

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

20 ENI 1978

471865

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

NUMERO
FECHA DE PRESENTACION

19 JUL. 1978

**PATENTE DE INVENCION**

60 PRIORIDADES: 61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
30271/77	19 de julio de 1.977	Inglaterra

67 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C04B // B22D	

64 TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para fabricar un artículo refractario, exotérmico y termo-aislante.

71 SOLICITANTE (S)
FOSECO TRADING AG.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Langenjohnstrasse 9, 7000 Chur, Suiza.

72 INVENTOR (ES)
FRANK NEAT.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar artículos termo-aislantes, exotérmicos, refractarios, de utilidad en la industria metalúrgica.

5 En la industria metalúrgica se utiliza una amplia variedad de artículos refractarios termo-aislantes con el fin de reducir las pérdidas de calor del metal fundido. Ejemplos de tales aplicaciones son la provisión de revestimientos superiores calientes en los extremos superiores de las lingoteras, manguitos de bebedero en los moldes de colada de metales  
10 y tablas para su colocación sobre las superficies expuestas del metal fundido al objeto de reducir la pérdida de calor de las mismas y consecuentemente reducir la incidencia de rechupes en el metal solidificado. Estas últimas se conocen simplemente como composiciones anti-rechupe en forma de tablillas.

15 Se han fabricado ya gran número de dichos artículos existiendo una abundante literatura de patentes y similares relativa a su formulación y fabricación. Si bien el efecto deseado puede ser obtenido simplemente mediante las propiedades termo-aislantes de tales artículos refractarios termo-aislantes, es conocido ya el incorporar en los artículos una  
20 proporción mayor o menor de una mezcla que reacciona exotérmicamente y que entra en combustión cuando contacta con una fuente externa de calor tal como el metal fundido, y que sirve para calentar simplemente el artículo refractario termo-aislante,  
25 reduciendo así al mínimo el efecto de enfriamiento del artículo sobre el metal fundido, o que, a causa de una reacción exotérmica sustancial, suministra positivamente calor al metal fundido.

30 Los artículos refractarios, exotérmicos, termo-aislantes de éste tipo, y al objeto de que sean de un uso sa-

tisfactorio, no solo deben funcionar termicamente de modo apropiado sino que también deben tener las propiedades mecánicas requeridas para permitir su facil manejo y soportar las fuerzas mecánicas a ls cuales se somete durante su utilización.

5 Finalmente, es conveniente, cuando se fabrica un artículo que satisfaga las propiedades térmicas y mecánicas deseadas, hacerlo de un modo simple y barato a partir de ingredientes facilmente obtenibles y relativamente baratos.

10 Se ha encontrado ahora que mediante una técnica de lechada, utilizando cierta combinación específica de ingredientes, se pueden preparar artículos termo-aislantes, exotérmicos, refractarios, altamente satisfactorios, de utilidad en la industria metalúrgica, que tienen un grado de exotermia y que se queman para dar un artículo quemado de resistencia y capacidad termo-aislante altamente satisfactorias.

15 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un artículo refractario, exotérmico, termo-aislante, de utilidad en la industria metalúrgica, que tiene una densidad inferior a  $0,75 \text{ g/cm}^3$ , teniendo propiedades exotérmicas y termo-aislantes y formándose por separación de líquido de una lechada, incluyendo el contenido en sólidos de la lechada un aglutinante e incluyendo en peso de los sólidos totales de 20 8 a 20% de un metal oxidable particulado, 5 a 25 % de un material refractario fibroso y 5 a 20% de una perlita expandida que 25 tiene, en su estado pulverulento seco, una densidad aparente (sin apisonar) inferior a  $0,15 \text{ g/cm}^3$ .

30 Sorprendentemente, se ha encontrado que aunque los artículos de la presente invención incluyan de 5 a 20% de una perlita expandida como anteriormente se ha indicado, los artículos se pueden utilizar en contacto directo con acero

fundido sin que se deformen y sin penetración sustancial por el acero fundido, a pesar de que el punto de reblandecimiento de la perlita es mucho más bajo que la temperatura del acero.

5 Naturalmente, si está presente demasiada cantidad de perlita en el artículo, se presentarán las desventajas bien conocidas de las elevadas cantidades de este material en los productos refractarios. De este modo, se reduciría la resistencia del producto, se aumentaría la compresión bajo la presión metalostática del metal fundido y existiría una mayor tendencia a presentarse la penetración de metal y a que el artículo formara una escoria líquida. Limitando la proporción y tipo de perlita dentro de las gamas definidas anteriormente, pueden obtenerse las elevadas propiedades termo-aislantes y la baja densidad antes indicadas sin que se presenten dichos inconvenientes.

