

P.- 41.406

366036

Nº 79770 U.S.
Serial Nº 636.623
Case 1544 Div II
of Spanish Appln
Nº 351.484

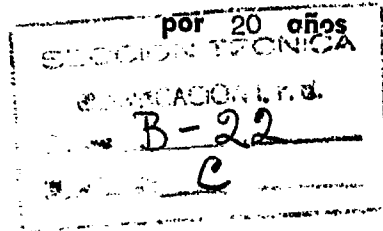
Memoria descriptiva



14 JUN 1969

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de NALCO CHEMICAL COMPANY



entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 180 North Michigan Avenue Chicago, Illinois
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA FORMAR LINGOTES DE ACERO"
(Clase Internacional B22c)



14

Este invento se refiere a un nuevo recubrimiento para utilizarse sobre superficies que han de ser puestas en contacto, y a un método para formar lingotes, en el cual el acero fundido es vertido en moldes cuyas superficies están cubiertas con el recubrimiento.

La práctica en el tratamiento de metales fundidos ha consistido en aplicar un recubrimiento sobre la superficie de los moldes antes de verter metal dentro de los moldes. Esta práctica ha sido seguida extensamente en la industria del acero, en que los moldes de lingotes son recubiertos normalmente antes de la configuración de los lingotes de acero. La finalidad reconocida de todos estos recubrimientos ha sido la de mejorar la calidad de superficie del metal moldeado. La función a realizar para la que la mayor parte de los recubrimientos de moldes están diseñados es la de repeler salpicaduras de metal fundido y evitar que se solidifiquen sobre las paredes del molde.

La superficie del metal solidificado, que resulta de salpicaduras que se adhieren a las paredes del molde, se oxida normalmente con mucha rapidez. Esta oxidación de la superficie más la alta capacidad térmica adquirida al adherirse al molde impide que el metal, que resulta de las salpicaduras, se incorpore en el cuerpo principal del lingote después que el molde ha sido llenado completamente.

El hecho de que el metal de la salpicadura no se incorpora en el cuerpo principal del lingote metálico da como resultado discontinuidades superficiales, que deben ser eliminadas del lingote por combustión, es



carpado, amolado u otros medios apropiados antes de la transformación del lingote en cuerpos configurados o chapas. Si las discontinuidades no son eliminadas por uno de estos tipos de operaciones, darán como resultado defectos en los productos metálicos acabados.

5

Se han ensayado en los procedimientos de la técnica anterior diversas materiales orgánicos e inorgánicos para resolver el problema de los defectos superficiales en metales, que son causados por salpicaduras que se adhieren a las paredes del molde. Se han utilizado con la mayor amplitud alquitrán de hulla, grafito, asfalto y diversas combinaciones de estos materiales y de materiales similares. Todos estos materiales han sido insatisfactorios por el hecho de que la mejora de la superficie metálica que resulta de su utilización ha sido relativamente pequeña en comparación con el gasto y con la dificultad implicados en aplicarlos a los moldes.

10

15

20

25

La inflamabilidad de algunos de los materiales de la técnica anterior es indeseable desde un punto de vista de seguridad y todos los materiales dan como resultado humo y/o emanaciones perjudiciales de una forma u otra. Los materiales que contienen un mayor porcentaje de grafito son los menos inflamables y dan como resultado la menor cantidad de humo; sin embargo, son extremadamente sucios y difíciles de manipular y de aplicar a las paredes del molde.

30

Se han ensayado diversos materiales inorgánicos para utilizarse como recubrimientos de moldes con diferentes grados de éxito, en cuanto a la mejora de la calidad de la superficie del metal. Ninguno de estos mate-



riales ha sido completamente satisfactorio o aceptable para la industria del acero, debido a inclusiones no metálicas, que éstos tienen una tendencia a introducir en el metal.

5 De acuerdo con el presente invento, se crea un procedimiento para preparar una composición de recubrimiento, caracterizado por mezclar sales de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo de ácido húmico y un agente aglutinante.

10 El recubrimiento está caracterizado por ser extremadamente adherente a las superficies de los moldes cuando es aplicado con brocha, por pulverización, o por otros métodos apropiados, a un molde que está a una temperatura desde la temperatura ambiente hasta 482° C. El recubrimiento es extremadamente eficaz para repeler salpicaduras de metales fundidos e impedir su adherencia a la superficie del molde.

15 El recubrimiento de molde del presente invento lo hace extremadamente útil en un procedimiento en el que se forman lingotes de acero. Los lingotes se forman vertiendo acero fundido en un molde de hierro colado que está recubierto con el recubrimiento del presente invento.

