

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 367**

51 Int. Cl.:

C22B 9/14 (2006.01)

B22D 27/04 (2006.01)

B22D 27/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.02.2010 PCT/IB2010/050784**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.09.2010 WO10097755**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2010 E 10708807 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019 EP 2401410**

54 Título: **Procedimiento de reducción de elementos intersticiales en colada de aleaciones**

30 Prioridad:

24.02.2009 ES 200900505

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

28.11.2019

73 Titular/es:

**DGAUDE PRIME INNOVATION, S.L. (100.0%)
C. Alcalde Joan Batalla, 4
08340 Vilassar de Mar (Barcelona), ES**

72 Inventor/es:

GAUDE FUGAROLAS, DANIEL

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 733 367 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 de reducción de elementos intersticiales en colada de aleaciones

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento de reducción de elementos intersticiales en colada de aleaciones. Particularmente, se refiere a un procedimiento de reducción de hidrógeno en colada de acero.

Antecedentes de la invención

- 10 A lo largo de este documento, la denominación de *elementos intersticiales* se refiere a aquellos átomos que, debido a su pequeño tamaño con respecto a los elementos principales de la aleación, son capaces de difundir *intersticialmente*, es decir, a través de los espacios en la red cristalina metálica, sin la necesidad de para desplazar a otros átomos de sus posiciones en la red. En el caso de muchas aleaciones, como el acero, átomos como el hidrógeno, nitrógeno, carbono y otros pueden actuar como elementos intersticiales.
- 15 Es conocido que el hidrógeno es un elemento que puede provocar la fragilización de componentes de acero. En particular, la sensibilidad a la fragilización por hidrógeno es más evidente en las aleaciones de alta resistencia.
- 20 Diversos mecanismos han sido descritos como responsables de dicha fragilización. Estos mecanismos no empiezan a materializarse mientras la temperatura no descienda por debajo de un umbral tal que los elementos intersticiales en cuestión presenten una movilidad reducida y una solubilidad insuficiente, y tiendan a combinarse con otros elementos para formar compuestos fragilizantes.
- 25 Es conocido que el hidrógeno presenta una solubilidad en las diversas fases de las aleaciones férricas que varía de una fase a otra, y del mismo modo, la solubilidad aumenta dentro de cada fase cuando la temperatura aumenta. Por ejemplo, en el caso del acero, la solubilidad en las fases sólidas oscila en torno a unos 8 ppm en austenita a alta temperatura (1400°C), e inferior a 1 ppm en ferrita a temperatura ambiente, y 30 ppm aproximadamente en el líquido a 1600°C.
- 30 Puede considerarse que el fenómeno de difusión de elementos intersticiales está gobernado principalmente por la agitación térmica de los átomos de la red cristalina, es decir, a mayor temperatura, mayor agitación térmica y, por lo tanto, mayor posibilidad de difusión. Aunque habitualmente simplemente se tiene en cuenta el flujo de difusión producido entre regiones de alta concentración y regiones de baja concentración, éste no es el único escenario posible. Rigurosamente, la fuerza motriz que genera los flujos de difusión es la reducción de energía libre del sistema. Para ser
- 35 más precisos, la difusión se produce desde las regiones de alto potencial químico hasta regiones de potencial químico inferior.
- 40 Sin embargo, puede demostrarse que siempre que la movilidad atómica sea suficiente, y en ausencia de diferencias de composición u otros factores que provoquen un flujo más importante, un gradiente elevado provoca también un flujo neto de elementos intersticiales hacia regiones a mayor temperatura. Este efecto se produce porque, por un lado, las regiones a mayor temperatura se encuentran en un estado de menor saturación, ya que presentan una mayor solubilidad y, por lo tanto, tendrían un potencial químico más bajo que las regiones con mayor saturación en las mismas condiciones de temperatura. Por otro lado, el flujo hacia las regiones de alta temperatura se ve favorecido por el aumento de la movilidad atómica a medida que aumenta la temperatura.
- 45 La presencia de hidrógeno en las aleaciones, especialmente en aceros, es debida a diversas razones, desde la presencia de humedad en las materias primas o equipos o la descomposición de compuestos presentes en los mismos, así como a actuaciones durante el mismo proceso de fundición y afinado de la aleación, por ejemplo en las que se lleva a cabo un soplado de hidrógeno a través del baño de metal fundido con el fin de eliminar otros elementos del mismo,
- 50 con la consecuencia final de que una parte del hidrógeno utilizado queda disuelto en el baño.
- Durante el llenado del molde durante el proceso de colada, la extracción de calor del metal se produce a través de las paredes del molde y de las superficies libres de metal colado.
- 55 De este modo, el enfriamiento del metal colado en general se produce desde el exterior hacia el núcleo de la pieza, manteniéndose dicho núcleo a mayor temperatura que su superficie, y apreciándose un importante gradiente de temperatura desde la superficie hasta el núcleo.
- 60 Este acusado gradiente de temperatura, a temperaturas en las cuales elementos intersticiales tales como el hidrógeno aún presentan una movilidad alta, produce un flujo de dichos elementos hacia el núcleo de la pieza colada, debido a su mayor temperatura y mayor capacidad de disolver dichos elementos respecto a las regiones adyacentes que se hayan a menor temperatura.
- 65 Dicho flujo de difusión tiende a concentrar el contenido total del elemento intersticial en cuestión en las regiones del núcleo de la pieza colada.

