

Señor

SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. \_\_\_\_\_ S. \_\_\_\_\_ D. \_\_\_\_\_

Re: P1.-NUCOR CORPORATION.- Solicitud de Patente de  
Invencción para "FUNDICIÓN DE TIRA DE ACERO".-Clase  
B22D 11/06.-Expediente número 04-023.653.-

1. Me refiero a la solicitud de patente arriba referida, presentada el 15 de Marzo de 2004.

2. Atentamente me permito manifestar a ese Despacho que es deseo del solicitante realizar leves modificaciones en la memoria descriptiva y en el capítulo reivindicatorio originalmente presentados. Dichas modificaciones se han realizado con el fin de incluir características técnicas particulares de la materia objeto de la presente invención, tal como se describe a continuación:

- En la pagina 5 de la descripción se ha introducido en el numeral b la expresión "y un contenido de oxígeno libre entre 30 y 50 ppm". Igualmente en la pagina 14 de la descripción se ha introducido la expresión "Estos niveles de oxígeno en el cazo resultan en niveles totales de oxígeno de al menos 70 ppm y niveles de oxígeno libre entre 20 y 60 ppm en el platillo, y a su vez, los mismos o ligeramente más bajos niveles de oxígeno en la piscina de fundición."
- En la pagina 16 se han reemplazado las expresiones incorrectas "Los niveles de oxígeno en los grados Ca-Si fueron...", y "Se puede concluir que la disminución del nivel de oxígeno en el acero reduce el volumen de las inclusiones y así, reduce el número de inclusiones de óxido para la nucleación inicial."; por las expresiones correctas respectivas: "L s niveles de oxígeno libre en

los grados Ca-Si fueron..." y la expresión "Se puede concluir que la disminución de los niveles de oxígeno libre y total en el acero reducen el volumen de las inclusiones y así, reducen el número de inclusiones de óxido para la nucleación inicial."

- En el capítulo reivindicatorio se han modificado levemente las reivindicaciones 1, 16 y 17 de la siguiente manera:

| REIVINDICACIÓN | DESCRIPCIÓN DE LA MODIFICACIÓN                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1              | Se ha modificado para indicar ciertas características adicionales al incluir la expresión "y un contenido de oxígeno libre entre 30 y 50 ppm", toda vez que la presente invención también abarca dicho rango de concentraciones.                                                                                                                                                                           |
| 16             | Se ha modificado para incluir las siguientes expresiones "...tiene un contenido de oxígeno reflejado del..." y "a 250 ppm, y un contenido de oxígeno libre entre 30 y 50 ppm en el acero fundido a partir del cual se fabrica la tira."                                                                                                                                                                    |
| 17             | Se ha modificado para reemplazar la expresión incorrecta "...para reflejar un contenido de oxígeno en el acero solidificado en el rango de...", por la expresión correcta "...para reflejar un contenido <u>total de oxígeno</u> en el rango de..."; y se ha incluido la siguiente expresión "y un contenido de oxígeno libre entre 30 y 50 ppm en el acero fundido a partir del cual se fabrica la tira." |

Sobre este particular, atentamente me permito manifestar que dichas modificaciones se encuentran sustentadas a lo largo de la descripción, en la pagina 9, líneas 14 a 16; pagina 11, líneas 1 a 3; pagina 13, líneas 16 a 19 y la Tabla 2, así como por los valores que se muestran en la pagina 14, línea 2, que corresponden a los niveles de oxígeno libre.

En relación con las anteriores modificaciones, atentamente me permito manifestar a ese Despacho que las modificaciones realizadas en la descripción y en el capítulo reivindicatorio no amplían de manera alguna el alcance de la presente invención, toda vez que las mismas solamente obedecen a indicar características técnicas adicionales del método de

fabricación y de la tira de acero fundido en aras de caracterizar claramente el método y la tira que son objeto de la presente invención.

3. Anexo me permito presentar:

- (i) Recibo No. 04-13,330, expedido por la Superintendencia de Industria y Comercio que acredita el pago de la tasa de modificaciones; y
- (ii) Copia de las páginas 1 a 22 de la descripción y de las paginas 23 a 27 de las reivindicaciones que reemplazan aquellas presentadas originalmente, en las cuales se han realizado las modificaciones expuesta anteriormente.

4. En vista de lo anterior, ruego a Usted tomar atenta nota y proceder de conformidad.

Señor Superintendente,



JOSE ANTONIO LLOREDA

T.P. 10.784

Código 231

102

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 04 - 13,330  
FECHA : FEBRERO 20 DE 2004

\*\*\*\*\* CONSIGNACION \*\*\*\*\*

| DEPOSITANTE        | TIPO PAGO    | BANCO         | CUENTA      | No. PAGO | FECHA PAGO | Vr. PAGO      |
|--------------------|--------------|---------------|-------------|----------|------------|---------------|
| LLOREDA Y CIA S. A | CONSIGNACION | BANCO POPULAR | 050-00110-6 | 21912934 | 20/02/2004 | 14,766,500.00 |

\*\*\*\*\* CONCEPTO \*\*\*\*\*

| CANT. | RENTISTICO  | CONCEPTO                       | TOTAL CONCEPTO |
|-------|-------------|--------------------------------|----------------|
| 1     | 50005-01-03 | CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICA |                |
|       |             | 12 MARCAS Y LEMAS COMERCIALES  | 87,000.00      |
|       |             | TOTAL :                        | \$ 87,000.00   |

