

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Se ha inscrito en el Registro de Patentes
de España el que figura en el presente
Certificado de la Oficina de Patentes.
20 DIC. 1978

ES

11

21

22

NUMERO	470.384
FECHA DE PRESENTACION	31-5-1978

10 A1

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:		
21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
12619 A/77	1-6-1977	Italia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C04B	

64 TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO PARA PRODUCIR UN MATERIAL REFRACTARIO"

71 SOLICITANTE (S)
SANAC Società per Azioni Refrattari Argille e Caolini (SANAC-SPAGNA 4215 r)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Via Martin Piaggio 13, Genova, Italia

72 INVENTOR (ES)
Dr. Ing. Enrico DELLEPIANE y Dr. Pierluigi GHIROTTI

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-69.056)

jga

Es sabido que las cucharas de colada empleadas para colar el acero y la fundición de hierro se revisten con un material refractario de diversas calidades y composiciones, tratado a temperaturas altas (1200°C-1400°C) y dispuesto con interposición de cementos refractarios adecuados o de materiales refractarios (retacados) prensados en el revestimiento por diversos métodos mecánicos (retacado, trituración, eslingado).

Estos materiales son usualmente materiales silíceos, sílico-aluminosos y aluminosos, en los que el porcentaje de alúmina puede variar desde 5% a 90%.

Es sabido que dichos revestimientos tienen que ofrecer, durante toda la vida de la cuchara de colada, las características siguientes:

- a) una resistencia satisfactoria contra el ataque químico y mecánico producido por las escorias;
- b) una resistencia satisfactoria contra las variaciones de temperatura;
- c) una buena resistencia pirométrica contra las temperaturas de operación.

Como ya se ha descrito en la Patente italiana N.º 883.494 de los mismos solicitantes, usualmente se emplean tres clases de materiales a este fin:

(A) Materiales silíceos o sílico-aluminosos con un contenido de Al_2O_3 comprendido entre 5% y 35% y caracterizados por una porosidad baja (14%-18%) y una alta resistencia pirométrica (C.S. 27-30); sin embargo, dichos materiales presentan una escasa resistencia contra las variaciones de temperatura y, adicionalmente, exhiben usualmente una baja dilatación permanente, lo que no les permite exhibir

un cierre de poros y con ello una mejor resistencia contra los ataques químicos.

(B) Materiales silíceos y sílico-aluminosos con un contenido de Al_2O_3 entre 3% y 20% y caracterizados por una porosidad media (16%-20%) y una baja resistencia pirométrica (C.S. 16-20); estos materiales presentan una resistencia satisfactoria contra las variaciones de temperatura y una escasa resistencia pirométrica.

(C) Materiales sílico-aluminosos y materiales aluminosos con un contenido de Al_2O_3 entre 35% y 90% y caracterizados por una porosidad media (14%-18%) y una resistencia media a las variaciones de temperatura así como una resistencia satisfactoria a las temperaturas de operación.

Ninguna de las tres clases de materiales citadas cumple completamente las tres condiciones indicadas en a), b) y c).

La Patente italiana arriba indicada Nº 883.494 reivindicó un método y una tecnología adecuados para obtener, mediante la adición de uno o más aditivos y mediante el uso de un método de tratamiento particular, las características siguientes:

- porosidad baja (4%-10%);
- tendencia acusada al hinchamiento (10% a 1500°C);
- resistencia elevada a los cambios térmicos bruscos;
- resistencia satisfactoria a las temperaturas altas.

Todo ello se obtuvo gracias al método siguiente:

a) introducción de aditivos (uno o dos) para obtener, de acuerdo con un mecanismo especificado dado, una porosidad baja y una resistencia alta a los cambios térmicos brus-

cos; b) impregnación, de acuerdo con un método descrito dado, del material crudo con un líquido que contenía dichos aditivos en solución o suspensión muy fina.

5 Por medio de lo descrito por la Patente italiana arriba indicada y los mecanismos enumerados, se obtienen las características requeridas de resistencia satisfactoria a los cambios térmicos repentinos, disminución de la porosidad, aumento del hinchamiento y aumento de la resistencia a la temperatura.

