

30 5715



PATENTE DE INVENCION
=====

Your Order No. 3774.
FS. 250.

305715

Memoria Descriptiva

sobre

"Método para evitar la oxidación superficial en
planchas, lingotes o tochos metálicos."

Solicitante: FOSECO TRADING A.G., entidad suiza, residente en:
Alexanderstrasse 8, Chur, Graubunden, Suiza.

Este invento se refiere al tratamiento de
metales y, mas especialmente, a medios para impedir o
reducir la oxidación de la superficie de objetos metá-
licos, tales como tochos, planchas y piezas fundidas,
5. durante las operaciones del tratamiento térmico aplica



305745

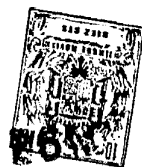
do a los mismos.

- En la industria de fundición de metales es corriente que estos se sometan a distintas operaciones de caldeo, por ejemplo para el revenido y/o la eliminación de esfuerzos, o en combinación con operaciones de trabajo en caliente. Durante este caldeo, las superficies del metal se hallan especialmente expuestas a sufrir los efectos de los fenómenos de oxidación, tales como la formación de una capa del óxido metálico en la superficie de un objeto de metal, y/o la oxidación selectiva de un componente de aleación. Este último fenómeno se comprueba especialmente por la descarburación de aceros u otras aleaciones ferrosas. Los efectos pueden aparecer por la formación de una "escoria" de óxido o, en el caso de descarburación, por la creación de una capa superficial de características químicas y físicas distintas y que, por tanto, ha de eliminarse por trabajo a máquina. Las pérdidas de metal a que estos accidentes dan lugar pueden ser elevadas y, por tanto, muy costosas. Así, por ejemplo, un tocho o plancha de acero, antes de laminar en forma de carril o de palastro, se coloca corrientemente en un horno denominado de tratamiento térmico, en el que se calienta uniformemente. El horno ha de abrirse desde luego para renovar el tocho o plancha. La oxidación y la posible descarburación, se realiza en dicho momento, y la pérdida de metal a causa de ellas puede llegar a ser del 3 % en peso del metal. Así pues es de gran importancia el encontrar algún medio para resguardar las superficies metálicas de una atmósfera oxidante durante cualquier operación de tratamiento térmico.
5. Durante este caldeo, las superficies del metal se hallan especialmente expuestas a sufrir los efectos de los fenómenos de oxidación, tales como la formación de una capa del óxido metálico en la superficie de un objeto de metal, y/o la oxidación selectiva de un componente de aleación. Este último fenómeno se comprueba especialmente por la descarburación de aceros u otras aleaciones ferrosas. Los efectos pueden aparecer por la formación de una "escoria" de óxido o, en el caso de descarburación, por la creación de una capa superficial de características químicas y físicas distintas y que, por tanto, ha de eliminarse por trabajo a máquina. Las pérdidas de metal a que estos accidentes dan lugar pueden ser elevadas y, por tanto, muy costosas. Así, por ejemplo, un tocho o plancha de acero, antes de laminar en forma de carril o de palastro, se coloca corrientemente en un horno denominado de tratamiento térmico, en el que se calienta uniformemente. El horno ha de abrirse desde luego para renovar el tocho o plancha. La oxidación y la posible descarburación, se realiza en dicho momento, y la pérdida de metal a causa de ellas puede llegar a ser del 3 % en peso del metal. Así pues es de gran importancia el encontrar algún medio para resguardar las superficies metálicas de una atmósfera oxidante durante cualquier operación de tratamiento térmico.
10. Este último fenómeno se comprueba especialmente por la descarburación de aceros u otras aleaciones ferrosas. Los efectos pueden aparecer por la formación de una "escoria" de óxido o, en el caso de descarburación, por la creación de una capa superficial de características químicas y físicas distintas y que, por tanto, ha de eliminarse por trabajo a máquina. Las pérdidas de metal a que estos accidentes dan lugar pueden ser elevadas y, por tanto, muy costosas. Así, por ejemplo, un tocho o plancha de acero, antes de laminar en forma de carril o de palastro, se coloca corrientemente en un horno denominado de tratamiento térmico, en el que se calienta uniformemente. El horno ha de abrirse desde luego para renovar el tocho o plancha. La oxidación y la posible descarburación, se realiza en dicho momento, y la pérdida de metal a causa de ellas puede llegar a ser del 3 % en peso del metal. Así pues es de gran importancia el encontrar algún medio para resguardar las superficies metálicas de una atmósfera oxidante durante cualquier operación de tratamiento térmico.
15. Las pérdidas de metal a que estos accidentes dan lugar pueden ser elevadas y, por tanto, muy costosas. Así, por ejemplo, un tocho o plancha de acero, antes de laminar en forma de carril o de palastro, se coloca corrientemente en un horno denominado de tratamiento térmico, en el que se calienta uniformemente. El horno ha de abrirse desde luego para renovar el tocho o plancha. La oxidación y la posible descarburación, se realiza en dicho momento, y la pérdida de metal a causa de ellas puede llegar a ser del 3 % en peso del metal. Así pues es de gran importancia el encontrar algún medio para resguardar las superficies metálicas de una atmósfera oxidante durante cualquier operación de tratamiento térmico.
20. Así, por ejemplo, un tocho o plancha de acero, antes de laminar en forma de carril o de palastro, se coloca corrientemente en un horno denominado de tratamiento térmico, en el que se calienta uniformemente. El horno ha de abrirse desde luego para renovar el tocho o plancha. La oxidación y la posible descarburación, se realiza en dicho momento, y la pérdida de metal a causa de ellas puede llegar a ser del 3 % en peso del metal. Así pues es de gran importancia el encontrar algún medio para resguardar las superficies metálicas de una atmósfera oxidante durante cualquier operación de tratamiento térmico.
25. Así pues es de gran importancia el encontrar algún medio para resguardar las superficies metálicas de una atmósfera oxidante durante cualquier operación de tratamiento térmico.
30. Es bien sabido que, con objeto de reducir estas