SON: OCHENTA Y SIETE MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. \_\_\_\_\_

## FUNDICIÓN DE TIRA DE ACERO

### RESUMEN-OBJETO Y FINALIDAD DE LA INVENCION

Fundición en rodillos gemelos de la tira de acero delgada. El acero fundido es introducido entre un par de rodillos de fundición enfriados para formar una piscina de fundición desde la cual el acero se solidifica sobre los rodillos para producir una tira solidificada. El acero fundido tiene un contenido de oxígeno total en el rango de 100 ppm a 250 ppm y contiene inclusiones de óxido de metales que comprenden uno cualquiera o más entre MnO, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> distribuidos a lo largo del acero a una densidad de inclusión en el rango de 2 gm/cm<sup>3</sup> y 4 gm/cm<sup>3</sup>. Típicamente las inclusiones están en un rango de tamaño entre 2 y 12 micrones. La tira fundida tiene un espesor de menos de 5 mm y contiene inclusiones de óxido metálico distribuidas de forma que las regiones de la tira contienen inclusiones solidificadas a una densidad por unidad de área de al menos 120 inclusiones/mm<sup>2</sup>.

## FUNDICIÓN DE TIRA DE ACERO

### CAMPO TÉCNICO

Esta invención está relacionada con la fundición de la tira de acero. Tiene particular aplicación a la fundición continua de la tira de acero delgada en un fundidor de rodillos gemelos.

En la fundición de rodillos gemelos, el metal fundido es introducido entre un par de rodillos de fundición horizontales contra-rotados que son enfriados de forma que las capas de metal se solidifican sobre las superficies de los rodillos en movimiento y son llevadas juntas a la separación entre estas para producir un producto en tira solidificado entregado en la parte de abajo desde la separación entre los rodillos. El término "separación" se usa aquí para referirse a la región general en la cual los rodillos están más cerca. El metal fundido puede ser vertido desde un cazo en un recipiente más pequeño desde el cual este fluye mediante una boquilla de entrega de metal encima de la separación, de forma que lo dirija a la separación entre los rodillos para formar una piscina de fundición de metal fundido soportada sobre las superficies de fundición de los rodillos inmediatamente encima de la separación, y extendiéndose a lo largo de la separación. Esta piscina de fundición está usualmente confinada entre las placas laterales o presas, adheridas en acople deslizante con las superficies límite de los rodillos para represar los dos extremos de la piscina de fundición contra la descarga,

aunque también se proponen medios alternativos como barreras electromagnéticas.

Cuando se funde una tira de acero delgada en un fundidor de rodillos gemelos, el acero fundido en la piscina de fundición estará generalmente a una temperatura del orden de 1500 °C o mayor, y por lo tanto es necesario alcanzar unas tasas de enfriamiento muy altas sobre las superficies de fundición de los rodillos. Es particularmente importante alcanzar un alto flujo de calor y una nucleación extensiva sobre la solidificación inicial del acero sobre las superficies de fundición para formar las capas metálicas. La Patente Estadounidense 5,720,336 describe como el flujo de calor sobre la solidificación inicial puede aumentarse ajustando la química de fundido del acero de forma que una proporción sustancial de los óxidos metálicos formados como productos de desoxidación, sean líquidos a la temperatura de solidificación inicial con el fin de formar una capa sustancialmente líquida en la interfaz entre el material fundido y cada superficie de fundición.

Como se revela en las patentes estadounidenses 5,934,359 y 6,059,014 y la Solicitud Internacional AU 99/00641, la nucleación del acero sobre la solidificación inicial se puede influenciar por medio de la textura de la superficie de fundición. En particular, la Solicitud Internacional AU 99/00641 revela que una textura de picos y depresiones aleatorias puede mejorar la solidificación inicial suministrando sitios de nucleación potencial distribuidos a lo largo de las superficies de fundición. Ahora hemos

determinado que la nucleación también depende de la presencia de inclusiones de óxido en el metal fundido y que, sorprendentemente, no es una ventaja en la fundición de tiras en rodillos gemelos, moldear con un acero "limpio" en el cual se ha minimizado el número de inclusiones formadas durante la desoxidación en el acero fundido antes de la fundición.

El acero para la fundición continua es sometido a tratamiento de desoxidación en el cazo, anterior al vertido. En la fundición de rodillos gemelos, el acero es generalmente sometido a desoxidación con manganeso silicio en el cazo, aunque es posible usar desoxidación de aluminio con adición de calcio para controlar la formación de inclusiones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sólidas, que pueden obstruir los pasajes de flujo fino de metal en el sistema de descarga del metal a través del cual el metal fundido es entregado a la piscina de fundición. Hasta ahora también se pensaba que era deseable aspirar a una limpieza óptima de acero mediante tratamiento en el cazo para minimizar el nivel de oxígeno total en el acero fundido. Sin embargo, ahora hemos determinado que la disminución del nivel de oxígeno del acero reduce el volumen de las inclusiones y si el contenido total de oxígeno se reduce por debajo de cierto nivel, la naturaleza del contacto inicial entre el acero y las superficies de los rodillos pueden afectarse adversamente al extremo que haya una nucleación insuficiente que genera una rápida solidificación inicial y alto flujo de calor.

