

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 713 380**

51 Int. Cl.:

**G01N 25/04** (2006.01)

**C21C 1/10** (2006.01)

**G01N 33/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.12.2012 E 12382542 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 2749657**

54 Título: **Procedimiento para controlar magnesio activo en hierro de fundición dúctil**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.05.2019**

73 Titular/es:

**VEIGALAN ESTUDIO 2010 S.L.U. (33.3%)  
Aliendalde Auzunea Nº 6  
48200 Durango (Bizkaia), ES;  
THERMAL QUALITY CONTROL TECHNOLOGIES  
S.L.U. (33.3%) y  
CASA MARISTAS AZTERLAN (33.3%)**

72 Inventor/es:

**SUÁREZ CREO, RAMÓN;  
GARAY ABASCAL, JON y  
LARRAÑAGA ZARRAOA, PELLO**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 713 380 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

Procedimiento para controlar magnesio activo en hierro de fundición dúctil

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a hierro dúctil o grafito esferoidal y, más particularmente, se refiere a un procedimiento para controlar magnesio activo en el material fundido.

10 **Antecedentes de la invención**

Los talleres de fundición de hierro dúctil están preocupados particularmente sobre cómo asegurar que se consigue el grado apropiado de nodularidad para cada pieza producida sin sacrificar la velocidad de producción y optimizando el tiempo y los costes de producción.

15 El hierro dúctil se fabrica tratando el hierro de fundición líquido en una cuchara o en un recipiente de tratamiento especial con elementos de "nodulizantes" que promueven la precipitación de grafito en forma esferoidal. El magnesio ha resultado ser un elemento muy eficaz y es el más habitual usado en los procedimientos de fabricación de hierro dúctil.

20 El magnesio es un elemento altamente reactivo, por lo que rápidamente se combina principalmente con oxígeno y azufre. Su punto de ebullición es de aproximadamente 1090 °C, muy por debajo de la temperatura del tratamiento de nodulizante habitual (1380-1480 °C). Estos aspectos provocan un bajo rendimiento del tratamiento, que depende del producto y la metodología usados. Hay muchos parámetros que afectan a este rendimiento: temperatura del tratamiento, cantidad de material fundido tratado, composición química, etc. Por lo tanto, en condiciones industriales, es bastante difícil controlar su cantidad, considerando que después del tratamiento de nodulizante, la pérdida de magnesio continúa durante un tiempo debido a su combinación, principalmente con oxígeno y azufre, y su vaporización a la atmósfera.

25 Solo el magnesio que está en un estado libre (denominado Mg activo) es susceptible de modificación a la forma del grafito. El Mg activo, por lo tanto, tiene que estar en una cantidad determinada en el material fundido para conseguir con éxito grafito nodular, mientras que cuando está en exceso, promueve la aparición de contracciones y demasiadas inclusiones, que además de los mayores costes de producción, provoca que no se satisfaga el requisito de propiedades mecánicas y, por lo tanto, la producción de chatarra. Por estas razones, su control es de importancia fundamental para asegurar que se consigue el grado deseado de nodularidad, y que no haya demasiado magnesio que dé lugar a algunos otros problemas.

30 Uno de los procedimientos usados habitualmente en los talleres de fundición de hierro dúctil para asegurar la presencia de suficiente magnesio activo en el material fundido para obtener piezas de fundición de hierro dúctil es la inspección metalográfica de una muestra vertida desde el mismo material fundido. Esta metodología consume tiempo y recursos, y no permite controlar totalmente todos los lotes. Otro procedimiento que puede aplicarse es la espectrometría de chispa, que implica obtener una muestra inactivada ("quenched") (muestra de hierro blanco). Esta última técnica da la cantidad total de magnesio (Mg residual) que es la suma del que está en estado libre y del que está combinado. Un procedimiento adicional del estado de la técnica, y que se usa actualmente en algunos talleres, está basado en una técnica de análisis térmico con el fin de ensayar el contenido de magnesio activo en el material fundido después del tratamiento (véase el documento EP 0 327 237). El procedimiento determina si el contenido de magnesio activo del hierro líquido está por encima o por debajo de un nivel establecido previamente.

35 El procedimiento usa tazas de análisis térmico desechables preparadas especialmente que contienen una cantidad controlada de azufre y una cantidad controlada de telurio, y que están provistos de un termopar de inmersión convencional. El documento EP 0 327 237 divulga que los ensayos se realizan después del tratamiento con magnesio, antes o después de la inoculación, para comprobar el nivel de magnesio activo antes de verter el metal en los moldes. Una muestra de fundición se vierte en una taza de análisis térmico y durante su solidificación se registra la curva de enfriamiento. Si la aleación solidifica en forma de hierro blanco, esto significa que no hay Mg activo disponible y, por lo tanto, el telurio promueve una aleación totalmente carbídica y el sistema predice un nivel de Mg por debajo del establecido. Si la aleación solidifica en forma de hierro grafitico (no blanco), esto indica que hay algo de Mg activo y, por lo tanto, que el telurio no puede promover una aleación totalmente carbídica, por lo que el nivel de Mg está por encima del nivel establecido. Estas curvas de enfriamiento (grafítica y carbídica) son fácilmente distinguibles.

