

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10. ES	11	NUMERO	A3
	21	461.109	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		28-7-77	

20 NOV. 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INTRODUCCION

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C22C
54 TITULO DE LA INVENCIÓN PROCEDIMIENTO PARA DESULFURAR ALEACIONES DE HIERRO	
56 PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION	
71 SOLICITANTE (S) BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE	
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 7 route de Drize, 1227 Carouge, Ginebra, Suiza.	
72 INVENTOR (ES)	
73 TITULAR (ES)	
74 REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO	

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para modificar las propiedades físicas y/o la composición química de una aleación metálica.

5 En particular, el procedimiento según la invención puede aplicarse para disminuir la proporción en azufre de una aleación ferrosa tal como una fundición ó un acero e igualmente para mejorar las propiedades mecánicas de una fundición gris, en particular su resistencia a la deformación, su resistencia a la tracción y su grado de elongación a la ruptura,
10 por transformación de esta fundición en fundición nodular.

Actualmente existen varios procedimientos para disminuir la proporción en azufre de las aleaciones ferrosas tales como las fundiciones y los aceros.

15 Uno de los procedimientos consiste en introducir en la aleación ferrosa, previamente llevada en estado líquido por calentamiento a temperatura al menos igual a su punto de fusión, una cierta cantidad de un compuesto metálico mineral, tal como carburo de calcio, siliciuro ú óxido de calcio, magnesia, óxido de manganeso MnO , etc., menos estable a la temperatura de la aleación en fusión que el sulfuro correspondiente al metal de este compuesto, en este caso, respectivamente
20 el sulfuro de calcio, sulfuro de magnesio ó sulfuro de manganeso.

25 Igualmente se ha propuesto introducir en la aleación ferrosa en fusión un metal que tenga la propiedad de formar un sulfuro estable a la temperatura de la aleación en fusión, por ejemplo magnesio ó calcio.

30 Estos procedimientos presentan sin embargo inconvenientes. Así pués, el procedimiento que recurre a los compuestos metálicos del tipo carburo, siliciuro ú óxido de calcio,

magnesia ú óxido de manganeso MnO no permite la obtención de una gran eficacia de desulfuración (es decir la reducción de la proporción en azufre en la aleación a un valor muy pequeño) y, además, el rendimiento de este procedimiento es poco (es decir que es preciso utilizar una cantidad relativamente elevada de compuesto metálico para el tratamiento de una cantidad dada de aleación) y se acompaña de la formación de un gran volumen de escoria.

En cuanto al procedimiento que utiliza metales, tales como el magnesio ó el calcio, para la desulfuración de las aleaciones ferrosas, es peligroso de realizar a causa del riesgo de explosión inherente a la gran reactividad y a la volatilidad de estos metales. Se ha propuesto eliminar ó al menos atenuar este inconveniente utilizando estos metales ya no en estado puro sino en forma de aleaciones, por ejemplo de una aleación Al-Ca-Si-Mn-Fe, pero el empleo de dichas aleaciones aumenta el precio de costo del procedimiento disminuyendo a la vez la eficacia y el rendimiento.

En lo que respecta a la mejora de las propiedades mecánicas de la fundición gris por transformación en fundición nodular (proceso designado con el término "nodularización"), se ha propuesto igualmente tratar la fundición gris en fusión introduciendo allí una cierta cantidad de un metal apropiado tal como magnesio. Este procedimiento presenta inconvenientes en particular el de acompañarse de la formación de sulfuro y, eventualmente, de óxido de magnesio cuya presencia ejerce una acción desfavorable sobre las propiedades físicas de la fundición. A fin de eliminar estos inconvenientes, se ha propuesto (patente USA nº 2.822.266) formar el magnesio in situ en la fundición en fusión por reducción del cloruro de magnesio $MgCl_2$

por el siliciuro de calcio después de haber disminuido la cantidad de azufre y de oxígeno en esta aleación formando así igualmente, in situ, sodio por reducción del cloruro de sodio por el siliciuro de calcio. A este efecto, esta patente preconiza introducir sucesivamente en la fundición en fusión, una
5 mezcla que contenga al menos 30 % y como máximo 50 %, en peso, de cloruro de sodio, y al menos 50 % y a lo sumo 70 %, en peso, de siliciuro de calcio, y después una mezcla que contenga al menos 30 % y a lo sumo 50 %, en peso, de cloruro de magnesio, y al menos 50 % y como máximo 70 %, en peso, de siliciuro
10 de calcio. Este procedimiento no está, sin embargo, exento de inconvenientes. En efecto, su puesta en práctica se acompaña de la emisión de humos nocivos en virtud de la volatilización del cloruro de sodio y del cloruro de magnesio. Además, igualmente resulta de esta volatilización la obtención de un rendimiento
15 pequeño con respecto a la cantidad de esta sal que es utilizada. Esta volatilización procede en virtud de que el siliciuro de calcio no forma una fase líquida homogénea con el cloruro de sodio ó el cloruro de magnesio, a la temperatura de la fundición en fusión.
20

