

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



11) Número de publicación: 2 634 219

51 Int. Cl.:

C23D 5/00

(2006.01) **C21D 1/68** 

(2006.01)

C09K 15/02 C21D 1/70 B21B 25/04

(2006.01) 4 (2006.01)

C10M 173/02

(2006.01) (2006.01)

(2006.01)

C21D 8/02 C21D 8/10

(2006.01)

C10M 113/10 C10M 113/14

(2006.01)

C10M 125/30

(2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 13.07.2011 PCT/JP2011/066013

(87) Fecha y número de publicación internacional: 03.05.2012 WO12056771

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 13.07.2011 E 11835912 (4)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 07.06.2017 EP 2634289

- 54 Título: Agente antioxidante y procedimiento para la producción de material metálico
- (30) Prioridad:

26.10.2010 JP 2010239950

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **27.09.2017** 

(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; MATSUMOTO, KEISHI; HIDAKA, YASUYOSHI; YAMAKAWA, TOMIO; AKIYAMA, SHUICHI Y KATO, TAKAHISA

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P** 

#### **DESCRIPCIÓN**

Agente antioxidante y procedimiento para la producción de material metálico

#### Campo técnico

5

10

15

20

25

30

35

45

50

La presente invención se refiere a un agente antioxidante y a un procedimiento para producir un material metálico. Más particularmente, se refiere a un agente antioxidante aplicado a la superficie de un material de partida metálico a calentar, y a un proceso para producir un material metálico.

#### Antecedentes de la invención

El documento JP2007-314780A (Documento de Patente 1) describe un agente antioxidante para el trabajo de extrusión en caliente, y los documentos WO2007/122972 o EP2014747 A1 (Documento de Patente 2) describen un agente antioxidante para el trabajo de plástico caliente. Los agentes antioxidantes descritos en estos Documentos de Patente contienen una pluralidad de fritas de vidrio que tienen diferentes puntos de reblandecimiento y se aplican a la superficie de un material de partida que se va a someter a un trabajo de plástico caliente. Un material de partida metálico al que se ha aplicado el agente antioxidante se calienta a una temperatura de 800 a 1300°C en un horno de calentamiento o similar. Los agentes antioxidantes descritos en los documentos de patente 1 y 2 evitan que se formen óxidos (en lo sucesivo, denominados escala) sobre la superficie del material de partida metálico calentado.

#### Descripción de la invención

El agente antioxidante antes descrito está en forma líquida, y se aplica a la superficie del material de partida metálico a temperatura normal. En ese momento, es más favorable si el agente antioxidante es menos propenso a escurrirse desde la superficie del material de partida metálico. Es decir, se requiere que el agente antioxidante tenga una propiedad anti-goteo.

Además, aunque el agente antioxidante aplicado a la superficie del material de partida metálico a temperatura normal esté en forma líquida, el agente antioxidante se solidifica cuando se deshidrata por calentamiento o secado. Es más favorable si el agente antioxidante solidificado es menos susceptible de ser despegado de la superficie del material de partida metálico. Es decir, también se requiere que el agente antioxidante tenga una propiedad antidespegado.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un agente antioxidante excelente en la propiedad anti-goteo y en la propiedad anti-despegado. El objetivo se consigue mediante las características de la reivindicación 1.

El agente antioxidante de acuerdo con una realización de la presente invención debe aplicarse a la superficie del material de partida metálico a calentar. El agente antioxidante contiene una pluralidad de fritas de vidrio que tienen diferentes puntos de reblandecimiento, arcilla de alfarero y bentonita y/o sepiolita.

[0007] El agente antioxidante de acuerdo con esta realización tiene una excelente propiedad anti-goteo debido a la arcilla del alfarero. El agente antioxidante de acuerdo con esta realización tiene además una excelente propiedad anti-despegado debido a la bentonita y/o sepiolita.

La pluralidad de fritas de vidrio contienen fritas de vidrio de alta temperatura y fritas de vidrio de temperatura media. La viscosidad a 1200°C de las fritas de vidrio a alta temperatura es de 2 x 10<sup>2</sup> a 10<sup>6</sup> dPa · s. La viscosidad a 700°C de las fritas de vidrio a temperatura media es de 2 x 10<sup>2</sup> a 10<sup>6</sup> DPa · s.

En este caso, el agente antioxidante puede impedir la oxidación de la superficie del material de partida metálico en un rango de temperaturas de la placa.

El agente antioxidante contiene no menos de 6 partes en peso de arcilla de alfarero con respecto a 100 partes en peso de las fritas de vidrio a alta temperatura y no menos de 4 partes en peso de bentonita y/o sepiolita con respecto a 100 partes en peso de las fritas de vidrio a alta temperatura.

En este caso, la propiedad adhesiva y la propiedad anti-despegado del agente antioxidante se mejoran adicionalmente.

El agente antioxidante contiene menos de 9 partes en peso de bentonita y/o sepiolita con respecto a 100 partes en peso de las fritas de vidrio a alta temperatura.

En este caso, el agente antioxidante es susceptible de ser suspendido.

Preferiblemente, el agente antioxidante contiene además un compuesto inorgánico que tiene un punto de fusión de 400 a 600°C. Preferiblemente, el compuesto inorgánico es ácido bórico y/o óxido de boro.

En este caso, el agente antioxidante puede impedir adicionalmente la oxidación del material de partida metálico calentado.

#### Breve descripción de los dibujos

5

La Figura 1 es un diagrama que muestra la relación entre la viscosidad y la temperatura de cada uno de los componentes contenidos en un agente antioxidante de acuerdo con una realización de la presente invención;

La Figura 2 es un diagrama de flujo que muestra un ejemplo de un proceso para producir un material metálico de acuerdo con una realización de la presente invención;

La Figura 3 es un diagrama que muestra la relación entre los contenidos de bentonita y arcilla de alfarero en un agente antioxidante y la propiedad anti-goteo en el Ejemplo; y

La Figura 4 es un diagrama que muestra la relación entre los contenidos de bentonita y arcilla de alfarero en un agente antioxidante y la propiedad anti-despegado en el Ejemplo.

## 10 Mejor modo de llevar a cabo la invención

A continuación se describirán en detalle las realizaciones de la presente invención con referencia a los dibujos adjuntos.

Los presentes inventores realizaron estudios sobre la propiedad anti-goteo y la propiedad anti-despegado del agente antioxidante, y obtuvieron los resultados descritos a continuación.

- 15 (1) La arcilla de alfarero mejora la propiedad anti-goteo del agente antioxidante. Más específicamente, cuando el agente antioxidante de forma líquida que contiene la arcilla del alfarero se aplica a la superficie del material de partida metálico a temperatura normal, el agente antioxidante es susceptible de adherirse a la superficie del material de partida metálico y es menos susceptible de caer hacia abajo.
- (2) La bentonita y/o sepiolita mejoran la propiedad anti-despegado del agente antioxidante. Más específicamente, cuando el agente antioxidante que contiene la bentonita y/o sepiolita se aplica a la superficie del material de partida metálico y se solidifica por secado, el agente antioxidante solidificado es menos susceptible de despegarse de la superficie del material de partida metálico.

El agente antioxidante de acuerdo con esta realización se basa en los hallazgos descritos anteriormente. A continuación se explican los detalles del agente antioxidante.

#### 25 [Constitución del agente antioxidante]

El agente antioxidante de acuerdo con esta realización contiene una pluralidad de fritas de vidrio que tienen diferentes puntos de reblandecimiento y un agente de suspensión. El agente de suspensión contiene arcilla de alfarero y bentonita y/o sepiolita. A continuación, se explican las fritas de vidrio y el agente de suspensión.

