

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

10 ES	11 21	NUMERO 469.029	19 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 21-4-78.	

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO 16655/77	21.4.77	Inglaterra

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C04B	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CEMENTOS REFRACTARIOS.

71 SOLICITANTE (S) MORGAN THERMIC S.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Rue de Tivoli, 17130 Montendre, Francia.

72 INVENTOR (ES) ANDRE CLOUET.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Esta invención se relaciona con un procedimiento de obtención de cementos refractarios, particularmente útiles en moldes para la colada de lingotes de acero. Los cementos refractarios obtenidos mediante la invención permiten la instalación rápida y conveniente de placas refractarias de carburo de silicio/grafito en los huecos existentes en la base de las lingoteras, sin necesidad de utilizar revestimientos especiales.

Durante la colada de lingotes de acero, es normal utilizar una lingotera situada sobre una base de arrabio. Esta base de arrabio recibe el chorro de acero líquido desde una altura de 2 a 3 metros y más, en función de los tamaños de los lingotes. El resultado de esto es que la superficie central de la base de la lingotera se erosiona muy rápidamente, llegando a ahuecarse, causando esto una retención considerable en la extracción y un aumento del porcentaje de fondos defectuosos de los lingotes, que, en consecuencia, han de ser cepillados. Después de llevar a cabo varias decenas de coladas, la base es inservible. Al objeto de prolongar su vida de servicio, se practica un rebaje geométrico (redondo, cuadrado, ovalado) en el centro de la base. En dicho rebaje se coloca una placa refractaria del tipo de carburo de silicio/grafito, dejando una junta regular entre el lado del rebaje y la placa de 5 a 10 mm, en el caso de que la base sea nueva o que se haya utilizado poco, o de dimensiones y formas muy variables en el caso de que la base ya haya sido utilizada bastante. La placa refractaria de carburo de silicio/grafito posee suficiente capacidad refractaria para prolongar la vida de la base desde 50 a 100 e incluso 200 coladas y aumenta la calidad metalúrgica de los fondos de los lingotes debido a la buena conductividad térmica así como a la ausencia de retención entre la placa refractaria y el lin-

gote.

De acuerdo con el método practicado en este momento, la placa se fija normalmente a la base empleando agregados refractarios aglutinados con arcilla o silicato, que son endurecidos en frío mediante secado o aglomeración hidráulica, o bien mediante endurecimiento térmico (150 a 200°C) empleando cementos especiales.

Los inconvenientes de una placa fijada con un agregado aglomerado con arcilla y/o silicato, o cuando el endurecimiento se consigue por eliminación de agua o disolvente, son los siguientes:

- dificultad en el retacado de la junta y en la obtención de un relleno homogéneo;
- riesgo de un secado malo y de retención de agua o disolvente bajo la placa en el caso de que se haya colocado una capa de aglutinante en el fondo del rebaje o en los vértices y lados de la junta;
- un cemento de junta refractario, cuya baja conductividad térmica puede restringir el flujo térmico normal de una placa preparada de material de carburo de silicio/grafito, no pudiendo favorecer la buena calidad metalúrgica en el fondo del lingote.

Por ejemplo, un mortero de cemento o hidráulico, incluso cuando se coloca utilizando una sonda de vibración, contiene un mínimo de 12 a 15% de agua y, en consecuencia, necesita un largo tiempo de secado para asegurar la aglomeración hidráulica completa.

Cuando el metal líquido se vierte en la lingotera, un secado insuficiente implica un riesgo de explosión que puede ser peligroso. Por otra parte, el endurecimiento en frío resul-

5 tante de la eliminación de agua o disolvente o del endurecimien-
to hidráulico, desaparece o se reduce notablemente cuando la
temperatura sube en el interior de la junta, como resultado de
la colada del metal líquido. A elevada temperatura, por encima
de 1.000° C, se forma una fuerte aglomeración cerámica que pue-
de asegurar una buena fijación de la placa en su rebaje, en un
grado tal que la refractoriedad es suficiente y no tiene lugar
la rotura, contracción o descascarillado. Sin embargo, la baja
resistencia a las temperaturas intermedias de este tipo de mate-
10 rial causa frecuentemente la desunión de la pieza refractaria
durante la operación de colada.