La invención permite eliminar los inconvenientes de los procedimientos conocidos que acaban de mencionarse y tienen por objeto un procedimiento que permite modificar las propiedades físicas y/o la composición química de una aleación metálica, procedimiento según el cual se introduce en esta aleación,
25 previamente puesta en fusión, una mezcla que comprende al menos un primer compuesto, elegido entre los halogenuros, óxidos y sulfuros de metales pertenecientes a uno de los grupos IA, IIA y IIIB de la clasificación periódica de los elementos, y al menos un segundo compuesto capaz de reducir el primer
30

compuesto en estado metálico, en el seno de la aleación, caracterizado porque la composición global de esta mezcla es tal que esta mezcla esté en forma de una fase líquida homogénea a la temperatura de la aleación en fusión.

5 Como compuesto reductor, se puede, por ejemplo, utilizar un carburo, siliciuro, nitruro, fosfuro, hidruro, boruro, amiduro, hidrosulfuro, tiocianato, cianamiduro, etc.

 En particular, se puede utilizar al menos uno de los compuestos siguientes: carburo de calcio, CaC_2 ; carburo de aluminio Al_4C_3 ; siliciuro de calcio, nitruro de calcio Ca_3N_2 ; nitruro de litio Li_3N ; fosfuro de calcio Ca_3P_2 ; hidruro de calcio CaH_2 ; hidruro de litio LiH ; amiduro de sodio NaNH_2 ; hidrosulfuro de sodio NaSH ; tiocianato de potasio KSCN ; cianamida cálcica CaCN_2 ; compuestos de fórmula BaC_2 ; MgC_2 ; Li_2C_2 ; Na_3N ; K_3N ; Mg_3N_2 ; Ba_3N_2 ; Li_3P ; Na_3P ; K_3P ; Mg_3P ; Ba_3P ; etc.

15 Preferentemente se utiliza, como compuesto reductor el carburo de calcio puro ó en mezcla con al menos uno de los otros compuestos reductores indicados más arriba, por ejemplo la mezcla binaria $\text{CaC}_2/\text{CaSi}_2$.

20 Como compuesto reducible, se puede, por ejemplo, utilizar un halogenuro, un óxido, ó un sulfuro de metal alcalino, metal alcalino-térreo, berilio, magnesio ú otro metal perteneciente a uno de los grupos II y III de la clasificación periódica, ó una mezcla de al menos dos de dichos compuestos. Preferentemente, se utilizará un halogenuro ó un óxido ó una mezcla de al menos dos halogenuros ú óxidos de los metales pertenecientes a las clases indicadas anteriormente, en el caso en que se desee evitar introducir azufre, incluso en estado combinado, en la aleación a tratar.

30 Particularmente es ventajoso utilizar como compuesto

reducible una mezcla de al menos dos compuestos reducibles, por ejemplo una mezcla binaria tal como la mezcla: NaCl-MgF_2 , ó la mezcla: NaCl-NaF , teniendo estos compuestos temperaturas de reducción diferentes, de modo a conseguir una liberación progresiva de metal reductor, como sodio y magnesio durante el tratamiento de la aleación metálica.

Así pues, la invención se aprovecha del efecto reductor, conocido de por sí, de los compuestos de los elementos de los grupos I, II y III y del hidrógeno ó metaloides ó combinaciones de metaloides que tienen un carácter oxidante poco pronunciado (boro, carbono, silicio, nitrógeno, fósforo, grupo SCN, etc) sobre los halogenuros, los óxidos y los sulfuros de metales alcalinos ó alcalino-térreos y los halogenuros, óxidos y sulfuros de berilio, magnesio, ú otros metales de los grupos II ó III de la clasificación periódica de los elementos en particular los lantánidos y los actínidos, para formar los metales correspondientes in situ en la aleación metálica a tratar y conseguir así su reacción con el azufre ó el oxígeno y/o en el caso particular de la fundición gris, el efecto de nodularización ya conocido. La ventaja que resulta de las medidas particulares en el procedimiento según la invención procede esencialmente del hecho de que la mezcla utilizada está en forma homogénea durante la formación del metal activo de modo que la totalidad de los ingredientes de esta mezcla es efectivamente utilizada de forma útil en el efecto deseado y que, en particular, toda volatilización intempestiva del halogenuro es evitada. Además, los sulfuros ú óxidos formados son rápidamente arrastrados hacia la superficie libre de la aleación en fusión donde se disuelven total ó parcialmente en la escoria formada. La viscosidad y la tensión superficial de esta escoria son par

ticularmente favorables para una excelente decantación y para un buen desengrase ulterior.

