

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 979 363**

51 Int. Cl.:

C21D 1/18	(2006.01)	C22C 38/58	(2006.01)
B02C 17/20	(2006.01)		
C21D 9/36	(2006.01)		
C22C 38/02	(2006.01)		
C22C 38/04	(2006.01)		
C22C 38/22	(2006.01)		
C22C 38/36	(2006.01)		
C22C 38/38	(2006.01)		
C22C 38/44	(2006.01)		
C22C 38/56	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.01.2021** **PCT/EP2021/050656**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.07.2021** **WO21144347**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.01.2021** **E 21701066 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2024** **EP 4090779**

54 Título: **Bolas de trituración forjadas para molinos semiautógenos**

30 Prioridad:

16.01.2020 BE 202005031

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

25.09.2024

73 Titular/es:

MAGOTTEAUX INTERNATIONAL S.A. (100.0%)
Rue A. Dumont
4051 Vaux-sous-Chèvremont, BE

72 Inventor/es:

BABINEAU, MARC y
BONNEVIE, MICHEL

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 979 363 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

Bolas de trituración forjadas para molinos semiautógenos

5 **Objeto de la invención**

La presente invención se refiere a bolas de trituración de hierro fundido con alto contenido en cromo, destinadas a la trituración semiautógena. También se refiere al procedimiento de fabricación de dichas bolas.

10 **Estado de la técnica**

La trituración en la industria minera tiene como objetivo liberar valiosas partículas de minerales metálicos de la ganga constituida por minerales estériles pero a menudo muy abrasivos. Las fábricas están constituidas de estaciones de machacado, de trituración y después de secciones de concentración, generalmente por flotación, de los minerales sulfurados tales como el cobre o el plomo y el zinc, a menudo combinados.

En la sección de trituración de estas fábricas, el procedimiento actual se basa en un molino rotativo semiautógeno y uno o más molinos rotativos de bolas. Tal línea de procedimiento se puede duplicar según el caudal deseado o los tipos de minerales existentes en la mina.

El molino semiautógeno se caracteriza por un diseño original. El diámetro es muy grande, más de cinco metros en general, con una longitud proporcionalmente corta. Se caracteriza por una relación longitud sobre diámetro generalmente inferior a 1, preferentemente comprendida entre 0,5 y 1. El suministro de mineral, llevado a cabo de forma continua, proviene directamente de la mina o de una sección de machacado. Se añade una cantidad variable de agua a los bloques de minerales de diferentes tamaños. Los caudales son muy elevados, frecuentemente muy por encima de las 1000 toneladas por hora.

Estos molinos están protegidos por blindajes que permiten levantar el material a triturar. Las Figuras 1A y 1B muestran un molino semiautógeno 1. Estos molinos comprenden blindajes 2 con partes salientes denominadas elevadores 3, que permiten una elevación muy intensiva. Cuando el molino está en rotación alrededor de su eje horizontal, los trozos de roca se levantan y caen sobre el lecho de roca en la parte inferior. Además, mediante un movimiento relativo entre bloques y los impactos ligados a la rotación, el material se reduce significativamente de tamaño, lo que justifica la expresión "trituración autógena".

Para ciertos minerales muy duros, el tamaño de las rocas ya no se reduce cuando alcanzan una cierta dimensión crítica y se acumulan en el molino, disminuyendo su eficiencia. Para limitar este efecto, se añade una pequeña cantidad de bolas de gran tamaño, que generalmente ocupan entre 8 y 12 % del volumen disponible en el molino. Estas bolas tienen dimensiones superiores a 100 mm, frecuentemente 125 mm y a veces 160 mm, y pesan hasta 16 kg cada una. Arrastradas por los elevadores, se estrellarán en el mejor de los casos, después de una caída de 5 a 7 m, sobre las rocas y ayudarán a machacar los bloques duros y difíciles de triturar. Esta metodología corresponde a la denominación de trituración semiautógena. El molino semiautógeno se describe con detalles en las siguientes páginas de Internet:

- <https://www.911metallurgist.com/blog/sag-mill-ball-size-evaluator-evaluation-factors>
- http://ffden-2.phys.uaf.edu/211_fall2002.web.dir/keith_palchikoff/grinding_mill_2.html

El material suficientemente fino puede salir del molino a través de una rejilla de descarga, y se envía hacia las siguientes etapas de tratamiento.

Las bolas de trituración utilizadas en los molinos semiautógenos deben tener una buena resistencia al impacto así como una buena resistencia al desgaste. En efecto, las bolas utilizadas en el molino semiautógeno están sometidas a un importante desgaste por abrasión y a numerosos impactos. Esto se debe a la acción combinada de minerales muy duros en forma de bloques de grandes tamaños y que muchas veces tienen bordes cortantes y a una destrucción por rotura y desconchado, en relación con las condiciones de impacto en el interior de este equipo. Las bolas de menor tamaño desgastadas o rotas ya no son más eficaces en su función de machacar los bloques de tamaño crítico que se acumulan en el molino. Estas pequeñas bolas salen por otro lado del molino a través de orificios abiertos que existen en la rejilla de descarga del molino semiautógeno.

Para combinar lo mejor posible las propiedades de resistencia al desgaste y de resistencia al impacto, se utilizan generalmente dos tipos de bolas.

Por un lado, existen bolas de acero con carbono de baja aleación. Estos aceros comprenden en peso de 0,4 a 0,9 % de carbono, menos de 1 % de manganeso, cromo y silicio, así como elementos en cantidades más pequeñas tales como molibdeno, vanadio, titanio, niobio, así como impurezas más nocivas como, por ejemplo, azufre y fósforo. Estas bolas se moldean forjando una barra que proviene del procedimiento de fundición.

Existen, por otra parte, bolas de fundición con cromo, con un contenido en cromo superior o igual a 5 % en peso, que se moldean directamente mediante colada en un molde de arena o metálico. Estas aleaciones tienen la característica de comprender carburos de cromo, denominados primarios, que aparecen durante la solidificación durante la colada. Se trata de carburos de tipo M_7C_3 . Durante la solidificación, aparecen en primer lugar células de austenita libres de carburos. Después, se forman carburos en red en el punto eutéctico alrededor de estas células de austenita. Las Figuras 2A y 2B representan típicamente la distribución de carburos en una fundición moldeada mediante colada en un molde. Se observa en la Figura 2A la distribución en red de carburos 5 que se formó entre las dendritas de austenita durante la solidificación. La Figura 2B representa esquemáticamente estos mismos carburos en red. Se observa así una red de carburos 5 distribuidos dentro de una matriz 4 desprovista de la red casi continua de carburos primarios. Estos carburos permiten mejorar las propiedades de desgaste con respecto a los aceros antes mencionados pero, por el contrario, su distribución no homogénea y basta deteriora las propiedades de resistencia al impacto en comparación con estos mismos aceros.

El moldeado mediante forjado sobre aleaciones de hierro fundido con cromo siempre ha estado prohibido por otro lado ya que estos carburos bastos inician la formación de grietas durante el forjado. Los aceros de baja aleación, desprovistos por definición de carburos de cromo, no enfrentan este problema, lo que ha permitido desarrollar procedimientos de conformación mediante forjado en estos matices.

Se obtiene así, según la técnica anterior, por una parte, aceros de baja aleación que tienen una buena resistencia al impacto y una resistencia media al desgaste y, por otra parte, fundiciones con alto contenido en cromo que tienen una buena resistencia al desgaste pero una resistencia media al impacto.

Como se mencionó anteriormente, después de la sección de trituración, se encuentra la sección de concentración generalmente por flotación para minerales sulfurados tales como cobre o plomo y zinc. Resulta que el enriquecimiento en cromo en las bolas de fundición permite optimizar las etapas de flotación que tienen lugar durante la recuperación en esta sección. La presencia de cromo permite obtener una pulpa de mejor calidad con, como corolario, una reducción de la cantidad de reactivo necesario. El contenido en cromo debe dosificarse no obstante perfectamente para evitar sobrecostos relacionados con la adición de cromo. En paralelo, el contenido en carburo y por lo tanto en carbono también debe estar perfectamente controlado en las fundiciones para evitar el debilitamiento del material por exceso de carburos.

Por los documentos US 4.221.612, US 3.961.994 y CN 103.710.646 se conocen bolas de trituración forjadas a partir de fundición blanca con cromo con diferentes contenidos en carbono y cromo.

Así, por el documento US 4.221.612 se conocen bolas de trituración forjadas en fundición blanca con cromo obtenidas a partir de una barra fabricada por moldeo en carcasa o por colada en continuo. Las bolas de trituración tienen un contenido en carbono comprendido entre 1 y 3 % en peso y un contenido en cromo comprendido entre 2 y 8 %.

