

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 630 030**

51 Int. Cl.:

**C23D 5/00** (2006.01)

**C09K 15/02** (2006.01)

**C21D 1/70** (2006.01)

**B21B 25/04** (2006.01)

**C10M 173/02** (2006.01)

**C10M 113/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.07.2011 PCT/JP2011/066008**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.01.2012 WO12008501**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2011 E 11806831 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017 EP 2594661**

54 Título: **Agente antioxidante, proceso para producir agente antioxidante y proceso para producir material metálico**

30 Prioridad:

**16.07.2010 JP 2010162159**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**17.08.2017**

73 Titular/es:

**NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION (100.0%)  
6-1, Marunouchi 2-chome  
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8071, JP**

72 Inventor/es:

**SHIMODA, KAZUHIRO;  
YAMAKAWA, TOMIO;  
MURAMATSU, KOJI;  
INOUE, YUJI;  
NISHIMORI, JUNICHI;  
HIDAKA, YASUYOSHI;  
MATSUMOTO, KEISHI;  
KATO, TAKAHISA y  
AKIYAMA, SHUICHI**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 630 030 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Agente antioxidante, proceso para producir agente antioxidante y proceso para producir material metálico

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un agente antioxidante, a un proceso para producir el agente antioxidante y a un proceso para producir un material metálico. Más particularmente, se refiere a un agente antioxidante ideado para ser aplicado a la superficie de un material metálico que se ha de calentar, a un proceso para producir el agente antioxidante y a un proceso para producir un material metálico.

Antecedentes

10 El documento JP2007-314780 (documento de patente 1) describe una composición lubricante para trabajos de extrusión en caliente y el documento WO2007/122972 (documento de patente 2) o EP 2014747 A1 describe una composición lubricante para trabajo plástico en caliente. Las composiciones lubricantes descritas en estos documentos de patentes contienen una pluralidad de fritas de vidrio que tienen puntos de reblandecimiento diferentes y se aplican a un material de partida que se ha de someter a trabajo plástico en caliente.

Descripción de la invención

15 Las composiciones lubricantes descritas en los documentos de patentes 1 y 2 evitan que se formen en alguna extensión óxidos (denominados en lo sucesivo costra) sobre la superficie de un material de partida calentado. Sin embargo, incluso si se usan estas composiciones lubricantes, también se produce costra sobre la superficie del material de partida calentado.

20 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un agente antioxidante para evitar la producción de costra sobre la superficie de un material metálico de partida calentado, más eficazmente que los agentes antioxidantes convencionales.

25 El agente antioxidante de acuerdo con la presente invención contiene una pluralidad de fritas de vidrio que tienen puntos de reblandecimiento diferentes y un compuesto inorgánico que tiene un punto de fusión no mayor que 600°C. Se pretende que el agente antioxidante de acuerdo con la presente invención sea aplicado a la superficie de un material metálico de partida que ha de ser calentado.

30 En el agente antioxidante de acuerdo con la presente invención, el compuesto inorgánico y las fritas de vidrio se reblandecen en este orden con el incremento de la temperatura del material metálico de partida y el compuesto inorgánico reblandecido y las fritas de vidrio cubren la superficie del material metálico de partida. Por lo tanto, el agente antioxidante de acuerdo con la presente invención evita que se produzca costra sobre la superficie del material metálico de partida.

Preferiblemente, el compuesto inorgánico es una sal inorgánica y/o un óxido inorgánico que tienen, cada uno, un punto de fusión de 400 a 600°C. De acuerdo con la presente invención, el compuesto inorgánico es ácido bórico y/u óxido de boro.

35 De acuerdo con la presente invención, la pluralidad de fritas contiene fritas de vidrio de temperatura alta y fritas de temperatura de temperatura media. La viscosidad a 1.200°C de las fritas de vidrio de temperatura alta es  $2 \times 10^2$  a  $10^6$  dPa.s. La viscosidad a 700°C de las fritas de vidrio de temperatura media es  $2 \times 10^2$  a  $10^6$  dPa.s.

40 Las fritas de vidrio de temperatura alta, las fritas de vidrio de temperatura media y el compuesto inorgánico se reblandecen en intervalos de temperatura diferentes. Por lo tanto, el agente antioxidante cubre la superficie del material metálico de partida en un intervalo de temperatura más ancho que el agente antioxidante convencional. Por esta razón, es menos probable que se produzca costra sobre la superficie del material metálico de partida. En esta descripción, "viscosidad" significa la denominada "viscosidad estática".

Preferiblemente, el agente antioxidante contiene además una sal de metal alcalino.

En este caso, se restringe el cambio permanente de la viscosidad del agente antioxidante.

45 Preferiblemente, el agente antioxidante contiene además una sal insoluble de un metal del grupo 2. Preferiblemente, la sal insoluble del metal del grupo 2 es carbonato magnésico y/o carbonato cálcico.

En este caso, se restringe el cambio permanente de la viscosidad del agente antioxidante.

50 El proceso para producir el agente antioxidante de acuerdo con la presente invención incluye una etapa de producir una composición mezclada triturando y mezclando la pluralidad de fritas de vidrio que tienen puntos de reblandecimiento diferentes, el ácido bórico y/u óxido de boro y agua usando un dispositivo de trituración, y una etapa de producir el agente antioxidante mezclando con la composición mezclada agua que tiene una temperatura no mayor que la temperatura normal.

En este caso, es menos probable que cristalice el ácido bórico u óxido de boro disueltos en agua.

5 El proceso para producir un material metálico de acuerdo con la presente invención incluye una etapa de aplicar el agente antioxidante antes descrito a la superficie de un material metálico de partida y una etapa de calentamiento del material metálico de partida al que se ha aplicado la composición lubricante. En esta descripción, "calentamiento" incluye calentar para tratar térmicamente (temple, revenido, etc.) el material metálico de partida y calentar para trabajar en caliente el material metálico de partida. El trabajo en caliente incluye extrusión en caliente, perforación en caliente, laminación en caliente y forja en caliente.

En este caso, es menos probable que se produzca costra sobre el material metálico de partida calentado.

Breve descripción de los dibujos

10 La figura 1 es un diagrama que muestra la relación entre la viscosidad y la temperatura de un componente contenido en un agente antioxidante de acuerdo con una realización de la presente invención.

la figura 2 es un un diagrama de flujos que muestra un ejemplo de un proceso para producir el agente antioxidante de acuerdo con una realización de la presente invención;

15 la figura 3 es un diagrama de flujos que muestra un ejemplo de un proceso para producir un material metálico de acuerdo con una realización de la presente invención;

la figura 4 es un mapa que muestra imágenes en sección transversal de muestras en el ejemplo 1;

la figura 5A es una fotografía que muestra una imagen en sección transversal de una muestra a la se ha aplicado un agente antioxidante en el ejemplo 2;

20 la figura 5B es una fotografía que muestra una imagen en sección transversal de un tocho redondo al que se ha aplicado un agente antioxidante diferente del de la figura 5A;

la figura 6 es un diagrama que muestra la relación entre la viscosidad de un muestra y el contenido de carbonato potásico en un agente antioxidante en el ejemplo 3; y

la figura 7 es un diagrama que muestra cambios permanentes de viscosidades de muestras en el ejemplo 4.

Mejor modo de realizar la invención

25 A continuación se describirán en detalle realizaciones de la presente invención con referencia a los dibujos adjuntos. En las figuras, se aplican los mismos símbolos a las partes iguales o equivalentes y no se repite la explicación de las partes.

30 Los autores de la presente invención estudiaron la causa para la misma cantidad de costra producida sobre la superficie de un material metálico de partida calentado, incluso si se usa una composición lubricante descrita en el documento 1 o 2. Como resultado del estudio, los autores de la presente invención descubrieron lo que se describe a continuación:

35 (1) No sólo en el intervalo de temperaturas medias y en el intervalo de temperaturas altas en los que la temperatura de calentamiento es mayor que 600°C, sino también en el intervalo de temperaturas bajas en el que la temperatura de calentamiento es no mayor que 600°C, se produce costra sobre la superficie del material metálico de partida. En lo sucesivo, el intervalo de temperatura no mayor que 600°C se denomina "intervalo de temperaturas bajas".

40 (2) Las composiciones lubricantes descritas en los documentos de patentes 1 y 2 contienen la pluralidad de fritas de vidrio que tienen puntos de reblandecimiento diferentes. La pluralidad de fritas se reblandece en el intervalo de temperaturas medias y en el intervalo de temperaturas altas y cubre la superficie del metal. Sin embargo, en el intervalo de temperaturas bajas es menos probable que se reblandezcan las fibras de vidrio. Por lo tanto, en el intervalo de temperaturas bajas, en algunos casos, la superficie del material metálico de partida no está protegida suficientemente por la composición lubricante y la superficie está expuesta parcialmente. Como la porción expuesta está en contacto con el aire exterior, la porción expuesta se oxida y es probable que se produzca costra.

45 (3) El compuesto inorgánico que tiene un punto de reblandecimiento no mayor que 600°C se reblandece en el intervalo de temperaturas bajas y cubre la superficie del metal. Por lo tanto, en el intervalo de temperaturas bajas se puede evitar que se produzca costra sobre el material metálico de partida. Si el agente de reblandecimiento contiene la pluralidad de fritas de vidrio que tienen puntos de reblandecimiento diferentes y el compuesto inorgánico que tiene un punto de fusión no mayor que 600°C, el agente oxidante se reblandece en un intervalo amplio de temperaturas bajas, medias y altas y cubre la superficie del material metálico de partidas. Por esta razón, se puede evitar que se produzca costra sobre la superficie del material metálico de partida.

50 (4) En el caso en que el agente oxidante esté forma de suspensión a temperatura normal y contenga la pluralidad de fritas de vidrio que tienen puntos de reblandecimiento diferentes y el compuesto inorgánico antes descrito, a veces la

viscosidad del agente antioxidante a temperatura normal cambia con el tiempo. Si el agente antioxidante a temperatura normal contiene una sal de metal alcalino, se evita que la viscosidad del agente antioxidante cambie con el tiempo.

