



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	462.798	20 A3
	22	FECHA DE PRESENTACION	30-9-1977	

PATENTE DE INTRODUCCION

Con arreglo al artículo 17 de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

20 JUL. 1978

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C04B
------------------------	--

54 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN MATERIAL REFRACTARIO"
--

60 PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION Bélgica, 28-10-1975 Nº 834.968; 28-10-1975 Nº 834.969; / 1-6-1976 Nº 842.476 y 2-6-1976 Nº 842.515
---

71 SOLICITANTE (S) CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES, association sans but lucratif- CENTRUM VOOR RESEARCH IN DE METALLURGIE, vereniging zonder winstoogmerk (C 1703E)
---

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 47, rue Montoyer, 1040 Bruselas, Bélgica
---

72 INVENTOR (ES)
------------------

73 TITULAR (ES)
-----------------

74 REPRESENTANTE DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.-67.030)
--

jga

La presente invención tiene como primer objeto materiales refractarios mejorados, utilizables principalmente en los recipientes para uso metalúrgico.

5 Se sabe que los recipientes para uso metalúrgico pueden, desde el punto de vista de su revestimiento refractario, dividirse en dos grandes categorías, en función de las características de los refractarios que se utilizan usualmente para constituir su revestimiento. En una primer categoría, se sitúan los recipientes que están guarnecidos por medio de refractarios suministrados en forma de ladrillos cocidos, la mayoría de las veces unidos por cementación, siendo en este caso el número de tipos diferentes de ladrillos relativamente reducido. En la segunda  
10 categoría, se encuentran recipientes guarnecidos con materiales denominados "crudos" por oposición a los materiales cocidos. Estos materiales crudos pueden estar conformados en forma de ladrillos o no. En este segundo caso, en el momento en que se quiere efectuar el guarnecido del recipiente, se pone en el mismo una plantilla que materializa las  
15 dimensiones interiores del guarnecido y se introduce el revestimiento por colada, proyección, etc., entre el armazón exterior del recipiente y la plantilla. Después del endurecimiento, el revestimiento aparece como estando formado por una estructura monobloque, sin solución de continuidad.  
20 Los revestimientos crudos comprenden, de una manera muy general:

30 - Un granulado, de composición y de reparto granulométrico apropiados. Este granulado puede ser sílice pura, un material sílico-aluminoso o esencialmente básico, a base de magnesia, de dolomita o de cromita.

- Un ligante intergranular cuya misión es asegurar la soldadura entre los granos. Esta soldadura se obtiene, según la temperatura a la que se eleve el ligante, gracias a la fusión del ligante, o gracias a una reacción de difusión en fase sólida o casi sólida entre ligante y granulado, lo que entraña un pegado cerámico de los granos entre sí. Entre los ligantes usuales, se pueden citar la arcilla, los cementos fundidos, el silicato de sodio, el óxido de hierro  $SrO$ ,  $B_2O_3$ , fosfatos de sodio, etc.

- Aquéllos comprenden también un ligante que actúa a baja temperatura: cemento de fraguado hidráulico, ciertos fosfatos, resina fenólica, alquitrán, etc.

La presencia de una tal fase de unión cerámica se explica por el hecho de que los diferentes granos del granulado refractario deben consolidarse entre ellos por el intermedio de un material, que en este caso es el ligante intergranular. Esta consolidación, que tiene un carácter progresivo, se efectúa gracias a la obtención de temperaturas adecuadas, sea por ejemplo por un precalentamiento apropiado, sea por la puesta en servicio del horno. Observemos aquí que, por refractariedad, es preciso entender la aptitud de un material a una cierta temperatura, de resistir por una parte, sin deformarse, a los esfuerzos mecánicos y, por otra parte, a las agresiones químicas.

Gracias a este hecho, es posible por tanto asegurar la unión entre sí de los diferentes granos del granulado, sin que la elevación de su temperatura alcance valores del orden de magnitud de la de su punto de fusión.

El fenómeno de consolidación descrito arriba comporta sin embargo un inconveniente inherente a su natu-

raleza. Se ha observado, en efecto, que si la presencia de un ligante de refractariedad inferior a la del granulado permite realizar de manera eficaz la consolidación de los granos de este granulado, la fase de unión así obtenida constituye igualmente la parte más sensible al ataque de un baño metálico o de una escoria.

Siendo la fase de unión el material que, en el revestimiento endurecido, por una parte es el que resiste menos bien al ataque químico proveniente de la escoria y, por otra parte, se reblandece con el granulado, por ser menos refractario que éste, la progresión del ataque por la escoria se hace por desagregación progresiva de la fase, lo cual descarna los granos poco a poco y los desprende uno a uno de la masa del revestimiento refractario.

