11) Número de publicación: 2 390 097

51 Int. Cl.: C22C 35/00 C21C 7/00

(2006.01) (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96) Número de solicitud europea: 08812600 .8
- ⁹⁶ Fecha de presentación: **18.09.2008**
- Número de publicación de la solicitud: 2295614
 Fecha de publicación de la solicitud: 16.03.2011
- 64) Título: Aleación "Kazakhstanskiy" para reducir y dopar el acero
- ③ Prioridad: 22.04.2008 KZ 20080409
- (45) Fecha de publicación de la mención BOPI: 06.11.2012
- Fecha de la publicación del folleto de la patente: **06.11.2012**

(73) Titular/es:

NATIONAL CENTER OF COMPLEX PROCESSING OF MINERAL RAW MATERIALS OF REPUBLIC OF KAZAKHSTAN RSE (100.0%) UI. Dzhandosova 67 Almaty 050036, KZ

(72) Inventor/es:

NAZARBAEV, NURSULTAN ABISHEVICH; SHKOLNIK, VLADIMIR SERGEEVICH; ZHARMENOV, ABDURASSUL ALDASHEVICH; TOLYMBEKOV, MANAT ZHAKSYBERGENOVICH Y BAISANOV, SAILAUBAY OMAROVICH

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 390 097 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aleación "Kazakhstanskiy" para reducir y dopar el acero.

25

30

35

40

La invención se refiere al ámbito de metalurgia ferrosa, en particular, a la práctica de la producción de una aleación para reducir, dopar y modificar el acero.

- Existe una aleación conocida para desoxidar/reducir y modificar el acero (certificado de inventor 990853, URSS, clase C22C 35/00, publicada en Bulletin of Inventions, 1983, nº 3), con una composición, en % en masa: 30,0-49,0 silicio; 6,0-20,0 calcio; 4,0-20,0 vanadio, 1,0-10,0 manganeso; 1,5-4,0 titanio; 1,5-5,0 magnesio; 0,3-0,8|10 aluminio; 0,5-1,5 fósforo, el resto es hierro.
- La desventaja de esa aleación es la presencia de fósforo, el cual afecta negativamente a la calidad del acero, en particular esto puede dar como resultado fragilidad en frío. Un menor contenido de silicio y aluminio en la aleación no garantiza una reducción suficiente del acero. Para una mayor recuperación de los elementos formadores de aleación de esta aleación es necesario reducir el acero con aluminio en primer lugar. De lo contrario se necesitará un mayor consumo de aleación.
- Más cercano a la aleación reivindicada es una aleación para reducir y dopar el acero (patente de la República de Kazajstán nº 3231, clase C22C 35/00, publicada el 15 de Marzo de 1996, Boletín nº 1), que contiene los siguientes componentes, en % en masa: 15,0-30,0 aluminio; 45,0-55,0 silicio; 1,0-3,0 calcio, 0,1-0,3 magnesio, 0,1-0,8 carbono, siendo el resto hierro. La aleación se produce por la reducción con coque de las cenizas del carbón. Composiciones técnicas y químicas de los materiales de carga se presentan en la tabla 1.
- Una aleación basada en Si para la microaleación y modificación de acero con un elevado contenido de vanadio y adicionalmente Ca, Ba y Al, se describe en el documento RU-C2-2200767.

Material	C ₁₀ ,	A ^c , %	W ^c ,%	V ^c , %	Composición química, %							
	, ,				SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₈	CaO	MgO	SO₃	TiO ₂	
Cenizas de carbón	13,02	82,5	1,2	4,4 8	58,6	10,2	22,0	2,25	1,5	0,2	0,99	
Coque	62,0	31,0	0,41	7,0	60,02	8,0	22,7	2,6	1,65	1,7	1,0	

TABLA 1. Composiciones técnica y química de las cenizas de carbón y coque

La desventaja de este procedimiento de formación de aleación (prototipo) es que las características cualitativas del acero tratado con este tipo de aleación no son lo suficientemente elevadas, ya que esta composición de dopado no reduce el acero lo suficiente y como resultado, el acero resultante tiene características deficientes. Aumentar la cantidad de oxígeno en el acero tratado con la aleación conocida (el prototipo), que alcanza 0,0036%, facilita el incremento de cantidades residuales de inclusiones de óxido (de hasta 0,097%) en el acero. Esto es el resultado de un menor contenido de calcio que es un elemento modificador, que no permite eliminar las inclusiones no metálicas de manera más completa y reducir su cantidad por debajo de 0,0082%. Además, el uso de coque y cenizas de carbón en la composición de la mezcla de carga afecta negativamente el procedimiento de fundición por una mayor aglomeración de materiales de carga en la superficie de la parte superior del horno eléctrico y conduce a dificultades en la extracción de emanaciones. Las cenizas fundibles comienzan a encenderse de forma intensiva y esto da como resultado la formación prematura de escoria; una deficiente permeabilidad a los gases y expulsión de los elementos principales en la fase gaseosa a través de agotamientos de gas a alta temperatura. El índice de consumo de energía en la formación de aleaciones es 11,0-11,6 mW-hora/t, mientras que el contenido de calcio no supere 3,0%.

