

P. 34.799.-

"Sintered Ni-Fe-Mg
Briquette"



338556

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCIÓN

por 20 años

a nombre de INTERNATIONAL NICKEL LIMITED

entidad / ~~de nacionalidad~~ británica

con domicilio en Thames House, Millbank, Londres, Inglaterra

por: "UN METODO DE PRODUCIR UNA BRIQUETA"



La presente invención se refiere a agentes de adición de níquel-magnesio, particularmente adecuados para introducir magnesio en metales fundidos, y al tratamiento de metales fundidos con estos agentes.

5

En los últimos años, la introducción de magnesio en hierro fundido ha llegado a ser llevada ampliamente a la práctica, tanto para producir fundición grafitica esferoidal, en la que el grafito se hace esferoidal mediante magnesio retenido, como para otros fines. Es bien sabido ahora que para asegurar que el grafito formado en la fundición, ya sea por solidificación o durante un tratamiento térmico de grafitación, sea esferoidal, requiere generalmente un contenido de magnesio retenido de hasta aproximadamente 0,1%, por ejemplo de 0,04 a 0,08%.

10

15

La utilidad de un material de adición para introducir magnesio en el hierro fundido puede ser medida en términos de su "eficacia", definida de la siguiente forma:

$$\text{Eficacia (\%)} = \frac{\text{recuperación de Mg (\%)} \times \text{contenido de magnesio en la aleación (\%)}}{100}$$

20

donde

$$\text{Recuperación de Mg (\%)} = \frac{\text{Mg residual (\%)} + \frac{3}{4} (\text{azufre inicial}) (\%) \times 100}{\text{Mg añadido (\%)}}$$

25

El magnesio no puede ser introducido como tal en el hierro fundido, debido a la violencia de la reacción, y la práctica usual consiste en introducirlo como aleación con otro metal. Todas las aleaciones corrientemente usadas para este fin se hacen por fusión, y la producción de alea-



5 ciones de esta manera es muy molesta. Invariablemente, en
el procedimiento se pierde algo del magnesio y otros me-
tales; es imposible excluir de las aleaciones las impure-
zas e inclusiones; el magnesio de las aleaciones tiende a
segregarse, de forma que la composición de las aleaciones
no es constante; y las aleaciones, una vez formadas, han
de ser rotas en trozos pequeños, antes de que se puedan
añadir al hierro fundido. En el curso de la trituración
se pierden cantidades sustanciales de las aleaciones, co-
10 mo consecuencia de la producción de partículas finas que
no se pueden usar. A pesar de todas estas desventajas,
las aleaciones hechas por fusión son las que se usan co-
rrientemente.

15 De entre estas aleaciones formadas por fusión, las
de níquel y magnesio proporcionan ciertas ventajas, y, en
particular, el níquel es extremadamente eficaz para mode-
rar la violencia de la reacción entre el magnesio y el hie-
rro fundido. Además, a menudo es un constituyente útil en
la fundición formada. La aleación normal que contiene ní-
20 quel, de las que se usan, contiene aproximadamente 15% de
magnesio. Esta aleación tiene muchas ventajas.

25 Las aleaciones de níquel-magnesio que contienen ma-
yor proporción de magnesio tienen densidades menores que
la aleación con 15% de magnesio, y, para evitar pérdidas
excesivas de magnesio, han de ser mantenidas por debajo
de la superficie de la masa fundida, mediante un inmersor,
mientras reaccionan con el hierro fundido. Cuando son añ-
30 didas por inmersión, la eficacia de tales aleaciones de
níquel-magnesio es grande, y generalmente es mayor que la
obtenida por adición directa de la aleación normal con



15% de magnesio. De todas formas, estas aleaciones con mucho magnesio no son muy usadas, en gran parte debido a que son muy difíciles de producir comercialmente por técnicas de fusión. Las pérdidas de fusión son grandes, y la segregación del magnesio en los lingotes de colada de níquel-magnesio tiene lugar fácilmente.

También se han hecho diversas propuestas para producir agentes de adición que contienen magnesio, por compactación de polvo de magnesio con otros polvos, con o sin subsiguiente sinterización de los productos compactos. Cuando se añaden los productos compactos, como tales, al hierro fundido, la recuperación de magnesio y la eficacia tienden a ser bajas, ambas.