El acero fundido es ajustado mediante desoxidación en el cazo de forma que el contenido total de oxígeno cae dentro de un rango que asegura la

solidificación satisfactoria sobre los rodillos de fundición y la producción de un producto de tira satisfactorio. El acero fundido contiene una distribución de inclusiones de oxido (típicamente  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  y/o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) suficientes para proveer una densidad apropiada de sitios de nucleación sobre las superficies de los rodillos para la solidificación inicial y el producto de tira resultante muestra una distribución característica de inclusiones solidificadas.

#### REVELACIÓN DE LA INVENCION

Se provee un método para fabricar una tira de acero mediante fundición continua que comprende los pasos de:

- a. Ensamble de un par de rodillos de fundición enfriados que tienen una separación entre ellos y con cierres de confinación adyacentes de los extremos de la separación;
- b. Introducción de acero bajo en carbono fundido que tiene un contenido de oxígeno total de al menos 100 ppm y un contenido de oxígeno libre entre 30 y 50 ppm entre el par de rodillos de fundición para formar una piscina de fundición entre los rodillos de fundición;
- c. Contra-rotación de los rodillos de fundición y solidificación del acero fundido para formar las capas metálicas sobre la superficie de los rodillos de fundición con niveles de inclusión de oxido reflejados mediante el contenido de oxígeno total del acero fundido para promover la formación de una tira de acero delgada; y

- d. Formación de tira de acero delgada solidificada a través de la separación de los rodillos de fundición de dichas capas solidificadas.

El contenido de oxígeno total del acero fundido en la piscina de fundición puede estar entre 100 ppm y 250 ppm. Más específicamente, puede ser de aproximadamente 200 ppm. El acero bajo en carbono puede tener un contenido de carbono en el rango de 0.001% a 0.1% en peso, un contenido de manganeso en el rango de 0.1% a 2.0% en peso y un contenido de silicio en el rango de 0.01% a 10% en peso. El acero puede tener un contenido de aluminio del orden de 0.01% o menos en peso. El aluminio puede por ejemplo, ser tan pequeño como 0.008% o menos en peso. El acero fundido puede ser un acero agotado de silicio/manganeso.

Las inclusiones de oxido son inclusiones de solidificación e inclusiones de desoxidación. Las inclusiones de solidificación se forman durante el enfriamiento y la solidificación del acero en la fundición, y la inclusión de desoxidación se forma durante la desoxidación del acero fundido antes de la fundición. El acero solidificado puede contener inclusiones de óxido usualmente comprendidas de uno cualquiera o más entre  $MnO$ ,  $SiO_2$ , y  $Al_2O_3$  distribuidos a lo largo del acero a una densidad de inclusión en el rango de  $2\text{ g/cm}^3$  y  $4\text{ gm/cm}^3$ .

El acero fundido se puede refinar en un cazo antes de la introducción entre los rodillos de fundición para formar la piscina de fundición mediante el

calentamiento de una carga de acero y escoria del material formado en el cazo, y por medio de este formar el acero fundido cubierto por una escoria que contiene óxidos de silicio, manganeso y calcio. El acero fundido puede ser agitado mediante inyección de un gas inerte en este para producir la desulfurización, y con aceros tales como un acero agotado de silicio/manganeso, la inyección de oxígeno, para producir el acero que tiene el contenido total de oxígeno deseado de al menos 100 ppm y usualmente menos de 250 ppm. La desulfurización puede reducir el contenido de azufre del acero fundido a menos de 0.01% en peso.

La tira de acero delgada producida mediante fundición continua de rodillos gemelos como se describió anteriormente, tiene un espesor de menos de 5 mm y se forma de un acero solidificado que contiene inclusiones de óxido solidificadas. La distribución de las inclusiones puede ser tal que las dos regiones de superficie de la tira a una profundidad de 2 micrones desde las caras exteriores contienen inclusiones solidificadas a una densidad por área de unidad de al menos 120 inclusiones/mm<sup>2</sup>.

El acero solidificado puede ser un acero agotado de silicio/manganeso y las inclusiones de óxido pueden comprender una cualquiera o más inclusiones de MnO, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las inclusiones pueden variar típicamente en tamaño entre 2 y 12 micrones, de forma que al menos la mayoría de las inclusiones están en ese rango de tamaño.

El método descrito anteriormente produce un acero único alto en contenido oxígeno distribuido en inclusiones de óxido. Específicamente, la combinación del alto contenido de oxígeno en el acero fundido y el corto tiempo de residencia del acero fundido en la piscina de fundición produce una tira de acero delgada con propiedades de ductilidad mejoradas.

#### **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

Con el fin de describir la invención más detalladamente, se darán algunos ejemplos específicos relacionados con los dibujos adjuntos en donde:

La Figura 1 muestra el efecto de los puntos de fusión de las inclusiones sobre los flujos de calor obtenidos en los ensayos de fundición de rodillos gemelos usando aceros agotados de silicio/manganeso.