Así pues, el mecanismo reaccional es probablemente el siguiente:

5 - En contacto con la aleación en fusión, la mezcla es llevada en estado líquido, salvo que ya esté puesta en contacto en estado líquido con la aleación.

10 - Cuando la mezcla alcanza una temperatura suficiente para provocar la reducción del compuesto reducible, el metal correspondiente se forma en estado naciente, particularmente reactivo, en la aleación en fusión.

15 - El metal naciente reacciona con la aleación, por ejemplo formando el sulfuro correspondiente con el azufre disuelto en esta aleación ó, en el caso particular de la fundición gris, provocando la nodularización de la fundición.

20 - Eventualmente él ó los nuevos compuestos formados por reacción del metal naciente con la aleación, por ejemplo el sulfuro del mencionado metal, se separan en estado líquido de la aleación y remontan a la superficie de esta aleación en fusión de donde pueden ser, por ejemplo separados de la aleación por decantación.

25 Además de los compuestos reductores y reducibles, la mezcla utilizada según la invención puede encerrar al menos otro compuesto que cumpla la misión de fundente y que permita descender el punto de fusión de la mezcla y/o ajustar su viscosidad y/o su densidad en estado fundido a un valor adecuado. Por ejemplo, se puede utilizar a este efecto al menos un compuesto elegido entre los halogenuros y los óxidos de metales alcalinos ó alcalino-térreo ó magnesio ó berilio, en particular los halogenuros, óxidos y sulfuros de sodio, calcio y mag-

30

nesio.

Preferentemente, se utiliza, como compuesto que cumple la misión de fundente, un compuesto que tenga el mismo catión que el compuesto reductor, por ejemplo, en el caso en que este último sea el carburo de calcio CaC_2 , se utiliza preferentemente como "fundente" una sal de calcio, en particular fluoruro de calcio CaF_2 , ó cloruro de calcio CaCl_2 , etc.

La composición de la mezcla, se elige preferentemente entre las siguientes (en porcentaje ponderal):

10

Mezclas del tipo No. 1:

CaCl_2 : 30 a 70

NaCl : 30 a 70

CaC_2 : 5 a 30

CaO : 1 a 15

15

Mezclas del tipo No. 2:

CaF_2 : 20 a 50

NaCl : 30 a 70

CaCl_2 : 0 a 50

CaC_2 : 5 a 30

20

CaO : 1 a 15

Mezclas del tipo No. 3:

NaF : 20 a 60

CaF_2 : 20 a 60

CaC_2 : 5 a 30

25

CaO : 1 a 15

Mezclas del tipo No. 4:

CaCl_2 : 40 a 70

MgF_2 : 20 a 50

CaC_2 : 5 a 30

30

CaO : 1 a 15

Mezclas del tipo No. 5:

CaCl₂ : 20 a 50

NaCl : 10 a 40

MgF₂ : 10 a 40

CaC₂ : 5 a 30

CaO : 1 a 15

5

Según la forma de realización del procedimiento conforme a la invención en la que se introduce la mezcla en la aleación en forma de una fase líquida homogénea, la preparación de esta mezcla puede consistir en una simple fusión de sus ingredientes previamente mezclados en estado sólido en las proporciones convenientes. Sin embargo, preferentemente, se efectúa esta preparación fundiendo en primer lugar el halogenuro y, eventualmente, los compuestos auxiliares tales como los otros halogenuros, óxidos, sulfuros, y después introduciendo, en el baño líquido así obtenido, el compuesto de metal de los grupos I, II y III y de metaloide (compuesto reductor) en una ó varias fracciones, preferentemente en forma granular ó pulverulenta, en cantidad correspondiente a una proporción de este compuesto comprendida en sus límites de solubilidad en el baño líquido.

10

15

20

Quede bien entendido, que esta forma de realización no se aplica más que en el caso en que el punto de fusión de la mezcla sea inferior a la temperatura de comienzo de la reacción de reducción del halogenuro bajo la presión atmosférica.

25

Por el contrario, en el caso en que el punto de fusión de la mezcla sea superior a la temperatura de comienzo de la reacción de reducción del halogenuro, se ha recurrido a una forma de realización del procedimiento según la cual la mezcla se introduce en la aleación en estado sólido. En este caso,

30

se puede obtener la homogeneidad requerida de la fase sólida por ejemplo mezclando los ingredientes de la mezcla de materia lo más homogénea posible, en forma pulverulenta y después efectuando una calcinación del polvo así obtenido de modo a obtener uno ó varios cuerpos coherentes por ejemplo pastillas calcinadas. La cohesión de estas pastillas calcinadas puede ser debida, por ejemplo, a la fusión al menos parcial de eutécticos formados entre al menos dos de los constituyentes de la mezcla.

