

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	21	NUMERO	451.707	10 A I
	22	FECHA DE PRESENTACION	21-9-1976	

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.950
J/17522

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
A 7260/75	22-9-75	Austria
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C21D	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ADITIVOS PARA MASAS FUNDIDAS DE ACERO"		
71 SOLICITANTE (S)		
TREIBACHER CHEMISCHE WERKE AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
A 9330 Treibach, Kärnten, Austria		
72 INVENTOR (ES)		
Hans Zeiringer		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

P.-63.950

1 El invento concierne a un procedimiento para la prepara
ción de aditivos que contienen wolframio para masas fundidas
de acero, que se distinguen especialmente por su solubilidad
fácil, rápida y completa en el baño de acero, y además de -
5 ello favorecen la distribución homogénea del elemento de --
aleación en el baño de acero.

Es sabido que adiciones de wolframio a aceros aumentan
su dureza en caliente y su estabilidad de duración y produ-
cen una disminución de la fragilidad al revenido. Los crist
les mixtos de wolframio muy duros son vehículos de la muy -
10 elevada resistencia al desgaste de aceros aleados con wolfra
mio.

Para la preparación de aceros aleados con wolframio se
emplean, además de chatarras de recuperación que contienen
wolframio, de modo predominante ferrowolframio con 70-90%
15 de W. La densidad específica del ferrowolframio se encuentra
en general entre 13 y 16 g/cm³.

Si se añade a una masa fundida de acero ferrowolframio con
un tamaño de trozos usual de 5 a 30 mm de diámetro, la alea
ción, a causa de su elevada densidad, se hunde muy rápidamen
20 te hasta la base del horno de fusión. La disolución se efec
túa muy lentamente a causa del elevado punto de fusión de la
aleación, mayor de 2.500°C, pero sobre todo a causa de la su-
perficie, pequeña y desfavorable para la solución, de los tro
zos de ferrowolframio. Se dificultan la disolución y sobre to
25 do la homogeneización del wolframio en el baño de acero, adé
más, por la formación, que se efectúa en la solución, de com-
puestos intermetálicos, que sólo pueden ser disueltos en la
masa fundida restante mediante intensos movimientos del baño.

El invento proporciona aditivos que contienen wolframio,
30 que no poseen estas desventajas. Aditivos de acuerdo con el in

1 vento para masas fundidas de acero están caracterizados por
una densidad específica que es aproximadamente igual o prefe-
2 ribilmente menor que la de la masa fundida de acero, pero ma-
3 yor que la de la masa fundida de escoria, y tienen un conteni-
4 do de 20 a 95% de wolframio, 5 a 80% de hierro, 0,01 a 7% de
5 carbono e impurezas que proceden de las materias primas. A
6 causa de su consistencia a modo de esponja se distinguen por
7 una gran superficie. Además de ello, los aditivos que contie-
8 nen wolframio, de acuerdo con el invento, al ser incorporados
9 en la masa fundida de acero, por razón de su pequeña densidad
10 específica, se hunden en la escoria metálica sólo hasta el
11 límite entre fases, con lo cual se logra una rápida homogenei-
12 zación del elemento de aleación en el baño de acero, que no
13 puede lograrse en este grado mediante los aditivos que se
14 hunden en la masa fundida de acero. La composición del adi-
15 tivo de acuerdo con el invento para masas fundidas de acero
16 puede variar, dependiendo de las materias primas de partida
17 utilizadas, en los amplios límites antes mencionados de 20
18 a 95% de wolframio, 5 a 80% de hierro y 0,01 - 7% de carbono;
19 a esto se agregan las impurezas que proceden de las ma-
20 terias primas. Preferiblemente, el contenido de wolframio se
21 encuentra en el margen de 50 a 80%, el contenido de hierro se
22 encuentra en el margen de 20 a 50% y el contenido de carbono
23 se encuentra en el margen de 0,1 a 2,0% y la densidad espe-
24 cífica se encuentra entre 4,5 y 6 g/cm³.

25 El procedimiento para la preparación de estos aditivos
26 que contienen wolframio, está caracterizado porque se mez-
27 cla una materia prima que contiene wolframio con carbono, -
28 por ejemplo en forma de coque, negro de humo, antracita o
29 carbón de madera y eventualmente con hierro y/o óxidos de
30

1 hierro, en cualquier caso se modulizan o briquetean con un
aglutinante, se efectúa una calcinación con exclusión del -
aire a temperaturas de 1100-1550°C, preferiblemente 1200-
1400°C, y después del enfriamiento se somete eventualmente
5 a un tratamiento con ácidos para la eliminación de impurezas
perjudiciales para el acero.