El objeto del procedimiento es suministrar un buen ce-
mento refractario, particularmente un cemento que forma una jun-
ta eficaz entre la base inferior y los lados de las placas de
15 carburo de silicio/grafito y rebajes proporcionados en las lin-
goteras de arrabio, de elevada resistencia mecánica tanto en
frio como a temperaturas intermedias o elevadas, y que poseen
una refractoriedad satisfactoria a 1.550° C, que es la tempera-
tura media de colada. En adición, el material deseado deberá
20 tener preferiblemente una formulación que se encuentre próxima
a la composición de la placa de carburo de silicio/grafito, de
elevada conductividad térmica.

Adicionalmente, es importante que el proceso de apli-
cación del cemento, cuyas características generales se han des-
25 crito anteriormente, sea fácil y que endurezca en estado frio,
sin liberación notable, a temperatura ordinaria o a temperatura
elevada, de agua o de productos volátiles.

La invención proporciona en consecuencia, principal-
mente, un sistema de cemento refractario basado en un aglutinan-
30 te de fosfato de aluminio fluido, uno o más componentes refrac-

tarios sólidos, de endurecimiento en frío, reactivos con el fosfato de aluminio y/o para absorber el agua liberada en el endurecimiento del cemento o la requerida para preparar una mezcla trabajable, y una o más cargas refractarias conductoras del calor.

5 Dicho sistema se puede vender en paquetes múltiples, encontrándose el fosfato de aluminio separado de los componentes reactivos.

10 La invención se extiende también al cemento y a los artículos, particularmente moldes para la colada de acero, en los cuales ha de utilizarse el cemento, así como al método de fijación de cuerpos cerámicos termo-conductores u otros cuerpos cerámicos refractarios mediante la utilización del cemento en cuestión.

15 La siguiente descripción tiene en cuenta al aglutinante fluido y a los componentes sólidos al mismo tiempo. Con respecto al aglutinante fluido, la descripción se efectúa en términos del "monofosfato" de aluminio $Al(H_2PO_4)_3$, llamado por otra parte fosfato primario o fosfato ácido de aluminio o AMP, pero podrá apreciarse que el aglutinante, a condición de que sea fluido, no tiene por qué ser de esta composición específica. El aglutinante se puede preparar a partir de ácido fosfórico y alúmina, sin añadir agua.

20 El monofosfato de aluminio (AMP) es un aglutinante para la fabricación de productos refractarios. Su valor se explica no solo por su poder aglomerante sino también por la refractoriedad que proporciona al cemento final. Igualmente, el aglutinante de fosfato de aluminio permite la obtención de una buena adhesión con los metales.

25 El AMP usado es con preferencia de una concentración
30 50% molar de Al_2O_3 al cual se añade, por ejemplo, de 1 a 2% de

5 y se obtiene un proceso inverso de formación de fosfato proporcionando ortofosfato a 880°C a partir de polifosfato $Al_2(P_4O_{13})$ y pirofosfato $Al_2(P_2O_7)_3$. Cuando la temperatura continua subiendo y una vez desaparecido la totalidad del P_2O_5 después de 1.000°C, permanece Al_2O_3 . La alúmina forma una buena unión cerámica refractaria y se cree que el fósforo es absorbido por otros componentes reactivos de la mezcla.

10 El AMP deberá contener de 1 a 2% de inhibidor de reacciones secundarias del aglutinante ácido con los elementos metálicos; estas reacciones pueden ser el origen de una emisión demasiado grande de gas y pueden disminuir la refractoriedad de la junta a través de la porosidad que causa. Sin embargo, es deseable una expansión controlada de 1 a 2% para la fijación firme de la placa en su rebaje. Esto es posible gracias a un
15 equilibrio prudente entre las características químicas y físicas (finura) de los constituyentes de las formulaciones, por ejemplo como se indica a continuación.

Una mezcla preferida para los constituyentes sólidos es la siguiente:

20	Carburo de silicio	30 a 80%
	Silicio o ferrosilicio al 95%	10 a 30%
	Aglutinante hidráulico refractario conteniendo, por ejemplo entre 3 y 10% de CaO	10 a 50%
25	Arcilla conteniendo, por ejemplo, 40 a 42% Al_2O_3	0 a 6%.

Este polvo se mezcla entonces con AMP líquido en función de la fluidez que sea deseable obtener, es decir para 100 Kg de mezcla en polvo, se utilizan 15 a 35 litros de AMP.