Por el documento US 3.961.994 se conocen bolas de trituración forjadas en fundición blanca de alto contenido en cromo obtenidos a partir de una barra fabricada mediante colada en continuo. Las bolas de trituración tienen un contenido en carbono comprendido entre 1,5 y 3 % en peso y un contenido en cromo comprendido entre 8 y 25 %.

Por el documento CN 103 710 646 se conocen bolas de trituración obtenidas por moldeo. Las bolas de trituración tienen un contenido en carbono comprendido entre 1,7 y 2,15 % en peso y un contenido en cromo comprendido entre 5,3 y 8 %.

Objetivos de la invención

La presente invención propone una bola de trituración que tiene las ventajas de los aceros de baja aleación así como las ventajas de las fundiciones con cromo, es decir, que tiene tanto una buena resistencia al impacto como una buena resistencia al desgaste, al mismo tiempo que tiene un contenido en cromo optimizado para la sección de concentración. Para ello, según la invención, se optimizan la composición y el procedimiento de fabricación. La presente invención propone este tipo de bolas en particular para su utilización en el ámbito de un procedimiento de trituración semiautógeno.

Sumario de la invención

La presente invención se define en las reivindicaciones adjuntas, y se refiere a una bola de trituración que comprende en peso:

- carbono con un contenido comprendido entre 1,1 y 1,4 %,
- cromo con un contenido comprendido entre 10 y 14 %,
- manganeso con un contenido comprendido entre 0,8 y 1,5 %,

- silicio con un contenido comprendido entre 0,6 y 1 %,
- molibdeno con un contenido inferior a 1 %,
- 5 • níquel con un contenido inferior a 1 %,
- eventuales impurezas con un contenido total inferior a 0,5 %,
- siendo el equilibrio para llegar a 100 % el hierro,

comprendiendo dicha bola de trituration una distribución discreta de carburos de cromo por oposición a una distribución en red, lo que confiere a la bola propiedades mejoradas de resistencia al impacto.

El contenido en carbono se mantiene en el intervalo de 1,1-1,4 % en peso para obtener la cantidad suficiente pero no demasiado grande de carburos a fin de evitar el debilitamiento de la bola. Al mismo tiempo, el contenido en cromo se mantiene en el intervalo de 10-14 % para obtener una matriz suficientemente rica en cromo para una mejor recuperación después de la trituration, evitando al mismo tiempo sobrecostos relacionados con la adición de cromo. Preferiblemente, el contenido en carbono y el contenido en cromo se correlacionan según las siguientes inequaciones:

$$2,55 \leq \text{Cr} - 5,42^{\circ}\text{C} \leq 7,67 \text{ y } 41,76 \leq \text{Cr} + 28,66^{\circ}\text{C} \leq 53,69.$$

Además, los carburos están finamente distribuidos dentro de la microestructura de la bola. Preferiblemente, tienen un diámetro equivalente inferior a 100 μm , más preferiblemente inferior a 50 μm , e incluso más preferiblemente inferior a 20 μm .

La microestructura comprende una matriz en la que se distribuyen los carburos de cromo. En la invención la microestructura comprende martensita con un porcentaje superior a 50 %, austenita residual con un porcentaje comprendido entre 7 y 25 %, una fracción total de perlita y bainita comprendida entre 2 y 10 %, estando el equilibrio constituido por carburos de cromo con un porcentaje menor o igual a 22 %.

La presente invención también se refiere al procedimiento de fabricación de esta bola de trituration que comprende las siguientes etapas:

- Elaborar por colada en continuo una barra que tiene la composición química antes mencionada para obtener la distribución discreta de los carburos de cromo,
- Moldear por deformación en una o más secuencias la barra para obtener un desbaste de la forma de la bola de trituration,
- Tratar térmicamente en uno o más ciclos del desbaste para obtener la bola de trituration con una microestructura predominantemente martensítica.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1A representa una vista esquemática de un molino semiautógeno.

La Figura 1B ilustra el mecanismo de trituration dentro del molino semiautógeno.

La Figura 2A es una metalografía óptica de una bola de hierro fundido con alto contenido en cromo moldeada mediante colada en un molde según la técnica anterior. La Figura 2B es una representación esquemática de la distribución de carburos de la Figura 2A.

La figura 3A representa dos metalografías ópticas de una bola de hierro fundido con alto contenido en cromo moldeada mediante forjado tras colada en continuo según la invención. La Figura 3B es una representación esquemática de la distribución de carburos de la Figura 3A.

Las Figuras 4A y 4B ilustran el método de medición del número de granos medidos respectivamente según el eje X y el eje Y, lo que permite evaluar el tamaño promedio de los granos.

La Figura 5 es una representación esquemática de la etapa de colada en continuo implementada en el procedimiento según la invención.

La Figura 6 ilustra esquemáticamente a continuación de la Figura 5 la etapa opcional de laminar la barra que proviene de la colada en continuo.

La Figura 7 ilustra esquemáticamente a continuación de la Figura 5 o de la Figura 6 la etapa de forjar la barra que proviene de la colada o de la laminación en continuo.

La Figura 8 ilustra la etapa de forjado con más detalle.

La Figura 9 ilustra el efecto conjunto del carbono y del cromo sobre la composición de la matriz y sobre el contenido en carburo.

Leyenda

1. Molino semiautógeno
2. Blindaje
3. Elevador
4. Matriz
5. Carburo
6. Horno de inducción
 - a. de colada
 - b. de calentamiento
7. Horno de arco
8. Cuchara de colada
9. Carcasa
10. Sistema de extracción
11. Sistema de agitación magnética
12. Barra
 - a. Parte líquida
13. Equipo de corte
14. Horno de empuje
15. Laminador
16. Prensa de forja
 - a. Parte fija
 - b. Parte móvil
17. Cuchilla
18. Bloquecillo
19. Bola de trituración

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere al procedimiento de fabricación de bolas de trituración y a bolas de trituración más específicamente destinadas a su aplicación en un molino semiautógeno. Típicamente, se trata de bolas con un diámetro comprendido entre 90 mm y 150 mm.

La bola de trituración está hecha de hierro fundido con alto contenido en cromo que tiene la siguiente composición en peso (excluida de la invención):

- carbono con un contenido comprendido entre 1 y 2 %,
- cromo con un contenido comprendido entre 7 y 16 %,
- manganeso con un contenido comprendido entre 0,5 y 3 %,
- silicio con un contenido comprendido entre 0,2 y 1,5 %,
- molibdeno con un contenido inferior a 1,5 %,
- níquel con un contenido inferior a 1,5 %,
- eventuales impurezas/contaminaciones tales como vanadio, niobio y titanio con un contenido total inferior a 0,5 %,
- siendo el equilibrio para llegar a 100 % el hierro.

Tal como se reivindica, tiene la siguiente composición en peso:

- carbono con un contenido comprendido entre 1,1 y 1,4 %,
- cromo con un contenido comprendido entre 10 y 14 %,
- manganeso con un contenido comprendido entre 0,8 y 1,5 %,
- silicio con un contenido comprendido entre 0,6 y 1 %,
- molibdeno con un contenido inferior a 1 %,
- níquel con un contenido inferior a 1 %,
- eventuales impurezas tales como vanadio, niobio y titanio con un contenido total inferior a 0,5 %,
- siendo el equilibrio para llegar a 100 % el hierro.

Más preferentemente, tiene la siguiente composición en peso:

- carbón: 1,2 %,
- cromo: 12 %,
- manganeso: 1,1 %,
- silicio: 0,8 %,
- molibdeno: <1,5 %,
- níquel: <1,5 %,
- eventuales impurezas con un contenido total inferior a 0,5 %,
- siendo el equilibrio para llegar a 100 % el hierro.