305715



- pérdidas por oxidación, las piezas fundidas pequeñas pueden someterse al tratamiento térmico necesario en una atmósfera controlada, inerte ó no-oxidante. Aunque éste recurso ha sido coronado por el éxito en muchos casos y, desde luego, se aplica en alto grado, su aplicación general se presta a determinadas objeciones serias. Una atmósfera no-oxidante adecuada por el uso, es una atmósfera de nitrógeno, pero puede dar lugar a efectos secundarios indeseables, tales como la nitruración del acero cuando se calienta en una atmósfera de dicho gas. En lugar de nitrógeno, puede usarse el argón, pero desde luego es muy costoso. En cualquier caso, se precisa un equipo de valor elevado, por ejemplo aparatos de control para la circulación de gas y hornos especialmente contruidos, en los que el aire puede impedirse que penetre por inducción. Los hornos en los que la atmósfera puede controlarse, son adecuados para calentar objetos pequeños tales como herramientas, pero no resulta práctico utilizar estos aparatos para caldear materiales grandes tales como tochos y plantas que pueden pesar varias toneladas. Además, si el objeto metálico ha de retirarse del horno mientras se encuentra en condiciones de caldeo, por ejemplo un tocho ó lingote de acero para su laminación, al exponerse a la atmósfera puede verse sometido a una oxidación bastante enérgica.
- Si han desarrollado desde luego medios diferentes para proteger la superficie de artículos metálicos que hayan de calentarse. Así, es conocida la aplicación de una pintura a las superficies del metal antes de someter éste al tratamiento térmico. Dichas pinturas pueden incluir materiales que se oxiden con preferencia (por ejemplo aluminio,
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



ferrosilicio o silicio en polvo) y por tanto tiendan a funcionar como protectores. Otros tipos de pinturas, dependen de la exclusión física de la atmósfera de la superficie,