30 Pueden observarse los siguientes puntos:

1) El tiempo de endurecimiento se determinará como una función de los constituyentes sólidos reactivos, tales como óxidos de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos y de tierras raras, cuyo contenido y naturaleza permitirá controlar la reactividad del monofosfato de aluminio líquido. Por ejemplo, el óxido de calcio puede estar contenido en exceso en un aglutinante hidráulico de refractoriedad adecuada, tal y como se indica en el siguiente párrafo.

2) Se puede liberar una pequeña cantidad de agua durante el proceso de endurecimiento químico del AMP. Por razones de seguridad, este agua es aglutinada, a medida que aparece, a los constituyentes reactivos, que actúan como agentes hidráulicos, que adicionalmente tienen la propiedad de ser refractarios.

3) La refractoriedad es adecuadamente tal que el producto es capaz de resistir frecuentes choques térmicos de aproximadamente 1.550°C.

4) El producto posee adecuadamente una conductividad térmica cercana a la de las placas de carburo de silicio/grafito. Una carga de carburo de silicio satisface este punto y el requerimiento de refractoriedad anteriormente indicado.

5) La facilidad de instalación se determinará:

- mediante un cemento que es más o menos fluido en función del volumen introducido de AMP;

- por endurecimiento químico en el espacio de unas horas (tiempo óptimo: 8 horas aproximadamente);

- mediante la medición del grano, convenientemente por debajo de 1 mm, lo cual permite que el cemento pueda esparcirse, bajo ligera presión, al interior de las juntas finas (1 a 2 mm).

6) El silicio o ferrosilicio se introduce convenientemente para resolver en particular un problema de compromiso re-

lativo a la expansión térmica del sistema después de la primera colada, entre la placa y la base de arrabio.

7) Por razones de capacidad de trabajo y adhesión a las paredes, se puede añadir una pequeña cantidad de arcilla coloidal conteniendo de 40 a 42% de Al_2O_3 .

Las diferentes etapas de la instalación de una placa de carburo de silicio/grafito en el rebaje de una base de arrabio de una lingotera, pueden ser las siguientes:

1) Limpiar las caras del rebaje y de la placa, a temperatura ordinaria.

2) Aplicar con brocha una capa fina del fosfato de aluminio a las caras del rebaje y a la placa que han de estar en contacto con el cemento de la junta.

3) Colar o esparcir la mezcla líquida fría que forma el cemento de junta en el espacio de 15 minutos de mezcla en el rebaje de la base, siendo evaluada la cantidad para llenar el espacio comprendido entre la placa y la base (fondo + junta lateral).

4) Colocar la placa de carburo de silicio/grafito en el rebaje, si es necesario con la ayuda de un alicate.

Pueden observarse los siguientes puntos:

1) La fluidez del cemento deberá permitir su elevación desde el fondo del rebaje hasta el nivel superior de la junta, entre la placa y la base. Se recomienda dejar una capa de cemento entre la placa y la base de un espesor del orden de 5 mm. Adicionalmente, cuanto más pequeño sea el ancho de la junta, mayor será el número de coladas que pueden realizarse sobre el sistema de placa-junta-base; se recomienda utilizar juntas que no excedan de 5 mm de ancho. Con las placas de carburo de silicio/grafito es posible llevar a cabo variaciones muy peque-

ñas entre la pieza después del prensado y la pieza cocida acabada.

5 2) El tiempo necesario para el endurecimiento en frío puede ser variable, en función de la introducción del cemento o de ciertos constituyentes en la formulación. El tipo de formulación proporcionado tiene un endurecimiento suficiente para permitir que las bases de la lingotera puedan manejarse 8 horas después de la instalación, siendo posible la colada sobre la placa 12 horas después de la instalación.

10 3) Tiene lugar una ligera expansión resultante de las reacciones químicas, durante el endurecimiento (1 a 2% aproximadamente) lo cual tiene dos consecuencias útiles, que se encuentran entre las ventajas del proceso:

15 - a medida que aumenta el endurecimiento, aumenta la expansión, lo cual significa que la placa es fijada de un modo más eficaz;

20 - igualmente resultante de la expansión, aparece un hinchamiento sobre la superficie de la junta. Este hinchamiento recibe el ataque máximo debido a la erosión por el chorro de acero líquido proyectado sobre la placa en la primera operación de colada. El equilibrio térmico y estructural se consigue de este modo más fácilmente en la parte crítica del sistema, es decir entre el lado superior de la placa y la junta.

25 4) Los revestimientos comerciales convencionales pueden ser colocados en las placas y junta sin problemas secundarios.

