



PATENTE DE INVENCION

F.S.737.

Int. Cl.: H05B//E27D;B

412920

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PROTEGER ARTICULOS DE CARBON CONTRA
EL ATAQUE CORROSIVO.

=====

Solicitante: FOSECO TRADING A.G., entidad suiza, residente en
Langenhohmstrasse 9, 7000 Chur, Suiza.

=====

Esta invención se relaciona con la protección
de artículos de carbón, por ejemplo crisoles de grafito,
revestimientos de hornos, etc., contra el ataque, por
ejemplo, contra la oxidación cuando dichos artículos están
5. sometidos a temperaturas elevadas. En particular, la pre-



sente invención se relaciona con la reducción de las pérdidas de oxidación de los electrodos de grafito, tales como los electrodos de horno.

5. Se ha demostrado que cuando se utiliza un electrodo de grafito en la fusión eléctrica de acero en hornos de arco, se producen pérdidas sustanciales en los electrodos debidas a la oxidación de los laterales de dichos electrodos, durante su empleo. Puesto que los costos de los electrodos constituyen una parte muy sustancial del proceso de fabricación de acero
10. por arco eléctrico, dichas pérdidas son muy costosas. En los casos más severos, puede oxidarse hasta un 70 % en peso del electrodo del lateral del electrodo y no en el arco mismo. A la vista de lo anterior, se han realizado muchos intentos para proteger los electrodos de hornos de arco mediante su revestimiento protector, pero hasta el momento dichos revestimientos
15. han tenido muy poco éxito. Entre los intentos efectuados se encuentran aquellos descritos en las Patentes Británicas Nos. 1.026.055 y 1.218.662 y en la Patente Alemana No. 1.009.093. Estas patentes describen revestimientos de una o más capas que
20. incluyen aluminio con aleaciones o compuestos de boro/silicio/titanio, hierro con aleaciones o compuestos de cromo/aluminio/silicio y siliciuro de titanio/plata.
25. En todos estos procedimientos, los electrodos son revestidos antes de ponerse en servicio en el horno o similar. Esto conduce a dificultades, debido a que las mordazas de los electrodos, que suministran corriente a los mismos, no pueden estar en contacto eléctrico directo con el material carbonáceo del electrodo. En consecuencia, la corriente ha de pasar a través de revestimiento aplicado y puesto que dichos revestimientos
30. tienen con frecuencia unas resistencias específicas



- superiores a las de los materiales de la mordaza y electrodos, el revestimiento de la región de la mordaza llega a sobrecalentarse localmente. Esto puede causar el quemado de las mordazas mismas y la disrupción del revestimiento de modo que
5. cuando esta parte del electrodo se disminuye, con respecto a la mordaza, en el interior del horno, se reduce considerablemente el grado de protección. El sobrecalentamiento local puede ser causado también en el caso de que los revestimientos sean desiguales o hayan sido dañados durante el montaje del electrodo en la mordaza, o, como puede ser el caso con ciertos revestimientos metálicos, por reacción o aleación con la mordaza.
10. En adición, y puesto que los revestimientos sugeridos hasta ahora han sido normalmente refractarios y frágiles, no soportan fácilmente cambios en volumen debidos a fluctuaciones de temperaturas y tienden a romperse. La oxidación del electrodo procede entonces a través de la rotura por debajo del revestimiento.
15. Los revestimientos que han fallado, tanto de este modo como por otra degradación, tal como fusión, evaporación u oxidación, son difíciles de preparar puesto que los procesos de aplicación no se prestan por sí mismos al revestimiento repetido in situ.
- 20.

- De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para proteger un artículo de carbón contra el ataque corrosivo, que comprende fusionar material al artículo de carbón, o aplicar material al artículo de carbón, el cual bajo
25. las condiciones de su empleo es capaz de fusionarse al artículo de carbón, para formar un revestimiento coherente de material protector solo sobre aquella parte del artículo de carbón propensa al ataque corrosivo cuando se utiliza dicho artículo.

