

MNL



ESPAÑA

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

(10) ES	(11) 480505	(12) A1
(21)	FECHA DE PRESENTACION	
(22)	11 de Mayo 1.979	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
49327 A/78	12 Mayo 1.978	ITALIA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C21B 7/00	

(64) TITULO DE LA INVENCION
METODO PARA LA INTRODUCCION DE SUSTANCIAS DE DESOXIDACION-DESULFURACION EN BAÑOS METALICOS SIN UTILIZAR UN VEHICULO GASEOSO.

(71) SOLICITANTE (ES)
CENTRO SPERIMENTALE METALLURGICO S.p.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Via di Castel Romano - 00129 ROMA - Italia

(72) INVENTOR (ES)
Giovanni Guarino y Alberto Praitoni.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

POOR  
QUALITY

El objeto de la presente invención consiste en asegurar la eliminación del azufre y/o el oxígeno contenido en baños de metal y en controlar la naturaleza y la forma de los compuestos de azufre y oxígeno producidos como resultado de los tratamientos de desoxidación-desulfuración. Otro objeto de la invención consiste en eliminar estos compuestos de azufre y/o el oxígeno de la escoria.

Más particularmente, la invención trata del problema de la introducción progresiva en baños de metal de sustancias capaces de asegurar la consecución de este objeto. El objeto de la invención consiste en una técnica para introducir materiales metálicos y no metálicos de desoxidación-desulfuración en la masa de materiales ferrosos líquidos con el fin de obtener un contacto entre dichos materiales y el metal líquido y favorecer la reacción entre ellos, para asegurar que el azufre y/o el oxígeno pasarán del baño a la fase situada en la parte superior o producirán en el metal inclusiones residuales con un tamaño, una forma y una composición que no perjudicarán las propiedades mecánicas y/o la capacidad de mecanización del material.

La técnica de acuerdo con la presente invención consiste en añadir al baño sustancias activas, a veces de composición original, por medio de un vehículo apropiado donde están presentes en cantidades discretas separadas por materiales inertes.

Se han desarrollado varios métodos para la introducción de materiales de desoxidación-desulfuración en acero. Por ejemplo, pueden introducirse en el baño bajo las siguientes formas:

- Cuerpos en forma de manguitos de cuchara realiza-

dos principalmente mediante compresión de materiales de desoxidación-desulfuración (por ejemplo Mg) con un material inerte (por ejemplo polvo de coque, dolomita, virutas de hierro, etc.).

5                   - Briquetas de material del tipo indicado más arriba contenidas en el refractario no metálico, o incluso campanas de hierro.

                  - proyectiles disparados en el metal.

10                   - Alambres dotados de núcleo conteniendo sustancias de desoxidación-desulfuración pulverizadas del tamaño de grano controlado (por ejemplo 0,1-0,5 mm).

15                   - Polvos, de los cuales de 80 a 90% son más finos que un mm, inyectados en la masa del metal por medio de un vehículo gaseoso con una relación de fluidización superior a 30 Kg/Nm<sup>3</sup>.

                  - Material granular de tamaño de partícula superior a 1 mm arrastrado por un gas con una relación de fluidización inferior a 30 Kg/Nm<sup>3</sup>.

20                   El inconveniente de las técnicas de inyección con gas consiste en que dan lugar a la dilución de las sustancias de desoxidación-desulfuración que se gasifican a la temperatura del baño, reduciendo así su tendencia a reaccionar con el azufre y el oxígeno del baño y a disolverse en el metal líquido. Se presentan también inconvenientes cuando se utilizan sustancias no metálicas que están en estado condensado a la temperatura del baño, ya que es altamente probable que las partículas de desulfuración están contenidas en burbujas de gas por lo menos en la parte del tiempo en que están debajo de la superficie del baño metálico. Esto da lugar a una mayor velocidad de elevación con respecto a la que podría esperarse teniendo en

25

30

cuenta la densidad de las partículas y la densidad del baño. Se produce también una reducción del contacto instantáneo real entre la superficie de la partícula y del metal líquido.

5 Las técnicas que implican la introducción de materia  
les desoxidantes-desulfurantes que se vaporizan a temperatura  
del metal líquido, en forma de manguitos de cuchara montados  
sobre barras o en forma de briquetas en embudos de colada,  
presentan a menudo el inconveniente de presentar tiempos de  
10 liberación de material gaseoso excesivamente largos (más de  
10 minutos) en comparación con los tiempos de tratamiento.  
Además, con estas técnicas existe un límite máximo al mate-  
rial activo que puede contenerse en las unidades de soporte.  
Este límite depende de la naturaleza del material inerte y  
del aglomerante, de la temperatura del baño y del efecto de  
15 este último sobre las reacciones entre los componentes del  
cuerpo (por ejemplo, formación de carburos alcalino terro-  
sos).

