

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 496**

51 Int. Cl.:

**C21C 1/10** (2006.01)

**C21C 7/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.11.2013 PCT/EP2013/073350**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.05.2014 WO14072456**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2013 E 13792869 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2019 EP 2917377**

54 Título: **Alambre tubular para el tratamiento metalúrgico de un baño de metal fundido y procedimiento correspondiente**

30 Prioridad:

**09.11.2012 FR 1260678**

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

**19.02.2020**

73 Titular/es:

**AFFIVAL (100.0%)  
70 rue de l'Abbaye  
59730 Solesmes, FR**

72 Inventor/es:

**MARKWITZ, ALAIN;  
BAHUON, OLIVIER y  
GERARDIN, SÉBASTIEN**

74 Agente/Representante:

**SALVÀ FERRER, Joan**

ES 2 743 496 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**

Alambre tubular para el tratamiento metalúrgico de un baño de metal fundido y procedimiento correspondiente

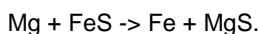
- 5 **[0001]** La invención se refiere a un alambre tubular destinado a introducirse en un baño de metal fundido para realizar un tratamiento metalúrgico, comprendiendo el alambre tubular:
- un relleno que se extiende localmente a lo largo de un eje longitudinal, comprendiendo el relleno al menos una sustancia activa para tratar el metal fundido; y
- 10 - una envoltura externa longitudinalmente alrededor del relleno.
- [0002]** El metal fundido es, por ejemplo, de arrabio o acero. El objetivo del tratamiento metalúrgico puede ser, por ejemplo, añadir al metal fundido al menos una sustancia destinada a regular la composición del metal fundido y/o la composición de los precipitados o inclusiones no metálicas que contiene.
- 15 **[0003]** En metalurgia, se conoce proporcionar tal sustancia por medio de "alambres tubulares" que se presentan en forma de bobinas. El alambre tubular generalmente está compuesto de un relleno que comprende la sustancia activa en forma de polvo, empaquetada en una envoltura metálica formada de metal cuya composición es compatible con la del metal fundido a tratar. En el caso del tratamiento de acero fundido, esta envoltura es ventajosamente de
- 20 acero.
- [0004]** El alambre tubular se introduce en el baño de metal fundido usando un dispositivo de inyección, generalmente automático, que introduce una longitud precisa de alambre tubular a una velocidad adecuada.
- 25 **[0005]** Por ejemplo, en el sector de la fundición, para la fabricación de arrabio de grafito esferoidal, se conoce el uso de un alambre tubular para realizar un tratamiento de nodularización. Esto se trata, mediante una adición de magnesio, de cambiar la forma de las partículas de grafito del arrabio, de laminar a esferoidal. La sustancia añadida es generalmente una aleación de ferrosilicio-magnesio en polvo.
- 30 **[0006]** Según otro ejemplo, en la industria de la siderurgia, se conoce el tratamiento de aceros con calcio. Por ejemplo, este tratamiento está destinado a modificar la composición química de las inclusiones endógenas de tipo alúmina, con el fin de inclusiones de tipo aluminato de calcio. Estas inclusiones, dispersas en el acero fundido, son líquidas a la temperatura de colado. Por lo tanto, no pueden adherirse a las paredes de las buzas de una cuchara o un distribuidor de una instalación de colada continua. La capacidad de moldeo se mejora, al igual que la calidad final
- 35 del acero producido.
- [0007]** Existen numerosos tipos de alambres tubulares que tienen un relleno que está constituido por polvo puro de calcio o de aleación de calcio, o una mezcla de polvos de calcio y hierro, incluso de aluminio. Por ejemplo, la aleación comúnmente llamada CaSi (disiliciuro de calcio) o la mezcla de polvos de calcio y hierro (generalmente
- 40 llamada CaFe) son rellenos ampliamente extendidos.
- [0008]** Aunque la introducción de un alambre tubular en un baño de metal fundido es una forma inteligente de añadir la sustancia activa al metal fundido, la eficacia de la introducción a veces es limitada. Por ejemplo, para los alambres tubulares a base de polvos de CaFe utilizados en siderurgia, el rendimiento de la adición de calcio, definido
- 45 como la cantidad de calcio que se encuentra en el acero después de la inyección del alambre tubular dividido por la cantidad de calcio introducido por el alambre tubular consumido, generalmente es del orden del 10 % al 15 %, a veces mucho menos. La baja eficacia del calcio se debe esencialmente a su baja temperatura de vaporización. De hecho, del orden de 1480 °C, esta última es generalmente inferior a la temperatura de trabajo del acero líquido, lo que hace que el calcio se vaporice mientras que se introduce en el acero líquido.
- 50 **[0009]** El documento US 3 921 700 describe un alambre tubular adaptado para tratar un baño de material ferroso fundido.
- [0010]** Es un objetivo de la invención proporcionar un alambre tubular que realice más eficazmente el
- 55 tratamiento metalúrgico sin dejar de tener un coste competitivo.
- [0011]** Para este propósito, el objeto de la invención es un alambre tubular según la reivindicación 1.
- [0012]** Según las realizaciones particulares de la invención, el dispositivo puede comprender una o más de las
- 60 siguientes características, tomadas de forma aislada o según todas las combinaciones técnicamente posibles:
- el relleno puede comprender además una capa térmicamente aislante que se extiende longitudinalmente entre la barra extruida y la capa intermedia;
  - la envoltura externa comprende un fleje hecho de acero, aluminio, cobre, níquel o cinc, o de una aleación de dos o
- 65 más de estos elementos;

