(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 351 886**

(51) Int. Cl.:
B22D 11/108 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **06701517 .2**
(96) Fecha de presentación : **19.01.2006**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1858662**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **28.11.2007**

(54) Título: **Procedimiento para colar en continuo un metal con resistencia mecánica mejorada y producto obtenido mediante dicho procedimiento.**

(30) Prioridad: **16.03.2005 BE 2005/0139**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.02.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.02.2011

(73) Titular/es: **Centre de Recherches Métallurgiques ASBL - Centrum Voor Research in de Metallurgie VZW**
avenue Ariane 5
B-1200 Bruxelles, BE

(72) Inventor/es: **Naveau, Paul y**
De Ro, Astrid

(74) Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para colar en continuo un metal con resistencia mecánica mejorada y producto obtenido mediante dicho procedimiento.

Objeto de la invención

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la colada en continuo de un metal en fusión, en particular de acero, que permite obtener un producto intermedio tal como un llantón, una palanquilla, hilo, etc, antes del tratamiento termomecánico ulterior tal como laminado, recocido continuo, etc, de manera que su composición química ha sido modificada por adición de elementos, con vistas a conferirle una resistencia mecánica más elevada.

La descripción siguiente hace referencia más particularmente a la colada continua de acero. Sin embargo esta elección sólo tiene un carácter de ejemplo y no comporta ninguna limitación de la invención.

La invención se refiere asimismo al producto con características mecánicas mejoradas obtenido mediante dicho procedimiento.

Estado de la técnica

La técnica de colada continua de acero es bien conocida. La misma consiste esencialmente en alimentar, con acero en fusión que procede de un caldero de colada o de un cesto repartidor (*tundish*), un molde de enfriado de cobre o aleación de cobre, denominado lingotera de colada continua, estando esta última abierta por su extremo inferior, y en extraer por esta abertura un lingote en forma de una rama continua parcialmente solidificada.

En general, el acero en fusión es introducido en la lingotera por medio de por lo menos una boquilla, es decir un elemento generalmente tubular dispuesto entre el cesto repartidor y la lingotera. El extremo inferior de la boquilla está provisto habitualmente de uno o dos orificios de salida dispuestos en el eje de la boquilla o lateralmente, y desemboca bajo el nivel libre de acero líquido presente en la lingotera.

Se conocen asimismo unas evoluciones de las boquillas destinadas a obtener un mejor enfriado del acero líquido sobrecalentado que procede del cesto repartidor. El objetivo es obtener acero pastoso a la entrada de la lingotera. Estas boquillas pueden presentar en particular un intercambiador de calor constituido por un tubo de cobre enfriado con agua o también un deflector o domo. Éste tiene por función forzar al acero sobrecalentado a chorrear en una capa delgada a lo largo de las paredes de la boquilla, lo cual permite aumentar notablemente la superficie de intercambio térmico. El enfriado del conducto asegura la eliminación del sobrecalentamiento del acero y provoca la aparición de una fracción sólida que hace el acero pastoso a su entrada en la lingotera. La introducción de un gas protector a presión, por ejemplo argón, en el conducto provoca una sobrepresión que impide cualquier arrastre de aire por el acero líquido, que conduciría a la oxidación de éste o a la formación de alúmina con taponado de la boquilla. Esta técnica descrita en la patente EP-B-269 180 lleva el nombre de *colada en chorro hueco* o por medio de una boquilla HJN por *hollow jet nozzle*.

Otra evolución, descrita en la patente EP-B-605 379, se refiere a la inyección en el chorro hueco de una cierta cantidad de material metálico finamente dividido, utilizando como vector un gas no oxidante en ligera sobrepresión con respecto a la presión atmosférica, con el fin de impedir cualquier entrada de aire. El objetivo es obtener, según el caso, un afinado de la estructura de solidificación por creación de nuevos gérmenes de solidificación o una modificación de la composición química de base del acero.