20 El recubrimiento del presente invento, particularmente cuando el recubrimiento es aplicado a los moldes a una temperatura elevada, contiene preferiblemente un agente aglutinante además del ácido húmico o de las sales de ácido húmico.

25 Las sales de metal alcalino de ácido húmico que son útiles, son humato de sodio, humato de potasio, --

14 JUN



y humato de amonio. Para los fines de este invento, se -
considerará que el término "sal de metal alcalino" in--
cluye sales de amonio.

5 Estas sales de metal alcalino-térreo de áci-
do húmico que son particularmente útiles en el presente -
invento son humato de calcio y humato de magnesio.

10 Las sales de humato que son útiles en el pre-
sente invento son productos de la reacción de ácido húmi-
co con hidróxidos de metal alcalino o de metal alcalino-
térreo o con amoniaco. Los ácidos húmicos son un grupo -
genérico de ácidos que se derivan del humus, que está - -
concentrado con la mayor frecuencia en la capa superior -
de la tierra y contiene los productos de descomposición -
orgánicos de vegetación y de otros organismos. Manantia-
15 les de ácido húmico son la turba, el lignito y simila- -
res.

20 Uno de los manantiales preferidos del ácido
húmico para utilizarse en el invento presente es la leo-
nardita, que se encuentra frecuentemente en asociación --
con lignito. La leonardita es extraída principalmente --
en Bowman County, North Dakota, Divide County, North - -
Dakota y en y alrededor de Alpine, Texas. Los análisis -
espectrales han indicado que la leonardita es genéricamen-
te una mezcla de ácido húmico y de sales del mismo. Se -
25 considera que la leonardita está constituida por una gran
molécula polimérica de anillos condensados que contiene -
grupos carboxilo; sin embargo, no se ha probado de mane-
ra concluyente la naturaleza exacta de la molécula.

30 Una muestra típica de leonardita, que está -
compuesta por sales de calcio, sodio, magnesio, potasio,



14 JUN

etc. de ácidos orgánicos complejos, y ácido orgánico libre, tiene como análisis parcial el siguiente:

| Ash | C | H | N | O |
|-------|-----------------------|------------------------|-------------------------|-------|
| 14,01 | 48,75-53,98 | 3,79-4,70 | 1,25 | 31,99 |
| | <u>CH₃</u> | <u>CH₃O</u> | <u>CH₃CO</u> | |
| | 1,26 | 0,44 | 0,38 | |

El peso equivalente de la anterior muestra de leonardita se determinó que era 256.

Con el fin de sinterizar las sales de humato de este invento solo es necesario añadir un hidróxido de metal alcalino o de metal alcalino-térreo, o amoniaco al ácido húmico. La reacción de formación de sal se lleva a cabo preferiblemente en la presencia de agua. Una sal de humato más preferida es el humato de sodio y más preferiblemente la leonardita de sodio.

El agente aglutinante particular para utilizarse en el presente invento no es crítico, excepto que debe ser uno que sea capaz de adherirse a una superficie de metal caliente o fría cuando es aplicado en forma de pulverización o de gotitas. Agentes aglutinantes orgánicos preferidos son ácido lignosulfónico, sales de metal alcalino de ácido lignosulfónico, sales de metal alcalino-térreo de ácido lignosulfónico, azúcares y dextrinas. En una realización particularmente preferida del presente invento, el agente aglutinante orgánico utiliza-



do es lignosulfonato de sodio.

Los azúcares que se pueden utilizar en el presente invento son cualquiera de los materiales que tienen la fórmula general $(C_nH_{2n}O_n)$. Estos materiales son clasificados generalmente como carbohidratos, monosacáridos, furanósidos o piranósidos. Una amplio margen de estos materiales han probado ser útiles como aglutinantes orgánicos en el recubrimiento de moldes del presente invento. Los más preferidos de los azúcares para utilizarse en el presente invento son los monosacáridos.

Los glicoles son útiles como agentes auxiliares en la aglutinación orgánica, ya que aumentan el punto de ebullición de la mezcla cuando ésta se utiliza en forma de una suspensión acuosa. La suspensión acuosa tiene entonces menor tendencia a las salpicaduras cuando se aplica a una superficie de molde caliente. Se considera que los glicoles son el grupo de alcoholes diatómicos de la serie alifática. El material más preferido de esta serie para utilizarse en el presente invento es el etilenglicol. El etilenglicol es también útil como un agente que disminuye el punto de congelación para utilizarse cuando el recubrimiento de molde es transportado o utilizado en forma de una mezcla acuosa en climas fríos.