- la barra extruida comprende principalmente magnesio;
  - la capa intermedia comprende principalmente una aleación de hierro y silicio que incluye además calcio y/o bario y/o uno o más tierras raras;
  - la barra extruida comprende principalmente calcio;
- 5 - la capa intermedia comprende un polvo de hierro, o una mezcla de polvo de hierro y polvo de aluminio y/o polvo de magnesio y/o polvo de escoria;
- la envoltura externa es de metal;
  - la envoltura externa contiene principalmente uno o más elementos entre: acero, cobre, aluminio, níquel, cinc;
  - la envoltura externa tiene un grosor transversal de entre 0,2 y 0,7 mm;
- 10 - la barra extruida tiene un diámetro externo equivalente de entre 2 y 10 mm;
- el alambre tubular tiene un diámetro equivalente de entre 6 y 21 mm;
  - la barra extruida es sustancialmente cilíndrica con base circular;
  - la capa intermedia tiene una forma general de cilindro hueco, siendo el cilindro de base circular;
  - la envoltura externa tiene una forma general sustancialmente tubular de base circular.
- 15
- [0013]** Por "diámetro equivalente" de un elemento, se entiende el diámetro de un disco que tiene una superficie igual a la superficie presentada por el elemento en sección según un plano transversal. Si el elemento dado tiene una sección circular según el plano transversal, el diámetro equivalente es igual al diámetro ordinario.
- 20 **[0014]** Cuando se utiliza la noción de diámetro equivalente para un elemento, queda implícito que el elemento es localmente sustancialmente cilíndrico, pero no necesariamente tiene una base circular.
- [0015]** Por "tratamiento metalúrgico" se entiende, por ejemplo:
- 25
- una modificación de la composición química del metal fundido; y/o
  - una modificación de las propiedades del metal obtenido después de la solidificación del metal fundido debido, por ejemplo, a la modificación de la composición de las inclusiones o precipitados existentes antes del tratamiento, o a la creación, después del tratamiento, de dichas inclusiones o precipitados, y/o
  - una modificación de la población de inclusiones presente en el metal líquido con el fin de mejorar su elaboración
- 30 (mejora de la capacidad de fundición en colada continua).
- [0016]** La invención se refiere además a un procedimiento de tratamiento metalúrgico de un baño de metal fundido, comprendiendo el procedimiento la etapa de introducir un alambre tubular tal como se describe anteriormente en el baño de metal fundido.
- 35
- [0017]** Según las realizaciones particulares, el procedimiento puede comprender una o más de las siguientes características, tomadas de forma aislada o según todas las combinaciones técnicamente posibles:
- el metal fundido es de arrabio y el alambre tubular introducido es como se describe anteriormente;
- 40 - el metal fundido es de acero y el alambre tubular introducido es como se describe anteriormente.
- [0018]** La invención se comprenderá mejor con la lectura de la descripción que se ofrece a continuación, dada únicamente a modo de ejemplo y realizada en referencia a los dibujos adjuntos, en los que:
- 45 - la figura 1 muestra esquemáticamente, en perspectiva, un alambre tubular según la invención;
- la figura 2 muestra esquemáticamente, en sección transversal, el alambre tubular mostrado en la figura 1; y
  - la figura 3 muestra un gráfico que ilustra, en una aplicación particular, la ralentización del desvanecimiento de la sustancia activa (magnesio) cuando el alambre tubular mostrado en las figuras 1 y 2 se introduce en un baño de metal fundido (arrabio líquido).
- 50
- [0019]** Con referencia a las figura 1 y 2, se describe un alambre tubular 1 que se extiende localmente a lo largo de un eje longitudinal. Solamente se muestra una porción del alambre tubular 1. La porción mostrada se extiende a lo largo del eje longitudinal L. Esto no significa que todo el alambre tubular 1 se extienda a lo largo del eje longitudinal L. De hecho, el alambre tubular 1 puede tener una cierta curvatura, por ejemplo, si está enrollado para ocupar menos
- 55 espacio.
- [0020]** De manera similar, se define un plano transversal T perpendicular al eje longitudinal L. Se entiende que el plano transversal T es transversal para la porción ilustrada de alambre tubular 1, es decir, localmente transversal.
- 60 **[0021]** El alambre tubular 1 está destinado, por ejemplo, a introducirse en un baño de arrabio fundido (no mostrado).
- [0022]** El alambre tubular 1 comprende un relleno 2 y una envoltura externa 4, extendiéndose ambos longitudinalmente.
- 65

