

por lo menos 2000 mm junto con un gas de sustentación neutro. Medio de tratamiento cálcico significa aquí calcio finemente granulado y composiciones cálcicas finemente granuladas, por ejemplo aleaciones de soporte de calcio como carburo cálcico, calcio-silicio con un 30% Ca, 60% Si, 10% Fe, o aquellas que además de silicio contienen también aluminio y manganeso. Como gas de sustentación se emplea por ejemplo argón. El revestimiento puede constar por ejemplo de magnesita, alúmina o preferentemente dolomia. La escoria puede estar compuesta de -
10 CaO, CaF₂, Al₂O₃ y contener pequeños porcentajes (menos del 5%) de FeO, SiO₂, MnO, por ejemplo en la composición: CaO aproximadamente 50%, CaF₂ aproximadamente 20%, Al₂O₃ aproximadamente 12%, SiO₂ aproximadamente 10%, FeO aproximadamente 0,5%, el resto MnO, P₂O₅ etc.

15 Dentro del marco de las medidas conocidas por la práctica, el medio de tratamiento cálcico entra en la reacción de depuración fluyendo en cierto modo más o menos sin retención en un equilibrio constante entre la alimentación y el consumo por la reacción de depuración, dependiendo la velocidad de la
20 reacción de los parametros termodinámicos y de cinética de reacción del sistema. Lo que se introduce de medio de tratamiento cálcico también se consume. En comparación con procedimientos más antiguos, en los que el medio de tratamiento cálcico para una colada de acero de un volumen predeterminado se
25 introduce por ejemplo en una cantidad de 2 kilos por tonelada de una sola vez en la colada de acero, se puede economizar así

considerablemente el medio de tratamiento cálcico (que ya apenas se evapora sin ser aprovechado) y por otra parte se puede mejorar el desulfuramiento. Las características de tenacidad del acero fabricado, medidas por la llamada estricción de rotura, son tan elevadas (pero tampoco más elevadas) de lo que resulta del contenido de azufre que se consigue por la reacción de depuración. El aumento de la estricción es por lo tanto solamente una adaptación al reducido contenido de azufre. La isotropía de las características de tenacidad del acero (después de su laminación en forma de chapas, bandas y perfiles) necesita ser mejorada. En cuanto a los detalles, conviene comentar con respecto al estado de la técnica lo siguiente:

Es sabido que el calcio es un medio de desoxidación y desulfurización muy fuerte para masas fundidas de acero. Pero el aprovechamiento de este elemento para las reacciones deseadas es relativamente pequeño debido a la presión elevada del vapor a las temperaturas del acero líquido. También es sabido que con el empleo de aleaciones de soporte cálcicas, que por regla general contienen todavía Si, Al y Mn, se realiza una modificación y separación de las inclusiones óxidas contenidas en el acero, lo que da lugar a una mejora del grado de pureza del acero y por lo tanto también a una mejora de su estricción y a una disminución de la anisotropía, debida a la deformación del material, precisamente en el sentido de las explicaciones precedentes. A este contexto pertenece la medida arriba descrita de aumentar por medio de la inyección de medios de tratamiento cálcicos en coladas de acero el aprovechamiento del

calcio para la desoxidación y desulfurización, de modo que para el mismo efecto se necesita la adición de cantidades considerablemente menores. En los procedimientos conocidos de este tipo en la mayoría de los casos está en primer lugar la depuración del acero de inclusiones óxidas (véase solicitud de patente austriaca 18 B, 42/01 A 10231/68), mientras debido a las adiciones limitadas de calcio la desulfurización forma un efecto secundario. En otro procedimiento del tipo descrito (véase publicación alemana 2 209 902) se indican condiciones que hacen posible una optimización del aprovechamiento del calcio para la desulfurización del acero, mientras la modificación de los óxidos del baño de acero es un efecto secundario. Esto ya se desprende del hecho de que además de las aleaciones desoxidantes cálcicas que en lo demás son usuales, se emplea también el carburo de calcio. En lo demás prevalece entre los técnicos la opinión (véase Neue Hütte 1971, página 73, arriba a la derecha) de que en el tratamiento cálcico de coladas de acero el calcio no se distribuye de un modo uniforme en la colada, por lo que se considera como factor negativo el que el rendimiento es pequeño.