Según otra forma de realización del procedimiento, aplicable en el caso en que el punto de fusión de la mezcla sea inferior a la temperatura de la reacción de reducción del halogenuro, se forma en primer lugar una fase líquida homogénea que tiene la composición global de la mezcla, procediendo, por ejemplo, de la forma descrita más arriba, y después, en lugar de introducir la mezcla en estado líquido en la aleación, se la deja enfriar a temperatura inferior a su punto de solidificación y, finalmente, se pone la masa sólida homogénea, así obtenida, en forma dividida, preferentemente pulverulenta ó granular, antes de introducirla en la aleación.

La introducción de la mezcla ya sea en estado líquido ó bien en estado sólido en la aleación puede efectuarse sin dificultad por ejemplo por medio de dispositivos conocidos tales como "campanas" de gracito, ó lanzas ó cánulas de inyección, utilizando, en caso necesario, una corriente de gas de arrastre, por ejemplo una corriente de aire seco ó de gas inerte, tal como argón, nitrógeno, etc. El empleo de campanas es particularmente interesante puesto que este dispositivo no necesita el empleo de gas portador que disminuye la tensión de vapor de los metales nacientes formados y reduce así su tiempo

de estancia en la aleación.

Ejemplo 1

Se lleva a 900°C, una mezcla fundida anhidra ó suficientemente deshidratada de fluoruro de sodio y de fluoruro de calcio que tiene la composición ponderal siguiente: NaF: 56,3%; CaF₂: 43,7 %, en la que se disuelve una cantidad de carburo de calcio técnico (que contiene aproximadamente 78 % en peso, de CaC₂, estando constituido el resto por cal, CaO) que corresponde al 25 % del peso de esta mezcla, de modo a obtener una mezcla final homogénea de composición siguiente (expresada en porcentaje ponderal):

NaF	:	45
CaF ₂	:	35
CaC ₂	:	15,6
CaO	:	4,4

Se hace solidificar por enfriamiento la masa líquida homogénea así obtenida y después se la fragmenta en pequeños pedazos.

Se utiliza el producto así obtenido como "escoria" para la desulfuración de una fundición hemática, procediendo al tratamiento de desulfuración de la siguiente manera:

Inmersión en la fundición, mantenida a 1.300°C de una campana de grafito en la que previamente se ha introducido 1 % en peso con respecto al peso de la fundición de "escoria" obtenida como acaba de describirse, y manteniendo de la campana durante 15 minutos en la fundición.

Nueva inmersión y mantenimiento en la fundición de otra campana de grafito que contiene la misma cantidad de escoria que la primera, en las mismas condiciones de temperatura y durante el mismo espacio de tiempo que para la primera opera-

ción.

Se obtiene así, en el caso de una fundición hematita que contiene inicialmente 0,04 %, en peso, de azufre, un descenso de esta proporción a 0,02 %, en peso, después de la primera operación y, 0,006 % en peso, después de la segunda operación.

Ejemplo 2

Se lleva a 870°C, una mezcla fundida anhidra la suficientemente deshidratada de cloruro de calcio y de cloruro de sodio que tiene la composición ponderal siguiente: CaCl₂: 60 %; NaCl: 40 %, en la que se disuelve carburo de calcio técnico, de modo a conseguir una mezcla final homogénea de composición siguiente (en porcentaje ponderal):

CaCl ₂	:	51
NaCl	:	34
CaC ₂	:	11,7
CaO	:	3,3

Se hace solidificar, por enfriamiento, la masa líquida homogénea así obtenida y después se la reduce en polvo de granulometría inferior a 0,5 mm.

Se inyecta el polvo así obtenido en el fondo de un crisol de tratamiento que contiene fundición hematita líquida a 1.300°C, utilizando una corriente de nitrógeno como gas portador para arrastrar el polvo.

Se obtiene así, en el caso de una fundición hematita que contiene inicialmente 0,04 %, en peso, de azufre, un descenso de esta proporción a 0,022 % en peso, después de una operación de inyección de 1 %, en peso de polvo, con respecto al peso total de la fundición, con un espacio de tiempo de inyección de 10 minutos, y un descenso de la proporción en azufre a

0,01 % en peso, después de una segunda operación de inyección idéntica a la primera (por ende, utilizando en total 2 % en peso de polvo con respecto al peso de la fundición tratada).