10 No obstante, se encontró que es posible mejorar adicionalmente dichas características, por introducción de otros aditivos mediante el mismo método.

15 El conjunto adicional de aditivos de acuerdo con la presente invención se utiliza para mejorar particularmente la resistencia al ataque por las escorias.

20 Ello se consigue causando, a las temperaturas de operación, una mayor expansión del material en la fase semi-plástica. Esta expansión plástica, opuesta por la estructura metálica de la cuchara de colada, hace que todos los poros y las posibles rendijas de unión se cierran, mejorando notablemente la resistencia del revestimiento a un ataque químico.

Por esta razón, el método de acuerdo con la presente invención se compone de dos etapas:

25 a') introducción de tres clases de aditivos, o sólo uno o dos de ellos de acuerdo con el efecto requerido;
b') impregnación del material base con un líquido que contiene, en solución o suspensión muy fina, dichos tres aditivos, o sólo uno o dos de ellos de acuerdo con el efecto requerido.

30

Así, pues, para obtener una mejor resistencia a los cambios térmicos bruscos, una disminución de la porosidad, un aumento de la densidad, un aumento del hinchamiento y un incremento de la resistencia a la temperatura, se utilizan tres clases de aditivos, o sólo uno o dos de ellos:

1) Silicato de litio, silicato de potasio, hidrato de magnesio, silicato de litio hidratado, silicato de potasio hidratado, ortosilicato de magnesio, metasilicato de magnesio, en porcentajes que varían desde 0,2% a 7%;

2) Aluminado de sodio, fosfato de sodio, fosfato de potasio, fosfato de litio, ácido fosfórico, fosfato de magnesio, en porcentajes que varían desde 0,2% a 7%;

3) Oxido de hierro (Fe_2O_3), sulfato ferroso (FeSO_4), sulfuro de hierro (FeS), pirita (FeS_2), cloruro ferroso (FeCl_2), sulfato de calcio (CaSO_4), sulfato de magnesio (MgSO_4), sulfato de bario (BaSO_4), carbonato de calcio (CaCO_3), carbonato de magnesio (MgCO_3), carbonato de bario (BaCO_3), dolomita, en porcentajes que varían desde 0,2% a 7%.

El método en cuestión se compone de las etapas siguientes:

a") preparar los materiales de los grupos A-B-C concernientes a los materiales refractarios silíceos, sílico-aluminosos y aluminosos;

b") preparar una solución o suspensión en agua que contiene uno o más de los aditivos de los puntos 1-2-3;

c") operar como sigue: la materia prima del punto a"), seca y granulada, se mezcló en un mezclador seco convencional durante 2-3 minutos; se añade luego la solución o

suspensión b") en una cantidad suficiente para obtener una pasta prensable por el método semi-seco (3% a 10%) y que contenga la cantidad de aditivos prescritos. El mezclado se continúa durante un período de tiempo que varía entre aproximadamente 5 y 15 minutos; la mezcla se com-
5 prime luego en prensas secas convencionales, después de lo cual se seca y se cuece a temperaturas que varían de acuerdo con los contenidos de alúmina en la mezcla, y que puede tener cualquier valor comprendido entre 1100°C y
10 1500°C. Puede seguirse también el método de formación húmeda.

Lo anteriormente indicado se hace con objeto de obtener una reactividad satisfactoria de la mezcla, debida a la absorción de la solución o suspensión por la
15 porosidad del material.

El mecanismo de acción de los aditivos y del método se activa de acuerdo con las etapas siguientes, según cuáles sean los aditivos añadidos:

(i) la primera acción de los aditivos bien absorbidos consiste en actuar como inhibidores de la sinterización lo que consiguen haciendo más lento el fenómeno a fin de permitir un ajuste más fácil de los granos;

(ii) la segunda acción conduce a la formación de una eutéctica que funde a temperatura baja, lo que facilita el deslizamiento de los grupos cristalinos y el ajuste final de los granos; fenómenos éstos que permiten la obtención de una porosidad excepcionalmente baja y una densidad alta;

(iii) después de ello, las reacciones entre fase sólida y fase líquida hacen posible la formación de una estruc-
25
30

tura reticular uniforme y compleja con fuertes uniones interatómicas;

(iv) la formación de una eutéctica que funde a temperatura baja y de la estructura reticular uniforme y compleja permite aprisionar compuestos que permiten el desarrollo de pequeñas partículas de gas a temperatura alta (1500°C), lo cual hace posible una alta expansión en la masa plástica (hasta 30% del volumen) garantizando así una alta resistencia contra el ataque químico producido por las escorias.