Los lignosulfonatos que son útiles en el presente invento son las sales de amonio, de metal alcalino y de metal alcalino-térreo de ácido lignosulfónico y los ácidos lignosulfónicos propiamente dichos. Son bien conocidos en el ramo los métodos de fabricación de ácido lignosulfónico y de diversas sales de lignosulfonato. Métodos apropiados para la producción de ácido ligno



sulfónico y para el aislamiento de diversas sales de lignosulfonato están dadas por Freidrich Emil Brauns en la CHEMISTRY OF LIGNIN, publicada en 1952 por la Academic Press, Inc. de Nueva York. Un método particular para aislar ácido lignosulfónico y fabricar las diversas sales de lignosulfonato está descrito en las páginas 111 a 125.

Todas las diversas sales de amonio, de metal alcalino y de metal alcalino-térreo y los ácidos libres son útiles para la práctica del invento. Los lignosulfonatos preferidos son los lignosulfonatos de amonio, de sodio y de calcio y combinaciones de los mismos.

Para recubrir moldes con la mezcla del presente invento, la mezcla puede ser insuflada o espolvoreada sobre la superficie del molde en forma de un polvo seco, o puede ser aplicada a la superficie en forma de una solución acuosa por medio de aplicación con brocha, inmersión, vertido, pulverización u otros medios apropiados. En una realización preferida del invento, la mezcla se encuentra en forma de una suspensión acuosa que consiste en desde aproximadamente 20 % hasta aproximadamente 80 % en peso de la mezcla del presente invento, y desde aproximadamente 20 % hasta aproximadamente 80 % en peso de agua. Más preferiblemente, la suspensión acuosa contiene desde aproximadamente 30 % hasta aproximadamente 60 % en peso de la mezcla del invento, y desde aproximadamente 40 % hasta aproximadamente 70 % en peso de agua. En una realización del presente invento, la suspensión contiene aproximadamente 40 % de la mezcla del presente invento y aproximadamente 60 % de agua.

Los moldes para lingotes son recubiertos -



usualmente en caliente, a una temperatura entre aproximadamente 93° C y aproximadamente 427° C. Sin embargo, -- el recubrimiento del presente invento puede ser utilizado a temperaturas que oscilan desde la temperatura ambiente hasta temperaturas superiores a 538° C. La temperatura -- más preferida para recubrir cuando se utiliza una suspensión acuosa es de aproximadamente 149° C. Se prefiere esta temperatura ya que proporciona un recubrimiento eficaz con un mínimo de salpicaduras, y de desprendimiento violento de vapor de agua con la consiguiente pérdida de material.

Se ha encontrado que un amplio margen de composiciones son útiles en el presente invento. Preferiblemente, el ácido húmico o la sal de ácido húmico deberán estar presentes en una cantidad desde aproximadamente 20 % hasta aproximadamente 80 % en peso de la mezcla seca. Más preferiblemente, el ácido húmico o la sal de ácido húmico deberán estar presentes en una cantidad desde aproximadamente 30 % hasta aproximadamente 60 % en peso. En una realización del invento, la sal de ácido húmico es humato de sodio, presente en una cantidad igual a aproximadamente 40 % en peso de la mezcla seca.

Otros agentes auxiliares útiles pueden ser añadidos a la mezcla en menores cantidades en una suspensión acuosa. Se efectúa la adición de estos agentes auxiliares para mejorar las propiedades de la suspensión en cuanto a características tales como estabilidad frente a las bacterias y el punto de congelación.

Se han utilizado una variedad de bactericidas en cantidades menores de 1 % en peso, para aumentar --



la estabilidad de la mezcla en una suspensión acuosa. --
Desde luego, se sobrentiende que el invento no está limi-
tado a la utilización de ningún bactericida particular ni
a ninguna cantidad particular de bactericida. Se puede --
5 utilizar uno cualquiera de un cierto número de agentes co-
nocidos para inhibir el crecimiento de las bacterias en --
un sistema acuoso que tiene alta concentración de agentes
aglutinantes orgánicos tales como azúcares.

Otros agentes auxiliares útiles que se pue-
10 den utilizar en una suspensión acuosa de la mezcla del --
presente invento son agentes que disminuyen el punto de --
congelación, para utilizarse cuando la suspensión es trans-
portada o utilizada en climas fríos. Los glicoles son --
particularmente útiles como agentes que disminuyen el --
15 punto de congelación para utilizarse en el presente inven-
to, tal como se ha indicado anteriormente. Un glicol par-
ticularmente preferido es el etilen-glicol.

El invento se comprenderá mejor con refe--
rencia al siguiente ejemplo.