Ejemplo 3

5 Se procede de la misma manera que en el ejemplo 1, pero utilizando como mezcla inicial, una mezcla de cloruro de calcio y de fluoruro de magnesio que tiene la composición ponderal siguiente: CaCl_2 : 80 %; MgF_2 : 20 % que se funde a 900°C para conseguir una mezcla final homogénea de composición si-

10 guiente (en porcentaje ponderal):

CaCl_2	:	64
MgF_2	:	16
CaC_2	:	15,6
CaO	:	4,4

15 Se utiliza el producto así obtenido (mezcla homogénea sólida en forma fragmentada) como "escoria" para la desulfuración de una fundición hematita que contiene inicialmente 0,04 %, en peso, de azufre. A este efecto, se procede de forma similar a la que se ha descrito en el ejemplo 1, pero manteniendo la fundición a 1.350°C durante el tratamiento de desulfuración y utilizando 0,5 %, en peso, de escoria, con respecto al peso de fundición tratado, para cada operación. Por

20 lo demás, la duración de cada operación de desulfuración es de 10 minutos en lugar de 15 minutos.

25 Se obtiene así los resultados siguientes, en lo que respecta a la proporción en azufre en la fundición tratada (expresada en porcentaje ponderal):

Después de una operación	:	0,025
Después de dos operaciones	:	0,012
Después de tres operaciones	:	0,006

30

Ejemplo 4

Se procede como en el ejemplo 2, pero en las condiciones siguientes:

Composición ponderal de la mezcla salina inicial:

5 NaCl: 44,6 %; CaCl₂: 27,7 %; MgF₂: 27,7 %.

Composición de la mezcla final (en porcentaje ponderal):

10 NaCl : 36
CaCl₂ : 22
MgF₂ : 22
CaC₂ : 15,6
CaO : 4,4

15 Peso del polvo inyectado, por operación (en proporción ponderal con respecto al peso de fundición tratada):
0,75 %.

Duración de cada operación de inyección de polvo:
5 minutos.

20 Resultados (para una fundición hematita que tiene una proporción inicial de 0,04 %, en peso, de azufre): proporción en azufre (en % ponderal):

- después de una operación de inyección de polvo:
0,021 %,

- después de dos operaciones de inyección de polvo:
0,008 %.

25 Ejemplo 5

Se trata, de forma similar a la que se describe en el ejemplo 1, acero al silicio que tiene la composición inicial siguiente (en porcentaje ponderal de elementos diferentes del hierro):

30 C : 0,020 S : 0,027
Si: 3,12 P : 0,01

(dicho acero presenta el inconveniente de ser sensible a la fragilización en caliente por azufre, fenómeno que se designa habitualmente por el término en inglés "hot cracking").

5 Como "escoria" de desulfuración, se utiliza una mezcla sólida de composición global siguiente (en porcentaje ponderal):

	CaF ₂	:	63
	CaCl ₂	:	15
	CaO	:	4,3
10	MgF ₂	:	8,2
	CaC ₂	:	3,1
	CaSi ₂	:	6,4

15 Esta mezcla se prepara mezclando sus constituyentes en forma de polvo de modo a formar una mezcla pulverulenta homogénea, y aglomerando esta mezcla en forma de pastillas, de 3 cm de diámetro y 1 cm de espesor, calcinadas a 1.000°C.

Se utiliza esta mezcla en las siguientes condiciones:

Proporción de "escoria" utilizada: 0,45 % en peso con respecto al peso de acero tratado.

20 Temperatura del acero durante el tratamiento: 1.600 °C.

Duración de la inmersión de la campana de grafito, que contiene la "escoria", en el acero en fusión: 20 minutos.

25 En contacto con el acero en fusión, las pastillas funden rápidamente y forman una solución líquida homogénea que libera magnesio en estado gaseoso. Así pues, se obtiene una reacción in situ de magnesio con azufre en el acero en fusión. El sulfuro de magnesio así formado se disuelve en parte en la escoria que sobrenada en la superficie del baño de acero al final de la operación.

30

La composición final del acero tratado es la siguiente (en porcentaje ponderal de elementos diferentes del hierro):

C : 0,025 S : 0,012

Si : 3,14 P : 0,009.

5 Este acero es mucho menos sensible a la fragilización en caliente por el azufre que el acero de partida.

Ejemplo 6

10 Se procede, de forma similar a la que se describe en el ejemplo 2, en el tratamiento de desulfuración de un acero de composición inicial siguiente (en porcentaje ponderal de elementos diferentes del hierro):

C : 0,35 Si : 0,25 S : 0,05

Mn : 0,60 P : 0,033 .

15 Como "escoria" de desulfuración, se utiliza un polvo formado de granos de una materia constituida por una solución sólida homogénea de composición global siguiente (en porcentaje ponderal):

CaF₂ : 38

NaF : 39

20 CaC₂ : 18

CaO : 5

25 Esta solución sólida se prepara, de forma similar a la que se describe en el ejemplo 2, disolviendo carburo de calcio técnico (CaC₂ : 78 % en peso; CaO : 22 % en peso) en una mezcla en fusión anhidra ó suficientemente deshidratada de fluoruro de calcio y de fluoruro de sodio, a 950°C. Después de la disolución completa del carburo de calcio técnico, obtenida merced a una buena agitación de la mezcla líquida, se hace solidificar esta mezcla por enfriamiento y se la reduce en polvo

30 de una granulometría comprendida entre 0,1 y 0,5 mm.

