



1<sup>er</sup>. CERTIFICADO DE ADICION.

=====  
Your Order Nº 4517 - ES.250B  
=====

328009

328009

*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 305.715, concedida el 20 de Febrero de 1965, por: "METODO PARA EVITAR LA OXIDACION SUPERFICIAL EN PLANCHAS, LINGOTES O TOCHOS METALICOS".

*Solicitante:* FOSECO TRADING A.G., entidad suiza, residente en : Langenjohnstrasse 9, Postfach, Chur 2, Graubunden, Suiza.

Este invento se refiere al tratamiento de metales y, más especialmente, a medios para evitar o reducir la oxidación superficial de objetos metálicos, tales como planchas, lingotes o tochos durante

5. el tratamiento térmico aplicado a los mismos.

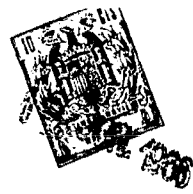


- En la industria de tratamiento de los metales, es corriente el que éstos se sometan a distintas operaciones térmicas, por ejemplo, para el revenido y/o la eliminación de tensiones internas, o en combinación con las operaciones de trabajo. Durante este tratamiento térmico, las superficies de los metales están especialmente expuestas a experimentar los efectos de los fenómenos de oxidación, por ejemplo, la formación de una capa de óxido del metal en la superficie del objeto metálico, y/o la oxidación selectiva de un componente de aleación. Este último fenómeno tiene como ejemplo, especialmente, la descarburización superficial de los aceros u otras aleaciones ferrosas. Los efectos pueden acusarse por la formación de una incrustación u óxido o, en el caso de descarburización, por la creación de una capa superficial que ha cambiado las características químicas y físicas y que luego, por tanto, ha de eliminarse por tratamiento mecánico. Las pérdidas de metales que se producen de este modo, pueden ser elevadas y, por tanto, muy costosas. Así, por ejemplo, un tocho o plancha de acero, antes de moldearlo en carril o láminas, comúnmente se coloca en un horno denominado de tratamiento térmico en el que se calienta de modo uniforme. El horno ha de abrirse desde luego para retirar el tocho o plancha. La oxidación y posiblemente la descarburización, se realiza en tal caso y la pérdida de metal por esta causa puede llegar a ser del 3% en peso del metal. Es, pues, de importancia capital el encontrar algún medio para resguardar
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



las superficies metálicas de una atmósfera oxidante durante cualquier tratamiento térmico.

- Es bien sabido que, con objeto de reducir estas pérdidas por oxidación, las pequeñas piezas fundidas pueden someterse al tratamiento térmico necesario en una atmósfera inerte o no-oxidante, controlada. Aunque este procedimiento ha tenido bastante éxito en muchos casos y desde luego se aplica en grado bastante elevado, tiene inconvenientes que le hacen objeto de objeciones en su aplicación general. Una atmósfera evidentemente no-oxidante para su empleo, es una atmósfera de nitrógeno, pero ésta posiblemente puede dar origen a efectos secundarios indeseables, tales como la nitruración del acero cuando se calienta en atmósfera de nitrógeno. En lugar del nitrógeno puede utilizarse el argón, pero desde luego es muy costoso. En cualquier caso, es necesario un equipo de precio elevado, tal como un aparato de control de la corriente gaseosa y hornos de construcción especial en los que el aire puede evitarse que penetre por inducción. Los hornos en los que la atmósfera puede controlarse, son adecuados para calentar pequeños objetos, tales como herramientas, pero no resulta práctico el empleo de dichos aparatos para el caldeo de objetos, tales como tochos, planchas y lingotes que pueden pesar algunas toneladas. Además, si el objeto metálico ha de retirarse del horno mientras está todavía calentado, por ejemplo, un lingote de acero o una plancha o tocho para su laminación, puede todavía realizarse una oxidación relativamente enérgica al
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



exponerlo a la atmósfera.