Debido a este efecto perjudicial del hidrógeno en las propiedades mecánicas de las piezas producidas tradicionalmente se han utilizado diferentes sistemas para su eliminación.

5 Estos sistemas pueden dividirse en dos familias, mediante adiciones durante el proceso de afinado o sometiendo el baño a una presión reducida.

El primer sistema consiste en la adición al baño fundido de elementos que se combinan con el hidrógeno, formando compuestos insolubles en el baño que puedan ser eliminados.

10 El segundo sistema consiste en someter el baño a una atmósfera de presión reducida respecto a la presión atmosférica, ya que la solubilidad del hidrógeno en el baño es función de la presión.

15 Este segundo sistema produce una mejor tasa de eliminación del hidrógeno del baño, aunque a costa de un aumento muy importante de la inversión necesaria en el equipo. Por su parte, el primer sistema supone inversiones mucho más reducidas, pero también supone una tasa de reducción de hidrógeno en el baño más baja, de manera que es mucho menos efectivo. Además, este primer sistema tiene el problema añadido que supone la modificación de la composición del baño y, por lo tanto, de la aleación.

20 Por lo tanto, es evidente la necesidad de un procedimiento de reducción de elementos intersticiales, en particular de hidrógeno, en piezas de colada que no modifique la composición de la aleación, con excepción de los elementos intersticiales y, además, no requiera una inversión tan importante como en el caso de los sistemas de afinado y colada en vacío.

25 El documento W09424320A1 describe un método para eliminar el azufre de los artículos de súper aleación para mejorar su resistencia a la oxidación. Este documento hace referencia a la reacción del azufre a una atmósfera química que contiene magnesio proveniente de superaleaciones. En el documento W09424320A1 no se proporciona ninguna descripción de un método para reducir los elementos intersticiales.

30 El documento US5900083A se refiere a una combinación de tratamiento termo-mecánico combinado con un tratamiento de recocido al vacío. Por lo tanto, este documento tampoco revela un método y un sistema de conversión para reducir los elementos intersticiales.

35 El documento JP2007160341A describe un método para la fundición continua de acero a alta velocidad sin desarrollar defectos en la superficie. Según este documento, la superficie se mantiene a alta temperatura para promover la plasticidad y, por lo tanto, para evitar el agrietamiento. De hecho, las temperaturas del núcleo son siempre más altas que las temperaturas de la superficie porque la alta velocidad del sistema de colada continua no permite imponer un gradiente de temperatura hacia la superficie, sino solo un calentamiento para promover la plasticidad para evitar el agrietamiento. El documento JP2007160341A tampoco describe un método para reducir los elementos intersticiales.

