

377410

PATENTE DE INVENCIÓN

SEC.	ACIU
CL.	204
SUBCL.	6.22

Order nº 7711 - F.S. 543 Cog.

377410



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN  
REVESTIMIENTO REFRACTARIO LIQUIDO AGUOSO.

*Solicitante:* FOSECO TRADING A.G., entidad suiza,  
residente en: Langenjohnstrasse 9,  
7000 CHUR, Suiza.

Esta invención se relaciona con revestimien-  
tos refractarios y en particular con revestimientos re-  
fractarios para bases y placas de fondo de lingoteras.  
Aunque los revestimientos son capaces desde luego, de  
5. utilizarse fuera de aquél campo particular, para sim-

3-77410



plificar terminologías, el término "revestimientos de placa de fondo" se empleará a lo largo de toda la memoria.

5. En los últimos años, se ha proliferado en forma extensiva el empleo de revestimientos refractarios para su aplicación a la base y paredes de lingoteras con anterioridad a la colada del metal fundido en las mismas. Estos revestimientos sirven para proteger la base y paredes de la erosión producida por el choque del metal fundido, para evitar que las salpicaduras de metal fundido se adhieran a las paredes del molde y para reducir al mínimo la adherencia del lingote fundido en el molde. Los revestimientos de la placa de fondo generalmente toman la forma de una suspensión de un material refractario particulado en un medio líquido. El revestimiento se pinta a brocha, se pulveriza o se aplica de otro modo a la base y paredes del molde y se seca ulteriormente, generalmente bajo la influencia del calor residual en el molde, para conseguir un fino revestimiento adherente.
- 10.
- 15.
- 20.

En la práctica, los revestimientos de la placa de fondo se encuentran expuestos a muy severas condiciones: el revestimiento deberá soportar la fuerza altamente erosiva del acero fundido que choca desde una altura de varios metros y a una temperatura de 1.600°C o superior; el revestimiento deberá adherirse satisfactoriamente a la placa de fondo durante todo el ciclo de moldeo; en adición, el revestimiento deberá aplicarse con preferencia en una forma rápida y fácil.

25.

30. En el pasado, se han realizado muchos intentos



- para producir revestimientos de la placa de fondo que posean la ejecución deseada. La mayor parte de éstos han tomado la forma de una composición acuosa de revestimiento que comprende un material refractario particulado y un agente aglutinante. Se ha descubierto ahora que pueden obtenerse resultados particularmente buenos mediante el uso, en combinación de un tipo particular de refractario que contiene magnesia, de un silicato de metal alcalino como agente aglutinante.
- 5.
  10. Debe observarse que ya se conoce una composición para la protección de placas de fondo, la cual consiste esencialmente en una mezcla en polvo de metasilicato sódico nohidratado y una carga refractaria tal como sílice, grafito silicioso, arcilla caolínica, carbóndum, zircón, cromita o mezclas de éstos. También se menciona como adecuada la magnesia calcinada a 1000°C. El polvo se aplica directamente a la placa de fondo caliente y a continuación el metasilicato sódico se disuelve en su propia agua de cristalización y el agua se evapora luego para dar un revestimiento seco que consiste en partículas de carga o relleno aglutinadas por el silicato sódico sólido de bajo punto de fusión. Será fácilmente aparente que tal revestimiento seco tendrá unas variaciones de composición en pequeña escala muy considerables de modo que existirán áreas de muy alto contenido en silicato sódico sólido y áreas de muy bajo contenido, e incluso cero, de silicato sódico. A las temperaturas de fabricación del acero, dicho revestimiento deberá consistir en partículas de magnesia, posiblemente con algo
  - 25.
  30. de forsterita (formada por la reacción de magnesia y



silicato sódico) parcialmente aglutinadas con silicato sódico líquido produciendo un revestimiento de resistencia indiferente.

5. De acuerdo con una primera característica de la presente invención, se proporciona un revestimiento refractario, líquido, acuoso, que comprende un material refractario particulado consistente en magnesia, o que la incluye, cuyo material tiene una capacidad residual de hidratación inferior al 4% en peso y, como agente aglutinante, un silicato de metal alcalino.
- 10.