#### Fritas de vidrio

50

- La pluralidad de las fritas de vidrio se produce mediante el procedimiento descrito a continuación. Una pluralidad de componentes inorgánicos bien conocidos que constituyen vidrio se mezclan entre sí. La pluralidad mixta de componentes inorgánicos se funde para producir vidrio fundido. El vidrio fundido se enfría rápidamente en agua o aire y se solidifica. El vidrio solidificado se muele según sea necesario. Las fritas de vidrio se producen mediante las etapas descritas anteriormente.
- Las fritas de vidrio tienen forma de copos o forma de polvos. Como se ha descrito anteriormente, las fritas de vidrio contienen una pluralidad de componentes inorgánicos bien conocidos. Por lo tanto, el punto de fusión de las fritas de vidrio no se identifica definitivamente. En el caso en que cada uno de los componentes inorgánicos en las fritas de vidrio se calienta individualmente, cada componente inorgánico se licúa en su punto de fusión. Sin embargo, en el caso de las fritas de vidrio, a medida que aumenta la temperatura, los componentes inorgánicos en las fritas de vidrio comienzan a licuarse a temperaturas diferentes entre sí. Por esta razón, con el aumento de la temperatura, las fritas de vidrio se suavizan gradualmente. Por lo tanto, en comparación con el caso en el que los componentes inorgánicos se usan individualmente como agente antioxidante, las fritas de vidrio producidas por fusión de la pluralidad de componentes inorgánicos son susceptibles de adherirse establemente a la superficie del material de partida metálico calentado. Las fritas de vidrio pueden regularse de manera que tengan una viscosidad adecuada para revestir la superficie del material de partida metálico.

El agente antioxidante contiene una pluralidad de fritas de vidrio que tienen diferentes puntos de reblandecimiento. Preferiblemente, la pluralidad de fritas de vidrio contiene fritas de vidrio a alta temperatura y fritas de vidrio a temperatura media. Las fritas de vidrio a alta temperatura tienen un punto de reblandecimiento más alto que el de las fritas de vidrio de temperatura media. A continuación se explican los detalles de las fritas de vidrio a temperatura elevada y las fritas de vidrio a temperatura media.

#### [Fritas de vidrio a alta temperatura]

5

10

15

20

25

40

45

50

Las fritas de vidrio a alta temperatura tienen un elevado punto de reblandecimiento. El agente antioxidante tiene una viscosidad adecuada en un intervalo de temperatura elevada no inferior a 1000°C debido a la pluralidad de fritas de vidrio a alta temperatura. El agente antioxidante puede extenderse humedeciéndose sobre la superficie del material de partida metálico en un intervalo de temperaturas elevadas no inferior a 1000°C y puede cubrir la superficie metálica. En ese momento, el agente antioxidante se adhiere a la superficie del material de partida metálico.

En efecto, debido a las fritas de vidrio a alta temperatura, el agente antioxidante evita que la superficie del material de partida metálico entre en contacto con el aire exterior en el intervalo de temperaturas elevadas. Por lo tanto, el agente antioxidante puede evitar que se produzca incrustación en la superficie del material de partida metálico en el intervalo de temperaturas elevadas.

Si el agente antioxidante no contiene las fritas de vidrio a alta temperatura, en el intervalo de altas temperaturas, la viscosidad del agente antioxidante se hace demasiado baja. Por lo tanto, el agente antioxidante se vuelve menos susceptible de adherirse establemente a la superficie del material de partida metálico, y es susceptible de fluir hacia abajo desde la superficie. Si el agente antioxidante fluye hacia abajo, la superficie del material de partida metálico está parcialmente expuesta. La parte expuesta de la superficie entra en contacto con el aire exterior y se produce la escama

La viscosidad preferible a 1200°C de las fritas de vidrio a alta temperatura es de 2 x 10² a 106 dPa · s. Si la viscosidad a 1200°C de las fritas de vidrio a alta temperatura es demasiado baja, en el intervalo de temperaturas elevadas, el agente antioxidante es menos susceptible de adherirse a la superficie del material de partida metálico y es susceptible de fluir desde la superficie del material de partida metálico. Por otro lado, si la viscosidad a 1200°C de las fritas de vidrio a alta temperatura es demasiado alta, en el intervalo de temperaturas elevadas, el agente antioxidante es susceptible de desprenderse de la superficie del material de partida metálico. Si la viscosidad a 1200°C de las fritas de vidrio a alta temperatura es de 2 x 10² a 106 dPa · s, en un intervalo de alta temperatura de 1000 a 1400°C, las fritas de vidrio a alta temperatura se ablandan y se hacen susceptibles de adherirse a la superficie del material de partida metálico. Por lo tanto, en el intervalo de temperaturas elevadas, el agente antioxidante es susceptible de cubrir la superficie del material de partida metálico y es susceptible de adherirse establemente a la superficie del material de partida metálico. El límite superior de la viscosidad preferible a 1200°C de las fritas de vidrio a alta temperatura es 10⁵ dPa · s, y su límite inferior es 10³ dPa · s. La viscosidad en esta descripción significa la llamada "viscosidad estática".

30 En el caso en el que las fritas de vidrio a alta temperatura sean de forma esférica en polvo, el diámetro de partícula preferible no es mayor de 25 μm. El diámetro de partícula en la presente invención es un diámetro medio de partícula D<sub>50</sub>. El diámetro medio de partícula D<sub>50</sub> Se determina por el método descrito a continuación. Utilizando un contador de partículas, se determina la distribución de tamaño de partícula en volumen de las fritas de vidrio a alta temperatura. Mediante el uso de la distribución de tamaño de partícula en volumen obtenida, se define el diámetro de partícula en el que el volumen acumulado llega a ser del 50% desde el lado del diámetro de partícula pequeño en una distribución de volumen acumulativa como un diámetro medio de partícula D<sub>50</sub>. Si el diámetro de partícula no es mayor de 25 μm, a temperatura normal, las fritas de vidrio a alta temperatura pueden dispersarse en un líquido.

Como se ha descrito anteriormente, las fritas de vidrio a alta temperatura contienen una pluralidad de componentes inorgánicos bien conocidos. Por ejemplo, las fritas de vidrio a alta temperatura contienen de 60 a 70% en masa de dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>), de 5 a 20% en masa de óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), y de 0 a 20% en masa de óxido de calcio (CaO). El óxido de calcio es un compuesto opcional y no necesita estar contenido. Además, las fritas de vidrio a alta temperatura pueden contener una o más clases de óxido de magnesio (MgO), óxido de cinc (ZnO) y óxido de potasio ( $K_2O$ ). Los componentes inorgánicos que constituyen las fritas de vidrio a alta temperatura no se limitan a los ejemplos anteriormente descritos. En efecto, las fritas de vidrio a alta temperatura pueden producirse por los bien conocidos componentes inorgánicos que constituyen el vidrio.

#### [Fritas de vidrio a temperatura media]

Las fritas de vidrio a temperatura media tienen un punto de reblandecimiento inferior al de las fritas de vidrio a alta temperatura. El agente antioxidante tiene una viscosidad adecuada en un intervalo de temperatura media de 600 a 1000°C debido a las fritas de vidrio a temperatura media. Por lo tanto, el agente antioxidante se dispersa por humectación sobre toda la superficie del material de partida metálico no sólo en el intervalo de temperatura elevada sino también en el intervalo de temperatura media y cubre la superficie. Además, en el intervalo de temperatura media, el agente antioxidante se adhiere establemente a la superficie del material de partida metálico. Por lo tanto, en el intervalo de temperatura media, se evita que la superficie del material de partida metálico entre en contacto con el aire exterior y se evita la producción de escamas.

Si el agente antioxidante no contiene las fritas de vidrio a temperatura media, el agente antioxidante en el intervalo de temperatura media es menos susceptible de adherirse a la superficie del material de partida metálico. Por lo tanto, en el intervalo de temperatura media, el agente antioxidante fluye hacia abajo desde la superficie del material

de partida metálico, o se despega, y por lo tanto la superficie del material de partida metálico está parcialmente expuesta. La parte expuesta entra en contacto con el aire exterior, y es probable que se produzcan escamas.