Como materias primas para la preparación de aditivos que
contienen wolframio para masas fundidas de acero son apropia
dos todos los materiales oxídicos que contienen wolframio,
10 pero preferiblemente minerales oxídicos, cuyo contenido de
impurezas perjudiciales para el acero, que no pueden eliminar
se, no sobrepase los valores límites usuales en la industria
de ferroaleaciones. Cuando se emplean materias primas oxídi
cas, que no contienen nada de hierro, es necesario añadir -
15 éste en forma de óxidos o en forma de polvo metálico a la
mezcla de reacción antes de que se efectúe la reacción con
carbono. Si se utilizan minerales que contienen wolframio
con elevados contenidos de manganeso y azufre para la prepa
ración de aditivos que contienen wolframio, se ha manifesta
20 do como necesario, con el fin de lograr una calidad útil, so
meter al material después de la reducción a un tratamiento
químico con ácidos minerales diluídos, preferiblemente con
ácido clorhídrico diluído, eliminándose desde el producto de
reacción una gran parte del manganeso y del azufre, pero na
25 turalmente también una parte del hierro.

La preparación de los aditivos que contienen wolframio, de
acuerdo con el invento, para masas fundidas de acero se lleva
a cabo preferiblemente mezclando bien la materia prima moli
da con carbono y eventualmente con hierro y/o con óxidos de
30 hierro, y moldeando después de ello con un aglutinante, por

1 ejemplo dextrina, alquitrán o melazas, para formar nódulos
con un diámetro de 5 a 15 mm. Cuando se utilizan aglutinantes
acuosos es necesario secar los nódulos antes del proceso de
calcinación. El margen preferido de temperaturas para la reduc-
5 ción se encuentra entre 1100 y 1550°C, especialmente entre
1.200 y 1.400°C, siendo afectados en elevada medida por el
margen de temperaturas, naturalmente, el grado de la sinteri-
zación y la densidad ligada con éste.

Si la materia prima utilizada contiene grandes cantida-
10 des de elementos indeseables, tales como manganeso y azufre,
se necesita, tal como ya se ha mencionado, un tratamiento quí-
mico posterior con ácidos minerales diluidos, preferiblemente
ácido clorhídrico diluido. Haciendo circular por bombeo el áci-
do mineral conducido en contracorriente es posible eliminar
15 la mayor parte del manganeso y del azufre contenidos en los
nódulos esponjosos, así como una parte del hierro. Después del
tratamiento con ácidos los nódulos deben ser lavados y seca-
dos.

Los siguientes ejemplos deben explicar el invento con
20 mayor detalle.

Ejemplo 1: 1000 g de ferberita con 69,55% de WO_3 , 26,7%
de FeO , 1,07 % de MnO , 1,45% de SiO_2 , 0,03 % de Sn , 0,03 % de
S, 0,02 % de P y otras impurezas fueron bien mezclados con
162 g de carbono, después de lo cual la mezcla fue moldeada
25 en una bandeja de nodulización por humedecimiento con una so-
lución acuosa al 10% de dextrina para formar nódulos con diá-
metros de 5-10 mm. Los nódulos húmedos fueron secados en una
estufa de secado a 120°C y después de ello fueron calentados
en un tubo de carbón cerrado de modo estanco al aire inducti-
30 vamente a 1.250°C durante 1 hora. Para que pudieran despren-

1 derse los gases de reacción, el tubo de carbón fue cerrado me
 diante un tapón de carbón provisto con una válvula de salida.
 Tras enfriar el producto en el horno se obtuvieron 794 g de no
 dulos, que en promedio tenían una densidad específica de 5-6
 5 g/cm³. La composición del producto así obtenido era la siguien
 te: 69,5% de W, 26,2% de hierro, 1,0% de manganeso, 0,84% de
 silicio, 0,7% de carbono.

Para comprobar las ventajas que pueden lograrse de acuer
 do con el invento se prepararon en un horno de inducción 10 g
 10 de acero para herramientas X130W5 (DIN 17006) por aleado con
 el producto según el invento y comparativamente con ferrowol-
 framio (82% de W) obtenido de manera habitual. Para comprobar
 las velocidades de disolución y de homogeneización, después
 de incorporar el agente de aleación se tomaron muestras del
 15 baño de acero a intervalos de tiempo iguales, y se determinó
 el grado de disolución mediante determinación del contenido
 de wolframio. Los resultados están contenidos en la Tabla 1.

Tabla 1

% de W disuelto en el baño de acero

20		Producto según el Ejemplo 1.	Ferrowolframio con 82% de W
	Muestra después de 1 minuto	3,5	1,25
	Muestra después de 3 minutos	4,95	2,3
	Muestra después de 5 minutos	4,92	2,8
25	Muestra después de 7 minutos	4,95	3,5
	Muestra después de 9 minutos	4,95	4,5
	Muestra después de 11 minutos	4,96	4,92
	Muestra después de 13 minutos	4,95	4,95

30 Ejemplo 2: 1.000 g de ácido wolfrámico y 372 g de hema-
 tites fueron mezclados con 240 g de carbono y, tal como en el

1 Ejemplo 1, después de nodulización y secado se calcinó durante
45 minutos a 1.450°C con exclusión del aire. Se obtuvieron
1050 g de un producto con un contenido de 75,2% de W, 24,7% de
5 hierro y 0,1% de C y con una densidad media de 6-7 g/cm³. La
determinación de las velocidades de disolución y homogeneiza-
ción, llevado a cabo como en el Ejemplo 1, proporcionó los re-
sultados contenidos en la Tabla 2.