- 5 (5) Si el agente antioxidante contiene una sal insoluble de un metal del grupo 2, se evita el cambio permanente a largo plazo de la viscosidad del agente antioxidante. En esta descripción, sal de un metal del grupo 2 es una sal de un metal del grupo 2 de la tabla periódica. También, "insoluble" significa insoluble en agua e "insoluble en agua" significa que la solubilidad en agua a 25°C es no mayor que 1.000 ppm.

El agente oxidante de acuerdo con esta realización se basa en los descubrimientos antes descritos. A continuación se explican los detalles del agente antioxidante.

10 Constitución del agente antioxidante

El agente antioxidante de acuerdo con esta realización contiene una pluralidad de fritas de vidrio que tienen puntos de reblandecimiento diferentes y el compuesto inorgánico que tiene un punto de fusión no mayor que 600°C. En lo sucesivo, el compuesto inorgánico que tiene un punto de reblandecimiento no mayor que 600°C se denomina "compuesto inorgánico de temperatura baja".

- 15 A continuación se explican los detalles de las fritas de vidrio y del compuesto inorgánico.

Fritas de vidrio

La pluralidad de fritas de vidrio se produce por el proceso descrito más adelante. Se mezcla entre sí una pluralidad de componentes inorgánicos bien conocidos que constituyen el vidrio. Se funde la pluralidad de componentes inorgánicos mezclados para producir vidrio fundido. Se enfría rápidamente y se solidifica en agua o aire el vidrio fundido. Si fuera necesario, se tritura el vidrio solidificado. Las fritas de vidrio se producen por las etapas antes descritas.

20 Las fritas de vidrio están en forma de escamas o en forma de polvo. Como se ha descrito antes, las fritas de vidrio contienen la pluralidad de componentes inorgánicos bien conocidos. Por lo tanto, el punto de fusión de las fritas de vidrio no está definido claramente. En el caso en que cada uno de los componentes inorgánicos de las fritas de vidrio se caliente por separado, cada componente inorgánico se licúa en su punto de fusión. Sin embargo, en el caso de fritas de vidrio, cuando aumenta la temperatura, los componentes inorgánicos de las fritas de vidrio empiezan a licuarse a temperaturas diferentes entre sí. Por esta razón, con el incremento de la temperatura, las fritas de vidrio se reblandecen gradualmente. Por lo tanto, en comparación con el caso en que como agente antioxidante se usan los componentes inorgánicos por separado, es probable que las fritas de vidrio producidas fundiendo la pluralidad de componentes inorgánicos se adhieran de modo estable a la superficie del material metálico de partida calentado. Se pueden regular las fritas de vidrio para que tengan una viscosidad conveniente para cubrir la superficie del material metálico de partida.

30 La pluralidad de fritas de vidrio contiene fritas de vidrio de temperatura alta y fritas de vidrio de temperatura media. Las fritas de vidrio de temperatura alta tienen un punto de reblandecimiento mayor que las fritas de vidrio de temperatura media. A continuación, se explican detalles de las fritas de vidrio de temperatura alta y de las fritas de vidrio de temperatura media.

Fritas de vidrio de temperatura alta

35 Las fritas de vidrio de temperatura alta tienen un punto de reblandecimiento alto. El agente antioxidante tiene una viscosidad apropiada en el intervalo de temperaturas altas no mayor que 1.000°C debido a la pluralidad de fritas de vidrio de temperatura alta. El agente antioxidante se puede extender humectantemente sobre la superficie del material metálico de partida y puede cubrir la superficie del metal a un intervalo de temperaturas no mayor que 1.000°C. En este tiempo, el agente antioxidante se adhiere a la superficie del material metálico de partida.

40 En realidad, debido a las fritas de vidrio de temperatura alta, el agente antioxidante evita que la superficie del material metálico de partida contacte con el aire exterior en el intervalo de temperaturas altas. Por lo tanto, el agente antioxidante puede evitar que se produzca costra sobre la superficie del material metálico de partida en el intervalo de temperaturas altas.

45 Si el agente antioxidante no contiene fritas de vidrio de temperatura alta, en el intervalo de temperaturas altas la viscosidad del agente antioxidante es demasiado baja. Por lo tanto, es menos probable que el agente antioxidante se adhiera de modo estable a la superficie del material metálico de partida y es probable que caiga desde la superficie. Si el agente antioxidante cae, la superficie del material metálico de partida queda expuesta parcialmente. La porción expuesta de la superficie contacta con el aire exterior y se produce costra.

50 La viscosidad preferible a 1.200°C de las fritas de vidrio de temperatura alta es  $2 \times 10^2$  a  $10^6$  dPa.s. Si la viscosidad a 1.200°C de las fritas de vidrio de temperatura alta es demasiado baja, en el intervalo de temperaturas altas es menos probable que el agente antioxidante se adhiera a la superficie del material metálico de partida y es probable

que caiga desde la superficie del material metálico de partida. Por otro lado, si la viscosidad a 1.200°C de las fritas de vidrio de temperatura alta es demasiado alta, en el intervalo de temperaturas altas es probable que el agente antioxidante se desprenda de la superficie del material metálico de partida. Si la viscosidad a 1.200°C de las fritas de vidrio de temperatura alta es  $2 \times 10^2$  a  $10^6$  dPa.s, en el intervalo de temperaturas altas de 1.000 a 1.400°C se reblandecen las fritas de vidrio de temperatura alta y es probable que se adhieran a la superficie del material metálico de partida. Por lo tanto, en el intervalo de temperaturas altas es probable que el agente antioxidante cubra la superficie del material metálico de partida y es probable que se adhiera de modo estable a la superficie del material metálico de partida. El límite superior preferible de la viscosidad a 1.200°C de las fritas de vidrio de temperatura alta es  $10^5$  dPa.s y el límite inferior preferible es  $10^3$  dPa.s.

En el caso en que las fritas de vidrio de temperatura alta sean de forma de polvo esférico, el diámetro de partículas preferible es no mayor que 25  $\mu\text{m}$ . En esta descripción, el diámetro de partículas es el diámetro medio volumétrico ( $D_{50}$ ). El diámetro medio volumétrico  $D_{50}$  de partículas se determina por el método descrito más adelante. Usando un contador de partículas se determina la distribución del tamaño volumétrico de partículas de las fritas de vidrio de temperatura alta. Usando la distribución obtenida del tamaño volumétrico de partículas, se define como diámetro medio volumétrico de partículas  $D_{50}$  el diámetro de partículas en el que el volumen acumulado es 50% desde el lado del diámetro de partículas pequeño en una distribución volumétrica acumulada.

Si el diámetro de partículas es no mayor que 25  $\mu\text{m}$  a temperatura normal, es probable que las fritas de vidrio de temperatura alta se dispersen en un líquido.

Como se ha descrito anteriormente, las fritas de vidrio de temperatura alta contienen una pluralidad de componentes inorgánicos bien conocidos. Por ejemplo, las fritas de vidrio de temperatura alta contienen 60 a 70% en masa de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), 5 a 20% en masa de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y 0 a 20% en masa de óxido cálcico ( $\text{CaO}$ ). El óxido cálcico es un componente opcional y no está contenido necesariamente. Además, las fritas de vidrio de temperatura alta contienen uno o más de óxido magnésico ( $\text{MgO}$ ), óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) y óxido potásico ( $\text{K}_2\text{O}$ ). Los componentes inorgánicos que constituyen las fritas de vidrio de temperatura alta no están limitados a los ejemplos antes descritos. En realidad, las fritas de vidrio de temperatura alta pueden ser producidas por los componentes bien conocidos que constituyen el vidrio.

#### Fritas de vidrio de temperatura media

Las fritas de vidrio de temperatura media tienen un punto de reblandecimiento menor que las fritas de vidrio de temperatura alta. El agente antioxidante tiene una viscosidad apropiada en el intervalo de temperaturas medias de 600 a 1.000°C debido a las fritas de vidrio de temperatura media. Por lo tanto, el agente antioxidante se puede extender humectantemente sobre toda la superficie del material metálico de partida no sólo en el intervalo de temperaturas altas sino también en el intervalo de temperaturas medias y cubre la superficie del metal. Además, en el intervalo de temperaturas medias el agente antioxidante se adhiere de modo estable a la superficie del material metálico de partida. Por lo tanto, en el intervalo de temperaturas medias se evita que la superficie del material metálico de partida contacte con el aire exterior y se evita la producción de costra.

Si el agente antioxidante no contiene las fritas de vidrio de temperatura media, en el intervalo de temperaturas medias es menos probable que el agente antioxidante se adhiera a la superficie del material metálico de partida. Por lo tanto, en el intervalo de temperaturas medias, el agente antioxidante cae desde la superficie del material metálico de partida, o se desprende, y por ello la superficie del material metálico de partida queda parcialmente expuesta. La porción expuesta contacta con el aire exterior y es probable que se produzca costra.

La viscosidad preferible a 700°C de las fritas de vidrio de temperatura media es  $2 \times 10^2$  a  $10^6$  dPa.s. Si la viscosidad de las fritas de vidrio de temperatura media es demasiado baja, en el intervalo de temperaturas medias es menos probable que el agente antioxidante se adhiera a la superficie del material metálico de partida y es probable que caiga desde la superficie del material metálico de partida. Por otro lado, si la viscosidad de las fritas de vidrio de temperatura media es demasiado alta, el agente antioxidante no se reblandece suficientemente en el intervalo de temperaturas medias. Por lo tanto, es probable que el agente antioxidante se desprenda de la superficie del material metálico de partida. Si la viscosidad a 700°C de las fritas de vidrio de temperatura media es  $2 \times 10^2$  a  $10^6$  dPa.s, en el intervalo de temperaturas medias de 600 a 1.000°C se reblandecen las fritas de vidrio de temperatura media y es probable que se adhieran a la superficie del material metálico de partida. Por lo tanto, en el intervalo de temperaturas medias es probable que el agente antioxidante cubra la superficie del material metálico de partida. El límite superior preferible de la viscosidad a 700°C de las fritas de vidrio de temperatura media es  $10^5$  dPa.s y el límite inferior preferible es  $10^3$  dPa.s.

