența a demonstrat că microstructurile în stare brută turnată, ale oțelurilor înalt
aliante, sunt diferite de cele pure carbon-mangan sau cele ale oțelurilor slab aliate, datorită
23 conținutului lor mai ridicat de aliaj și al unei compoziții chimice mai cuprinzătoare. Uzual, se
observă patru moduri distincte de solidificare:

- 25 - formarea primară a feritei;
- formarea primară a feritei, urmată de transformarea peritectică la austenită;
- 27 - formarea primară a feritei și austenitei;
- formarea primară a austenitei.

29 Din cauza absenței transformărilor ulterioare ale fazei solide, este necesară în mod
special o rafinare a granulozității în oțelurile complet austenitice sau feritice. În prezent, nu
31 sunt disponibili comercial rafinori ai granulozității oțelului, spre deosebire de fontă și aliaje
de aluminiu, unde astfel de remedii se utilizează pe scară largă, pentru rafinarea micro-
33 structurii de solidificare.

În ultimele decenii, s-a realizat o îmbunătățire semnificativă a proprietăților oțelului,
35 prin controlul strict a compoziției chimice, fracției de volum și a distribuției dimensionale a
incluziunilor nemetalice. Aceasta a fost posibil prin introducerea unei elaborări secundare a
37 oțelului, ca etapă integrată în fluxul de producție și prin utilizarea unor tehnici avansate de
rafinare, pentru dezoxidare și desulfurare, în oala de turnare. Efectul dăunător al incluziunilor
39 asupra proprietăților oțelului rezultă din capacitatea acestora de a acționa ca centri de inițiere
pentru micropori și de fisuri pe planuri de clivaj, în timpul lucrului. Astfel, utilizarea unor oțeluri
41 curate este considerată în mod normal ca fiind avantajoasă atât din punct de vedere al
rezistenței, cât și al oboselii.

43 Mai recent, s-au pus în evidență și au fost recunoscute efectele benefice ale
incluziunilor asupra comportării oțelurilor, la transformarea în stare solidă. În special,
45 fenomenul de formare a germenilor de cristalizare intragranulară a feritei aciculare la
incluziuni este bine cercetat în oțelurile sudate slab aliate, unde cele mai bune proprietăți se
47 realizează la niveluri ridicate de oxigen și de sulf, datorită dezvoltării unei microstructuri cu
grăunți mai fini. Aceleași observații s-au făcut și cazul produselor din oțel sudat, dezoximate

RO 121137 B1

cu titan, deși condițiile existente la elaborarea oțelului sunt mai dificile din cauza riscului de incluziune grosieră și a captării de particule mari care pot acționa ca centri de inițiere a fisurilor pe plane de clivaj.

Datorită problemelor legate de controlul distribuției dimensionale a incluziunii, în timpul dezoxidării și a turnării, conceptul de formare a germenilor de cristalizare, la ferită stimulată de incluziuni, nu și-a găsit încă o aplicabilitate pe scară largă, fiind în mod curent limitată la anumite produse din oțel sudat, la care sudabilitatea prezintă o importanță deosebită.

Se cunoaște că incluziunile joacă un rol deosebit în dezvoltarea microstructurii, la solidificarea oțelului, și s-a observat o rafinare substanțială a granulozității într-un număr de sisteme, incluzând:

- oțeluri slab aliate, aluminiu-titan, dezoxidate, datorită fenomenului de formare a germenilor de cristalizare a *delta*-feritei, la incluziunile de oxid/nitru de titan;

- oțeluri inoxidabile feritice, aluminiu-titan, dezoxidate, datorită fenomenului de formare a germenilor de cristalizare a *delta*-feritei, la incluziunile conținând oxid/nitru de titan;

- oțeluri slab aliate, tratate cu metale pământoase rare (REM), datorită fenomenului de formare a germenilor de cristalizare a *delta*-feritei, la oxizi și sulfuri conținând Ce/La;

- oțeluri inoxidabile feritice, tratate cu metale pământoase rare (REM), datorită fenomenului de formare a germenilor de cristalizare, la Ce/La conținând oxizi și sulfuri;

- oțeluri inoxidabile austenitice, tratate cu metale pământoase rare (REM), datorită fenomenului de formare a germenilor de cristalizare a austenitei, la Ce/La conținând oxizi și sulfuri.

În toate cazurile, efectul de rafinare a grăunților este legat de capacitatea incluziunilor de a acționa ca centri heterogeni, eficienți, de formare a germenilor de cristalizare, de exemplu, prin apariția unei discontinuități reduse a rețelei, între substrat și nucleu. Experimentele au demonstrat că subrăcirea necesară, pentru a iniția un eveniment de formare a germenilor de cristalizare, este de ordinul a 1°C, când nepotrivirea de-a lungul interfeței este de 5% sau mai mică. Acest grad de subrăcire este suficient de scăzut, pentru a iniția formarea unei microstructuri echiaxiale, în timpul solidificării, cu condiția ca densitatea numerică a incluziunilor de formare a germenilor de cristalizare înaintea interfeței de avansare solid/lichid să depășească un anumit prag.

Inoculanții pe bază de FeSi și aliajele de tratament pentru fontă sunt disponibile comercial și sunt folosite în mod uzual în industria metalurgică. Aceste aliaje conțin anumite adaosuri echilibrate de elemente, care formează oxizi tari și sulfuri, cum ar fi Ca, Al, Ce, La, Ba, Sr, sau Mg. Este bine stabilit că rolul major al elementelor minoritare este de a modifica compoziția chimică și structura cristalină a incluziunilor existente în fierul lichid, inițiind astfel formarea grafitului în timpul solidificării. Aceasta se produce printr-un proces heterogen de formare a centrilor de cristalizare, analog celui cercetat pentru formarea centrilor de cristalizare a grăunților în oțel.

Experimentele au arătat că atât FeCr cu conținut scăzut de carbon (LC), cât și FeMn, produse cu ajutorul metodelor convenționale de turnare, conțin o distribuție intrinsecă a oxizilor și sulfurilor, primul grup fiind mai important. Aceste sisteme au o solubilitate ridicată a oxigenului în stare lichidă (aproximativ 0,5% O în greutate sau mai mare), în care incluziunile se formează natural înainte, cât și în timpul operației de turnare, datorită reacțiilor dintre O și S și Cr, Si și Mn, conținute în aliaje. Oricum, din cauză că viteza de răcire, asociată cu turnarea convențională în forme de nisip, este scăzută, distribuția dimensională a oxizilor și sulfurilor Cr₂O₃, SiO₂, MnO sau MnS este mai degrabă grosieră.

În mod tipic, dimensiunea incluziunilor în FeCr (LC) și FeMn comerciale este cuprinsă

RO 121137 B1

1 între 10 și 50 μm , care face ca aceste aliaje să nu fie adecvate pentru rafinarea granulozității
oțelului.