- El presente método es de una utilidad particular para
30. la protección de carbón, por ejemplo, electrodos de grafito,



- contra la oxidación. En este caso, el material se funde o aplica al electrodo para formar un revestimiento coherente de material protector sobre solamente aquella parte del electrodo propensa a la oxidación cuando se utiliza dicho electrodo. Generalmente, el material se funde o aplica al electrodo al objeto de formar un revestimiento coherente sobre practicamente la totalidad de aquella parte del electrodo no sujeta por las mordazas, cuando dicho electrodo se encuentra en utilización, es decir, aquella parte que está dentro del horno mismo e inmediatamente por encima pero por debajo de la posición de las mordazas. De este modo, se protegerá la totalidad o casi la totalidad de la superficie del electrodo existente por debajo de las mordazas, pero las mordazas mismas mantendrán siempre contacto eléctrico con la superficie del electrodo, de forma directa, para evitar el sobrecalentamiento local. En adición, la naturaleza del material protector y su método de aplicación permitirá, según sea necesario, la realización de otros tratamientos del electrodo, por ejemplo cuando el electrodo se disminuya a medida que tiene lugar el consumo en la punta, entonces deberá protegerse el electrodo recientemente incorporado, o robustecerse el revestimiento inicial para compensar la degradación gradual debida a evaporación y/u otras pérdidas.
5. 10. 15. 20.

- La presente invención proporciona también un procedimiento para fundir metal utilizando un horno de arco eléctrico con electrodo de carbón, cuyo proceso comprende:
25. (a) fusionar material a los electrodos del horno, o aplicar a los electrodos del horno un material que bajo las condiciones de la etapa (b) sea capaz de fusionarse a los electrodos, para formar un revestimiento coherente de material protector sobre solo aquella parte del electrodo que sea propensa
- 30.



a la oxidación en la etapa (b), y

(b) fusionar el metal en el horno por la aplicación de corriente eléctrica a los electrodos.

5. La invención proporciona también un electrodo de carbón que lleva un revestimiento coherente de material protector sobre solamente la parte del electrodo propensa al ataque cuando se utiliza dicho electrodo.

10. El material protector se aplica generalmente a los artículos de carbón, por ejemplo electrodos, en forma de material laminar preformado, por ejemplo, en forma de tubos, losetas o placas que comprenden dos componentes básicos, una matriz que con preferencia tiene un punto de fusión inferior a 1.000°C y una carga refractaria. Estas láminas tienen normalmente un espesor de 1 a 10 mm. Opcionalmente, las láminas pueden contener también material fibroso, el cual se ha encontrado que imparte resistencia y flexibilidad al artículo acabado, y en adición puede ser ventajoso para ciertos procedimientos de fabricación.

20. Los componentes del material laminar, pueden mezclarse, fundirse o fusionarse conjuntamente, opcionalmente con un aglutinante, y conformarse a la configuración deseada mediante moldeo, prensado, laminación o extrusión, por ejemplo. Cualquiera de estos procedimientos de conformación debe realizarse con la aplicación de calor (conformación en caliente)

25. si se desea. Alternativamente, los componentes pueden mezclarse con un medio líquido o plástico que, opcionalmente, puede actuar como aglutinante, para formar una pasta o líquido que se conforma entonces a la configuración deseada mediante uno de los procesos anteriormente mencionados, pudiendo efectuarse

30. a continuación de este proceso de conformado un secado o proce



dimiento de curado, en caso de que sea necesario.

5. Un método preferido de formar las láminas, consiste en mezclar los componentes básicos en una suspensión o lechada con un vehículo líquido, normalmente agua. Esta lechada puede contener también ventajosamente un material fibroso. La lechada se desagua entonces por filtración a través de una tela o superficie permeable similar, siendo facilitada con preferencia esta filtración por una diferencia de presión la cual puede ser establecida incrementando la presión por encima de la lechada y/o reduciendo la presión (es decir, evacuación) sobre el lado efluyente de la tela o filtro. Una vez completada la filtración, los sólidos permanecen como una torta fina y mojada sobre el filtro. Esta torta puede separarse entonces para su secado y/o tratamiento ulterior.