40 El documento US4665970A se refiere a un método para producir un miembro metálico que tiene una estructura solidificada unidireccional. El método consiste en volver a fundir productos metálicos largos, con el objetivo de volver a solidificarlos con una microestructura orientada y para evitar la generación de cavidades de contracción. El documento US4665970A tampoco describe un método para reducir los elementos intersticiales.

45 El documento DE10360110A1 describe un molde para fundición a presión de metal que comprende un elemento de calentamiento. Este documento tampoco describe un método para reducir los elementos intersticiales.

50 **Descripción de la invención**

Con el procedimiento de la invención se consiguen resolver los inconvenientes citados, presentando otras ventajas que se describirán.

55 Según un primer aspecto, el procedimiento de reducción de elementos intersticiales en colada de aleaciones de la presente invención comprende las etapas según la reivindicación 1.

60 Gracias a estas características, se consigue un procedimiento en el que la mayoría de los elementos intersticiales quedan concentrados en una o varias zonas en la región superficial de la pieza de aleación. De modo que posteriormente, estos elementos intersticiales se pueden eliminar fácilmente de estas regiones mediante tratamiento térmico y/o mecanizado superficial de la pieza.

Según diferentes realizaciones preferidas, dicha por lo menos una zona del contorno se calienta a una temperatura comprendida entre 400°C y una temperatura inferior al punto de fusión de la aleación colada.

65 Dicho calentamiento de la o cada zona del contorno se mantiene preferiblemente hasta que cualquier punto de la pieza, diferente que dichas zonas del contorno, está a una temperatura inferior a 400°C.

Según diferentes realizaciones preferidas, dichos elementos intersticiales son otros elementos diferentes al hidrógeno, carbono, nitrógeno, boro, argón, que presentan difusividad en la matriz de la aleación, y dicha aleación es una aleación de acero, hierro, cobre, níquel, titanio, cobalto, cromo u otras con puntos de fusión superiores a 800°C, además de aleaciones con punto de fusión inferior, tales como aleaciones de aluminio.

Preferiblemente, dicha aleación es una aleación de acero y los elementos intersticiales a reducir de la pieza de fundición son de hidrogeno.

De acuerdo con una primera realización, dicho proceso de fundición se realiza en un sistema de fundición de molde no continuo.

Alternativamente, según una segunda realización, dicho proceso de fundición se realiza en un sistema de fundición continua.

Según un segundo aspecto, el sistema para reducir los elementos intersticiales en coladas de aleaciones de la presente invención se caracteriza por el hecho de que comprende por lo menos un elemento de calentamiento situado en la periferia de dicho molde.

Según dos realizaciones de los elementos de calentamiento, cada uno de dichos elementos de calentamiento es una resistencia eléctrica o una bobina de inducción, cada uno de los cuales dicho elemento de calentamiento se complementa con un sensor de temperatura.

Según dos realizaciones del sistema completo, la invención se puede aplicar tanto a la fundición de moldes no continua como a los sistemas de fundición continua.

Breve descripción de los dibujos

Para mejor comprensión de cuanto se ha expuesto se acompañan unos dibujos en los que, esquemáticamente y tan sólo a título de ejemplo no limitativo, se representa un caso práctico de realización.

Las figuras 1 y 2 son vistas esquemáticas de un sistema de fundición de acuerdo al procedimiento de la presente invención, representándose el flujo de los elementos intersticiales y las curvas isotérmicas de la aleación colada, y

La figura 3 es una vista esquemática de un sistema de fundición de acuerdo al procedimiento de la presente invención.

Descripción de una realización preferida

En primer lugar, debe indicarse que la presente descripción se realiza a partir del caso de reducción de hidrógeno en colada de acero, pero el ámbito de aplicación del procedimiento de la presente invención se extiende a cualquier aleación colada en la que se desee una reducción de la cantidad de hidrógeno disuelto o de cualquier otro elemento intersticial, tal como por ejemplo carbono, nitrógeno, boro y otros.

