



(10) ES (11) NÚMERO 403224 (10) A1
(21) (22) FECHA DE PRESENTACION
14 OCT. 1977

27 ABR 1978
PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NÚMERO 76 31 803	(32) FECHA 15.10.76	(33) PAIS Francia
---	------------------------	----------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL B2D B2D	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(7) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR CABLES A PARTIR DE CHORROS DE ACERO LIQUIDO.

(71) SOLICITANTE (S)
MICHELIN & CIE (Compagnie Générale des Etablissements).

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Clermont-Ferrand, (Puy-de-Dôme), Francia.

(72) INVENTOR (ES)
Bernard Pflieger, Ing., Philippe Sauvage, Ing., Francis Tombrel, Ing.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

La presente invención se refiere a perfeccionamientos en procedimientos e instalaciones destinados a la fabricación de cables por proyección de un chorro de metal ó de aleación metálica líquida en un medio refrigerador gaseoso. Más particularmente se refiere a unos perfeccionamientos en el procedimiento según la patente francesa 2.136.976 y en las instalaciones que utilizan este procedimiento. Según este procedimiento se proyecta un chorro de acero cuya proporción en silicio es tal, que en presencia eventual de manganeso, el primer producto de oxidación que se forma en el medio refrigerador reactivo sea sílice (Si O_2), siendo la composición del medio refrigerador tal que posee un poder de oxidación suficiente frente al chorro de acero líquido para formar alrededor del chorro una película estabilizadora de sílice, que permite la transformación del chorro en cable continuo.

Las instalaciones que utilizan este procedimiento comprenden esencialmente un crisol que contiene acero líquido y provisto al menos de una extrusionadora, un medio para ejercer sobre el metal líquido la presión necesaria para proyectarlo en forma de un chorro a través de la extrusionadora en el medio refrigerador, y un recinto de refrigeración que contiene el medio refrigerador reactivo en el que se transforma el chorro líquido en cable sólido.

Utilizando sin precauciones particulares las condiciones operacionales previstas en la patente mencionada, se comprueba en algunos casos un deterioro de las extrusionadoras incompatible con una utilización industrial rentable.

Este deterioro se pone de manifiesto en la pared del orificio del lado del recinto de refrigeración y ocasiona una deriva de las características geométricas del cable; a la salida del orificio, un depósito de aspecto vítrio, relativamente importante se vé. Este depósito contiene óxidos y silicatos de hierro y de manganeso.

Este deterioro es atribuible al hecho de que las partículas -

del metal desunidas del chorro y las capas límites permanecen en el medio refrigerador cerca del orificio durante un espacio de tiempo suficiente para que su oxidación obligue a la formación de compuestos (óxidos y/o silicatos) más agresivos frente a los materiales que constituyen la extrusionadora que la sílice a la temperatura próxima del orificio de la extrusionadora.

La figura 1 muestra esquemáticamente un diagrama de equilibrio Si, Mn, O de un acero líquido que contiene silicio, y manganeso, a la temperatura T. El eje de las abscisas representa las proporciones crecientes de este acero en silicio (% Si), y el eje de las ordenadas las proporciones en manganeso (% Mn). El eje de las abscisas y la curva de equilibrio 3 delimitan el campo 1 de formación de sílice (SiO_2), y el eje de las ordenadas y la curva 3 el campo 2 de formación de silicato. Si una partícula de este acero que tiene proporciones en silicio y en manganeso que corresponden al punto A_1 del campo 1 se sumerge en un medio oxidante, se recubre de sílice. Este punto A_1 representativo de la composición de la capa superficial al empobrecerse de silicio y enriquecerse de sílice se desplaza en una paralela al eje de las abscisas hasta el punto B situado en la curva de equilibrio 3. Al partir del punto B, si el medio permite siempre una oxidación, aparece silicato de manganeso. La reacción puede evolucionar hasta un estado de equilibrio que corresponde al potencial de oxidación disponible en el medio a la temperatura considerada, empobreciéndose la composición del metal de la partícula simultáneamente de silicio y de manganeso.