- [0023]** La envoltura externa 4 forma una porción periférica del alambre tubular 1, destinada a estar en contacto con el baño de metal fundido cuando el alambre tubular 1 se introduce en el baño de metal fundido.
- [0024]** La envoltura externa 4 está constituida ventajosamente por un fleje metálico 6 doblado sobre sí mismo 5 alrededor del eje longitudinal L.
- [0025]** El fleje 6 es de acero, cobre, aluminio, níquel o cinc, por ejemplo, o bien de una mezcla de dos o más de estos elementos.
- 10 **[0026]** El fleje 6 comprende ventajosamente dos pliegues longitudinales 6a, 6b (figura 2) grapados entre sí para lograr un cierre del fleje 6 sobre sí mismo a lo largo del eje longitudinal L. El fleje 6, así doblado, presenta una forma tubular general que envuelve el relleno 2. Ventajosamente, la forma tubular es sustancialmente cilíndrica con una base circular y tiene un diámetro equivalente D. Ventajosamente, D es de entre 6 y 21 mm. Por ejemplo, D es 13 mm.
- 15 **[0027]** El relleno 2 comprende una barra extruida 8 que se extiende longitudinalmente y una capa intermedia 10 que se extiende longitudinalmente entre la barra extruida 8 y la envoltura externa 4.
- [0028]** Ventajosamente, la barra extruida 8 es sustancialmente cilíndrica con base circular. La barra extruida 8 tiene un diámetro D1 en el plano transversal T, siendo D1 ventajosamente entre 2 y 10 mm, por ejemplo, 8 mm.
- 20 **[0029]** La barra extruida 8 comprende una sustancia activa para realizar el tratamiento del arrabio fundido. La sustancia activa es magnesio, por ejemplo. Ventajosamente, la barra extruida 8 contiene principalmente magnesio.
- [0030]** Por "principalmente" se entiende que la barra extruida 8 comprende al menos el 50 % en peso de 25 magnesio, preferiblemente al menos el 90 % en peso de magnesio.
- [0031]** En el ejemplo, la barra extruida 8 está constituida por magnesio que tiene pureza industrial, por ejemplo, del 99,8 % en peso.
- 30 **[0032]** La barra extruida posterior al tratamiento 8 no es un mero cúmulo de material en polvo compactado en el momento del cierre del alambre tubular 1, ni un aglomerado de granos de polvo (material en polvo) unidos entre sí por un aglutinante independientemente del tipo. La barra extruida 8 se obtiene, por ejemplo, por extrusión de un cilindro sólido de material (palanquilla) a través de un troquel por medio de una prensa. La barra 8 también se puede obtener directamente por un procedimiento de colada continua, solidificándose el material líquido en forma de una barra 35 continua. La porosidad de la barra extruida 8 se considera prácticamente nula, estando la densidad aparente de la barra cercana a la densidad real del material.
- [0033]** La capa intermedia 10 se extiende, por ejemplo, en el espacio que se extiende entre la barra extruida 8 y la envoltura externa 4.
- 40 **[0034]** La capa intermedia 10 tiene un diámetro externo equivalente D2. Por ejemplo, D2 es de tal forma que la relación D2/D1 está entre 1,3 y 6,2.
- [0035]** La capa intermedia 10 está constituida ventajosamente por un polvo. La capa intermedia 10 también 45 puede incluir una capa térmicamente aislante que cubre la barra 8.
- [0036]** La capa intermedia 10 comprende también, principalmente, como se define anteriormente, una sustancia activa en el tratamiento metalúrgico, por ejemplo, una aleación de ferrosilicio. Ventajosamente, la capa intermedia 10 también puede comprender hasta el 12 % en peso de calcio, bario y tierras raras (lantano, cerio).
- 50 **[0037]** La composición del polvo de la capa intermedia 10 depende evidentemente del tratamiento metalúrgico a realizar. Puede ser neutra, es decir, no tener efecto metalúrgico sobre el baño de metal líquido a tratar, en este caso, el polvo solo actúa como aislante térmico de la barra 8. También puede participar directamente en el tratamiento metalúrgico y, por lo tanto, asumir una doble función de aislante térmico y elemento activo de tratamiento.
- 55 **[0038]** Se describirá ahora el funcionamiento y el uso del alambre tubular 1 para realizar una nodularización y una inoculación del arrabio líquido para obtener arrabio de grafito esferoidal.
- [0039]** El arrabio a tratar tiene la forma de un baño de metal fundido contenido, por ejemplo, en un recipiente 60 como una cuchara.
- [0040]** El alambre tubular 1 se introduce en el baño de arrabio fundido según modalidades conocidas per se.
- [0041]** La introducción de magnesio en el baño de arrabio conduce a una serie de conversiones físicas y 65 químicas, algunas simultáneas y otras sucesivas:

- una fusión del magnesio que comienza a 657 °C (para Mg puro),
- una ebullición del magnesio a 1053 °C (para Mg puro).

5 **[0042]** La reacción de desulfuración es la siguiente:



10 **[0043]** Simultáneamente, se produce una mezcla intensa del baño de arrabio por el Mg gaseoso, así como una desoxidación del arrabio. De hecho, el magnesio es un desoxidante enérgico. Una vez que se completa la desulfuración y la desoxidación, el magnesio restante se incorpora al arrabio. Evidentemente, durante toda la duración del proceso, una parte de los vapores de magnesio formados escapa a la superficie de baño de arrabio y se pierde completamente por oxidación en la escoria o la atmósfera, dando lugar, por ejemplo, a la formación de magnesia.

15 **[0044]** El rendimiento de la adición de magnesio se define como la relación entre, por un lado, la diferencia en el contenido de Mg que se encuentra eficazmente en el arrabio después de la introducción del alambre tubular 1 y el contenido de Mg en el arrabio antes de la introducción del alambre tubular 1, y por otro lado, el contenido teórico de Mg en el arrabio introducido por medio del alambre tubular 1 si debe encontrarse realmente el 100 % del Mg añadido en el arrabio.

20 **[0045]** El magnesio contenido en la barra extruida 8 desempeña un papel nodularizante, es decir, permite obtener partículas de grafito esferoidales en el arrabio.

25 **[0046]** Gracias a las características descritas anteriormente, el alambre tubular 1 logra más eficazmente un tratamiento metalúrgico, en el ejemplo, la nodularización del arrabio, mientras se mantiene a un coste competitivo.

30 **[0047]** La capa intermedia 10 actúa como protección térmica para la barra extruida 8, ralentizando el aumento de la temperatura del magnesio contenido en la barra extruida 8. El posicionamiento de la capa intermedia 10 alrededor de la barra extruida 8 permite proteger esta última. En el momento de la inyección del alambre tubular 1 en el baño de arrabio fundido, el aumento de la temperatura del magnesio se retrasa a través de la transferencia térmica ralentizada. Por lo tanto, el alambre tubular 1 puede introducirse más profundamente en la columna de arrabio líquido. El tiempo de contacto del gas magnesio con el arrabio líquido se alarga y, por lo tanto, mejora el rendimiento de la adición de magnesio.

35 **[0048]** Además, en la barra extruida 8, el magnesio tiene un área superficial específica de intercambio térmico reducida con respecto a la que presentará un relleno compuesto por simples granos de polvo. De hecho, la superficie específica ya no es la superficie de los granos, sino la superficie lateral de la barra extruida 8. Esto ralentiza la vaporización del magnesio, lo que mejora el rendimiento de la adición y modera la reacción del Mg con el arrabio fundido.