A diferencia del procedimiento de la técnica anterior descrito anteriormente, según el procedimiento de la presente invención se fuerza la existencia de un gradiente de temperatura creciente hasta uno o más puntos de la superficie de la pieza, de manera que el flujo de elementos intersticiales se produce hacia la superficie, en lugar de hacia el núcleo de la pieza.

De esta manera, los elementos intersticiales se eliminarán de la pieza colada por simple difusión a través de la superficie de la pieza, y cualquier remanente se concentra en una zona próxima a la superficie, de forma que se puede eliminar fácilmente mediante un tratamiento térmico posterior y/o un mecanizado superficial de la pieza.

Para obtener un gradiente de temperatura favorable al flujo hacia la superficie del elemento intersticial es necesario mantener por lo menos una zona de la superficie de la pieza a una temperatura suficientemente elevada durante el proceso de solidificación y enfriamiento, de forma que se mantenga a una temperatura más elevada en las que se producen dichas reacciones de formación de compuestos fragilizantes.

Tal como se aprecia en las figuras, el sistema, en esta realización un molde, es indicado en general mediante la referencia numérica 1, y comprende un elemento de calentamiento 2.

Debe indicarse que, aunque por motivos de simplicidad solamente se ha representado un elemento de calentamiento 2 en las figuras, es evidente que puede haber cualquier número adecuado de elementos de calentamiento, en función de la forma y dimensiones del molde.

El o cada elemento de calentamiento 2, que está integrado en la pared del molde 1 y empieza a actuar durante el vertido de la aleación en el molde, pueden consistir en una espiral de inducción debidamente protegida del metal

líquido, o en una resistencia eléctrica, o cualquier elemento de calentamiento adecuado.

5 Un requisito de este elemento de calentamiento es que se debe integrar en el molde, a una distancia suficientemente próxima de la superficie interior del molde y que permita mantener la zona de la superficie de la pieza a una temperatura adecuada de manera fiable.

Otro requisito indispensable del elemento de calentamiento es su capacidad de soportar temperaturas superiores a las del punto de fusión de la aleación, y especialmente el choque térmico producido durante el llenado del molde.

10 Por ejemplo, en el caso de querer tratar piezas de fundición de acero, la temperatura a mantener puede alcanzar los 1400°C, y la temperatura del baño líquido puede superior los 1600°C.

15 En el caso de que se utilice como elemento de calentamiento una resistencia eléctrica, ésta puede estar construida en el mismo material que la pared del molde, por ejemplo, de una aleación resistente a la temperatura, de un material cerámico-refractario, o incluso integrado en la pared del molde en el caso de moldeado en arena.

20 Un elemento de calentamiento formado por una resistencia eléctrica es más robusto y más económico, y requiere un sistema de control más simple, que en el caso de una espira de inducción, aunque presenta unas inercias térmicas importantes.

Si el elemento de calentamiento está formado por una espiral de inducción el material a utilizar no debe ser conductor para evitar la generación de corrientes inducidas, ya que estas corrientes inducidas pueden calentar el elemento de calentamiento o las paredes del molde en lugar de la superficie de la pieza colada.

25 Cada elemento de calentamiento 2 está asociado con una sonda de temperatura 3, un sistema de control 4 y un sistema de alimentación de energía 5.

30 El sistema de control 4 se requiere para ajustar la temperatura de la región periférica calentada (o punto caliente) y puede ser similar a los que se usan normalmente para los tratamientos térmicos de inducción de superficie automatizados.

35 Además, el tipo y la colocación de la sonda de temperatura 3 deben ser adecuados para evitar que el campo magnético generado por la espiral de inducción pueda falsear la medida de temperatura, y ésta deberá estar situada de manera que mida directamente la temperatura de la superficie de la pieza de fundición.

En este sentido, un elemento de calentamiento 2 basado en una espiral de inducción requiere una inversión algo mayor que el basado en una resistencia, pero tiene la ventaja de que permite una modulación de la temperatura obtenida mucho más ágil y precisa.