3 Experimentele de laborator controlate au arătat că adăugarea unui precursor tare de
oxid sau sulfură, cum ar fi Ce, la un aliaj feros lichid, va avea ca rezultat formarea de Ce_2O_3
5 și CeS. Aceste incluziuni sunt similare celor observate în oțelurile tratate cu metale
pământe rare și, în ambele cazuri, se realizează rafinarea extensivă a grăunților.

7 Dimensiunea inițială a incluziunilor, obținută cu această tehnică convențională de
aliere, este cuprinsă între 1 și 4 μm . Oricum, lărgirea populației de incluziuni se produce
9 treptat, în timp, după adăugarea de Ce și dacă topitura nu este călită rapid, după aceea,
incluziunile se vor lărgi și eventual vor deveni dăunătoare pentru proprietățile mecanice.

11 Astfel, problema reală constă în a se crea sau a se introduce incluziuni nemetalice
mici în oțelul lichid, care pot acționa ca centri heterogeni de formare a germenilor de
13 cristalizare, pentru diferite tipuri de microstructuri, în timpul solidificării și în starea solidă (e.g.
ferită sau austenită), fără a compromite ductilitatea rezultantă și rezistența la fractură. În
15 practică, aceasta se poate realiza prin utilizarea unei noi tehnici de aliere, bazată pe
adăugarea unor aliaje de rafinare a granulozității, special realizate, la oțel lichid, în care sunt
17 încorporați reactanții necesari sau cristale de însămânțare.

Este cunoscută o metodă de rafinare a granulozității oțelului (**JP 62267447**), printr-un
19 conținut de carburi de tipul: TiC, CrC ș.a, de nituri (AlN, BN etc.) de sulfuri (MnS, Mn Se etc.)
și oxizi de tipul MnO, Si_2O etc., cu diametrul mai mic de 50 μm , adăugate în proporție de
21 0,02+10% în metalul topit sau formate prin precipitarea chimică în topitura metalică, dar
această metodă este utilizată în cazul particular al oțelului silicios.

23 Obiectul prezentei invenții este o metodă pentru rafinarea granulozității oțelurilor, în
special-oțeluri feritice și austenitice, prin adăugarea unor anumite aliaje de rafinare a
25 granulozității la oțelul topit, înainte sau în timpul turnării, pentru a elabora un aliaj de rafinare
a granulozității, pentru utilizarea la rafinarea granulozității unor astfel de oțeluri și o metodă
27 pentru producerea unui aliaj de rafinare a granulozității, precum și un aliaj de rafinare a
granulozității, obținut cu această metodă.

29 Metoda de rafinare a granulozității oțelului, conform invenției, este caracterizată prin
aceea că, pentru rafinarea granulozității, la oțelul topit, se adaugă un aliaj de rafinare a
31 granulozității, având o compoziție FeXY , în care X reprezintă unul sau mai multe elemente
selectate din grupul constând din Cr, Mn, Si, Ni, și Mo și în care Y reprezintă unul sau mai
33 multe elemente care formează oxizi și/sau sulfuri și/sau nitruți și/sau carburi selectate din
grupul constând din Ce, La, Nd, Pr, Ti, Al, Zr, Ca, Ba, Sr, Mg, C și N, în care X este cuprins
35 între 0,001 și 99% în greutate față de greutatea aliajului și în care Y este cuprins între 0,001
și 50% în greutate față de aliaj, aliajul menționat conținând în plus între 0,001 și 2% în
37 greutate oxigen și/sau între 0,001 și 2% în greutate sulf, cu cel puțin 10^3 particule de
incluziune pe mm^3 , constând din oxizi și/sau sulfuri și/sau nitruți și/sau carburi ale unuia sau
39 mai multora dintre elementele Y și/sau unul sau mai multe dintre elementele X: Cr, Mn, și Si
în plus față de Fe. Particulele de incluziune, menționate, având un diametru mediu mai mic
41 de 10 μm , se adaugă la oțel topit, într-o cantitate cuprinsă între 0,01 și 5% în greutate față
de greutatea oțelului, după care oțelul este turnat.

43 Aliajul pentru rafinarea granulozității oțelului are o compoziție FeXY , în care X
reprezintă unul sau mai multe elemente alese din grupul constând din Cr, Mn, Si, Ni și Mo
45 și în care Y reprezintă unul sau mai multe elemente care formează oxizi și/sau sulfuri și/sau
nitruți și/sau carburi alese din grupul constând din Ce, La, Nd, Pr, Ti, Al, Zr, Ca, Ba, Sr, Mg,
47 C și N, în care X este cuprins între 0,001 și 99% în greutate față de greutatea aliajului și în

RO 121137 B1

care Y este cuprins între 0,001 și 50% în greutate față de aliaj, aliajul menționat conținând în plus între 0,001 și 2% în greutate oxigen și/sau între 0,001 și 2% în greutate sulf, aliajul menționat conținând cel puțin 10^3 particule de incluziune pe mm^3 , constând din oxizi și/sau sulfuri și/sau nitruri și/sau carburi ale unuia sau mai multora dintre elementele Y și/sau unul sau mai multe elementele X Cr, Mn și Si în plus față de Fe, particulele de incluziune menționate având un diametru mediu mai mic de 10 μm .	1
Metoda de producere a unui aliaj de rafinare a granulozității oțelului, cu compoziția anterior menționată, este realizată prin următoarele etape:	7
- elaborarea unui aliaj topit FeX, în care X reprezintă unul sau mai multe elemente selectate din grupul constând din Cr, Mn, Si, Ni și Mo, într-o cantitate cuprinsă între 0,001 și 99% în greutate față de aliajul de bază de FeX, restul, cu excepția impurităților, fiind Fe;	9
- elaborarea unui aliaj FeXY în stare topită sau solidă particularizată, în care X reprezintă unul sau mai multe elemente selectate din grupul constând din Cr, Mn, Si, Ni și Mo, într-o cantitate cuprinsă între 0,001 și 99% în greutate a aliajului FeXY și în care Y reprezintă unul sau mai multe elemente selectate din grupul constând din Ce, La, Nd, Pr, Ti, Al, Zr, Ca, Ba, Sr, Mg, C și N, într-o cantitate cuprinsă între 0,001 și 90% în greutate, a aliajului FeXY;	11
- adăugarea opțională a unui oxid și/sau sulf sau a unui compus care conține sulf la aliajul FeX topit, pentru a obține între 0,002 și 4,0% în greutate O și/sau între 0,002 și 4,0% în greutate S dizolvat în aliajul topit;	13
- amestecarea aliajului FeX topit și a aliajului FeXY topit sau solid, în astfel de cantități, încât să se obțină un aliaj topit, constând din 0,001 la 99% în greutate din unul sau mai multe dintre elementele selectate din grupul constând din Cr, Mn, Si, Ni și Mo, 0,001 până la 50% în greutate din unul sau mai multe dintre elementele selectate din grupul constând din Ce, La, Nd, Pr, Ti, Al, Zr, Ca, Ba, Sr, Mg, C și N, 0,001 la 2% în greutate O și/sau 0,001 la 2% în greutate S, restul, cu excepția impurităților normale, fiind Fe, și solidificarea aliajului topit, rezultat, prin călire, pentru a forma un aliaj solid, având cel puțin 10^3 particule de incluziune pe mm^3 , constând din oxizi și/sau sulfuri, și/sau nitruri și/sau carburi, ale unuia sau mai multora dintre elementele Y și/sau unul sau mai multe elemente X, Cr, Mn, și Si în plus față de Fe, particulele de incluziune, menționate, având un diametru mediu mai mic de 10 μm .	15
Invenția prezintă avantajul că permite rafinarea granulozității la o gamă variată de oțeluri, cu îmbunătățirea adecvată a caracteristicilor mecanice de rezistență și prelu-crabilitate.	17
Invenția este prezentată pe larg, în continuare.	19
Astfel, conform unui prim aspect, prezenta invenție se referă la o metodă de rafinare a granulozității oțelului, în special - a oțelurilor feritice și austenitice, metodă care este caracterizată prin aceea că, la oțelul topit, se adaugă un aliaj de rafinare a granulozității, având o compoziție FeXY, în care X reprezintă unul sau mai multe elemente selectate din grupul constând din Cr, Mn, Si, Ni, și Mo și în care Y reprezintă unul sau mai multe elemente care formează oxizi și/sau sulfuri și/sau nitruri și/sau carburi selectate din grupul constând din Ce, La, Nd, Pr, Ti, Al, Zr, Ca, Ba, Sr, Mg, C și N, în care X este cuprins între 0,001 și 99% în greutate față de greutatea aliajului și în care Y este cuprins între 0,001 și 50% în greutate față de greutatea aliajului, aliajul menționat conținând în plus între 0,001 și 2% în greutate oxigen și/sau între 0,001 și 2% în greutate sulf, cu cel puțin 10^3 particule de incluziune pe mm^3 , constând din oxizi și/sau sulfuri și/sau carburi și/sau nitruri ale unuia sau mai multora dintre elementele Y și/sau unul sau mai multe dintre elementele X: Cr, Mn, și Si în plus față	21