El objeto de la invención es producir un agente de adición de níquel-magnesio, que puede producirse por métodos de metalurgia de polvos, en formas y tamaños adecuados para la adición directa a hierro fundido u otros metales, y por tanto sin las pérdidas que tienen lugar durante la fusión o cuando se machacan las zamarras; y que proporcionará excelentes recuperaciones de magnesio.

Según la invención, se hace un agente de adición en forma de briquetas sinterizadas que contienen de 4 a 20% de magnesio, de 0 a 25% de hierro y de 0 a 2% de carbono, siendo níquel sustancialmente todo el resto. Tiene una porosidad de 20 a 50%, y un tamaño medio de poros de 50 a 500 micras. Se halla que, con tal de que la porosidad y el tamaño de poro estén dentro de estos límites, la recuperación de magnesio es buena. Además, sorprendentemente, es posible hacer tales briquetas sin ninguna pérdida importante de magnesio durante la sinterización.



Es muy deseable que un agente de adición para hierro fundido no flote en el hierro, ya que si es puesto en la cuchara de colada antes de ser vertido el hierro en la cuchara, no habrá necesidad de mantenerlo debajo mediante un inmersor. Se ha hallado, sorprendentemente, que la tendencia de las briquetas a flotar depende de su forma geométrica, y que para hacer mínima esta tendencia, la forma de las briquetas, según otra característica de la invención, debe ser tal que la relación entre área superficial y volumen sea al menos 8:1. Además, el contenido de hierro no debe ser mayor del 15%.

El control de la porosidad y tamaño de poros se puede obtener por elección correcta de las condiciones de manufactura, en la que se incluyen la formación de una mezcla de polvo, compresión de la misma formando productos compactos de forma y tamaño deseados, y sinterización de los productos compactos. El níquel debe ser polvo de níquel carbonilo, que tenga un tamaño de partícula no mayor de 10 micras, y preferiblemente no mayor de 7 micras, ya que así se facilita la operación de compresión, y se producen productos compactos de gran resistencia. Es particularmente adecuado el polvo de níquel carbonilo que tiene un tamaño medio de partícula igual a 5 micras. El polvo de níquel carbonilo está casi completamente exento de azufre y oxígeno. Ello es ventajoso, ya que se halla que las cantidades de oxígeno en el polvo de níquel mayores de 0,75% interfieren con la operación de sinterización y con la recuperación de magnesio, cuando el material sinterizado es añadido al hierro fundido.

El magnesio debe ser un polvo que tenga un tamaño



medio de partícula de al menos 40 micras, pero no más de 1000 micras; preferiblemente tiene un tamaño medio de partícula de al menos 200 micras, ya que se halla que el uso de polvos de magnesio más finos produce unos agentes finales sinterizados que tienen un tamaño medio de poro más fino, y características de adición menos deseables.

El hierro, si lo hay, debe tener un tamaño medio de partícula no mayor de 150 micras, y puede ser polvo de hierro carbonilo, u óxido de hierro reducido.

Al hacer los productos compactos, es deseable comprimirlos isostáticamente, es decir, someterlos a la misma presión por todas partes. Esto se puede hacer convenientemente en moldes de caucho formados por cavidades tipo taza, en un bloque de caucho. Un cierto número de tales bloques, cada uno de ellos con sus cavidades llenas de mezcla de polvo, se puede apilar en una envolvente de caucho, y luego se puede someter la envolvente a la presión de compactación.

Los productos compactos se deben sinterizar en atmósfera protectora exenta de nitrógeno, por ejemplo de hidrógeno o argón, lo que evitará su oxidación. Se ha hallado que el magnesio formará nitruros cuando es calentado en atmósferas que contienen nitrógeno, y estos nitruros reaccionarán con vapor de agua, formando óxido de magnesio y amoníaco.

La temperatura de sinterización es cuestión de considerable importancia en la producción satisfactoria de las nuevas briquetas. La sinterización ha de ser del tipo en fase líquida, y, por tanto, la temperatura de sinterización ha de ser mayor de 510°C, ya que esta es la



temperatura de fusión del eutéctico de menor punto de fusión de los formados en el sistema binario níquel-magnesio. Es muy adecuada una temperatura de aproximadamente 545°C, y la temperatura ha de ser menor de 650°C. La duración de la sinterización debe ser suficiente para provocar una sinterización sustancialmente total en fase líquida, en toda la sección transversal del producto compacto. Son satisfactorios los tiempos de sinterización de aproximadamente 24 min por cm de sección transversal.