Se conoce también una boquilla de colada continua con chorro giratorio, descrita en la patente BE-A-101 20 37, compuesta por un conducto vertical que comprende en su parte superior un órgano repartidor o domo, cuya función es también desviar el metal que entra en la boquilla hacia la superficie interior de dicho conducto y que comprende tres brazos dispuestos en estrella con respecto al eje de la boquilla e inclinados con respecto a la horizontal. Estos brazos están configurados para imprimir al acero líquido un movimiento giratorio helicoidal a lo largo de la pared interna. El acero líquido sale entonces por dos toberas laterales de la boquilla con una velocidad netamente menor que la obtenida con una boquilla convencional para un mismo caudal, lo cual mejora la calidad de los lingotes extraídos (menos inclusiones y burbujas de gas).

La colada continua de productos de base de acero de composición química mixta o de bicomponentes ha suscitado también un interés muy grande en un número importante de aplicaciones específicas, tanto para los productos largos como para los productos planos (por ejemplo reducción del contenido de silicio en la superficie de los llantones, con el fin de mejorar la aptitud para la galvanización de los productos laminados; modificación del contenido de carbono en superficie de los aceros peritécticos para mejor su colabilidad; colada de productos cuyas propiedades mecánicas varían a lo largo de su espesor, como por ejemplo una alta resistencia de superficie y una gran ductilidad en el núcleo, etc). El término bicomponentes designa unos productos cuya composición química del acero es diferente según el punto del producto investigado, por ejemplo diferente en la piel con respecto al núcleo. Para responder a esta necesidad, el solicitante ha propuesto, en la solicitud internacional WO-A-02/30598, una boquilla de colada continua que presenta en su parte superior un órgano repartidor con domo concebido para separar el acero líquido en dos chorros, un chorro interno y un chorro externo, en dos zonas físicamente bien separadas. Unos medios de inyección de material gaseoso, líquido o sólido finamente dividido (polvo cuyo tamaño de partículas es típicamente superior a 100 micrones) bajo el domo en la zona interna permiten la formación de un acero de composición química diferente de la del acero de base, colado en la zona externa.

Por otra parte, es conocido que los tratamientos termomécanicos clásicos que prevén aumentar las características mecánicas de un acero, por ejemplo por la microestructura (martensita, bainita, etc) o por una precipitación endógena, adolecen del inconveniente de que la estructura del acero obtenido finalmente puede ser alterada por un postratamiento térmico del producto (por ejemplo soldadura, galvanización, etc). Sería entonces deseable, por lo menos en ciertos casos, poder colar directamente un producto cuya estructura y por consiguiente las propiedades mecánicas sean estables a lo largo de los tratamientos ulteriores que pudiera sufrir el producto.

El documento DE-A-102 53 577 se refiere a un procedimiento de fabricación de productos ferrosos endurecidos por dispersión, según el cual se mezcla

polvo con los productos ferrosos. El procedimiento según la invención se caracteriza porque dicho polvo se compone de partículas de cerámica cuya diámetro está comprendido entre 1 y 200 nm y porque se efectúa una solidificación controlada por medio de un sobreenfriado de la fusión.

Objetivos de la invención

La presente invención prevé proporcionar una solución que permita librarse de los inconvenientes del estado de la técnica.

La presente invención prevé en particular proporcionar un procedimiento de colada en continuo que permita obtener unos llantones o unas palanquillas de composición química adaptada para conferir al acero una mayor resistencia mecánica antes del laminado.

La invención prevé en particular obtener un acero de composición química homogénea y/o de estructura estabilizada con respecto a un procedimiento de laminado y/o de tratamiento termomecánico posterior a la colada.

Un objetivo particular de la presente invención es explotar la técnica del chorro hueco para inyectar a través de la boquilla de colada continua unas partículas de cerámica finamente divididas.