Según la invención, el contenido en cromo y el contenido en carbono se mantienen conjunta y respectivamente en el intervalo de 10-14 % y 1,1-1,4 %. En efecto, como se muestra esquemáticamente en la Figura 9, el contenido en carbono y el contenido en cromo están estrechamente relacionados. Las líneas de puntos, denominadas líneas de equilibrio, son líneas que representan aleaciones que tienen la misma composición de matriz, es decir, entre otro, el mismo contenido en cromo en la matriz. Pasar de una línea de equilibrio a otra siguiendo la flecha de línea continua se traduce por un aumento en el contenido en cromo en la matriz. En cambio, desplazándose a lo largo de una línea de equilibrio, la composición de la matriz permanece sin cambiar pero el contenido en carburo evoluciona y aumenta a medida que se desplaza en el sentido de la flecha en líneas de puntos. En efecto, casi perpendiculares a las líneas de equilibrios, existen líneas de equi-contenido en carburo que también se representan en la Figura 9. Siguiendo una línea de equi-contenido en carburo, el contenido en carburo de cromo no cambia, pero a medida que se desplaza en

paralelo a la flecha de línea continua, la matriz se enriquece en cromo. Las líneas de equi-contenido en carburo y las línea de equilibrios no son paralelas a los ejes C y Cr. Esto significa que modificar únicamente el contenido en C o únicamente el contenido en Cr modificará el contenido en carburo y también el contenido en cromo en la matriz. Así, se puede ver en la Figura 9 que con un mismo contenido en carbono en la composición general del material, para el ejemplo 'Ex', un aumento en el contenido en cromo en la composición general va acompañado de un aumento en el contenido en cromo en la matriz y un aumento en el contenido en carburo en la matriz. Por lo tanto, es necesario encontrar un compromiso entre los contenidos en carbono y en cromo para obtener la cantidad suficiente, pero no demasiado grande, de carburos y cromo en la matriz. Este compromiso se encuentra con los intervalos antes mencionados de 10-14 % y 1,1-1,4 % en peso para el cromo y el carbono respectivamente. Preferiblemente, los contenidos en carbono y en cromo se correlacionan según las dos inecuaciones: $2,55 \leq \text{Cr}-5,42^{\circ}\text{C} \leq 7,67$ y $41,76 \leq \text{Cr}+28,66^{\circ}\text{C} \leq 53,69$.

En términos de microestructuras, la bola según la invención tiene una microestructura predominantemente martensítica, es decir, con un porcentaje de martensita superior a 50 %, con una distribución fina y homogénea de carburos de cromo, denominados carburos primarios, del tipo M_7C_3 dentro de la matriz. Preferiblemente, los carburos primarios tienen un diámetro equivalente de tamaño inferior a 100 μm , más preferiblemente inferior a 50 μm , e incluso más preferiblemente inferior a 20 μm . Los carburos no son perfectamente circulares. Para calcular el diámetro equivalente, se mide el área A de los carburos mediante análisis de imágenes, y se determina un diámetro equivalente D_{eq} para un carburo circular de la misma área con base a la fórmula $D_{\text{eq}}=2\sqrt{A/\pi}$. El promedio de los diámetros equivalentes se lleva a cabo en base a mediciones tomadas en al menos tres imágenes. Típicamente, para la gama de tamaños de carburo según la invención, las mediciones se toman, por ejemplo, en imágenes que tienen un tamaño de 660 μm x 495 μm . El tamaño de los carburos es sustancialmente homogéneo entre la superficie y el núcleo de la bola con el procedimiento de fabricación que se describe a continuación.

El procedimiento de fabricación de la bola de trituración según la invención comprende las siguientes etapas:

- Una etapa de colada en continuo de una barra, también denominada palanquilla, de la composición antes mencionada que permite obtener esta fina distribución de carburos primarios.
- Una etapa de moldeado de la barra mediante deformación en una o más secuencias, para obtener una pieza en bruto de la forma de la bola de trituración.
- Una etapa de tratamiento térmico de la pieza en bruto, en uno o más ciclos, para obtener la bola de trituración con la microestructura predominantemente martensítica.

La etapa de colada en continuo se ilustra con la ayuda de la Figura 5, más específicamente para la colada en continuo horizontal. Esta técnica favorece la solidificación de granos finos mediante un enfriamiento rápido en una carcasa 9 enfriada por circulación de agua.

La instalación comprende un tanque de metal líquido, denominado cuchara de colada 8, que sirve de amortiguador entre el equipo de fusión que es un horno de inducción 6a o un horno de arco 7, y la colada en continuo horizontal. La solidificación (la parte líquida se referencia 12a) se inicia en la carcasa 9 hecha de aleación de cobre que combina una buena conductividad térmica y una buena resistencia al desgaste por fricción, seguida eventualmente por una parte de grafito encerrada en una envoltura de cobre enfriada con agua y eventualmente seguida por una enfriamiento secundario por chorros de agua. La morfología interna de esta carcasa de cobre o de material compuesto tiene en cuenta la contracción específica ligada a la composición de la aleación que pasará del estado líquido al estado sólido.

La barra 12 o palanquilla, de forma generalmente redonda, comienza a solidificarse en esta parte del equipo, y después continúa solidificándose hacia el centro en el aire ambiente con un movimiento ejercido por un sistema de extracción 10. A veces, son posibles ciertos movimientos cortos sentido contrario de la extracción para mejorar la calidad de la superficie de la palanquilla. La barra 12 se somete entonces a un sistema de agitación magnética 11 antes del equipo de corte 13 que secciona la barra 12 a la longitud escogida. Se especifica que varios sistemas de agitación magnética se pueden utilizar, llegado el caso, en la línea de colada en continuo.

Además, se pueden implementar diferentes medios en función de la aleación a fin de asegurar una ausencia de porosidad ligada a la solidificación (rechupe o soplado de gas).

Un primer parámetro, bien conocido por el experto en la técnica, es la temperatura de colada que debe ser la más próxima posible a la temperatura de solidificación pero compatible con la producción industrial. Un sobrecalentamiento de 5 a 40°C por encima de la temperatura de solidificación será la norma, prefiriéndose sin embargo un sobrecalentamiento de 10 a 15°C. Esta técnica permite asegurar una buena salud interna de la palanquilla reduciendo la contracción en el metal líquido. Los chorros de agua se controlarán para acelerar la solidificación evitando al mismo tiempo la formación de grietas en la superficie.

Además, la velocidad de extracción y el paso de extracción fuera de la cáscara deben adaptarse a la aleación colada. La programación de la velocidad de extracción puede resultar compleja con paradas y sacudidas, incluso

aceleraciones y frenadas. Como ejemplo, el paso de extracción para una palanquilla redonda de 90 mm estará comprendido entre 4 y 12 mm, y preferiblemente entre 7 y 8 mm. La velocidad de extracción estará comprendida entre 50 y 250 pasos por minuto, y preferiblemente alrededor de 150 pasos por minuto.

Además, se pueden colocar agitadores magnéticos en diferentes ubicaciones para asegurar la salud interna de la barra. En efecto, la solidificación es de tipo dendrítico y se desarrolla a partir de la superficie inicialmente en contacto con la carcasa de cobre. Después, las dendritas siguen creciendo hacia el centro, las que corresponden al fondo de la palanquilla crecerán más rápidamente dada la gravedad; también se pueden crear gradientes de temperatura en el volumen aún no solidificado de la palanquilla que se está solidificando, lo que a veces aumenta el riesgo de un defecto central. Se puede posicionar un primer agitador electromagnético alrededor de la carcasa permitiendo una temperatura de colada relativamente baja pero homogénea. Se puede colocar un segundo agitador al final de la colada cuando el grosor solidificado sea de aproximadamente 20 mm. Permitirá, además de homogeneizar la temperatura del metal líquido, eliminar dendritas demasiado largas que podrían impedir la obtención de la estructura interna deseada. A título de ejemplo, para una palanquilla de 90 mm de diámetro, se podrá colocar el agitador electromagnético a una distancia que corresponde al final de la solidificación de dicha palanquilla, es decir, aproximadamente a 7 m de la cáscara.

Al final de la etapa de colada en continuo según la invención, la estructura comprende una fina distribución de carburos de cromo, denominados carburos primarios, del tipo M_7C_3 , que aparecen durante la solidificación eutéctica. En las Figuras 3A y 3B se dan respectivamente dos microscopías ópticas y sus representaciones esquemáticas (después del forjado). Al contrario de las estructuras de solidificación según la técnica anterior para una fundición con alto contenido en cromo colada a medida en un molde (Figuras 2A y 2B), los carburos 5 no se presentan en forma de red sino más bien con una distribución discreta dentro de la matriz. Estos carburos primarios, distribuidos de manera puntual o, en otras palabras, de manera discreta por oposición a una distribución en red, proporcionan una resistencia a la abrasión mejorada sin deteriorar las propiedades de resistencia al impacto. Cabe señalar que los carburos pueden tener una determinada orientación que viene dada por las secuencias de deformación ulteriores.

Por otro lado, el tamaño del grano de solidificación se reduce gracias a la solidificación rápida y dirigida de la etapa de colada en continuo según la invención, así como mediante el uso del o de los agitadores magnéticos. Esta finura de grano también contribuye, pero en menor medida, a mejorar la resistencia al impacto.

Para evaluar el tamaño de granos, se utiliza el método de interpolación. Para una longitud conocida, se cuenta el número de granos cruzados en la dirección X como se describe en la Figura 4A. Se escoge arbitrariamente una longitud de referencia, es decir, 200 μm por ejemplo. Las cifras en el lado derecho dan el número de intersecciones. Este método se repite en el otro sentido Y. En el ejemplo ilustrado, se obtiene un valor promedio de 35 μm en X y de 100 μm en Y, es decir, un promedio general de 67 μm .