Ni con los métodos habituales de la adición del medio de tratamiento cálcico ni con los dos mencionados procedimientos para un aprovechamiento mayor del calcio se consiguió una mejora de la estricción de rotura de los materiales, es decir de sus características de tenacidad, que rebasara la medida correspondiente a la desulfurización y a la modificación del contenido de óxido del acero. Tampoco se podía esperar otra cosa, porque los óxidos y los sulfuros a base de la misma valoración

del grazo de pureza, según se sabe poseen también la misma peligrosidad e influyen de un modo correspondiente en las características de tenacidad. La cantidad del medio de tratamiento cálcico que se necesita para la reacción de depuración se calcula de acuerdo con las reglas usuales (M. Wahlster, A. Choudhury, H. Knahl, A. Freissmuth, Radex-Rundschau (1969) cuaderno 2 páginas 478 a 494) teniendo en cuenta las condiciones estequiométricas.

El invento tiene el objeto de mejorar el procedimiento arriba descrito de tal manera que se pueden fabricar aceros cuya estricción es considerablemente mejor de lo que resulta del contenido de azufre del acero tratado.

El invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de acero con características de tenacidad aumentadas, especialmente con estricción aumentada, para lo cual una colada inicial de acero conteniendo azufre es desoxidada y tal vez mezclada con elementos de aleación, y esta colada desoxidada de acero es tratada con un medio de tratamiento cálcico en el sentido de una reacción de depuración con reducción del contenido de azufre, y esto en un caldero de colada con revestimiento libre de ácido silícico y después de cubrir la colada con una escoria sintética libre de ácido silícico ($<5\% \text{SiO}_2$), para lo cual además la cantidad del medio de tratamiento cálcico necesaria para el tratamiento de depuración es insuflada en la colada de acero finamente granulada junto con un gas de sustentación a una profundidad de por lo menos 2000 mm.

El invento consiste en que el medio de tratamiento -

cálcico se introduce en la reacción de depuración con escasez. Si el medio de tratamiento cálcico se añade a una colada de acero a tratar de una sola vez en la cantidad habitual, existe para un lapso de tiempo considerable del tratamiento y de la reacción de depuración en cierto modo un acopio del medio de tratamiento cálcico dentro de la colada de acero (que en gran parte se evapora sin producir efecto). El calcio se retiene en cierto modo ante la reacción. En el procedimiento arriba descrito de este tipo de alimentación y el consumo se encuentran en todo momento más o menos en el equilibrio ya mencionado. En cambio de acuerdo con el invento se trabaja con una escasez, lo que significa que la reacción de depuración por unidad de tiempo (sin que se evaporen cantidades considerables del medio de tratamiento cálcico) pudiere consumir notablemente más del medio de tratamiento cálcico que lo que se aporta. Con esto; de acuerdo con el invento, rigen otras condiciones termodinámicas y de cinética de reacción muy distintas que dentro del marco de las medidas conocidas. El resultado es sorprendente: El acero fabricado muestra valores de estricción que son considerablemente más altos de lo que resulta del contenido de azufre. Aparte de esto, el acero fabricado de acuerdo con el invento se distingue por una isotropía elevada de sus características mecánicas después de la laminación. Cae dentro del marco del invento el que durante la introducción del medio de tratamiento cálcico se mantiene una presión negativa, lo que muchas veces permite reducir la profundidad de la inyección.