40 Sin embargo, este procedimiento sufre algunos inconvenientes, que en ocasiones conducen a resultados imprecisos, incluso falsos positivos o falsos negativos. En este sentido, los inventores han observado que hay algunos casos en los talleres de fundición en los que este ensayo conduce a un resultado negativo, aunque la cantidad real de magnesio activo presente en el hierro líquido es tal que el ensayo debería dar un resultado positivo. El caso opuesto, en el que se obtiene un resultado positivo aunque debería obtenerse un resultado negativo, también es posible.

En vista de lo anterior sigue habiendo una necesidad en el estado de la técnica de proporcionar un procedimiento alternativo para controlar la cantidad de magnesio activo presente en un material fundido tratado y, en particular, de determinar si la cantidad de magnesio activo está por encima o por debajo de un nivel establecido, que supere al menos parte de los inconvenientes mencionados anteriormente. El documento WO98/25133 desvela otro procedimiento para controlar la calidad del material fundido.

#### Descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico que muestra las curvas de enfriamiento (Temperatura (°C) frente a tiempo (segundos)) de dos análisis térmicos de dos muestras de ensayo diferentes con la misma composición química del metal tratado con la misma aleación de Mg, pero de diferente calidad metalúrgica. La Figura 1 muestra también la metalografía de las piezas fabricadas: a) con el metal de buena calidad metalúrgica sin defectos y b) con el metal con baja calidad metalúrgica con defectos.

La Figura 2 es un gráfico que muestra las curvas de enfriamiento de un ensayo positivo, con tres canales, donde la cantidad de Mg activo en el material fundido es suficiente para producir piezas de fundición de hierro dúctil, como se muestra en la metalografía de la pieza de fundición correspondiente.

La Figura 3 es un gráfico que muestra las curvas de enfriamiento de un ensayo negativo, con tres canales, donde la cantidad de Mg activo en el material fundido es insuficiente para producir una pieza de grafito esferoidal, como se muestra en la metalografía de la pieza de fundición correspondiente.

La Figura 4 es un gráfico que muestra las curvas de enfriamiento del Ejemplo comparativo 2, con tres canales, donde la cantidad de Mg activo en un material fundido de baja calidad metalúrgica es suficiente para producir una pieza de grafito esferoidal usando: una taza de análisis térmico únicamente con azufre y una taza de análisis térmico de acuerdo con la presente invención. Se muestra también la inspección metalográfica de la pieza de grafito esferoidal obtenida.

#### Descripción de la invención

En un primer aspecto la presente invención se refiere a un procedimiento para controlar la cantidad de magnesio activo presente en un material fundido tratado. Este procedimiento, denominado en lo sucesivo en el presente documento el procedimiento de la invención, es capaz de determinar con precisión si el contenido de magnesio activo del material fundido tratado está por encima o por debajo de un cierto nivel. Dicho nivel es establecido por el propio taller de fundición de acuerdo con sus necesidades para su hierro dúctil, y asegura que las piezas de fundición de hierro dúctil obtenidas tienen la tasa de nodularidad deseada. Los niveles se expresan en el estado de la técnica como porcentajes de magnesio activo o no combinado y normalmente están entre el 0,020 % y el 0,040 %. Normalmente, las tasas de nodularidad convenientes para hierro dúctil son iguales a o están por encima del 90 %.

El procedimiento de la invención comprende las siguientes etapas:

(i) añadir a una taza de análisis térmico con telurio provista de un termopar de inmersión y una tapa metálica, una cantidad controlada de una mezcla de neutralización que consiste en azufre y FeSi, comprendiendo dicha mezcla de neutralización controlada:

- a) del 0,07 al 0,25 % en peso de FeSi con respecto al peso de la muestra de ensayo del material fundido tratado que se vierte en ella en la siguiente etapa (ii); y
- b) un número de equivalentes de azufre que es el mismo que el número de equivalentes de magnesio activo que corresponde a dicho cierto nivel a determinar,

(ii) verter en la taza de análisis térmico una cantidad de material fundido tratado para llenar la taza;

(iii) registrar una curva de enfriamiento a partir de la muestra de ensayo; e

(iv) identificar, de acuerdo con la forma de la curva, si la muestra de ensayo ha solidificado en el eutéctico de grafito o en el eutéctico de carburo.