La viscosidad preferida a 700°C de las fritas de vidrio a temperatura media es de 2 x 10² a 106 dPa · s. Si la viscosidad de las fritas de vidrio a temperatura media es demasiado baja, en el intervalo de temperatura media, el agente antioxidante es menos susceptible de adherirse a la superficie del material de partida metálico y es susceptible de escurrirse desde la superficie del material de partida metálico. Por otro lado, si la viscosidad de las fritas de vidrio a temperatura media es demasiado alta, el agente antioxidante no se ablanda suficientemente en el intervalo de temperatura media. Por lo tanto, el agente antioxidante se vuelve susceptible de despegarse de la superficie del material de partida metálico. Si la viscosidad a 700°C de las fritas de vidrio a temperatura media es de 2 x 10² a 106 dPa · s, en el intervalo de temperatura media de 600 a 1000°C, las fritas de vidrio a temperatura media se ablandan y se vuelven susceptibles de adherirse a la superficie del material de partida metálico. Por lo tanto, en el intervalo de temperatura media, el agente antioxidante queda expuesto a cubrir la superficie del material de partida metálico. El límite superior de la viscosidad preferible a 700°C de las fritas de vidrio de temperatura media es 10⁵ dPa · s, y su límite inferior es 10³ dPa · s.

En el caso en que las fritas de vidrio de temperatura media sean de forma esférica en polvo, el diámetro de partícula preferible de las fritas de vidrio a temperatura media no es mayor de 25 μm. La definición del diámetro de partícula de las fritas de vidrio a temperatura media es la misma que la del diámetro de partícula descrito anteriormente de las fritas de vidrio a alta temperatura. Es decir, el diámetro de partícula de las fritas de vidrio a temperatura media es el diámetro medio de partícula en volumen D<sub>50</sub>. Si el diámetro de partícula no es mayor de 25 μm, las fritas de vidrio de temperatura media se dispersan establemente en un líquido. Por lo tanto, cuando el agente antioxidante se aplica a la superficie del material de partida metálico, las fritas de vidrio a temperatura media son susceptibles de dispersarse sustancialmente uniformemente por toda la superficie del material de partida metálico.

Por ejemplo, las fritas de vidrio a temperatura media contienen de 40 a 60% en masa de  $SiO_2$ , de 0 a 10% en masa de  $Al_2O_3$ , de 20 a 40% en masa de  $B_2O_3$ , de 0 a 10% en masa de  $Al_2O_3$ , de 5 a 15% en masa de  $Al_2O_3$ . Además, las fritas de vidrio a temperatura media pueden contener al menos una clase de  $Al_2O_3$ . Los componentes inorgánicos que constituyen las fritas de vidrio a temperatura media no se limitan a los ejemplos anteriormente descritos. Las fritas de vidrio de temperatura media pueden ser producidas por los componentes inorgánicos bien conocidos que constituyen el vidrio.

En el agente antioxidante, el contenido preferible de las fritas de vidrio de temperatura media es de 4 a 20 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de las fritas de vidrio a alta temperatura.

#### [Agua]

5

10

25

30

35

40

45

55

El agente antioxidante contiene además agua. El agua se mezcla con las fritas de vidrio a alta temperatura, las fritas de vidrio a temperatura media y el compuesto inorgánico a baja temperatura para producir la suspensión. Si se mezcla agua, el agente antioxidante se convierte en una lechada. Por lo tanto, el agente antioxidante es susceptible de ser aplicado sustancialmente uniformemente en la superficie del material de partida metálico antes de ser calentado.

En el agente antioxidante, el contenido preferible de agua es de 100 a 150 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de las fritas de vidrio a alta temperatura. Si el contenido de agua es demasiado bajo o demasiado alto, el agente antioxidante es menos susceptible de ser aplicado. Si se regula el contenido de agua, la viscosidad del agente antioxidante se puede regular de tal manera que el agente antioxidante se puede aplicar a la superficie del material de partida metálico sustancialmente uniformemente a temperatura normal.

# [Agente de suspensión]

El agente de suspensión hace que las fritas de vidrio a alta temperatura y temperatura media y similares se dispersen sustancialmente uniformemente en una solución (agua). El agente de suspensión contiene arcilla de alfarero y bentonita y/o sepiolita. Debido a la arcilla de alfarero y a la bentonita y/o sepiolita, el agente antioxidante de acuerdo con esta realización es menos susceptible de escurrirse cuando se aplica a la superficie del material de partida metálico y es menos susceptible de despegarse de la superficie del material de partida metálico al ser secado y solidificado. A continuación se explican la arcilla del alfarero y la bentonita y/o sepiolita.

#### [Arcilla de alfarero]

La arcilla del alfarero contiene arcilla caolínica y una pluralidad de partículas de cuarzo. Más específicamente, la arcilla del alfarero contiene kaolinita, hallosita y cuarzo.

La arcilla del alfarero mejora la propiedad anti-goteo del agente antioxidante de forma líquida. El agente antioxidante que contiene la arcilla de alfarero es menos susceptible de gotear después de ser aplicado a la superficie del material de partida metálico a temperatura normal. Por lo tanto, el agente antioxidante es susceptible de cubrir toda la superficie del material de partida metálico a temperatura normal.

En el agente antioxidante, el contenido de la arcilla de alfarero es preferiblemente no inferior a 6 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de las fritas de vidrio a alta temperatura. En este caso, la propiedad anti-goteo a temperatura normal del agente antioxidante mejora. El contenido de la arcilla de alfarero es preferiblemente no inferior a 7 partes en peso, y aún más preferiblemente no inferior a 10 partes en peso. Si el agente antioxidante contiene excesivamente arcilla de alfarero, las fritas de vidrio en el agente antioxidante se vuelven menos propensas a dispersarse uniformemente sobre la superficie del material de partida metálico y la función de prevención de la oxidación del agente antioxidante disminuye. Por lo tanto, el límite superior del contenido preferible de la arcilla de alfarero es de 30 partes en peso.

Sin embargo, incluso si el contenido de la arcilla de alfarero es inferior a 6 partes en peso, la propiedad anti-goteo a temperatura normal del agente antioxidante se puede lograr hasta cierto punto.

## [Bentonita y/o sepiolita]

5

20

40

45

La bentonita es una arcilla que consiste principalmente en montmorillonita. La bentonita puede contener además mineral de ácido silícico tal como cuarzo y opal, mineral de silicato tal como feldespato y zeolita, mineral de carbonato tal como dolomita y mineral de sulfato, mineral de sulfuro tal como pirita y similares.

La sepiolita es un silicato de magnesio que contiene agua, y se denomina por una fórmula química de Mg<sub>8</sub>Si<sub>12</sub>O<sub>30</sub>(OH)<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O, por ejemplo.

Cualquiera de la bentonita y sepiolita mejora la propiedad anti-despegado del agente antioxidante. Específicamente, el agente antioxidante de forma líquida se aplica a la superficie del material de partida metálico. A continuación, por calentamiento o secado, se evapora la humedad del agente antioxidante aplicado a la superficie del material de partida metálico y se solidifica el agente antioxidante. La bentonita y la sepiolita evitan que el agente antioxidante solidificado se despegue de la superficie del material de partida metálico. El agente antioxidante que contiene la bentonita y/o sepiolita es menos susceptible de desprenderse incluso cuando se somete a una fuerza externa. El agente antioxidante puede contener al menos un tipo de bentonita y sepiolita.

En el agente antioxidante, el contenido preferible de bentonita y/o sepiolita no es inferior a 4 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de las fritas de vidrio a alta temperatura. En el caso en que el agente antioxidante contenga la bentonita y la sepiolita, el contenido total de bentonita y sepiolita preferiblemente no es inferior a 4 partes en peso. Si el contenido de bentonita y/o sepiolita no es inferior a 4 partes en peso, la propiedad anti-despegado del agente antioxidante mejora adicionalmente.

Además, el contenido preferible de bentonita y/o sepiolita es inferior a 9 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de las fritas de vidrio a alta temperatura. En el caso en que el agente antioxidante contenga la bentonita y la sepiolita, el contenido total de bentonita y sepiolita es preferiblemente inferior a 9 partes en peso. Si el contenido de bentonita y/o sepiolita excede de 9 partes en peso, las fritas de vidrio se vuelven menos susceptibles de dispersarse en el agente antioxidante de forma líquida. Es decir, el agente antioxidante se vuelve menos susceptible de ser suspendido.