En el procedimiento de acuerdo con el invento la de

soxidación puede realizarse en el mismo caldero de colada como también el tratamiento con el medio de tratamiento cálcico. Pero también se puede trabajar en calderos de colada diferentes, uno para la desoxidación y tal vez la adición de elementos de aleación y otro para el tratamiento con el medio de tratamiento cálcico. Por fin existe la posibilidad de realizar en un caldero de colada la desoxidación y al caldero de colada en el que se realiza la introducción del medio de tratamiento cálcico añadir también los elementos de aleación. La introducción del medio de tratamiento cálcico se realiza a través del fondo del caldero de colada o por medio de una lanza. La propia desoxidación, que tiene lugar previamente al tratamiento con calcio en escasez, se realiza en forma conocida, por ejemplo también mediante adición de CaSi solamente o en combinación con otros elementos desoxidantes, como Si, Mn, Al, Ti, etc. Por otro lado, después de efectuada la introducción del medio de tratamiento cálcico con escasez pueden añadirse a la colada otros elementos de aleación. Estos elementos de aleación pueden ser también metales que debido a su gran afinidad al oxígeno se utilizan en lo demás también para la desoxidación, como por ejemplo Mn, Si, Ti, Zr, Al, pero que en este caso, debido al descenso previo del contenido de oxígeno disuelto en la colada, han perdido su efecto desoxidante.

Por regla general el procedimiento de acuerdo con el invento, quiere decir la introducción del medio de tratamiento cálcico con escasez, se continuará hasta que se haya conseguido un contenido final de azufre de menos de 0,015 preferente -

mente de menos de 0,010% en peso. Según otra regla la introducción con escasez se realiza hasta que se ha alcanzado un grado de desulfurización de por lo menos un 60%. Siempre es recomendable que el medio de tratamiento cálcico se introduzca en la colada de acero a la mayor profundidad posible. De acuerdo con la forma de realización preferida del invento, en este sentido se introduce el medio de tratamiento cálcico en la colada de -
5 acero a una profundidad de unos 2700 mm o más. En la mayoría - de los casos se consigue en la práctica el objetivo deseado mediante una regla numéricamente especificada que indica que el
10 medio de tratamiento cálcico debe introducirse en la reacción de depuración por espacio de por lo menos 5 minutos en una cantidad de más de 0,6 kilos de calcio por tonelada de acero. De importancia especial para el logro y la optimación del efecto
15 apetecido del aumento de la estricción es la combinación de las reglas que se acaban de indicar.

El invento parte del conocimiento de que con los - procedimientos descritos al principio para la desoxidación y la desulfurización por medio de calcio no se registra una mejora de las características de tenacidad que supere lo esperado ni una disminución notable de la anisotropia. Esto se refiere tanto a los procedimientos en los que el medio de tratamiento cálcico se añade a la colada en una sola vez, como también a los procedimientos en los que este medio es inyectado a una -
20 profundidad grande del baño. De un modo sorprendente resulta que los materiales procedentes de coladas de acero que habían sido desulfurizadas en un caldero de colada con revestimiento
25

básico mediante la inyección de composiciones de calcio en sola-
mente 3 minutos de aproximadamente un 0,020% S a 0,005% S, se -
comportaban notablemente peor que aquellos materiales en cuya
colada, siendo la cantidad añadida de Ca y el contenido final
5 de azufre iguales, se había estrangulado la velocidad de adición
de Ca, de modo que esta era de unos 8 a 10 minutos. Además se
demostró que materiales procedentes de coladas de acero, que -
habían sido desulfurizado de aproximadamente un 0,025% S a apro-
ximadamente un 0,010% S, tenían tenacidades más altas que aque-
llos cuyas coladas habían sido desulfurizadas en el mismo tiem-
10 po pero con una adición menor de aproximadamente un 0,015 a -
0,010% S. Tratándose de revestimientos del caldero de tratamien-
to con material refractario o con material de alto contenido -
de alúmina con aproximadamente un 70 % de Al_2O_3 y el resto - -
15 SiO_2 , como por ejemplo mullita o bauxita, no se observó este -
efecto, mientras con el empleo de magnesita, alúmina (más del
90 % Al_2O_3) y la dolomia, empleada preferentemente como reves-
timiento de calderos de colada, los efectos eran considerables
si el grado de desulfurización era más del 60 % y si el conte-
20 nido final de azufre así conseguido era menor de 0,012 % S, -
preferentemente menor de 0,010 % S, y el Ca se inyectaba en una
cantidad de por lo menos 0m6 Kilos Ca por tonelada de acero du-
rante un tiempo de por lo menos 5 minutos. De un examen micros-
cópico de los aceros sometidos a un tratamiento posterior de -
25 acuerdo con el invento, resultó que ya con contenidos de azufre
de menos del 0,012 % S ya no se presentaban inclusiones manga-
neso-sulfúricas que de otro modo existen bajo estas condiciones