Principales elementos característicos de la invención

Un primer objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la colada continua de un metal en forma de un chorro hueco en una boquilla dispuesta entre un caldero de colada o un cesto repartidor y una lingotera de colada continua, comprendiendo dicha boquilla en su parte superior un órgano repartidor capaz de desviar por lo menos una parte del metal líquido que llega a la entrada de la boquilla hacia una pared interna de la boquilla antes de que penetre en la lingotera, comprendiendo dicho procedimiento una inyección en un volumen interior del chorro hueco de material sólido finamente dividido que comprende unas nanopartículas de cerámica técnica, de tamaño característico inferior a 200 nm, y preferentemente a 100 nm, estando dichas nanopartículas aglomeradas, previamente a su inyección en la boquilla, en micropartículas de tamaño comprendido entre 10 y 1.000 micrones, y preferentemente entre 100 y 200 micrones, caracterizado porque dichas nanopartículas son aglomeradas en micropartículas en una matriz metálica constituida o no por el mismo material que el metal colado.

Ventajosamente, las nanopartículas de cerámica técnica comprenden unas nanopartículas de óxidos, de nitruros, de carburos; de boruros, de siliciuros y/o de los compuestos de éstos.

Preferentemente, los óxidos son Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, MgO, ZrO_2, o Y_2O_3.

Siempre ventajosamente, el tamaño de las nanopartículas está comprendido entre 10 y 100 nm.

Siempre según la invención, la cantidad de nanopartículas incorporadas en el metal líquido es inferior o igual a 5 por ciento, preferentemente está comprendida entre 0,1 y 1 por ciento, en peso de metal colado.

Según un modo de realización preferido de la invención, las nanopartículas de cerámica inyectadas en el volumen interior del chorro hueco de la boquilla están en suspensión en un gas no oxidante, preferentemente argón, estando dicho gas en ligera sobrepresión con respecto a la presión atmosférica y como máximo igual a la presión estática del metal colado a la entrada de éste en la lingotera.

Según otro modo de realización preferido de la invención, las nanopartículas de cerámica aglomeradas son inyectadas en el volumen interior del chorro hueco de la boquilla por medio de un dispositivo mecánico de transporte tal como un tornillo sin fin.

De manera particularmente ventajosa, las nanopartículas son aglomeradas, previamente a su inyección en la boquilla, en micropartículas de tamaño esencialmente comprendido entre 10 y 1.000 micrones, preferentemente entre 100 y 200 micrones.

También ventajosamente, previamente a la inyección en la boquilla, las nanopartículas son aglomeras en una matriz metálica constituida o no por el mismo metal que el metal colado.

Preferentemente, el metal colado es acero líquido y la matriz metálica un matriz de hierro o la matriz metálica comprende un metal de aleación distinto del hierro.

También ventajosamente, la aglomeración de las nanopartículas se obtiene mediante la mezcla de nanopartículas de cerámica con unas partículas micrométricas de hierro, es decir de tamaño superior a 10 micrones, y preferentemente inferior a 20 micrones.

Según una primera modalidad preferida, dicha mezcla se realiza por una mezcla previa en una barbotina, seguida de un secado, de un molido, de un prensado isostático y de un nuevo molido.

Según una segunda modalidad preferida, dicha mezcla se realiza por un batido a alta energía de tipo “mechanical alloying” para obtener una inserción de las cerámicas en la matriz de hierro.

Según un primer modo de realización ventajoso, la boquilla de chorro hueco utilizada es del tipo con chorro giratorio, es decir compuesta por un conducto vertical que comprende en su parte superior un órgano repartidor con domo, cuya función es desviar el metal líquido que entra en la boquilla hacia la superficie interior de dicho conducto y que presenta una pluralidad de brazos dispuestos simétricamente en estrella con respecto al eje de la boquilla e inclinados con respecto a la horizontal, estando dichos brazos configurados para imprimir al acero líquido un movimiento giratorio helicoidal a lo largo de la pared interna de la boquilla.

Según otro modo de realización ventajoso, la boquilla de chorro hueco utilizada presenta en su parte superior un órgano repartidor con domo ideado para separar el metal líquido en dos chorros, un chorro interno y un chorro externo, en dos zonas físicamente bien separadas, permitiendo la inyección de nanopartículas de cerámica bajo el domo en la zona interna la formación de un metal de composición química diferente de la del metal de base, colado en la zona externa.

Alternativamente, la inyección de nanopartículas de cerámica puede ser efectuada en la zona externa de la boquilla.