RO 121137 B1

de Fe. Particulele de incluziune menționate, având un diametru mediu mai mic de 10 μm , se adaugă la oțel topit, într-o cantitate cuprinsă între 0,01 și 5% în greutate față de greutatea oțelului, după care oțelul este turnat.

Conform unui aspect preferat, aliajul FeXY, adăugat la oțelul topit, conține cel puțin 1% în greutate din elementele X.

Conform unui alt aspect preferat, aliajul FeXY, adăugat la oțelul topit conține între 5 și 50% în greutate Fe, 20 până la 94% în greutate elemente X, 0,01 la 30% în greutate elemente Y, conținutul de oxigen și/sau sulf fiind de preferință între 0,01 și 1% în greutate față de greutatea aliajului.

Conform unui alt aspect preferat, aliajul de rafinare a granulozității, adăugat la oțelul topit, conține cel puțin 10^5 particule de incluziune pe mm^3 , în care incluziunile menționate au un diametru mediu mai mic de 2 μm .

Conform unui alt aspect preferat, aliajul de rafinare a granulozității se adaugă la oțelul topit, într-o cantitate cuprinsă între 0,1 și 1,5% în greutate față de greutatea oțelului.

Pentru a obține cele mai bune rezultate, și anume fie pentru a crea sau introduce incluziuni mici în oțelul topit, care pot acționa ca centri de formare a germenilor de cristalizare heterogeni pentru diferite microstructuri, în timpul prelucrării ulterioare a oțelului, este important ca oțelul lichid să fie tratat corespunzător, folosind unul sau mai multe aliaje de rafinare a grăunților, care sunt adăugate succesiv, pentru a maximaliza efectul de rafinare a granulozității. Aliajul de rafinare a granulozității este adăugat la oțelul topit fie în oala de turnare, în bazinul de turnare și/sau imediat înainte sau în timpul turnării sau direct în forma de turnare după dezoxidarea primară a oțelului. Atunci când aliajul de rafinare a granulozității este adăugat la oțelul topit, în oala de turnare sau în bazinul de turnare, este preferabil să se adauge aliajul sub forma unui aliaj particularizat, având o dimensiune a particulelor cuprinsă între 0,2 și 20 mm, de preferință, între 0,5 și 5 mm.

Atunci când aliajul de rafinare a granulozității, conținând o distribuție fină de incluziuni mici, conform prezentei invenții, se adaugă la oțelul topit în forma de turnare, se preferă adăugarea aliajului sub forma unei sârme cu miez, care se adaugă continuu la oțel, cu o viteză controlată. Pentru a maximaliza efectul de rafinare a granulozității, sârma cu miez se va adăuga în ultima etapă, înainte de turnare; adică, după oricare ajustare a compoziției oțelului și după alte etape de condiționare, ca dezoxidare, adăugări anterioare de aliaje de rafinare a granulozității și altele asemenea.

S-a verificat că, prin metoda din prezenta invenție, în oțelul topit sunt fie create sau introduse un număr mare de particule foarte mici de oxid și/sau sulfură și/sau nitrură și/sau carbură. Aceste particule de incluziune pot acționa ca centri activi de formare a germenilor de cristalizare, în timpul solidificării ulterioare, în care grăunții noi vor crește epitaxial până când se vor lovi și vor obstrucționa creșterea grăunților columnari. Aceasta va avea ca rezultat o zonă echiaxială mai largă, cu o dimensiune a granulozității mai mică și/sau un spațiu al ramurii dendritice mai scurt, la oțelul în stare brută, turnat. S-a descoperit de asemenea că particulele de incluziune, create sau introduse în oțel, prin aliajele de rafinare a granulozității, influențează evoluția microstructurii în starea solidă, prin faptul că afectează recristalizarea oțelului și/sau prin promovarea formării germenilor de cristalizare intragranulari ai feritei sau austenitei. Aceasta conduce la o rafinare suplimentară a granulozității, în timpul prelucrării termomecanice și a sudării oțelurilor, în special, în trepte, care suferă o transformare ulterioară, în starea solidă.