de concentración. El grado de pureza sulfúrica correspondía por lo tanto al índice cero y es igual a aquel de aceros libres de azufre. También el contenido total de oxígeno de estos aceros era notablemente bajo, siendo de menos de 15 ppm.

5 Inclusiones óxidas conteniendo ácido silícico ya no fueron encontradas.

EJEMPLOS:

- 1) Una comparación de la anisotropía de la resiliencia a 20°C de acero del grupo St. 52-3 con aproximadamente 0,005% S -
10 demuestra que de un modo sorprendente por el procedimiento de acuerdo con el invento se alcanzaron valores que son comparables con un acero correspondiente refundido por el procedimiento de refundición al horno eléctrico.
- 2) Una comparación de aceros del grupo St 52-3 en forma de -
15 chapas, cuya desulfurización se había realizado por inyección de aleaciones de Ca a una profundidad de 2700 mm del baño, demuestra claramente que también tratándose de contenidos de azu
20 fre alrededor de 0,010 % S, de acuerdo con el procedimiento del invento se consiguen, especialmente en sentido vertical con referencia al espesor de la chapa, características de tenacidad considerablemente mejores, como por ejemplo dilatación y estricción de rotura. Después del tratamiento las coladas (siempre 110 t) fueron fundidas en desbastes planos por colada en coquilla y elaboradas posteriormente en chapas.

25 En dos coladas (1 y 2) se realizó la desulfurización por la inyección de carburo de calcio en un tiempo de -

aproximadamente 3 min., desulfurizándose

la colada 1 con 0,5 kilos Ca por tonelada de acero desde 0,032 % S hasta 0,019 % S = 40,6 % y

5 la colada 2 con 0,4 kilos Ca por tonelada de acero desde 0,015 % S hasta 0,010 % S = 33,3 %

obteniéndose las características de tenacidad siguientes referentes a la dilatación y a la estricción de rotura en relación con el grueso de chapa:

	δ_5	ψ
10 colada 1:	11 %	14,4 %
colada 2:	16,1 %	34,1 %

Las coladas 3 y 4 fueron desulfurizadas por el procedimiento de acuerdo con el invento por la inyección de carburo de calcio en un tiempo de aproximadamente 8 min, a saber

15 la colada 3 con 0,7 kilos Ca por tonelada de acero desde 0,046 % S hasta 0,015 % S = 67 %

la colada 4 con 0,8 kilos Ca por tonelada de acero desde 0,036 % S hasta 0,009 % S = 75 %

20 A pesar de ser los contenidos finales de azufre comparables, se obtuvieron en comparación con las coladas 1 y 2 valores considerablemente más elevados para la dilatación y la estricción de rotura en la dirección del grueso de las chapas:

	δ_5	ψ
colada 3:	30,1 %	61,4 %
25 colada 4:	31,2 %	70,5 %

El aumento de las características de tenacidad por el procedimiento de acuerdo con el invento importa por lo tanto más del 100%.

5 Todo esto lo explica la representación gráfica adjunta como Figura 1: Como abscisa se registró el contenido de azufre y como ordenada la estricción de rotura en dirección del - grueso de la chapa. La curva I indica en dependencia del conte- 10 nido de azufre la estricción de un acero que en el tratamiento de una determinada colada de acero se consigue por el procedi- miento convencional descrito al principio. La curva II corres- ponde a exactamente la misma colada de acero al ser tratada de acuerdo con el procedimiento del invento. También la cantidad del medio de tratamiento añadido es igual. Diferente es única- 15 mente el tiempo del tratamiento. Este es para la curva II en un coeficiente 2 mayor que para la curva I. El medio de tratamien- to cálcico se introdujo para la curva II con escasez.