- Se han desarrollado medios distintos para proteger las superficies de artículos metálicos a calentar. Así, es conocido el aplicar a las superficies de metal antes de someterlas al tratamiento térmico, una pintura adecuada. Estas pinturas pueden incluir materiales que se oxiden con preferencia (por ejemplo, aluminio, ferro-silicio o silicio pulverizados) y se destinan a funcionar "a fondo perdido".
5. Otros tipos de pintura dependen de la exclusión física de la atmósfera de la superficie, por la capacidad de sus componentes para formar un esmalte o vidriado al calentarse. Los materiales empleados en estas pinturas, son mezclas de varios óxidos, escorias, sílice y vidrio molido refractarios. Los materiales preferencialmente oxidados que antes se indican, se han incluido también en las preparaciones de formación de esmalte o vidriado. Pueden obtenerse distintos grados de éxito mediante el empleo de estas conocidas pinturas,
  10. que en general se aplican a la superficie metálica en forma de capa del orden de unos 3 mm. Sin embargo, ninguna de ellas se ha comprobado que sea capaz de reducir en alto grado las pérdidas de oxidación, aunque en algunos casos aislados, la pérdida de metal experimentada se ha reducido hasta en un 70%. Una reducción en las pérdidas de esta magnitud, se considera, sin embargo, insatisfactoria dado que el grado de oxidación todavía experimentado, va acompañado inevitablemente, en el caso de los aceros, por la decarburización superficial con lo cual se hace necesaria
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

328009

- 5 -



una operación mecánica para la eliminación de la capa descarburizada.

- En relación con esto, puede observarse que cuando hay que obtener una protección mecánica, por ejemplo, por un esmalte, es importante que no existan fisuras ni pequeños orificios en la capa de protección ya que, si existen, la oxidación y el efecto de carburador tiende a distribuirse por debajo del esmalte mucho más allá de la fisura o del pequeño orificio.
- 5.
10. Constituye un objeto de este invento, el proporcionar una composición que, aplicada a los artículos metálicos a tratar, proporciona un grado de protección apreciablemente mejorado, contra la oxidación superficial y la descarburización de la superficie durante el tratamiento térmico, de tal modo que el grado de formación de óxido metálico residual es como máximo el 20% en peso del que se presentaría si no se adoptaran medidas de precaución, o sea se evitan por lo menos los 4/5 de la pérdida normal con un grado elevado de consistencia. La oxidación residual es, por tanto, de un nivel tan reducido que puede llegar a ser completamente innecesario el realizar trabajo mecánico alguno en la superficie para retirar las capas o estratos oxidados o descarburizados.
- 15.
- 20.
25. Se ha comprobado, como resultado de investigaciones y experimentos considerables, que una capa protectora, con objeto de poder conseguir un éxito de esta naturaleza, ha de ser capaz de formar una película continua sobre la superficie del artículo metálico, que sea impermeable a los gases y que se adhiera
- 30.



- enérgicamente a la superficie metálica. Se ha descubierto también que para una temperatura superior a 1100°C por ejemplo, la composición de revestimiento ha de prepararse de tal modo que la capa aplicada no se funda por completo para formar un esmalte, dado que en tal caso, la película actúa como un portador de ión óxido, y el flujo o la incrustación pueden resultar desde luego muy severos. En algunos casos esto puede ser peor que en una muestra análoga sin tratar. Además, como cuestión práctica, la composición utilizada para aplicar la capa, ha de tener una fluidez tal que pueda aplicarse por pulverización, inmersión, pintura o cualquier otro método convencional.
5. Constituye un objeto de este invento, el proporcionar un método perfeccionado para tratar los lingotes y tochos, con objeto de reducir al mínimo o inhibir la oxidación superficial, que utilice composiciones nuevas para su aplicación a las superficies metálicas.
10. De acuerdo con una primera característica de este invento, se proporciona como composición nueva de materiales para aplicación a la superficie de tochos, lingotes y otros artículos de metal, una composición que contiene ferro-silicio, material refractario finamente dividido que incluya hidróxido de aluminio, y un material fusible formador de esmalte.
15. De acuerdo con otra característica de este invento, se proporciona un procedimiento para el tratamiento de tochos, lingotes y otros artículos metálicos, a fin
- 20.
- 25.
- 30.



de reducir o inhibir la oxidación superficial durante el tratamiento térmico de los mismos, que comprende el aplicar a la superficie de ellos una capa de una composición que contenga ferro-silicio, material refractario finamente dividido que incluye hidróxido de aluminio, y un material fusible formador de esmalte.