Conform unui al doilea aspect, prezenta invenție se referă la un aliaj pentru rafinarea granulozității oțelului, în special, a oțelurilor feritice și austenitice, caracterizat prin aceea că aliajul de rafinare a granulozității are o compoziție FeXY, în care X reprezintă unul sau mai

RO 121137 B1

multe elemente alese din grupul constând din Cr, Mn, Si, Ni și Mo și în care Y reprezintă unul sau mai multe elemente care formează oxizi și/sau sulfuri și/sau nitruri și/sau carburi alese din grupul constând din Ce, La, Nd, Pr, Ti, Al, Zr, Ca, Ba, Sr, Mg, C și N, în care X este cuprins între 0,001 și 99% în greutate față de greutatea aliajului și în care Y este cuprins între 0,001 și 50% în greutate față de aliaj, aliajul menționat conținând în plus între 0,001 și 2% în greutate oxigen și/sau între 0,001 și 2% în greutate sulf, aliajul menționat conținând cel puțin 10^3 particule de incluziune pe mm^3 , constând din oxizi și/sau sulfuri și/sau carburi și/sau nitruri ale unuia sau mai multora dintre elementele Y și/sau unul sau mai multe elemente X: Cr, Mn și Si în plus față de Fe, particulele de incluziune menționate având un diametru mediu mai mic de 10 μm .	1
Conform unui aspect preferat, aliajul de rafinare a granulozității conține cel puțin 1% în greutate elemente X.	3
Conform unui alt aspect preferat al invenției, aliajul de rafinare a granulozității conține între 5 până la 50% în greutate Fe, 20 la 94% în greutate elemente X și 0,01 până la 30% în greutate elemente Y. Conținutul de oxigen și/sau sulf este de preferință cuprins între 0,01 și 1% în greutate față de greutatea aliajului.	5
Conform unui alt aspect preferat, aliajul de rafinare a granulozității conține cel puțin 10^5 particule de incluziune pe mm^3 , în care particulele de incluziune menționate au un diametru mediu mai mic de 2 μm .	7
Aliajul de rafinare a granulozității, conform prezentei invenții, conținând elementele constituyente dorite și o distribuție dimensională a incluziunilor, este sfărâmat și cernut la o dimensiune a particulelor cuprinsă între 0,2 și 20 mm, înainte de a fi utilizat pentru rafinarea granulozității. Aliajul de rafinare a granulozității este adăugat la oțel fie într-o formă particularizată sau sub forma unei sârme cu miez, în care sârma cu miez, conținând aliajul de rafinare a granulozității, este produsă în mod convențional. Sârma cu miez conține o distribuție dimensională ajustată adecvat, a particulelor măcinate, pentru obținerea unei densități de împachetare și a unor caracteristici de dizolvare dorite, pentru o adăugare târzie în forma de turnare. Dacă se dorește, compușii care conțin sulfură și/sau oxid pot fi amestecați mecanic sau chimic cu agentul de rafinare a granulozității sfărâmat și adăugat la oțelul lichid ca sârmă cu miez.	9
Prin selectarea unei combinații adecvate a elementelor X și Y, în aliajul de rafinare a granulozității și prin exercitarea unui control strict asupra compoziției de incluziune, a densității numerice și a distribuției dimensionale, aliajul de rafinare a granulozității poate fi adaptat pentru orice compoziție de oțel. Astfel, aliajul de rafinare a granulozității, conform prezentei invenții, este foarte flexibil și poate fi, în special, prin selectarea elementelor X din aliaj, utilizat pentru obținerea unui oțel cu granulozitate rafinată, având cantitatea corectă de elemente de aliere pentru un anumit oțel.	11
Conform celui de-al treilea aspect, prezenta invenție se referă la o metodă de producere a unui aliaj de rafinare a granulozității pentru oțel, metoda menționată fiind caracterizată prin următoarele etape:	13
- elaborarea unui aliaj topit FeX , în care X reprezintă unul sau mai multe elemente selectate din grupul constând din Cr, Mn, Si, Ni și Mo, într-o cantitate cuprinsă între 0,001 și 99% în greutate față de aliajul FeX , restul - cu excepția impurităților, fiind Fe;	15
- elaborarea unui aliaj FeXY în stare topită sau solidă, particulară, în care X reprezintă unul sau mai multe elemente selectate din grupul constând din Cr, Mn, Si, Ni și Mo, într-o cantitate cuprinsă între 0,001 și 99% în greutate a aliajului FeXY și în care Y reprezintă unul sau mai multe elemente selectate din grupul constând din Ce, La, Nd, Pr, Ti, Al, Zr, Ca, Ba,	17

RO 121137 B1

1 Sr, Mg, C și N, într-o cantitate cuprinsă între 0,001 și 90% în greutate față de aliajul FeXY;
- adăugarea opțională a unui oxid și/sau compus cu sulf, la aliajul FeX topit, pentru
3 a obține între 0,002 și 4% în greutate O și/sau între 0,002 și 4% în greutate S dizolvat în
aliajul topit;

5 - amestecarea aliajului FeX topit și a aliajului FeXY topit sau solid în astfel de cantități,
încât să se obțină un aliaj lichid, constând din 0,001 la 99% în greutate din unul dintre
7 elementele selectate din grupul constând din Fe, Cr, Mn, Si, Ni și Mo, 0,001 până la 50% în
greutate din unul sau mai multe elemente selectate din grupul constând din Ce, La, Nd, Pr,
9 Ti, Al, Zr, Ca, Ba, Sr, Mg, C și N, 0,001 până la 2% în greutate O și/sau 0,001 până la 2%
în greutate S, restul fiind impurități, și

11 - solidificarea aliajului topit, rezultat prin turnare sau călire, pentru a forma un aliaj
solid, având cel puțin 10^3 particule de incluziune pe mm^3 , constând din oxizi și/sau sulfuri,
13 și/sau carburi, și/sau nitruri ai unuia sau ai mai multora dintre elementele Y și/sau unul sau
mai multe elemente X: Cr, Mn, și Si în plus față de Fe, particulele de incluziune menționate
15 având un diametru mediu mai mic de 10 μm .

Conform unui aspect preferat al invenției, aliajul FeX topit și aliajul FeXY topit sunt
17 încălzite la o temperatură cu cel puțin 50 °C peste punctele lor de topire, înainte de ames-
tecarea aliajului FeX topit și a aliajului FeXY topit.

19 Conform unui alt aspect, aliajul FeX topit este încălzit la o temperatură cu cel puțin
50°C peste punctul său de topire, înainte ca aliajul particularizat, FeXY solid, să fie amestecat
21 cu aliajul FeX topit.

Conform unui alt aspect preferat, amestecarea aliajului FeX topit cu aliajul FeXY topit
23 se realizează prin turnarea simultană a celor două topituri, astfel încât cele două topituri sunt
aduse în contact intim una cu cealaltă.

25 Conform unui alt aspect, turnarea și amestecarea celor două topituri se realizează
în interiorul unei camere închise.

27 Conform unui alt aspect, aliajul topit rezultat este transferat imediat după ameste-
carea celor două topituri metalice într-o oală de turnare separată, de depozitare, pentru a
29 realiza separarea fazelor: zgură/metal și pentru îndepărtarea oricăror incluziuni mari înainte
ca topitura să fie turnată sau călită.

31 Turnarea sau călirea se pot face folosind fie o formă de turnare, o cochilie de cupru
răcită cu apă, o bandă de turnare, prin granulare cu apă, prin atomizare cu apă, prin ato-
33 mizare cu gaz, sau prin alte mijloace convenționale de călire rapidă.