Por consiguiente, a pesar de una resistencia pirométrica baja debida a haberse obtenido la eutéctica de punto de fusión bajo, la estructura reticular uniforme y compleja, junto con la alta capacidad de hinchamiento, causa una gran resistencia al deslizamiento entre los diversos granos incluso a temperaturas superiores al punto de reblandecimiento, gracias a la complejidad de los enlaces obtenidos.

El resultado es una viscosidad y compacidad excepcionales del material a temperaturas notablemente más altas que la de su resistencia pirométrica, con la consecuencia de que dicho material puede utilizarse satisfactoriamente incluso a dichas temperaturas.

Además de ello, el material mencionado, gracias a la presencia de un cemento intergranular que actúa como capa de coeficiente de expansión bajo, permite una resistencia elevada contra los cambios bruscos repentinos.

A pesar de que el cemento intergranular tiene un bajo coeficiente de expansión, la presencia de com

puestos en posición capaz de desprender gases a temperaturas altas, origina una expansión mecánica en la base plástica con un consiguiente cierre completo de los poros y una resistencia química muy alta.

La invención se describe a continuación con referencia a los ejemplos que se resumen en las tablas siguientes, las cuales, por supuesto, no tienen carácter ligante en absoluto en cuanto a las cantidades que pueden añadirse.

Tabla No. 1.- Primer grupo de aditivos

	Ejemplo No. 1	Ejemplo No. 2	Ejemplo No. 3	Ejemplo No. 4
Silicato de litio	50			
Silicato de potasio				60
Hidrato de magnesio	50			40
Silicato de litio hidratado		40		
Silicato de potasio hidratado			60	
Ortosilicato de magnesio.				
Metasilicato de magnesio		60	40	
Total	100	100	100	100

Tabla No.2.- Segundo grupo de aditivos.

	Ejemplo No.1	Ejemplo No.2	Ejemplo No.3	Ejemplo No.4
5 Aluminato de sodio	70	70	70	30
Fosfato de sodio		30		
Fosfato de potasio	30			
Fosfato de litio				
Fosfato de magnesio				
10 Acido fosfórico			30	70
Total	100	100	100	100

Tabla No.3.- Tercer grupo de aditivos.

	Ejemplo No.1	Ejemplo No.2	Ejemplo No.3	Ejemplo No.4
15 Sulfuro ferroso	70			
Sulfato de magnesio	30			50
Sulfato de bario		70		
20 Carbonato de calcio			50	
Sulfato ferroso			50	
Dolomita				50
Pirita		30		
Total	100	100	100	100

25

30

07.06.8

Tabla N.º.4.- Composición completa

	Ejemplo N.º.1	Ejemplo N.º.2	Ejemplo N.º.3	Ejemplo N.º.4
Material base	95,5	95	95	94,5
Aditivos del primer grupo	3	2	1	0,5
Aditivos del segundo grupo	0,5	1	1,5	2
Aditivos del tercer grupo	1	2	2,5	3
Total	100	100	100	100

	Ejemplo N.º.1	Ejemplo N.º.2	Ejemplo N.º.3	Ejemplo N.º.4
Material base	mm 0 - 3	mm 0 - 2	mm 0 - 3	mm 0 - 2
Aditivos del primer grupo	a < 325 micras	a' < 325 micras	a'' < 325 micras	a''' < 325 micras
Aditivos del segundo grupo	b < 325 micras	b' < 325 micras	b'' < 325 micras	b''' < 325 micras
Aditivos del tercer grupo	c < 325 micras	c' < 325 micras	c'' < 325 micras	c''' < 325 micras