40 Una realización alternativa al molde 1 de la figura 1 se ha representado en la figura 3, que representa la aplicación del método a un sistema de colada continua. En esta realización, se han mantenido las mismas referencias numéricas para identificar elementos equivalentes a los de la realización anterior.

45 Un sistema de colada continua 10, cuyo funcionamiento principal es idéntico al del molde 1, se representa en la Figura 3.

En este caso, el metal fundido se deposita en un tanque de distribución 11, desde donde forma una barra de fundición 12 por medio de un molde de lingotes refrigerado 13.

50 En la salida del lingote 13, la barra de fundición 12 se enfría por un lado por medio de una sección de enfriamiento 14, mientras que los elementos calefactores 2 están situados en contacto con una de las superficies de la barra de fundición 12. Su disposición ideal es junto a la salida del molde de lingote 13 y a lo largo de la sección de la refrigeración 14 en su lado opuesto.

55 La barra de fundición 12 puede enfriarse con chorros de agua o rociado, como es práctica convencional, aunque protege de dicho proceso de enfriamiento el lado donde se aplica el calor para la eliminación de los elementos intersticiales (la región periférica calentada o el punto caliente).

60 La Tabla 1 contiene algunos ejemplos del rango de temperaturas implícitas en el método de la presente invención, para diferentes aleaciones.

Debe indicarse que la temperatura a la que deben mantenerse las zonas perimetrales del molde ha de ser lo más alta como sea posible desde un punto de vista práctico, pero cómodamente inferior a la temperatura de fusión de la aleación.

65

Tabla 1: Valores orientativos de la temperatura de fusión, temperatura a la que deben mantenerse los puntos calientes o zonas del contorno en la superficie de la pieza y la temperatura mínima para las diferentes aleaciones

Aleación	Temperatura de fusión	Temperatura punto caliente	Temperatura mínima
Acero bajo C	1750°C	1000°C-1500°C	500°C
Acero alto C	1580°C	1000°C-1400°C	500°C
Aceros aleados	1700°C	1000°C-1500°C	500°C
Hierro colado	1400°C	1000°C-1250°C	500°C
Cobre	1350°C	900°C-1200°C	500°C
Aleaciones níquel	1550°C-1700°C	1000°C-1400°C	500°C

5 En cuanto al tiempo necesario de mantenimiento de dichos puntos calientes o zonas del contorno, este tiempo depende del volumen y de la geometría de la pieza en cuestión. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que los elementos de calentamiento que deben crear los puntos calientes en la superficie de la pieza deben estar activos en el momento del llenado del molde, y deben mantenerse a la temperatura adecuada hasta el momento que el núcleo de la pieza haya descendido por debajo de la temperatura crítica (aproximadamente 400°C).

10 A partir de esta temperatura, la potencia aplicada al elemento de calentamiento podrá reducirse lentamente, siempre garantizando que el punto caliente se encuentra a mayor temperatura que el núcleo de la pieza, hasta que ambos se encuentren por debajo de la temperatura crítica. El tiempo necesario para el enfriamiento hasta la temperatura crítica puede estimarse a partir de un simple modelo de enfriamiento del conjunto de la pieza y del molde.

15 A pesar de que se ha hecho referencia a una realización concreta de la invención, es evidente para un experto en la materia que el procedimiento y el molde descritos son susceptibles de numerosas variaciones y modificaciones, y que todos los detalles mencionados pueden ser substituidos por otros técnicamente equivalentes, sin apartarse del ámbito de protección definido por las reivindicaciones adjuntas.

20 Por ejemplo, algunas de las posibles modificaciones son las siguientes:

- La posibilidad de no utilizar un sistema de medición de la temperatura, sino que el sistema de control puede administrarse por otros medios (por ejemplo, simplemente determinando, mediante el modelado o experimentalmente, el tiempo de retención necesario para que cada punto o puntos calientes produzcan el efecto adecuado y ajuste de su tiempo de calentamiento en consecuencia);
- La posibilidad de que el calor aplicado a la superficie de la pieza fundida no fuera continuo, sino que siguiera una función adecuada, con intensidad variable.
- La posibilidad de que el calentamiento de la superficie de la pieza fundida se mantenga hasta que la temperatura del núcleo caiga por debajo de 400°C;
- La posibilidad de que los elementos intersticiales no solo se difundan a la región debajo de la superficie donde se está aplicando el calentamiento, sino que, debido a la proximidad de dicha superficie, una fracción de dichos elementos intersticiales podría difundirse fuera del metal (desorción) y, por lo tanto, obteniendo su eliminación de la pieza de fundición.
- La posibilidad de que los elementos calefactores puedan implementarse integrados en las paredes del