Se halla que si las briquetas sinterizadas se enfrían demasiado lentamente, tienden a agrietarse, y la velocidad de enfriamiento desde la temperatura de sinterización debe ser de al menos 1°C por minuto.

A continuación se presentan algunos ejemplos.

Ejemplo 1

Se hicieron aproximadamente 14 kg de briquetas cilíndricas de níquel-magnesio, que contenían 15% de magnesio, a partir de polvo fino de níquel carbonilo de 5 micras de tamaño medio de partícula, y polvo de magnesio de 200 a 830 micras de tamaño de partícula, por compresión a productos compactos, a presión de 2100 kg/cm², en moldes de caucho, y sinterización de los productos compactos, a 540°C, en hidrógeno. Después de sinterizar, las briquetas tenían un tamaño medio de poros de 300 a 400 micras, y una porosidad de aproximadamente 30%. Las briquetas, que tenían 16,6 mm de diámetro y 25,4 mm de altura, y por tanto tenían una relación superficie a volumen igual a 8,14:1, fueron usadas en la producción de fundición grafitica esferoidal. El hierro fundido contenía 3,58% de carbono, 2,36% de silicio, 0,1% de manganeso, 0,011% de azufre y

338556



0,005% de fósforo, siendo hierro el resto. Se sangraron de una vez aproximadamente 136 kg de hierro fundido, a una temperatura de 1538 a 1566°C, a una cuchara de colada en que se habían puesto aproximadamente 1,6 kg de briquetas. Ninguna de las briquetas flotó, y se obtuvieron buenas piezas de fundición con el grafito en forma esferoidal, después de inocular el hierro tratado con 0,15% de silicio, antes de hacer la colada.

Ejemplo 2

Se hicieron briquetas de níquel-magnesio y níquel-hierro-magnesio, de composiciones diferentes, como en el Ejemplo 1, partiendo de mezclas de polvo fino de níquel carbonilo de 5 micras de tamaño medio de partícula, polvo de magnesio de 200 a 830 micras de tamaño de partícula, y polvo de hierro reducido con hidrógeno, de menos de 50 micras de tamaño de partícula. Las composiciones de las briquetas resultantes se exponen en la Tabla 1. Todas ellas tenían porosidades y tamaños de poro según la invención, y eran muy resistentes.



17
Tabla 1

Aleación nº	% de Mg	% de Fe	% de Ni	Relación área superficial a volumen
1	4	-	El resto	6,3 : 1
2	7,4	-	"	"
3	10,7	-	"	"
4	16	-	"	"
5	15	10	"	8,14 : 1
6	15	15	"	"
7	15	20	"	"
8	15	25	"	"
9	17	-	"	"

Las briquetas hechas con las aleaciones 1 a 4 fueron cilindros de 25,4 mm de diámetro y 22,3 mm de espesor, y las hechas con las aleaciones 5 a 9 tuvieron 16,5 mm de diámetro y 25,4 mm de espesor.

Se usaron las briquetas para tratar hierro fundido que contenía 3,5% de carbono, 2,3% de silicio, 0,25% de manganeso, 0,012% de azufre y 0,005% de fósforo, siendo hierro el resto, poniendo las briquetas en una cuchara de colada, y vertiendo sobre ellas el hierro fundido, Con el metal de cada masa fundida tratada se hicieron coladas. Las piezas de colada resultantes, que contenían magnesio, fueron analizadas para determinar el magnesio, y los análisis y recuperaciones de magnesio calculadas se muestran en la Tabla 2, en la que también se indican las temperaturas de sangrado del hierro fundido.

338556

Tabla 2

Aleación nº	Temperatura de sangrado, °C	% de magnesio añadido	% de magnesio recuperado en el hierro	% de recu- peración de magnesio	Comentarios
1	1532	0,076	0,067	88	Flotó ligeramente
2	1524	0,077	0,060	77	Disuelto
3	1510	0,095	0,075	79	Flotó ligeramente
4	1510	0,135	0,076	56	Flotó
5	1483	0,139	0,096	69	Disuelto
6	1510	0,127	0,072	57,6	Disuelto
7	1510	0,130	0,071	54,6	Flotó
8	1483	0,138	0,051	37	Flotó
9	1483	0,142	0,099	69,7	Disuelto



338556



Se verá que las briquetas hechas de las aleaciones nº 7 y 8, que contenían 20% y 25% de hierro, respectivamente, flotaron y dieron recuperaciones de magnesio materialmente menores que las briquetas de las aleaciones nº 5 y 9, que contenían 10% y 0% de hierro, respectivamente.