40 **[0049]** En el ejemplo, la capa intermedia 10 también desempeña un papel metalúrgico. La capa intermedia 10 comprende una segunda sustancia activa para el tratamiento metalúrgico, concretamente, una aleación de ferrosilicio, por ejemplo. Esta segunda sustancia activa desempeña la función de inoculante. Como se sabe, la inoculación regenera el potencial de germinación grafitica después del tratamiento con magnesio. Esto permite evitar la formación de cementita y contribuye a obtener la tasa deseada de grafito esferoidal. Para los grados de arrabio ferríticos, también promueve la formación de ferrita al aumentar la densidad de las esférulas.

50 **[0050]** Además, dado que la sustancia activa con respecto a la nodularización, es decir, el magnesio, está contenida en la barra extruida 8, es posible introducir la sustancia activa de manera más regular que con alambres tubulares de la técnica anterior que contienen magnesio en polvo, cuya densidad y compactación son difíciles de controlar. La pequeña variación en el peso de magnesio por metro en el alambre tubular 1, ventajosamente del orden de +/-2 %, permite reducir la dispersión de magnesio residual en el arrabio tratado y, por consiguiente, disminuir el consumo de alambre tubular para una misma cantidad de Mg introducida eficazmente en el arrabio, así como una mejora de la calidad de las piezas fundidas a partir del arrabio tratado, particularmente a través de una reducción en las porosidades y/o películas de óxido. El peso por metro del magnesio en el alambre tubular de la invención es mucho más preciso que el peso por metro de magnesio contenido en los alambres tubulares estándar, es decir, fabricados a base de polvo de magnesio.

60 **[0051]** Finalmente, con el fin de impartir la máxima eficacia del tratamiento metalúrgico al alambre tubular 1, la relación de los diámetros D2/D1 está entre 1,3 y 6,2. Este intervalo se determinó a partir de los siguientes criterios.

65 **[0052]** Para que la capa intermedia aislante sea suficientemente eficiente, debe ser lo suficientemente gruesa. Por lo tanto, el espacio entre la barra extruida y la cubierta externa será lo suficientemente amplia como para contener el polvo. Una relación D2/D1 superior o igual a 1,3 garantiza el espacio mínimo para que la protección térmica del polvo de la capa intermedia sea suficiente.

**[0053]** Una relación D2/D1 inferior o igual a 6,2 se basa tanto en consideraciones metalúrgicas como económicas y permite garantizar una proporción mínima de sustancia activa (barra extruida 8) con respecto a la sustancia aislante. Si el desequilibrio es demasiado grande, esto generará grandes pérdidas térmicas en el baño de metal líquido a tratar (demasiado aporte de polvo teniendo en cuenta el aporte de sustancia activa), pero también un aumento en el coste de producción del alambre tubular.

Ejemplo 1:

10 **[0054]** Se prepararon y se probaron las muestras P1 a P8. Los resultados de las pruebas se dan en las tablas 1, 2a y 2b a continuación. El objetivo de estas pruebas fue demostrar el interés del alambre tubular 1 según la invención en términos de rendimiento de adición de magnesio durante el tratamiento de arrabio líquido.

15 **[0055]** Las muestras P1 a P4 son alambres tubulares convencionales disponibles comercialmente, rellenos de material en polvo cuyas características son las siguientes:

- alambre tubular que contiene polvo de FeSiMg, FeSi y FeSiTR en una mezcla con el polvo de magnesio puro;
- peso por metro de la mezcla en el alambre: 212,2 g/m,
- peso por metro de magnesio en el alambre: 63,4 g/m, es decir, 29,9 %,
- 20 - peso por metro de silicio en el alambre: 82 g/m, es decir, 38,6 %,
- peso por metro de tierras raras en el alambre: 7,6 g/m, es decir, 3,6 %, y
- espesor de fleje de acero: 0,39 mm.

25 **[0056]** Las muestras P5 a P8 se tomaron de un alambre tubular según la invención y cuyas características son las siguientes:

- barra 8 de magnesio con una pureza del 99,8 %;
- diámetro D1 = 6,6 mm;
- 30 - capa intermedia 10 constituida por una mezcla de polvos de FeSiBa, FeSiTR y CaSi,
- diámetro D2: 12,8 mm,
- 35 - peso por metro de la capa intermedia 10: 272 g/m,
- peso por metro de magnesio: 58 g/m, es decir, 17,6 %,
- peso por metro de silicio: 123,4 g/m, es decir, 37,4 %,
- 40 - peso por metro de tierras raras: 19,8 g/m, es decir, 6 %, y
- espesor de fleje de acero: 0,40 mm.

45 **[0057]** Todas las muestras se analizaron en las mismas condiciones, concretamente, en cucharas de acero fundido que tienen una relación de altura con respecto al diámetro de 0,8. Las velocidades de inyección se adaptaron para cada uno de los alambres con el fin de conservar una misma cantidad de magnesio introducido por unidad de tiempo. Para cada muestra, se calculó el rendimiento de la adición de magnesio (tablas 2a y 2b).

50 Tabla 1: condiciones de inyección

	peso de metal (kg)	Temperatura después del tratamiento (°C)	longitud (m)	velocidad (m/min)	gpm de Mg (g/m)	gpm de Si (g/m)	cantidad de Mg añadido (kg)	% de Mg añadido	
P1	736	1463	16,3	20	63,5	82	1,04	0,141 %	Alambre de referencia
P2	771	1467	16,8	20	63,5	82	1,07	0,138 %	
P3	747	1462	16,5	20	63,5	82	1,05	0,140 %	
P4	806	1464	17,6	20	63,5	82	1,12	0,139 %	
P5	807	1459	17,8	22	58,0	115	1,03	0,128 %	Alambre

(continuación)

P6	876	1451	19,1	22	58,0	115	1,11	0,126 %	según la invención
P7	864	1465	19,1	22	58,0	115	1,11	0,128 %	
P8	865	1462	18,9	22	58,0	115	1,10	0,127 %	