10. Este proceso de secado se realiza convenientemente colocando las láminas, losetas o tubos "verdes" sobre bandejas o rejillas, que pueden ser planas o conformadas. En el caso de rejillas conformadas, éstas pueden impartir a la lámina seca la forma curvada aproximada de los electrodos a los cuales han de ser aplicadas dichas láminas. Alternativamente, dichas láminas o losetas conformadas pueden ser producidas conformando las láminas o losetas verdes en una configuración auto-soportante, por ejemplo un cilindro o semicilindro mediante el empleo de un filtro de desaguado de la curvatura apropiada o conformando las láminas o losetas verdes después del desaguado.

15. Las láminas, losetas y tubos son denominadas colectivamente, de aquí en adelante, como losetas.

20. Las losetas fabricadas mediante cualquiera de los procedimientos anteriores pueden incorporar opcionalmente una o más capas de material más flexible, tal como, por ejemplo,

25.

30.



- plástico, cartón, papel grueso, "papel" de fibra cerámica u otro material laminar fibroso, o metal laminar fino, con el fin de mejorar las características de resistencia y flexibilidad de las láminas o losetas acabadas. Dichas capas adicionales no contribuyen necesariamente a las propiedades protectoras de las losetas contempladas pero en aquellos casos en donde está presente la capa adicional sobre la superficie exterior de la loseta y cuando la loseta llega a ser pegajosa durante la aplicación, la capa evita que la loseta se pegue al equipo de aplicación. Las capas adicionales pueden ser incorporadas ventajosamente durante el proceso de fabricación pero, alternativamente, pueden aplicarse a la loseta, por ejemplo mediante un adhesivo, una vez completada la formación de la loseta.
- 5.
- 10.
15. Después de la aplicación al electrodo y/o cuando el electrodo se utiliza en el horno, la matriz se funde para formar un revestimiento continuo que se pega a la superficie del electrodo. Esta matriz fundida constituye una capa de elevada impermeabilidad, cuya propiedad se realza aún más por la presencia de la carga. Dicho revestimiento reduce sustancialmente el ataque del electrodo por la atmósfera del horno.
- 20.
25. Otra propiedad muy importante de la carga consiste en incrementar la viscosidad de la matriz para que no gotee del electrodo, siendo ajustado el nivel de carga de modo que el revestimiento sea fluido/plástico sobre una amplia gama de temperaturas, acomodándose de este modo fácilmente a las fluctuaciones de temperaturas sin que se produzcan roturas.
30. Se ha encontrado que la relación en peso de matriz a carga, en las láminas o losetas, puede variar entre 90:10 y 15:85, en función de la temperatura a la cual están sometidas



las losetas aplicadas. Para explicar ésto con mayor detalle, las relaciones en peso preferidas de matriz/carga en la presente invención, son las siguientes:

5. Para una temperatura de servicio de 700°C, se prefiere una relación en peso de matriz/carga comprendida entre 65:35 y 85:15.

Para una temperatura de servicio de 1.600°C, se prefiere una relación en peso de matriz/carga comprendida entre 25:75 y 50:50.

10. La matriz puede contener "agua combinada" la cual se elimina inmediatamente después de la aplicación de las láminas o losetas al electrodo. Un ejemplo de dicha matriz es el ácido bórico el cual, en su utilización, se convierte a óxido bórico.

15. De este modo, una lámina o loseta que tiene una relación en peso original de matriz a carga de 80 de ácido bórico:20 de carga se convierte en un revestimiento que tiene una relación en peso de óxido bórico/carga de 70:30.

20. En muchos casos, puede ser ventajoso, en particular si las láminas o losetas se preparan a partir de una lechada, incluir material fibroso de uno o más tipos hasta un contenido total que no exceda normalmente del 20 % en peso.

25. Debido a que el revestimiento se adhiere firmemente, en virtud de la humectación de la superficie del electrodo por la matriz, y debido a que no existe tendencia alguna a la rotura, pueden aplicarse otras láminas o revestimientos sin riesgo alguno de que se descame la capa inicial.