35 Sin embargo, incluso si el contenido de bentonita y/o sepiolita excede el intervalo descrito anteriormente, la propiedad anti-despegado del agente antioxidante se puede conseguir hasta cierto punto.

#### [Otros componentes del agente de suspensión]

El agente de suspensión puede contener otras arcillas distintas de la arcilla de alfarero, bentonita y sepiolita descritas anteriormente. La arcilla contiene, por ejemplo, de 50 a 60% en masa de SiO<sub>2</sub> y de 10 a 40% en masa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y además contiene uno o más tipos seleccionados de un grupo que consiste en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O y K<sub>2</sub>O como otros componentes en cantidades insignificantes.

Un ejemplo de otras arcillas distintas a la arcilla de alfarero, la bentonita y la sepiolita contiene aproximadamente 55% en masa de  $SiO_2$ , aproximadamente 30% en masa de  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , CaO, MgO,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ , y similares. Otro ejemplo de otras arcillas contiene aproximadamente 60% en masa de  $SiO_2$  y aproximadamente 15% en masa de  $Al_2O_3$ , y contiene  $Fe_2O_3$ , CaO, MgO,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ , y similares, como otros componentes en cantidades insignificantes.

#### [Otros componentes del agente antioxidante]

El agente antioxidante de acuerdo con esta realización puede contener además los componentes descritos a continuación.

# [Compuesto inorgánico a baja temperatura]

El agente antioxidante de acuerdo con esta realización contiene además un compuesto inorgánico que tiene un punto de fusión no mayor que 600°C (de aquí en adelante, denominado compuesto inorgánico a baja temperatura). El compuesto inorgánico a baja temperatura preferiblemente tiene un punto de fusión de 400 a 600°C. Debido al compuesto inorgánico a baja temperatura, el agente antioxidante se dispersa por humectación sobre toda la superficie del material de partida metálico en el intervalo de temperatura baja no superior a 600°C y es susceptible

de adherirse a la superficie del material de partida metálico. Es decir, en el intervalo de temperaturas bajas, el compuesto inorgánico a baja temperatura evita que la superficie del material de partida metálico entre en contacto con el aire exterior e impide que se produzcan escamas en el intervalo de temperaturas bajas.

El compuesto inorgánico a baja temperatura preferible es una sal inorgánica y/o un óxido que tiene un punto de fusión de 400 a 600°C. El óxido que tiene un punto de fusión no superior a 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 de aproximadamente 450°C. La sal inorgánica que tiene un punto de fusión no superior a 600°C es, por ejemplo, fosfato, bromuro de talio (TIBr) o metafosfato de plata (AgO<sub>3</sub>P). El punto de fusión del bromuro de talio es de aproximadamente 480°C y el punto de fusión del metafosfato de plata es aproximadamente 480°C. Más preferiblemente, el compuesto inorgánico a baja temperatura es ácido bórico y/o óxido de boro.

# Relación entre las viscosidades de las fritas de vidrio a alta temperatura y temperatura media y la viscosidad del compuesto inorgánico a baja temperatura

La Figura 1 es un diagrama que muestra la relación entre las viscosidades de las fritas de vidrio a alta temperatura y temperatura media y la viscosidad del compuesto inorgánico a baja temperatura. La Figura 1 se obtuvo mediante el procedimiento descrito a continuación. Se prepararon las fritas de vidrio a alta temperatura HT1 y HT2, las fritas de vidrio de temperatura media LT1 y LT2 y el compuesto inorgánico de baja temperatura LL indicados en la Tabla 1.

## [Tabla 1]

5

10

15

40

#### 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	N/a <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O			
Fritas de vidrio de alta temperatura HT1	66,3	9,6	-	13,1	1,6	3	-	6,4			
Fritas de vidrio de temperatura media LT1	51,8	2,6	28,4	0,2	-	6,3	8,7	2			
Fritas de vidrio a alta temperatura HT2	65-70	5-10	1-3	10-15	0-3	-	-	5-10			
Fritas de vidrio a temperatura media LT2	50-55	0-5	20-25	5-10	0-3	-	10-15	0-5			
Compuesto inorgánico de baja temperatura LL	-	-	100	-	-	-	-	-			

Haciendo referencia a la Tabla 1, el compuesto inorgánico de baja temperatura LL era óxido de boro. Mediante el calentamiento de los componentes (HT1, HT2, LT1, LT2 y LL), se midieron las viscosidades a las temperaturas respectivas. Para la medición de la viscosidad, se usó el conocido método de arranque de bola de platino. Específicamente, una bola de platino sumergida en vidrio fundido y el compuesto inorgánico fundido se subió. Basándose en la carga aplicada a la bola de platino en ese momento y en la velocidad de arrastre, se determinaron las viscosidades.

Haciendo referencia a la figura 1, el símbolo "•" en la figura indica la viscosidad de las fritas de vidrio a alta temperatura HT1. El símbolo "○" indica la viscosidad de las fritas de vidrio a alta temperatura HT2. El símbolo "■" indica la viscosidad de las fritas de vidrio a temperatura media LT1. El símbolo "□" indica la viscosidad de las fritas de vidrio a temperatura media LT2. El símbolo "Δ" indica la viscosidad del compuesto inorgánico a baja temperatura LL.

Haciendo referencia a la figura 1, la viscosidad del compuesto inorgánico a baja temperatura LL era de 2 x 10² a 106 dPa · s en el intervalo de temperatura de 400 a 800°C, y no era inferior a 10³ dPa · s en el intervalo de temperatura no superior a 600°C. Las viscosidades de las fritas de vidrio a temperatura media LT1 y LT2 fueron de 2 x 10² a 106 dPa · s en el intervalo de temperaturas de 600 a 1200°C. Es decir, a 700°C, las viscosidades de las fritas de vidrio a temperatura media LT1 y LT2 estaban en el intervalo de 2 x 10² a 106 dPa · s. Las viscosidades de las fritas de vidrio a alta temperatura HT1 y HT2 fueron de 2 x 10² a 106 dPa · s en el intervalo de temperaturas de 1000 a 1550°C. Es decir, a 1200°C, las viscosidades de las fritas de vidrio a alta temperatura HT1 y HT2 estaban en el intervalo de 2 x 10² a 106 dPa · s.

Como se ha descrito anteriormente, con el aumento de la temperatura, la viscosidad disminuye en el orden del compuesto inorgánico a baja temperatura, fritas de vidrio a temperatura media y fritas de vidrio a alta temperatura, y se produce un ablandamiento. Debido a las fritas de vidrio a alta temperatura, a las fritas de vidrio a temperatura media y al compuesto inorgánico a baja temperatura, el agente antioxidante es capaz de tener una viscosidad de un

grado tal que pueda adherirse establemente a la superficie del material de partida metálico en un amplio intervalo de temperaturas (de 400 a 1550°C).

#### Agente antiadherente

El material de partida metálico calentado es a veces trabajado en caliente. En este caso, el material de partida metálico se enrolla mediante un rodillo de laminación para producir una placa metálica o una barra de metal. También, el material de partida metálico es perforado-rodado por los rodillos del enchufe y de desviación de una máquina de perforación para producir un tubo del metal. Por lo tanto, el material de partida metálico es preferiblemente susceptible de ser atrapado por los rodillos de laminación o los rodillos de desviación. Si el coeficiente de fricción del material de partida metálico contra un rodillo de trabajo en caliente tal como un rodillo de laminación y un rodillo de desviación es alto, el material de partida metálico es susceptible de ser atrapado por los rodillos de trabajo en caliente.

Por lo tanto, el agente antioxidante puede contener un agente antiadherente para aumentar el coeficiente de fricción. El agente antiadherente es, por ejemplo, un óxido que tiene un alto punto de fusión. El agente antiadherente es, por ejemplo, alúmina o sílice. Cuando el material de partida metálico al que se ha aplicado el agente antioxidante entra en contacto con los rodillos, el agente antideslizante tal como alúmina o sílice entra en contacto con los rodillos. En ese momento, dado que el coeficiente de fricción del material de partida metálico frente al rollo se hace alto, el material de partida metálico se vuelve susceptible de ser atrapado por los rodillos.