- Según una segunda característica de la invención, se proporciona un precursor de revestimiento refractario, que comprende una mezcla de material refractario particulado consistente en magnesia, o que la incluye, cuyo material posee una capacidad residual de hidratación inferior al 4% en peso, y un silicato de metal alcalino sólido. Opcionalmente, el precursor puede contener un agente de suspensión particulado, por ejemplo, bentonita. La cantidad de magnesia presente en los revestimientos de la presente invención es con preferencia suficiente para combinarse con todo el silicato de metal alcalino presente.
- 15.
- 20.

- El material refractario particulado puede incluir, por ejemplo, alúmina, titanía o zircón. La relación en peso del otro refractario particulado citado a la magnesia se encuentra preferiblemente en la escala de 4:1 a 1:100 y más especialmente de 1:1 a 1:4, es decir, la magnesia deberá constituir preferiblemente por lo menos el 20% en peso del total de material refractario presente. El material particulado refractario es con
- 25.
- 30.

12 MAR 1974

- 5  
377410

preferencia de grado fino, por ejemplo, de un tamaño de partícula inferior a 0,075 mm.

5. La magnesia deberá tener con preferencia un contenido muy bajo en óxido de calcio (para reducir al mínimo la formación de materiales menos refractarios). Las magnesias preferidas son magnesitas calcinadas a fondo que han sido obtenidas por calentamiento de magnesita a una temperatura de, al menos 1.500°C. La magnesia usada preferiblemente posee una capacidad residual de hidratación inferior al 3% en peso.

10. La capacidad residual de hidratación puede determinarse como sigue: se embebe la magnesia en agua durante dos días y entonces se seca a 110°C durante 4 horas. Una muestra posada de magnesia se calienta entonces a 600°C durante 2 horas y se determina la pérdida de peso. El % de pérdida de peso es el % de capacidad residual de hidratación.

15. Se ha encontrado que los revestimientos refractarios según la invención proporcionan una protección de la placa de fondo muy mejorada en comparación con, por ejemplo, los revestimientos conocidos de zircon fluor/silicato o cromita fluor/sol de sílice, o en comparación con el revestimiento de magnesia-metasilicato sódico descrito anteriormente.

20. Como se utiliza silicato sódico, la magnesia y el silicato sódico reaccionan en la práctica para formar la forsterita de silicato de magnesio altamente refractaria, la cual (en el estado libre) tiene un punto de fusión de 1.890°C aproximadamente (alrededor de 200°C en exceso de las temperaturas más elevadas de colada
- 25.
- 30.

377410

12 M



del acero). Con otros silicatos de metal alcalino se cree que se verifica una reacción análoga.

5. Los revestimientos de placa de fondo de la presente invención, pueden usarse con metales ferrosos de elevado contenido en óxido de hierro sin resultados desventajosos, o sobre placas de base que posean un revestimiento u óxido de hierro sobre las mismas. La razón para ésto se cree que consiste en los altos puntos de fusión de las soluciones sólidas de  $MgO/FeO$ , que pueden formarse. Incluso cuando contienen 50% en peso de  $FeO$ , el punto de fusión de dicha solución sólida es solamente de  $1.950^{\circ}C$  aproximadamente (ver A. Muan & E.F. Osborne - "Equilibrio de fases entre óxidos en la fabricación de acero" publicado por Addison & Wesley, 1965, página 79).
- 10.
- 15.

20. El silicato de metal alcalino usado es con preferencia silicato sódico, y más especialmente metasilicato sódico. El silicato puede emplearse, tanto en forma de una solución acuosa como en forma de un polvo seco. Así, los revestimientos de la placa de fondo de la invención, pueden realizarse tanto en forma líquida, como en polvo que, tras la simple adición de la cantidad deseada de agua al polvo, proporciona la composición de revestimiento requerida. La cantidad de agua presente en los revestimientos líquidos de esta invención, deberá ser suficiente para causar la hidratación del silicato de metal alcalino a como mínimo  $10 H_2O$ .
- 25.