Experimentele au demonstrat că se poate obține o distribuție fină a oxizilor și/sau
35 sulfurilor și/sau nitrurilor și/sau carburilor conținând elementele Y și/sau unul sau mai multe
elemente X: Cr, Mn și Si în plus față de Fe, prin controlarea vitezei de răcire a aliajului,
37 înainte și în timpul solidificării. Astfel, prin utilizarea unei amestecări a topiturii și a unui
procedeu de turnare și/sau călire adecvate este posibil să se obțină 10^7 sau mai multe
39 particule de incluziune pe mm^3 , în aliajul de rafinare a granulozității, conform prezentei
invenții.

41 Câteva dintre aspectele prezentei invenții vor fi descrise în continuare prin niște
exemple de realizare a invenției.

43 **Exemplul 1. Fabricarea aliajelor de rafinare a granulozității**

Conform metodei din prezenta invenție, s-au fabricat două aliaje de rafinare a
45 granulozității.

a) Rafinor de granulozitate 1

47 - Un prim aliaj de rafinare a granulozității, denumit Rafinor de granulozitate 1, a fost
produs, după cum urmează:

Un aliaj pe bază de Fe-Cr, conținând aproximativ 65% în greutate Cr, 0,05% în 49

RO 121137 B1

greutate C, 0,5% în greutate Si și 0,01% în greutate S, s-a topit într-un cuptor de inducție, folosind un creuzet de MgO. Topitura a fost supraîncălzită la aproximativ 1700°C, ceea ce este cu aproximativ 50°C peste temperatura de lichefiere a aliajului. S-au adăugat apoi succesiv, la această topitură, o sursă bogată în siliciu și o sursă bogată în ceriu, într-o formă particularizată, pentru a obține un nou aliaj lichid Fe-Cr-Si-Ce. Acest aliaj a fost apoi călit într-o formă de grafit, măcinat și cernut, pentru a rezulta o dimensiune a particulelor cuprinsă între 0,5 și 4 mm. Analiza materialului cernut a dat următorul rezultat: 31,9% în greutate Cr, 15,8% în greutate Si, 8,5% în greutate Ce, 1,18% în greutate C, 0,37% în greutate O și 0,002% în greutate S, restul fiind Fe și alte impurități. În plus, examinările la microscop electronic cu scanare (SEM), ale materialului sitat, au pus în evidență o microstructură duplex, constând dintr-o fază Cr- Si și bogată în Fe și o fază Ce-Si bogată în Fe. În același timp, în matrice au fost prezente incluziuni nemetalice cu fațete, conținând Si, Mg și Al, cu o dimensiune medie de aproximativ 5 μm , densitatea numerică locală fiind mai mare de 10^3 particule pe mm^3 .

b) Rafinor de granulozitate 2

- Un al doilea aliaj de rafinare a granulozității, denumit Rafinor de Granulozitate 2, a fost produs, conform următoarei proceduri:

Un aliaj pe bază de Fe-Cr, conținând aproximativ 65% în greutate Cr, 0,05% în greutate C, 0,5% în greutate Si și 0,01% în greutate S, s-a topit într-un cuptor de inducție, folosind un creuzet de MgO. Topitura a fost supraîncălzită la aproximativ 1700°C, ceea ce este cu 50°C peste temperatura de lichefiere a aliajului. La această topitură lichidă, s-a adăugat oxid de fier într-o formă particularizată, pentru a atinge saturația de oxigen și formarea incipientă a oxidului de crom. În paralel, într-un alt cuptor de inducție, s-a topit un al doilea aliaj Fe-Cr-Si-Ce. Al doilea aliaj a fost supraîncălzit la o temperatură cu mai mult de 100°C peste temperatura de lichefiere a aliajului. Cele două topituri au fost amestecate ulterior, prin turnarea aliajului lichid Fe-Cr-Si-Ce în aliajul Fe-Cr lichid saturat cu oxigen.

După amestecare, aliajul topit, rezultat, a fost călit într-o formă de grafit, măcinat și cernut, pentru a rezulta o dimensiune a particulei cuprinsă între 0,25 și 2 mm. Analiza părții de capăt a materialului în stare brut, turnată, a dat următorul rezultat: 52,7% în greutate Cr, 6,7% în greutate Si, 0,85% în greutate Ce, 0,66% în greutate C și 0,05% în greutate O, restul fiind Fe și alte elemente ca impurități. În plus, examinările la microscop optic și la microscop electronic cu scanare (SEM), ale aliajului de rafinare a granulozității produs, au pus în evidență ambele incluziuni cu fațete TiN și bogate în Ce, încorporate în matrice, cu o dimensiune medie mai mică de 2 μm și o densitate numerică care depășește local 10^7 particule per mm^3 . Astfel, prin utilizarea a două topituri, una saturată cu oxigen și una conținând elementele reactive, amestecarea topiturilor și călirea amestecului topit, este posibilă adaptarea specifică a aliajului de rafinare a granulozității ca compoziție chimică, structură cristalină, distribuție dimensională și a densitate numerică a particulelor de incluziune.

Exemplul 2. Rafinarea granulozității oțelului

Oțelurile folosite în rafinarea granulozității oțelului din acest exemplu 2 corespund aproximativ cu duplexul: austenită-ferită, varianta AISI 329 (sau DIN 1.4460), având următorul domeniu al compoziției chimice: 25...28% în greutate Cr, 4,5...6,5% în greutate Ni, 1,3...2,0% în greutate Mo, maximum 2,0% în greutate Mn, maximum 1,0% în greutate Si, maximum 0,03% în greutate S, maximum 0,04% în greutate P și maximum 0,1% în greutate C. S-a preparat o șarjă de aproximativ 800 kg, prin topirea prin inducție a unui fier vechi adecvat, care a fost apoi aliat cu crom, nichel și molibden, pentru a rezulta compoziția chimică de mai sus. Temperatura oțelului lichid a fost cuprinsă între 1580 și 1590°C.