En el caso en que las fritas de vidrio de temperatura media sean de forma de polvo esférico, el diámetro de partículas preferible de las fritas de vidrio de temperatura media es no mayor que 25  $\mu\text{m}$ . La definición del diámetro de partículas de las fritas de vidrio de temperatura media es la misma que la del diámetro de partículas antes descrito de las fritas de vidrio de temperatura alta. Esto es, el diámetro medio de las fritas de vidrio de temperatura media es el diámetro medio volumétrico de partículas  $D_{50}$ . Si el diámetro de partículas es no mayor que 25  $\mu\text{m}$ , las fritas de vidrio de temperatura media se dispersan de modo estable en un líquido. Por lo tanto, cuando se aplique el agente antioxidante a la superficie del material metálico de partida, es probable que las fritas de vidrio de

temperatura media se dispersen de modo sustancialmente uniforme sobre toda la superficie del material metálico de partida.

5 Por ejemplo, las fritas de vidrio de temperatura media contienen 40 a 60% en masa de SiO<sub>2</sub>, 0 a 10% en masa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20 a 40% en masa de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 a 10% en masa de ZnO y 5 a 15% en masa de Na<sub>2</sub>O. Además, las fritas de vidrio de temperatura media contienen uno o más de MgO, CaO y K<sub>2</sub>O. Los componentes inorgánicos que constituyen las fritas de vidrio de temperatura media no están limitados a los ejemplos antes descritos. Las fritas de vidrio de temperatura media pueden ser producidas por los componentes bien conocidos que constituyen el vidrio.

Compuesto inorgánico de temperatura baja

10 El agente antioxidante de acuerdo con esta realización contiene además el compuesto inorgánico que tiene un punto de fusión no mayor que 600°C (compuesto inorgánico de temperatura baja). El compuesto inorgánico de temperatura baja tiene preferiblemente un punto de fusión de 400 a 600°C. Debido al compuesto inorgánico de temperatura baja, el agente antioxidante se extiende humectantemente sobre toda la superficie del material metálico de partida en el intervalo de temperaturas bajas no mayor que 600°C y es probable que se adhiera a la superficie del material metálico de partida. Esto es, en el intervalo de temperaturas bajas, el compuesto inorgánico de temperatura baja evita que el material metálico de partida contacte con el aire exterior y evita que se produzca costra en el intervalo de temperaturas bajas.

20 Si el agente antioxidante no contiene el compuesto inorgánico de temperatura baja, en el intervalo de temperaturas bajas el agente antioxidante no se extiende humectante y suficientemente sobre la superficie del material metálico de partida. Por lo tanto, la superficie del material metálico de partida contacta parcialmente con el aire exterior y se produce costra en la porción de contacto con el aire exterior.

25 El compuesto inorgánico preferible de temperatura baja es una sal inorgánica y/o un óxido que tienen un punto de fusión de 400 a 600°C. El óxido que tiene un punto de fusión no mayor que 600°C es, por ejemplo, ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) u óxido de boro (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Si se calienta, el ácido bórico se convierte en óxido de boro. El punto de fusión del óxido de boro es aproximadamente 450°C. La sal inorgánica que tiene un punto de fusión no mayor que 600°C es, por ejemplo, fosfato, bromuro de talio (TlBr) o metafosfato de plata (AgO<sub>3</sub>P). El punto de fusión del bromuro de talio es aproximadamente 480°C y el punto de fusión del metafosfato de plata es aproximadamente 480°C. Más preferiblemente, el compuesto inorgánico de temperatura baja es ácido bórico y/u óxido de boro.

Relación entre la viscosidad de fritas de vidrio de temperatura alta y temperatura media y la viscosidad del compuesto inorgánico de temperatura baja

30 La figura 1 es un diagrama que muestra la relación entre la viscosidad de fritas de vidrio de temperatura alta y temperatura media y la viscosidad del compuesto inorgánico de temperatura baja. La figura 1 se obtuvo por el proceso descrito más adelante. Se prepararon las fritas de vidrio de temperatura alta HT1 y HT2, y el compuesto inorgánico de temperatura baja LL dados en la tabla 1.

Tabla 1

	Composición química (% en peso)							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	ZnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Fritas de vidrio de temperatura alta HT1	66,1	9,6	-	13,1	1,6	3,0	-	6,4
Fritas de vidrio de temperatura media LT1	51,7	2,6	28,4	0,2	-	6,3	8,7	2,0
Fritas de vidrio de temperatura alta HT2	65-70	5-10	1-3	10-15	0-3	-	-	5-10
Fritas de vidrio de temperatura media LT2	50-55	0-5	20-25	5-10	0-3	-	10-15	0,5
Compuesto inorgánico de temperatura baja LL	-	-	100	-	-	-	-	-

35 Con referencia a la tabla 1, el compuesto inorgánico de temperatura baja LL fue óxido de boro. Calentando los componentes (HT1, HT2, LT1, LT2 y LL) se midieron las viscosidades a las respectivas temperaturas. Para la medición de la viscosidad, se usó el método bien conocido de levantamiento de una bola de platino. Específicamente se levantó una bola de platino sumergida en vidrio fundido. Basándose en la carga aplicada a la bola de platino en este tiempo y la velocidad de levantamiento se determinó la viscosidad del vidrio fundido.

40 Con referencia a la figura 1, el símbolo “●” indica la viscosidad de las fritas de vidrio de temperatura alta HT1. El

símbolo "O" indica la viscosidad de las fritas de vidrio de temperatura alta HT2. El símbolo "■" indica la viscosidad de las fritas de vidrio de temperatura media LT1. El símbolo "□" indica la viscosidad de las fritas de vidrio de temperatura media LT2. El símbolo "△" indica la viscosidad del compuesto inorgánico de temperatura baja LL.

5 Con referencia a la figura 1, la viscosidad del compuesto inorgánico LL de temperatura baja fue  $2 \times 10^2$  a  $10^6$  dPa.s en el intervalo de temperatura de 400 a 800°C y fue no menor que  $10^3$  dPa.s en el intervalo de temperatura no mayor que 600°C. Las viscosidades de las fritas de vidrio LT1 y LT2 de temperatura media fueron  $2 \times 10^2$  a  $10^6$  dPa.s en el intervalo de temperatura de 600 a 1.200°C. Esto es, a 700°C, las viscosidades de las fritas de vidrio LT1 y LT2 de temperatura media estaban en el intervalo de  $2 \times 10^2$  a  $10^6$  dPa.s. Las viscosidades de las fritas de vidrio HT1 y HT2 de temperatura alta fueron  $2 \times 10^2$  a  $10^6$  dPa.s en el intervalo de temperatura de 1.000 a 1.550°C. Esto es, a 1.200°C, las viscosidades de las fritas de vidrio HT1 y HT2 de temperatura alta estaban en el intervalo de  $2 \times 10^2$  a  $10^6$  dPa.s.

10 Como se ha descrito anteriormente, con el incremento de la temperatura, la viscosidad disminuye en el compuesto inorgánico de temperatura baja, en las fritas de vidrio de temperatura media y en las fritas de vidrio de temperatura alta y se produce reblandecimiento. El agente antioxidante contiene las fritas de vidrio de temperatura alta, las fritas de vidrio de temperatura media y el compuesto inorgánico de temperatura baja. Por lo tanto, el agente antioxidante puede tener una viscosidad de un valor tal que pueda adherirse de modo estable a la superficie del material metálico de partida en un intervalo de temperatura ancho (400 a 1.550°C).

Otros constituyentes del agente antioxidante

20 Como se ha descrito anteriormente, el agente antioxidante contiene las fritas de vidrio de temperatura alta, las fritas de vidrio de temperatura media y el compuesto inorgánico de temperatura baja. Además, el agente antioxidante puede contener uno o más compuestos seleccionados de agua, agentes de suspensión, agentes antideslizantes (agentes que incrementan el coeficiente de rozamiento) y agentes de encolado.

Agua

25 Se mezcla agua con las fritas de vidrio de temperatura alta, fritas de vidrio de temperatura media y compuesto inorgánico de temperatura baja para producir una suspensión. Si se mezcla agua, el agente antioxidante se convierte en una suspensión. Por lo tanto, el agente antioxidante puede ser aplicado de modo sustancialmente uniforme a la superficie del material metálico de partida antes de calentarlo.

Agente de suspensión

30 El agente de suspensión hace que las fritas de vidrio de temperatura alta y de temperatura media se dispersen de modo sustancialmente uniforme en una solución (agua). El agente de suspensión es, por ejemplo, caolín. Aunque se calienta, es menos probable que el caolín genere gas. Además, el caolín no es destruido por el fuego. Por lo tanto, el caolín evita que las fritas de vidrio (las fritas de vidrio de temperatura alta y de temperatura media) se separen de la superficie del material metálico de partida.

35 El caolín contiene, por ejemplo, 50 a 60% en masa de  $\text{SiO}_2$ , 10 a 40% en masa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y además, como componentes minoritarios, uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ .

Un ejemplo de caolín contiene aproximadamente 55% en masa de  $\text{SiO}_2$  y aproximadamente 30% en masa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , etc., como componentes minoritarios. Otro ejemplo de caolín contiene aproximadamente 60% en masa de  $\text{SiO}_2$  y aproximadamente 15% en masa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , etc., como componentes minoritarios.

40 Como se ha descrito anteriormente, el agente de suspensión hace que las fritas se dispersen de modo sustancialmente uniforme en una solución. Por lo tanto, cuando se aplique el agente antioxidante a la superficie del material metálico de partida antes de calentarlo, las fritas de vidrio se dispersan de modo sustancialmente uniforme sobre la superficie del material metálico de partida. Además, el agente de suspensión hace que las fritas de vidrio aplicadas se unan a la superficie del material metálico de partida y evita que las fritas de vidrio se separen de la superficie del material metálico de partida.

Agente antideslizante

50 A veces el material metálico de partida calentado se trabaja en caliente. En este caso, el material metálico de partida se lamina mediante un cilindro de laminación para producir una chapa metálica o una barra metálica. También, el material metálico de partida es laminado por un tren laminador punzador para producir una tubería metálica. Por lo tanto, preferiblemente el material metálico de partida puede ser cogido por los rodillos de laminación o los rodillos inclinados. Si el coeficiente de rozamiento del material metálico de partida contra un rodillo de trabajo en caliente, como el rodillo de laminación y los rodillos inclinados, es alto, el material metálico de partida puede ser cogido por los rodillos de trabajo en caliente.