5. al calentarse. Los materiales utilizados en dichas pinturas son mezclas de distintos óxidos refractarios, escorias, silicio y vidrio molido. Los materiales preferentemente oxidados, anteriormente mencionados, se han incluido también en las preparaciones formadoras de barniz. Pueden conseguirse éxitos de distintas magnitudes mediante el empleo de estas pinturas conocidas que en general se aplican a la superficie metálica en forma de capa de un espesor del orden de 3,18 mm. Sin embargo ninguna de ellas ha demostrado ser capaz de reducir las pérdidas de oxidación de modo seguro a un
10. grado satisfactorio aunque, en algunos casos, la proporción de metal perdido en forma de escoria oxidada, se ha reducido hasta el 70 %. Sin embargo, una reducción de las pérdidas incluso de esta magnitud se considera insatisfactoria dado que el grado de oxidación todavía presente va inevitablemente acompañado, en el caso de los aceros, por la descarburación de la superficie, que necesita una alteración de mecanizado para eliminar la capa descarburada.
15. 20.

En relación con esto, puede observarse que cuando ha de realizarse una protección mecánica, tal como barniz,

25. es importante que no existan grietas o pequeñas picaduras en la capa protectora ya que si existen, la oxidación y efecto descarburador tienden a propagarse por debajo del barniz mucho más allá de la grieta o picadura observada.

Constituye un objeto de este invento el proporcionar una composición que, aplicada a artículos metálicos a

30.

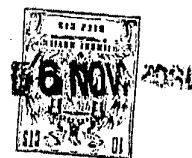


tratar, proporcione un grado de protección apreciablemente elevado, contra la oxidación superficial y la descarbura-
ción durante el tratamiento térmico, de tal modo que la can-
tidad de formación del óxido metálico residual sea como má-
ximo del 20 % en peso de la que se presenta cuando no se
5. adoptan medidas preventivas, o sea, por lo menos se los 4/5
de la pérdida normal. La oxidación residual es de este mo-
do de un nivel tan bajo que puede ser completamente innece-
sario realizar cualquier operación de mecanizado de la su-
perficie para eliminar la capa oxidada o descarburada.
10.

Como resultado de investigaciones y experimentos
considerables, se ha comprobado que una capa protectora, pa-
ra poder lograr este grado de éxito, ha de ser capaz de for-
mar una película continua sobre la superficie del artículo
15. metálico, que sea impermeable para los gases y se adhiera
enérgicamente a la superficie metálica. Se ha descubierto
también que la composición del revestimiento ha de prepararse
de tal modo que la capa aplicada no se funda por comple-
to para formar un barniz ya que, en tal caso, la película
20. actúa como un portador de ión óxido, y el escoriado puede
resultar desde luego muy elevado; peor, en realidad, que en
una mezcla análoga, sin tratar. Además, como cuestión prác-
tica, la composición usada para aplicar la capa ha de tener
una fluidez tal que pueda aplicarse por rociado, inmersión,
25. pintura o cualquier otro método convencional.

Constituye un objeto de este invento, el proporcio-
nar un método perfeccionado para el tratamiento de planchas,
lingotes o tochos metálicos con objeto de reducir al mínimo
o de suprimir la oxidación superficial,-

30. De acuerdo con una primera característica de este



invento, se proporciona, como nueva composición de materiales para aplicación a la superficie de planchas, lingotes, tochos y otros artículos de metal, una composición que contiene ferrosilicio, material refractario finamente dividido y un material fusible, formador de barniz o esmalte.

5.-

De acuerdo con otra característica de este invento, se proporciona un método para el tratamiento de planchas, lingotes tochos y otros artículos de metal para reducir o suprimir la oxidación superficial durante el tratamiento térmico de

10.

aquellos, que comprende el aplicar a la superficie de los mismos una capa de una composición que contenga ferrosilicio, material refractario finamente dividido y un material fusible formador de barniz o esmalte.

15.

Es generalmente muy conveniente aplicar las composiciones citadas, en forma de dispersiones, suspensiones o lechadas y, por esta razón, conviene incluir en las composiciones al aplicarse, además de un soporte líquido para los ingredientes sólidos, un agente de dispersión (o sea un agente que ayude a mantener los ingredientes en forma de partículas, en suspensión en el líquido de soporte).

20.