La Figura 2 es un mapa de espectroscopia dispersiva de energía (EDS) de Mn mostrando una tira de inclusiones finas de solidificación en una tira de acero solidificada;

La figura 3 es una gráfica que muestra el efecto de la variación de los contenidos de manganeso a silicio sobre la temperatura de liquidus de inclusiones;

La Figura 4 muestra la relación entre el contenido de alumina (medido desde las inclusiones de la tira) y la efectividad de la desoxidación;

La Figura 5 es un diagrama de fase ternario para  $\text{MnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

La Figura 6 muestra la relación entre las inclusiones de contenido de alumina y la temperatura de liquidus;

La Figura 7 muestra el efecto del oxígeno en un acero fundido sobre una tensión de superficie; y

La Figura 8 es una gráfica de los resultados de los cálculos relacionados con las inclusiones disponibles para nucleación en diferentes niveles de limpieza del acero.

#### **DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA REALIZACIÓN PREFERIDA**

Hemos llevado a cabo ensayos extensivos de fundición sobre un fundidor de rodillos gemelos de la clase totalmente descrita en las Patentes Americanas 5,814,668 y 5,277,243 para producir la tira de acero del orden de 1 mm de espesor y menos. Dichos ensayos de fundición usando acero agotado de silicio manganeso han demostrado que el punto de fusión de las inclusiones de óxido en el acero fundido tienen un efecto en los flujos de calor obtenidos durante la solidificación del acero como se ilustra en la Figura 1. Los óxidos de punto de fusión bajo mejoran el contacto de transferencia de calor entre el metal fundido y las superficies de los rodillos de fundición en las regiones superiores de la piscina, generando tasas de transferencia de calor más altas. Las inclusiones líquidas no se producen cuando el punto de fusión es mayor que la temperatura del acero en la piscina de fundición. Por lo tanto, hay una reducción dramática en la tasa de transferencia de calor cuando el punto de fusión de la inclusión es mayor de aproximadamente 1600 °C.

Los ensayos de fundición con aceros agotados de aluminio han mostrado que con el fin de prevenir la formación de inclusiones de alumina de alto punto de fusión (punto de fusión de 2050 °C), es necesario tener un tratamiento de calcio para proveer inclusiones líquidas de  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Las inclusiones de óxido formadas en las capas metálicas solidificadas y a su vez, la tira de acero delgada comprende inclusiones formadas durante el enfriamiento y solidificación del acero, e inclusiones de desoxidación formadas durante la refinación en el cazo.

El nivel de oxígeno en el acero se reduce dramáticamente durante el enfriamiento en el menisco, causando la generación de inclusiones de solidificación cerca de la superficie de la tira. Estas inclusiones de solidificación se forman predominantemente de  $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$  mediante la siguiente reacción:



La aparición de las inclusiones de solidificación sobre la superficie de la tira, obtenidas a partir de un mapa de Espectroscopia Dispersiva de Energía (EDS), se muestra en la Figura 2. Se puede ver que las inclusiones de solidificación son extremadamente finas (típicamente menos de 2 a 3  $\mu\text{m}$ ) y están en una banda ubicada entre 10 a 20  $\mu\text{m}$  de la superficie. Una

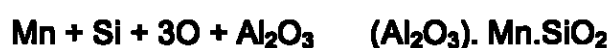
distribución de tamaño típica de las inclusiones a través de la tira se muestra en la Figura 3 de nuestro documento titulado "Recent Developments in Project M of the Joint Development of Low Carbon Steel Strip Casting by BHP and IHI" (Desarrollos recientes del Proyecto M del Desarrollo Conjunto de la Fundición de Tira de Acero Bajo en Carbono mediante BHP y IHI), presentado en el Congreso METEC 99, Dusseldorf, Alemania (Junio 13-15, 1999).

Los niveles comparativos de inclusiones de solidificación se determina principalmente mediante los niveles de Mn y Si en el acero. La Figura 3 muestra que la relación de Mn a Si tiene un efecto significativo sobre la temperatura de liquidus de las inclusiones. Un acero agotado de manganeso silicio que tiene un contenido de carbono en el rango de 0.001% a 0.1% en peso, un contenido de manganeso en el rango de 0.1% a 2.0% en peso y un contenido de silicio en el rango de 0.1% a 10% en peso y un contenido de aluminio del orden de 0.01% o menos en peso puede producir tales inclusiones de oxido durante el enfriamiento del acero en las regiones superiores de la piscina de fundición. En particular, el acero puede tener la siguiente composición, denominada M06:

|           |                |
|-----------|----------------|
| Carbono   | 0.06% en peso  |
| Manganeso | 0.6% en peso   |
| Silicio   | 0.28% en peso  |
| Aluminio  | 0.002% en peso |

Las inclusiones de desoxidación se generan durante la desoxidación del acero fundido en el cazo con Al, Si y Mn. De este modo, la composición de las inclusiones de óxido formadas durante la desoxidación está basada principalmente en  $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Estas inclusiones de desoxidación se localizan aleatoriamente en la tira y son más gruesas que las inclusiones de solidificación cerca de la superficie de la tira.