10

15

La incorporación de la perlita favorece naturalmente la formación de un artículo con una densidad inferior a 0,75 g/cc. Preferiblemente, los ingredientes y sus proporciones se eligen para dar una densidad inferior a 0,6 g/cc, más preferiblemente de 0,35 a 0,45 g/cc.

20

Las propiedades exotérmicas de los artículos según la invención se proporcionan mediante la inclusión de metal oxidable en su composición. Cuando el artículo entra en contacto primeramente con el metal fundido, el metal oxidable se oxida desprendiendo calor. La composición contiene preferiblemente al menos 10% en peso del metal oxidable con el fin de proporcionar un efecto exotérmico suficiente y, en adición, el efecto exotérmico se puede aumentar incluyendo en la composición de los artículos un agente oxidante para el metal. El agente oxidante deberá incluirse en forma particulada y con

25

30

preferencia es óxido de hierro y/o dióxido de manganeso. El metal oxidable es con preferencia aluminio, pero puede ser magnesio. Naturalmente, la cantidad de cualquier agente oxidante incluido deberá elegirse en relación con el aumento del efecto exotérmico deseado con respecto al que se generaría mediante la inclusión de solamente metal particulado.

Las propiedades exotérmicas del artículo pueden mejorarse adicionalmente incluyendo dentro de la composición un sensibilizador para la reacción entre el metal oxidable y el agente oxidante. Sensibilizadores preferidos son los fluoruros inorgánicos y los mismos pueden constituir del 2 al 5 % en peso de la composición del artículo en el cual se incluyen.

Además de proporcionar el efecto exotérmico deseado, el metal oxidable y cualquier agente oxidante añadido, promueven la formación, en la práctica, de un artículo refractario quemado que tiene todavía elevadas propiedades termo-aislantes. En consecuencia, los artículos de la presente invención tienen una capacidad altamente satisfactoria para reducir las pérdidas de calor de los metales fundidos en largos periodos de tiempo.

Preferiblemente, el metal oxidable particulado constituye del 12 al 17% en peso del artículo y el agente oxidante para el mismo del 3 al 6 % en peso.

El material refractario fibroso imparte un nivel deseable de resistencia mecánica a los artículos y, en particular, evita la fragilidad. En adición, la incorporación de un material fibroso en la composición facilita la producción de un producto de baja densidad e imparte adicionalmente un grado de resistencia en caliente al producto. El material

refractario fibroso preferido es fibra de aluminosilicato.

Además de la fibra refractaria, el artículo puede contener una proporción menor de una fibra inorgánica fusible tal como fibra de vidrio, por ejemplo 1 a 2 % en peso, y/o una proporción de material fibroso orgánico, por ejemplo hasta 8 %. Por ejemplo, el artículo puede contener de 2 a 8 % en peso de trozos de papel de periódico.

Los artículos preferidos según la presente invención contienen de 10 a 20% en peso de material refractario fibroso.

Además de los diversos ingredientes anteriormente indicados, los artículos incluyen preferiblemente una carga refractaria en polvo o gránulos tal como alúmina, titania, zirconia o magnesia, que con preferencia está presente en una cantidad de 20 a 50% en peso. Los artículos están con preferencia practicamente libres de sílice libre. La inclusión de una proporción de carga refractaria de este tipo aumenta la refractoriedad global del artículo.

El aglutinante usado es preferiblemente un aglutinante orgánico tal como un almidón o aglutinante de resina, por ejemplo resina de fenol-formaldehido, resina de urea-formaldehido. El aglutinante constituye preferiblemente del 8 al 18 % en peso del artículo. Igualmente, se pueden emplear aglutinantes inorgánicos, por ejemplo, el residuo de un hidrosol de óxido coloidal tal como sol de sílice coloidal. El artículo puede aglomerarse mediante uno o más aglutinantes. Como anteriormente se ha indicado, los artículos de la presente invención se fabrican a partir de una lechada de los ingredientes, convencionalmente acuosa. Las técnicas de fabricación en lechada para artículos refractarios útiles en la industria

metalúrgica, son bien conocidas y tienen la ventaja de permitir la producción de artículos sin pérdidas significativas de materias primas. Además de los diversos ingredientes anteriormente indicados, se pueden incorporar en la lechada agentes de superficie activa y/o agentes de suspensión para favorecer el proceso de fabricación el cual consiste fundamentalmente en desaguar una cantidad de la lechada en un formador de la configuración deseada. La forma húmeda de los sólidos desaguados se separa entonces del formador y se seca y se hace o se deja endurecer el aglutinante. La densidad del artículo producido puede variarse de forma conocida modificando las condiciones del proceso.