Es también frecuentemente deseable, el incluir una substancia adhesiva que facilite la fijación de la capa aplicada a la superficie metálica.

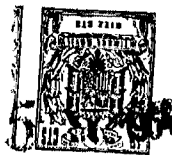
25.

En una aplicación especial de este invento, la composición contiene además ingredientes que, cuando el metal revestido se calienta, reaccionan entre sí exotérmicamente. Se comprueba que de este modo la fusión del material formador de barniz o esmalte, se facilita y pueden obtenerse mejores resultados.

30.

Con referencia a estos distintos ingredientes:

30571



El ingrediente ferrosilicio es bien conocido, y no precisa ulterior comentario.

5. El material refractario finamente dividido puede ser, por ejemplo, alúmina, sílice, magnesia o cualquier otro óxido refractario o una mezcla de cualesquiera de ellos u otro material refractario cualquiera, tal como un silicato refractario.

10. El material fusible formador de barniz o esmalte, puede ser vidrio pulverizado o cualquier material conocido en esencia para usarse como material para esmaltes cerámicos. Son corrientemente, mezclas de silicatos, boratos o fosfatos con óxidos metálicos, por ejemplo óxido de hierro u óxido de plomo. Pueden emplearse también los agentes de desescoriado conocidos por usarse en la industria del hierro y del acero.

15. Cuando, como se prefiere, la composición presenta la forma de una suspensión, dispersión o lechada en un soporte líquido, puede usarse cualquier líquido soporte. El agua es el generalmente preferido desde el punto de vista de la conveniencia y economía. Puede emplearse cualquier otro líquido volátil o inflamable, por ejemplo un alcohol, pero estos son generalmente menos preferidos por introducir riesgos de incendios y explosión.

20. El agente de dispersión puede ser cualquier compuesto conocido en esencia, tal como por ejemplo un gel de montmorilonita. Los adhesivos presentes en la composición pueden ser gomas o resinas o arcilla de bentonita o mezclas de los mismos.

25. Cuando se desea que la composición contenga ingredientes que reaccionen exotérmicamente, éstos consistirán co-
- 30.

305715



- rrientemente en una substancia oxidable, y un agente de oxidación. La primera puede ser el ferrosilicio que se encuentra siempre presente en la composición, pero puede hallarse adicionalmente presente una proporción de aluminio finamente dividido. El agente de oxidación puede ser, muy convenientemente, un nitrato o clorato de metal alcalino ó alcalino-térreo, óxido de hierro (Fe_2O_3 o Fe_3O_4), dióxido de manganeso y mezclas de éstos. Cuando se halla presente el aluminio y un agente oxidante, es corrientemente preferible también incluir una proporción de un fluoruro, por ejemplo un fluoruro de metal alcalino ó alcalino-térreo, fluoruro de aluminio o un fluoruro combinado tal como fluoruro de sodio-aluminio o fluoruro de potasio aluminio, o un fluoruro complejo tal como un silico-fluoruro, boro-fluoruro ó titanio-fluoruro.

Las fórmulas siguientes aclaran la composición de mezclas protectoras de acuerdo con este invento:

<u>EJEMPLO 1</u>	Tamiz normal brita nico demallas. en peso.	Partes
Refractario (por ejemplo alúmina(-100 mesh B.S.S.) o sílice)		20
20. Vidrio molido.....(-200 " ")		3
Ferrosilicio.....(-200 " ")		34
Polvo de aluminio.....(-100 " ")		14
Cloruro.....(- 60 " ")		4
25. Agente oxidante.....(- 60 " ")		15
Bentonita.....(-		7
Pez rubia.....		3
Gel alkil amonio montmorilonita..		25

Todos los ingredientes anteriores se mezclan para formar una pasta y se diluyen con alcohol isopropílico en



API

las proporciones de 100 g de pasta: 100 cc de alcohol isopropílico.

5. El gel mencionado se prepara amasando perfectamente 8,7 partes en peso de alquil amonio montmorilonita con 4,3 partes en peso de alcohol metílico. La pasta así formada, se añade a 87 partes en peso de tolueno, mientras se agita suavemente. Finalmente, toda la mezcla se agita enérgicamente durante tres minutos, después de los cuales se introduce en un recipiente impermeable al aire y se deja reposar 24 horas antes de usarla.