Por lo tanto, el agente antioxidante puede contener el agente antideslizante para incrementar el coeficiente de

rozamiento. El agente antideslizante es, por ejemplo, un óxido que tenga un punto de fusión alto. El agente antideslizante es, por ejemplo, alúmina o sílice. Cuando el material metálico de partida al que se ha aplicado el agente antioxidante contacta con los rodillos, el agente antideslizante, como alúmina o sílice, contacta con los rodillos. En este tiempo, como el coeficiente de rozamiento del material metálico de partida contra los rodillos es alto, el material metálico de partida puede ser cogido por los rodillos.

5 Agente de encolado

El agente antioxidante puede contener además un agente de encolado para mejorar la fuerza adherente al material metálico de partida. El agente de encolado es, por ejemplo, un aglutinante orgánico. El aglutinante orgánico es, por ejemplo, una resina acrílica.

10 Además, el agente antioxidante puede contener una sal de metal alcalino o una sal insoluble (esto es, insoluble en agua) de un metal del grupo 2. Estos componentes evitan que la viscosidad del agente antioxidante cambie con el tiempo.

Sal de metal alcalino

15 Como se ha descrito anteriormente, el agente antioxidante que contiene agua es una suspensión (un fluido) a temperatura normal. En el caso en que el agente antioxidante contenga menos de 50% en peso de agua, a temperatura normal, el agente antioxidante se transforma a veces en un gel con el transcurso del tiempo. La transformación en gel incrementa la viscosidad del agente antioxidante. También, a veces se producen grumos de gel.

20 Es preferible restringir el cambio permanente de la viscosidad del agente antioxidante. La sal de metal alcalino peptiza al agente antioxidante que se ha transformado en gel. Por lo tanto, el agente antioxidante se vuelve fluido de nuevo y se evita el incremento de su viscosidad. La sal de metal alcalino es, por ejemplo, carbonato potásico ( $K_2CO_3$ ), hexametáfosfato sódico, etc.

Sal insoluble de metal del grupo 2

25 En el caso en que el agente antioxidante contenga no menos de 55% en peso de agua, a temperatura normal, la viscosidad del agente antioxidante disminuye a veces con el transcurso del tiempo. Preferiblemente se restringe dicho cambio permanente de la viscosidad.

30 La sal insoluble del metal del grupo 2 evita la disminución de la viscosidad del agente antioxidante. En esta descripción, sal de metal del grupo 2 es una sal correspondiente a un metal del grupo 2 de la tabla periódica, como berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario o radio. También, "insoluble" significa insoluble en agua e "insoluble en agua" significa que la solubilidad en agua a 25°C es no mayor que 1.000 ppm. Preferiblemente, la sal insoluble del metal del grupo 2 es carbonato magnésico y/o carbonato cálcico.

35 La sal insoluble del metal del grupo 2 evita que la disminución de la viscosidad del agente antioxidante que se está produciendo. Como razón de esto, se supone la siguiente razón. La sal insoluble del metal del grupo 2 se disuelve gradualmente formando una solución (agua). Cuando se disuelve la sal insoluble del metal del grupo 2, se forman iones del metal del grupo 2. Como los iones de los metales del grupo 2 aumentan la fuerza de suspensión, se restringe el cambio permanente de la viscosidad del agente antioxidante.

Otros componentes

El agente antioxidante puede contener otros componentes además de los componentes antes descritos. Por ejemplo, el agente antioxidante puede contener un electrolito inorgánico, representado por nitrito sódico.

40 Contenido preferible de cada componente en el agente antioxidante

45 El contenido de cada componente en el agente antioxidante de acuerdo con esta realización no está sometido a ninguna restricción especial. A continuación se describe el contenido preferible de cada componente en el agente antioxidante, con respecto a 100 partes en peso de fritas de vidrio de temperatura alta. El contenido preferible de fritas de vidrio de temperatura media es 4 a 20 partes en peso. El contenido preferible de compuesto inorgánico de temperatura baja es 4 a 20 partes en peso. El contenido preferible de agua es no menos de 100 partes en peso. Si se regula el contenido de agua, se puede regular la viscosidad del agente antioxidante a un valor tal que el agente antioxidante puede ser aplicado a la superficie del material metálico de partida de modo sustancialmente uniforme a temperatura normal.

50 El contenido preferible del agente de suspensión es 2 a 30 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de fritas de vidrio de temperatura alta. El contenido preferible de agente de encolado es 1,0 a 4,0 partes en peso. Los contenidos preferibles de sal de metal alcalino y sal insoluble de metal del grupo 2 son 0,1 a 1,5 partes en peso, respectivamente.

Si los componentes en el agente antioxidante satisfacen los contenidos preferibles antes descritos, se consiguen

especial y eficazmente los efectos del agente antioxidante. Sin embargo, aunque el contenido de cada uno de los componentes exceda del intervalo preferible, se pueden conseguir en alguna medida los efectos del agente antioxidante.

Proceso para producir el agente antioxidante

- 5 El agente antioxidante de acuerdo con esta realización se obtiene mezclando los componentes antes descritos. A continuación se describe el proceso para producir el agente antioxidante en el caso en que el compuesto inorgánico de temperatura baja sea ácido bórico y/u óxido de boro.

10 La figura 2 es un diagrama de flujos que muestra un ejemplo del proceso para producir el agente antioxidante de acuerdo con esta realización. Con referencia a la figura 2, primero se prepara la pluralidad de componentes contenidos en el agente antioxidante (S1). Por ejemplo, se preparan las fritas de vidrio de temperatura alta, las fritas de vidrio de temperatura media y el ácido bórico y/u óxido de boro, que son compuestos inorgánicos de temperatura baja, y agua. A continuación, usando un dispositivo de trituración, se tritura y mezcla la pluralidad de componentes para producir una composición mezclada (S2). El dispositivo de trituración es, por ejemplo, un molino de bolas, un molino de barras de acero, un molino vibratorio, un molino planetario, una moledora, un molino de arena, etc. El dispositivo de trituración incluye un recipiente de trituración cilíndrico. Se colocan en el recipiente de trituración los componentes. También se colocan en el recipiente de trituración bolas o varillas de acero. Haciendo girar o vibrar el recipiente de trituración, se trituran las fritas de vidrio de temperatura alta y las fritas de vidrio de temperatura media y se forman partículas que tienen, cada una, un diámetro, por ejemplo, no mayor que 25 µm-

20 Cuando se realiza la etapa de mezclado y trituración, la cantidad de agua que se añade en el recipiente de trituración es menor que la cantidad de agua que ha de estar contenida en el agente antioxidante. Por ejemplo, la cantidad de agua añadida en el recipiente de trituración en la etapa S2 es aproximadamente la mitad de la cantidad de agua que ha de estar contenida en el agente antioxidante.

25 Durante el tiempo en que se realiza la etapa de mezclado y trituración, se hace girar o vibrar el recipiente de trituración. En este tiempo, la temperatura del agua en el recipiente sube a un valor de aproximadamente 50 a 80°C. La solubilidad del ácido bórico y/u óxido bórico (denominados en lo sucesivo, ácido bórico y compuestos similares) es alta con el incremento de la temperatura del disolvente (agua). Por lo tanto, el ácido bórico y compuestos similares se disuelven en agua durante la etapa de mezclado y trituración.

30 La composición mezclada producida en las etapas antes descritas es una suspensión. Sin embargo, después de haberse completado la etapa de mezclado y trituración, la temperatura de la composición mezclada disminuye desde la temperatura de 50 a 80°C a la temperatura normal. Cuando disminuye la temperatura, a veces cristalizan y precipitan el ácido bórico y compuestos similares. Si precipitan el ácido bórico y compuestos similares, el óxido de boro se distribuye de modo no uniforme sobre la superficie del material metálico de partida cuando se aplique el agente antioxidante a la superficie del material metálico de partida. Por lo tanto, es preferible que no cristalicen el ácido bórico y compuestos similares.

35 En consecuencia, en el caso en que el compuesto inorgánico de temperatura baja sea ácido bórico y compuestos similares, se mezcla con la composición mezclada agua que tiene una temperatura no mayor que la temperatura normal (S3). Preferiblemente se añade agua que tiene una temperatura no mayor que 25°C. En este tiempo, se regula la cantidad de agua contenida en las etapas S2 y S3 para que la suma total de la cantidad de agua contenida en la etapa S2 y la cantidad de agua contenida en la etapa S3 sea igual a la cantidad de agua que ha de estar contenida en el agente antioxidante.

40 Como se ha descrito anteriormente, la composición mezclada que ha sido triturada y mezclada tiene una temperatura mayor que la temperatura normal. Si en la etapa S3 se mezcla con la composición mezclada agua que tenga una temperatura no mayor que la temperatura normal, es menos probable que cristalicen el ácido bórico y compuestos similares. Cuando se añade a la composición mezclada agua que tenga una temperatura no mayor que la temperatura normal, disminuye la temperatura de la composición mezclada y también se incrementa la cantidad de disolvente (agua). Por lo tanto, se supone que es menos probable que cristalicen el ácido bórico y compuestos similares.

En el caso en que el compuesto inorgánico de temperatura baja sea cualquier otro compuesto distinto del ácido bórico y compuestos similares, no es necesario realizar la etapa S3 antes descrita.

50 En la etapa S2 se añaden, si fuera necesario, otros componentes distintos de los componentes antes descritos del agente antioxidante (agente de suspensión, agente antideslizante, agente de encolado, carbonato potásico, sal insoluble de metal del grupo 2, etc.).

55 Mediante el proceso de producción antes descrito se produce el agente antioxidante. Como se ha descrito anteriormente, el agente antioxidante producido se extiende de modo humectante sobre la superficie del material metálico de partida y tiene un valor de la viscosidad tal que se adhiere de modo estable. Por lo tanto, el agente antioxidante puede cubrir la superficie del material metálico de partida que se está calentando y puede evitar que se produzca costra sobre la superficie del material metálico de partida.