5. En una forma preferida, dicha composición incluye también un fluoruro.

10. Generalmente es muy conveniente aplicar la composición mencionada en forma de dispersiones, suspensiones, o lechadas, y por esta razón es deseable el incluir a la composición al aplicarla, además de un soporte líquido para los ingredientes sólidos, un agente de suspensión (o sea un agente que ayude a

15. mantener los ingredientes en forma de partículas, en suspensión en el soporte líquido). Frecuentemente, es también deseable incluir una substancia adhesiva que ayude a fijar la capa aplicada a la superficie metálica.

20. En una forma determinada de este invento, la composición incluye además ingredientes que, al calentar el metal revestido, reaccionan entre sí exotérmicamente. Se comprueba que, de este modo, se facilita la fusión del material formador de esmaltes y pueden obtenerse resultados superiores.

25. Con referencia a estos distintos ingredientes:  
El ingrediente ferro-silicio, es bien conocido y no precisa consideraciones.

30. El ingrediente hidróxido de aluminio, puede ser el compuesto de la fórmula  $Al(OH)_3$  o una alúmina hidratada, tal como la bauxita,  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ .



5. El hidróxido de aluminio ha de distinguirse de la alúmina  $Al_2O_3$ , y se comprueba que el hidróxido de aluminio no puede sustituirse satisfactoriamente por la alúmina a pesar del hecho de que al calentarse, el hidróxido de aluminio se convierte probablemente en alúmina. Se cree que ésto se debe a que la alúmina así formada "in situ", se halla en una condición relativamente más reactiva que la alúmina añadida como tal en la formulación de la composición.
10. El material refractario finamente dividido, además del hidróxido de aluminio, puede ser, por ejemplo, alúmina, sílice, por ejemplo, sílice porfirizada, magnesia u otro óxido refractario o mezcla de cualesquiera de estos materiales, o cualquier otro material refractario, tal como un silicato refractario.
15. El material fusible formador de esmalte, puede ser vidrio pulverizado o cualquier material conocido en esencia para su empleo como material cerámico vidriado. Estos son corrientemente, mezclas de silicatos, boratos o fosfatos con óxidos metálicos, por ejemplo, óxido de hierro u óxido de plomo. Pueden emplearse también agentes de escorificación conocidos por su uso en la industria del hierro y del acero.
20. Cuando, como se prefiere, la composición presenta la forma de una suspensión, dispersión o lechada en un soporte líquido, puede utilizarse cualquier soporte líquido. En general se prefiere el agua desde el punto de vista de la conveniencia y de la economía. Puede emplearse cualquier otro líquido volátil o inflamable, por ejemplo, un alcohol, pero
- 25.
- 30.



estos últimos son en general menos preferibles por introducir riesgos de incendio y explosión.

- El agente de suspensión puede ser cualquier compuesto conocido en esencia, tal como una montmorillonita, bentonita u otra arcilla, o un coloide orgánico, tal como carboximetil celulosa sódica. Los adhesivos presentes en la composición, pueden ser gomas o resinas o una mezcla de ellas.
- 5.

- Cuando se desee que la composición contenga ingredientes de reacción exotérmica, éstos pueden estar constituidos corrientemente, por una substancia oxidable y un agente oxidante. La primera puede ser ferro-silicio que en todo caso estará presente en la composición, y puede también hallarse presente adicionalmente una proporción de aluminio finamente dividido. El agente oxidante puede ser más convenientemente, un nitrato o clorato de metal alcalino o alcalino térreo, óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), dióxido de manganeso y mezclas de cualesquiera de ellos.
- 10.
- 15.
- 20.

- Como ya se indicó, es corrientemente preferible incluir también una proporción de un fluoruro, por ejemplo de metal alcalino o alcalino térreo, fluoruro de aluminio o un fluoruro mezclado, tal como fluoruro sódico-alumínico, o potásico-alumínico, o un fluoruro complejo, tal como silíco-fluoruro, boro-fluoruro o titanio-fluoruro. Un fluoruro, tal como la criolita reacciona con el ferro-silicio a unos  $1150^\circ\text{C}$ , para proporcionar silicio libre; se cree que este silicio se sitúa en la superficie metálica y actúa con ello
- 25.
- 30.



como barrera, por ejemplo, para la descarburización de metales ferrosos. Cuando se hallan también presentes aluminio y un agente oxidante, el fluoruro puede servir para moderar la reacción entre ellos de modo conocido en esencia.