El contenido de alumina de las inclusiones tiene un efecto fuerte sobre los niveles de oxígeno libre en el acero. La Figura 4 muestra que al aumentar el contenido de alumina, el oxígeno libre en el acero disminuye. Con la introducción de alumina, las inclusiones de  $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$  se diluyen con una reducción posterior en su actividad, que a su vez reduce el nivel de oxígeno libre, como se ve en la siguiente reacción:



Para las inclusiones basadas en  $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , el efecto de la composición de la inclusión sobre la temperatura de liquidus se puede obtener a partir del diagrama temario de fase mostrado en la figura 5.

El análisis de las inclusiones de óxido en la tira de acero delgada ha mostrado que la relación de  $\text{MnO}/\text{SiO}_2$  está típicamente entre 0.6 y 0.8 y para este régimen, se encontró que el contenido de alumina de las

inclusiones de óxido tenían el efecto más fuerte sobre el punto de fusión de las inclusiones (temperatura de liquidus), como se muestra en la Figura 6.

Hemos determinado que es importante para la fundición, según la presente invención, tener inclusiones de solidificación y desoxidación ya que estas son líquidas a la temperatura de solidificación inicial del acero, y el acero fundido en la piscina de fundición tiene un contenido de oxígeno de al menos 100 ppm para producir capas metálicas con inclusiones de niveles de oxígeno que se reflejan en el contenido de oxígeno total del acero fundido para promover la nucleación y el flujo de calor alto durante la solidificación inicial del acero en las superficies del rodillos de fundición. Tanto las inclusiones de solidificación como las de desoxidación son inclusiones de óxido y proveen sitios de nucleación y contribuyen significativamente a la nucleación durante el proceso de solidificación del metal; pero las inclusiones de desoxidación en última instancia, las que controlan la rata en la que su concentración puede variar. Las inclusiones de desoxidación son mucho más grandes, típicamente mayores a 4 micrones, mientras que las inclusiones de solidificación son generalmente menores de 2 micrones y están basadas en  $\text{MnO.SiO}_2$  y no tienen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mientras que las inclusiones de desoxidación también tienen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Se ha encontrado en los ensayos de fundición usando el grado M06 anterior de acero agotado silicio/manganeso, que si el contenido total de oxígeno del acero se reduce en el proceso de refinación en el cazo, a niveles bajos de

menos de 100 ppm, los flujos de calor se reducen y la fundición se afecta, mientras que se pueden obtener buenos resultados de fundición si el contenido total de oxígeno es de al menos 100 ppm y típicamente en el orden de 200 ppm. Estos niveles de oxígeno en el cazo resultan en niveles totales de oxígeno de al menos 70 ppm y niveles de oxígeno libre entre 20 y 60 ppm en el platillo, y a su vez, los mismos o ligeramente más bajos niveles de oxígeno en la piscina de fundición. El contenido total de oxígeno se puede medir mediante un instrumento "Leco" y se controla mediante el grado de "aclorado" durante el tratamiento del cazo, i.e. la cantidad de argón burbujeado a través del cazo mediante un tapón poroso o una lanceta superior, y la duración del tratamiento.

El contenido de oxígeno total se midió mediante procedimientos convencionales usando el Determinador Nitrógeno/Oxígeno LECO TC-436 descrito en el Manual de Instrucciones del Determinador Nitrógeno/Oxígeno LECO TC-436 disponible en LECO (Forma No. 200-043, Rev. Abr. 96, Sección 7, pp. 7-1 a 7-4).

Con el fin de determinar si los flujos mejorados de calor obtenidos con mayores contenidos de oxígeno total se debió a la disponibilidad de las inclusiones de óxido como sitios de nucleación, se llevaron a cabo ensayos de fundición con aceros en los cuales la desoxidación en el cazo se realizó con siliciuro de calcio (Ca-Si) y los resultados se compararon con la

120  
117

fundición con el acero al carbón de Si agotado conocido como grados M06 de acero. Los resultados se establecen en la siguiente tabla:

Tabla 1

Diferencias en el flujo de calor entre los grados M06 y Cal-Sil

| Fundición No. | Grado   | Velocidad de fundición (m/min) | Altura de la piscina, (mm) | Calor total removido (MW) |
|---------------|---------|--------------------------------|----------------------------|---------------------------|
| M 33          | M06     | 64                             | 171                        | 3.55                      |
| M 34          | M06     | 62                             | 169                        | 2.58                      |
| O 50          | Cal-Sil | 60                             | 176                        | 2.54                      |
| O 51          | Cal-Sil | 66                             | 175                        | 2.56                      |

Aunque los niveles de Mn y Si fueron similares a los grados Si-agotado, el nivel de oxígeno libre en los calores Ca-Si fue más baja y las inclusiones de óxido contenían más CaO. Los flujos de calos el los calores Ca-Si fueron más bajos a pesar de un punto de fusión de inclusión más bajo (Ver Tabla 2).

Tabla 2

Composiciones escoria con desoxidación de Ca-Si

| Grado | Oxígeno Libre (ppm) | Composición de la escoria (%peso) |     |                                |      | Temperatura de fusión de la inclusión °C |
|-------|---------------------|-----------------------------------|-----|--------------------------------|------|------------------------------------------|
|       |                     | SiO <sub>2</sub>                  | MnO | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  |                                          |
| Ca-Si | 23                  | 32.5                              | 9.8 | 32.1                           | 22.1 | 1399                                     |

Los niveles de oxígeno libre en los grados Ca-Si fueron menores, típicamente de 20 a 30 ppm, comparados con las 40 a 50 ppm con los grados M06. El oxígeno es un elemento de activo de superficie y de este modo, se espera que la reducción del nivel de oxígeno reduzca la humectación entre el acero fundido y los rodillos de fundición y produzca una reducción en la rata de transferencia de calor. Sin embargo, en la Figura 7 parece que la reducción de oxígeno de 20 a 40 ppm puede no ser suficiente para aumentar la tensión de superficie a niveles que expliquen la reducción observada en el flujo de calor.