RO 121137 B1

Piesă turnată din oțel de referință (stadiul tehnicii)

S-a obținut o piesă turnată din oțel de referință, prin turnarea a aproximativ 100 kg de oțel lichid din cuptorul de inducție, într-o oală de turnare colectoare, separată. În timpul acestei operații, s-au adăugat 0,5 kg de FeSi la oțelul topit, în scopul dezoxidării. După o scurtă perioadă de depozitare, s-au turnat 30 kg de topitură într-o formă de turnare din nisip, pentru a produce o formă turnată, cu următoarele dimensiuni ale secțiunii transversale: înălțime 25 mm, cea mai mică lățime 25 mm, cea mai mare lățime 30 mm. După solidificare și răcire ulterioară, la temperatura camerei, piesa turnată din oțel a fost curățată și apoi tratată termic într-un cuptor la 1000°C, timp de 30 min, pentru a revela mai bine microstructura în stare brută, turnată. O analiză a compoziției chimice a oțelului a dat următorul rezultat: 24,7% în greutate Cr; 6,0% în greutate Ni; 1,7% în greutate Mo; 0,90% în greutate Mn; 1,11% în greutate Si; 0,003% în greutate S; 0,024% în greutate P; 0,07% în greutate C; 0,01% în greutate Al; 0,01% în greutate Ti; <0,001% în greutate Ce; 0,063% în greutate N și 0,024% în greutate O. Pentru a pune în evidență structura rezultantă a grăunților în secțiune transversală a piesei turnate, s-au folosit tehnici metalografice standard. Această procedură implică tăiere, măcinare, lustruire și decapare în reactiv Vilella (5 ml HCl + 1 g acid picric + 100 ml etanol). Prin examinare la microscop optic, s-au pus în evidență grăunți columnari la suprafață și grăunți grosieri echiaxiali în interiorul piesei turnate, cu o dimensiune medie a grăunților mai mare de 2 mm. În plus, examinarea ulterioară a oțelului de referință la microscop electronic cu scanare (SEM) a arătat că incluziunile au fost silicați de mangan, conținând cantități mici de aluminiu și sulf (probabil sub formă de MnS). Dimensiunea medie a acestor incluziuni a fost de 2,9 μm și densitatea numerică estimată a incluziunilor a fost de aproximativ 10^5 incluziuni pe mm^3 .

Piesă turnată din oțel cu granulozitate rafinată, conform invenției

- S-a produs o piesă din oțel turnat, prin turnarea a aproximativ 100 kg de oțel lichid din cuptorul de inducție într-o oală de turnare colectoare separată. În timpul acestei operații, s-au adăugat succesiv 0,5 kg de FeSi și 1,8 kg din Rafinorul de granulozitate 1, experimental, pentru dezoxidare și respectiv pentru controlul incluziunilor. După o scurtă perioadă de staționare, s-au turnat 30 kg din topitură într-o formă de turnare din nisip, pentru a produce o formă turnată, cu următoarele dimensiuni ale secțiunii transversale: înălțime: 25 mm, cea mai mică lățime: 25 mm, cea mai mare lățime: 30 mm. După solidificare și răcire ulterioară, la temperatura camerei, piesa turnată din oțel a fost curățată și apoi tratată termic într-un cuptor la 1000°C, timp de 30 min, pentru a releva mai bine microstructura în stare brută, turnată. O analiză de verificare a compoziției chimice a oțelului a dat următorul rezultat: 24,8% în greutate Cr, 5,9% în greutate Ni, 1,7% în greutate Mo, 0,92% în greutate Mn, 1,44% în greutate Si, 0,002% în greutate S, 0,024% în greutate P, 0,079% în greutate C, 0,01% în greutate Al, 0,01% în greutate Ti, 0,08% în greutate Ce, 0,067% în greutate N și 0,028% în greutate O. Pentru a pune în evidență structura rezultantă a grăunților în secțiune transversală a piesei turnate, s-au folosit tehnici metalografice standard. Această procedură implică tăiere, măcinare, lustruire și decapare în reactiv Vilella (5 ml HCl + 1 g acid picric + 100 ml etanol). Prin examinare la microscop optic, nu s-au pus în evidență grăunți columnari în apropierea suprafeței și grăunți echiaxiali fini în interiorul piesei turnate, cu o dimensiune medie a grăunților de aproximativ 0,4 până la 0,5 mm. Cea mai mare dimensiune a grăunților echiaxiali a fost de aproximativ 1 mm. În plus, examinarea ulterioară a oțelului de referință la microscop electronic cu scanare (SEM) a arătat că incluziunile au fost oxizi pe bază de Ce, cu fațete, conținând mici cantități de siliciu. Unele dintre aceste incluziuni au apărut sub forma unor mănunchiuri mari. Dimensiunea medie a acestor incluziuni a fost de 2,3 μm și

RO 121137 B1

densitatea numerică estimată a incluziunilor a fost de aproximativ 2×10^5 per mm^3 . Prezența acestor incluziuni pe bază de oxid de Ce, care se formează în oțelul lichid ca rezultat al adăugării Rafinorului de Granulozitate 1, creează condiții favorabile pentru formarea germenilor de cristalizare și creșterea feritei în timpul solidificării și a răcirii ulterioare în stare solidă.

Exemplul 3. Rafinarea granulozității lingoului de oțel, pentru operații de forjare

Oțelurile folosite în aceste experimente de rafinare a granulozității corespund oțelurilor complet austenitice, varianta 254 SMO (sau DIN 1.4547), având următorul domeniu al compoziției chimice: 19,5...20,5% în greutate Cr, 17,5...18,5% în greutate Ni, 6,0...7,0% în greutate Mo, maximum 1,0% în greutate Mn, maximum 0,7% în greutate Si, maximum 0,010% în greutate S, maximum 0,030% în greutate P și maximum 0,02% în greutate C. S-au preparat două șarje diferite, fiecare constând din aproximativ 5 t de oțel lichid, într-un convertor AOD, folosind materiale de încărcare adecvate. După transferarea în oala de turnare, temperatura a fost de aproximativ 1590°C .

Lingou de oțel de referință (stadiul tehnicii)

- La oțelul lichid din oala de turnare, s-au adăugat bare solide de amestec de metale ca o treaptă finală de preconditionare. La scurt timp după aceea, oțelul a fost turnat într-o formă de turnare din fier, folosind un ansamblu convențional pentru turnare la capăt. Greutatea totală a lingoului a fost de 3,4 t și dimensiunile au fost următoarele: înălțime: 2050 mm, secțiune transversală superioară: 540x540 mm, secțiune transversală inferioară: 450x450 mm. După umplerea formei de turnare cu oțel lichid, s-a adăugat pulbere exotermă la partea superioară a lingoului, pentru a minimaliza formarea retasurilor. O analiză a compoziției chimice a oțelului a dat următorul rezultat: 20,1% în greutate Cr, 17,6% în greutate Ni, 6,2% în greutate Mo, 0,49% în greutate Mn, 0,54% în greutate Si, 0,001% în greutate S, 0,022% în greutate P, 0,03% în greutate C, 0,01% în greutate Al, 0,01% în greutate Ti, 0,01% în greutate Ce, 0,005% în greutate La, 0,19% în greutate N și 0,005% în greutate O. După solidificare și răcire ulterioară la temperatura camerei, lingoul de oțel a fost secționat la aproximativ 500 mm de la partea superioară a piesei turnate. S-au luat probe metalografice din trei poziții diferite, pe direcția lungimii lingoului, la această înălțime și, anume: poziția de suprafață 70 mm de la suprafață și în centru. Pentru a pune în evidență dimensiunea grăunților rezultați și structura dendritică din aceste poziții, s-au folosit tehnici metalografice standard. Mai exact, procedura implică mărunțire, lustruire și decapare în reactiv Vilella (5 ml HCl + 1 g acid picric + 100 ml etanol). Prin examinare la microscop optic, nu s-a pus în evidență nici o zonă de călire în apropierea suprafeței lingoului. Într-o poziție situată la 70 mm mai departe de suprafață, s-au putut observa grăunți echiaxiali grosieri, cu o structură dendritică grosieră corespunzătoare. Microstructura de solidificare devine treptat mai grosieră spre centrul lingoului. În plus, examinarea ulterioară a oțelului de referință la microscopul electronic cu scanare (SEM) a arătat că incluziunile au fost particule de oxid pe bază de La-Ce, cu o dimensiune medie de aproximativ $2,8 \mu\text{m}$ și o densitate numerică estimată a incluziunii de aproximativ 10^5 pe mm^3 .