Como anteriormente se ha indicado, la perlita expandida usada debe tener una densidad aparente (sin apisonar) inferior a 0,15 g/cc. Se ha encontrado que resulta altamente preferible si, además de utilizar una perlita expandida de este tipo, por lo menos el 90% en peso de la perlita expandida consiste en partículas de un tamaño de partícula de 0,053 a 0,71 mm. Con preferencia la totalidad o prácticamente la totalidad de perlita es de partículas dentro de esta gama de tamaño.

En la siguiente tabla se indican las distribuciones del tamaño de partículas preferidas y las más preferidas para la perlita usada:

	<u>Tamaño partícula (mm)</u>	<u>% en peso máximo preferido</u>	<u>% en peso máximo más preferido</u>
25	0,355 a 0,5	12	7
	0,25 a 0,355	15	12
	0,15 a 0,25	25	18
	0,105 a 0,15	20	14
	0,075 a 0,105	30	21
30	0,053 a 0,075	30	15
	menos de 0,053	20	14

5 Se ha encontrado que el empleo de una perlita expandida con una distribución del tamaño de partícula preferida o más preferida como anteriormente se ha establecido, se traduce en una pérdida muy pequeña de la perlita durante la fabricación, como resultado de su flotación sobre el agua de la lechada.

10 Además de los diversos ingredientes anteriormente indicados, la composición puede incluir otros materiales tales como cargas de peso ligero distintas a la perlita, por ejemplo kieselguhr y otras fibras inorgánicas tal como lana de escoria. Igualmente, se pueden incluir aditivos para mejorar las propiedades de manipulación de la lechada, por ejemplo agentes de suspensión.

15 Los siguientes ejemplos, en los cuales todas las partes y porcentajes se ofrecen en peso, sirven para ilustrar la invención.

EJEMPLO 1

Se prepara una lechada acuosa que comprende los siguientes ingredientes sólidos:

	<u>Partes en peso</u>
20 papel	4
resina de fenol-formaldehido	5
resina de urea-formaldehido	7
almidón	3
25 fibra de aluminosilicato	16
fibra de vidrio	1
óxido de hierro	4
polvo de aluminio	14
criolita	3
30 alúmina	30
perlita expandida	12
Soluciones flocculante y desespumante	<u>1</u>
	100

Se desaguan porciones de la lechada, cuyo contenido en sólidos es del 20 %, en un molde de placa, se separan y se seca en un horno para proporcionar losetas refractarias que tienen una densidad de  $0,36 \text{ g/cm}^3$ .

5

EJEMPLO 2

Se preparan losetas exotérmicas de  $0,41 \text{ g/cm}^3$  de densidad como en el ejemplo 1, pero a partir de una lechada acuosa de los siguientes ingredientes:

	<u>Partes en peso</u>
10	papel 6
	resina de fenol-formaldehido 7
	resina de urea-formaldehido 6
	fibra de vidrio 2
	óxido de hierro 5
15	polvo de aluminio 10
	perlita expandida 11
	criolita 1
	fibra de aluminosilicato 10
	alúmina 41

20

EJEMPLO 3

Al igual que en el ejemplo 1 se preparan losetas exotérmicas de densidad  $0,34 \text{ g/cm}^3$ , pero a partir de una lechada acuosa de los siguientes ingredientes:

	<u>Partes en peso</u>
25	papel 7
	resina de fenol-formaldehido 4
	resina de urea-formaldehido 3
	almidón 4
	fibra de aluminosilicato 10
30	óxido de hierro 5