#### Agente de encolado

10

15

40

45

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

Además, el agente antioxidante puede contener una sal de metal alcalino o una sal de metal del grupo 2 insoluble en aqua. Estos componentes evitan que la viscosidad del agente antioxidante cambie con el tiempo.

#### [Sal de metal alcalino]

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

Es más favorable si se restringe el cambio secular de la viscosidad del agente antioxidante. La sal de metal alcalino dispersa el agente antioxidante que se había solidificado en un gel. Por lo tanto, el agente antioxidante se fluidiza de nuevo, y se evita el aumento de la viscosidad. La sal de metal alcalino es, por ejemplo, carbonato de potasio (KCO<sub>3</sub>), hexametafosfato de sodio, o similares.

## [Sal de metal del grupo 2 insoluble]

En el caso en que el agente antioxidante contenga no menos del 55% en peso de agua, a temperatura normal, la viscosidad del agente antioxidante a veces disminuye con el transcurso del tiempo. Tal cambio secular de la viscosidad es preferiblemente restringido.

La sal de metal del grupo 2 insoluble evita la disminución de la viscosidad del agente antioxidante. En este caso, la sal metálica del grupo 2 es un metal que corresponde a un elemento del grupo 2 de la tabla periódica, tal como berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario o radio. También, "insoluble" significa insoluble en agua e "insoluble en agua" significa que la solubilidad en agua de 25°C no es superior a 1000 ppm. Preferiblemente, la sal metálica del grupo 2 insoluble es carbonato de magnesio y/o carbonato de calcio.

La sal de metal del grupo 2 insoluble evita que se produzca la disminución de la viscosidad del agente antioxidante. Se presume la razón descrita a continuación. La sal metálica del grupo 2 insoluble se disuelve gradualmente en una solución (agua). Cuando la sal metálica del grupo 2 se disuelve, se forman iones metálicos del grupo 2. Dado que los iones metálicos del grupo 2 mejoran la fuerza de suspensión, se restringe el cambio secular de la viscosidad del agente antioxidante.

#### [Otros componentes]

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

### 50 Contenido preferible de cada componente en el agente antioxidante.

El contenido preferible de cada componente contenido en el agente antioxidante de acuerdo con esta realización es como se describe a continuación. En el caso en que el contenido de las fritas de vidrio a alta temperatura se toma

como 100 partes en peso, el contenido preferible del compuesto inorgánico a baja temperatura es de 4 a 20 partes en peso. El contenido preferible del agente antiadherente es de 15 a 35 partes en peso. El contenido preferible del agente de encolado es de 1,0 a 4,0 partes en peso. Los contenidos preferibles de la sal de metal alcalino y la sal de metal del grupo 2 insoluble son de 0,1 a 1,5 partes en peso, respectivamente.

5 Si los componentes del agente antioxidante satisfacen los contenidos preferibles antes descritos, los efectos anteriormente descritos del agente antioxidante se consiguen de manera especialmente eficaz. Sin embargo, incluso si el contenido de cada uno de los componentes excede el intervalo preferible, los efectos del agente antioxidante se pueden conseguir hasta cierto punto.

#### Procedimiento para producir al agente antioxidante.

- El agente antioxidante de acuerdo con esta realización se obtiene mezclando los componentes anteriormente descritos. En primer lugar, se preparan la pluralidad de componentes a contener en el agente antioxidante. A continuación, utilizando un dispositivo de molienda, la pluralidad de componentes se muele y se mezcla para producir una composición mixta. El dispositivo de trituración es, por ejemplo, un molino de bolas, un molino de varillas, un molino vibratorio, un molino planetario, un molino de torre, un molino Attritor, un molino de arena o similar. El dispositivo de trituración está equipado con un recipiente de molienda cilíndrico. La pluralidad de componentes preparados se coloca en el recipiente de molienda. En el recipiente de molienda, las bolas o varillas se ponen más. Girando o vibrando el recipiente de molienda, las fritas de vidrio a alta temperatura y las fritas de vidrio a temperatura media se trituran y se forman partículas que tienen cada una un diámetro de partícula de, por ejemplo, no mayor de 25 μm. En el momento de la molienda y la mezcla, el agua también está contenida.
- 20 Mediante el procedimiento de producción descrito anteriormente, se produce el agente antioxidante.

#### [Proceso para producir el material metálico]

25

30

35

40

50

La Figura 2 es un diagrama de flujo que muestra un ejemplo de un proceso para producir un material metálico usando el agente antioxidante descrito anteriormente. Haciendo referencia a la figura 2, en primer lugar, se prepara el agente antioxidante de acuerdo con esta realización (S11). El agente antioxidante se produce mediante el procedimiento descrito anteriormente.

Sucesivamente, el agente antioxidante se aplica a la superficie de un material de partida metálico antes de ser calentado (S12). Es decir, el agente antioxidante se aplica a la superficie del material de partida metálico que tiene temperatura normal. El tipo de material de partida metálico no está sujeto a ninguna restricción especial. El material de partida metálico consiste, por ejemplo, en acero, titanio, aleación de titanio, cualquier otra aleación o similar. El acero es, por ejemplo, un acero al carbono, un acero inoxidable ferrítico, un acero inoxidable martensítico, un acero inoxidable austenítico, un acero de aleación o similar. La forma del material de partida metálico es como lingote, placa, flor, billete, material de placa, material de barra representado por un material de varilla y un alambre, tubo o similar.

El procedimiento para aplicar el agente antioxidante no está sujeto a ninguna restricción especial. Un trabajador puede aplicar el agente antioxidante a la superficie del material de partida metálico usando un cepillo. También, el agente antioxidante se puede aplicar a la superficie del material de partida metálico usando un pulverizador o similar. Se puede preparar un baño en el que se ha almacenado el agente antioxidante y el material de partida metálico puede sumergirse en el agente antioxidante en el baño (denominado "inmersión"). Por cualquiera de estos procedimientos de aplicación, el agente antioxidante se aplica a la superficie del material de partida metálico. El agente antioxidante contiene la arcilla del alfarero. Por lo tanto, el agente antioxidante aplicado a la superficie del material de partida metálico a temperatura normal. Después de que el agente antioxidante se ha aplicado a la superficie del material de partida metálico, el agente antioxidante puede secarse.

Sucesivamente, el material de partida metálico al que se ha aplicado el agente antioxidante se calienta (S13). En el momento del secado o en la fase temprana de calentamiento, la humedad del agente antioxidante se evapora, de manera que el agente antioxidante se solidifica. Debido a que contiene bentonita y/o sepiolita, el agente antioxidante es menos susceptible de despegarse de la superficie del material de partida metálico cuando se solidifica.

Cuando la temperatura de calentamiento aumenta, las fritas de vidrio a temperatura media, las fritas de vidrio a alta temperatura, el compuesto inorgánico a baja temperatura y similares en el agente antioxidante se ablandan y cubren la superficie del material de partida metálico. Como se ha descrito anteriormente, en el intervalo de temperaturas de la placa (de 400°C a 1400°C), el agente antioxidante se adhiere establemente a la superficie del material de partida metálico. Por lo tanto, las escamas son menos susceptibles de producirse sobre la superficie del material de partida metálico calentado.

## [E caso en que el material de partida metálico se somete a tratamiento térmico]

55 En el caso en que el material de partida metálico es sometido a tratamiento térmico, la temperatura de tratamiento térmico es a veces no superior a 1000°C. Por ejemplo, la temperatura de enfriamiento rápido del acero inoxidable es

de aproximadamente 900 a 1000°C. Además, la temperatura de templado es de aproximadamente 500 a 650°C. En el caso en que el material de partida metálico es sometido a tratamiento térmico, el material de partida metálico se pone en un horno de tratamiento térmico y el material de partida metálico se calienta a la temperatura de tratamiento térmico. En ese momento, la temperatura en el horno se incrementa paso a paso con el transcurso del tiempo. La temperatura en el horno se controla mediante una unidad de control y se eleva gradualmente de acuerdo con un patrón de calor predeterminado.