Tabla 2a: Resultados técnicos del alambre de referencia

	% de Si añadido teórico	% de Mg residual	% de azufre de horno	% de S final	% de Si añadido real	Rendimiento de magnesio	
P1	0,18 %	0,029	0,014	0,014	0,18	<b>20,6</b>	Alambre de referencia
P2	0,18 %	0,028	0,014	0,013	0,17	<b>20,2</b>	
P3	0,18 %	0,030	0,014	0,012	0,20	<b>21,4</b>	
P4	0,18 %	0,021	0,014	0,011	0,17	<b>15,1</b>	
						<b>Promedio 19,3</b>	
						<b>rango 6,2</b>	

5

Tabla 2b: Resultados técnicos del alambre de la invención

	% de Si añadido teórico	% de Mg residual	% de azufre de horno	% de S final	% de Si añadido real	Rendimiento de magnesio	
P5	0,25 %	0,033	0,014	0,013	0,23	<b>25,8</b>	Alambre según la invención
P6	0,25 %	0,034	0,014	0,012	0,23	<b>26,9</b>	
P7	0,25 %	0,037	0,014	0,011	0,20	<b>28,9</b>	
P8	0,25 %	0,032	0,014	0,008	0,25	<b>25,3</b>	
						<b>Promedio 26,7</b>	
						<b>rango 3,6</b>	

**[0058]** El rendimiento de la adición de magnesio obtenido con las muestras P5 a P8 según la invención es de un promedio del 26,7 %, frente al 19,3 % con las muestras P1 a P4, es decir, una mejora de +38 En las tablas 2a y 2b, el "rango" es la diferencia entre el rendimiento de adición más alto y el rendimiento de adición más bajo. Para las muestras P5 a P8, el rango se redujo en un 42 % en comparación con las muestras P1 a P4. Esto mejora la previsibilidad de la inyección de magnesio y permite evitar con mayor certeza una segunda inyección debido a la adición insuficiente de Mg y, por lo tanto, permite un menor consumo de producto activo y evita prolongar la elaboración. Esto muestra que, además del impacto positivo en el rendimiento de magnesio en el momento de la inyección, el uso de un alambre extruido proporciona una mejor regularidad del peso de magnesio por metro, el tratamiento es más regular y los resultados para el magnesio residual después del tratamiento están menos dispersos. Esto hace posible reducir el contenido nominal de magnesio y, por lo tanto, además de la ventaja económica de una reducción de consumo de alambre, el nivel de calidad del arrabio mejorará, ya que se sabe que un alto nivel de magnesio, no obstante necesario para la obtención de la estructura GS, tiene efectos secundarios negativos, como aumentar la tendencia a la contracción.

**[0059]** La capa intermedia 10 también puede desempeñar un papel metalúrgico importante y permite, por ejemplo, limitar el desvanecimiento del magnesio con el tiempo, es decir, una disminución en el contenido de magnesio del arrabio líquido después de la introducción del alambre tubular. Dado que la solubilidad del magnesio en el arrabio líquido es limitada y que esta solubilidad va en función de la temperatura, su concentración disminuye continuamente en función del tiempo.

**[0060]** El magnesio también es un potente desoxidante y desulfurante. El Mg tiene una tendencia a combinarse con el oxígeno para formar inclusiones de MgO, por lo que se vuelve cada vez menos eficiente para la nodularización de las esferulas de grafito. El efecto de la esferoidización disminuye, a veces hasta que se vuelve insuficiente. El grafito cambia entonces de una forma perfectamente esferoidal a una forma irregular y desigual y finalmente a una forma vermicular si el contenido de magnesio es demasiado bajo. Se usa entonces el término degeneración del arrabio.

**[0061]** Para contrarrestar este desvanecimiento del magnesio en el arrabio líquido y mejorar la esferoidización de grafito, se aplicaron varias soluciones técnicas. Por lo tanto, la capa intermedia 10 puede contener elementos desoxidantes distintos del magnesio, por ejemplo, cerio, pero también elementos químicos de los Grupos IIA y IIIA en la tabla Periódica y/o elementos de inoculación como el silicio. La multiplicación de los sitios de germinación de nódulos de grafito permite obtener muchas más esferulas y, por lo tanto, limita la degeneración que afecta esencialmente a los nódulos grandes de grafito.

Ejemplo 2:

10

**[0062]** La tabla 3 presenta las muestras analizadas y se hace referencia al gráfico 3, que proporciona los resultados en los que las curvas C1 a C4 corresponden a la evolución, en función del tiempo, de la proporción de Mg restante en el arrabio, con respecto al Mg introducido con el alambre tubular:

- 15 - referencia: curva C1,  
 - PFT25: curva C2,  
 - PFT32: curva C3,  
 - PFT40: curva C4.

20 **[0063]** La curva C5 corresponde a un límite inferior por debajo del cual no se desea descender para garantizar una calidad óptima de las piezas fundidas.

Tabla 3: Composición de la capa intermedia 10

	Referencia	PFT40	PFT32	PFT25
% de silicio	35	31	35	39
% de tierras raras	1,5	1,5	1,5	1,5
de las cuales % de cerio	1,0	1,0	1,0	1,0
% de calcio	0	3,6	3,7	3,8
% de bario	0	4,4	5,3	6,0
Peso por metro de polvo (g/m)	205	210	222	232
Espesor del fleje (mm)	0,39	0,39	0,39	0,39

25

**[0064]** Los cuatro tipos de alambres tubulares se probaron en las mismas condiciones operativas (15 tratamientos por alambre), concretamente:

- una cuchara de tratamiento cilíndrica que tiene una relación altura-diámetro de la columna metálica de 1,5;

- 30 - la masa del metal tratado es de 2,5 toneladas;  
 - la temperatura del arrabio es de aproximadamente 1470 a 1495 °C,  
 - la composición del arrabio: 3,70 % de C; 2,40 % de Si; 0,006 - 0,013 % de S.