Las tazas de análisis térmico con telurio a usar en el presente procedimiento son tazas convencionales disponibles en el mercado, que pueden adquirirse de diferentes compañías, tales como Electronite, Heraeus. La cantidad de telurio está determinada por la necesidad de que el hierro solidifique a la temperatura metaestable (eutéctico carbídico). Comprenden un 20-55 % en peso de telurio con respecto al peso de la muestra de ensayo del material fundido tratado, que se vierte en la taza. Tienen capacidad para cantidades de material fundido de  $360 \text{ g} \pm 10 \%$ . Estas tazas están provistas de un termopar de inmersión, tal como de tipo K. El telurio es un elemento metálico con un bajo punto de fusión, que se convierte a fase gas cuando entra en contacto con el material fundido. La mezcla de neutralización consiste en azufre y FeSi. El FeSi usado es 40-75 % de FeSi. De acuerdo con otra realización particular es 69 % de FeSi.

La mezcla de neutralización se prepara de la siguiente manera: el FeSi se muele para obtener un polvo que se tamiza a través de un tamiz de  $160 \mu\text{m}$ , dando como resultado un polvo homogéneo con el mismo tamaño de grano

que el azufre. Las cantidades necesarias de azufre y de este polvo homogéneo se pesan y mezclan minuciosamente.

La mezcla de neutralización se introduce en las tazas. La taza contiene una cantidad controlada de una mezcla de neutralización que tiene entre el 14 y el 40 % en peso de azufre, siendo el resto FeSi. La taza contiene una cantidad controlada de una mezcla de neutralización que consiste en  $22 \pm 1$  % en peso de azufre y  $78 \pm 1$  % en peso de FeSi. El registro de una curva de enfriamiento a partir de la muestra de ensayo se realiza de una manera convencional. La forma registrada de la curva indica si la muestra de ensayo ha solidificado de acuerdo con el modelo estable (eutéctico grafitico) o con el modelo metaestable (eutéctico carbídico). En el primer caso, la muestra de ensayo solidifica en el eutéctico de grafito y la forma de la curva resultante determina que la cantidad de magnesio activo presente en el material fundido tratado está por encima del nivel establecido. En el segundo caso, la muestra de ensayo solidifica en el eutéctico de carburo. La curva resultante muestra que la muestra solidifica en forma de hierro blanco, determinando que la cantidad de magnesio activo está por debajo del nivel establecido.

El procedimiento de la presente invención se puede poner en práctica usando una herramienta de soporte Thermolan® que está disponible en el mercado, que muestra en una pantalla un mensaje de "OK" o "No OK", y que permite que un operario decida rápidamente sobre la marcha, dentro de un periodo de tiempo de 2-3 minutos después de verter la muestra de ensayo, si continuar o no con el procedimiento de colada cuando el mensaje es "OK", o aumentar el contenido de magnesio en el material fundido para conseguir el magnesio deseado cuando el mensaje es "No OK". El mensaje "OK" puede tomarse también como una indicación de que es posible reducir el nivel de magnesio activo en el material fundido para reducir los costes.

Una realización particular del procedimiento de la invención es para controlar si la cantidad de magnesio activo en un material fundido tratado está por encima o por debajo de un cierto primer nivel, y si está por encima o por debajo de un cierto segundo nivel. Es decir, el procedimiento se usa para determinar si la cantidad de magnesio activo en un material fundido tratado está comprendida dentro de un cierto intervalo deseado. Dicho intervalo es establecido por cada taller de fundición particular de acuerdo con sus necesidades.

De acuerdo con esta realización particular, el procedimiento comprende las siguientes etapas:

(i) añadir a una primera taza de análisis térmico con telurio provista de un termopar de inmersión y una tapa metálica, una primera cantidad controlada de una mezcla de neutralización de azufre y FeSi, comprendiendo dicha primera mezcla de neutralización controlada:

- a) del 0,07 al 0,25 % en peso de FeSi con respecto al peso de la muestra de ensayo del material fundido tratado que se vierte en ella en la siguiente etapa (ii), y
- b) un número de equivalentes de azufre que es el mismo que el número de equivalentes de magnesio activo que corresponde a dicho primer cierto nivel a determinar,

(ii) verter en la taza de análisis térmico una cantidad de material fundido tratado para llenar la taza;

(iii) registrar una curva de enfriamiento a partir de la muestra de ensayo,

(iv) identificar de acuerdo con la forma de la curva si la muestra de ensayo ha solidificado en el eutéctico de grafito o en el eutéctico de carburo; y

(v) realizar las mismas etapas (i) a (iv) indicadas, con una segunda taza de análisis térmico con una segunda cantidad controlada de una mezcla de neutralización, que comprende un número de equivalentes de azufre que es el mismo que el número de equivalentes de magnesio activo que corresponde a dicho segundo cierto nivel a determinar.

El procedimiento de la presente invención muestra una ventaja importante puesto que tiene en cuenta las posibles diferentes calidades metalúrgicas del material fundido a ensayar.