30 5) Si se sueltan las piezas del lado de las placas o si la junta llega a ahuecarse, las reparaciones se pueden llevar a cabo incluso durante la vida de servicio de la placa; todo lo que ha de hacerse es limpiar y activar la superficie a

reparar con una capa fina de monofosfato de aluminio. Una preparación clásica de cemento de junta de monofosfato permite realizar la reparación deseada.

El proceso descrito anteriormente permite la fijación de placas de modo muy firme en los rebajos de las bases de lingoteras, de un modo más simple y sin la necesidad de secar y calentar la base. La junta tiene buena refractoriedad, elevada resistencia mecánica desde temperatura ambiente hasta la temperatura de colada del acero y una buena conductividad térmica.

La invención se ilustra por el siguiente ejemplo:

Se prepara una formulación de cemento de junta, del siguiente modo:

	Carburo de silicio	45%
	Silicio al 95%	20%
15	Aglutinante hidráulico conteniendo	
	8% CaO	30%
	Arcilla coloidal conteniendo 40 a	
	42% Al ₂ O ₃	<u>5%</u>
	Total para la mezcla en polvo seca	100%

El polvo seco se mezcla íntimamente con el monofosfato de aluminio FFB 40 ex Continentale Parker en una proporción de 28 litros por 100 Kgs y se obtiene un cemento suficientemente líquido para ser colado en el rebaje de las bases de arrabio. Con anterioridad, se aplica una capa fina de monofosfato de aluminio a los laterales del rebaje y a los de la placa de carburo de silicio/grafito, con el fin de activar las superficies que han de estar en contacto con el cemento.

Cuando la placa se introduce en su rebaje, se hace subir el cemento líquido a través de la junta, por medio de su peso, con ayuda de cierta presión externa.

Resultados:

- 8 horas después de la instalación, se puede manejar la base más la placa;
- 12 horas después de la instalación, puede realizarse la primera colada.

5

El rendimiento se evalúa en función del número de coladas que es posible llevar a cabo utilizando la placa. Está estrechamente relacionado con el espesor de la junta de cemento entre la placa y la base de arrabio. Cuando está presente una ligera deslaminación en la junta o cuando posteriormente comienza a ahuecarse, es posible llevar a cabo una reparación in situ utilizando el mismo producto que permite la fijación de la placa.

10

Por ejemplo, con una placa de carburo de silicio/grafito - 'Morplax' de Morgan Thermic, Francia - , ovalada (660 mm x 800 mm) y de 130 mm de espesor, con una cantidad máxima de 5 mm de cemento de la composición proporcionada anteriormente entre el fondo del rebaje y la base de la placa:

15

Resultados:

	<u>Espesor de la junta lateral</u>	<u>Número medio de coladas</u>
20	Base nueva	
	≤ 5 mm de 5 a 10 mm	hasta 200 hasta 100
	Base usada	hasta 50 coladas

20

Base nueva

≤ 5 mm
de 5 a 10 mm

hasta 200
hasta 100

Base usada

hasta 50 coladas

25

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la producción de cementos refractarios, caracterizado porque en una primera etapa, se hace reaccionar alúmina con ácido fosfórico siruposo, para dar un aglutinante fluido de fosfato de aluminio y, en una segunda, se hace reaccionar dicho aglutinante fluido de fosfato de aluminio con al menos un componente refractario, sólido, de endurecimiento en frío, reactivo con el fosfato de aluminio y/o que puede absorber el agua liberada en el fraguado del cemento o el agua requerida para preparar una mezcla trabajable; en presencia de al menos una carga refractaria termoconductora.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como componente refractario sólido se hace reaccionar un cemento hidráulico.

3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como carga refractaria termoconductora se emplea una elegida entre una carga conductora de carburo de silicio y carga conductora de ferrosilicio o de silicio al 95%.

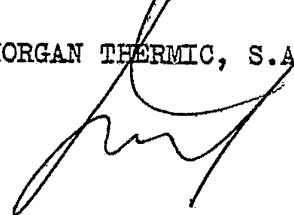
20 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se realiza en presencia de un plastificante de arcilla.

25 5.- Procedimiento para la producción de cementos refractarios, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 10-1-79

MORGAN THERMIC, S.A.

A handwritten signature in black ink, appearing to be a stylized name, possibly 'Morgan', written over the typed name 'MORGAN THERMIC, S.A.'.