Sobre el propio chorro, por el contrario, que pasa en algunas centésimas de segundo de estado líquido hacia $1.500^{\circ}C$ a estado sólido a la temperatura ambiente, la oxidación es rápidamente bloqueada, y, en este nivel, los estados de equilibrio no son jamás alcanzados.

A fin de evitar el deterioro del orificio, ha sido propuesto (patentes americanas 3.645.657 y 3.613.158) dividir el recinto de refrige

5 ración en dos partes consecutivas. La primera parte, contigua a la extrusionadora contiene gas neutro desprovisto de elemento oxidante y la segunda parte que continua a la primera contiene un medio provisto de un elemento oxidante. Se suprime así la formación de productos de oxidación en la parte del chorro contiguo a la extrusionadora.

10 Estas disposición presenta sin embargo inconvenientes. En algunas condiciones operatorias, un deterioro del orificio de la extrusionadora en forma de divergente es todavía registrado, aunque las trazas de depósito vítrico que se adhieren a la cara de salida y a las paredes del orificio hayan desaparecido. Para evitar toda retrodifusión de los gases oxidantes de la segunda parte del recinto de refrigeración hacia la primera parte que debe contener un gas perfectamente inerte, son necesarios elementos de estructura muy precisa, por ende costosas. Además se comprueba un elemento de la frecuencia de las rupturas del cable.

15 A fin de aumentar la duración de vida de las extrusionadoras, en el marco de la fabricación de cables por solidificación de un chorro de acero que contiene sílicio y manganeso, la presente invención consiste en controlar y en limitar el poder oxidante del medio refrigerador, al menos en una zona contigua al orificio de la extrusionadora, de modo a impedir la formación de óxidos y/o de silicatos de hierro y de manganeso, al equilibrio termoquímico correspondiente a la temperatura que reina cerca del orificio de la extrusionadora, y en permitir la sola formación de sílice.

20 La presente descripción hace referencia al dibujo anexo destinado a ilustrar ejemplos de ejecución no limitativos de la invención, y en el que:

25 La figura 1 representa esquemáticamente un diagrama de equilibrio Si, Mn, O de un acero.

La figura 2 es una vista parcial y simplificada de una instalación que utiliza un medio refrigerador conforme a la invención.

30 La figura 3 muestra un diagrama de equilibrio Si, Mn, O de un

acero, similar al de la figura 1, y menciona las proporciones en oxígeno, disueltas en acero llevadas sobre la curva que delimita el campo de formación de la sílice del de la formación de los silicatos.

La figura 4 representa un diagrama de equilibrio, Si, Mn, O, de un acero similar a los de las figuras 1, y 3, yuxtapuestos a un diagrama de las proporciones en oxígeno disueltas, haciendo referencia los dos diagramas a las mismas proporciones en silicio.

Dentro del marco de la presente invención, conviene definir el poder oxidante del medio refrigerador de la siguiente manera.

Entre un medio refrigerador que posee un cierto poder oxidante y un acero líquido de composición dada, se establece a una temperatura T un estado de equilibrio termoquímico. En este estado de equilibrio el acero contiene una cierta cantidad de oxígeno disuelto O cuya actividad A_O puede medirse por medio de una pila electroquímica apropiada (A.Svensson, An oxygen activity measuring system for molten steel, in The Institute of Measurement and Control, Sheffield, 19-20 Octubre 1.972).

El poder oxidante de un medio refrigerador frente a un acero de composición dada y a una temperatura T puede definirse por la proporción en oxígeno disuelto en equilibrio termoquímico por este medio, en el acero. Por otra parte, la oxidación del acero aumenta con el poder oxidante del medio refrigerador e inversamente.

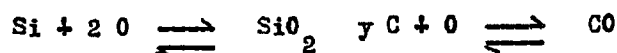
Un medio refrigerador conforme a la invención, de poder oxidante controlado frente a un acero líquido de composición inicial dada, a una temperatura T, puede ser realizado mezclando en proporciones definidas un gas inerte (nitrógeno, argón, helio) ó reductor (hidrógeno) con un gas oxidante frente al acero (óxido de carbono, gas carbónico, vapor de agua, oxígeno).