Se efectúa el tratamiento del acero inyectando neumáticamente el polvo de "escoria" en un baño de acero en fusión, y operando en las condiciones siguientes:

5 Proporción de escoria utilizada: 0,3 % en peso con respecto al peso de acero tratado.

Temperatura del acero durante el tratamiento: 1.600 °C.

Duración de inyección: 10 minutos.

10 Se obtiene el equilibrio de la composición del baño de acero aproximadamente 10 a 20 minutos después del final de la inyección de la escoria.

La composición final del acero así tratado es la siguiente (en porcentaje ponderal de elementos diferentes del hierro):

15 C : 0,365 Si : 0,24 S : 0,020
Mn : 0,60 P : 0,033.

EJEMPLO 7

20 Se trata, de forma similar a la que se describe en el ejemplo 6, un acero de composición inicial siguiente (en porcentaje ponderal de elementos diferentes del hierro):

C : 0,07 P : 0,035 S : 0,025

Escoria de tratamiento: solución sólida homogénea, en polvo, de composición global (en porcentaje ponderal):

25 CaF₂ : 12
CaCl₂ : 48
MgF₂ : 20
CaC₂ : 16
CaO : 4

30 (Condiciones de preparación de esta solución sólida):

Mezcla inicial: CaF_2 / CaCl_2 / MgF_2 anhidra ó suficientemente deshidratada, en la que se disuelve el carburo de calcio técnico a 800°C .

5 Proporción de escoria utilizada: 1,42 % en peso con respecto al peso de acero tratado.

Temperatura del acero durante el tratamiento: 1600°C .

Duración de inyección: 20 minutos.

10 Se obtiene el equilibrio de la composición del baño de acero aproximadamente 15 a 20 minutos después del final de la inyección de la escoria, perioro durante el cual se observa una decantación.

15 El magnesio y el sulfuro de magnesio formados son arrastrados a la superficie del acero líquido y se disuelven en la escoria. Habida cuenta de la fluidez de las mezclas, se obtiene una excelente decantación y se observa una pequeña cantidad de inclusiones no metálicas después de la solidificación del acero en lingotes.

20 La composición final del acero así tratado es la siguiente (en porcentaje ponderal de elementos diferentes del hierro):

C : 0,15; S : 0,01; O : $\leq 0,0005$; Mg : 0,005.

Así pués, el tratamiento que acaba de describirse permite obtener simultaneamente la desoxidación, de sulfuración y ajuste de la proporción en carbono del acero.

25 Ejemplo 8

Se proceda de forma similar a la que se describe en el ejemplo 1, en el tratamiento de una fundición de composición inicial siguiente (en porcentaje ponderal de elementos diferentes del hierro):

30 C : 3,9; Si : 1,2; Mn : 0,12; S : 0,007; P : 0,04.

Escoria de tratamiento: solución sólida homogénea en trozos, de composición global (en porcentaje ponderal):

CaCl₂ : 60
MgF₂ : 20
CaC₂ : 15,6
CaO : 4,4

Mezcla inicial anhidra ó suficientemente deshidratada: CaCl₂: 75 %, en peso; MgF₂: 25 %, en peso, en la que se disuelve el carburo de calcio técnico a 920°C.

Proporción de escoria utilizada: 0,75 % en peso, respecto al peso de fundición tratada.

Temperatura de la fundición durante el tratamiento: 1.430°C.

Duración de inmersión en el baño de fundición líquida, de la campana de grafito que encierra la escoria de tratamiento: 15 minutos.

Después del tratamiento que acaba de describirse, la fundición es totalmente transformada en fundición del tipo denominado: fundición de grafito esferoidal.

Ejemplo 9

Se funde una mezcla de fluoruro de calcio CaF₂ y de cloruro de calcio CaCl₂ anhidra ó suficientemente deshidratada que tiene una composición correspondiente al eutéctico formado entre estos halogenuros (16,4 % en moles de CaF₂) y después se disuelve carburo de calcio técnico en el baño líquido así obtenido, a razón de 19 % en peso de carburo de calcio técnico con respecto al peso total de solución, manteniendo la temperatura del líquido entre 1.100 y 1.200°C durante esta operación y operando a la presión atmosférica y en contacto con la atmósfera. Después de la disolución completa del carburo

de calcio, se disminuye la temperatura del baño a 900°C y se introduce así cloruro de sodio, que se disuelve totalmente, a razón de 1,46 kg de NaCl por kilogramo de carburo de calcio técnico. Se obtiene así una mezcla homogénea (escoria) cuya composición expresada en porcentaje ponderal, es la siguiente:

5

CaF ₂	:	11
CaCl ₂	:	56
CaC ₂	:	12,7
CaO	:	2,3
NaCl	:	17

10

otros compuestos minerales (que proceden de las impurezas contenidas en el carburo de calcio técnico) : 1

15

Se deja solidificar esta mezcla por enfriamiento y después se tritura la masa sólida así obtenida hasta la obtención de granos de granulometría media del orden de 1 mm.