La calidad metalúrgica es un aspecto muy importante en la fabricación de piezas de fundición de hierro dúctil. Diversos factores dependen de la calidad metalúrgica de la aleación, tales como la potencia de nucleación, la capacidad de grafitización, la tendencia a formación de carburos y la tendencia a una contracción secundaria del metal. Todas estas características tienen una influencia significativa sobre el desarrollo de defectos en las piezas de fundición y el rendimiento de ensayos de control de magnesio activo. Respecto a esto último, si la capacidad de nucleación del material fundido es demasiado pobre, el grafito no puede precipitar y se obtiene un hierro totalmente carbídico (hierro blanco) independientemente del nivel de magnesio. Este inconveniente se supera mediante la adición de FeSi.

La calidad metalúrgica de un metal fluctúa en un taller de fundición durante el procedimiento de fabricación y depende de muchos factores, entre los cuales pueden mencionarse temperatura y tiempo.

Esto puede verse en un ensayo mostrado en la Figura 1. El muestreo de metal se realiza en el área de vertido. La composición química del metal tratado con la aleación de Mg es la misma para los dos canales. Las piezas de fundición fabricadas con el metal de uno de los canales son correctas, sin defectos, mientras que se observan defectos en las piezas fabricadas con el metal del otro canal. Las secciones de las piezas de fundición asociadas con cada canal se muestran en la Figura 1. Estos resultados demuestran la influencia de la calidad metalúrgica en la

determinación de magnesio activo.

La presente invención tiene en cuenta este hecho, y el impacto de los factores mencionados que, cuando no se tienen en cuenta, pueden conducir en ocasiones a falsos positivos o falsos negativos como se ha explicado anteriormente.

Por consiguiente, el procedimiento de la presente invención muestra la ventaja de que puede realizarse en cualquier momento durante el procedimiento de fabricación después del tratamiento con magnesio, y su resultado positivo o negativo no se ve afectado por acontecimientos que pueden ocurrir en un taller de fundición tales como paradas o retrasos en la producción, atenuación de magnesio, mala calidad del material fundido, etc. De acuerdo con una realización particular, el procedimiento se realiza antes de la inoculación. De acuerdo con otra realización particular, el procedimiento se realiza después de la inoculación.

De esta manera, pueden tomarse decisiones por parte del operario suficientemente pronto en el procedimiento de fabricación para actuar de acuerdo con el resultado de ensayo antes de verter las piezas de fundición.

El procedimiento es rentable, rápido y aumenta la calidad de la pieza de fundición, el rendimiento y la velocidad de producción.

Los siguientes ejemplos no son limitantes y son meramente representativos de los diversos aspectos de la invención.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

En las Figuras 2 y 3 se muestran los resultados de dos ensayos de esferoidización de control con el mismo metal tratado con ferroaleación de Mg.

Se han realizado tres ensayos en cada prueba y se registraron las curvas de enfriamiento:

- (i) canal 1 con taza de análisis térmico (Heraus Electronite) solo para registrar el enfriamiento del material fundido;
- (ii) canal 2 con una taza de análisis térmico preparada para predecir el magnesio activo (con S+FeSi) para un 0,023 % de magnesio activo.
- (iii) canal 3 con una taza de análisis térmico que contiene Te y S en exceso para neutralizar el 0,023 % de magnesio activo para predecir la composición química (%C, %S).

El canal 3 controla el magnesio activo definido necesario para fabricar piezas de grafito esferoidal.

El ensayo 1 fue positivo (Figura 2) mientras que el ensayo 2 (Figura 3) fue negativo. Esto significa que la cantidad de Mg activo en el metal líquido del ensayo 1 era suficiente para fabricar una pieza de grafito esferoidal como se muestra en la micrografía de la pieza, sin embargo la cantidad de magnesio activo en el ensayo 2 era insuficiente como se muestra en la micrografía de la pieza.

#### Ejemplo 2

Ejemplo comparativo: Procedimiento para controlar si la cantidad de magnesio no combinado (activo) en un material fundido tratado está por encima o por debajo de un cierto nivel (0,023 %) suficiente para conseguir una pieza de fundición de grafito esferoidal para un material fundido con una baja calidad metalúrgica (los resultados se muestran en la Figura 4). Los siguientes ensayos se realizaron en una planta de fundición.

Se recogieron tres muestras iguales del material fundido en el área de vertido después del tratamiento con magnesio.

El canal 1 corresponde a una taza de análisis térmico con Te y la mezcla de neutralización (S + FeSi) para un control de magnesio activo al 0,023 %. El canal 2 corresponde a una taza de análisis térmico con Te y S para neutralizar la misma cantidad de magnesio (0,023 %) de acuerdo con el estado de la técnica. El canal 3 es una taza de análisis térmico sin elementos en su interior y muestra la curva de solidificación del metal tratado. Puede verse que la calidad metalúrgica es baja.