Un medio refrigerador formado por ejemplo por una mezcla de helio (He) y de óxido de carbono (CO) actúa esquemáticamente del modo siguiente en una partícula de acero líquido a 1.500°C que contiene inicial-

mente 0,4 % de carbono C, 3,5 % de silicio Si y 0,8% de manganeso Mn.

Para una presión parcial de CO (P_{CO}) suficiente en el medio refrigerador, aparece sílice (SiO_2) sobre esta partícula. La composición de esta partícula evoluciona según el poder oxidante del fluido refrigerador de modo que los equilibrios químicos

5



sean satisfechos.

El cuadro I siguiente indica aproximadamente los valores de la proporción en silicio, de la presión parcial del óxido de carbono y de la proporción en oxígeno disuelto correspondientes relativos a diferentes estados de la oxidación.

10

CUADRO I

% Si	P_{CO} (atmósfera)	[O] (ppm)
3,5	0,13	10
2	0,33	16
1,6	0,50	18

15

Así pues dicho medio refrigerador para una presión parcial de CO igual a 0,13 atmósferas tiene un poder oxidante frente al acero definido por una proporción de 10 ppm de oxígeno disuelto en el acero.

20

En un diagrama de equilibrio Si, Mn, O (figura 3) en el mismo acero líquido a 1.500°C, similar al diagrama esquemático de la figura 1, A_2 es el punto representativo del equilibrio para una proporción en oxígeno [O] igual a 10 ppm. En la figura 3 la curva de igual poder deroxidante 30 separa el campo 10 de formación de la sílice del campo 20 de formación de los silicatos.

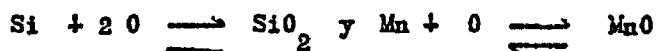
25

Según el cuadro I, aumentando el poder oxidante del medio refrigerador por aumento de la presión parcial P_{CO} a 0,33 atmósferas, el poder oxidante es definido por una proporción en oxígeno O que pasa a 10 ppm, siendo el punto representativo de este nuevo estado de equilibrio -

30

5 S_1 (% Si = 2). Una parte del silicio ha reaccionado con oxígeno y la capa de sílice de la partícula ha aumentado de espesor. Asimismo el poder oxidante de este medio refrigerador con una presión parcial de Co igual a 0,5 atmósferas, se define por una proporción en oxígeno disuelto igual a 18 ppm, siendo S_2 el punto representativo de este equilibrio. La cantidad de sílice formada en la partícula ha aumentado todavía en detrimento de la proporción en silicio del acero.

10 Con un medio refrigerador cuyo poder oxidante es superior a los anteriores, el punto representativo de la composición del acero puede alcanzar el punto B en la curva 30 a partir del cual aparece silicato de manganeso. Los equilibrios químicos



son satisfechos para los valores siguientes que corresponden al punto B:

$$\% Mn = 0,8, \quad \% Si = 0,4, \quad [O] = 35 \text{ ppm.}$$

15 Siendo 35 ppm entonces la proporción en oxígeno que define el valor crítico del poder oxidante a partir del cual aparece silicato de manganeso a la altura del orificio de la extrusionadora.

20 Por encima de los valores correspondientes al punto B, la oxidación puede continuar por el depósito de silicato de manganeso sobre la partícula de acero en detrimento de las proporciones a la vez de manganeso y de silicio del acero. Tan es así que para un poder oxidante del medio refrigerador definido por una proporción en oxígeno en el acero igual a 45 ppm, en equilibrio, la proporción en silicio del acero disminuye a 0,2 % y la de manganeso a 0,65 %.

25 La figura 4 por una parte representa esquemáticamente una curva 40 de igual poder dexasidante, similar a las curvas 3 y 30 de las figuras 1 y 3, del silicio y del manganeso. Por otro lado la figura 4 muestra la curva que corresponde 41 de proporción en oxígeno disuelto en el acero en función de la proporción en silicio del acero.