El total de las desventajas mencionadas anteriormente facilita la reducción de las características cualitativas del acero que se produce, sobre todo, la dureza al impacto $(-40\,^{\circ}\text{C})$ no supera $0.88\,\text{mJ/m}^2$.

El resultado técnico obtenido es una mejora en la calidad del acero tratado con la aleación reivindicada debido a una reducción profunda y a la modificación de inclusiones no metálicas y al microdopado simultáneo del acero con bario, titanio y vanadio.

La invención propuesta según la reivindicación 1, se caracteriza por lo siguiente:

Una aleación para reducir, dopar y modificar acero, que contiene aluminio, silicio, calcio, carbono y hierro, que además contiene bario, vanadio y titanio en la siguiente relación, en % en masa:

Silicio	45,0-63,0
Aluminio	10,0-25,0
Calcio	1,0-10,0
Bario	1,0-10,0
Vanadio	0,3-5,0
Titanio	1,0-10,0
Carbono	0,1-1,0
Hierro	el resto.

El contenido de los elementos reductores en la composición de la aleación dentro de los límites definidos permite disminuir la cantidad de oxígeno en el volumen de acero de 1,4 a 1,8 veces en comparación con la aleación conocida (el prototipo). Esto permitió elevar el uso beneficioso de vanadio hasta 90%. La recuperación de manganeso del silico-manganeso en el acero se elevó en 9-12%, alcanzando 98,8%, debido a una reducción profunda y el blindaje con oxígeno mediante calcio activo, bario, aluminio y silicio. El bario y el calcio dentro de los límites especificados, además de su efecto reductor, también juegan un papel de desulfuradores activos; agentes desfosforizadores y agentes acondicionadores para inclusiones no metálicas (NI), aumentando su capacidad de fundición y debido a su complejidad, reducen significativamente la cantidad total de inclusiones no metálicas (NI) en el acero. En presencia de calcio, bario y titanio el azufre y los óxidos residuales se inoculan en sulfuros de oxígeno finos y en óxidos complejos con igual distribución en el volumen del acero sin desarrollo de vetillas y de su aglomeración (acumulaciones). La cantidad de inclusiones no metálicas (NI) de óxidos residuales se redujo en 1-16-1,35 veces comparado con el tratamiento de acero con la aleación (el prototipo).

El microdopado con vanadio y titanio en comparación con el uso de la aleación conocida (el prototipo) mejora significativamente las propiedades mecánicas del acero tratado. Así, la dureza al impacto a -40°C ha alcanzado los valores de 0.92-0.94 mJ/m².

La aleación propuesta incrementa la transferencia de manganeso en el acero durante su tratamiento, tanto con concentrados que contienen manganeso en dopado directo, así como de ferroaleaciones. La extracción de manganeso se incrementó en 0,3-0,5%, la cantidad de inclusiones de óxido se redujo en 20%; la dureza al impacto aumentó en 0,04-0,06 mJ/m² más que cuando se usa la aleación conocida (el prototipo).

La aleación se hace de carbón con alto contenido de ceniza-desechos de carbón de mina con la adición de carbón astillado de baja intensidad; cal; mineral de bario; cuarcita que contiene vanadio y concentrado de ilmenita. El uso de coque se elimina. El consumo específico de energía es 10,0 - 10,9 mW/h. En el procedimiento de fundición de la aleación, al contrario que con la aleación conocida (el prototipo) se utiliza una roca carbonácea con alto contenido de ceniza y carbón astillado. La roca carbonácea contiene 50- 65% de cenizas, en la cual la cantidad de óxido de silicio y óxido de aluminio no es inferior a 90%, contiene suficientes cantidades de carbono natural para los procedimientos de reducción, lo que está justificado tecnológica y económicamente. Los aditivos de carbón astillado que tienen las propiedades de eliminador de carga, mejoran la permeabilidad a los gases de las capas superiores de la parte superior del eje y la extracción de gas de proceso. El consumo de energía en el dopado de la aleación reivindicada es 8,7% menor en comparación con el prototipo.

Ejemplo

30

35

40

5

La composición reivindicada de la aleación que había sido cargada se fundió en un horno de fundición de mineral con energía del transformador de 0,2MWA. Las composiciones técnicas y químicas de los materiales de carga usados se presentan en las tablas 2 y 3.