Se puede concluir que la disminución de los niveles de oxígeno libre y total en el acero reducen el volumen de las inclusiones y así, reducen el número de inclusiones de óxido para la nucleación inicial.

Esto tiene el potencial de afectar inversamente la naturaleza del contacto inicial entre el acero y la superficie del rodillos. La corrida de la prueba de inmersión ha mostrado que se requiere una densidad de nucleación por unidad de área de aproximadamente  $120/\text{mm}^2$  para generar suficiente flujo de calor en la solidificación inicial en la región superior o menisco de la piscina de fundición. La prueba de inmersión incluye el avance de un bloque enfriado en un baño de acero fundido a una velocidad tal que simule muy similarmente las condiciones en las superficies de fundición de un fundidor de rodillos gemelos. El acero se solidifica sobre el bloque enfriado a medida que este se mueve a través del baño fundido para producir una capa de acero solidificada sobre la superficie del bloque. El espesor de esta capa se

puede medir en diferentes puntos de toda su área para trazar las variaciones de la rata de solidificación y por lo tanto, la rata efectiva de transferencia de calor en diferentes ubicaciones. De esta forma es posible producir medidas de una rata de solidificación total así como del flujo de calor total. También es posible examinar la microestructura de la superficie de la tira para correlacionar los cambios en la microestructura de solidificación con los cambios en las ratas de solidificación observadas y los valores de transferencia de calor, y examinar las estructuras asociadas con la nucleación sobre la solidificación inicial en la superficie enfriada. Un aparato de prueba de inmersión se describe más completamente en la Patente Estadounidense 5,720,336.

La relación entre el contenido de oxígeno del acero líquido sobre la nucleación inicial y la transferencia de calor se ha examinado usando un modelo descrito en el Apéndice 1. Este modelo asume que todas las inclusiones de óxido son esféricas y están uniformemente distribuidas en el acero. Se asumió que la capa de superficie era de 2  $\mu\text{m}$  y que solamente las inclusiones presentes en esa capa de superficie podían participar en el proceso de nucleación sobre la solidificación inicial del acero. Los datos de entrada al modelo fueron: contenido de oxígeno total en el acero, diámetro de la inclusión, espesor de la tira, velocidad de fundición y espesor de capa de superficie. Los datos de salida fueron porcentaje de inclusiones del total en el acero requeridas para cumplir una densidad de nucleación por unidad de área objetiva de 120/mm<sup>2</sup>.

La Figura 8 es una gráfica del porcentaje de inclusiones de óxido en la capa de superficie requeridas para participar en el proceso de nucleación con el fin de alcanzar la densidad de nucleación por unidad de área objetiva a diferentes niveles de limpieza del acero expresados como contenido total de oxígeno, asumiendo un espesor de tira de 1.6 mm y una velocidad de fundición de 80/min. Esto muestra que para un tamaño de inclusión de 2  $\mu\text{m}$  y un contenido de oxígeno total de 200 ppm, se requiere el 20% de las inclusiones de óxido totales disponibles en la capa de superficie para alcanzar la densidad de nucleación por unidad de área objetiva de 120/mm<sup>2</sup>. Sin embargo, en un contenido de oxígeno total de 80 ppm, se requieren aproximadamente 50% de las inclusiones para alcanzar la rata de nucleación crítica, y a un nivel de contenido de oxígeno total de 40 ppm, habrá un nivel insuficiente de inclusiones de óxido para cumplir la densidad de nucleación por unidad de área objetiva. En consecuencia, cuando el metal es acabado mediante desoxidación en el cazo, el contenido de oxígeno del acero se puede controlar para producir un contenido de oxígeno total en el rango entre 100 y 250 ppm, y típicamente de 200 ppm aproximadamente. Esto dará como resultado que las dos capas profundas de dos micrones adyacentes a los rodillos de fundición en la solidificación inicial contendrán inclusiones de óxido que tienen una densidad por unidad de al menos 120/mm<sup>2</sup>. Estas inclusiones estarán presentes en las capas de superficie exteriores del producto final de tira solidificado y se pueden detectar mediante un examen apropiado, por ejemplo mediante la espectroscopia dispersiva de energía (EDS).