Tabla N.º. 6.- Características del material acabado

	Ejemplo N.º.1	Ejemplo N.º.2	Ejemplo N.º.3	Ejemplo N.º.4
Resistencia a la temperatura	(20-26)	(20-26)	(26)	(26)
Resistencia a los cambios térmicos bruscos	buena	buena	buena	buena

Tabla No.6.- Continuación

	Ejemplo No.1	Ejemplo No.2	Ejemplo No.3	Ejemplo No.4
Porosidad (%)	8	7	8	7
Resistencia a la compresión en se- co (Kg/dm ²)	> 700	> 700	> 700	> 700

Tabla No.7.- Tiempos de operación para el método

	Ejemplo No.1	Ejemplo No.2	Ejemplo No.3	Ejemplo No.4
Mezclado del ma- terial seco (mi- nutos)	5'	5'	5'	5'
Mezclado después de la incorpora- ción de los adi- tivos (minutos)	15'	15'	15'	15'
Temperatura de tratamiento	1200°C	1250°C	1300°C	1350°C

Debe entenderse que la invención no está limi-
tada por los ejemplos indicados. Se tiene la intención
de abarcar todas las modificaciones y equivalentes den-
tro del alcance de las reivindicaciones del apéndice.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5

10

15

20

25

30

1ª.- Un método para producir un material refractario, que comprende en una primera etapa mezclar un material refractario seco de la clase silícea, sílico-aluminosa o aluminosa con un contenido de Al_2O_3 para las dos primeras clases comprendido entre 5% y 50% y para la tercera comprendido entre 50% y 90%, durante un período de tiempo de 2 a 5 minutos; en una segunda etapa añadir una solución o suspensión en la que el disolvente, constituido preferiblemente por agua, se encuentra en una cantidad de 3%-10% del material refractario arriba indicado; en una tercera etapa mezclar la pasta resultante durante un período de tiempo comprendido entre 5 y 15 minutos; en una cuarta etapa en la que dicha pasta se cuece a una temperatura de 1100-1500°C, después de conformarse en ladrillos o utilizarse en forma de retacado; en el que la solución o suspensión de dicha mezcla comprende como soluto uno o más aditivos seleccionados de entre un primer grupo formado por silicatos, posiblemente hidratados, de litio, potasio, magnesio, en una cantidad comprendida entre 0,2% y 7% con respecto al material seco; de entre un segundo grupo formado por aluminato de sodio, fosfatos de sodio, potasio, litio y magnesio y ácido fosfórico en un porcentaje total comprendido entre 0,2% y 7%; y de entre un tercer grupo formado por sulfuro ferroso y férrico, cloruro ferroso, sulfato

de calcio, sulfato de magnesio, sulfato de bario, carbonatos de calcio, magnesio y bario y dolomita en un porcentaje comprendido entre 0,2% y 7%.

5 2ª.-Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que los tres grupos de aditivos pueden utilizarse individualmente o en combinación.

10 3ª.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, en el que el primer grupo de aditivos está constituido por uno o más de los compuestos siguientes: silicato de litio, silicato de potasio, hidrato de magnesio, silicato de litio hidratado, silicato de potasio hidratado, ortosilicato de magnesio, metasilicato de magnesio.

15 4ª.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, en el que el segundo grupo de aditivos está constituido por uno o más de los compuestos siguientes: aluminato de sodio, fosfato de sodio, fosfato de potasio, fosfato de litio, fosfato de magnesio, ácido fosfórico.

20 5ª.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1ª y 2ª, en el que el tercer grupo de aditivos está constituido por uno o más de los compuestos siguientes: sulfuro de hierro (FeS), pirita(FeS_2), cloruro ferroso (FeCl_2), sulfato de calcio (CaSO_4), sulfato de magnesio (MgSO_4), sulfato de bario (BaSO_4), carbonato de calcio (CaCO_3), carbonato de magnesio (MgCO_3), carbonato de bario (BaCO_3), y dolomita.

25 6ª.- Un método de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que dichos aditivos se añaden al material refractario seco y granulado en forma de solución o suspensión, en la que las partículas

de los aditivos tienen un tamaño menor de 44 micras.

7ª.- Un método para producir un material refractario.

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

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

Madrid, 13 JUN 1978

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poderes



5

10

15

20

25

30

07.06.8.MM.-