Pentru lingoul de oțel cu granulozitate rafinată, conform invenției, în acest caz, s-au adăugat 3,5 kg de Rafinor de Granulozitate 1 pe tona de oțel lichid, în oala de turnare, ca o etapă finală de preconditionare și ca înlocuitor al adaosurilor din amestec de metale. La scurt timp după aceea, oțelul s-a turnat într-o formă de turnare din fier, folosind un ansamblu convențional pentru turnare la capăt. Greutatea totală a lingoului a fost de 3,4 t și dimensiunile au fost următoarele: înălțime: 2050 mm, secțiune transversală superioară: 540x540 mm, secțiune transversală inferioară: 450x450 mm. După umplerea formei de turnare cu oțel lichid, s-a adăugat pulbere exotermă la partea superioară a lingoului, pentru a minimaliza formarea retasurilor. O analiză a compoziției chimice a oțelului a dat următorul

RO 121137 B1

1 rezultat: 20,2% în greutate Cr, 17,7% în greutate Ni, 6,1% în greutate Mo, 0,58% în greutate
Mn, 0,39% în greutate Si, 0,001% în greutate S, 0,025% în greutate P, 0,02% în greutate C,
3 0,01% în greutate Al, 0,01% în greutate Ti, 0,01% în greutate Ce, < 0,001% în greutate La,
0,21% în greutate N și 0,01% în greutate O. După solidificare și răcirea ulterioară la
5 temperatura camerei, lingoul de oțel a fost secționat la aproximativ 500 mm de la partea
superioară a piesei turnate. S-au luat probe metalografice din trei poziții diferite pe direcția
7 lungimii lingoului, la această înălțime, i.e. poziția de suprafață, 70 mm de la suprafață și în
centru. Pentru a pune în evidență dimensiunea grăunților rezultați și structura dendritică din
9 aceste poziții, s-au folosit tehnici metalografice standard. Mai exact, procedura implică
mărunțire, lustruire și decapare în Vilella (5 ml HCl + 1 g acid picric + 100 ml etanol). Prin
11 examinare la microscop optic, s-au pus în evidență grăunți cu dimensiuni extrem de fine în
zona de călire, adică în medie de la 0,05 la 0,1 mm, de la care au crescut grăunți columnari
13 grosieri în interiorul lingoului. Într-o poziție situată la 70 mm mai departe de suprafață, s-au
putut observa numai grăunți echiaxiali grosieri. Oricum, fiecare dintre acești grăunți a constat
15 dintr-o rețea mascată, foarte fină, de dendrite, în care spațiul dintre ramurile dendritice a fost
aproximativ un factor de trei ori mai mic decât cel observat în lingoul de oțel de referință,
17 tratat cu amestec de metale. De asemenea, în centrul piesei turnate, efectul de rafinare a
granulozității a fost substanțial comparativ cu lingoul de referință și în această poziție spațiul
19 dintre ramurile dendritice a fost un factor de aproximativ două ori mai mic în favoarea
lingoului de oțel cu granulozitate rafinată, conform prezentei invenții. În plus, examinarea
21 ulterioară a oțelului cu granulozitate rafinată la microscopul electronic cu scanare (SEM) a
arătat că incluziunile au fost particule cu fațete de oxid pe bază de Ce-Al, cu o dimensiune
23 medie de aproximativ 2,7 μm și o densitate numerică estimată a incluziunii de aproximativ
2x10⁵ pe mm³. Schimbarea observată a microstructurii de solidificare, care este cauzată de
25 adăugarea Rafinorului de Granulozitate 1 în locul amestecului de metale, este datorată formării
de particule cu fațete de oxid pe bază de Ce-Al în lingoul de oțel experimental. Aceste
27 particule de oxid creează condiții favorabile pentru formarea germenilor de cristalizare și
creștere a austenitei, în timpul solidificării și răcirii ulterioare în stare solidă.

Revendicări

31 1. Metodă de rafinare a granulozității oțelului, prin utilizarea unor incluziuni micronice,
33 de oxizi sau/și carburi sau/și nitruri sau/și sulfuri de elemente metalice, **caracterizată prin**
aceea că, la oțelul topit, se adaugă un aliaj de rafinare a granulozității, având o compoziție
35 FeXY, în care X reprezintă unul sau mai multe elemente selectate din grupul constând din
Cr, Mn, Si, Ni și Mo, și în care Y reprezintă unul sau mai multe elemente care formează oxizi
37 și/sau sulfuri și/sau nitruri și/sau carburi selectate din grupul constând din Ce, La, Nd, Pr, Ti,
Al, Zr, Ca, Ba, Sr, Mg, C și N, în care X este cuprins între 0,001 și 99% în greutate față de
39 greutatea aliajului și în care Y este cuprins între 0,001 și 50% în greutate față de aliaj, și
aliajul menționat conținând în plus între 0,001 și 2% în greutate oxigen și/sau între 0,001 și
41 2% în greutate sulf, aliajul menționat conținând cel puțin 10³ particule de incluziune pe mm³,
constând din oxizi și/sau sulfuri și/sau nitruri și/sau carburi ale unuia sau ale mai multora
43 dintre elementele Y și/sau unul sau mai multe dintre elementele X Cr, Mn, și Si în plus față
de Fe, particulele de incluziune, menționate, având un diametru mediu mai mic de 10 μm ,
45 fiind adăugate la oțelul topit, într-o cantitate cuprinsă între 0,01 și 5% în greutate față de
greutatea oțelului, după care oțelul este turnat.