**[0065]** Se encontró que los alambres tubulares PFT25, PFT32 y PFT40 según una variante preferida de la invención promueven un desvanecimiento de magnesio más lento que el de referencia. La adición del 6 % de bario a la capa intermedia permite, por lo tanto, alargar la vida útil del arrabio tratado (valor residual limitado de Mg que garantiza la calidad de las piezas fundidas) en 15 minutos (en comparación con la de referencia que es de solo 20 minutos).

40 **[0066]** La capa intermedia 10 que rodea la barra extruida 8 permite una reducción significativa en el desvanecimiento del magnesio con el tiempo. Por lo tanto, se demostró que una capa intermedia 10 constituida por un polvo que comprende una combinación entre los elementos cerio, calcio y bario, permite obtener un tiempo de residencia de magnesio más largo en el arrabio líquido.

45 **[0067]** Esto también permite garantizar una calidad homogénea de todas las piezas fundidas a partir del baño de arrabio tratado de esta manera, desde la primera hasta la última. De hecho, el proceso de fundición puede durar varias decenas de minutos y, por lo tanto, es importante que el contenido de magnesio esté por encima del valor límite cuando la última pieza se fabrica con la misma cuchara de arrabio tratado.

50 **[0068]** Según una variante no mostrada, el alambre tubular 1 puede comprender una capa aislante que se extiende longitudinalmente entre la barra extruida 8 y la capa intermedia 10.

**[0069]** La capa aislante puede comprender, por ejemplo, papel, papel humedecido, papel metalizado o metal. La capa aislante permite el ajuste del coeficiente de transferencia térmica global entre el baño de metal fundido y la barra extruida 8. Ventajosamente, la capa aislante permite retrasar la fusión completa del alambre tubular 1.

5 **[0070]** Con referencia a las figuras 1 y 2, ahora se da una descripción de un alambre tubular 100 que es una variante del alambre tubular 1 descrito anteriormente. A menos que se indique de otro modo, el alambre tubular 100 es similar al alambre tubular 1, lo que significa que las mismas figuras 1 y 2 se utilizan para ilustrar el alambre tubular 1 y el alambre tubular 100.

10 **[0071]** El alambre tubular 100 difiere principalmente por su composición química y su uso.

**[0072]** El alambre tubular 100 está destinado, por ejemplo, a introducirse en un baño de acero fundido (no mostrado).

15 **[0073]** En el alambre tubular 100, la envoltura externa 4 es de acero. Como variante, puede ser de aluminio, níquel, cinc o cobre.

20 **[0074]** La barra extruida 8 contiene principalmente calcio. Preferiblemente, la barra extruida 8 está formada por calcio que tiene una pureza industrial del 98,5 %. Según una variante (no mostrada), la barra extruida 8 puede estar envuelta por una capa térmicamente aislante que se extiende longitudinalmente.

**[0075]** La capa intermedia 10 comprende polvo de hierro. Como variante, puede comprender polvos de aluminio, magnesio y/u óxidos tales como escoria.

25 **[0076]** Por ejemplo:

- la envoltura externa 4 tiene un grosor de aproximadamente 0,4 mm;

- el polvo de hierro tiene un peso por metro de aproximadamente 300 g/m,

30 - la barra extruida 8 presenta un peso por metro de aproximadamente 85 g/m y un diámetro de aproximadamente 8,5 mm.

**[0077]** El alambre tubular 100 se implementa de forma similar al alambre tubular 1, por ejemplo, para tratar un baño de acero fundido con calcio.

35 **[0078]** Una ventaja del alambre tubular 100 es que desarrolla el mismo peso por metro de calcio que un alambre tubular convencional de CaFe al 30 % (mezcla de polvo de calcio y hierro en las proporciones: 30 % de Ca - 70 % de Fe). Por lo tanto, se puede usar como un reemplazo directo de los alambres tubulares convencionales de CaFe, con un mayor nivel de rendimiento en términos de rendimiento del tratamiento con calcio en la cuchara de acero líquido y  
40 una desviación estándar reducida del rendimiento, es decir, una mejor previsibilidad.

Ejemplo 3:

45 **[0079]** El tratamiento con calcio estándar de una cuchara de acero fundido se realizó mediante la inyección de un alambre tubular de CaFe de la técnica anterior. Se usó una cuchara de 245 toneladas. Se contempla que el contenido de calcio del acero, antes de ser enviado para la colada continua, fue de 27 ppm.

50 **[0080]** La envoltura externa del alambre tubular presenta un grosor de 0,4 mm. El relleno del alambre tubular está constituido por una mezcla de polvo de calcio y hierro en una proporción en peso de 30/70. El peso por metro de la mezcla de polvos es de 275 g/m.

**[0081]** La longitud media del alambre tubular inyectado es de 620 m, a una velocidad de inyección de 290 m/min.

55 **[0082]** El rendimiento medio de adición fue del 12,9 %. La desviación estándar obtenida en las pruebas es del 7,6 % (porcentaje absoluto).

**[0083]** A continuación, se trataron 152 cucharas del mismo acero fundido con la ayuda del alambre tubular 100 de la invención.

60 **[0084]** La envoltura 4 del alambre tubular 100 presenta un espesor de 0,4 mm. El relleno del alambre tubular 100 está constituido por una barra 8 de calcio con un diámetro D1 de 8,5 mm y un peso por metro de 85 g/m, así como un polvo de hierro que rodea esta barra 8 con un peso por metro de 300 g/m.

65 **[0085]** El diámetro D del alambre tubular 100 es similar al del alambre tubular estándar, concretamente

13,6 mm.

**[0086]** La longitud media del alambre tubular inyectado 100 fue de aproximadamente 374 m, para la misma velocidad de inyección de 290 m/min.