En el caso en que la temperatura del tratamiento térmico sea inferior a 1000°C, las fritas de vidrio a temperatura media en el agente antioxidante se ablandan principalmente y cubren la superficie del material de partida metálico. En el caso en que el agente antioxidante contenga el compuesto inorgánico a baja temperatura, el compuesto inorgánico a baja temperatura y las fritas de vidrio a temperatura media se ablandan y cubren principalmente la superficie del material de partida metálico. Cuando la temperatura en el horno se convierte en una temperatura próxima a 1000°C, las fritas de vidrio a alta temperatura también empiezan a ablandarse y comienzan a funcionar eficazmente como agente antioxidante.

Como se ha descrito anteriormente, en el caso en que el material de partida metálico se someta a tratamiento térmico a una temperatura no superior a 1000°C, las fritas de vidrio a temperatura media cubren principalmente la superficie del material de partida metálico e impiden la producción de escamas.

El caso en que el material de partida metálico es trabajado en caliente

5

10

20

25

30

En el caso en que el material de partida metálico es trabajado en caliente para producir un material metálico tal como un material de acero, barra de acero, tubo de acero o similar, el material de partida metálico es calentado en varios intervalos de temperatura.

Por ejemplo, cuando el material de partida de acero (billete redondo) se lamina por perforado por el proceso de fabricación de tubos de Mannesmann para producir un tubo de acero, el material de partida de acero se calienta a una temperatura de 1100 a 1300°C en un horno de calentamiento o un horno de foso. Por otra parte, en el procedimiento de fabricación de tubos de Ugine en el que el material de partida de acero se extruye para producir un tubo de acero, el material de partida de acero se calienta a una temperatura de 800 a 1000°C en un horno de calentamiento o un horno de foso. El material de partida de acero calentado en el horno de calentamiento o el horno de foso se calienta en algunos casos a 1200°C en un corto período de tiempo mediante calentamiento de alta frecuencia. Además, cuando un material de partida constituido por titanio o aleación de titanio es trabajado en caliente para producir un material de titanio que tiene una forma predeterminada (placa, barra o tubo), la temperatura de calentamiento del material de partida de titanio o de aleación de titanio es mayor que la temperatura de calentamiento del material de partida de acero.

Así, la temperatura de calentamiento difiere según el tipo y proceso de producción del material de partida metálico. Sin embargo, el agente antioxidante de acuerdo con esta realización puede responder a diversas temperaturas de calentamiento debido a que contiene las fritas de vidrio a temperatura media y las fritas de vidrio a alta temperatura.

- Cuando el material de partida metálico en el horno de calentamiento u horno de foso se calienta a una temperatura de 600 a 1000°C, las fritas de vidrio a temperatura media se ablandan principalmente y cubren la superficie del material de partida metálico. A continuación, cuando el material de partida metálico se calienta a una temperatura no inferior a 1000°C, las fritas de vidrio a alta temperatura se ablandan principalmente y cubren la superficie del material de partida metálico.
- 40 En efecto, el agente antioxidante de acuerdo con esta realización se adhiere establemente a la superficie del material de partida metálico en un amplio intervalo de temperaturas y cubre la superficie del material de partida metálico. Por lo tanto, en diversas etapas de producción que tienen diferentes temperaturas de calentamiento, mediante el calentamiento, se puede evitar que se formen escamas sobre la superficie del material de partida metálico.
- Volviendo a la Figura 2, si se está realizando una etapa de tratamiento térmico (SÍ en S14), después del calentamiento, el tratamiento térmico se termina a través de una etapa de tratamiento térmico predeterminada. Por otro lado, si se está realizando una etapa de trabajo en caliente (NO en S14), el material de partida metálico se trabaja en caliente (S15). Mediante el trabajo en caliente, el material de partida metálico se produce en un material metálico deseado (material de la tubería, material de la placa, material de la barra, etc.).
- En el caso en que el agente antioxidante contenga el agente antideslizante, el agente antioxidante impide el deslizamiento del material de partida metálico con respecto a los rodillos de un laminador. Por ejemplo, en el caso en que el agente antioxidante contenga partículas de alúmina como agente antiadherente, las partículas de alúmina se adhieren a la superficie del material de partida metálico calentado. El material de partida metálico al que se han adherido las partículas de alúmina se transporta al laminador. Cuando el extremo delantero del material de partida metálico entra en contacto con los rodillos, las partículas de alúmina sobre la superficie del material de partida metálico entran en contacto con los rodillos. En ese momento, las partículas de alúmina aumentan el coeficiente de fricción del material de partida metálico contra los rodillos, de manera que el material de partida metálico se hace susceptible de ser atrapado por los rodillos.

## **Ejemplo**

Se prepararon una pluralidad de agentes antioxidantes que tenían diferentes contenidos de arcilla de alfarero y bentonita. Se evaluó la capacidad de suspensión, la propiedad anti-goteo y la durabilidad después del secado de cada uno de la pluralidad de agentes antioxidantes preparados.

# 5 [Método de prueba]

Se prepararon los agentes antioxidantes indicados en la Tabla 2.

[Tabla 2]

TABLA 2

Número de prueba	Contenido (unidad: parte en peso con respecto a 100 partes en peso de fritas de vidrio a alta temperatura)								
	Fritas de vidrio a alta temperatura	Fritas de vidrio a temperatura media	Alúmina	Agua	Bentonita	Arcilla de alfarero	de suspensión		
1	100	7,7	25,3	100	10	5	Ausente		
2	100	7,7	25,3	100	5	10	Presente		
3	100	7,7	25,3	100	6	6	Presente		
4	100	7,7	25,3	100	9	9	Ausente		
5	100	7,7	25,3	100	4	4	Presente		
6	100	7,7	25,3	100	11	11	Ausente		
7	100	7,7	25,3	100	11	1	Ausente		
8	100	7,7	25,3	100	1	11	Presente		
9	100	7,7	25,3	100	4	14	Presente		
10	100	7,7	25,3	100	14	4	Ausente		
11	100	7,7	25,3	100	15	0	Ausente		
12	100	7,7	25,3	100	4	0	Presente		
13	100	7,7	25,3	100	8	0	Presente		
14	100	7,7	25,3	100	8	4	Presente		
15	100	7,7	25,3	100	8	14	Presente		
16	100	7,7	25,3	100	6	4	Presente		
17	100	7,7	25,3	100	6	14	Presente		

<sup>10</sup> Con referencia a la Tabla 2, todos los agentes antioxidantes de los números de ensayo 1 a 17 contenían fritas de vidrio a alta temperatura, fritas de vidrio a temperatura media, alúmina, agua y el agente de suspensión (bentonita y arcilla de alfarero). Todas las fritas de vidrio a alta temperatura de los números de ensayo 1 a 17 eran las fritas de vidrio a alta temperatura HT1 en la Tabla 1. Además, todas las fritas de vidrio a temperatura media de los números

de ensayo 1 a 17 eran las fritas de vidrio a temperatura media LT1 en la Tabla 1. Las viscosidades a 1200°C de las fritas de vidrio a alta temperatura HT1 estaban en el intervalo de  $2 \times 10^2$  a  $10^6$  dPa · s. Las viscosidades a 700°C de las fritas de vidrio a temperatura media LT1 estaban en el intervalo de  $2 \times 10^2$  a  $10^6$  dPa · s.

El contenido (partes en peso) de los componentes con respecto a 100 partes en peso de las fritas de vidrio a alta temperatura de los números de ensayo 1 a 17 se indicaron en la Tabla 1. Específicamente, en los números de ensayo 1 a 17, los contenidos de fritas de vidrio a alta temperatura, fritas de vidrio a temperatura media, alúmina usada como agente antiadherente y agua eran iguales entre sí. Es decir, en los números de ensayo 1 a 17, sólo los contenidos de los agentes de suspensión (bentonita y arcilla de alfarero) eran diferentes entre sí.