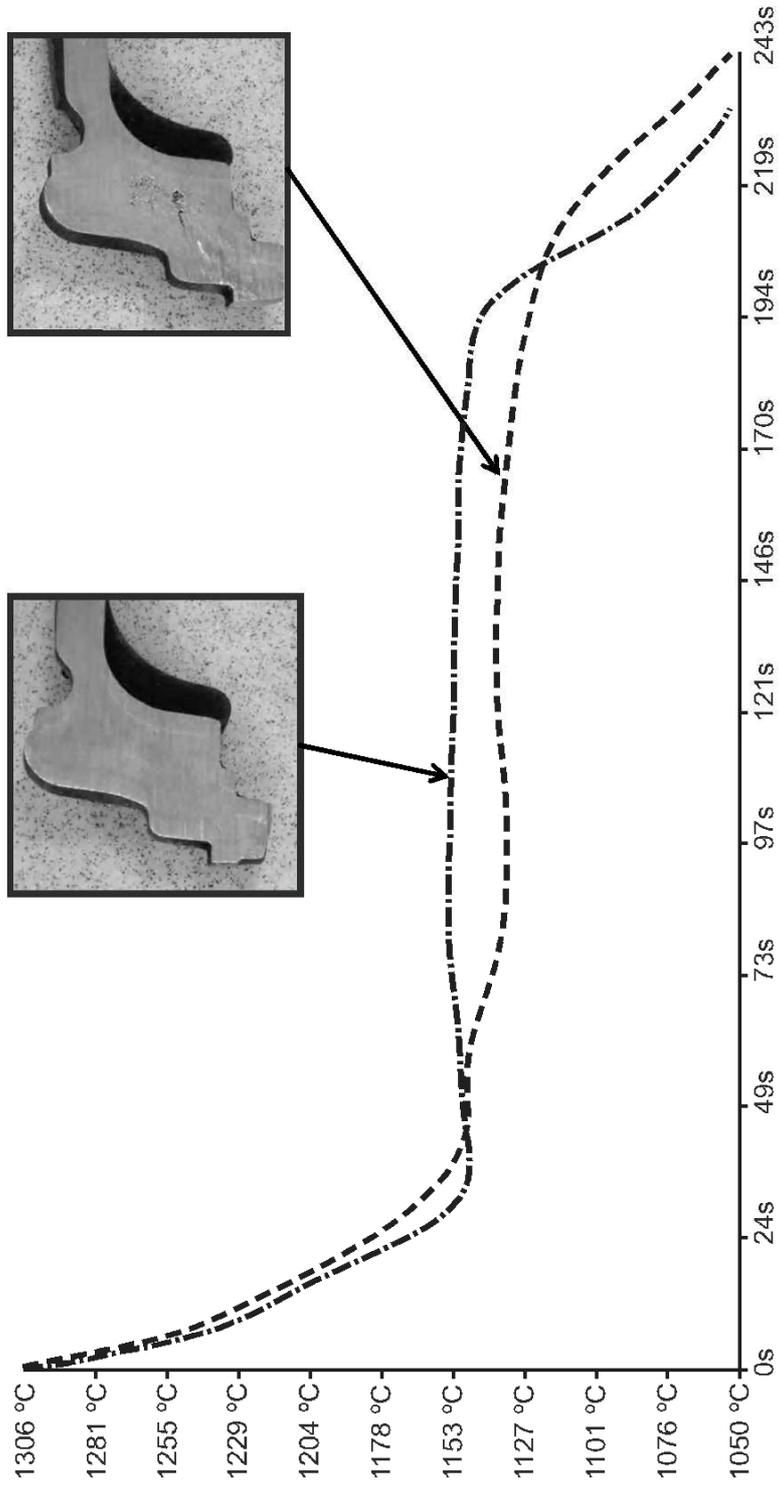
El canal 1 fue positivo; esto significa que la cantidad de magnesio era suficiente para fabricar piezas esferoidales. El canal 2 fue negativo, lo que significa que una pieza de fundición fabricada no era una pieza de fundición de hierro dúctil, indicando que no había suficiente magnesio para fabricar piezas esferoidales.