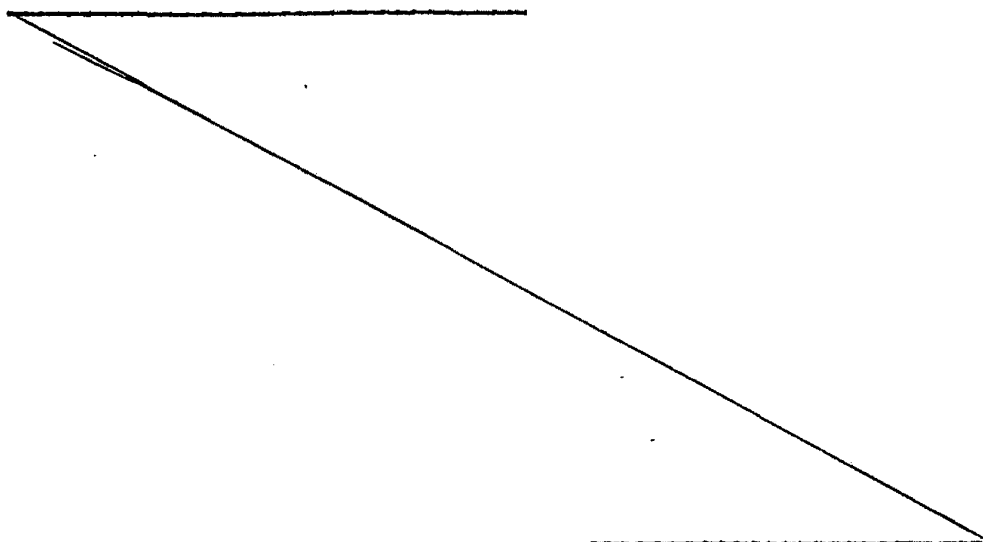
	<u>Partes en peso</u>
5	polvo de aluminio 16
	perlita expandida 16
	criolita potásica 3
	alúmina 32

EJEMPLO 4

10 Se preparan losetas exotérmicas mediante desagua-  
do en vacío en un formador de varias lechadas acuosas que com-  
prende los siguientes ingredientes en las partes en peso indi-  
cadas:

	resina de urea 7,5 partes
	resina de fenol-formaldehído 8 partes
	papel 5,8 partes
	dióxido de manganeso 4 partes
15	fluoruro inorgánico 3 partes
	surfactante y agente de suspensión 0,2 partes

junto con cantidades de fibra de aluminosilicato, perlita,  
aluminio y alúmina calcinada como se indica en la siguiente  
tabla:



T A B L A

Composición No.	PARTES EN PESO			
	FIBRA DE ALUMINOSILICATO	PERLITA	ALUMINIO	ALUMINA CALCINADA
1	15	10	18	28,5
2	0	10	18	43,5
3	15	10	5	41,5
4	15	10	0	46,5
5	15	25	18	13,5
6	15	0	18	38,5
7	20	15	20	16,5
8	42	0	12	17,5

Se preparan placas de tamaño standard de 2,5 x 25 x 25 cm, se mide su densidad y las placas se utilizan entonces para revestir la cabeza de un molde de colada para formar una parte superior caliente termo-aislante. Se vierte entonces acero en el molde a 1.600°C y se deja solidificar en el mismo. Se lleva a cabo el examen visual del comportamiento de las placas superiores calientes y los resultados obtenidos se ofrecen en la siguiente tabla. Igualmente, se ensayan las propiedades térmicas de las placas utilizando un aparato de

5

10

ensayo AMITEC standard (marca registrada). Los resultados obtenidos se ofrecen igualmente en la siguiente Tabla. La resistencia de las placas se evalúa subjetivamente por su propensión a dañarse o romperse durante la manipulación de las mismas. La compresión bajo el efecto de la presión metalostática se evalúa visualmente después de solidificar el metal colado.

Todas las composiciones, salvo las números 5 y 7, de muestran en éste ensayo una formación de escoria negligible. La penetración de metal fundido en la placa es negligible en el caso de las composiciones 1, 2 y 6 a 8,, ligera para las composiciones 3 y 4 y moderada en el caso de la composición 5.