TABLA 2. Análisis técnico de roca carbonácea y carbón

Material		Contenido, %										
	A ^c	V ^c	W	C ₁₂	S							
Roca carbonácea	57,6-59,8	16,0	4,0	20,0-22,4	0,05							
Carbón	4,0	40,1	10,7	55,9	0,36							

TABLA 3. Análisis químico del material de carga

Material	Contenido, %											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	BaO	V	S	Р		
Roca carbonácea	57,6	34,2	5,72	0,7	0,4	1,2	-	-	0,05	0,015		
Carbón	53,5	27,1	8,35	6,19	3,89	-	-	-	-	0,012		
Cuarcita que contiene vanadio	94,3	1,1	1,2	0,4	0,3	-	-	0,8	-	0,15		
Mineral de bario	35,7	1,0	1,0	2,0	-	-	44,0		8,57	0,02		
Concentrado de ilmenita	7,4	3,4	16,8	2,2	1,7	59,7	-	3,0	0,01	0,015		
Cal	0,2	0,3	1,5	92,0	5,95	-	-	-	0,02	0,03		

Como resultado de las pruebas se estableció que el menor consumo específico de energía; la operación estable del horno y una mejor permeabilidad a los gases de la boca del horno corresponden a la fundición de la composición de aleación reivindicada. Este método excluye la formación de carburo y mejora las propiedades tecnológicas de la boca del horno y, como consecuencia, mejora su funcionamiento.

5

10

15

20

25

30

35

40

La evaluación de la capacidad de reducción y dopado de la aleación reivindicada y de la aleación conocida (prototipo) se realizó en un horno de inducción sin núcleo abierto IST-0,1 (capacidad 100 kg) en la fundición de grados de acero de baja aleación (17GS, 15GUT). Metal de desecho con 0,03-0,05% de carbono y hasta 0,05% de contenido de manganeso se utilizó como una carga de metal.

Después de obtener el fundido metálico y calentarlo hasta la temperatura de hasta 1630-1650°C, el metal se vertió en una cuchara. La reducción con la aleación reivindicada y la aleación conocida (el prototipo) se realizó en una cuchara junto con silico-manganeso SMn17 para obtener hasta 1,4% de manganeso en el acero. El índice de extracción de manganeso en la aleación se determinó por la composición química de muestras metálicas. El metal se vertió en lingotes que luego se laminaron en hojas de 10-12mm. Los resultados de la reducción y dopado se muestran en la tabla 4.

La aleación reivindicada se utilizó en el tratamiento del acero en la producción experimental nº 3-11. Los mejores resultados de reducción, dopado y modificación del acero se obtuvieron cuando el acero se trató con las aleaciones nº 5-9 (tabla 4). En estas producciones la recuperación máxima de manganeso a partir del silicomanganeso en acero fue de 96,0-98,9%, es decir 9-12% mayor que al usar la aleación prototipo. El aumento de la extracción de manganeso puede explicarse por la reducción más completa de acero debido al alto contenido de silicio y aluminio, así como la presencia de calcio, bario y titanio en la aleación reivindicada. El contenido de oxígeno en el acero experimental tratado con las aleaciones nº 5-9 se redujo en 1,4-1,8 veces a los valores de 0,002-0,0026%, en comparación con el acero tratado con la aleación prototipo - 0,003-0,0036 % respectivamente.

Con el fin de evaluar las cualidades y propiedades mecánicas del metal obtenido se determinó la cantidad de inclusiones no metálicas de acuerdo con GOST 1778-70. Durante la reducción con la aleación reivindicada las inclusiones no metálicas eran más pequeñas y de forma globular, sin vetillas de alúmina o acumulaciones de óxidos, a diferencia de cuando se usaba la aleación conocida (el prototipo). Esto se debe a la presencia de calcio y bario en el contenido de la aleación, que, además de la capacidad desulfuradora y desfosforizadora también muestran propiedades inoculadoras que son analógicas a las sustancias capilares activas, lo cual es evidente a partir de la coagulación de los óxidos en complejos fácilmente fundibles que son fáciles de eliminar del volumen de acero. El contenido de NI de óxido residual se redujo a 0,007-0,0075% comparado con la reducción con la aleación conocida (el prototipo), que totalizó 0,0084-0,0097%. El microdopado con vanadio y titanio en la aleación reivindicada permitió incrementar la dureza al impacto, moldeabilidad y la dureza del acero experimental. La dureza al impacto a -40°C se incrementó a 0,92-0,94 mJ/m² frente a 0,82-0,88 mJ/m²; límite de flujo ($\sigma_{\rm T}$) – 490-510 mPa; extensión relativa ($\sigma_{\rm S}$) – 35-37%; resistencia temporal (σ_B) - 610-629mPa. La composición obtenida de los componentes en la aleación reivindicada corresponde a lo óptimo y permite su utilización para la reducción y el dopado de grados semicalmados y de baja aleación de acero, asegurándose incluso la formación de NI de complejo fácilmente fundible que se eliminan fácilmente del volumen de acero, y la transformación de NI residuales en forma finamente dispersa y globular óptima.