Según la invención, para una barra que tiene un diámetro o un grosor superior a 85 mm, el tamaño del grano de solidificación es inferior a 90 μm , preferiblemente inferior a 80 μm , y de manera particularmente preferida está comprendido entre 30 y 70 μm , sobretodo en los primeros 15 milímetros por debajo de la superficie, preferiblemente los 20 mm, o incluso los 25 mm por debajo de la superficie. En comparación, el tamaño de grano obtenido mediante fundición en un molde de arena es de 100 a 400 μm , y de 100 a 200 μm en un molde metálico.

Después de la colada en continuo, viene la etapa de moldeado que puede llevarse a cabo mediante laminación y/o forjado. Se ilustra mediante las Figuras 6 a 8. Se puede llevar a cabo por laminación en un tren de cilindros acanalados formando gradualmente la bola. Lo más frecuentemente, se lleva a cabo por forjado en una prensa 16 un bloquecillo 18 cortado en la barra 12 tal como se ilustra en las Figuras 7 y 8. También se puede considerar llevar a cabo una primera laminación para reducir el diámetro de la barra tal como se ilustra en la Figura 6, y después moldear en forma de bola en la prensa de forjado los bloquecillos que proviene de la barra. También se puede considerar llevar a cabo, después del forjado en prensa, una secuencia de laminación para perfeccionar la esfericidad de la bola que proviene de la prensa.

Durante la secuencia de laminación opcional en la Figura 6, la barra 12 se recalienta en un horno de empuje 14 o a través de una serie de hornos de inducción 6b en el dominio austenítico antes de ser laminada en los rodillos de laminación 15, para reducir el grosor de la barra y cerrar las eventuales porosidades. Después, la barra laminada 12 se recalienta de nuevo en estos mismos tipos de hornos 14, 6b en el dominio austenítico antes de ser introducida en la prensa de forjado 16 (Figura 7). Típicamente, el recalentamiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 950 y 1250°C. La barra 12 es cortada entonces por la cuchilla 17 en un bloquecillo 18 que se introduce en la prensa 16 que comprende, en el ejemplo ilustrado, una parte fija 16a y una parte móvil 16b. El bloquecillo 18 se deforma en una pieza en bruto que tiene la forma de la bola 19 mediante la parte móvil 16b desplazada hacia la parte fija 16a. Opcionalmente, como se mencionó anteriormente, la esfericidad de la pieza en bruto se puede mejorar haciéndola pasar entre dos cilindros que tienen una forma cercana a un tornillo de Arquímedes.

La pieza en bruto en forma de bola se somete entonces a un tratamiento térmico en uno o más ciclos para obtener el producto final. Existe un primer ciclo de austenitización y de templado destinado a formar la microestructura predominantemente martensítica. La austenitización se lleva a cabo en un intervalo de temperatura comprendido entre 880 y 1075°C durante un tiempo comprendido entre 30 minutos y 3 horas. Eventualmente, este ciclo se puede llevar

- a cabo en varios tramos con un primer tramo de mantener a una temperatura comprendida entre 620 y 730°C durante un tiempo comprendido entre 15 minutos y dos horas seguido del segundo tramo de mantener entre 880 y 1075°C durante un tiempo comprendido entre 30 minutos y 3 horas. Después, la pieza en bruto se somete a un templado hasta una temperatura inferior a 220°C para formar la martensita. El templado se puede llevar a cabo en aceite, agua, aire soplado, en un polímero, etc. Este ciclo de austenización y de templado puede ir seguido de una vuelta de expansión a una temperatura comprendida entre 150 y 400°C durante un tiempo comprendido entre 30 minutos y 6 horas. Esta vuelta de expansión tiene como objetivo reducir ligeramente las tensiones internas generadas por la transformación de austenita en martensita.
- 5
- 10 Cabe señalar que el procedimiento descrito anteriormente se puede llevar a cabo en continuo para evitar o al menos limitar las fases de recalentamiento entre la colada y el moldeo por ejemplo, o entre el moldeo y el tratamiento térmico.
- Al final del procedimiento de fabricación, se obtiene una microestructura con una matriz que comprende martensita en un porcentaje superior a 50 %, preferentemente comprendido entre 60 y 80 %, de austenita residual con un porcentaje comprendido entre 7 y 25 % y preferentemente entre 10 y 20 %, y una fracción de perlita y de bainita comprendida en total entre 2 y 10 %. Además de las estructuras antes mencionadas, la microestructura comprende los carburos primarios distribuidos en la matriz y eventualmente algunos carburos secundarios del tipo $M_{23}C_6$, formados durante los ciclos de tratamiento térmico. La microestructura comprende así, para un porcentaje total del 100 %, las estructuras antes mencionadas con un equilibrio constituido por carburos de cromo con un porcentaje que puede alcanzar 22 %.
- 15
- 20 La fracción de austenita residual se mide mediante difracción RX según la norma ASTM E975-13 y las fracciones de las demás fases se miden mediante análisis de imágenes. Las propiedades finales son una dureza de 54 a 65 Rc y más generalmente cercana a 60 Rc, siendo la dureza Rockwell C medida según la norma ISO6508-1:2016.
- 25 Las bolas de trituración según la invención tienen así una excelente resistencia al desgaste conferida de manera conocida por la elevada dureza de la aleación obtenida gracias a la presencia de martensita y de carburos de cromo. Por el contrario, de manera sorprendente, esta excelente resistencia al desgaste se combina con muy buenas propiedades de resistencia al impacto gracias a la fina distribución de los carburos primarios así como al tamaño reducido de los granos de solidificación.
- 30 Las propiedades de resistencia al impacto se ensayaron y compararon con las de bolas de trituración de hierro fundido con alto contenido en cromo moldeadas mediante colada según la técnica anterior. El ensayo se basa en un artículo técnico del documento US Bureau of Mines (R. Blickensderfer y J.H. Tylczak, Minerals & Metallurgical Processing, mayo de 1989, pp. 60-66). El ensayo consiste en dejar caer, para cada uno de los dos tipos de bolas, 46 bolas de 125 mm de diámetro desde una altura de 10 m. El ensayo se lleva a cabo por ciclos con cada una de las bolas soltadas sucesivamente y después reintroducidas en el bucle para ser soltadas de nuevo. Las bolas se pesan regularmente. Si la pérdida de peso es superior a 50 %, se detiene el ensayo. Para un acero con carbono moldeado por forjado, la especificación de base es de mínimo 60.000 impactos. Para las bolas de trituración de hierro fundido con alto contenido en cromo, el ensayo se detuvo después de 47.000 impactos, lo que es un resultado mediocre. Para las bolas de trituración de la misma composición moldeadas mediante forjado según la invención, se superó el umbral de 200.000 impactos sin que se hubiera alcanzado el criterio de pérdida de peso de 50 %.
- 35
- 40 Las bolas de trituración según la invención tienen así una excelente resistencia al desgaste con propiedades de resistencia al impacto al menos iguales a las de los aceros con carbono forjados convencionales.

REIVINDICACIONES

1. Bola de trituración (19) que comprende, en peso:

- 5 - carbono con un contenido comprendido entre 1,1 y 1,4 %,
- cromo con un contenido comprendido entre 10 y 14 %,
- manganeso con un contenido comprendido entre 0,8 y 1,5 %,
- silicio con un contenido comprendido entre 0,6 y 1 %,
- molibdeno con un contenido inferior a 1 %,
- 10 - níquel con un contenido inferior a 1 %,
- eventuales impurezas con un contenido total inferior a 0,5 %,
- siendo el equilibrio para llegar a 100 % el hierro,
- comprendiendo dicha bola de trituración (19) una distribución discreta de carburos de cromo (5) y teniendo una microestructura que comprende martensita en un porcentaje superior a 50 %, austenita residual con un porcentaje
- 15 comprendido entre 7 y 25 %, una fracción total de perlita y bainita comprendida entre 2 y 10 %, y carburos de cromo con un porcentaje menor o igual a 22 %.

2. Bola de trituración (19) según la reivindicación 1, que comprende, en peso:

- 20 - carbono con un contenido de 1,2 %,
- cromo con un contenido de 12 %,
- manganeso con un contenido de 1,1 %,
- silicio con un contenido de 0,8 %,
- molibdeno con un contenido inferior a 1,5 %,
- 25 - níquel con un contenido inferior a 1,5 %,
- eventuales impurezas con un contenido total inferior a 0,5 %,
- siendo el equilibrio para llegar a 100 % el hierro.

3. Bola de trituración (19) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el contenido en carbono y el contenido en cromo siguen las relaciones que son $2,55 \leq \text{Cr}-5,42^{\circ}\text{C} \leq 7,67$ y $41,76 \leq \text{Cr}+28,66^{\circ}\text{C} \leq 53,69$.