30. Esta adhesión puede realizarse por la aplicación de un revestimiento del material de matriz o de material enriquecido en matriz o de un material similar que actúe como adhesivo.

412920



Dichos revestimientos adhesivos pueden aplicarse convenientemente a la superficie apropiada de la lámina durante o después del proceso de conformación y/o directamente a la superficie del electrodo.

5. Las láminas pueden aplicarse al electrodo caliente por encima o por debajo del techo del horno o adyacente al horno y mantenerse en su sitio por medios externos hasta que el material protector se ha reblandecido suficientemente, por fusión de la matriz, para permitir que la lámina se adapte al contorno exacto y se adhiera a la superficie del electrodo.

10. En ciertas construcciones de hornos, no será práctico aplicar las láminas mientras que el electrodo se encuentra en su mordaza, con lo cual el electrodo puede ser separado de su mordaza para la aplicación de las láminas fuera del horno; si el electrodo se separa de su mordaza para esta finalidad, las láminas son aplicadas solamente a aquella parte del electrodo situada por debajo del nivel de sujeción.

15. Adicionalmente, si la parte del electrodo a la cual ha de aplicarse el material protector se encuentra a una temperatura por debajo del punto de fusión del material de matriz u otros materiales adhesivos, las láminas pueden mantenerse en su sitio, convenientemente, por ejemplo, mediante bandas, alambres, clips o similares, hasta que el electrodo alcanza la temperatura necesaria para hacer autoadhesiva a la lámina, por ejemplo, poniéndose en uso en el horno.

20. Alternativamente, el electrodo puede calentarse por medios externos antes o después de la aplicación de las láminas al mismo, por ejemplo mediante calentamiento con llama o infra-rojos, o mediante calentamiento eléctrico tal como calentamiento por inducción o microondas, de modo que como mínimo
- 25.
- 30.



la superficie del electrodo alcanza la temperatura necesaria para hacer autoadhesiva a la lámina.

Los materiales típicos disponibles para la fabricación de las láminas son los siguientes:

5. Las matrices adecuadas pueden elegirse entre materiales humectantes de grafito, por ejemplo (1) compuestos que contienen boro tales como óxido bórico, ácido bórico, ácido metabórico y sales de estos ácidos, por ejemplo, borato sódico;
 10. (2) pentóxido de vanadio y (3) combinaciones de materiales formadores de esmaltes, por ejemplo, fosfatos, fluoruros e silicatos, tales como fosfatos de metales alcalinos, ortofosfato de aluminio, silicatos de metales alcalinos, vidrio, fluoruro cálcico, fluoruro de sodio-aluminio o borofluoruro de sodio. Resulta posible producir productos satisfactorios mediante la
 15. combinación, en una composición, de uno o más materiales del grupo (3) con uno o más materiales del grupo (1) y/o puede ser deseable utilizar uno o más de cualquiera de los materiales incluidos en los grupos (1) a (3) en combinación con un agente modificante de la tensión superficial, tal como mineral de
 20. cromo.
- Las cargas adecuadas pueden ser, por ejemplo, óxidos, carburos, nitruros o boruros, todos ellos refractarios, tales como óxido crómico, óxido de magnesio, óxido de zirconio, óxido de titanio, carburo de silicio, carburo de wolframio, nitruro de boro, nitruro de silicio, boruro de titanio, boruro de zirconio y carburo de zirconio. El material de carga refractario comprende generalmente 80 % de partículas que tienen un tamaño de partícula inferior a 0,5 mm, con preferencia el 80 % de las partículas tienen un tamaño inferior a 0,2 mm y, más preferiblemente, el 80 % de las partículas tienen un tamaño inferior
- 25.
 - 30.



a 0,06 mm.

5. Los materiales fibrosos adecuados incluyen amianto, fibra de silicato de aluminio, fibra de vidrio, fibra de silicato de aluminio-cromo, fibra de silicato de calcio, lana mineral, lana de escoria, papel residual, pulpa de papel y revistas, y fibras textiles tales como rayón, algodón y similares.