5.

El hidróxido de aluminio, puede constituir parte del ingrediente refractario, o todo él y con preferencia se halla presente en una proporción del 30% como mínimo, en peso, del ingrediente refractario.

10.

El refractario total, con preferencia, es de 40 a 80% y, más preferiblemente, de 50 a 70% en peso de la composición. El contenido de ferro-silicio puede variar entre amplios límites pero, con preferencia es de 6 a 60% en peso de la composición. La composición fusible

15.

formadora de esmalte o vidriado, se halla con preferencia presente en una proporción de 1 a 65% en peso de la composición; unos límites preferidos cuando el revestimiento es preciso que resista temperaturas elevadas, es de 1 a 15%; las proporciones más elevadas

20.

pueden utilizarse cuando el revestimiento ha de resistir solamente temperaturas inferiores, por ejemplo, de 700 a 1000°C; son adecuadas proporciones de 10 a 50%.

25.

El fluoruro, por ejemplo, la criolita, cuando se halla presente, se utiliza con preferencia en una proporción de 1 a 15% en peso de la composición.

30.

Una composición preferida, de acuerdo con este invento, comprende hidróxido de aluminio, sílice porfirizada, ferrosilicio, vidrio pulverizado y criolita sódica o potásica en las proporciones indicadas

328009



anteriormente y junto con bentonita, por ejemplo, de 2 a 10% en peso, como agente de dispersión.

5. Una mezcla de estos materiales puede amasarse fácilmente con agua para utilizarse en la inmersión, pintura restregado o rociado. Por ejemplo, pueden dispersarse 100 partes en peso de la mezcla de sólidos en 50 partes en peso de agua, para obtener una pintura susceptible de distribuirse con brocha.

10. El ejemplo específico siguiente, servirá para aclarar este invento.

EJEMPLO -

Los ingredientes siguientes atraviesan todos el tamiz normal británico de 200 mallas y se mezclan en los porcentajes ponderales que se indican:

15.	Hidróxido de aluminio	.....	51,0%
	Ferro-silicio	.....	27,0%
	Sílice porfirizada	.....	12,5%
	Bentonita	.....	5,5%
	Vidrio pulverizado	.....	2,0%
20.	Criolita sódica	.....	<u>2,0%</u>
			<u>100,0%</u>

25. Se añaden 60 partes en peso de la mezcla seca a 40 partes en peso de agua y se agita para formar una pintura, que cuando se aplica a las superficies de lingotes de acero, proporciona la protección contra la oxidación a temperaturas de 800 a 1250°C y se utiliza con preferencia cuando la temperatura de tratamiento es de 950 a 1150°C.

30. Las composiciones a que este invento se refiere, tienen las ventajas de que no necesitan



- procedimientos de mezcla complicados, y los sólidos pueden mezclarse y almacenarse en estado seco hasta que se precisen. Así, no existe el peligro de deterioro que a veces es inherente a las preparaciones anteriores a base de agua. Además, las composiciones proporcionan una protección más elevada a las superficies del metal que se somete a tratamiento térmico.
- 5.

- Pueden usarse composiciones análogas a las de este invento, utilizando carburo de silicio en lugar del hidróxido de aluminio característico de este invento. Sin embargo, el hidróxido de aluminio es más económico que el carburo de silicio y tiene una acción menos abrasiva con lo cual ofrece un efecto de desgaste muy inferior en la maquinaria de manejo, tal como los mezcladores.
- 10.
- 15.

- Debe tenerse presente, que las composiciones pueden usarse para proporcionar una barrera entre una superficie metálica y cualquier atmósfera en que el metal haya de calentarse. Por ejemplo, puede ser necesario que un objeto metálico se someta al tratamiento de carburización o que se someta solamente una parte de su superficie; la superficie que no precisa carburización, puede revestirse con la composición, y puede someterse todo el objeto a la temperatura adecuada y a tratamiento atmosférico. La superficie cubierta por las composiciones no se carburizará.
- 20.
- 25.