30 Una partícula de acero de proporciones iniciales m % en sili-

5 cio y n_1 % en manganeso representadas por el punto A_4 situado en el campo 42 de formación de sílice sometido a la acción de un medio refrigerador oxidante se recubre en primer lugar de sílice, por ejemplo hasta un equilibrio correspondiente al punto S (p % de silicio y n_1 % de manganeso en el acero) para un poder oxidante del medio refrigerador definido por una proporción \underline{u} en oxígeno disuelto.

 Para una proporción inicial de manganeso igual a n_1 el poder oxidante crítico correspondiente al punto B_4 situado en la curva de igual poder dexoxidante 40 se define por la proporción en oxígeno crítico y_1 .

10 Para dicha composición inicial (m % Si, n_1 % Mn) del acero se puede hacer variar el poder oxidante del medio refrigerador conforme a la invención entre los dos límites definidos por las proporciones inicial x y crítica y_1 de oxígeno disuelto. Se dispone por tanto de una zona de regulación de amplitud Δ_1 para el medio refrigerador conforme a la invención. La figura 4 muestra igualmente que se puede ampliar esta zona de regulación y , por consiguiente, facilitar el control del poder oxidante, disminuyendo la proporción inicial del acero en manganeso. En efecto para un acero que tiene una misma proporción inicial m % en silicio que anteriormente, pero una proporción inicial en manganeso reducida a n_2 %, la zona de regulación del poder oxidante del medio refrigerador conforme a la invención se define por una zona de amplitud $\Delta_2 = y_2 - x$, considerablemente mayor que Δ_1 , de las proporciones en oxígeno disueltas.

25 Otra ventaja que resulta de la invención es disminuir la frecuencia de las rupturas del cable. Esto se consigue merced al hecho de que conforme a la invención solo se forma sílice a la salida de la extrusionadora. Esta sílice se adhiere sobre la pared interna y sobre la cara de salida de la extrusionadora.

30 Los trabajos de G. K. Sigworth et J. F. Elliott (The conditions for nucleation of oxides during the silicon decyrdation of steel, in Metallurgical Trans. Vol. 4, I/1.973, páginas 105 a 113) relativos a las -

condiciones de germinación homogénea de la sílice durante la dioxidación de los aceros al silicio ponen de manifiesto que esta germinación exige una actividad oxígeno en acero, por tanto un poder oxidante del gas que rodea el acero en un proceso de oxidación tal como el procedimiento conforme a la invención, muy superior a la actividad teórica en el equilibrio termodinámico.

Si por tanto en la zona del medio refrigerador contigua al orificio de la extrusionadora, éste es totalmente inerte, es decir desprovisto de poder oxidante, el chorro de acero es privado de gérmenes de sílice. Para obtener a continuación fuera de esta zona la germinación homogénea de la sílice indispensable en la obtención de un cable, es preciso disponer de una actividad oxígeno muy superior a la actividad oxígeno en equilibrio termoquímico. Se comprueba entonces condiciones de fabricación más inestables.

Si, por el contrario, un medio refrigerador de poder oxidante controlado permite en la zona contigua a la extrusionadora la formación de una película delgada de sílice no solo sobre el chorro, sino también por adherencias sobre la extrusionadora en el punto donde el chorro entra en contacto con el medio refrigerador, la película de sílice sobre la extrusionadora cumple la misión de iniciador de germinador de la película de sílice sobre el chorro. Así pues, aunque el poder oxidante del medio refrigerador, al menos en la zona contigua al orificio de la extrusionadora, se mantenga conforme a la invención a un nivel tal que cualquier riesgo de sobreoxidación del acero se evite, la formación de la película sobre el chorro es más regular y el chorro más estable.