RO 121137 B1

2. Metodă conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** aliajul FeXY, adăugat la oțelul topit, conține cel puțin 1% în greutate din elementele X. 1
3. Metodă conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizată prin aceea că** aliajul FeXY, adăugat la oțelul topit, conține 5 la 50% în greutate Fe, 20 la 94% în greutate elemente X și 0,01 la 30% în greutate elemente Y, iar conținutul de oxigen și/sau sulf este cuprins între 0,01 și 1% în greutate față de greutatea aliajului. 3
5
4. Metodă conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizată prin aceea că** aliajul FeXY, adăugat la oțelul topit, conține cel puțin 10^5 particule de incluziune pe mm^3 , în care particulele de incluziune, menționate, au un diametru mediu mai mic de 2 μm . 7
9
5. Metodă conform revendicării 1 sau 2, **caracterizată prin aceea că** aliajul de rafinare a granulozității este adăugat la oțelul topit, într-o cantitate cuprinsă între 0,1 și 1,5% în greutate față de greutatea oțelului. 11
6. Metodă conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** aliajul de rafinare a granulozității este adăugat la oțelul topit, în oala de turnare sau în bazinul de turnare, imediat înainte de turnare sau în timpul turnării. 13
15
7. Metodă conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** aliajul de rafinare a granulozității este adăugat la oțelul topit, în forma de turnare. 17
8. Aliaj pentru rafinarea granulozității oțelului, **caracterizat prin aceea că** aliajul de rafinare are o compoziție FeXY, în care X reprezintă unul sau mai multe elemente alese din grupul constând din Cr, Mn, Si, Ni și Mo, și în care Y reprezintă unul sau mai multe elemente care formează oxizi și/sau sulfuri și/sau nitruri și/sau carburi alese din grupul constând din Ce, La, Nd, Pr, Ti, Al, Zr, Ca, Ba, Sr, Mg, C și N, în care X este cuprins între 0,001 și 99% în greutate față de greutatea aliajului și în care Y este cuprins între 0,001 și 50% în greutate față de aliaj, aliajul menționat conținând în plus între 0,001 și 2% în greutate oxigen și/sau între 0,001 și 2% în greutate sulf, aliajul menționat conținând cel puțin 10^3 particule de incluziune pe mm^3 , constând din oxizi și/sau sulfuri și/sau nitruri și/sau carburi ale unuia sau ale mai multora dintre elementele Y și/sau unul sau mai multe elemente X: Cr, Mn și Si în plus față de Fe, particulele de incluziune, menționate, având un diametru mediu mai mic de 10 μm . 19
21
23
25
27
29
9. Aliaj conform revendicării 8, **caracterizat prin aceea că** aliajul FeXY conține cel puțin 1% în greutate din elementele X. 31
10. Aliaj conform revendicării 8 sau 9, **caracterizat prin aceea că** aliajul FeXY conține 5 la 50% în greutate Fe, 20 la 94% în greutate elemente X și 0,01 la 30% în greutate elemente Y, și în care conținutul de oxigen și/sau sulf este cuprins între 0,01 și 1% în greutate față de greutatea aliajului. 33
35
11. Aliaj conform revendicării 8, **caracterizat prin aceea că** aliajul conține cel puțin 10^5 particule de incluziune pe mm^3 , particulele de incluziune, menționate, având un diametru mediu mai mic de 2 μm . 37
12. Metodă de producere a unui aliaj de rafinare a granulozității oțelului, **caracterizată prin aceea că** este realizată prin următoarele etape: 39
 - elaborarea unui aliaj topit FeX, în care X reprezintă unul sau mai multe elemente selectate din grupul constând din: Cr, Mn, Si, Ni și Mo, într-o cantitate cuprinsă între 0,001 și 99% în greutate față de aliajul de bază de FeX, restul, cu excepția impurităților, fiind Fe; 41
43
 - elaborarea unui aliaj FeXY în stare topită sau solidă, particularizată, în care X reprezintă unul sau mai multe elemente selectate din grupul constând din Cr, Mn, Si, Ni și Mo, într-o cantitate cuprinsă între 0,001 și 99% în greutate a aliajului FeXY, și în care Y reprezintă unul sau mai multe elemente selectate din grupul constând din Ce, La, Nd, Pr, Ti, 45
47

RO 121137 B1

- 1 Al, Zr, Ca, Ba, Sr, Mg, C și N, într-o cantitate cuprinsă între 0,001 și 90% în greutate a
aliajului FeXY;
- 3 - adăugarea opțională a unui oxid și/sau sulf sau a unui compus care conține sulf la
aliajul FeX topit, pentru a obține între 0,002 și 4,0% în greutate O și/sau între 0,002 și 4,0%
5 în greutate S dizolvat în aliajul topit;
- amestecarea aliajului FeX topit și a aliajului FeXY topit sau solid, în astfel de
7 cantități, încât să se obțină un aliaj topit constând din 0,001 la 99% în greutate din unul sau
mai multe dintre elementele selectate din grupul constând din: Cr, Mn, Si, Ni și Mo; 0,001
9 până la 50% în greutate din unul sau mai multe dintre elementele selectate din grupul
constând din: Ce, La, Nd, Pr, Ti, Al, Zr, Ca, Ba, Sr, Mg, C și N; 0,001 la 2% în greutate O
11 și/sau 0,001 până la 2% în greutate S, restul, cu excepția impurităților normale, fiind Fe, și
- solidificarea aliajului topit, rezultat, prin călire, pentru a forma un aliaj solid, având
13 cel puțin 10^3 particule de incluziune pe mm^3 , constând din oxizi și/sau sulfuri, și/sau nitruri
și/sau carburi, ale unuia sau ale mai multora dintre elementele Y și/sau unul sau mai multe
15 elemente X: Cr, Mn și Si în plus față de Fe, particulele de incluziune, menționate, având un
diametru mediu mai mic de 10 μm .
- 17 13. Metodă conform revendicării 12, **caracterizată prin aceea că** aliajul FeX topit și
aliajul FeXY topit sunt încălzite la o temperatură cu cel puțin 50°C peste punctele lor de
19 topire, înainte de amestecarea aliajului FeX topit și a aliajului FeXY topit.
- 21 14. Metodă conform revendicării 12, **caracterizată prin aceea că** aliajul FeX topit
este încălzit la o temperatură cu cel puțin 50°C peste punctul său de topire, înainte ca aliajul
FeXY solid, particularizat, să fie amestecat cu aliajul FeX topit.
- 23 15. Metodă conform revendicării 13, **caracterizată prin aceea că** amestecarea
aliajului FeX topit și a aliajului FeXY topit se realizează prin turnarea simultană a celor două
25 topituri, astfel încât cele două topituri să fie aduse în contact intim, una cu cealaltă.
- 27 16. Metodă conform revendicării 15, **caracterizată prin aceea că** turnarea și
amestecarea celor două topituri se realizează în interiorul unei camere închise.
- 29 17. Metodă conform revendicării 12, **caracterizată prin aceea că** aliajul topit, rezultat,
este transferat imediat după amestecare, într-o oală de turnare de așteptare, separată,
31 pentru a realiza separarea fazelor: zgură/metal și pentru îndepărtarea oricăror incluziuni mari,
înainte ca topitura să fie turnată sau călită.
- 33 18. Metodă conform revendicării 12, **caracterizată prin aceea că** aliajul topit, rezultat,
este turnat într-o formă, o cochilie de cupru, răcită cu apă, o bandă de turnare, prin granulare
cu apă, prin atomizare cu apă sau prin atomizare cu gaz.