20

A continuación se inyecta, neumáticamente, la mezcla en estado granular en fundición en fusión contenida en un crisol de colada, a razón de 6 kg de mezcla por tonelada de fundición, con una velocidad de inyección de 150 kg por minuto. La proporción inicial de azufre, en la fundición, es de 0,04 % en peso, y la proporción final, después de la inyección de la mezcla, es de 0,005 % en peso.

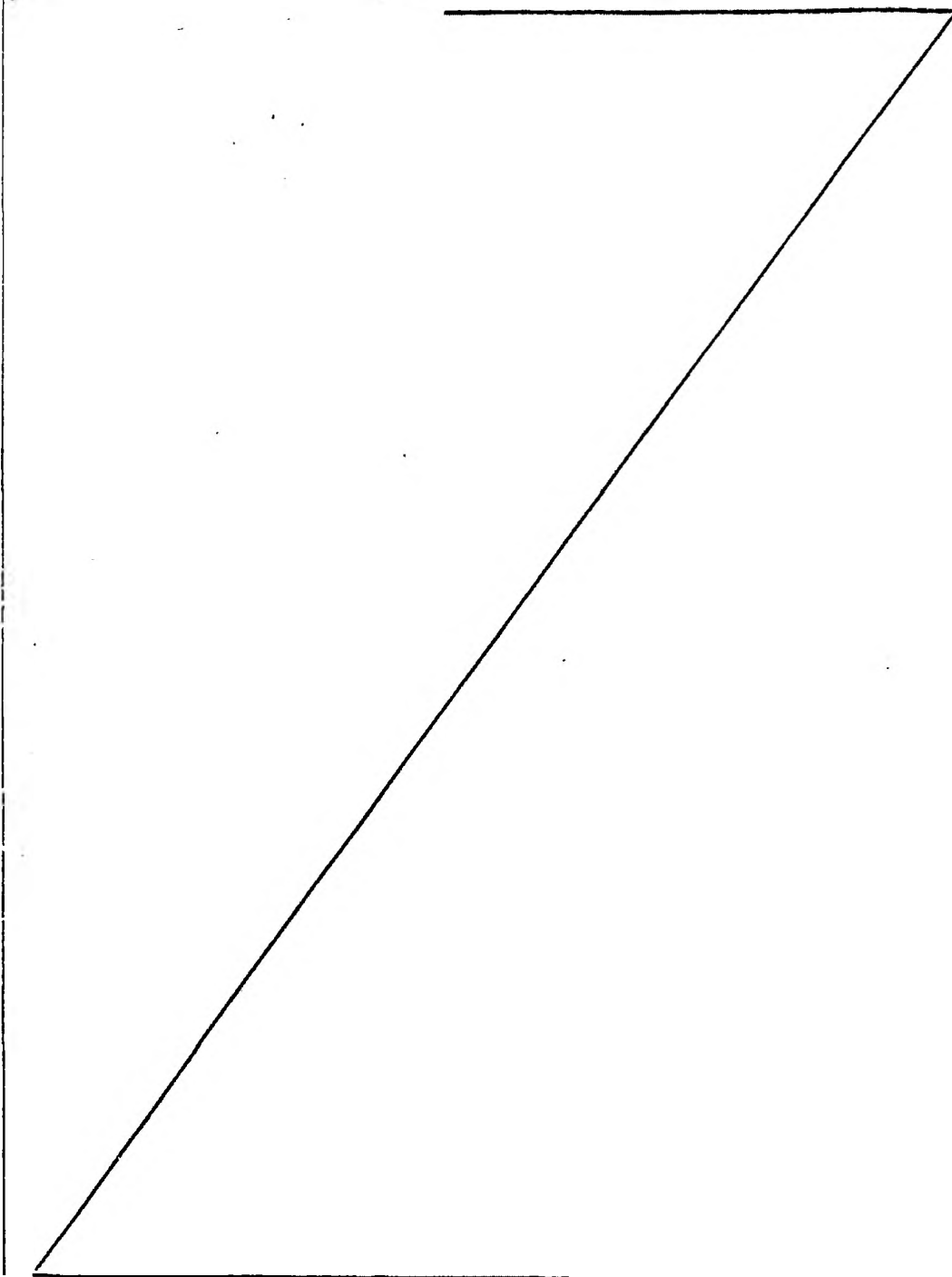
25

Quede bien entendido que la invención no se limita en modo alguno a las formas de realización descritas y representadas que han sido dadas únicamente a título de ejemplo. En particular, comprende todos los medios que constituyen equivalentes técnicos de los medios descritos así como sus combinaciones, si estas son ejecutadas según su espíritu y puestas en práctica dentro del marco de las reivindicaciones que siguen.