#### [Evaluación de la suspensibilidad]

5

35

Los agentes antioxidantes de los números de ensayo 1 a 17 se produjeron por el método descrito anteriormente. Después de transcurrida una hora después de la producción, se observó si el agente antioxidante de cada número de ensayo se había suspendido o no. Específicamente, se observó la presencia de precipitados en el agente antioxidante.

## [Evaluación de la propiedad anti-goteo]

Sobre el agente antioxidante en suspensión de los agentes antioxidantes de los números de ensayo 1 a 17, se llevó a cabo la evaluación de la propiedad anti-goteo. Específicamente, se preparó un tanque en el que se había colocado el agente antioxidante del número de ensayo en suspensión. Una placa de acero inoxidable rectangular que tenía una superficie de 75 mm x 200 mm se sumergió en el agente antioxidante en suspensión en el tanque en un estado de erección. Después de la inmersión, la placa de acero inoxidable se retiró mientras se erigió. Simultáneamente al levantamiento, se dispuso una bandeja colectora bajo la placa de acero inoxidable, y el agente antioxidante que goteaba de la placa de acero inoxidable se recogió en la bandeja colectora.

Después de que el agente antioxidante hubo dejado de gotear, se midió el peso del agente antioxidante que se adhería a la superficie de la placa de acero inoxidable.

También, se midió además el peso del agente antioxidante recogido en la bandeja colectora.

El peso del agente antioxidante que se adhiere a la superficie de la placa de acero inoxidable se definió como una "cantidad de adhesión en tiempo estacionario". También la suma total del peso del agente antioxidante que se adhiere a la superficie de la placa de acero inoxidable y el peso del agente antioxidante recogido en la bandeja colectora se definió como una "cantidad de adhesión en el momento inicial".

Para cada número de ensayo, el rendimiento se calculó sobre la base de la Fórmula (1) siguiente.

Rendimiento = cantidad de adhesión en tiempo estacionario/cantidad de adhesión en el inicio (1)

En el ensayo descrito anteriormente, el agente antioxidante que se adhiere a la superficie de la placa de acero inoxidable contenía agua. Como se ha descrito anteriormente, cuando el agente antioxidante se utiliza realmente sobre el material de partida metálico, el componente acuoso del agente antioxidante se evapora mediante secado o calentamiento, y sólo el componente sólido (componente distinto del agua del agente antioxidante) permanece sobre la superficie de material de partida metálico. Por lo tanto, de la cantidad de adhesión al inicio y de la cantidad de adhesión en el tiempo estacionario, se calculó la cantidad de adhesión del componente sólido. Utilizando el rendimiento calculado, el rendimiento del agente antioxidante de cada número de ensayo en el caso en que la cantidad de adhesión del componente sólido en la cantidad de adhesión en tiempo estacionario se hizo igual (0,10 g/mm²) se determinó por conversión.

#### 40 [Evaluación de la propiedad anti-despegado]

En el agente antioxidante en suspensión, se llevó a cabo un ensayo de las propiedades anti-despegado. Específicamente, se prepararon diez muestras de ensayo columnares consistentes en un acero inoxidable (la composición química corresponde al SUS304). Cada uno de los especímenes de ensayo tenía un diámetro de 11 mm y una longitud de 10 mm.

La muestra de ensayo preparada se sumergió en el agente antioxidante en suspensión del número de ensayo. Después, tras ser izada, la muestra de ensayo se secó en una atmósfera de 80°C. La superficie de la muestra de ensayo se cubrió con el agente antioxidante solidificado. En ese momento, la cantidad de adhesión del agente antioxidante solidificado se reguló de manera que fuese de 0,25 g/mm². La cantidad de adhesión (g/mm²) se definió mediante la siguiente fórmula (2).

Cantidad de adhesión = (peso total de 10 muestras de ensayo después de haberse aplicado y secado el agente antioxidante – peso total de 10 muestras de ensayo a las cuales no se ha aplicado el agente antioxidante)/área de la superficie total de 10 muestras de ensayo (2)

A continuación, utilizando las muestras de ensayo (diez muestras) cubiertas con el agente antioxidante, se llevó a cabo la prueba de Rattler usando un probador Rattler especificado en Japan Powder Metallurgy Association JPMA P11-1992. En este ensayo, se pusieron diez muestras de ensayo en una cesta de malla metálica del probador Rattler, y se giraron 300 vueltas a 84 rpm. Después de la rotación de 300 vueltas, se midió el peso de las diez muestras de ensayo. A continuación, este peso se denominó "peso tras el ensayo". Después de medir el peso después de la prueba, se calculó la cantidad de adhesión (µg/mm²) definida por la Fórmula (3).

Cantidad de adhesión = (peso total de 10 muestras de ensayo después de acabar el ensayo – peso total de 10 muestras de ensayo a las cuales no se ha aplicado el agente antioxidante)/área de la superficie total de 10 muestras de ensayo (3)

Se evaluó que cuanto mayor era la cantidad de adhesión calculada por la fórmula (3), mayor era la propiedad antidespegado.

## [Resultados de la prueba] [Capacidad de suspensión]

Los resultados de evaluación de la **capacidad de suspensión** se dan en la Tabla 2. "Presente" en la columna "**capacidad de suspensión**" de la Tabla 2 indica que el agente antioxidante del número de ensayo correspondiente se ha suspendido. "Ausente" indica que el agente antioxidante del número de ensayo correspondiente no se ha suspendido.

Con referencia a la Tabla 2, los agentes antioxidantes de los números de ensayo 1, 4, 6, 7, 10 y 11 no se habían suspendido. Es decir, en este ejemplo, cuando no estaban contenidas menos de 9 partes en peso de bentonita con respecto a 100 partes en peso de las fritas de vidrio a alta temperatura, el agente antioxidante no se suspendía. Por otro lado, la capacidad de suspensión (suspensión) no dependió del contenido de arcilla de alfarero. Sin embargo, se presume que si el contenido de agua en el agente antioxidante se incrementaba, incluso los agentes antioxidantes de los números de ensayo 1, 4, 6, 7, 10 y 11 se suspendían.

## [Propiedad anti-goteo]

5

15

20

25

35

50

La Figura 3 es un diagrama que muestra el resultado de la evaluación de la propiedad anti-goteo. Las ordenadas de la figura representan la parte en peso de la arcilla de alfarero con respecto a 100 partes en peso de las fritas de vidrio a alta temperatura en cada agente antioxidante, y las abscisas de las mismas representan la parte en peso de bentonita con respecto a 100 partes en peso de las fritas de vidrio a alta temperatura en cada agente antioxidante. En la figura, el tamaño de una marca circular indica la magnitud del rendimiento. Los valores numéricos en la marca circular y los valores numéricos en el lado de la marca circular indican el número de prueba y el rendimiento (%).

Haciendo referencia a la figura 3, a medida que aumentaba la parte en peso de la arcilla de alfarero en el agente antioxidante, el rendimiento era mayor, de modo que la propiedad anti-goteo era mayor. Específicamente, los agentes antioxidantes de los números de ensayo 2, 3, 8, 9, 15 y 17 contenían no menos de 6 partes en peso de arcilla de alfarero. Por lo tanto, el rendimiento fue alto, superando el 58,0%.

Por otra parte, los agentes antioxidantes de los números de ensayo 5, de 12 a 14 y 16 contenían menos de 6 partes en peso de arcilla de alfarero. Por lo tanto, el rendimiento fue inferior al 58,0%.

También, haciendo referencia a la Figura 3, el contenido de bentonita no ejercía una influencia tan grande sobre la propiedad anti-goteo. Más específicamente, la bentonita no ejercía ninguna influencia sobre la propiedad anti-goteo en comparación con la arcilla de alfarero.

# [Propiedad anti-despegado]

40 La Figura 4 es un diagrama que muestra el resultado de la evaluación de la propiedad anti-despegado. Las ordenadas de la figura representan la parte en peso de la arcilla de alfarero con respecto a 100 partes en peso de las fritas de vidrio a alta temperatura en cada agente antioxidante, y las abscisas de las mismas representan la parte en peso de bentonita con respecto a 100 partes en peso de las fritas de vidrio a alta temperatura en cada agente antioxidante. En la figura, el tamaño de una marca circular indica la magnitud de la cantidad de adhesión. Los valores numéricos en la marca circular y los valores numéricos en el lado de la marca circular indican el número de prueba y la cantidad de adhesión (μg/mm²) obtenida por la Fórmula (3).