Figura 2 un dispositivo posible de acuerdo con el invento para la introducción de medios de tratamiento finamente gra- 20 nulados en coladas de acero, parcialmente en sección.

El dispositivo representado en la Figura 2 sirve para la introducción de medios de tratamiento cálcico finamente gra- 25 nulados, especialmente de medios de desulfurización finamente - granulados y medios de nitruración en masas fundidas de acero con ayuda de un gas de sustentación. El dispositivo está dise- ñado de tal manera que el medio de tratamiento cálcico puede in- troducirse de un modo seguro y definido con escasez. En su es- tructura fundamental el dispositivo consta en primer lugar de -

la bstería de gas de sustentación 1, del dispositivo 2 para el medio de tratamiento cálcico finamente granulado, de un suspensador 5 dispuesto en lo más profundo del depósito y provisto de una tubuladura 3 para la alimentación del gas de sustentación y de un salidero 4 para la suspensión, así como de la lanza de inmersión 6 que a través de un conducto de transporte 7 para la corriente de la suspensión está comunicada con el salidero 4 del suspensador 5.

N O T A

10 Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1.- Procedimiento para la fabricación de acero con características de tenacidad aumentadas, caracterizado porque para conseguir dichas características de tenacidad aumentadas, especialmente con estricción aumentada, una colada inicial de acero conteniendo azufre es desoxidada y tal vez mezclada con elementos de aleación, y esta colada de acero desoxidada es tratada con un medio de tratamiento cálcico en el sentido de una reacción de depuración con reducción del contenido de azufre en un caldero de colada con revestimiento libre de ácido silícico y cubierto con una escoria sintética libre de ácido silícico, para lo cual además la cantidad del medio cálcico necesaria para el tratamiento es insuflada finamente granulada a una profundidad de por lo menos 2000 mm junto con un gas de sustentación neutro, siendo el medio de tratamiento cálcico introducido en la reacción de depuración con escasez.

15
20
25

2.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el medio de tratamiento cálcico es introducido en la reacción de depuración hasta que se ha obtenido un contenido final de azufre de menos de 0,015 preferentemente de menos del 0,010% en peso.

3.- Procedimiento, de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el medio de tratamiento cálcico es introducido en la reacción de depuración hasta que se ha alcanzado un grado de desulfurización de por lo menos el 60%.

4.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el medio de tratamiento cálcico es introducido a una profundidad de unos 2700 mm o más en la colada de acero.

5.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el medio de tratamiento cálcico es introducido en la reacción de depuración durante un tiempo de por lo menos 5 min. en una cantidad de más de 0,6 kilos de calcio por tonelada de acero.

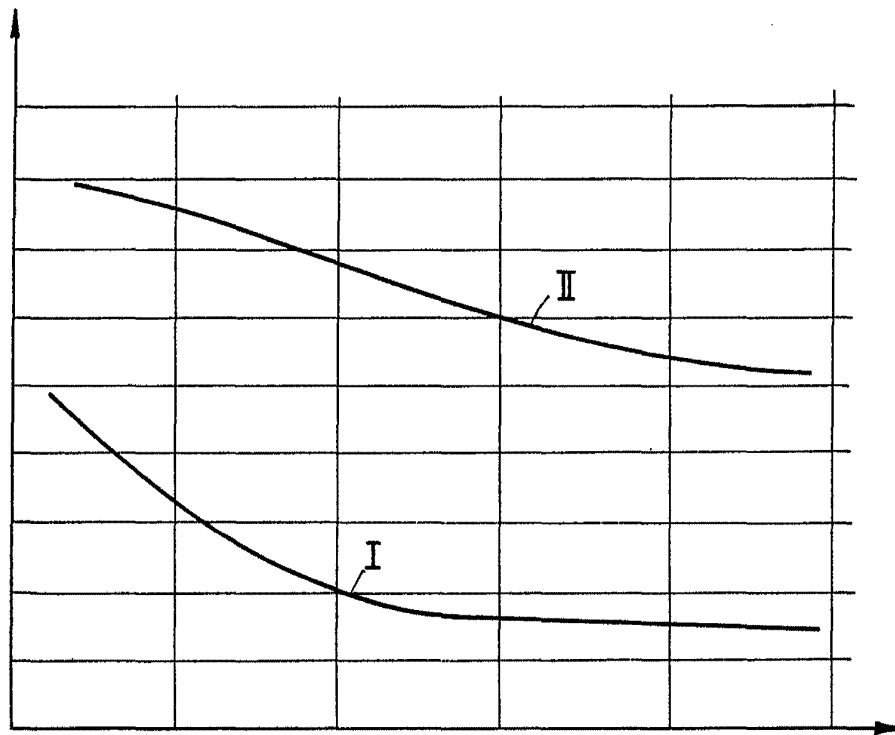
6.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ACERO CON CARACTERISTICAS DE TENACIDAD AUMENTADAS".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara y de sus correspondientes dibujos.