Además de estos inconvenientes existe igualmente la  
reducción del elemento liberado por los cuerpos debido a la  
20 reacción química con los refractarios de los manguitos y/o  
los embudos de colada y la contaminación del baño por algu-  
nas sustancias eventualmente contenidas en el soporte de los  
elementos activos.

En el caso de materiales inertes no contaminantes,  
25 tales como viruta de hierro, el efecto que la adición tiene  
sobre la temperatura del baño no es insignificante de manera  
alguna.

La técnica que implica la utilización de manguitos  
montados en barras de retención (barras utilizadas para plo-  
30 quear los agujeros a través de los cuales el metal fluye a

partir del recipiente) es más adaptable que la de los cuerpos montados en embudos de colada en el caso de adición de sustancias no metálicas que están en estado condensado a la temperatura del metal líquido.

5 Sin embargo, los sistemas conocidos para preparar cuerpos del tipo mencionado más arriba, generalmente no aseguran el contacto íntimo entre el metal líquido y las sustancias de desulfuración (líquidas o sólidas) que se necesitan para aprovechar al máximo las propiedades de estas últimas.

10 La técnica de los alambres con núcleo está sometida a dificultades extremadamente fuertes respecto al estado inicial de las sustancias cuando se efectúa la carga del alambre, en razón del procedimiento de fabricación adaptado, (es decir el relleno de los enrollamientos de tubos soldados para  
15 estirado, necesita la utilización de polvos de tamaño de partículas cuidadosamente controlado para que se adapte a la pendiente del plano de vibración que sirve como soporte para el enrollamiento propiamente dicho). Respecto a la técnica de fabricación real, existen limitaciones muy importantes en la relación alambre-carga, (kg de F3/kg de sustancia activa).  
20

Todos los métodos indicados más arriba, incluyendo los que implican la utilización de proyectiles, presentan el inconveniente de no permitir el tratamiento uniforme y simultáneo de la totalidad del volumen del líquido contenido en un  
25 recipiente de gran capacidad con una cantidad deseada de sustancia para obtener inclusiones de sulfuro y/u óxido de las dimensiones deseadas (a menudo del orden de  $1\mu\text{m}$ ).

Respecto a las sustancias de desoxidación-desulfuración utilizadas actualmente con las varias técnicas mencionadas más arriba, se observará que el oxígeno y/o el azufre se  
30

distribuyen usualmente entre el baño metálico y la escoria, estando el primero protegido por la última contra la acción oxidante del aire.

5 La misión protectora de la escoria, es decir, su capacidad de retener y/o eliminar oxígeno y azufre del baño, depende ampliamente del potencial de oxígeno inmediatamente encima de ella y del potencial de oxígeno del baño. Este último depende también de la naturaleza de los refractarios.

10 En cualquier caso, en razón de estos factores, es preciso tener grandes cantidades de escoria fuertemente básica (más de 10 kg/tonelada de escoria, teniendo una basicidad de 4 a 5) y/o cubrir ésta con sustancias que tienen una fuerte afinidad para el oxígeno (por ejemplo, carbón pulverizado) para alimentar el retorno de azufre de la fase no metálica a  
15 la fase metálica).

La presente invención permite subsanar todas estas dificultades y proporciona ventajas que se indican claramente en lo que sigue. La invención está basada en el principio de la adición de las sustancias activas al baño por medio de un  
20 soporte hueco especial en el cual están contenidas en cantidades discretas separadas por materiales inertes. En un modo de realización particular, la sustancia activa está intercalada con material inerte.

25 El material inerte puede estar constituido por una hoja de metal, metal esponjoso o polvo metálico y el metal puede ser hierro. El material inerte puede también tomar la forma de otros compuestos, por ejemplo óxidos inertes, en particular alumina.

30 El volumen de las cantidades descritas de sustancias activas puede variar entre 0,1 y 5 dm<sup>3</sup>, mientras que el espe-

El tamaño del material inerte que asegura la separación puede variar entre 0,1 a 20 mm.

5 El recipiente de forma alargada puede realizarse con chapa metálica (por ejemplo de hierro) y puede o no presentar agujeros para la salida de materiales gaseosos y puede o no estar provisto de un revestimiento constituido por una capa de material refractario de un espesor incluido entre 0,1 y 50 mm. El recipiente puede estar montado sobre barras a través de las cuales puede o no fluir un gas inerte, para introducir los materiales en la masa de metal líquido.