30. Para facilitar la aplicación de los revestimientos, se prefieren las composiciones pulverizables. Sin embargo, cuanto más baja sea la viscosidad, mayor

POOR  
QUALITY



es la tendencia a sedimentar del material refractario del revestimiento, el cual tiende a formar una densa pasta en la base del recipiente, que puede ser muy difícil de redispersar. Es difícil encontrar agentes de suspensión que funcionen satisfactoriamente en los revestimientos de acuerdo con la invención, puesto que la composición líquida de revestimiento de esta invención puede tener un pH tan alto como 12. Se ha descubierto ahora que agentes de suspensión de particular valor son coloides de Xanthomonas.

Así, de acuerdo con una característica específica de la presente invención, se proporciona un revestimiento líquido acuoso que comprende un material refractario particulado que incluye magnesia y, como aglutinante, un silicato de metal alcalino, y que contiene, como agente de suspensión, un coloide de Xanthomonas capaz de dar una suspensión estable en condiciones altamente alcalinas. Un coloide particularmente preferido es el vendido bajo la marca registrada "Biopolymer XB 23". La cantidad de agente de suspensión de coloide de Xanthomonas incluido en el revestimiento es con preferencia del orden de 0,01 a 1,9% en peso. El silicato de metal alcalino preferido es el silicato sódico.

En ciertos casos, existe una tendencia a la gelificación del revestimiento, debido a la reacción entre la magnesia y el silicato sódico (el óxido de magnesio calcinado a fondo reacciona de este modo). Dicha reacción puede retardarse por la inclusión en las composiciones de una pequeña cantidad de un agente secuestrante, por ejemplo, EDTA (ácido etilendiamina-tetracético);

377410 12



generalmente, una cantidad inferior al 2% es suficiente.

5. Se ha encontrado que en los revestimientos según esta invención, la magnesia contiene preferiblemente un pequeño % de óxido de hierro como impureza, por ejemplo, 1-6% de la misma.

La presente invención no solamente incluye las composiciones de revestimiento líquidas y sólidas indicadas anteriormente, sino que también al procedimiento para su empleo, y a los productos obtenidos por su uso.

10. Por consiguiente, según otra característica de la presente invención, se proporciona un procedimiento para proteger un artículo contra el ataque a la temperatura del metal ferroso fundido, que comprende aplicar al citado artículo una capa de un revestimiento refractario como antes se ha definido. El artículo protegido es generalmente uno de metal, por ejemplo, una lingotera, una placa de base de una lingotera, o maquinaria de manipulación y tratamiento de metal fundido, pero igualmente pueden protegerse de este modo los artículos refractarios no metálicos, tales como placas de base de lingoteras aisladas.

15. De acuerdo con otra característica de la invención, se proporciona un artículo, por ejemplo, uno de aquellos ya descritos, que tienen un revestimiento de partículas refractarias directamente aglutinadas entre sí por forsterita. Dichas partículas refractarias pueden ser de magnesia o alternativamente de cualesquiera otros materiales refractarios particulados indicados anteriormente, los cuales puede incluirse en los revestimientos de la invención.

20.

25.

30.

377410



Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención.

EJEMPLO 1 -

Se preparó un revestimiento a partir de (en

5. peso) :

- Oxido de magnesio calcinado a fondo  
(conteniendo 4% de óxido de hierro)..... 55 %
- Biopolymer XB 23 (Melle-Bezons) ..... 0,15 %
- EDTA ..... 0,7 %

10. Silicato sódico líquido (relación SiO<sub>2</sub> :

- Na<sub>2</sub>O 3,3:1; 37,9% de sólidos S.G. 1,39).. 15 %
- Agua ..... para completar a 100 %

Este revestimiento era de una consistencia fácilmente pulverizable y no mostró ninguna tendencia hacia una rápida sedimentación o gelificación. El revestimiento se pulverizó sobre placas calientes de hierro fundido (300°) (150 mm x 150 mm x 36 mm) en un espesor de 1 mm y se vertieron en el lado revestido de la placa, en un período de 100 segundos, 200 kg de acero totalmente calmado a 1.620°C.