Proceso para producir material metálico

La figura 3 es un diagrama de flujos que muestra un ejemplo de un proceso para producir un material metálico usando el agente antioxidante antes descrito. Con referencia a la figura 3, primero se prepara el agente antioxidante de acuerdo con esta realización (S11). El agente antioxidante se produce mediante el proceso antes descrito.

5 Sucesivamente, se aplica el agente antioxidante a la superficie del material metálico de partida antes de calentarlo (S12). El tipo del material metálico de partida no está sujeto a restricción especial alguna. El material metálico de partida consiste, por ejemplo, en acero, titanio, aleación de titanio, cualquier otra aleación, etc. El acero es, por ejemplo, acero al carbono, un acero inoxidable ferrítico, un acero inoxidable martensítico, un acero inoxidable austenítico, un acero aleado, etc. La forma del material metálico de partida es lingote, desbaste plano, desbaste cuadrado, tocho redondo, material laminar, material redondo representado por varilla, tubería, etc.

10 El proceso para aplicar el agente antioxidante no está sometido a restricción especial alguna. Un operario puede aplicar el agente antioxidante a la superficie del material metálico de partida usando un cepillo. También, se puede aplicar el agente antioxidante a la superficie del material metálico de partida usando un rociador o equipo similar. Se puede preparar un baño en el que almacene el agente antioxidante y se pueda sumergir el material metálico de partida en el baño de agente oxidante (proceso denominado "inmersión"). Mediante cualquiera de estos procesos de aplicación, se aplica el agente antioxidante a la superficie del material metálico de partida. Después de haber aplicado el agente antioxidante a la superficie del material metálico de partida, se puede secar el agente antioxidante.

15 Sucesivamente, se calienta el material metálico de partida al que se ha aplicado el agente antioxidante (S13). En este tiempo, el agente antioxidante se reblandece y cubre la superficie del material metálico de partida. Como se ha descrito anteriormente, en el ancho intervalo de temperatura desde una temperatura baja de aproximadamente 400°C hasta una temperatura de aproximadamente 1.400°C el agente antioxidante se adhiere de modo estable a la superficie del material metálico de partida. Por lo tanto, es menos probable que se produzca costra sobre la superficie del material metálico de partida calentado.

20 En el caso en que se trate térmicamente el material metálico de partida, la temperatura del tratamiento térmico es a veces no mayor que 1.000°C. Por ejemplo, la temperatura de temple del acero inoxidable es aproximadamente 900 a 1.000°C. También, la temperatura de revenido es aproximadamente 500 a 650°C. En el caso en que se trate térmicamente el material metálico de partida, el material metálico de partida se coloca en un horno de tratamiento térmico y se calienta a la temperatura del tratamiento térmico. En este tiempo, se incrementa progresivamente la temperatura del horno con el transcurso del tiempo. La temperatura del horno es controlada por una unidad de control y se incrementa progresivamente de acuerdo con un programa térmico predeterminado.

25 Cuando la temperatura en el horno y la temperatura del material metálico de partida estén en un intervalo de temperaturas bajas, el compuesto inorgánico de temperatura baja del agente antioxidante se reblandece especialmente y cubre la superficie del material metálico de partida. Cuando la temperatura en el horno y la temperatura del material metálico de partida estén en un intervalo de temperaturas medias, el compuesto inorgánico de temperatura media funde y disminuye su viscosidad. Sin embargo, las fritas de vidrio de temperatura media empiezan a reblandecerse. Por lo tanto, en lugar del compuesto inorgánico de temperatura baja, las fritas de vidrio de temperatura media cubren la superficie del material metálico de partida. Cuando la temperatura en el horno es una temperatura próxima a 1.000°C, las fritas de vidrio de temperatura alta también empiezan a reblandecerse y empiezan a actuar como agente antioxidante.

30 Como se ha descrito anteriormente, en el caso en que se trate térmicamente el material metálico de partida a una temperatura no mayor que 1.000°C, el compuesto inorgánico de temperatura baja y las fritas de vidrio de temperatura media cubren especialmente la superficie del material metálico de partida y evitan la producción de costra. En efecto, el agente antioxidante de acuerdo con esta realización puede cubrir la superficie del material metálico de partida incluso en el intervalo de temperaturas bajas. Por lo tanto, es menos probable que se produzca costra.

Caso en que se trabaje en caliente el material metálico de partida

35 En el caso en que se trabaje en caliente el material metálico de partida para producir un material metálico como material de acero, barra de acero, tubería de acero, etc., se calienta el material metálico de partida a diversos intervalos de temperatura.

40 Por ejemplo, cuando un material de acero de partida (tocho redondo) es perforado mediante el proceso Mannesmann de fabricación de tuberías, se calienta el material de acero de partida a una temperatura de 1.100 a 1.300°C en un horno de calentamiento o en un horno de foso. Por otro lado, en el proceso Ugine de fabricación de tuberías en el que se extrude el material de acero de partida para producir una tubería de acero, se calienta el material de acero de partida a una temperatura de 800 a 1.000°C en un horno de calentamiento o en un horno de foso. En algunos casos, el material de acero de partida calentado en el horno de calentamiento o en el horno de foso se calienta adicionalmente a 1.200°C durante un corto período de tiempo mediante calentamiento por alta frecuencia. Además, cuando se trabaja en caliente un material de partida que consiste en titanio o aleación de titanio

para producir un material de titanio que tiene una forma predeterminada (chapa, barra o tubería), la temperatura de calentamiento del titanio o aleación de titanio es mayor que la temperatura de calentamiento del material de acero de partida.

5 Así, la temperatura de calentamiento difiere de acuerdo con el tipo y proceso de producción del material metálico de partida. Sin embargo, el agente antioxidante de acuerdo con esta realización puede responder a diversas temperaturas de calentamiento.

10 En general, el horno de calentamiento está dividido en una pluralidad de zonas desde una lumbrera de carga (entrada del material metálico de partida al horno de calentamiento) hasta una lumbrera de extracción (salida del material metálico de partida del horno de calentamiento). La temperatura en cada zona del horno se fija de modo que se incremente gradualmente desde la lumbrera de carga hacia la lumbrera de extracción. Por ejemplo, la temperatura de calentamiento en la zona más próxima a la lumbrera de carga se fija en un valor de aproximadamente 400 a 600°C y la temperatura de calentamiento en la zona más próxima a la lumbrera de extracción se fija en la temperatura objetivo del material metálico de partida (por ejemplo, 1.200 a 1.300°C). El material metálico de partida cargado en el horno de calentamiento se transporta a las zonas secuencialmente. En este tiempo, la temperatura del material metálico de partida se incrementa progresivamente.

15 En el caso en que el material metálico de partida se caliente en un foso de termodifusión, como en el horno de tratamiento térmico, la temperatura del foso se incrementa progresivamente con el transcurso del tiempo y se mantiene en el valor objetivo durante un periodo de tiempo predeterminado. Por lo tanto, la temperatura del material metálico de partida cargado en el foso de termodifusión también se incrementa progresivamente con el transcurso del tiempo.

20 En el horno de calentamiento o en el foso de termodifusión, el material metálico de partida se calienta primero a una temperatura baja, de aproximadamente 400 a 600°C. En este tiempo, el compuesto inorgánico de temperatura baja del agente antioxidante se reblandece especialmente y cubre la superficie del material metálico de partida. A continuación, cuando el material metálico de partida se calienta a una temperatura media (de aproximadamente 600 a 1.000°C), las fritas de vidrio de temperatura media se reblandecen especialmente y cubren la superficie del material metálico de partida. Entonces, cuando el material metálico de partida se calienta a una temperatura alta (no menor que 1.000°C), las fritas de vidrio de temperatura alta se reblandecen y cubren la superficie del material metálico de partida.

25 En realidad, el agente antioxidante de acuerdo con esta realización se adhiere de modo estable a la superficie del material metálico de partida en un intervalo amplio de temperaturas, desde el intervalo de temperaturas bajas hasta el intervalo de temperaturas altas, y cubre la superficie del material metálico de partida. Por lo tanto, en diversas etapas de producción que tienen temperaturas de calentamiento diferentes, por calentamiento se puede evitar que se forme costra sobre la superficie del material metálico de partida.

30 Por ejemplo, en el caso de realizar el trabajo en caliente usando rodillos, si se produce costra sobre el material metálico de calentamiento, junto con el material metálico de calentamiento, en algunos casos también la costra puede ser cogida por los rodillos. En este caso, la costra es empujada en la superficie del material metálico de partida por los rodillos y a veces se forman grietas irregulares en la superficie. El agente antioxidante de acuerdo con esta realización evita la producción de costra. Por lo tanto, en el tiempo de trabajo en caliente, se evita la formación de las grietas causadas por la costra.

35 Volviendo a la figura 3, si se realiza una etapa de tratamiento térmico (SÍ en S14), después del calentamiento, el tratamiento término se completa mediante una etapa predeterminada de tratamiento térmico. Por otro lado, si se realiza una etapa de trabajo en caliente (NO en S14), se trabaja en caliente el material metálico de partida (S15). Mediante el trabajo en caliente, se produce el material metálico de partida en forma del material metálico deseado (material de tubería, material de chapa, material de barra, etc.).

40 En el caso en que el agente antioxidante contenga el agente antideslizante, el agente antioxidante evita el deslizamiento del material metálico de partida con respecto a los rodillos de una planta de laminación. Por ejemplo, en el caso en que el agente antioxidante contenga partículas de alúmina como agente antideslizante, las partículas de alúmina se adhieren a la superficie del material metálico de partida calentado. El material metálico de partida al que se han adherido las partículas de alúmina se transporta a la planta de laminación. Cuando el extremo frontal del material metálico de partida contacta con los rodillos, las partículas de alúmina presentes en la superficie del material metálico de partida contactan con los rodillos. En este tiempo, las partículas de alúmina incrementan el coeficiente de rozamiento del material metálico de partida contra los rodillos por lo que es probable que el material de partida sea cogido por los rodillos.