Todavía se puede disminuir la frecuencia de las rupturas del cable, confiriendo a la vez una dureza satisfactoria a la extrusionadora, limitando la utilización del medio refrigerador conforme a la invención a una zona contigua al orificio de la extrusionadora y aumentando simultáneamente fuera de la zona el poder oxidante del medio refrigerador de for

ma progresiva ó por umbrales sucesivos. Basta, a este efecto, añadir fuera de la zona y al menos un lugar apropiado, al medio refrigerador conforme a la invención, óxido de carbono y/o gas carbónico y/o, preferentemente, vapor de agua.

5 Esto vuelve a crear alrededor del chorro de acero líquido que progresa en el medio refrigerador una estratificación del poder oxidante (creciente) de este medio.

10 Otra ventaja de operar conforme a la invención en un medio refrigerador de poder oxidante controlado y de ampliar eventualmente la zona de control de este poder oxidante limitando la proporción en manganeso del acero al silicio utilizado, es facilitar la realización y la puesta en práctica de los medios para ejecutar este control.

15 Es fácil, en efecto, formar al menos a la salida del orificio de la extrusionadora una zona de poder oxidante controlado creando en el medio refrigerador una sobrepresión dinámica localizada en la zona y/o - disponiendo (figura 2) una cámara 22 contigua a la extrusionadora 23, - que tiene por ejemplo, para chorros de 150 a 200 μ m de diámetro una extensión axial E y un diámetro D del orificio 24 de paso del chorro 25 del orden de 1 mm. El trabajado y la puesta en posición de dicho dispositivo son poco costosos.

20 La experiencia ha demostrado resultados satisfactorios en lo que respecta a la resistencia de las extrusionadoras y la continuidad del cable se consiguen en el caso de aceros al carbono con proporciones en manganeso inferiores a 0,5 % y, preferentemente, a 0,25 %.

25 Después de 8 horas de funcionamiento en las condiciones anteriormente indicadas conformes a la invención, una extrusionadora no ha mostrado ningún desgaste aparente del orificio salvo una ligera traza de vidrio de sílice en la perifería del orificio.

Composición del acero : C = 0,4 %, Mn = 0,10 %

Si = 3,5 %, Cr = 0,8 %

Diámetro del orificio de la extrusidora : 165 μ m.

Velocidad de proyección : 15 m/s.

Cámara 22 contigua a la extrusidora : D = 1,5 mm, E = 2mm

Medio refrigerador:

5 - en la zona 22 contigua a la extrusidora 23, se introduce por 26 una mezcla de hidrógeno (1 l/mm) y de oxígeno de carbono (0,5 l/mm)

10 - fuera de la zona 22 contigua a la extrusidora 23, se introduce a la altura 27 y a 1,5 cm de la extrusidora 23 óxido de carbono (0,7 l/mm) y se añade en el nivel 28 a 40 cm de la extrusidora vapor de agua (0,8 kg/mm) e hidrógeno (25 l/mm).

La misma resistencia de la extrusidora se obtiene introduciendo en la zona 22 contigua a la extrusidora 23 una de las mezclas siguientes:

15 - nitrógeno (1,6 l/mm) y óxido de carbono (0,2 l/mm),
- hidrógeno (1 l/mm) y vapor de agua (8 mg/mm).

En lugar de introducir fuera de la zona 22 contigua a la extrusidora 23 una mezcla de hidrógeno y de óxido de carbono y después vapor de agua, se puede introducir únicamente una mezcla de hidrógeno - (25 l/mm) y de gas carbónico (0,6 l/mm).

20 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.

25

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para fabricar cables a partir de cho-
rros de acero líquido, conteniendo silicio y manganeso, caracterizado
porque dicho chorro de acero líquido se proyecta a través de una ex-
trusionadora en un recinto que contiene un medio refrigerador reactivo,
constituido por una mezcla gaseosa que tiene frente al acero, al me-
nos en la zona contigua a la extrusionadora, un poder de oxidación tal
que el producto de oxidación del acero, en equilibrio termoquímico co-
rrespondiente a la temperatura que reina cerca del orificio de la ex-
trusionadora, sea sílice.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque fuera de la zona contigua a la extrusionadora el poder
oxidante es superior al que reina en la zona continua a la extrusio-
nadora.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracte-
rizado porque el poder oxidante aumenta progresivamente.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracte-
rizado porque el poder oxidante aumenta por escalones.