Madrid 18 ABR. 1975

Juan

Fig.1

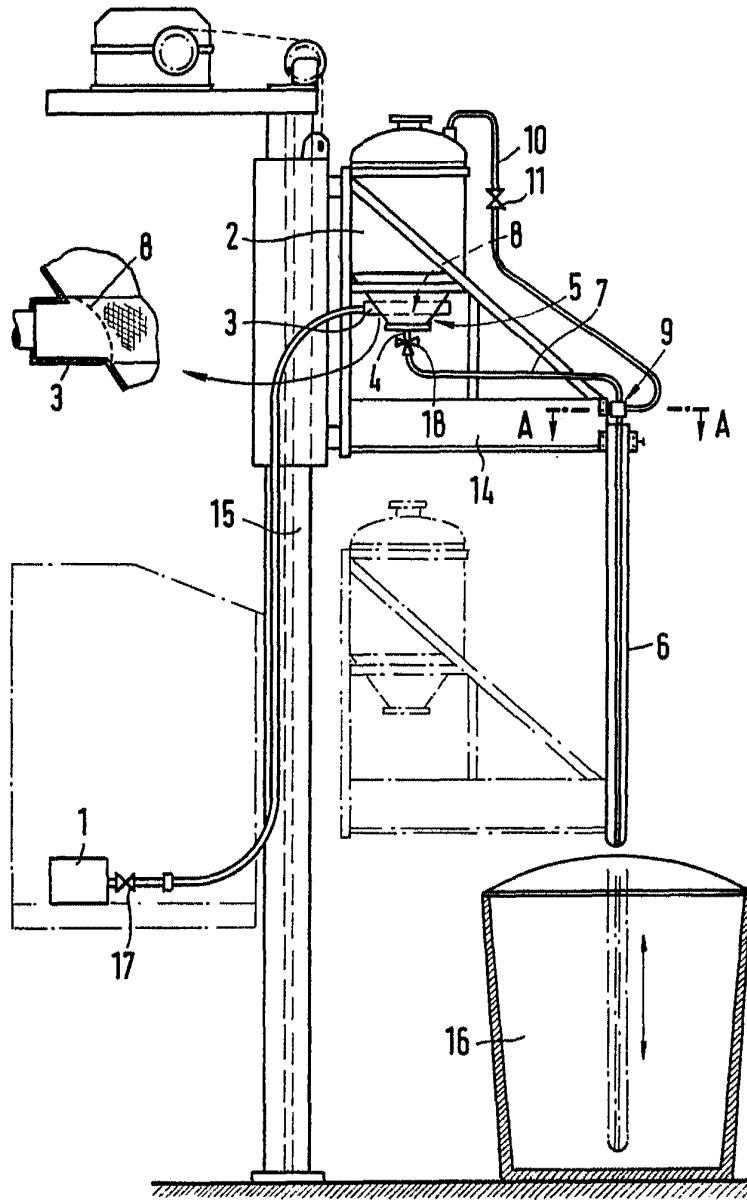


Escala variable

Madrid, 18 Abril 1975

Grande
[Signature]

Fig.2



Escala variable

Madrid 16 Abril 1975

Juan