### Ejemplos

55 Ejemplo 1

Adaptando el proceso Mannesmann de fabricación de tuberías, se calentaron muestras a las que se habían aplicado diversos agentes antioxidantes. Después, se examinaron las superficies de las muestras calentadas.

Método de examen

Se prepararon una pluralidad de muestras numeradas 1 a 4 dadas en la tabla 2. Cada una de las muestras tenía un tamaño medio de 20 x 20 x 15 mm.

Tabla 2

Muestras							
Número	Tipo de acero	Temperatura de calentamiento (°C)	Tiempo de calentamiento (h)	No se aplicó agente antioxidante	Se aplicó el agente antioxidante A1	Se aplicó el agente antioxidante A2	Observaciones
1	S45C	1.230	2	Se produjo costra	Se produjo costra	No se observó costra	
2	Acero 13% Cr	1.230	2	Se produjo costra	Se produjo costra	No se observó costra	
3	SUS304	1.230	2	Se produjo costra	Se produjo costra	Se produjo costra	La cantidad de costra producida es la menor con A2
4	UNS S39274	1-270	2	Se produjo costra	Se produjo costra	No se observó costra	

5 Con referencia a la tabla 2, la muestra número 1 consistía en un acero al carbono que tenía una composición química correspondiente a S45C en la norma JIS. La muestra número 2 consistía en un acero inoxidable ferrítico que contenía 13% de Cr. La muestra número 3 consistía en un acero inoxidable austenítico que tenía una composición química correspondiente a SUS304 en la norma JIS. La muestra número 4 consistía en un acero inoxidable bifásico que tenía una composición química correspondiente a UNS S39274 en la norma ATM.

Además, se prepararon los agentes antioxidantes dados en la tabla 3.

Tabla 3

Componente	Contenido (partes en peso con respecto a 100 partes en peso de fritas de vidrio de temperatura alta)	
	Agente antioxidante A1	Agente antioxidante A2
Fritas de vidrio de temperatura alta HT1	100	-
Fritas de vidrio de temperatura alta HT2	-	100
Fritas de vidrio de temperatura media LT1	7,7	-
Fritas de vidrio de temperatura media LT2	-	8,2
Ácido bórico	0	8,2
Caolín	15,1	15,8
Alúmina	0	0
Aglutinante orgánico	0	1,0
Agua	104,8	121,9

10 Con referencia a la tabla 3, el agente antioxidante A2 es un ejemplo del agente antioxidante de acuerdo con esta realización. El agente antioxidante A2 contenía las fritas de vidrio de temperatura alta HT2 y las fritas de vidrio de temperatura media dadas en la tabla 1. La viscosidad a 1.200°C de las fritas de vidrio de temperatura alta fue  $2 \times 10^2$  a  $10^6$  dPa.s. La viscosidad a 700°C de las fritas de vidrio de temperatura media LT2 fue  $2 \times 10^2$  a  $10^6$  dPa.s. El agente antioxidante A2 contenía además ácido bórico como compuesto inorgánico de temperatura baja. En la tabla 3 se da el contenido de cada componente (partes en peso con respecto a 100 partes en peso de las fritas de vidrio de temperatura alta HT2 del agente antioxidante).

15 El agente antioxidante A1 contenía las fritas de vidrio de temperatura alta HT1 y las fritas de vidrio de temperatura media LT1. La viscosidad a 1.200°C de las fritas de vidrio de temperatura alta HT1 estaba en el intervalo de  $2 \times 10^2$  a  $10^6$  dPa.s. La viscosidad a 700°C de las fritas de vidrio de temperatura media LT1 estaba en el intervalo de  $2 \times 10^2$  a  $10^6$  dPa.s. Sin embargo, el agente antioxidante A1 no contenía el compuesto inorgánico de temperatura baja. En la tabla 3 se da el contenido (partes en peso) de cualquier otro componente con respecto a 100 partes en peso de las fritas de vidrio de temperatura alta HT1 del agente antioxidante A1.

20 Se prepararon tres muestras de cada marca. A una de estas muestras no se aplicó agente antioxidante. Se aplicó el agente antioxidante A1 a otra muestra y se aplicó el agente antioxidante A2 a la muestra restante.

25 Se cargó en el horno de calentamiento cada una de las tres muestras de cada marca y se calentó a la temperatura de calentamiento durante el tiempo dado en la tabla 2. Esto es, se calentaron las muestras a temperaturas no menores que 1.200°C. En este tiempo la atmósfera en el horno contenía 2% en masa de oxígeno, 10% en masa de dióxido de carbono y 20% en masa de agua, siendo el resto nitrógeno. Después del calentamiento, se sacó del horno la muestra y se observó su sección transversal. Así se juzgó si se había producido o no costra sobre la superficie de la muestra.

## Resultados del examen

En la tabla 2 se dan los resultados del examen. También, en la figura 4 se muestran las imágenes de fotografías en sección transversal (denominadas en lo sucesivo imágenes de la sección transversal) de las muestras. En las filas de la figura 4 se disponen las imágenes en sección transversal de las muestras numeradas 1 a 4 y en las columnas de la figura 4 las imágenes en sección transversal de las muestras a las que no se había aplicado el agente antioxidante, las imágenes en sección transversal de las muestras a las que se había aplicado el agente antioxidante A1 y las imágenes en sección transversal de las muestras a las que se había aplicado el agente antioxidante A2. En cada una de las imágenes en sección transversal de la figura 4, una región blanca en la porción inferior es una muestra 10 y una región negra en la porción superior es una resina 10 para observación macroscópica. Una región gris 30 interpuesta entre la región blanca 10 y la región negra 20 es costra producida sobre la muestra.

Con referencia a la tabla 2 y a la figura 4, en las marcas 1 a 4, las muestras a las que se había aplicado el agente antioxidante A2 tenían la cantidad menor de costra. Específicamente, en las muestras a las que no se había aplicado el agente antioxidante y en las muestras a las que se había aplicado el agente antioxidante A1, en todas las marcas 1 a 4, se produjo costra. Por otro lado, en las muestras a las que se había aplicado el agente antioxidante A2, en las marcas 1, 2 y 4, no se observó costra. En la marca 3, en la muestra a la que también se había aplicado el agente antioxidante A2, se produjo costra. Sin embargo, en comparación con otras muestras (la muestra a la que no se había aplicado el agente antioxidante y la muestra a la que se había aplicado el agente antioxidante A1) en la marca 3, la cantidad de costra producida fue la menor en las muestras a las que se había aplicado el agente antioxidante A2.

## Ejemplo 2

Adaptando el proceso Ugine de fabricación de tuberías, se calentaron muestras a las que se habían aplicado diversos agentes antioxidantes. Después se examinaron las superficies de las muestras calentadas.

## Método de examen

Se prepararon dos tochos redondos que consistían, cada uno, en acero inoxidable bifásico. El acero inoxidable bifásico tenía una composición química correspondiente a UNS S39274 de acuerdo con la norma ATM.

En uno de los tochos redondos se aplicó el agente antioxidante A1 a toda la superficie. En el otro tocho redondo se aplicó el agente antioxidante A2 a toda la superficie. Los tochos redondos a los que se habían aplicado los agentes antioxidantes se secaron con aire caliente.

Después del secado, se cargaron en un horno de calentamiento cada uno de los tochos redondos a los que se habían aplicado el agente antioxidante y se calentaron a 1.000°C durante 210 minutos. En este tiempo la atmósfera en el horno contenía 2% en masa de oxígeno, 10% en masa de dióxido de carbono y 20% en masa de agua, siendo nitrógeno el resto. Se observó la sección transversal en una porción próxima a la superficie del tocho redondo calentado y se examinó la presencia de costra.

## Resultados del examen

Las figuras 5A y 5B muestran las imágenes en sección transversal de las porciones próximas a las superficies de los tochos redondos calentados. La figura 5A es una imagen en sección transversal del tocho redondo al que se había aplicado el agente antioxidante A1 y la figura 5B es la imagen en sección transversal del tocho redondo al que se había aplicado el agente antioxidante A2. Una región blanca en la porción inferior de la imagen en sección transversal es la muestra (tocho redondo) 10 y una región negra en la porción superior es la resina 20 para observación macroscópica. Una región gris vista en la figura 5A es la costra 30.

Con referencia a las figuras 5A y 5B, se produjo la costra 30 en el tocho redondo al que se había aplicado el agente antioxidante A1. Por otro lado, no se observó costra en el tocho redondo al que se había aplicado el agente antioxidante A2.

## Ejemplo 3

Se examinó el cambio permanente de la viscosidad del agente antioxidante en el caso en que el agente antioxidante contenía una sal de metal alcalino.

## Método de examen

Se preparó el agente antioxidante A2 antes descrito. El agente antioxidante A2 contenía 47,8% en peso de agua. También se prepararon los agentes antioxidantes A3 y A4. El agente antioxidante A3 contenía los mismos componentes que el agente antioxidante A2 y solución acuosa de carbonato potásico de 1% en peso. El contenido de la solución acuosa de carbonato potásico de 1% en peso en el agente antioxidante A3 fue 2 por ciento en peso.

El agente antioxidante A4 contenía los mismos componentes que el agente antioxidante A2 y solución acuosa de carbonato potásico de 1% en peso. El contenido de la solución acuosa de carbonato potásico de 1% en peso en el

agente antioxidante A4 fue 4 por ciento en peso.

Se midieron a temperatura normal las viscosidades de los agentes antioxidantes A2 y A4 en el momento de su producción y las viscosidades cuarenta días después de su producción. Las viscosidades de los agentes antioxidantes se midieron usando una copa de viscosidad Zahn de acuerdo con ASTM D-1084.

5 Resultados del examen

La figura 6 muestra el resultado del examen. Las abscisas de la figura 6 representan el contenido de solución acuosa de carbonato potásico de 1% en peso y las ordenadas representan la viscosidad (dPa.s). En la figura 6 el símbolo "O" indica la viscosidad en el momento de la producción y el símbolo "■" indica la viscosidad después de haber transcurrido cuarenta días.