20 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque el medio refrigerador se constituye por una mezcla de
gas inerte (nitrógeno, argón, helio) y/o reductor (hidrógeno), y de
óxido de carbono y/o de vapor de agua.

25 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones
2 a 4, caracterizado porque el poder oxidante superior se obtiene por
adición fuera de la zona de óxido de carbono y/o de gas carbónico y/o
de vapor de agua.

30 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones
1 a 4, caracterizado porque en la zona contigua a la extrusionadora
el medio refrigerador es sometido a una sobrepresión dinámica, even-
tualmente en el interior de una cámara contigua al orificio de la ex-

trusionadora y provista de un orificio de paso para el chorro.

8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la proporción ponderal en manganeso del acero es a lo sumo igual a 0,50 %, y preferentemente, a 0,25 %.

5

9.- Procedimiento para fabricar cables a partir de chorros de acero líquido, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

14 OCT. 1977

MICHELIN & CIE

... GOMEZ ACEBO Y POMBO

p. p. Firmado: J. Suarez Blaz

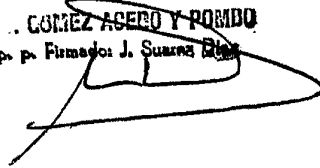
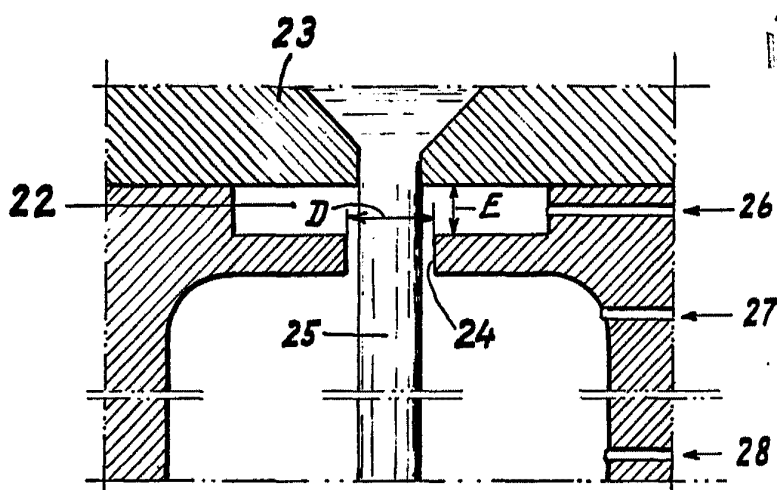
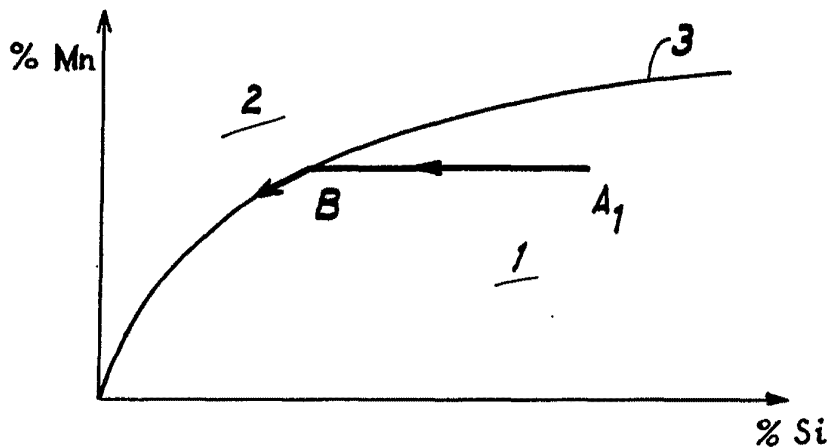


Fig. 1



ESCALA
VARIABLE

Fig. 2

Madrid 14 OCT. 1977
A. M. GONZALEZ
P. P. Fundador J. Suarez Diaz