Haciendo referencia a la figura 4, a medida que aumentaba la parte en peso de bentonita en el agente antioxidante, la cantidad de adhesión era mayor. Específicamente, los agentes antioxidantes de los números de ensayo 2, 3, 5, 9, 11 y de 13 a 17 contenían no menos de 4 partes en peso de bentonita. Por lo tanto, la cantidad de adhesión superó 15 µg/mm², y se logró una excelente propiedad anti-despegado.

Por otra parte, el agente antioxidante del ensayo número 8 contenía menos de 4 partes en peso de bentonita. Por lo tanto, la cantidad de adhesión era menor que 15 µg/mm². Sin embargo, incluso el agente antioxidante de la prueba número 8 alcanzó cierto grado de propiedad anti-despegado.

# ES 2 634 219 T3

Lo anterior es la explicación de una realización de la presente invención. La realización descrita anteriormente es simplemente una ilustración para llevar a cabo la presente invención. Por lo tanto, la presente invención no se limita a la realización descrita anteriormente, y la realización descrita anteriormente se puede llevar a cabo cambiando según sea apropiado sin apartarse del espíritu y alcance de la presente invención.

## 5 Aplicabilidad Industrial

El agente antioxidante de acuerdo con la presente invención se puede aplicar ampliamente a un material de partida metálico que se va a calentar. En particular, puede utilizarse para que un material de partida metálico sea sometido a tratamiento térmico o un material de partida metálico que se trabaje en caliente.

#### **REIVINDICACIONES**

1. Un agente antioxidante usado para la superficie de un material de partida metálico, que contiene:

una pluralidad de fritas de vidrio que tienen diferentes puntos de reblandecimiento, conteniendo la pluralidad de fritas de vidrio fritas de vidrio a alta temperatura que tienen una viscosidad de  $2 \times 10^2$  a  $10^6$  dPa · s a  $1200^{\circ}$ C y fritas de vidrio a temperatura media que tienen una viscosidad de  $2 \times 10^2$  a  $10^6$  dPa · s a  $700^{\circ}$ C;

arcilla de alfarero, conteniendo la arcilla de alfarero arcilla caolínica y una pluralidad de partículas de cuarzo; y

al menos uno de bentonita y sepiolita, en el que

5

10

15

el agente antioxidante contiene de 6 a 30 partes en peso de la arcilla del alfarero con respecto a 100 partes en peso de las fritas de vidrio a alta temperatura y al menos 4 partes en peso y menos de 9 partes en peso de al menos una de la bentonita y sepiolita con respecto a 100 partes en peso de las fritas de vidrio a alta temperatura.

- **2.** El agente antioxidante según la reivindicación 1, en el que las fritas de vidrio a alta temperatura contienen de 60 a 70% en masa de  $SiO_2$ , de 5 a 20% en masa de  $Al_2O_3$ , y de 0 a 20% en masa de CaO.
- **3.** El agente antioxidante según la reivindicación 1 ó 2, en el que las fritas de vidrio a temperatura media contienen de 40 a 60% en masa de SiO<sub>2</sub>, de 0 a 10% en masa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de 20 a 40% en masa de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de 0 a 10% en masa de ZnO y de 5 a 15% en masa de Na<sub>2</sub>O.
  - **4.** El agente antioxidante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el agente antioxidante contiene de 4 a 20 partes en peso de las fritas de vidrio a temperatura media con respecto a 100 partes en peso de las fritas de vidrio a alta temperatura.
- 5. El agente antioxidante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el agente antioxidante contiene además un compuesto inorgánico que tiene un punto de fusión de 400 a 600°C, en el que el compuesto inorgánico es al menos uno de ácido bórico y óxido de boro.
  - **6.** El agente antioxidante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las fritas de vidrio tienen forma de escamas o de polvo.
- 7. El agente antioxidante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente antioxidante contiene además agua en 100 a 150 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de las fritas de vidrio a alta temperatura.
  - 8. Un procedimiento para producir un material metálico, que comprende las etapas de:

aplicar el agente antioxidante expuesto en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 a la superficie de un material de partida metálico; y

- 30 calentar el material de partida metálico al que se ha aplicado el agente antioxidante.
  - **9.** El uso del agente antioxidante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para su aplicación a la superficie de un material de partida metálico con el fin de producir un material metálico.

FIG. 1

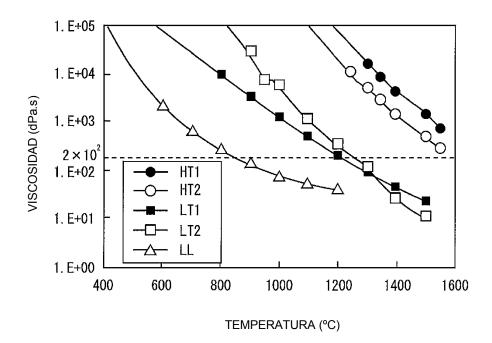
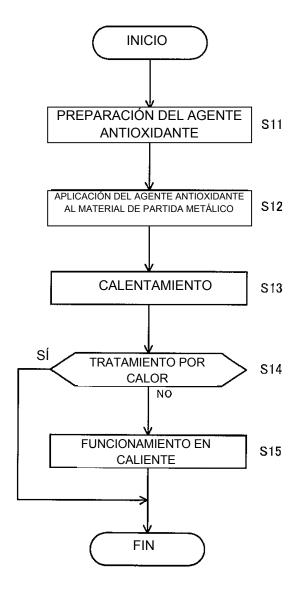
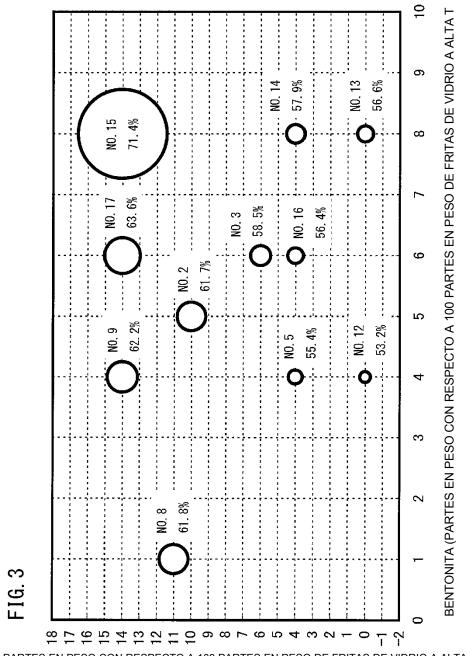
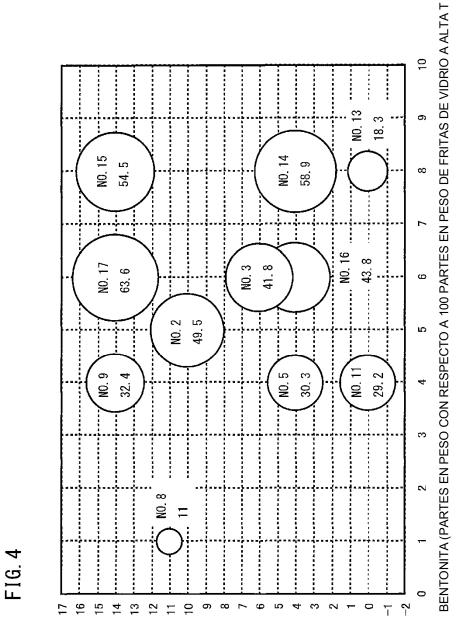


FIG. 2





PARTES EN PESO CON RESPECTO A 100 PARTES EN PESO DE FRITAS DE VIDRIO A ALTA T ARCILLA DE ALFARERO



PARTES EN PESO CON RESPECTO A 100 PARTES EN PESO DE FRITAS DE VIDRIO A ALTA T ARCILLA DE ALFARERO