10 Con referencia a la figura 6, la viscosidad, en el momento de su producción, del agente antioxidante A2 en el que el contenido de carbonato potásico era 0 por ciento en peso fue 1.000 dPa.s. Sin embargo, cuarenta días después de su producción, al agente antioxidante A2 se transformó en gel y no se pudo medir la viscosidad.

15 Por otro lado, en el agente antioxidante A3 en el que el contenido de carbonato potásico era 2 por ciento en peso y en el agente antioxidante en el que el contenido de carbonato potásico era 4 por ciento en peso, cuarenta días después de su producción, el agente antioxidante no se transformó en gel al contrario que el agente antioxidante A2. Las viscosidades de los agentes antioxidantes A3 y A4, cuarenta días después de su producción, se incrementaron en comparación con las viscosidades en el momento de su producción. Sin embargo, los cambios permanentes de las viscosidades de los agentes antioxidantes A3 y A4 se restringieron más que en el agente antioxidante A2.

Ejemplo 4

20 Se examinó el cambio permanente de la viscosidad del agente antioxidante en el caso en que el agente antioxidante contenía una sal insoluble de un metal del grupo 2.

Método de examen

25 Se preparó el agente antioxidante A5. En comparación con el agente antioxidante A2, el agente antioxidante A5 contenía mucha agua. Los otros componentes del agente antioxidante A5 fueron los del agente antioxidante A2. Específicamente, el agente antioxidante A5 contenía 100 partes en peso de fritas de vidrio de temperatura alta HT2, 8,2 partes en peso de fritas de vidrio de temperatura media LT2, 8,2 partes en peso de ácido bórico, 15,8 partes en peso de caolín y 1,0 parte en peso de aglutinante orgánico. El agente antioxidante A5 contenía además 55% en peso de agua.

30 También se prepararon los agentes antioxidantes A6 y A7. El agente antioxidante A6 contenía los mismos componentes que el agente antioxidante A5 y carbonato magnésico. El contenido de carbonato magnésico en el agente antioxidante A6 era 0,4 por ciento en peso.

El agente antioxidante A7 contenía los mismos componentes que el agente antioxidante A5 y carbonato magnésico. El contenido de carbonato magnésico en el agente antioxidante A6 era 1,0 por ciento en peso.

35 Se midieron a temperatura normal las viscosidades de los agentes antioxidantes A5 a A7 con el transcurso del tiempo. Las viscosidades de los agentes antioxidantes se midieron usando una copa de viscosidad Zahn de acuerdo con ASTM D-1084.

Resultados del examen

40 La figura 7 muestra el resultado del examen. En la figura 7 las abscisas representan el tiempo transcurrido (días) y las ordenadas representan la viscosidad (dPa.s). En la figura 7 el símbolo "♦" indica la viscosidad del agente antioxidante A5. El símbolo "■" indica la viscosidad del agente antioxidante A6. El símbolo "▲" indica la viscosidad del agente antioxidante A7.

45 Con referencia a la figura 7, la viscosidad del agente antioxidante A5 disminuye gradualmente con el transcurso del tiempo inmediatamente después de su producción. Las viscosidades de los agentes antioxidantes A6 y A7 se incrementaron inmediatamente después de su producción pero, después, se mantuvieron casi constantes. Esto es, en los agentes antioxidantes A6 y A7 se evitó la disminución de la viscosidad.

Lo anterior es la explicación de una realización de la presente invención. La realización antes descrita es meramente una ilustración para poner en práctica la presente invención. Por lo tanto, la presente invención no está limitada a la realización antes descrita y se puede poner en práctica la realización antes descrita mediante cambios apropiados sin salirse del espíritu y alcance de la presente invención.

50 Aplicabilidad industrial

El agente antioxidante de acuerdo con la presente invención puede ser aplicado ampliamente a un material metálico

## ES 2 630 030 T3

de partida que ha de ser calentado. En particular, se puede utilizar sobre un material metálico de partida que ha de ser tratado térmicamente o sobre un material metálico de partida que ha de ser trabajado en caliente.

**REIVINDICACIONES**

1. Un agente antioxidante destinado a ser aplicado a la superficie de un material metálico de partida, que contiene:  
una pluralidad de fritas de vidrio que tienen puntos de reblandecimiento diferentes y  
un compuesto inorgánico que tiene un punto de fusión no mayor que 600°C,
- 5 en el que:  
el compuesto inorgánico es por lo menos uno de ácido bórico u óxido de boro y  
la pluralidad de fritas de vidrio contienen fritas de vidrio de temperatura alta que tienen una viscosidad de  $2 \times 10^2$  a  $10^6$  dPa.s a 1.200°C y fritas de vidrio de temperatura media que tienen una viscosidad de  $2 \times 10^2$  a  $10^6$  dPa.s a 700°C.
- 10 2. El agente antioxidante de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto inorgánico es uno de una sal inorgánica y un óxido que tienen, cada uno, un punto de fusión de 400 a 600°C.
3. El agente antioxidante de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente antioxidante contiene 4 a 20 partes en peso de las fritas de vidrio de temperatura media y 4 a 20 partes en peso del compuesto inorgánico, con respecto a 100 partes en peso de las fritas de vidrio de temperatura alta.
- 15 4. El agente antioxidante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 3, en el que el agente antioxidante contiene además una sal de metal alcalino.
5. El agente antioxidante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el agente antioxidante contiene además una sal insoluble de un metal del grupo 2.
- 20 6. El agente antioxidante de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la sal insoluble del metal del grupo 2 es por lo menos una de carbonato magnésico y carbonato cálcico.
7. El agente antioxidante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el agente antioxidante contiene además un agente de suspensión.
8. Un proceso para producir un agente antioxidante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende las etapas de:
- 25 producir una composición mezclada, triturando y mezclando una pluralidad de fritas de vidrio que tienen puntos de reblandecimiento diferentes, por lo menos uno de ácido bórico y óxido de boro, y agua, usando un dispositivo de trituración, y  
producir el agente antioxidante mezclando agua que tiene una temperatura no mayor que la temperatura normal con la composición mezclada.
- 30 9. Un proceso para producir un material metálico, que comprende las etapas de:  
aplicar el agente antioxidante descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 a la superficie de un material metálico de partida, y  
calentar el material metálico de partida al que se ha aplicado el agente antioxidante.
- 35 10. Uso del agente antioxidante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para producir un material metálico aplicando el agente antioxidante a la superficie de un material metálico de partida.
11. Uso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que se calienta el material metálico de partida al que se ha aplicado el agente antioxidante.