Un segundo objeto de la presente invención se refiere a un metal, preferentemente un acero, de alta resistencia mecánica que se presenta después de colada en forma de un lingote en rama continua a la salida de una lingotera de colada continua, especialmente obtenido por medio del procedimiento descrito más arriba, y que comprende menos de uno por ciento en peso de cerámica técnica repartida de forma homogénea en por lo menos una parte del lingote.

Descripción de una forma de realización preferida de la invención

La idea base de la invención es desarrollar un acero endurecido por una fina dispersión de partículas cerámicas que confieren al acero unas propiedades estables e inalterables por el o los tratamientos térmicos ulteriores.

A título de ejemplo, se tratará el caso de la colada continua de acero.

Se propone entonces colar un acero de base estándar en el que se ha añadido bajo demanda una cantidad de partículas necesaria para obtener las propiedades de resistencia requeridas. Ventajosamente, la adición de partículas en el metal líquido se realiza directamente a nivel de la boquilla de colada continua, puesto que ésta, en las formas de realización generalmente empleadas y descritas más arriba, presenta generalmente unos medios para la introducción de elementos de aleación o de óxidos en por lo menos una fracción del metal líquido que atraviesa la boquilla.

Según la invención, las partículas añadidas son unas partículas cerámicas. Es conocido por el experto en la materia que se denominan cerámicas técnicas o industriales una clase de materiales manufacturados que son no metálicos e inorgánicos. Se reparten en dos grandes familias: los óxidos (por ejemplo Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, MgO, ZrO_2, Y_2O_3, etc) y los no óxidos (nitruros, carburos, boruros, siliciuros, etc). Además, para las necesidades de la invención, las partículas cerámicas deberán responder a la definición operativa siguiente: las mismas son de tamaño nanométrico, típicamente 10-100 nanómetros (1 nm $=10^{-9}$ m) y son, después de la incorporación en el acero líquido, repartidas de manera esencialmente homogénea en toda la sección del producto colado. El "tamaño" de las partículas debe estar comprendido en este caso como la dimensión mayor de la partícula. La naturaleza nanométrica de las partículas de inclusión es en efecto indispensable para el refuerzo del producto. A la inversa, unas inclusiones micrométricas constituyen unos defectos, unas heterogeneidades que hacen el producto más frágil.

Las cantidades de nanopartículas añadidas al acero líquido son de 1 por ciento máximo en peso.

La humectabilidad de las partículas en el acero líquido es el criterio más importante para la elección de las partículas y la resolución de este problema técnico se encuentra en la presente invención. Una repartición homogénea de las nanopartículas en el acero líquido es indispensable, lo cual excluye un confinamiento de los polvos inyectados en la superficie del acero líquido.

Según la invención, las partículas pueden ser ventajosamente aglomeradas hasta un tamaño de 100-200 μm para poder ser inyectadas a través de la boquilla HJN.

Para mejorar la humectabilidad de las partículas en el acero líquido, se pueden aglomerar las partículas cerámicas nanométricas en una matriz de hierro o metálica para obtener un compuesto cuyo tamaño final característico es de 100-200 μm. La matriz de hierro o metálica favorece la dispersión de las partículas en el acero líquido. Para obtener este compuesto, se utilizan unas partículas nanométricas de cerámica mezcladas con unas partículas micrométricas de hierro (cuyo tamaño es por ejemplo de 10 a 20 micrones). La mezcla se realiza o bien mediante:

- el mezclado en una barbotina y después secado, molido, prensado isostático y nuevo molido;
- el batido a alta energía (*mechanical alloying*) para obtener una inserción de las cerámicas en la matriz de hierro.

El batido es una operación de puesta en contacto e introducción de un elemento en un conjunto formado por uno o varios elementos diferentes del primer elemento ejerciendo un esfuerzo sobre el elemento.