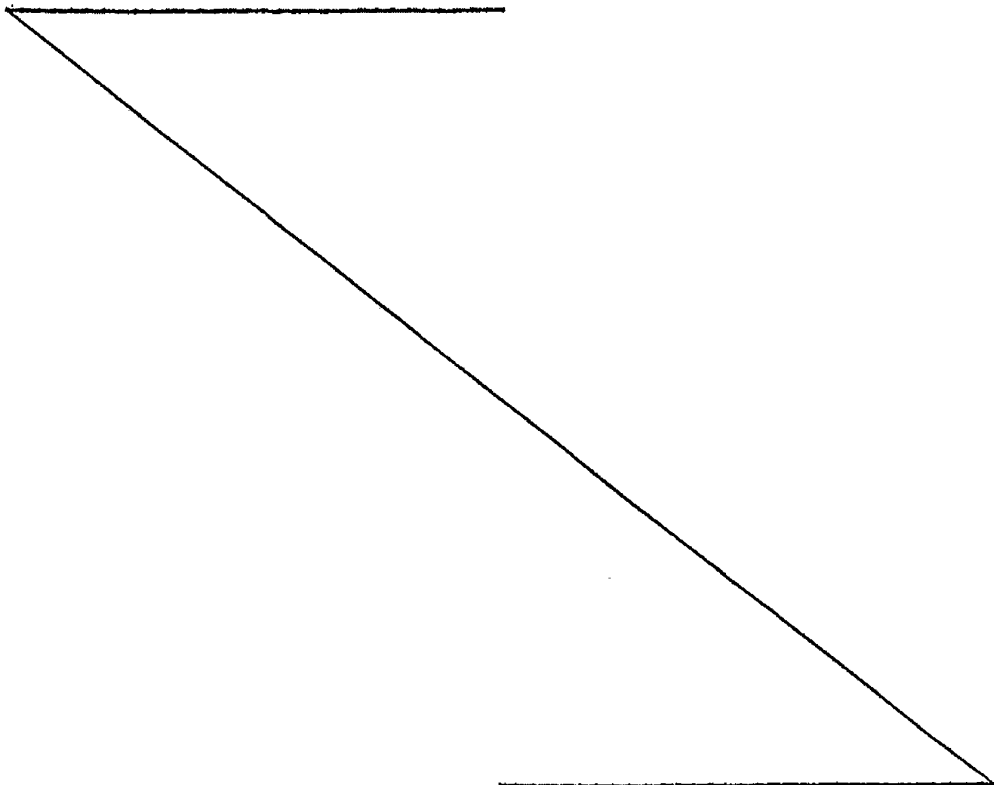
T A B L A

Composición No.	Densidad gm/cm <sup>3</sup>	Propiedades térmicas		Resistencia	Compresión
		Exotermicidad	Valor final de aislamiento		
1	0,38	buena	alto	buena	negligible
2	0,48	buena	alto	fragil	negligible
3	0,38	pobre	bajo	buena	ligera
4	0,38	nula	bajo	débil	moderada
5	0,26	pobre	bajo	débil	severa
6	0,55	pobre	bajo	buena	negligible
7	0,32	buena	alto	buena	ligera
8	0,44	buena	alto	débil	negligible

5 A partir de éstos resultados es evidente que solamente las composiciones 1 y 7 son satisfactorias en todos los aspectos. La omisión de la fibra de alúminosilicato (composición 2) afecta de modo adverso a la resistencia y densidad, mientras su empleo en exceso (composición 8) conduce a placas de baja resistencia. La omisión del aluminio (composiciones 3 y 4) convierte a las placas en inadecuadamente exotérmicas.

10 Si se incluye demasiada cantidad de perlita (composición 5), disminuyen la resistencia, exotermia y valor de aislamiento final de la placa.

15 Descrita 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.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para fabricar un artículo refractario, exotérmico y termo-aislante, de utilidad en la industria metalúrgica y que tiene una densidad inferior a 0,75 g/cc, exhibiendo propiedades exotérmicas y termo-aislantes y formándose por separación de líquido de una lechada, incluyendo el contenido en sólidos de la lechada un aglutinante e incluyendo, en peso de los sólidos totales, de 8 a 20% de un metal oxidable particulado, de 5 a 25% de un material fibroso refractario y de 5 a 20% de una perlita expandida que tiene, en su estado pulverulento seco, una densidad aparente (sin apisonar) inferior a 0,15 g/cc; caracterizado porque comprende las etapas de:

- formar una lechada acuosa con los ingredientes del artículo;
- desaguar una cantidad de la lechada en un formador, para dar un artículo mojado de la configuración deseada;
- separar el artículo mojado del formador;
- secar el artículo; y
- causar o permitir el endurecimiento del aglutinante.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque al menos el 90% en peso de la perlita tiene un tamaño de partícula de 0,053 a 0,71 mm.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el material fibroso refractario comprende fibras de aluminosilicato.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se incorpora

alúmina.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se incorpora una proporción de un agente oxidante para el metal oxidable en forma particulada.

5

6.- Procedimiento para fabricar un artículo refractario, exotérmico y termo-aislante, tal y como queda sustancialmente descrito.

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

10

Madrid, 19 JUL 1978  
FOSECO TRADING AG.

J. M. GÓMEZ ACEBO Y FORNIO  
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