10. Las composiciones de revestimiento protectoras especialmente eficaces, son aquellas que comprenden matrices basadas en compuestos de boro con cargas refractarias de carburos. En particular, los revestimientos que comprenden una matriz de óxido bórico o ácido bórico con una carga de carburo de silicio, han resultado ser especialmente eficaces, habiendo sido demostrado, en experimentos iniciales, unas reducciones en el consumo de electrodos de hasta el 52 %.

15. Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la presente invención.

EJEMPLO 1

20. A un electrodo caliente (1.200°C) que mide 230 mm de diámetro, para utilizarse en un horno de 10 toneladas de capacidad, se aplican láminas que miden 25 cm de lado, comprendiendo 65 % de carburo de silicio, 29 % de ácido bórico (H_3BO_3) (relación en peso de carburo de silicio a óxido bórico, después de la aplicación 80:20), 4 % de amianto de amosita y 2 % de fibras cortadas de rayón (1 cm). Cada lámina se reviste, 25. después de la conformación y secado, con ácido bórico en una proporción de 4 g/dm². Tras fusionarse sobre la superficie del electrodo, se obtiene un revestimiento de 2 mm de espesor aproximadamente.

30. Después de dos cargas, 9 horas aproximadamente, en comparación con la parte sin revestir del electrodo, se encon-



tró que el consumo de electrodo se había reducido en un 52 %.

EJEMPLO 2

5. A un electrodo caliente (1.050°C) que mide 560 mm de diámetro, para utilizarse en un horno de 10 toneladas de capacidad, se aplican láminas que miden 25 cm de lado, comprendiendo 54 % de carburo de silicio, 70 % de ácido bórico (H₃BO₃) (relación en peso de carburo de silicio a óxido bórico, después de la aplicación, 70:30), 4 % de asbestos de amosita y 2 % de fibras cortadas de rayón (1 cm). Cada lámina se reviste, después del conformado y secado, con ácido bórico en una proporción de 4 g/dm². Tras fusionarse sobre la superficie del electrodo, se obtiene un revestimiento de 2 mm de espesor aproximadamente.

10. Después de 4 cargas (17 horas aproximadamente) en comparación con la parte no revestida del electrodo, se encontró que el consumo de electrodo se había reducido en un 48 %.

N O T A

20. Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de patente presentadas en Suiza con los nos. y fechas: 13.390/72 de 22 de marzo de 1972 y 34.986/72 de 26 de julio de 1972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PROTEGER ARTICULOS DE CARBON

25. CONTRA EL ATAQUE CORROSIVO; caracterizándose por lo siguiente:

30.



5. 1.- Procedimiento para proteger artículos de carbón contra el ataque corrosivo, caracterizado porque comprende fusionar material al artículo de carbón, o aplicar material al artículo de carbón que, bajo las condiciones de su empleo, es capaz de fusionarse al artículo de carbón, para formar un revestimiento coherente de material protector sobre solamente aquella parte del artículo de carbón propensa al ataque corrosivo cuando se utiliza el artículo.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el artículo de carbón es un electrodo y se fusiona o aplica material a dicho electrodo, para formar un revestimiento coherente de material protector solo sobre aquella parte del electrodo propensa a la oxidación cuando se utiliza el electrodo.
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el material se fusiona o aplica al electrodo para formar un revestimiento coherente sobre practicamente toda aquella porción del electrodo no sujeta por mordazas cuando se utiliza el electrodo.
20. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material aplicado o fusionado al artículo de carbón se encuentra en forma de material laminar preformado.
25. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material aplicado o fusionado al artículo de carbón, comprende una matriz que tiene un punto de fusión inferior a 1.000°C y carga refractaria.
30. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la matriz comprende un material humectante de grafito.



7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado porque la matriz comprende una combinación de materiales formadores de esmalte.

5. 8.- Procedimiento para proteger artículos de carbón contra el ataque corrosivo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 JUL 1975

10.

FOSECO TRADING, A.G.

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER

P. p. Firmado: J. Suarez Diaz

Jesús Suárez

M/