Se usó de forma similar un producto compacto, no sinterizado, de la aleación nº 4, para introducir 0,126% de magnesio en el hierro sangrado a 1515°C; el magnesio hallado en el hierro fué 0,059%, siendo la recuperación, por tanto, igual a solo el 47%.

Ejemplo 3

La conveniencia de una relación superficie-volumen al menos igual a 8:1 es mostrada además por los resultados obtenidos con briquetas de 85% de níquel y 15% de magnesio, hechas como en los ejemplos 1 y 2, y que tienen una variedad de formas y tamaños. Estas briquetas fueron empleadas para tratar tandas de 68 kg de hierro fundido, vertiendo el hierro fundido, a temperatura de aproximadamente 1510°C, sobre aproximadamente 0,6 kg de briquetas sinterizadas, en una cuchara de colada. Las formas y dimensiones, y las relaciones entre área superficial y volumen, resultantes de estas dimensiones, se indican en la tabla siguiente, en la que se indica también si las briquetas flotaron o no flotaron.

338556

Tabla 3

Forma y dimensiones de las briquetas	Relación de área superficial a volumen	Observaciones
Forma de estrella de cuatro puntas, de 22,3 mm de espesor	9,5 a 1	No flotaron
Briqueta hueca de 25,4 mm de diámetro y 22,3 mm de espesor, agujero central longitudinal de 11,2 mm	9,4 a 1	No flotaron
25,4 mm de diámetro y 11,4 mm de espesor	8,43 a 1	No flotaron
16,5 mm de diámetro y 25,4 mm de espesor	8,14 a 1	No flotaron
25,4 mm de diámetro y 22,3 mm de espesor	6,3 a 1	Flotaron
39,2 mm de diámetro y 30,7 mm de espesor	4,26 a 1	Flotaron



338556



Las briquetas hechas según la invención son útiles para el fin de introducir magnesio no solo en hierro, sino también en masas fundidas de otros metales, por ejemplo en níquel, cobre y aleaciones de base férrea, para desoxidación, desulfuración, aleación y otros fines.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 29 de Marzo de 1966, bajo el número 538.197, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

1ª.- Un método de producir una briketa que tiene una porosidad de 20 a 50%, y un tamaño medio de poro de 50 a 500 micras, y es adecuada para introducir magnesio en hierro fundido, que comprende formar una mezcla de polvo, con de 4 a 20% en peso de polvo de magnesio que tiene un tamaño de partícula de al menos 40 micras, y de 0 a 25% de polvo de hierro que tiene un tamaño de partícula no mayor de 150 micras, siendo el resto polvo de níquel carbonilo de tamaño de partícula no mayor de 10 micras; comprimir en frío la mezcla, formando productos compactos; calentar los productos compactos en atmósfera protectora

20

25

5.5.67

- 13 -

338556



exenta de nitrógeno, a temperatura de al menos 510°C, pero menor de 650°C, para provocar la sinterización en fase líquida; y enfriar la briqueta con la suficiente rapidez para evitar su agrietamiento.

5 2º.- Un método según la reivindicación 1, en el que la mezcla de polvo contiene de 0 a 15% de hierro, y se le da forma de briqueta que tiene una relación entre área superficial y volumen al menos igual a 8:1.

10 3º.- Un método según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el polvo de níquel tiene un tamaño medio de partícula igual a 5 micras.

15 4º.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polvo de magnesio tiene un tamaño medio de partícula no mayor de 1000 micras.

5º.- Un método según la reivindicación 4, en el que el polvo de magnesio tiene un tamaño medio de partícula de al menos 200 micras.

20 6º.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la atmósfera protectora es hidrógeno o argon, y la temperatura de sinterización es de aproximadamente 540°C.

25 7º.- Un procedimiento para producir fundición grafitica esferoidal, en el que es introducido en hierro fundido magnesio en forma de briquetas y en una cantidad eficaz para hacer esferoidal al grafito en el hierro solidificado, siendo retenido el magnesio en el hierro solidificado en una cantidad que no excede del 0,1%.

8º.- Un método de producir una briqueta.

338556

17 MAY 1956

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid,

17 MAY 1956

P.A.

Alberto del Escorial
F. B. G.

5.5.67
AVS.

338556