4. Bola de trituración (19) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que los carburos de cromo (5) tienen un diámetro equivalente de tamaño inferior a 100 μm , preferentemente inferior a 50 μm , más preferentemente inferior a 20 μm con el diámetro equivalente D_{eq} determinado sobre la base de la fórmula $D_{\text{eq}}=2 \cdot (A/\pi)^{1/2}$, siendo A el área de los carburos medida mediante análisis de imágenes.

5. Bola de trituración (19) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que tiene una microestructura que comprende martensita en un porcentaje comprendido entre 60 y 80 %, austenita residual en un porcentaje comprendido entre 10 y 20 %, y una fracción total de perlita y de bainita comprendida entre 2 y 10 %.

6. Bola de trituración (19) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que tiene una dureza Rockwell C comprendida entre 54 y 64, siendo la dureza Rockwell C medida según la norma ISO6508-1:2016.

7. Bola de trituración (19) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que tiene un diámetro comprendido entre 90 mm y 150 mm.

8. Procedimiento de fabricación de la bola de trituración (19) según una de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende las siguientes etapas:

- 50 - Elaborar por colada en continuo una barra (12) que tiene una composición química según una de las reivindicaciones 1 a 2, permitiendo la elaboración por colada en continuo obtener la distribución discreta de carburos de cromo (5),
- Moldear por deformación en una o más secuencias la barra (12) para obtener una pieza en bruto de la forma de la bola de trituración (19),
- Tratar térmicamente en uno o más ciclos la pieza en bruto para obtener la bola de trituración (19) con microestructura predominantemente martensítica, comprendiendo la etapa de tratar térmicamente un ciclo de austenitización a una temperatura comprendida entre 880 y 1075°C durante un tiempo comprendido entre 30 minutos y 3 horas seguida de un templeado hasta una temperatura inferior a 220°C para transformar la austenita al menos parcialmente en martensita.

9. Procedimiento de fabricación de la bola de trituración (19) según la reivindicación anterior, caracterizado por que, para una barra (12) que tiene un diámetro o un grosor superior a 85 mm, el tamaño del grano de solidificación al final de la etapa de elaboración de la barra (12) por colada en continuo es inferior a 80 μm en los primeros 15 milímetros por debajo de la superficie de la barra (12), evaluándose el tamaño de los granos con un método de interpolación: para una longitud de referencia escogida arbitrariamente se cuenta el número de granos cruzados en una dirección X y en una dirección Y, se obtiene un valor promedio del tamaño de grano para las direcciones X e Y, y el promedio de dichos valores promedios en las direcciones X e Y es igual al tamaño de grano.

10. Procedimiento de fabricación de la bola de trituración (19) según la reivindicación anterior, caracterizado por que el tamaño del grano de solidificación está comprendido entre 20 y 75 μm en los primeros 15 milímetros por debajo de la superficie de la barra (12).
- 5 11. Procedimiento de fabricación de la bola de trituración (19) según la reivindicación anterior, caracterizado por que el tamaño del grano de solidificación está comprendido entre 30 y 70 μm en los primeros 15 milímetros por debajo de la superficie de la barra (12).
- 10 12. Procedimiento de fabricación de la bola de trituración (19) según una de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado por que la colada en continuo se lleva a cabo a una temperatura de 5 a 40°C, preferentemente de 10 a 15°C, por encima de la temperatura de solidificación.
- 15 13. Procedimiento de fabricación de la bola de trituración (19) según una de las reivindicaciones 8 a 12, caracterizado por que la solidificación de la barra (12) se inicia en una carcasa (9) al menos parcialmente metálica y enfriada.
14. Procedimiento de fabricación de la bola de trituración (19) según una de las reivindicaciones 8 a 13, caracterizado por que la solidificación de la barra (12) se inicia en presencia de uno o más agitadores magnéticos (11).
- 20 15. Procedimiento de fabricación de la bola de trituración (19) según una de las reivindicaciones 8 a 14, caracterizado por que la etapa de moldeado se lleva a cabo mediante laminación y/o forjado.
16. Procedimiento de trituración de rocas en un molino semiautógeno (1) que comprende el uso de una bola de trituración (19) según una de las reivindicaciones 1 a 7.

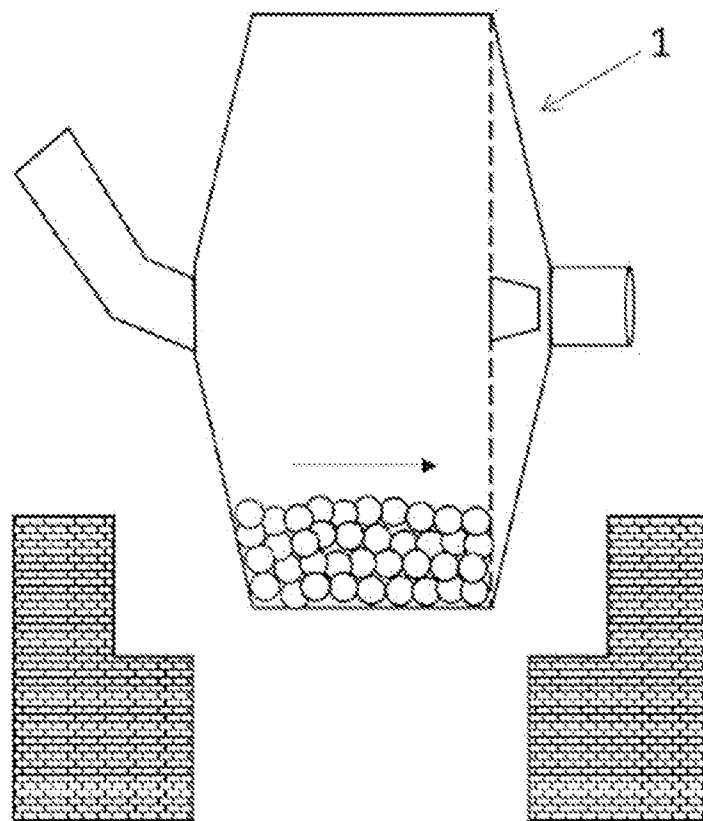


FIG. 1A (Técnica anterior)

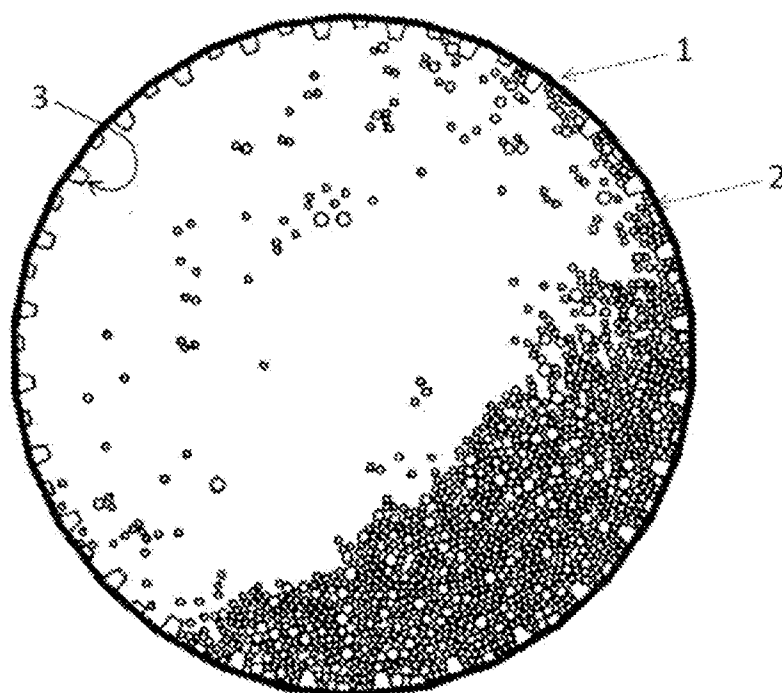


FIG. 1B (Técnica anterior)