121

EJEMPLO

DATOS DE ENTRADA

|                                                                                     |       |      |                                                                               |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------|------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Densidad de Nucleación crítica por unidad de área 120                               |       |      | Este valor se ha<br>obtenido a partir de<br>baño de inmersión<br>experimental |
| No/mm2 (necesaria para alcanzar las ratas de<br>transferencia de calor suficientes) |       |      |                                                                               |
| Trabajo de pruebas                                                                  |       |      |                                                                               |
| Ancho de rodillos                                                                   | m     | 1    |                                                                               |
| Espesor de tira                                                                     | mm    | 1.6  |                                                                               |
| Toneladas de cazo                                                                   | t     | 120  |                                                                               |
| Densidad de acero,                                                                  | kg/m³ | 7800 |                                                                               |
| Oxígeno total,                                                                      | ppm   | 75   |                                                                               |
| Densidad de inclusión,                                                              | kg/m³ | 3000 |                                                                               |

DATOS DE SALIDA

|                                               |       |                    |                   |
|-----------------------------------------------|-------|--------------------|-------------------|
| Masa de inclusiones,                          | kg    | 21.42857           |                   |
| Diámetro de inclusión,                        | m     | 2.00E-06           |                   |
| Volumen de inclusión,                         | m³    | 0.0                |                   |
| Número total de inclusiones                   |       | 1706096451319381.5 |                   |
| Espesor de la capa de superficie um (un lado) |       | 2                  |                   |
| No. Total de inclusiones de                   |       | 4285241128298.4536 | Estas inclusiones |
| Superficie solamente en el                    |       |                    |                   |
| proceso de nucleación                         |       |                    | pueden participar |
|                                               |       |                    | en el inicial     |
| Velocidad de moldeado,                        | m/min | 80                 |                   |
| Longitud de la tira,                          | m     | 9615.38462         |                   |
| Area de superficie de tira,                   | m²    | 19230.76923        |                   |
| No. Total de sitios de nucleación             |       | 2307962.30760      |                   |
| Requeridos                                    |       |                    |                   |
| % de inclusiones disponibles                  |       | 54.10462           |                   |
| que se requiere que participen                |       |                    |                   |
| en el proceso de nucleación                   |       |                    |                   |

## APÉNDICE 1

### Lista de símbolos

$w$  = ancho de rodillos, m

$t$  = espesor de tira, mm

$m_s$  = peso del acero en el cazo, toneladas

$\rho_s$  = densidad del acero, kg/m<sup>3</sup>

$\rho_i$  = densidad de las inclusiones, kg/m<sup>3</sup>

$O_t$  = oxígeno total en el acero, ppm

$d$  = diámetro de inclusión, m

$v_i$  = volumen de una inclusión, m<sup>3</sup>

$m_i$  = masa de inclusiones, kg

$N_t$  = Número total de inclusiones

$t_s$  = espesor de la capa de superficie,  $\mu$ m

$N_s$  = Número total de inclusiones presentes en la superficie (que pueden participar en el proceso de nucleación)

$u$  = velocidad de fundición, m/min

$L_s$  = longitud de la tira, m

$A_s$  = área de superficie de tira, m<sup>2</sup>

$N_{req}$  = Número total de inclusiones requeridas para cumplir la densidad de nucleación requerida.

$NC_t$  = nucleación objetivo por densidad de área de unidad, número/mm<sup>2</sup>  
(obtenida a partir de la prueba de inmersión).

$N_{av}$  = % de inclusiones totales disponibles en el acero fundido en la superficie de los rodillos de fundición para el proceso de nucleación inicial.

#### Ecuaciones

$$m_i = (O_t \times m_s \times 0.001) / 0.42$$

Nota: para acero Mn-Si agotado, se requiere 0.42 kg de oxígeno para producir 1 kg de neclusiones con una composición de 30% de MnO, 40% SiO<sub>2</sub> y 30% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para un acero Al-agotado (con inyección de Ca), se requiere 0.38 kg de oxígeno para producir 1 kg de inclusiones con una composición de 50% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 50% de CaO.

$$v_i = 4.19 \times (d / 2)^3$$

$$(3) \quad N_t = m_i / (\rho_i \times v_i)$$

$$(4) \quad N_s = (2.0 \, t_s \times 0.001 \times N_t / t)$$

$$(5) \quad L_s = (m_s \times 1000) / (\rho_s \times w \times t / 1000)$$

$$(6) \quad A_s = 2.0 \times L_s \times w$$

$$N_{req} = A_s \times 10^6 \times NC_t$$

$$(8) \quad N_{av} \% = (N_{req} / N_s) \times 100.0$$

La Ecuación 1 calcula la masa de las inclusiones en el acero.

127  
124

La Ecuación 2 calcula el volumen de una inclusión asumiendo que son esféricas.

La Ecuación 3 calcula el número total de inclusiones disponibles en la capa de superficie (asumiendo que son de 2  $\mu\text{m}$  en cada lado). Note que esas inclusiones solo pueden participar en la nucleación inicial.

La ecuación 5 y la ecuación 6 se usan para calcular el área total de superficie de la tira.

La ecuación 7 calcula el número de inclusiones necesarias en la superficie para cumplir la tasa de nucleación objetiva.

La Ecuación 8 se usa para calcular el porcentaje de inclusiones totales disponibles en la superficie que deben participar en el proceso de nucleación. Note que si este número es mayor del 100%, el número de inclusiones en la superficie no es suficiente para cumplir la tasa de nucleación objetiva.