La presente invención tiene precisamente por objeto un material refractario mejorado que ya no presenta prácticamente este inconveniente.

El material refractario, objeto de la presente invención, que comprende un granulado refractario, de granulometría y de composición apropiadas a las condiciones de trabajo del recipiente, se caracteriza esencialmente por el hecho de que comprende además un ligante intergranular de menor refractariedad que este granulado, así como, en proporciones adecuadas, un componente denominado de refuerzo, más refractario que el ligante intergranular y con preferencia igualmente más refractario que el granulado, y cuya granulometría media es como máximo igual a 50 micras y con preferencia inferior a 1 micra.

Por granulometría media, es preciso entender

una granulometría tal que el peso de los granos de dimensiones superiores a ésta es muy sensiblemente igual al peso de los granos de dimensiones inferiores a ésta.

Entre estos componentes de refuerzo, se pueden citar diferentes óxidos tales como  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ , orientándose las preferencia sin embargo a los tres primeros o a cualquier mezcla que contenga al menos uno de los tres primeros y  $Cr_2O_3$  y/o  $SiO_2$ . Se pueden citar igualmente silicatos tales como  $ZrSiO_4$  o cromita.

No se sale del marco de la presente invención el que uno y/u otro de estos componentes de refuerzo se introduzca en forma de un compuesto líquido o coloidal, que se descompone más tarde en el producto buscado.

Se ha constatado que la presencia en la mezcla cruda destinada a constituir el revestimiento, de un óxido refractario que presente una tal granulometría lleva consigo cierto número de ventajas particularmente interesantes. Entre éstas, se pueden citar:

- La disminución de la porosidad del refractario.
- El hecho de que dicho óxido refractario no reaccione con el ligante, antes que éste esté fundido o bien se haya producido la soldadura por difusión sólida, para constituir un complejo cuyo punto de fusión y/o cuya refractariedad son netamente superiores a los valores de estas mismas magnitudes relativos a la fase de unión sola. Una tal ventaja era completamente inesperada e imprevisible.
- El aumento de un efecto de impermeabilidad de la mezcla refractaria a la penetración de la escoria. El complejo resultante de la reacción entre el óxido refractario y

la fase de unión se opone por el hecho de su alta refrac-  
tariedad a la progresión de la escoria entre los granos  
del granulado. Esta ventaja se ve todavía acrecentada  
gracias al hecho de que el propio complejo es la sede de  
un ligero hinchamiento de estos granos sólidos a expen-  
sas de la fase líquida agresiva, cuando la escoria pene-  
tra en el refractario.

No se sale del dominio de la invención la cons-  
titución de un revestimiento refractario de recipientes me-  
talúrgicos por medio de ladrillos cocidos usuales, pero con-  
solidados por la mezcla refractaria cruda arriba descrita.

Igualmente de acuerdo con la invención, el  
ligante intergranular es a base de arcilla y/o de silicato  
de sodio y/o de óxido de hierro, eventualmente unidos por  
medio de fosfatos, tales como el fosfato monosódico, y el  
polifosfato de sodio.

No se sale tampoco del dominio de la invención  
el hacer uso de un granulado complejo que contendría ya  
naturalmente uno o varios de los constituyentes citados co-  
mo ligante intergranular. En este caso, y según la inven-  
ción, es lícito considerar que la mezcla a constituir com-  
prendería el granulado complejo y el componente de refuer-  
zo.

En el caso más específico en que se hace uso  
de arcilla, ésta es ventajosamente, bien sea de alta plas-  
ticidad, tal como por ejemplo la montmorillonita o caolini-  
tas de grano fino, o bien del tipo hinchable; una arcilla  
de este tipo contiene materias que dan lugar, cuando las  
mismas se calientan a temperaturas del orden de 1200°C a  
1300°C, a un débil desprendimiento gaseoso suficiente algu-

nas veces para hacer que se hinche la mezcla refractaria en la cual quedan aprisionados dichos gases, cuando una proporción importante de los poros de ésta quedará obturada a consecuencia de la aparición de una fase vítrea por fusión. A título de ejemplo de elemento hinchable, se puede citar la pirita o el sulfuro de hierro, así como materias orgánicas.

La presente invención tiene por segundo objeto un procedimiento que revela una manera particularmente ventajosa de constituir una tal mezcla, que comprende esencialmente los tres constituyentes antes mencionados, a saber:

- a) un granulado refractario, de composición y de granulometría apropiadas a las condiciones de trabajo ligadas a la operación metalúrgica de que se trate,
- b) un ligante intergranular de menor refractariedad que este granulado,
- c) uno o varios componentes denominados de refuerzo cuya granulometría media es como máximo igual a 50 micras.