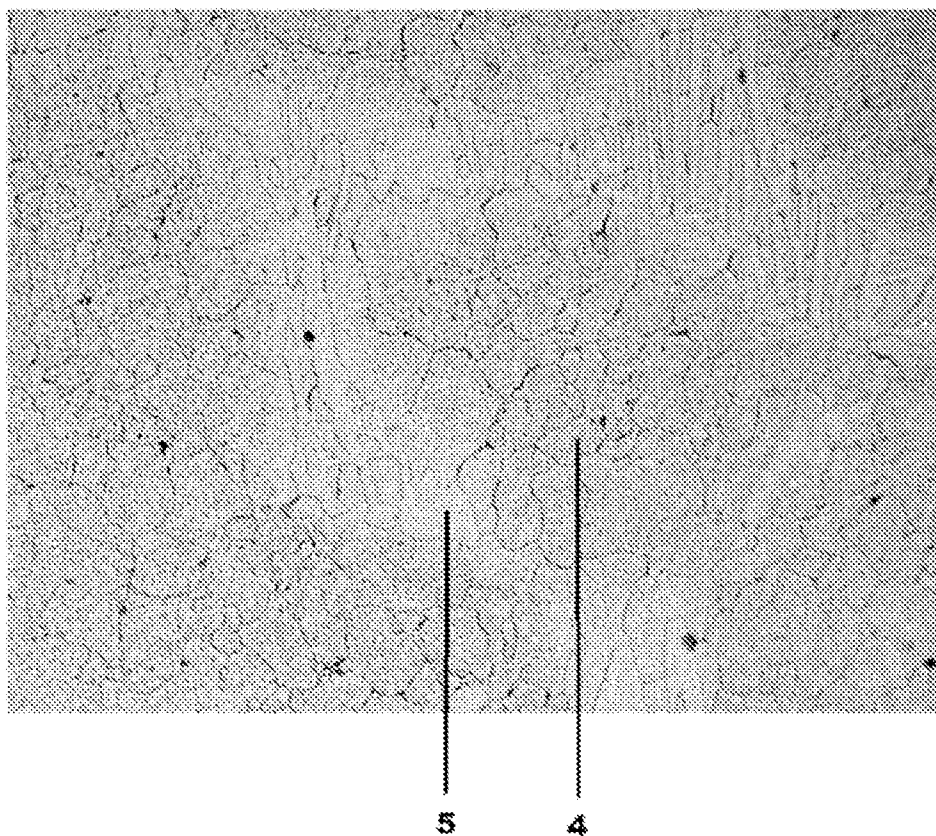


FIG. 2A (Técnica anterior)

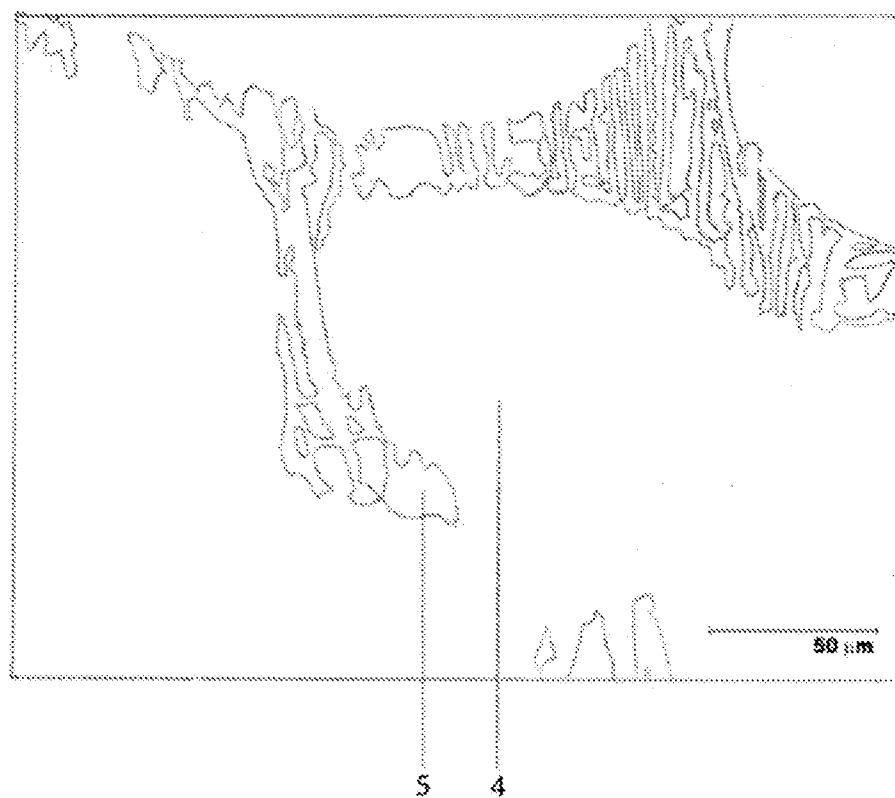
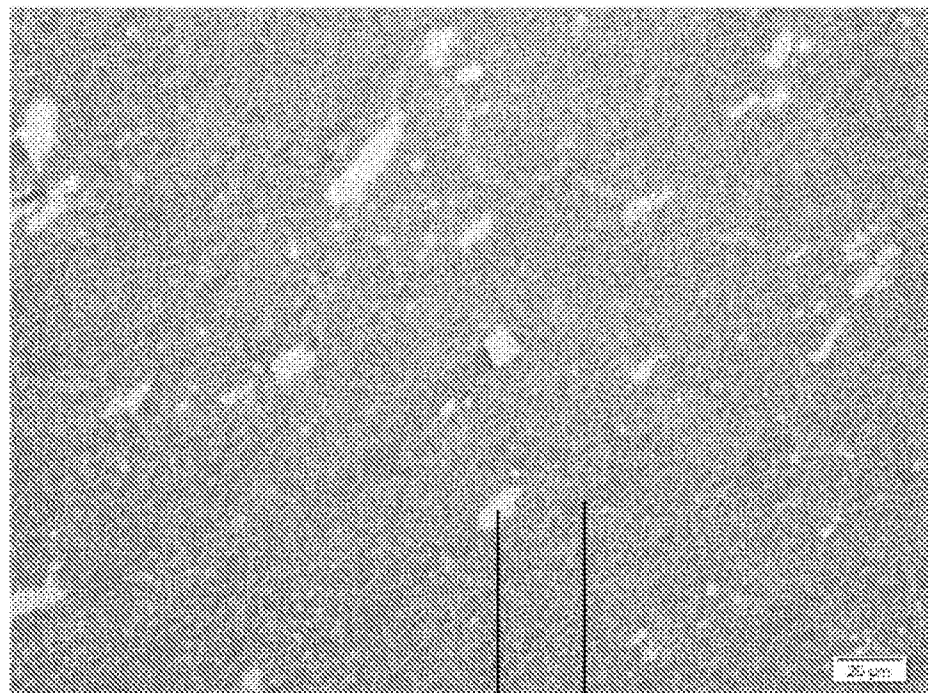
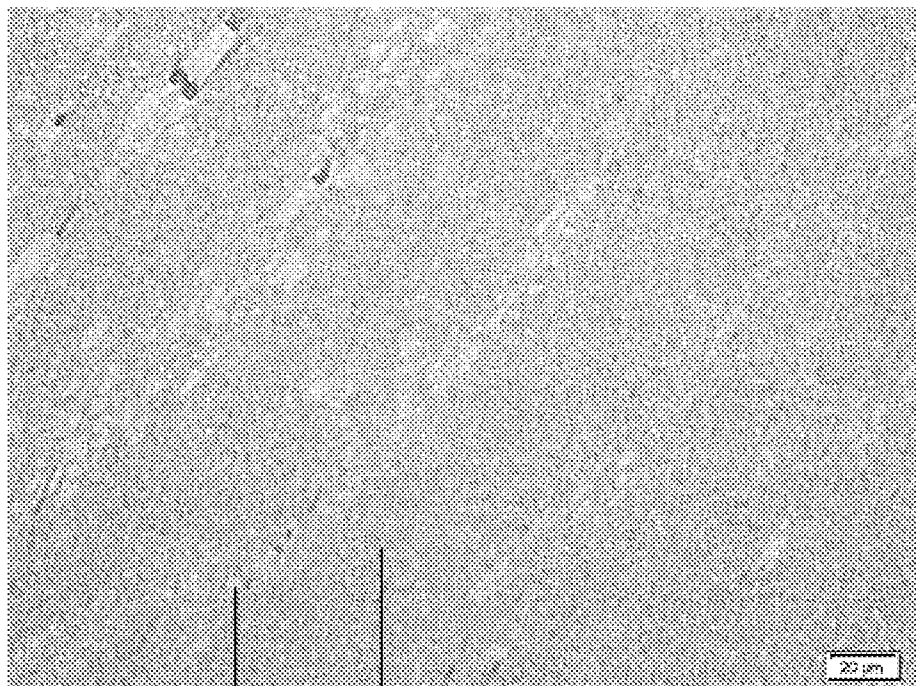


FIG. 2B (Técnica anterior)