Estos compuestos son ventajosamente inyectados bajo atmósfera gaseosa en la boquilla HJN (véase la patente EP-B-605 379). Una fuerte agitación que reina en la boquilla permite entonces una buena inserción de las partículas en el acero líquido.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la colada continua de un metal en forma de un chorro hueco en una boquilla dispuesta ente un caldero de colada o un cesto repartidor y una lingotera de colada continua, comprendiendo dicha boquilla en su parte superior un órgano repartidor capaz de desviar por lo menos una parte del metal líquido que llega a la entrada de la boquilla hacia una pared interna de la boquilla antes de que éste penetre en la lingotera, comprendiendo dicho procedimiento una inyección, en un volumen interior del chorro hueco, de material sólido finamente dividido que comprende unas nanopartículas de cerámica técnica, de tamaño característico inferior a 200 nm, siendo dichas nanopartículas aglomeradas, previamente a su inyección en la boquilla, en micropartículas de tamaño comprendido entre 10 y 1.000 micrones, **caracterizado** porque dichas nanopartículas son aglomeras en micropartículas en una matriz metálica.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el tamaño característico de las nanopartículas es inferior a 100 nm.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el tamaño de las nanopartículas está comprendido entre 10 y 100 nm.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, **caracterizado** porque el tamaño de las micropartículas está comprendido entre 100 y 200 micrones.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la matriz metálica está constituida por el mismo metal que el metal colado.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque las nanopartículas de cerámica técnica comprenden unas nanopartículas de óxidos, de nitruros, de carburos, de boruros, de siliciuros y/o de los compuestos de éstos.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque los óxidos son Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, MgO, ZrO_2 y Y_2O_3.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la cantidad de nanopartículas incorporadas en el metal líquido está comprendida entre 0,1 y 1 por ciento, en peso de metal colado.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque las nanopartículas de cerámica aglomeradas inyectadas en el volumen interior del chorro hueco de la boquilla están en suspensión en un gas no oxidante, estando dicho gas en ligera sobrepresión con respecto a la presión atmosférica y como máximo igual a la presión estática del metal colado a la entrada de éste en la lingotera.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque las nanopartículas de cerámica aglomeradas son inyectadas en el volumen interior del chorro hueco de la boquilla por medio de un dispositivo mecánico de transporte.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque el metal colado es acero líquido y la matriz metálica una matriz de hierro.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado** porque la matriz metálica comprende un metal de aleación distinto del hierro.

13. Procedimiento según la reivindicación 11 ó 12, **caracterizado** porque la aglomeración de las nanopartículas se obtiene por la mezcla de nanopartículas de cerámica con unas partículas micrométricas de hierro, es decir de tamaño superior a 10 micrones.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** porque dichas partículas micrométricas de hierro tienen un tamaño inferior a 20 micrones.

15. Procedimiento según la reivindicación 13 ó 14, **caracterizado** porque dicha mezcla se realiza por una mezcla previa en una barbotina, seguida de un secado, de un molido, de un prensado isostático y de un nuevo molido.

16. Procedimiento según la reivindicación 13 ó 14, **caracterizado** porque dicha mezcla se realiza por un batido de alta energía para obtener una inserción de las cerámicas en la matriz de hierro.

17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado** porque la boquilla de chorro hueco utilizada es del tipo de chorro giratorio, es decir compuesta por un conducto vertical que comprende en su parte superior un órgano repartidor con domo, cuya función es desviar el metal liquido que entra en la boquilla hacia la superficie interior de dicho conducto y que presenta un pluralidad de brazos dispuestos simétricamente en estrella con respecto al eje de la boquilla e inclinados con respecto a la horizontal, estando dichos brazos configurados para imprimir al acero líquido un movimiento giratorio helicoidal a lo largo de la pared interna de la boquilla.

18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado** porque la boquilla de chorro hueco utilizada presenta en su parte superior un órgano repartidor con domo ideado para separar el metal líquido en dos chorros, un chorro interno y un chorro externo, en dos zonas físicamente bien separadas, permitiendo la inyección de nanopartículas de cerámica bajo el domo en la zona interna la formación de un metal de composición química diferente de la del metal de base, colado en la zona externa.

19. Procedimiento según la reivindicación 18, **caracterizado** porque la inyección de nanopartículas de cerámica se efectúa alternativamente en la zona externa.