15. Tras enfriamiento e inspección, el revestimiento resultó ser coherente y las placas se encontraban sin erosionar.

EJEMPLO 2 -

25. Se preparó una composición líquida de revestimiento a partir de (proporciones en peso) :

- Magnesita calcinada a fondo (100% inferior a 0,075 mm) ..... 33,75 %
- Alúmina (toda inferior a 0,15 mm) ..... 11,25 %
- 30. Silicato sódico (como en el ejemplo 1)..... 12,00 %

377410



Agente de suspensión (Biopolymer XB 23) ...	0,15 %
Agua .....	42,85 %

5. Esta se pulverizó sobre una plancha calentada de hierro fundido y se dejó secar. El revestimiento tenía un espesor de 2 mm. Después de esto la plancha de hierro fundido se dispuso con la cara revestida más alta y en un plano con un ángulo de 45° con respecto a la horizontal. A continuación se vertió una corriente de acero fundido a 1.620°C sobre la plancha desde una altura de 45 cm a un régimen de 2 kg de acero por segundo. Después de 90 segundos de verter el acero, el revestimiento no había sido penetrado.

EJEMPLO 3 -

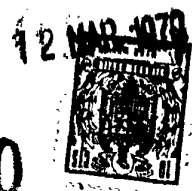
15. Se preparó una composición líquida de revestimiento a partir de (proporciones en peso) :

Magnesita calcinada a fondo (100% inferior a 0,075 mm) .....	45 %
Metasilicato sódico .5H <sub>2</sub> O (solución acuosa al 35% en peso) .....	22,75 %
Agente de suspensión (Biopolymer XB 23) ..	0,15 %
Agua .....	32,1 %

20. Esta se pulverizó sobre una plancha calentada de hierro fundido y se dejó secar. El revestimiento tenía un espesor de 2 mm. Después de esto, la plancha de hierro fundido se dispuso con la cara revestida más alta y en un plano formando un ángulo de 45° con respecto a la horizontal. Entonces se vertió sobre la plancha una corriente de acero fundido a 1.620°C desde una altura de 45 cm a un régimen de 2 kg de acero por segundo. Después de 90 segundos se enfrió la plancha y se pulió la super

25.

30.



- 11 -  
377410

ficie superior expuesta del revestimiento, colocándose en un microscopio, para analizar la estructura cristalina por zonas y determinar las proporciones relativas de los diversos componentes refractarios presentes en aquel plano particular de observación.

5.

Los resultados fueron (% de área de fotomicrografía):

Periclasa (MgO) .....	35 %
Foresterita .....	50 %
Espinelas, vidrios y otros silicatos.	15 %

10.

El análisis de difracción de rayos X de una cantidad de residuo de revestimiento en polvo indicó un contenido total en foresterita, tomado sobre el espesor total del revestimiento, del 6 al 8%.

15.

EJEMPLO 4 -

Se preparó una mezcla en polvo seca como sigue (proporciones en peso):

Magnesita (100% inferior a 0,075 mm) ....	77,5 %
Metasilicato sódico .5H <sub>2</sub> O pulverulento...	19 %
Agente de suspensión (arcilla de bentonita en polvo) .....	3,5 %

20.

Con el fin de formar un revestimiento de placa de fondo adecuado para su aplicación en el modo usual, por ejemplo, por pulverización, es necesario diluir la fórmula anterior con agua, en cualquier relación conveniente comprendida entre 60:40 y 40:60 en peso.

25.

Un revestimiento particular elaborado a 50:50 con agua, se ensayó como en el ejemplo 2. Después de una duración de 90 segundos de verter el acero, el revestimiento no había sido penetrado.

30.



A modo de comparación, se prepararon dos revestimientos refractarios en la forma siguiente:

EJEMPLO COMPARATIVO 1 -

5. Se produjo una mezcla en polvo seca a partir de:

- Magnesia (calcificada a 100°C) ..... 60% en peso
- Metasilicato sódico .9H<sub>2</sub>O ..... 40% en peso

10. Sobre una plancha caliente de ensayo (300°C) se colocaron 150 mg de la mezcla en polvo y se extrajo el agua de cristalización para dejar un revestimiento sólido y duro de 2 mm de espesor sobre la plancha.