5

4



5

4

FIG. 3A

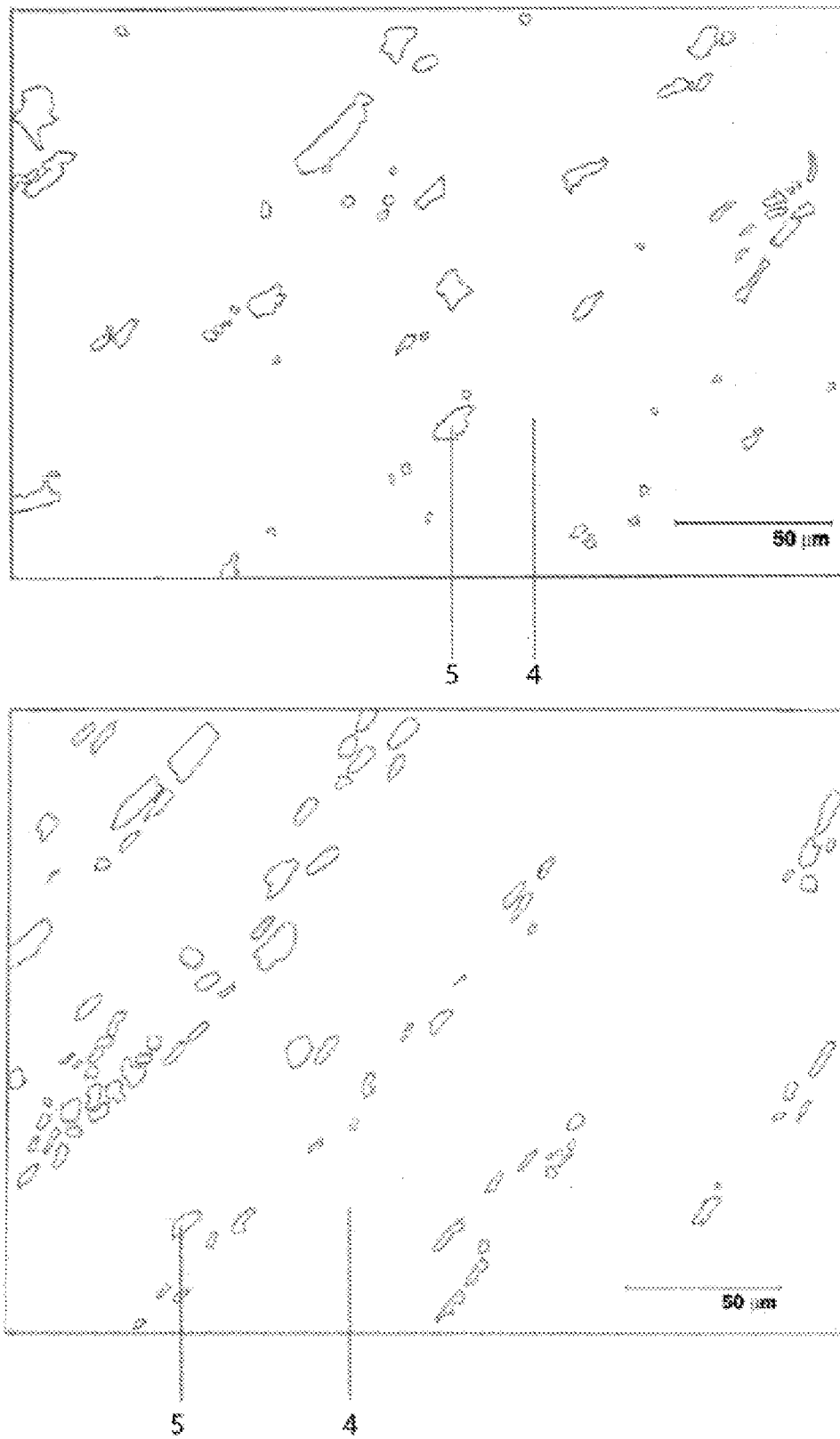


FIG.3B

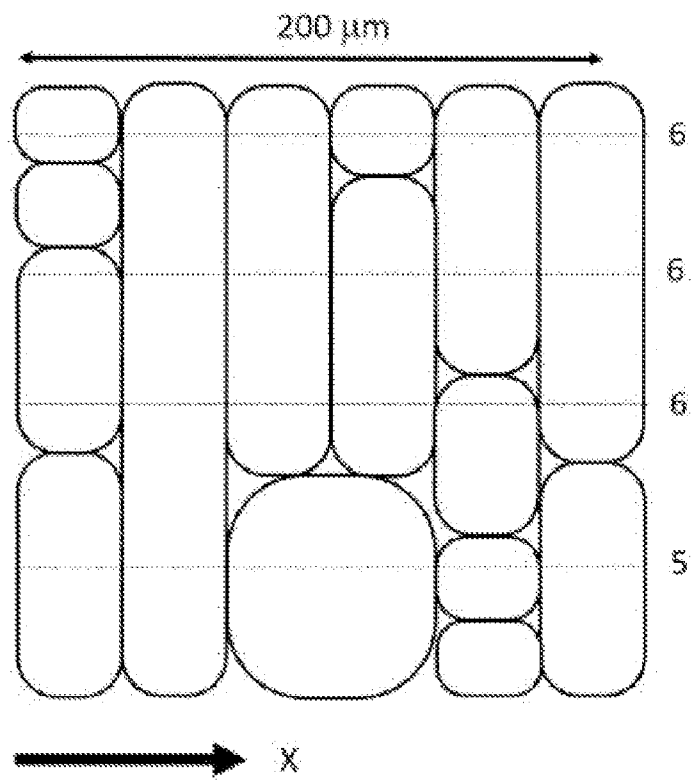


FIG. 4A

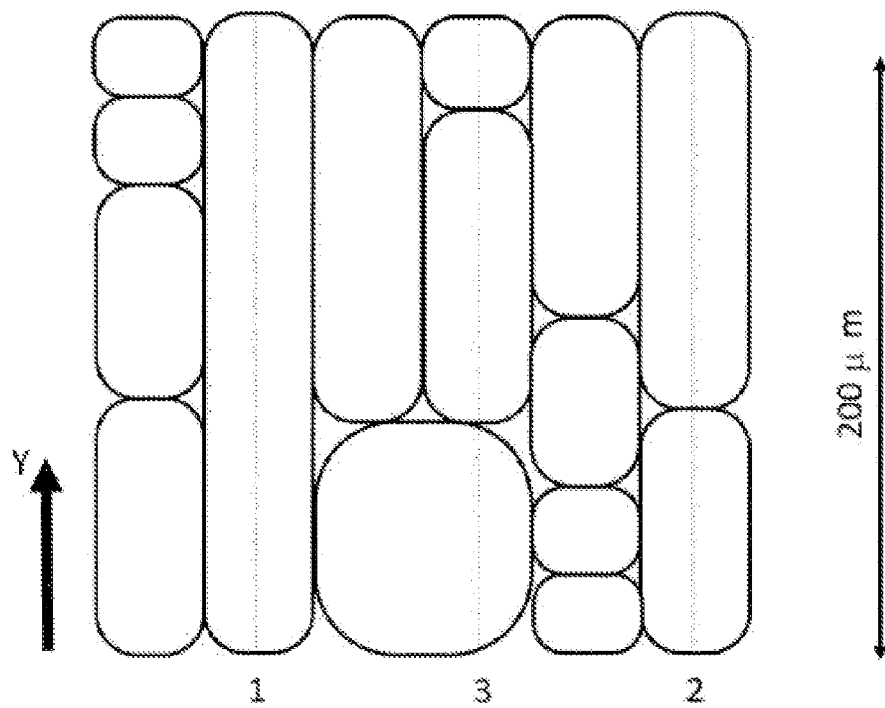


FIG. 4B

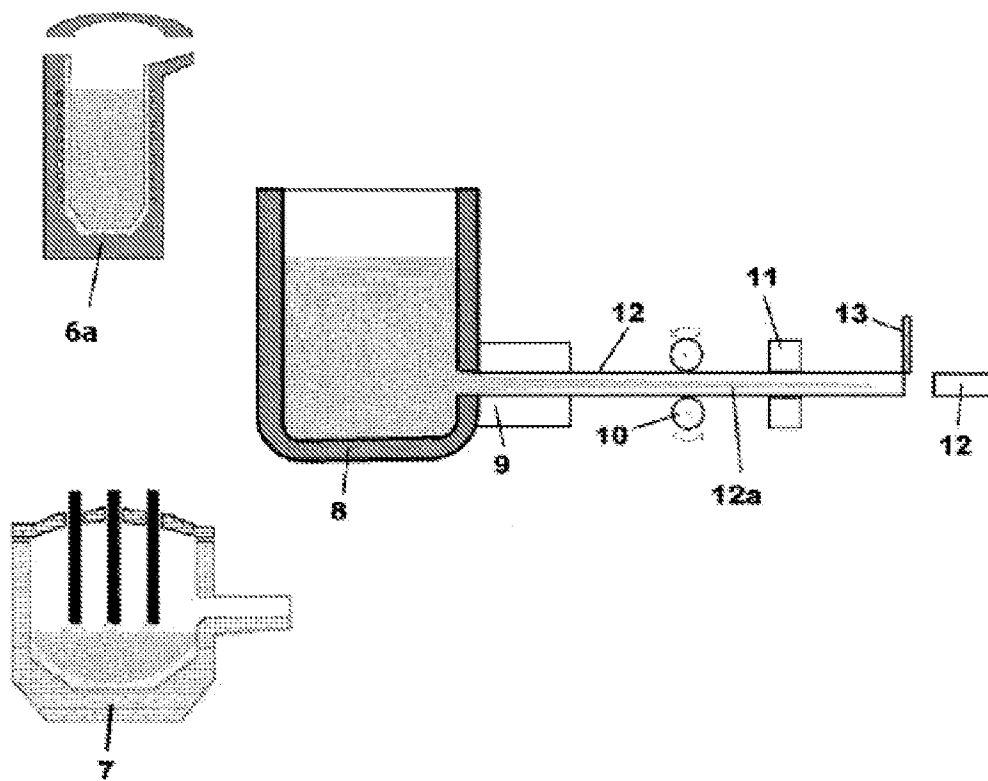