Se pueden considerar diferentes métodos para realizar la mezcla más apropiada con vistas a obtener, por una parte, una colocación fácil y, por otra parte, las mejores propiedades del refractario una vez que éste se haya endurecido, sea por precalentamiento, sea por la puesta en servicio del recipiente.

Según la presente invención, se obtienen los mejores resultados cuando se realiza la mezcla según las indicaciones siguientes:

- 1) En el caso en que el constituyente del ligante es un material sólido, de granulometría apropiada, se mezcla en primer lugar el ligante con los componentes de refuer

zo; el producto de este primer mezclado se mezcla a continuación con el granulado.

- 5 2) En el caso de que el ligante se halle en forma fluida, pudiendo ser este fluido por ejemplo una solución acuosa, o pudiendo también ser líquido o pastoso, es posible o bien efectuar directamente el mezclado de los tres constituyentes de un solo golpe, o bien mezclar primeramente el ligante con el granulado y mezclar a continuación el producto de este primer mezclado con el o los componentes de refuerzo.
- 10

La mezcla así formada puede utilizarse, como se ha dicho anteriormente, para constituir el revestimiento de un recipiente metalúrgico; aquélla puede servir igualmente de cemento para un revestimiento constituido por ladrillos cocidos o incluso para reparaciones efectuadas por ejemplo por proyección sobre la pared interna del recipiente.

15



- REIVINDICACIONES -

5 Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento de obtención de un material refractario crudo destinado a servir de guarnecido interior para un recipiente metalúrgico, caracterizado porque, en el curso de una primera fase, se realiza una mezcla a partir de: un ligante intergranular de menor poder refractario que un granulado mencionado a continuación, un componente denominado de refuerzo, más refractario de dicho ligante intergranular, y de preferencia igualmente más refractario que dicho granulado, y cuyo 50% en peso de las partículas que lo constituyen no sobrepasa 50 micras y de preferencia 1 micra; un granulado antes citado, el cual, sin embargo, no puede ser empleado más que en el curso de una segunda fase eventual citada a continuación, y porque en el curso de una segunda fase eventual, el producto resultante de la mezcla realizada en el curso de la primera fase se mezcla con un granulado refractario de granulometría y composición apropiadas a las condiciones de trabajo del recipiente.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el ligante intergranular está ya naturalmente incorporado en el granulado.

30

03117

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup> ó 2<sup>a</sup>, caracterizado porque el componente de refuerzo es un óxido o una mezcla de óxidos.

5 4<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 3<sup>a</sup>, caracterizado porque el componente de refuerzo es  $Al_2O_3$ .

5<sup>a</sup>.- Procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 3<sup>a</sup> y 4<sup>a</sup>, caracterizado porque el componente de refuerzo comprende  $MgO$ .

10 6<sup>a</sup>.- Procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 3<sup>a</sup> a 5<sup>a</sup>, caracterizado porque el componente de refuerzo comprende  $ZrO_2$ .

7<sup>a</sup>.- Procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 4<sup>a</sup> a 6<sup>a</sup>, caracterizado porque el componente de refuerzo contiene además  $Cr_2O_3$  y/o  $SiO_2$ .

15 8<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el componente de refuerzo utilizado es un silicato tal como  $ZrSiO_4$ .

9<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el componente de refuerzo es cromita.

20 10<sup>a</sup>.- Procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 9<sup>a</sup>, caracterizado porque el componente de refuerzo se introduce en forma de un compuesto líquido o coloidal.

25 11<sup>a</sup>.- Procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 9<sup>a</sup>, caracterizado porque el ligante es a base de arcilla y/o de silicato de sodio y/o de óxido de hierro, eventualmente unidos por medio de fosfatos, tales como el fosfato monosódico y los polifosfatos de sodio.

30 12<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 10<sup>a</sup> y 11<sup>a</sup>, caracterizado porque la totalidad o una parte de

la arcilla es del tipo de alta plasticidad, tal como por ejemplo la montmorillonita o caolinitas de grano fino.

5 13ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 10ª y 11ª, caracterizado porque la totalidad o una parte de la arcilla es del tipo hinchable.

14ª.- PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN MATERIAL REFRACTARIO.

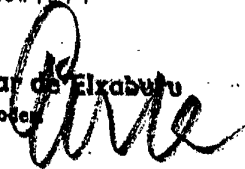
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 12.NOV.1977

P.A.

Oscar de Elizaburu  
Por Poder



03117

fb.