Los límites aceptados de la relación de componentes en la aleación son racionales. En particular, la concentración reducida de calcio, bario, vanadio y titanio, que es más baja que el límite establecido en la aleación no garantiza en

ES 2 390 097 T3

el tratamiento de acero el efecto de reducción deseado, el dopado y la modificación de las NI residuales. Por lo tanto, el tratamiento de acero con la aleación obtenida en el fundido nº 3 con bajo contenido de silicio, calcio y bario, a pesar de un alto contenido de aluminio y titanio no reduce el acero lo suficiente; contiene una gran cantidad de alúmina y astillas de NI de óxido y las propiedades mecánicas se encuentran al nivel de acero tratado con la aleación conocida (prototipo).

Al mismo tiempo, superar los límites aceptables de concentración de estos elementos no es razonable, ya que aumenta el consumo de energía específico en el procedimiento de obtener la aleación reivindicada y las propiedades positivas que se derivan de su aplicación no difieren mucho de los límites reivindicados en la composición.

- 10 Así, en comparación con el prototipo, debido al contenido adicional de bario, vanadio y titanio en la aleación, la invención propuesta permite:
 - realizar una reducción más profunda del acero;

5

- reducir significativamente el contenido de inclusiones no metálicas;
- modificar (inocular) las inclusiones no metálicas residuales en complejos favorables, distribuidos uniformemente en el volumen de acero:
 - aumentar el índice de extracción de manganeso en el acero;
 - aumentar la dureza al impacto del acero.

Además, la viabilidad económica de la aleación está en el uso de rocas carbonáceas de bajo costo con alto contenido de cenizas, excluyendo el uso de coque costoso.

20 Los resultados de las producciones experimentales de aceros de grado 17GS y 15GUT habían mostrado una alta eficacia de la aleación reivindicada.

TABLA 4. Indicadores técnicos y económicos del procedimiento de fabricación de acero, reducción y dopado

						1	1	1	1						
Tratamiento del acero	Dureza al impacto.	al impacto, a _н (-40°), mJ/m²		0,82	0,88	_	0,84	0,85	0,93	0,94	0,92	0,94	0,94	69'0	98'0
	Cantidad de óxidos %	de óxidos, %		0,0097	98,3 0,0084		0,0098	0,0095	0,0072	0,0070	0,0072	0,0072	0,0075	0,0091	0,0098
	Índice de extracción de Mn, %		-	95,7			88,5	94,0	98,5	98,7	98,8	98,6	98,5	85,0	82,4
	Contenido de acero, %	0		0,0036	0,003		0,0045	0,0039	0,0024	0,0022	0,0023	0,0020	0,0026	0,0037	0,0058
	Conte	M		1,12	1,11		60'0	0,78	1,31	1,29	1,30	1,35	1,38	0,75	0,72
	Consumo de energía específico, MW/hora		od	11,0	11,6	ivindicada	12,2	12,8	10,2	10,4	10,1	10,0	10,9	12,4	13,0
	Composición de la aleación, %	ъ В	Del prototipo	38,8	10,9	De la aleación reivindicada	resto	resto	resto						
ciones		ပ		0,10	8,0	De la	1,35	1,2	0,15	0,11	0,1	0,31	1,0	0,07	80,0
Formación de aleaciones		F					11,0	2,1	7,4	2,2	10,0	2,3	1,0	4,37	0,16
mación		>			1		0,2	5,4	2,6	4,7	2,0	0,3	4,4	0,27	0,25
For		Ba				-	0,2	11,2	4,3	1,0	2,55	10,0	4,3	0,32	1,5
		Ca		1,0	3,0		9,0	11,0	1,7	10,0	1,0	3,0	5,4	2,0	0,1
		₹		15	30		26,2	6,5	17,1	16,2	10,0	22,0	25,0	2'9	9,2
		ัง		45	22		43,5	42,1	52,5	55,0	63,0	50,0	45,0	64,1	66,2
Número de fundición				-	2		က	4	2	9	2	8	б	10	11

ES 2 390 097 T3

REIVINDICACIÓN

1.- Una aleación para reducción y dopado de acero que contiene aluminio, silicio, calcio, carbono, hierro, bario, vanadio y titanio con la siguiente relación de componentes, en % en masa:

Silicio: 45,0-63,0;

5 Aluminio: 10,0-25,0;

Calcio: 1,0-10,0;

Bario: 1,0-10,0;

Vanadio: 0,3-5,0;

Titanio: 1,0-10,0;

10 Carbono: 0,1-1,0;

y el resto está constituido por hierro e impurezas inevitables.