FIG. 5

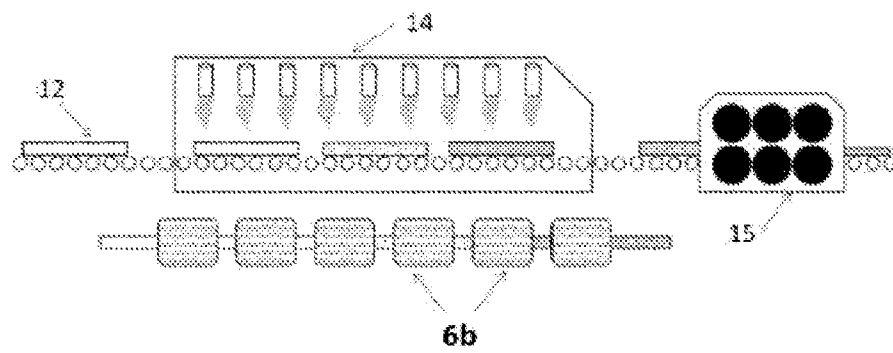


FIG. 6

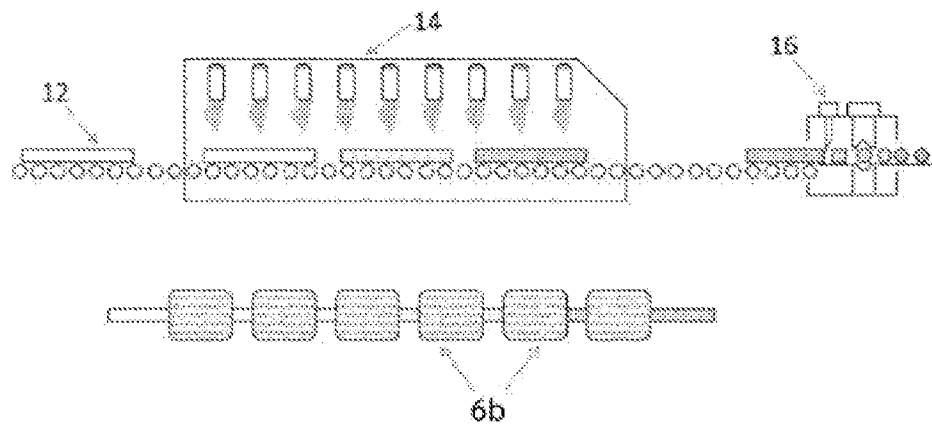


FIG. 7

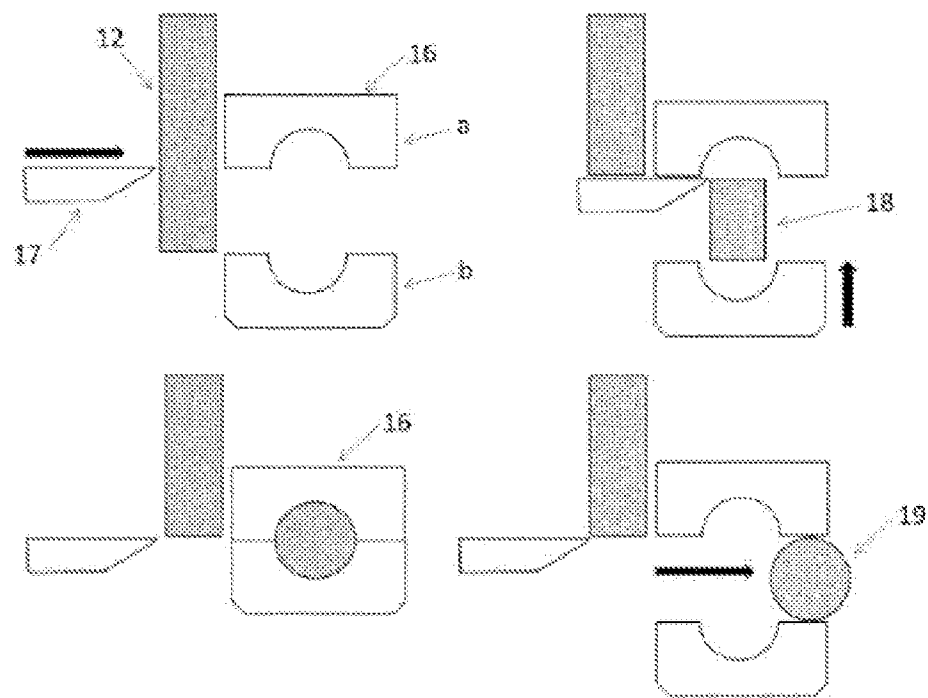


FIG. 8

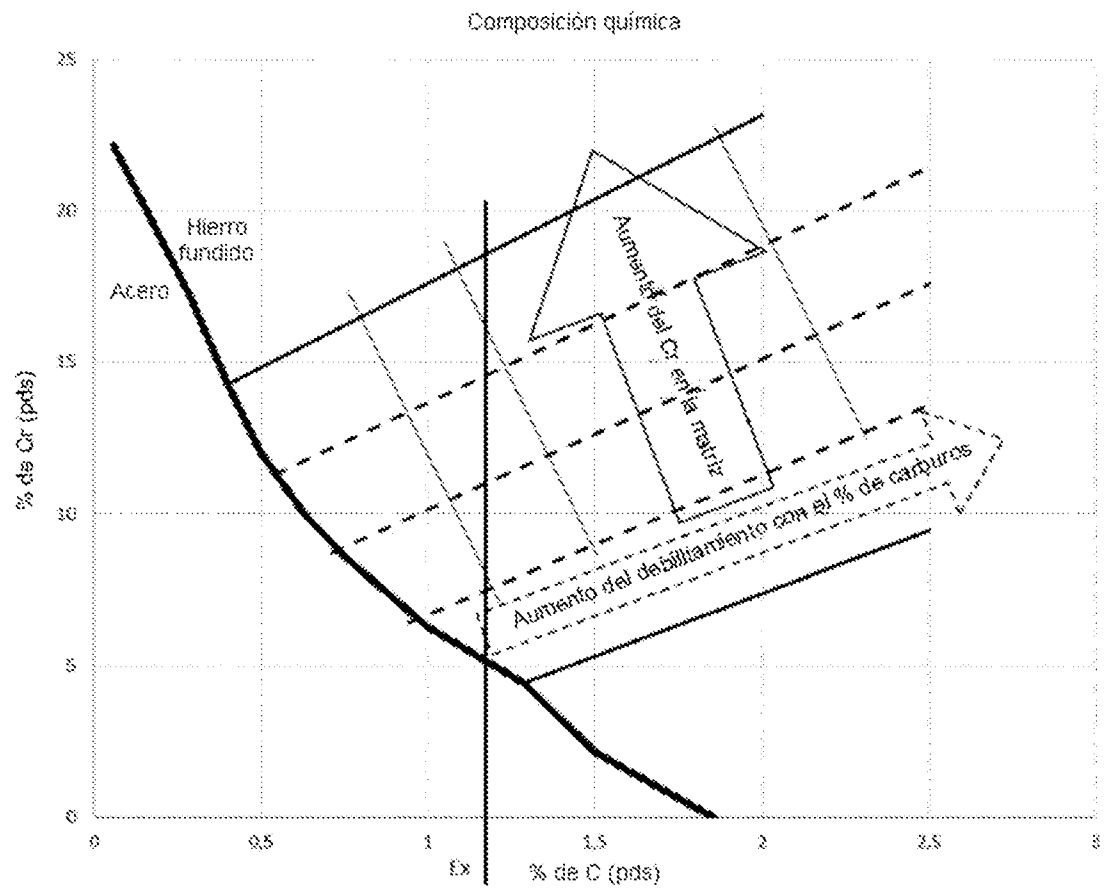


FIG.9