5

**[0087]** Se obtuvo un rendimiento medio de adición del 20,8 % con una desviación estándar del 4,3 % (porcentaje absoluto).

**[0088]** El tiempo de tratamiento del acero se redujo por medio del alambre tubular 100. En promedio, el tratamiento duró menos de 80 segundos con el alambre tubular 100, en comparación con 130 segundos para el alambre de CaFe de la técnica anterior.

**[0089]** Se obtuvieron rendimientos de adición medios mucho más altos: del 12,9 % al 20,8 %, es decir, una mejora de aproximadamente +60 %, con una desviación estándar más baja del 4,3 %.

15

**[0090]** La reducción en la cantidad de alambre tubular consumido 100 representa un ahorro importante en el coste del tratamiento metalúrgico.

**[0091]** Finalmente, se observó una reducción de la agitación del metal líquido en la cuchara en el momento de la inyección del alambre tubular 100. Esta disminución permite tratar más fácilmente las cucharas, cuya altura de guarda (distancia entre el borde superior de la cuchara y la superficie del metal líquido) es baja, sin riesgo de proyecciones de metal. El alambre tubular 100 también permite una reducción en la frecuencia de mantenimiento de la cubierta de la cuchara, ya que queda menos metal adherido a las paredes después de la proyección de metal líquido. Además, permite reducir la recaptación de hidrógeno en el acero líquido y su reoxidación durante el tratamiento con calcio, de nuevo debido a la menor agitación del metal líquido que reduce su exposición a la atmósfera circundante.

**[0092]** De manera convencional, un alambre tubular contiene un polvo o una mezcla de polvos para los cuales el peso por metro y la composición deben controlarse durante la producción. Un procedimiento convencional para obtener un alambre tubular comprende particularmente las siguientes etapas:

30

- dosificar cada uno de los polvos según la composición de relleno deseada;
- mezclar los polvos en un dispositivo de mezcla; y
- depositar la mezcla para formar un relleno dentro del alambre tubular.

**[0093]** Estas tres etapas determinan la calidad del alambre tubular obtenido.

**[0094]** La etapa de dosificación de cada uno de los polvos permite respetar la proporción final para cada uno de los elementos químicos que forman el relleno. Sin embargo, dependiendo del tipo de polvo, esta dosificación puede alterarse fácilmente. Por ejemplo, cuando se usa una cinta transportadora para el suministro, es posible que uno de los polvos se pueda añadir en exceso a través del efecto de caída. Cuando la cinta transportadora se detiene, el polvo situado en su extremo puede continuar fluyendo debido a su inercia. Este efecto es aún más marcado ya que el polvo tiene mejor fluidez.

40

**[0095]** La etapa de mezcla es la más compleja. La mayoría de los mezcladores presentes en las líneas de producción de alambre tubular son del tipo de "reja de arado". Las palas aseguradas a un eje giratorio central mezclan los diferentes polvos proporcionados aguas arriba. Sin embargo, los mezcladores de este tipo inducen fácilmente fenómenos de segregación de los polvos que están destinados a mezclarse. En función de la densidad de los polvos considerados entre sí, algunos polvos tienen tendencia a acumularse en los puntos muertos del mezclador, lo que modifica localmente la composición de la mezcla. Además, también pueden tener lugar fenómenos de mezcla entre polvos

50

**[0096]** Finalmente, el depósito de la mezcla en el alambre tubular ocasionalmente provoca heterogeneidades en la mezcla. De hecho, durante el depósito de la mezcla, a veces se produce una segregación, particularmente debido a las diferentes trayectorias de las partículas de polvo o al fenómeno de elutriación.

55

**[0097]** La implementación de una barra extruida según la invención reduce el riesgo de una dosificación incorrecta de los polvos y una mala mezcla. El peso por metro de la barra extruida se controla mucho mejor. Por lo tanto, el peso por metro de la sustancia activa se controla mucho mejor. Por ejemplo, este peso por metro es independiente de las variaciones en la densidad de los polvos utilizados.

60

**[0098]** En la presente solicitud, por "capa térmicamente aislante" se entiende una capa adicional alrededor de la barra extruida. La capa adicional permite retrasar la transferencia de calor desde el exterior del alambre tubular hacia su núcleo cuando el alambre tubular se introduce en un baño de metal líquido. La capa adicional está adaptada para formar una barrera térmica complementaria entre el medio exterior del alambre tubular (metal líquido) y la barra extruida. La propagación del calor se ralentiza debido a la presencia de la capa adicional. Por lo tanto, el aumento de

65

la temperatura de la barra extruida se retrasa.

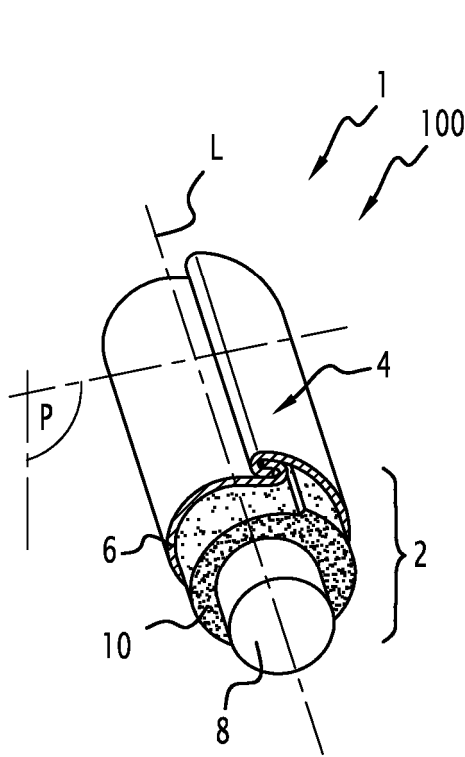
**[0099]** La eficacia de la capa térmicamente aislante varía particularmente en función de su naturaleza. En la solicitud FR-A-2871477 del Solicitante se dan ejemplos de capas térmicamente aislantes.