10 De manera sorprendente, se ha comprobado que utilizando el procedimiento de acuerdo con la invención, las sustancias activas son liberadas lentamente, produciéndose al mismo tiempo una fuerte desulfuración del baño y con efectos ventajosos respecto a la naturaleza y la forma de las inclusiones.

15 La utilización del método de acuerdo con la invención es particularmente interesante cuando la sustancia activa es una mezcla mecánica de elementos alcalinos o haluros alcalino terrosos y óxidos de los mismos elementos. En este caso, la distribución discreta del material activo proporciona un efecto de desulfuración más intenso de lo que podría preverse.

25 Se ha explicado este resultado no previsto por medio de la formación de compuestos volátiles por el azufre y el halógeno contenidos en la escoria, que se separan del sistema metal/escoria.

30 De este modo, es posible asegurar la desulfuración de baños metálicos y reducir al mismo tiempo en gran medida el peligro de que el sulfuro vuelva a la escoria en razón del

efecto de oxidación del aire.

Después de esta descripción general de la naturaleza de la invención se darán ahora algunos ejemplos concretos de modos de realización a título explicativo y sin carácter limitativo de los objetos o de los principios de la invención.

5

La figura 1 ilustra la sección longitudinal de un cuerpo cilíndrico 1, en el cual unas capas de material inerte 2 alternan con capas de material activo 3. Las capas están contenidas en la vaina 4.

10

La figura 2 ilustra una sección longitudinal de un cuerpo cilíndrico 1 montado en una barra de obturación 5 que tiene un conducto 6 para hacer pasar el gas y que está montado en el soporte 7, conectado de una manera que no se indica en el dibujo utilizando cualquier dispositivo que permita el movimiento.

15

La figura 3 representa una sección longitudinal tomada a través de una cuchara 8 que contiene metal líquido 9 en el cual está introducido el cuerpo cilíndrico 1, sujeto en el soporte 10 conectado, de una manera no indicada en el dibujo, a cualquier dispositivo capaz de asegurar el movimiento.

20

Después de esta información general respecto a la invención, se darán ahora más detalles respecto a su utilización, sus características y sus ventajas, haciendo referencia a unos cuantos ejemplos no limitativos.

25

#### Ejemplo 1

Un baño de acero no calmado con aluminio, sin recubrimiento de escoria, cuya composición en porcentaje en peso es la siguiente: C = 0,07, Mn = 1,55, Si = 0,3, Nb = 0,06, Mo = 0,3 está contenido en una cuchara de 1.000 mm de profundidad abierta al aire y revestida con un refractario que contiene

30

más de 70% de  $Al_2O_3$ .

Se trata del baño con 0,6 kg/tonelada de aleación de Ca-Si (70% de Si). La aleación está contenida en el cuerpo cilíndrico de la figura 1 montado en una barra de obturación que tiene un diámetro exterior de 200 mm y por tanto la relación kg Fe/kg Ca-Si es de 6:1.

Al final del tratamiento, que dura menos de tres minutos, la temperatura del baño ha disminuido desde  $1.600^{\circ}C$  hasta  $1.585^{\circ}C$  y la concentración de calcio en el baño es de 70 ppm. Después de 5 minutos aproximadamente, el calcio ha caído a 50 ppm. Esta reducción está acompañada por una reducción del contenido total de oxígeno desde 70 ppm hasta 50 ppm. El contenido de S no está influenciado por el tratamiento.

La inspección bajo microscopio revela la presencia en el metal de inclusiones globulares de silicato de calcio, cuyo diámetro medio es inferior a 5  $\mu m$ , a veces asociado con CaS.

Los mismos resultados metalúrgicos se han obtenido al ser sustituida la aleación de Ca-Si (70% Si) por una mezcla de calcio y silicio (70%).

Estas pruebas se repitieron utilizando una relación de kg Fe/kg Ca-Si de 3:1. Se han observado los mismos defectos metalúrgicos, conjuntamente con una reducción de temperatura durante la adición no superior a  $5^{\circ}C$ .

Todas las pruebas anteriores se repitieron en el baño cubierto con 10 Kg de escoria de  $CaO-Al_2O_3$  (5% de  $Al_2O_3$ ) por cada tonelada de acero. Se ha observado una reducción del contenido inicial de azufre (aproximadamente 150 ppm) hasta 120 ppm. Después de un promedio de aproximadamente 15 minutos después de la adición, la cantidad de azufre en el baño ha

disminuido a 80 ppm. Al final de la prueba, el calcio residual en el baño es siempre inferior a 120 ppm y el contenido de oxígeno sube desde 30 ppm hasta 60 ppm.