30

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

5



REIVINDICACIONES

5 1ª.- Procedimiento para desulfurar aleaciones de hie
rro, caracterizado porque se introduce en dicha aleación, pre-
viamente llevada a temperatura al menos igual a su punto de fu
sión, una mezcla que contiene al menos un compuesto reductor
formado entre un elemento perteneciente a uno de los grupos I,
10 II y III de la clasificación periódica de los elementos, a ex-
cepción del hidrógeno y del boro, y al menos un elemento ele-
gido entre hidrógeno, boro, carbono, silicio, nitrógeno y fós-
foro y una combinación de al menos uno de estos últimos elemen
tos con el azufre, y al menos un compuesto, reducible por el
compuesto reductor, de al menos un metal elegido entre los me-
tales alcalinos y los metales pertenecientes a uno de los gru-
15 pos II y III de la clasificación periódica de los elementos,
eligiéndose la composición global de esta mezcla en la parte
del diagrama de fase de sus constituyentes que corresponde a
la existencia exclusiva de una sola fase líquida homogénea en
el campo de temperatura superior al punto de fusión de la alea-
ción a tratar, siendo puesta la mezcla en contacto con la alea-
20 ción, en forma de una fase líquida homogénea ó en forma sólida
bastante homogénea para permitir su fusión homogénea en contac
to con la aleación.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque el compuesto reductor es carburo de calcio
CaC₂.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac
terizado porque se utiliza, como compuesto reductor, una mez-
cla de carburo de calcio CaC₂ y de siliciuro de calcio.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac
terizado porque se utiliza, como compuesto reducible, al menos

un halogenuro de al menos un elemento elegido entre los metales alcalinos, metales alcalino-térreos y magnesio.

5 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla comprende, además del compuesto reductor y el compuesto reducible, al menos un compuesto que permite disminuir el punto de fusión de la mezcla y/o ajustar su viscosidad y/o su densidad en estado líquido.

10 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el compuesto suplementario es un compuesto que tiene el mismo catión que el compuesto reductor.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla contiene carburo de calcio CaC_2 , al menos un halogenuro de metal alcalino y al menos un halogenuro de calcio.

15 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la composición de la mezcla se elige entre los límites siguientes (en porcentaje ponderal):

20 CaCl_2 : 30 a 70
 NaCl : 30 a 70
 CaC_2 : 5 a 30
 CaO : 1 a 15

25 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la composición de la mezcla se elige entre los límites siguientes (en porcentaje ponderal):

CaF_2 : 20 a 50
 NaCl : 30 a 70
 CaCl_2 : 0 a 50
 CaC_2 : 5 a 30
 CaO : 1 a 15

30 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado

terizado porque la composición de la mezcla se elige entre los límites siguientes (en porcentaje ponderal):

5

NaF	:	20 a 60
CaF ₂	:	20 a 60
CaC ₂	:	5 a 30
CaO	:	1 a 15

11ª.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la composición de la mezcla se elige entre los límites siguientes (en porcentaje ponderal):

10

CaCl ₂	:	20 a 50
NaCl	:	10 a 40
MgF ₂	:	10 a 40
CaC ₂	:	5 a 30
CaO	:	1 a 15

15 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición de la mezcla se elige entre los límites siguientes (en porcentaje ponderal):

20


CaCl ₂	:	40 a 70
MgF ₂	:	20 a 50
CaC ₂	:	5 a 30
CaO	:	1 a 15

13ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición de la mezcla, expresada en porcentaje ponderal, es la siguiente:

25

CaF ₂	:	63
CaCl ₂	:	15
CaO	:	4,3
MgF ₂	:	8,2
CaC ₂	:	3,1
CaSi ₂	:	6,4

30



14^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición de la mezcla, expresada en porcentaje ponderal es la siguiente:

5

CaF ₂	:	12
CaCl ₂	:	48
MgF ₂	:	20
CaC ₂	:	16
CaO	:	4

10

15^a.- Procedimiento para desulfurar aleaciones de hierro, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 25 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid

BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE

J. M. GOMEZ ACEBO Y PONS
p. p. Firmador: Alejandro Calle López

29 AGO. 1977

26