10.	<u>EJEMPLO 2</u>	<u>Tamiz normal británico de....mallas.</u>	<u>Partes en peso.</u>
	Material refractario (por ejemplo alúmina o sílice).....	{ -100 mallas } { -200 " }	30 1/2
	Vidrio molido.....		
	Ferrosilicio.....	(-200 ")	6
15.	Fluoruro sódico.....	(-100 ")	2 1/2
	Bentonita.....		2
	Resina Vinsol.....		2 1/2
	Gel alquil amonio montmorilonita.		11

El gel se prepara del modo indicado en el Ejemplo 1.

20. Las 11 partes del gel preparado se mezclaron con 66 partes en peso de alcohol isopropílico hasta hacer desaparecer todos los terrones, y los ingredientes secos restantes se añadieron en las proporciones indicadas.

EJEMPLO 3

25.	Material refractario (por ejemplo alúmina o sílice).....	(-100 mallas)	18
	Vidrio pulverizado.....	(- 60 ")	2
	Ferrosilicio.....	(-200 ")	28
	Aluminio pulverizado.....	(-100 ")	12
30.	Fluoruro.....	(-100 ")	5



	<u>Tamiz normal brita nico de....mallas.</u>	<u>Partes en peso.</u>
Agente oxidante (nitrato, óxido de hierro o similar.)...	(-60 mallas)	12
Bentonita.....		7
5. Aglomerante de resina soluble en agua (por ejemplo, resina urea formaldehído, fenol formaldehído)....		4
Agente acuoso de suspensión (por ejemplo una goma).....		4
Solución de silicato sódico (4,8 % de sólidos.).....		4
10. Amortiguador (por ejemplo ácido bórico u ortofosfato monosódico)...		4

Todos los ingredientes, excepto el silicato sódico, la resina y el agente de suspensión, se mezclan entre sí en las proporciones indicadas (88 partes en peso) y se añaden a 85 partes en

15. peso de agua. Los ingredientes restantes se agitan luego en la mezcla.

EJEMPLO 4

Magnesia.....	(-150 mallas)	50
Otro material Refractario (por ejemplo alúmina o sílice).....	(-100 ")	20
20. Vidrio pulverizado.....	(-200 ")	3
Ferrosilicio.....	(-200 ")	34
Aluminio pulverizado.....	(-100 ")	14
Fluoruro.....		4
Agente oxidante (por ejemplo nitratos u óxido de hierro).....	(- 60 ")	15
25. Bentonita.....		7
Pez rubia.....		3

Se mezclan 100 partes de la mezcla anterior con 25 partes de alcohol isopropílico, exactamente como en el Ejemplo 1.

Las composiciones así obtenidas, presentan la forma de pas-

30. tas o lechadas que pueden aplicarse, con preferencia por rociado,



a las superficies del metal a someter a tratamiento térmico. La adherencia de las capas resultantes a las superficies metálicas, es muy buena, la cohesión a la capa aplicada se le comunica por el contenido de la resina y bentonita.

5. El gel se incluye en la composición como agente de suspensión y, aunque puede aparecer el posado parcial de los componentes sólidos, la redispersión puede realizarse fácilmente.

10. La eficiencia anti-oxidante de las composiciones anteriores, puede demostrarse por los resultados de los ensayos siguientes. Durante una hora se calentaron en un horno a 1100°C muestras cilíndricas de acero de 25,4 mm de dímetro y de unos 100 g de peso. Esto dió por resultado la oxidación superficial de las muestras en grado tal que
15. el 10 % del metal se perdía en forma de escorias. Se comprobó que estas pérdidas se reducían apreciablemente, por lo menos en un 85 %, cuando se sometían muestras exactamen-
te similares al mismo caldeo después de rociar las superfi-
cies con cualquiera de las composiciones indicadas en los
20. Ejemplos 1, 2 y 3 anteriores. (Como es natural, con las dos primeras composiciones que contienen alcohol isopropí-
lico, deben adoptarse precauciones adecuadas). Muestras de acero análogas, revestidas con la composición del Ejemplo 4, pudieron resistir un tratamiento térmico a 1300°C durante
25. un período análogo, sin experimentar una oxidación más severa. Es notable el que este grado de protección lo propor-
cione una capa de un espesor tan reducido como 0,64 mm de estas nuevas composiciones. De hecho, el aumentar el espe-
sor de la capa por encima de 0,64 mm. proporciona una pro-
30. tección muy poco mayor contra la oxidación superficial.