Sin embargo, como se muestra en la Figura 4, la caracterización metalográfica de las piezas de fundición fabricadas muestra que en ambos casos se obtuvieron partículas de grafito esferoidales (véase la micrografía en la Figura 4) demostrando que el procedimiento del estado de la técnica puede conducir a falsos negativos. Puede verse que, aunque la cantidad de magnesio activo en el material fundido de hecho fue suficiente para conseguir partículas de

grafito esferoidales, los resultados del ensayo obtenidos fueron diferentes dependiendo de la calidad metalúrgica.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un procedimiento para controlar si la cantidad de magnesio activo en un material fundido tratado de hierro dúctil o grafito esferoidal está por encima o por debajo de un cierto nivel, que comprende las siguientes etapas:
- (i) añadir a una taza de análisis térmico con telurio provista de un termopar de inmersión y una tapa metálica, una cantidad controlada de una mezcla de neutralización de azufre y FeSi, comprendiendo dicha mezcla de neutralización:
- 10 a) del 0,07 al 0,25 % en peso de FeSi con respecto al peso de la muestra de ensayo del material fundido tratado que se vierte en ella en la siguiente etapa (ii); y  
b) un número de equivalentes de azufre que es el mismo que el número de equivalentes de magnesio activo que corresponde a dicho cierto nivel a determinar,
- 15 (ii) verter en la taza de análisis térmico una cantidad de material fundido tratado para llenar la taza;  
(iii) registrar una curva de enfriamiento a partir de la muestra de ensayo, e  
(iv) identificar, de acuerdo con la forma de la curva, si la muestra de ensayo ha solidificado en el eutéctico de grafito o en el eutéctico de carburo.
- 20 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, para controlar si la cantidad de magnesio activo en un material fundido tratado está por encima o por debajo de un cierto primer nivel y si está por encima o por debajo de un cierto segundo nivel, que comprende las siguientes etapas:
- 25 (i) añadir a una primera taza de análisis térmico con telurio provista de un termopar de inmersión y una tapa metálica, una primera cantidad controlada de una mezcla de neutralización de azufre y FeSi, comprendiendo dicha primera mezcla de neutralización controlada:
- 30 a) del 0,07 al 0,25 % en peso de FeSi con respecto al peso de la muestra de ensayo del material fundido tratado que se vierte en ella en la siguiente etapa (ii), y  
b) un número de equivalentes de azufre que es el mismo que el número de equivalentes de magnesio activo que corresponde a dicho primer cierto nivel a determinar,
- 35 (ii) verter en la taza de análisis térmico una cantidad de material fundido tratado para llenar la taza;  
(iii) registrar una curva de enfriamiento de la muestra de ensayo,  
(iv) identificar, de acuerdo con la forma de la curva, si la muestra de ensayo ha solidificado en el eutéctico de grafito o en el eutéctico de carburo; y  
(v) realizar las mismas etapas (i) a (iv) con una segunda taza de análisis térmico con una segunda cantidad controlada de una mezcla de neutralización, que comprende un número de equivalentes de azufre que es el mismo que el número de equivalentes de magnesio activo que corresponde a dicho segundo cierto nivel a determinar.
- 40
3. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la mezcla de neutralización controlada tiene un 14-40 % en peso de azufre, siendo el resto FeSi.
- 45 4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la mezcla de neutralización controlada consiste en  $22 \pm 1$  % en peso de azufre y  $78 \pm 1$  % en peso de FeSi.