FIG. 1

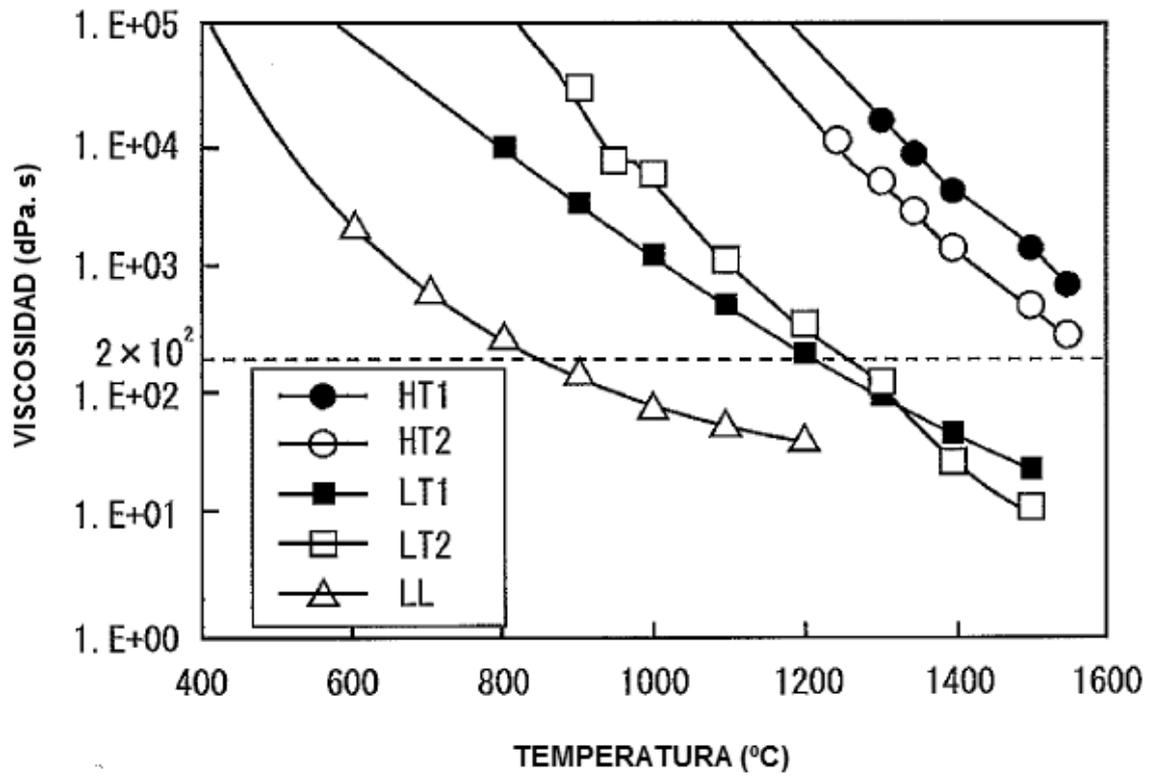


FIG. 2

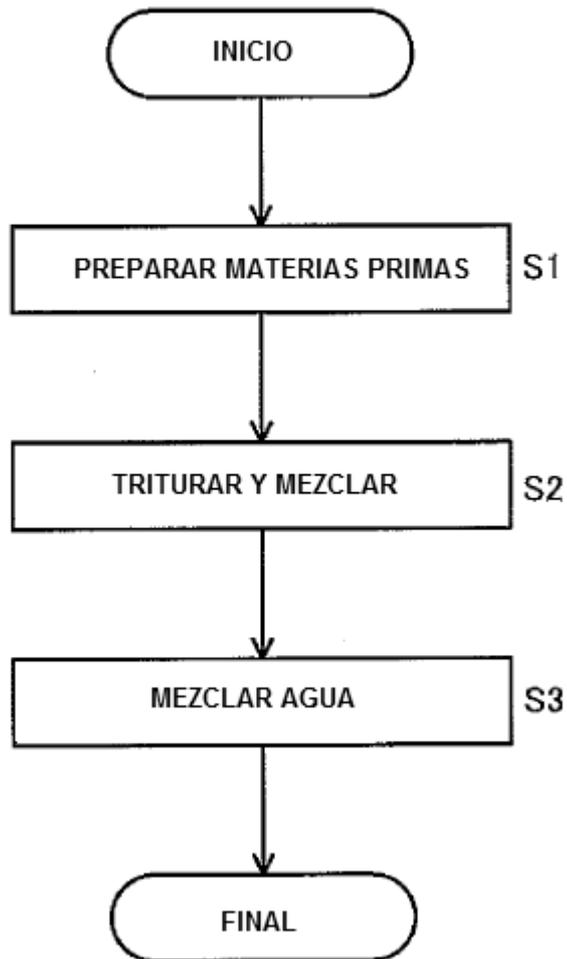


FIG. 3

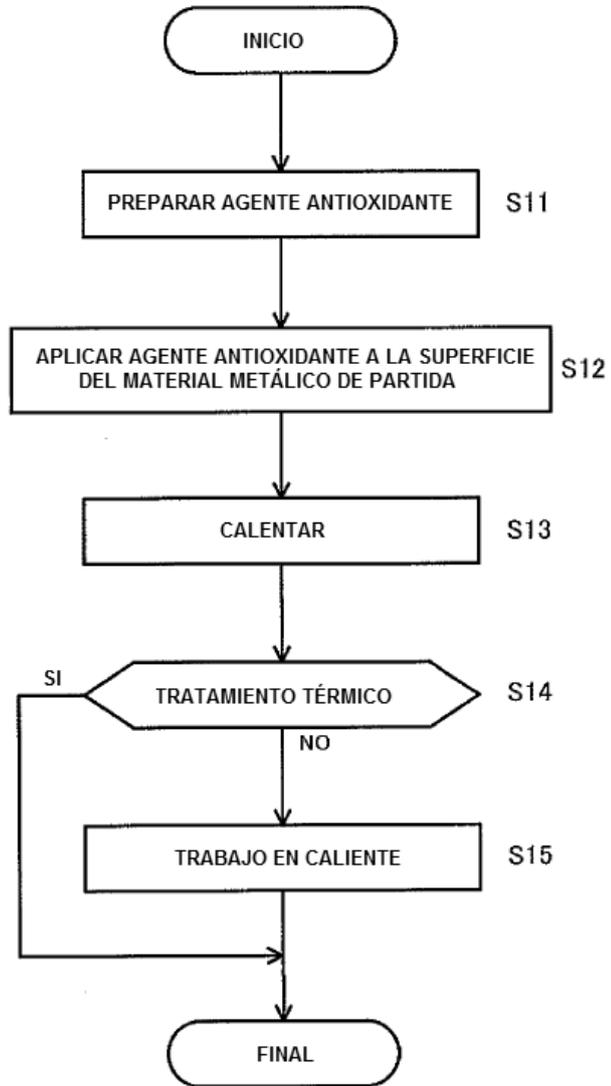


FIG. 4

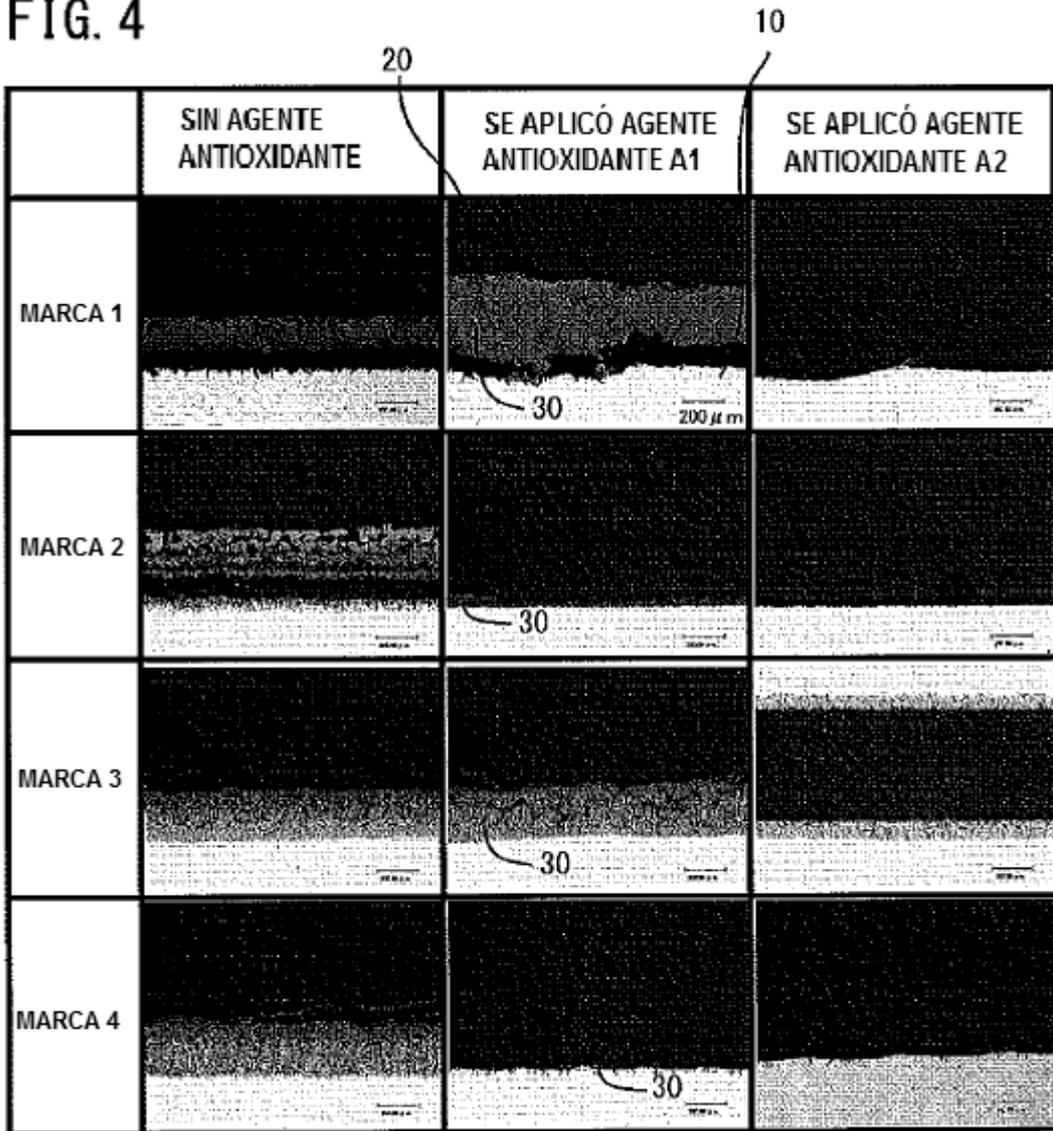


FIG. 5A



FIG. 5B

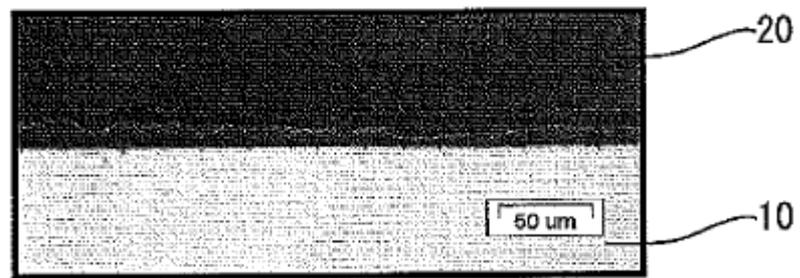


FIG. 6

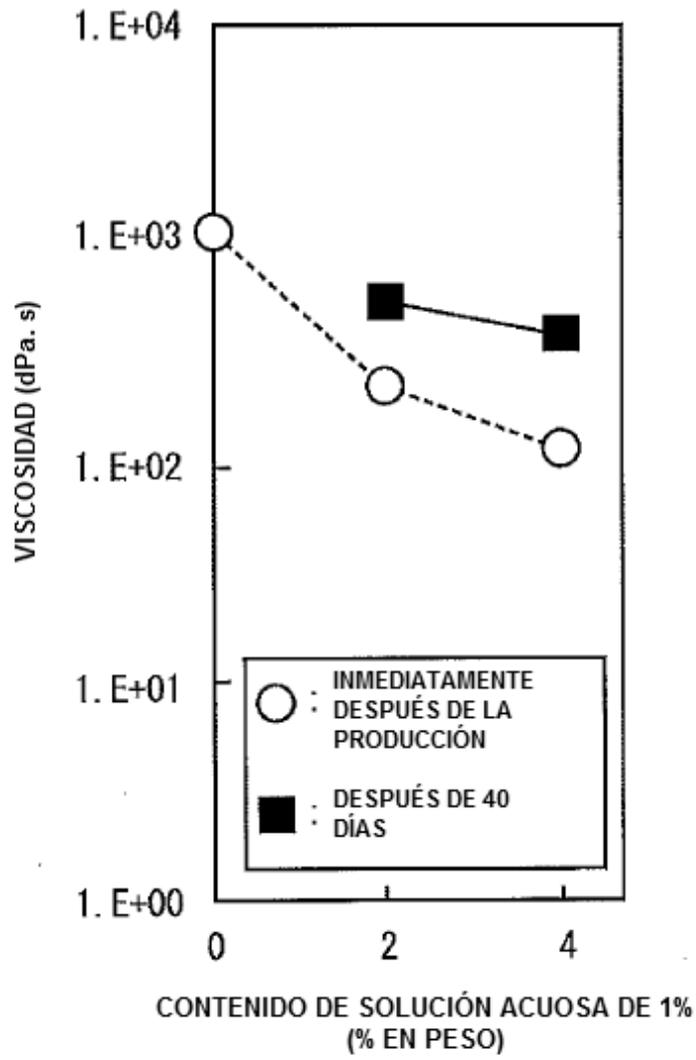


FIG. 7