1964

- Hay que indicar que en el caso de fórmulas que utilicen un medio acuoso, la duración de las composiciones en almacén, puede ser reducida, a causa de la reacción química entre los componentes. Estas reacciones pueden evitarse o reducirse al mínimo por la adición de nuevos componentes, para controlar el pH de la fase acuosa. Por ejemplo, el Ejemplo 3 emplea ácido bórico y ortofosfato monosódico como agentes amortiguadores. La corrosión de componentes tales como el ferrosilicio, puede inhibirse en mayor grado revistiéndolos previamente, por ejemplo con resinas insolubles.
- 5.
- 10.

- Las nuevas composiciones protectoras de acuerdo con este invento, son adecuadas, por tanto, para la aplicación a tochos, planchas y lingotes que hayan de calentarse antes de someterse a trabajos en caliente. Las composiciones son útiles también para proteger las superficies de artículos metálicos terminados que hayan de someterse a tratamientos térmicos, por ejemplo las herramientas que se han moldeado y mecanizado a su tamaño, pero que han de re-venirse, templarse o tratarse de otro modo.
- 15.
- 20.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Suiza, con fecha 7 de noviembre de 1963, nº 44025/63, acogiéndose, por lo tanto a los benefi-
- 25.
- 30.

3 5715



1961

- cios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "METODO PARA EVITAR LA OXIDACION SUPERFICIAL EN PLANCHAS, LINGOTES O TOCHOS METALICOS"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1º.- Método para evitar la oxidación superficial en planchas, lingotes o tochos metálicos, caracterizado porque se aplica a la superficie de los objetos a proteger, antes de ser estos introducidos en los recintos de tratamiento térmico, una pintura, que comprende un material fácilmente oxidable, un material refractario, un material fusible productor de esmalte y un soporte líquido.
10. 2º.- Método, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la pintura comprende un agente de dispersión y un adhesivo.
15. 3º.- Método, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material fácilmente oxidable es ferro silicio.
20. 4º.- Método, según reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el material refractario es alúmina, sílice o magnesia, finamente divididas.
25. 5º.- Método, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el material fusible formador de esmalte es vidrio pulverizado.
30. 6º.- Método, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la pintura comprende componentes que reaccionan entre sí exotérmicamente, al calentarse.
- 7º.- Método, según reivindicación 6ª, caracterizado

305715



porque los materiales que reaccionan entre sí exotérmicamente comprenden un elemento reductor y un agente oxidante.

5. 8ª.- Método, según reivindicación 7ª, caracterizado porque el agente oxidante es un nitrato o clorato de un metal alcalino o alcalino térreo, óxido de hierro o dióxido de manganeso.

10. 9ª.- Método, según reivindicación 8ª, caracterizado porque el agente oxidante comprende además alúmina finamente dividida.

10ª.- Método, según reivindicación 9ª, caracterizado porque el agente oxidante contiene además un fluoruro.

11ª.- Método, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el soporte líquido es agua.

20. 12ª.- Método, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el soporte líquido es alcohol ~~isopropílico~~.

13ª.- Método, según reivindicación 2ª, caracterizado porque el agente de dispersión es un gel de alquil amonio montmorillonita.

25. 14ª.- Método, según reivindicación 2ª, caracterizado porque el adhesivo es una arcilla de betonita, o una goma, o una resina.

25. 15ª.- Método para evitar la oxidación superficial en planchas, lingotes o tochos metálicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

6 NOV. 1964

FOSECO TRADING A. G.

J. GOMEZ ACERBO Y MODEI

n.º