**FIG. 1**

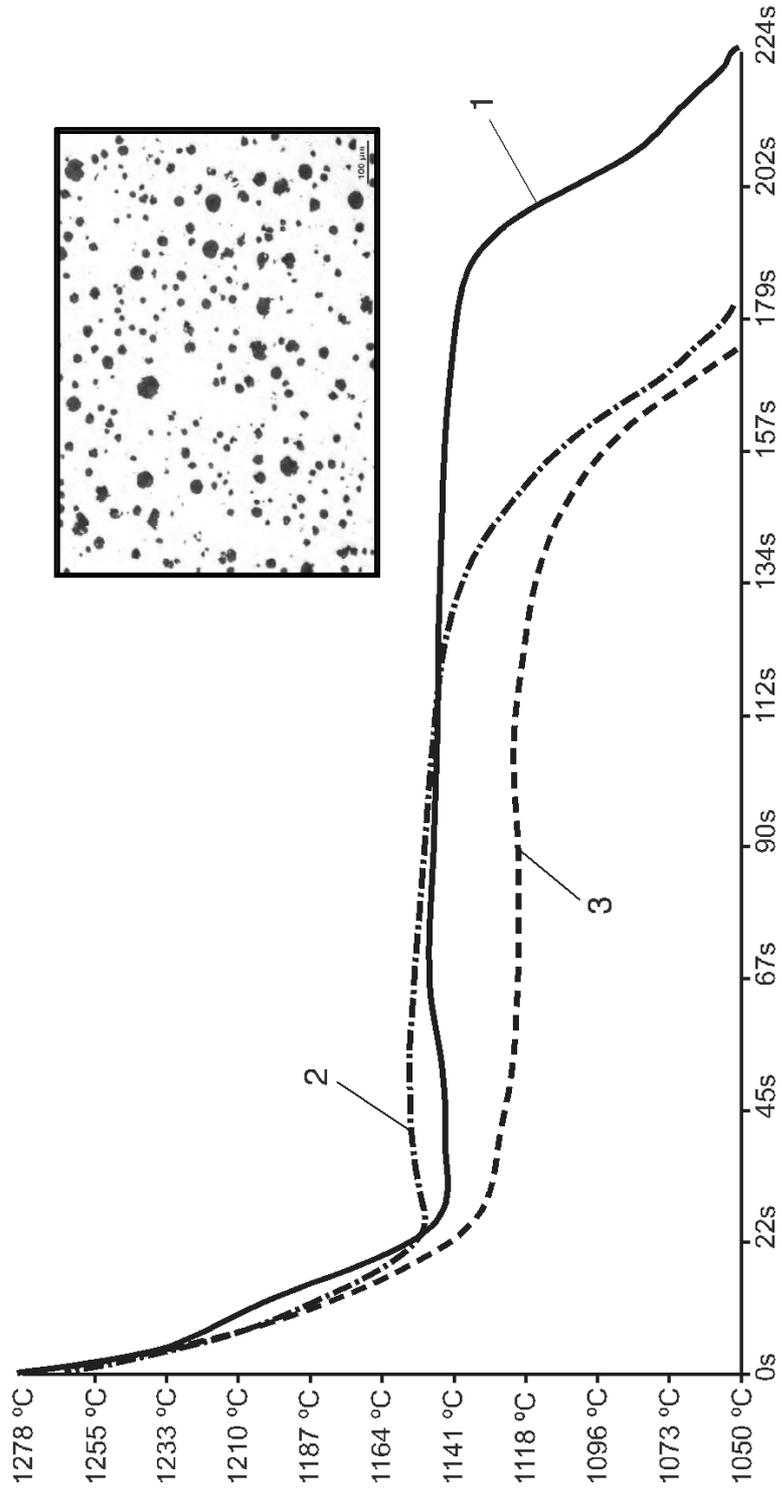


FIG. 2