35 molde o como accesorios extraíbles.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.-** Procedimiento de reducción de elementos intersticiales en colada de aleaciones, dichos elementos intersticiales estando seleccionados entre hidrógeno, carbono, nitrógeno, boro o argón, **caracterizado** por el hecho de que, la fundición de dicha aleación comprende las etapas de:
- verter dicha aleación para la formación de una pieza de fundición;
 - calentar al menos una región periférica de dicha pieza de fundición mientras se permite que dicha aleación se enfríe, para forzar un gradiente de temperatura creciente dirigido hacia uno o más puntos en la superficie de la pieza de fundición;
 - 10 - mantener al menos dicha región periférica de la superficie de la pieza de fundición a una temperatura más alta que el resto de la pieza de fundición, pero menor que la temperatura del punto de fusión de la aleación durante el proceso de solidificación y enfriamiento, permitiendo a dicho gradiente de temperatura un flujo de dichos elementos intersticiales hacia la superficie, en lugar de hacia el núcleo de la pieza de fundición.
- 15 **2.-** Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha por lo menos una región periférica se calienta a una temperatura comprendida entre 400°C y una temperatura inferior a la del punto de fusión de la aleación colada.
- 20 **3.-** Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que dicho calentamiento de la o cada región periférica se mantiene hasta que cualquier punto de la pieza de fundición, diferente de dichas regiones periféricas, está a una temperatura inferior a 400°C.
- 25 **4.-** Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dichos elementos intersticiales son otros elementos diferentes del hidrógeno, carbono, nitrógeno, boro, argón, que presentan difusividad en la matriz de la aleación.
- 30 **5.-** Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha aleación es una aleación de acero, hierro, cobre, níquel, titanio, cobalto, cromo u otras con puntos de fusión superiores a 800°C, además de aleaciones con punto de fusión inferior, tales como aleaciones de aluminio.
- 35 **6.-** Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha aleación es una aleación de acero y el elemento intersticial a reducir en la colada de aleación es hidrógeno.
- 7.-** Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho proceso de fundición se realiza en un en un sistema de fundición de molde.
- 8.-** Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho proceso de fundición se realiza en un en un sistema de fundición continuo.

FIG. 1

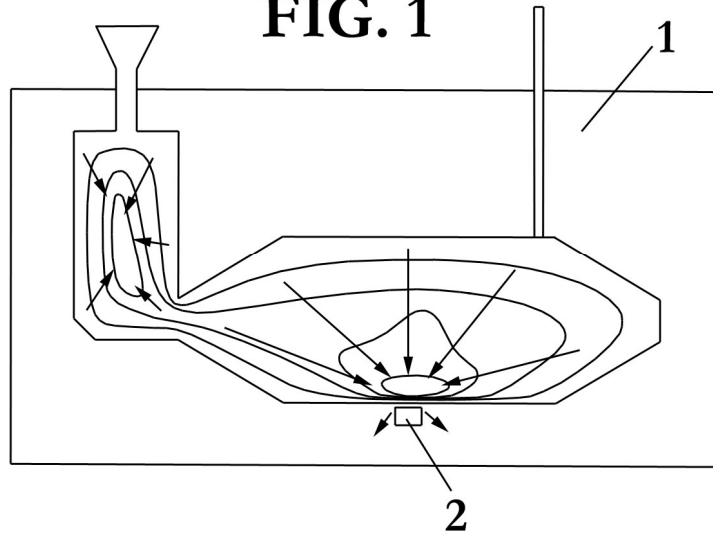


FIG. 2