- Las nuevas composiciones protectoras, de acuerdo con este invento, son adecuadas por tanto, para su aplicación a tochos y lingotes metálicos que han de calentarse antes de someterse a otras operaciones
- 30.



- de trabajo. Las composiciones son también útiles para proteger las superficies de artículos metálicos terminados que han de experimentar tratamiento térmico, por ejemplo, herramientas que han de formarse y trabajarse a máquina para darles su tamaño y que pueden luego recocerse, templarse o tratarse térmicamente de otro modo.
- 5.

- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza
10. 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
15. el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra, con fecha 16 de Junio de 1965, bajo el N<sup>o</sup> 25490/65, acogiéndose, por tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita:
20. 1<sup>er</sup>. Certificado de adición en España: "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal número 305.715, concedida el 20 de febrero de 1965, por: "METODO PARA EVITAR LA OXIDACION SUPERFICIAL EN PLANCHAS, LINGOTES O TOCHOS METALICOS"; caracterizándose por lo siguiente:
25. 1<sup>a</sup>.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal, N<sup>o</sup> 305.715, concedida el 20 de Febrero de 1965, por "Método para evitar la oxidación superficial en planchas, lingotes o tochos metá-
- 30.

328009



licos del tipo que emplean una composición protectora para su aplicación a la superficie de lingotes, tochos u otros artículos metálicos, caracterizadas porque dicha composición protectora contiene ferro-silicio, material refractario finamente dividido que

5. incluye hidróxido de aluminio, y un material fusible formador de esmalte o vidriado.

2ª.- Mejoras, según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque por lo menos, el 30% en peso del material refractario es hidróxido de aluminio.

10.

3ª.- Mejoras, según la reivindicación 2ª, caracterizadas porque el material refractario incluye un óxido refractario.

4ª.- Mejoras, según la reivindicación 3ª, caracterizadas porque el óxido refractario es alumina, sílice o magnesia.

15.

5ª.- Mejoras, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizadas porque el material formador de esmalte o vidriado es vidrio pulverizado.

20.

6ª.- Mejoras, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizadas porque la composición protectora se presenta en forma de dispersión, suspensión o lechada en un medio líquido que contiene agente de suspensión.

25.

7ª.- Mejoras, según la reivindicación 6ª, caracterizadas porque el medio líquido es agua.

8ª.- Mejoras, según la reivindicación 6ª o 7ª, caracterizadas porque el agente de suspensión es una montmorillonita, bentonita u otro gel de

30.



arcilla, o coloide orgánico.

5. 9ª.- Mejoras, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizadas porque en la composición protectora se incluyen ingredientes que reaccionan exotérmicamente.
10. 10ª.- Mejoras, según la reivindicación 9ª, caracterizadas porque la composición protectora contiene un nitrato o clorato de metal alcalino, óxido de hierro o manganeso o una mezcla de cualquiera de ellos.
- 11ª.- Mejoras, según la reivindicación 10ª, caracterizadas porque la composición protectora contiene también aluminio finamente dividido.
15. 12ª.- Mejoras, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª, caracterizadas porque también contiene la composición protectora un fluoruro.
- 13ª.- Mejoras, según la reivindicación 12ª, caracterizadas porque el fluoruro es una criolita.
20. 14ª.- Mejoras, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, caracterizadas porque el material refractario está presente en una proporción de 40 a 80% en peso de la composición.
25. 15ª.- Mejoras, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizadas porque el ferrosilicio se haya presente en una proporción de 6 a 60% en peso de la composición.
30. 16ª.- Mejoras, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 15ª, caracterizadas porque el material formador de esmalte o vidriado está presente en una proporción de 1 a 65% en peso de la composición.



17ª.- Mejoras, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 16ª, caracterizadas porque la composición comprende del 1 al 15% en peso de una criolita.

5. 18ª.- "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 305.715, concedida el 20 de Febrero de 1965, por: "METODO PARA EVITAR LA OXIDACION SUPERFICIAL EN PLANCHAS, LINGOTES O TOCHOS METALICOS"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.
- 10.

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

Madrid,

10 JUN. 1966

FOSECO TRADING A.G.,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODUR

R. P. Firmado: F. Hernández Ruiz