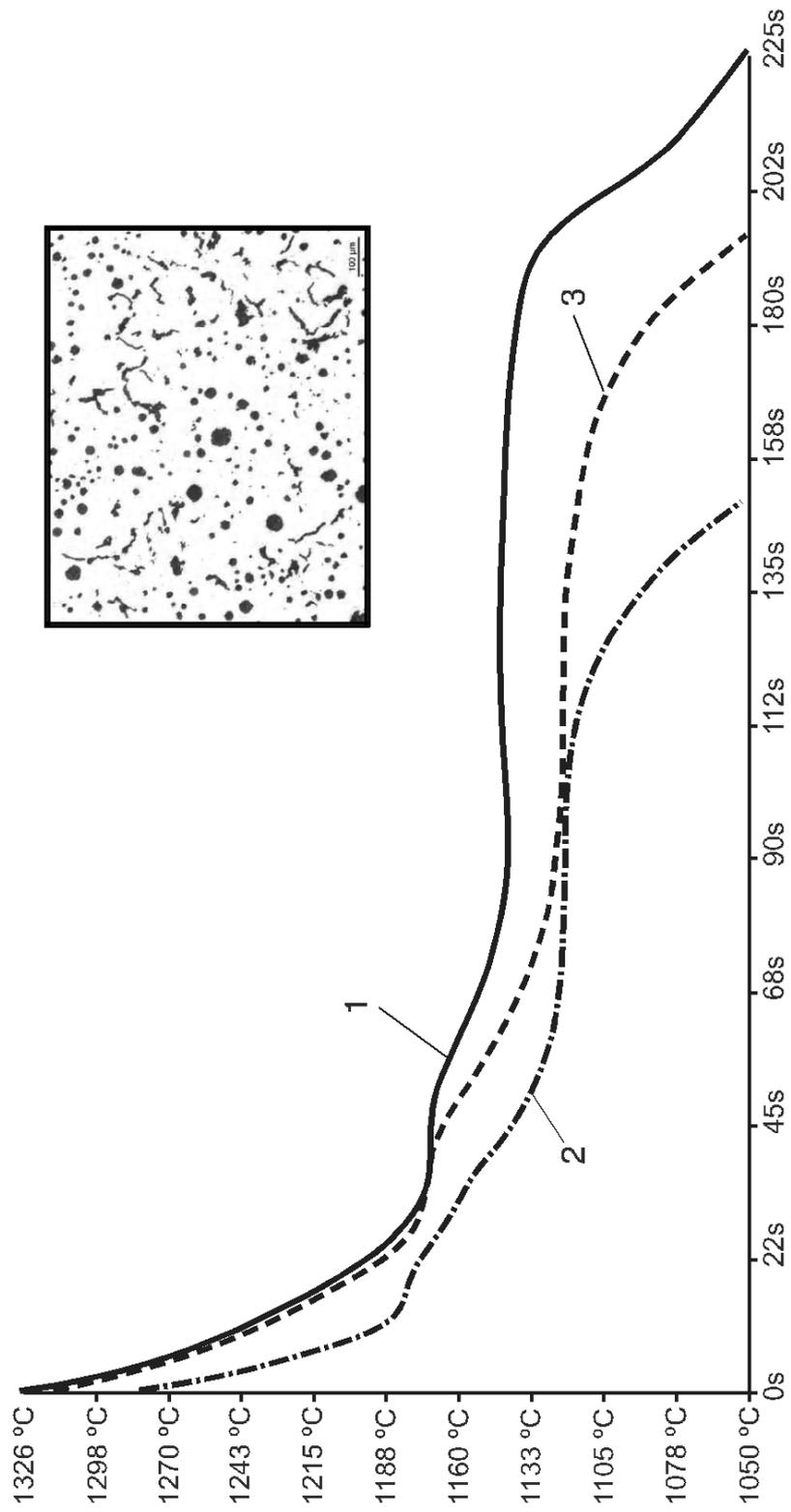


FIG. 3

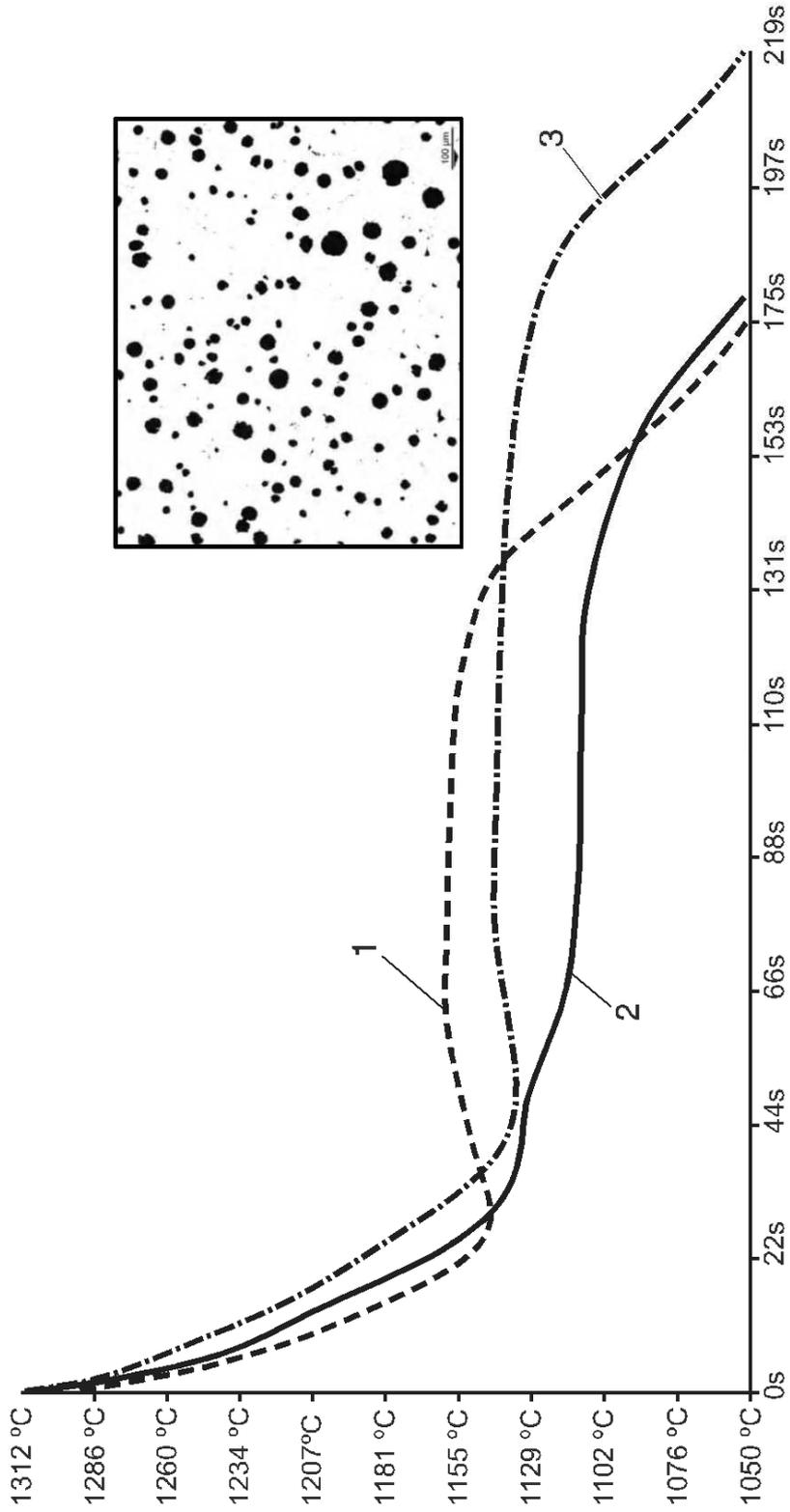


FIG. 4