20 EJEMPLO.-- Una composición típica de recu-
brimiento de moldes del presente invento está constituida
de la siguiente manera:

25

30



| | <u>Componente</u> | <u>Porcentaje en peso</u> |
|---|------------------------------|---------------------------|
| | Agua | 59,5 |
| | Humato de sodio | 16,5 |
| 5 | Lignosol X-D (⌘) | 13,5 |
| | Material caústico cristalino | 0,15 |
| | Etilen-glicol | 10,2 |
| | Pentaclorofenol | 0,15 |

10 (⌘) El lignosol X-D es un lignosulfonato de metal alcalino-térreo con el siguiente análisis típico.

| | <u>Ingrediente</u> | <u>Porcentaje</u> |
|----|--|-------------------|
| 15 | Humedad | 4 |
| | Cal en forma de CaO | 0,4 |
| | Cenizas | 20,0 |
| | Cuerpos reductores | 20,0 |
| | Azufre | 5,6 |
| 20 | Hierro (máximo) | 0,05 |
| | Insolubles (Solución al 27 %) Volumen | 0,4 |
| | Metoxilo | 7,4 |
| | Azufre de sulfonato | 3,5 |
| 25 | Sodio, como Na | 6,1 |

30 El humato de sodio que se utilizó en la preparación de este recubrimiento para moldes fué preparado tratando con material caústico un lodo de leonardita cruda. Se añadió una pequeña cantidad de material caústico



co cristalino al recubrimiento de molde para proporcionar un exceso de sodio para reaccionar con cualquier cantidad de ácido húmico o lignosulfónico procedente del humato de sodio o del lignosol, y para producir una mezcla de recubrimiento a un pH superior a 9,5. Se encontró que era de seable mantener un pH superior a 9,5 para la adherencia a las paredes del molde cuando el recubrimiento era aplicado en la forma de una pulverización.

El recubrimiento fué aplicado a una serie de más de 100 moldes para lingotes. Diversos aceros al carbono y de aleación, que se preparan en un horno de oxígeno básico, fueron vertidos dentro de las paredes del lingote y se realizaron análisis metalurgicos con los lingotes que se formaron. Se encontró que todos los lingotes tenían propiedades de superficie que eran superiores a las de los lingotes formados en moldes no recubiertos y a las de los lingotes que se formaron en moldes en los que se utilizó un recubrimiento grafítico de molde de la técnica anterior. Los lingotes fueron ensayados también en cuanto a la presencia de inclusiones no metálicas que pudieran haber resultado del recubrimiento del molde. No se descubrieron inclusiones desusadas y se obtuvo la conclusión de que el recubrimiento del molde no tenía efecto perjudicial sobre el acero. Además, no se observó acumulación del recubrimiento sobre los moldes después de haber sido separado el molde.

Aunque el presente invento se refiere principalmente a un recubrimiento de moldes y a un método de formar lingotes de acero, se puede lograr una superficie mejorada para ponerse en contacto con cualquier metal fun



14

5 dido, recubriendo la superficie con un compuesto de ácido
húmico o con una mezcla de un compuesto de ácido húmico -
con otros agentes auxiliares útiles, tal como se describe
anteriormente. Un ejemplo específico de una superficie -
que puede ser mejorada utilizando los recubrimientos del
presente invento es la superficie de machos y de moldes -
de arena o cerámicos para utilizarse en la colada de meta
les. Otro ejemplo de una superficie recubierta es la su-
perficie de crisoles de grafito o cerámicos para utilizar
se en la fusión de metales fundidos o para contenerlos.

10 Esta solicitud que corresponde a la presen
tada en los Estados Unidos de América, el 8 de mayo de --
1.967, bajo el número 636.623, se acoge a los beneficios
del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad In--
dustrial.

20

- REIVINDICACIONES -

25

Los puntos de Invención, propia y nueva, que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten
te de Invención, en España, por VEINTE años, son los si--
guientes:

30

14 JUN 1969

1.- Un procedimiento para formar lingotes de acero vertiendo acero fundido en un molde, caracterizado por recubrir el molde antes de verter el acero con un compuesto de ácido húmico.

5 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por recubrir el molde antes de verter el acero con una capa de recubrimiento que comprende una mezcla de sales de metales alcalinos y/o alcalinotérreos del ácido húmico y un agente alquitinante.

10 3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el agente aglutinante se selecciona de entre el ácido lignosulfónico, sales de metales alcalinos del ácido lignosulfónico, sales de metales alcalinotérreos del ácido lignosulfónico, azúcares y glicoles.

15 4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el agente aglutinante es lignosulfonato de sodio.

20 5.- Un procedimiento para formar lingotes de acero.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

25

30



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

5

14 JUN 1969
Madrid,
P.A.
Alberto de Elizaburo
Por Poder

10

15

20

25

30