Ejemplo 2

5 La prueba descrita en el ejemplo 1 se ha repetido con un baño conteniendo 0,03% de aluminio a una temperatura de 1.560°C.

10 Inmediatamente después de la adición, que necesitó aproximadamente 30 segundos, la temperatura disminuyó hasta aproximadamente 1.550°C y el análisis del metal reveló la presencia de 60 ppm de Ca, 200 ppm de Al y 30 ppm de O. No se observó ninguna reducción de azufre (aproximadamente 150 ppm).

15 La inspección metalográfica indicó la presencia en el baño de inclusiones redondas de aluminato de calcio, a veces asociadas con CaS, e inclusiones aisladas de CaS teniendo un diámetro medio inferior a 5 µm.

20 Al ser sustituida la aleación de CaSi (70% de Si) por una mezcla de calcio y de silicio con la misma relación que la de la aleación, se obtuvieron los mismos resultados metalúrgicos. En esta prueba se observó una caída de temperatura de 5°C aproximadamente.

25 Las pruebas indicadas más arriba se repitieron utilizando una relación kg Fe/kg Ca-Si de 3:1. Se observaron los mismos efectos metalúrgicos que en las pruebas correspondientes descrita más arriba, con una caída de temperatura insignificante.

30 Todas las pruebas anteriores se repitieron después de cubrir el baño con 8 kg de escoria de CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50/50) por cada tonelada de acero.

Se observó una reducción inicial media del contenido de azufre desde 160 a 130 ppm. El contenido final de oxígeno permaneció alrededor de 20 ppm como término medio. Treinta minutos después de la adición no se había producido ningún incremento notable del contenido de azufre y de oxígeno de acero. El calcio residual era de 25 ppm en término medio.

### Ejemplo 3

El baño de acero del ejemplo 2, contenido en un crisol revestido con MgO se trató con 3 kg de una mezcla consistiendo en MgO (22%), CaO (53%) y CaCl<sub>2</sub> (25%) por cada tonelada de acero. La mezcla mecánica estaba contenida en una vaina cilíndrica de chapa de hierro con un diámetro externo de 200 mm.

La relación kg Fe/kg de sustancia activa era de 2:1.

Se sumergió el recipiente en el acero líquido por medio del dispositivo ilustrado en la figura 2. Durante la prueba se hizo pasar una corriente de argón a través de la barra de obturación a razón de 500 N dm<sup>3</sup>/minuto.

Tres minutos después del comienzo del tratamiento, el contenido de S había disminuido desde 150 ppm a 30 ppm. Cinco minutos después del comienzo se interrumpió la circulación de argón. Treinta minutos a partir de este momento, el contenido de S del baño había subido desde 30 hasta 45 ppm.

La escoria permaneciendo en la superficie del baño contenía 1% de cloro y 0,3% de S.

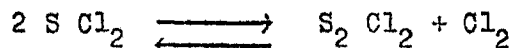
La inspección metalográfica reveló la presencia de inclusiones de aluminato de calcio globulares idénticas a las que se habían obtenido soplando escoria de CaO-CaF<sub>2</sub> en el acero.

Se ha comprobado que los humos procedentes del baño

consistían en polvos conteniendo hasta 0,5% de azufre, parcialmente en forma de sulfuros.

Otras pruebas realizadas en el mismo horno utilizando el mismo revestimiento con una presión de argón de 40 K Pa, han demostrado que cuando la presión disminuye, igualmente disminuye el contenido de azufre contenido en los humos mientras que S en forma de sulfuros desaparece.

Este fenómeno puede explicarse suponiendo que los compuestos clorados de azufre son absorbidos por los polvos de los humos. Uno de estos ( $S Cl_2$ ) es termodinámicamente estable a  $1.600^{\circ}C$ , pero a la temperatura ambiente se descompone de acuerdo con la reacción:



Esta reacción parece ser la clave que permite explicar el fenómeno observado.

En resumen, la presente patente de invención que se solicita deberá recaer en las siguientes:

#### REIVINDICACIONES

1. - Método para la introducción de sustancias de desoxidación-desulfuración en baños metálicos sin utilizar un vehículo gaseoso, caracterizado por el hecho de que estas sustancias se añaden al baño a través de un soporte hueco de forma alargada en el cual están contenidas en cantidades discretas separadas por materiales inertes.

2. - Método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que las sustancias activas están presentes en el soporte bajo la forma de capas que alternan con material inerte.

3. - Método según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el volumen de las cantidades discretas de

sustancia activa varía de 0,1 a 5 dm<sup>3</sup>.