Tabla 2.% de W disuelto en el baño de acero

10	Producto según Ferrowolframio el Ejemplo 2. con 82% de W	
Muestra después de 1 minuto	3,8 1,25	
Muestra después de 3 minutos	4,96 2,3	
Muestra después de 5 minutos	4,98 2,8	
15	Muestra después de 7 minutos	4,96 3,5
Muestra después de 9 minutos	4,95 4,5	
Muestra después de 11 minutos	4,96 4,92	
Muestra después de 13 minutos	4,98 4,97	

20 Ejemplo 3: 1000 g de wolframita con una composición de
64,9% de WO₃, 18,0% de FeO, 8,35% de MnO, 0,16% de Sn, 0,4%
de P, 0,72% de S y otras impurezas, fueron mezclados con 150
g de carbono y moldeados para formar nódulos igual que en el
Ejemplo 1, y tras secar fueron calcinados con exclusión del
aire a 1150°C durante $\frac{1}{2}$ hora. 752 g del producto así obtenido
25 tenían la siguiente composición: 68,4% de wolframio, 18,6% de
hierro, 8,67% de manganeso, 0,04 % de estaño, 0,05% de fósfo-
ro, 0,72% de azufre. La densidad del producto se encontraba
entre 3 y 4 g/cm³. Para la eliminación de impurezas perjudi-
ciales para el acero en el producto de reacción, los nódulos
30 fueron tratados con HCl 1:2 de manera tal que el ácido clor-
hídrico era hecho circular por bombeo en contracorriente de

1 modo constante. Después de un tiempo de tratamiento de 30 minutos se retiró el ácido clorhídrico y los nódulos lixiviados fueron lavados con agua hasta quedar libres de ácidos. 663 g de los nódulos lixiviados y secados a 110°C tenían la siguiente
 5 te composición: 77,25% de W, 18,3% de Fe, 1,2% de Mn, 0,05% de S, 0,03% de P, 0,03% de Sn. Igual que en el Ejemplo 1 el producto fue ensayado por comprobación de las velocidades de disolución y homogeneización en 10 kg de acero X130W5, obteniéndose los resultados contenidos en la Tabla 3.

10 Tabla 3

% de W disuelto en el baño de acero

	<u>Producto según el Ejemplo 3.</u>	<u>Ferrowolframio con 82% de W</u>
Muestra después de 1 minuto	4,1	1,25
Muestra después de 3 minutos	4,95	2,3
15 Muestra después de 5 minutos	4,96	2,8
Muestra después de 7 minutos	4,96	3,5
Muestra después de 9 minutos	4,97	4,5
Muestra después de 11 minutos	4,95	4,92
20 Muestra después de 13 minutos	4,95	4,97

20 Los presentes ejemplos muestran que cuando en lugar de ferrowolframio usual se emplean aditivos según el invento en masas fundidas de acero, se logra un claro aumento de las velocidades de disolución y homogeneización.

25 Esta ventaja que puede lograrse de acuerdo con el invento sirve también en comparación con todos los aditivos que contienen wolframio que se hunden en la masa fundida de acero.

REIVINDICACIONES

1

5 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento para la preparación de aditivos para masas fundidas de acero, cuyos aditivos tienen una densidad específica de 3 a 10 g/cm³, preferiblemente de 3 a 8 g/cm³, y contienen 20 a 95% de wolframio, 5 a 80% de hierro, 0,01 a 7% de carbono e impurezas que proceden de las materias primas, caracterizado porque se mezcla 15 una materia prima que contiene wolframio con carbono y eventualmente con hierro y/o con óxidos de hierro, en cualquier caso se noduliza o briquetea con un aglutinante, se calcina con exclusión del aire a una temperatura de 1.100 a 1.550°C, preferiblemente 1.200 a 1.400°C, y después 20 del enfriamiento se somete eventualmente a un tratamiento con ácidos para la eliminación de impurezas perjudiciales para el acero.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en calidad de materia prima que contiene wolframio se emplea un mineral o una mezcla de minerales.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque como materia prima que contiene wolframio se emplea ferberita o wolframita.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación

30

1 1a, caracterizado porque en calidad de materia prima que
contiene wolframio se emplea óxido de wolframio.

5a.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE
ADITIVOS PARA MASAS FUNDIDAS DE ACERO".

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

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

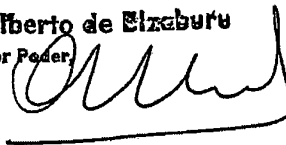
10

Madrid, 22. MAR 1977

P.A.

15

Alberto de Elizaburu
Por Poder



20

25



30
JMM/.