EJEMPLO COMPARATIVO 2 -

15. Se preparo un revestimiento líquido a partir de (en peso):

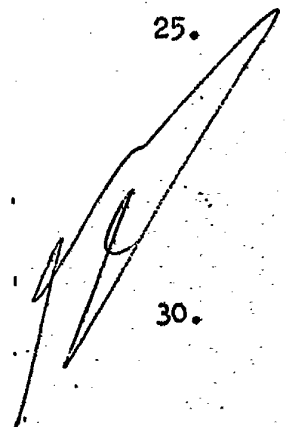
- Arena de olivino (91% de foresterita) .... 50 %
- Silicato sódico líquido (relación Si<sub>2</sub>O :
- Na<sub>2</sub>O 3,3:1; 38% de sólidos) ..... 13,5 %
- Biopolymer XB 23 ..... 0,15%
- Agua ..... 36,35%

20. y se pulverizó sobre planchas calientes de ensayo para dar un revestimiento seco de 2 mm de espesor.

25. Estos revestimientos se ensayaron por los métodos usados en los ejemplos 2-4. Los revestimientos fallaron, es decir, la erosión de la plancha de hierro fundido a ensayar comenzó a los 16 segundos (ejemplo comparativo 1) y a los 14 segundos (ejemplo comparativo 2).

- N O T A -

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la prác-





- tica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a tres solicitudes de patentes presentadas en Inglaterra, con fechas 12 de marzo de 1969, y 8 de diciembre de 1969 las dos últimas, bajo los números 13063/69, 59822/69 y 59823/69, respectivamente, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España:
- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN REVESTIMIENTO REFRACTARIO LIQUIDO ACUOSO; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1<sup>a</sup>.- Procedimiento para la preparación de un revestimiento refractario líquido acuoso, caracterizado porque comprende mezclar un material refractario particulado consistente en magnesia, o que la incluye, cuyo material refractario particulado tiene una capacidad residual de hidratación inferior al 4% en peso, con un silicato de metal alcalino como agente aglutinante.
  20. 2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque como silicato de metal alcalino se mezcla silicato sódico.
  25. 3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 2<sup>a</sup>, caracterizado porque el silicato sódico es metasilicato sódico.
  30. 4<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la



cantidad de agua presente en el revestimiento es suficiente para causar la hidratación del silicato de metal alcalino a como mínimo  $10H_2O$ .

5. 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se mezcla un agente de suspensión.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque como agente de suspensión se mezcla un coloide de Xanthomonas.

10. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque el coloide se mezcla en una cantidad de 0,01 a 1,9% en peso con respecto al revestimiento.

15. 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se mezcla hasta un 2% en peso de un agente secuestrante de iones metálicos.

20. 9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para la obtención de un precursor del revestimiento refractario el silicato de metal alcalino es sólido.

10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª, caracterizado porque se mezcla un agente de suspensión particulado.

25. 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 10ª, caracterizado porque el agente de suspensión es bentonita.

30. 12ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la magnesia tiene una capacidad residual de hidratación

inferior al 3% en peso.

377410 12 MAR



5. 13ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la magnesia se obtiene calentando magnesita a una temperatura de, al menos 1.500°C.

14ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la magnesia contiene como impureza 1-5% en peso de óxido de hierro.

10. 15ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material refractario particulado posee todo él un tamaño de partícula inferior a 0,075 mm.

15. 16ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como mínimo el 20% en peso del material refractario particulado es magnesia.

20. 17ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material refractario incluye, alúmina, titanía o zircón.

25. 18ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de magnesia presente es suficiente para combinarse con todo el silicato de metal alcalino presente.

19ª.- Procedimiento para la preparación de un revestimiento refractario líquido acuoso; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

377410



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

Madrid,

12 MAR 1970

FOSECO TRADING A.G.,

I. GÓMEZ ACEBO Y MODEY  
D. P. Firmado: F. Hernández Ruiz