5

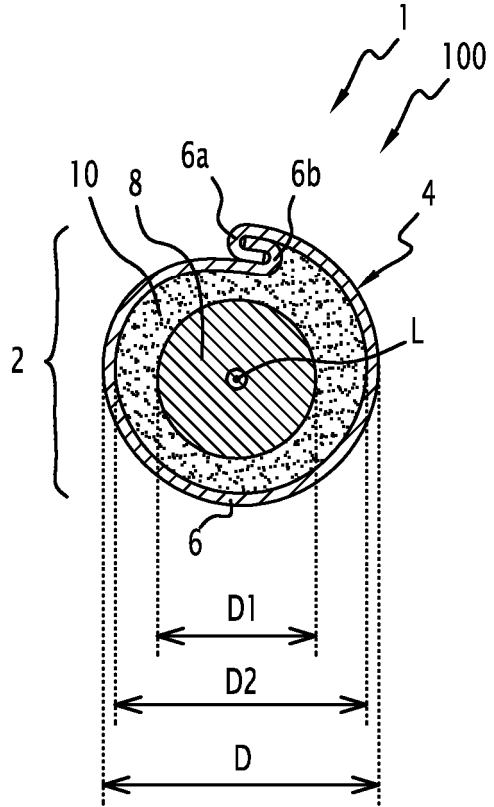
**[0100]** El hecho de que la capa térmicamente aislante se encuentre ventajosamente situada en la barra extruida y, por ejemplo, la rodee por completo, mejora aún más la protección térmica de la barra extruida.

**REIVINDICACIONES**

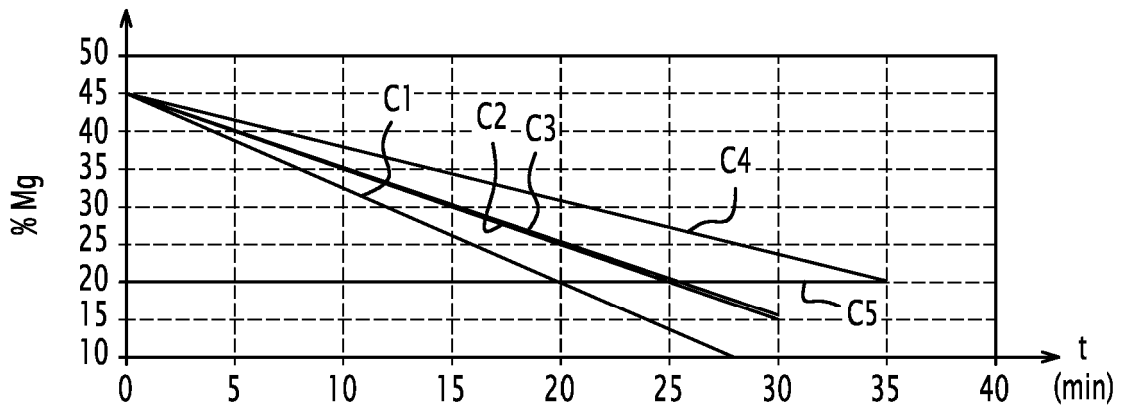
1. Alambre tubular (1; 100) destinado a introducirse en un baño de metal fundido para realizar un tratamiento metalúrgico, comprendiendo el alambre tubular (1; 100):
- 5
- un relleno (2) que se extiende localmente a lo largo de un eje longitudinal (L), comprendiendo el relleno (2) al menos una sustancia activa para tratar el metal fundido; y
  - una envoltura externa (4) que se extiende longitudinalmente alrededor del relleno (2);
  - una barra extruida (8) que se extiende longitudinalmente y que incluye la sustancia activa; y
- 10 - una capa intermedia (10) que se extiende longitudinalmente entre la barra extruida (8) y la envoltura externa (4) y que comprende un polvo que incluye uno o más de: un metal, una mezcla de metales, un óxido metálico, una mezcla óxidos metálicos,
- caracterizado porque** la barra extruida (8) tiene un diámetro externo equivalente D1 en un plano transversal (T) sustancialmente perpendicular al eje longitudinal (L), teniendo la capa intermedia (10) un diámetro externo equivalente D2 en el plano transversal (T), siendo D2 entre 1,3 veces y 6,2 veces D1.
- 15
2. Alambre tubular (1; 100) según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el relleno (2) comprende además una capa térmicamente aislante que se extiende longitudinalmente entre la barra extruida (8) y la capa intermedia (10).
- 20
3. Alambre tubular (1; 100) según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la envoltura externa (4) comprende un fleje (6) hecho de acero, aluminio, cobre, níquel o cinc, o de una aleación de dos o más de estos elementos.
- 25
4. Alambre tubular (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la barra extruida (8) comprende principalmente magnesio.
5. Alambre tubular (1) según la reivindicación 4, **caracterizado porque** el polvo de la capa intermedia (10) comprende principalmente una aleación de hierro y silicio que incluye además calcio y/o bario y/o uno o más tierras raras.
- 30
6. Alambre tubular (100) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la barra extruida (8) comprende principalmente calcio.
- 35
7. Alambre tubular (100) según la reivindicación 6, **caracterizado porque** el polvo de la capa intermedia (10) comprende un polvo de hierro, o una mezcla de polvo de hierro y polvo de aluminio y/o polvo de magnesio y/o polvo de escoria.
- 40
8. Procedimiento para tratar metalúrgicamente un baño de metal fundido, comprendiendo el procedimiento la etapa de introducir un alambre tubular (1; 100) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el baño de metal fundido.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque** el metal fundido es arrabio y **porque** el alambre tubular (1) introducido es como se describe en la reivindicación 4 o 5.
- 45
10. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque** el metal fundido es de acero y **porque** el alambre tubular (100) introducido es como se describe en la reivindicación 6 o 7.



**FIG. 1**



**FIG. 2**



**FIG. 3**