## **REIVINDICACIONES**

**1. Un método para fabricar una tira de acero mediante fundición continua que comprende los pasos de:**

- a. Ensamble de un par de rodillos de fundición enfriados que tienen una separación entre ellos y con cierres de confinación adyacentes de los extremos de la separación;**
- b. Introducción de acero bajo en carbono fundido que tiene un contenido de oxígeno total de al menos 100 ppm y un contenido de oxígeno libre entre 30 y 50 ppm entre el par de rodillos de fundición para formar una piscina de fundición entre los rodillos de fundición;**
- c. Contra-rotación de los rodillos de fundición y solidificación del acero fundido para formar las capas metálicas sobre la superficie de los rodillos de fundición con niveles de inclusión de óxido reflejados mediante el contenido de oxígeno total del acero fundido para promover la formación de una tira metálica delgada; y**
- d. Formación de tira de acero delgada solidificada a través de la separación de los rodillos de fundición de dichas capas solidificadas.**

**2. Un método para fabricar la tira de acero según se reivindica en la reivindicación 1, en donde el acero fundido en la piscina de fundición tiene un contenido de carbono en el rango de 0.001% a 0.01% en peso, un**

contenido de manganeso en el rango de 0.01% a 2.0% en peso y un contenido de silicio en el rango de 0.01% a 10% en peso.

3. Un método para fabricar la tira de acero según se reivindica en la reivindicación 2, en donde el acero fundido en la piscina de fundición tiene un contenido de aluminio en el orden de 0.01% o menos en peso.

4. Un método para fabricar la tira de acero según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el acero fundido en la piscina de fundición tiene un contenido de oxígeno entre 100 ppm y 250 ppm.

5. Un método para fabricar la tira de acero según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el acero fundido contiene inclusiones de óxido que comprenden uno cualquiera o más de  $\text{MnO}$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  distribuidos a través del acero a una densidad de inclusión en el rango de  $2 \text{ gm/cm}^3$  a  $4 \text{ gm/cm}^3$ .

6. Un método para fabricar la tira de acero según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la mayoría de las inclusiones varía entre 2 y 12 micrones.

7. Un método para fabricar la tira de acero según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el contenido de azufre del acero fundido es menos de 0.01% en peso.

136  
127

8. Un método para fabricar la tira de acero según se reivindica en la reivindicación 1 que comprende los pasos adicionales de:

- e. Refinación del acero fundido en el cazo antes de la formación en la piscina de fundición mediante el calentamiento de una carga de acero y escoria del material formado en el cazo, para formar el acero fundido cubierto por una escoria que contiene óxidos de silicio, manganeso y calcio, agitando el acero fundido en el cazo mediante inyección de un gas inerte en el acero fundido para producir la dessulfurización, y posteriormente la inyección de oxígeno para producir el acero fundido que tiene el contenido total de oxígeno mayor a 100 ppm.

9. Un método para fabricar la tira de acero según se reivindica en la reivindicación en donde la desulfurización reduce el contenido de azufre del acero fundido a menos de 0.01% en peso.

10. Un método para fabricar la tira de acero según se reivindica en la reivindicación 8 o 9 en donde el acero solidificado es un acero agotado silicio/manganeso y las inclusiones comprenden uno cualquiera o más de  $MnO$ ,  $SiO_2$  y  $Al_2O_3$ .

131  
170

11. Un método para fabricar la tira de acero según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10 en donde más de la mayoría de las inclusiones varían en tamaño entre 2 y 12 micrones.

12. Un método para fabricar la tira de acero según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11 en donde el acero solidificado tiene un contenido total de oxígeno en el rango de 100 ppm a 250 ppm.

13. Una tira de acero delgada producida mediante la fundición en rodillos gemelos a un espesor de menos de 5 mm y formada de un acero solidificado que contiene inclusiones de óxido solidificadas distribuidas de forma que en las regiones de superficie de la tira a una profundidad de 2 micrones desde la superficie contiene dichas inclusiones a una densidad de unidad de área de al menos 120 inclusiones/mm<sup>2</sup>.

14. Una tira de acero delgada según se reivindicó en la reivindicación 13 en donde la mayoría del acero solidificado es un acero agotado silicio/manganeso y las inclusiones comprenden una cualquiera o más de MnO, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

15. Una tira de acero delgada según se reivindicó en la reivindicación 13 o reivindicación 14 en donde la mayoría de las inclusiones varían en un rango de tamaño entre 2 y 12 micrones.

16. Una tira de acero delgada según se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15 en donde el acero solidificado tiene un contenido de oxígeno reflejado del contenido total de oxígeno en el rango de 100 ppm a 250 ppm, y un contenido de oxígeno libre entre 30 y 50 ppm en el acero fundido a partir del cual se fabrica la tira.

17. Una tira de acero delgada fabricada mediante fundición de rodillos gemelos a un espesor de menos de 5 mm y formada de un acero solidificado que contiene inclusiones de óxido distribuidas para reflejar un contenido total de oxígeno en el rango de 100 ppm a 250 ppm y un contenido de oxígeno libre entre 30 y 50 ppm en el acero fundido a partir del cual se fabrica la tira.

18. Una tira de acero delgada según se reivindicó en la reivindicación 17 en donde la mayoría del acero solidificado es un acero agotado silicio/manganeso y las inclusiones comprenden uno cualquiera o más de  $MnO$ ,  $SiO_2$  y  $Al_2O_3$ .

19. Una tira de acero delgada según se reivindicó en la reivindicación 17 o reivindicación 18 en donde la mayoría de las inclusiones varían en tamaño de 2 a 12 micrones.