4. - Método según la reivindicación 3, caracterizado porque el material inerte es chapa metálica, material esponjoso o polvo metálico, por ejemplo polvo de hierro.

5 5. - Método según la reivindicación 4, caracterizado porque el espesor del material inerte contenido en el soporte hueco está incluido entre 1 y 20 mm.

10 6. - Método según la reivindicación 5, caracterizado porque el soporte hueco de forma alargada está hecho de materiales elegidos entre chapa metálica, por ejemplo de hierro, y óxidos inertes, en particular alumina.

7. - Método según la reivindicación 6, caracterizado porque el soporte hueco está recubierto con una capa de material refractario de un espesor incluido entre 0,1 y 50 mm.

15 8. - Método según la reivindicación 7, caracterizado porque las paredes del soporte están perforadas para la salida de sustancias gaseosas que se forman durante el tratamiento de desoxidación-desulfuración.

20 9. - Método según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el peligro de que el azufre vuelva al baño a partir de la escoria, en razón del efecto del oxígeno contenido en el aire, se impide utilizando una mezcla de elementos alcalinos y haluros alcalino terrosos y óxidos de los mismos elementos como sustancia activa.

25 10. - Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por:

METODO PARA LA INTRODUCCION DE SUSTANCIAS DE DESOXIDACION-DESULFURACION EN BAÑOS METALICOS SIN UTILIZAR UN VEHICULO GASEOSO.

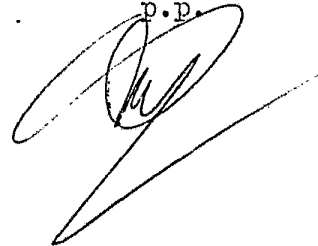
30 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de catorce páginas meca-

1 nografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 11 de Mayo de 1.979

BERNARDO UNGRIA

5

p.p.  


10

15

20

25

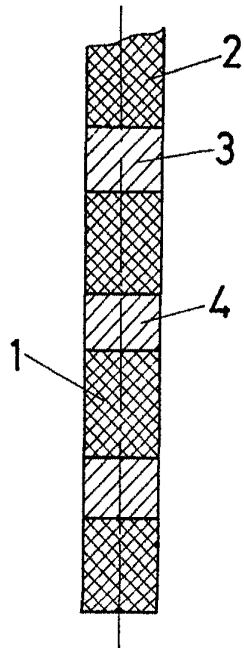


FIG.-1

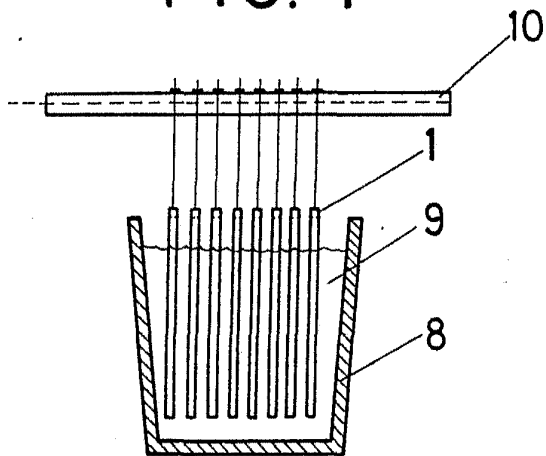


FIG.-3

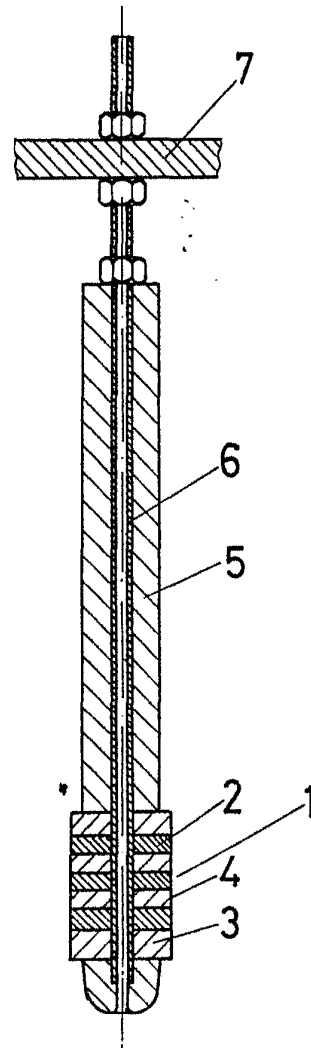


FIG.-2

ESCALA VARIABLE

Madrid, 10 de Mayo de 1979

BERNARDO UNGRIA