



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 532 280**

⑫ Número de solicitud: 201331379

⑮ Int. Cl.:

C04B 35/043 (2006.01)
B22D 41/54 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCIÓN

B1

⑬ Fecha de presentación:

23.09.2013

⑭ Fecha de publicación de la solicitud:

25.03.2015

Fecha de la concesión:

14.01.2016

⑮ Fecha de publicación de la concesión:

21.01.2016

⑬ Titular/es:

MAGNESITAS NAVARRAS, S.A. (100.0%)
Avda. Roncesvalles, s/n
31630 Zubiri (Navarra) ES

⑯ Inventor/es:

AMEZQUETA LIZARRAGA, Presentación;
ARANDIGOYEN VIDAUURRE, Mikel;
FERNÁNDEZ SUÁREZ, Jesús;
GANGUTIA PEPÍN, Nicolás y
GARCÍA ZUBIRI, Iñigo Xabier

⑰ Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

⑯ Título: **Material refractario autofraguante**

⑯ Resumen:

Material refractario autofraguante.

La presente invención se refiere a una composición refractaria autofraguante para su uso como revestimiento de trabajo de recipientes metalúrgicos. La presente invención permite reducir al máximo el tiempo de ciclo completo de revestimiento de los recipientes metalúrgicos al prescindir de etapas de calentamiento, reduciendo por un lado el tiempo de aplicación del revestimiento, por otro, el tiempo de conformado o curado de la composición empleada para ello, y por último el tiempo de desmolde. Empleando aditivos y aglomerantes líquidos de distinta naturaleza y en distinta cantidad la presente invención modula la velocidad de reacción de endurecimiento o de conformado de la composición autofraguante. Propiedades como la resistencia mecánica, la densidad y la conductividad térmica del revestimiento de trabajo obtenido pueden ser modificadas también según el tipo de material que comprenda dicha composición autofraguante y la forma de aplicación empleada.

ES 2 532 280 B1

MATERIAL REFRACTARIO AUTOFRAGUANTE

DESCRIPCIÓN

- 5 La presente invención se refiere a una composición refractaria autofraguante para su uso como revestimiento de trabajo de recipientes metalúrgicos.

Por tanto, la invención se podría encuadrar en el campo de la acería y la fundición.

10 ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

El 90% de la producción de acero mundial se lleva a cabo mediante el proceso de colada continua donde la artesa o el crisol es el último recipiente que contiene el acero fundido antes de solidificarse en un molde. El revestimiento de trabajo de la artesa o el crisol está en contacto directo con el acero fundido y su escoria, por lo que ha de ser la parte más resistente, de mayores prestaciones y, en definitiva, más protectora de la misma. Debido a los procesos de colada continua y a las variables implicadas en ellos como son las calidades de acero, este revestimiento de trabajo ha de ser sustituido con mucha mayor frecuencia que los revestimientos de seguridad que también forman parte del revestimiento refractario de las artesas o crisoles. Otros recipientes metalúrgicos que están en contacto directo con metales o aceros fundidos que requieren de unos revestimientos de trabajo con unas propiedades protectoras específicas son también las cucharas, las cubas, los coladeros, los cazos, escorieros, etc.

25

Los procedimientos actuales para revestir recipientes de uso en la acería o la fundición se pueden dividir en función de cómo se incorporan o aplican en el recipiente metalúrgico. Existen procedimientos húmedos como es especialmente el esprayado, (ES2087727) y procedimientos en seco (WO9117969).

30

Para revestir el recipiente metalúrgico mediante procedimientos húmedos se requiere gran cantidad de agua y un posterior secado previo a su uso, lo que implica un gasto energético elevado y un tiempo de espera excesivo para obtener el revestimiento listo para su uso.

Los procedimientos de revestimiento en seco disminuyen el gasto energético porque no requieren de una etapa de secado, sin embargo, la conformación de estos revestimientos se realiza en caliente empleando molde y vibración, lo que implica un 5 gasto energético y un tiempo para el calentamiento y otro de espera de enfriamiento del recipiente metalúrgico tras el conformado para retirar el molde.

Por tanto, para superar todos los problemas técnicos mencionados, es necesario desarrollar una composición que no precise de calentamiento previo o posterior al 10 conformado para su uso como revestimiento de trabajo de recipientes metalúrgicos y paredes de seguridad.

DESCRIPCION DE LA INVENCIÓN

15 La presente invención se refiere a una composición refractaria autofraguante para su aplicación como revestimiento de trabajo de recipientes metalúrgicos.

Por “autofraguante” se entiende, en la presente invención, como un material cuyo fraguado y/o conformado se da a temperatura ambiente, es decir, sin la necesidad de 20 calentamiento alguno.

El término “recipiente metalúrgico” se refiere a cualquier recipiente de uso en la acería o la fundición que precise de un revestimiento de trabajo en la presente invención. Ejemplos no limitantes de recipientes metalúrgicos son artesas, crisoles, coladeros, 25 cucharas, cazos y cubas.

En la presente invención, la eficiencia energética en la operación de aplicación del revestimiento de trabajo y de tiempos de preparación del recipiente metalúrgico se ve mejorada con el empleo de la composición refractaria autofraguante de la invención, 30 ya que ésta no necesita ser calentada en ningún momento del ciclo. La presente invención elimina el calentamiento de curado tras la aplicación necesaria en el método convencional seco y el calentamiento previo de secado de las composiciones húmedas utilizadas en los métodos convencionales húmedos.

- La presente invención permite reducir al máximo el tiempo de ciclo completo de revestimiento de los recipientes metalúrgicos, permitiendo la máxima disponibilidad de los mismos reduciendo el tiempo de aplicación de la composición que forma el revestimiento de trabajo, reduciendo el tiempo de conformado o curado de la
- 5 composición, y reduciendo el tiempo de desmolde. Los tiempos de conformado de la composición autofraguante de la invención aplicada como revestimiento de trabajo van desde los 15 minutos a 2 horas, los tiempos se reducen notablemente en comparación con los métodos convencionales húmedos y secos.
- 10 El deslote o limpieza del recipiente metalúrgico tras el colado se realiza con especial facilidad cuando se utiliza la composición autofraguante de la invención, separándose del revestimiento de trabajo normalmente todo el material autofraguante en un solo bloque. Por eso no suele ser necesaria una limpieza previa a la instalación del recipiente metalúrgico. El daño en el revestimiento de trabajo se minimiza con
- 15 respecto a los métodos convencionales. En la presente invención, el conformado del revestimiento de trabajo del recipiente metalúrgico asegura la ausencia de inclusiones debida a arrastre de partículas de refractario.
- 20 Empleando aditivos y aglomerantes líquidos de distinta naturaleza y en distinta cantidad es posible modular la velocidad de reacción de endurecimiento o de conformado de la composición autofraguante de la invención, además de la resistencia mecánica, la densidad y la conductividad térmica del revestimiento de trabajo. Por este motivo la composición autofraguante de la invención puede utilizarse sobre revestimientos calientes o fríos de trabajo.
- 25 En el caso de la acería, el atrapamiento de hidrógeno (en inglés hydrogen pick-up) por parte de la composición autofraguante de la invención mejora la calidad de los aceros obtenidos. Se han observado menores contenidos de hidrógeno en la primera colada de acero cuando se utiliza la composición de la invención para revestir recipientes
- 30 metalúrgicos de uso en la acería.
- En general, la composición autofraguante de la presente invención facilita enormemente la aplicación de un revestimiento de trabajo de un recipiente metalúrgico

siendo esta más rápida, limpia y sencilla, mejorando también las condiciones de seguridad y salud laboral.

Por tanto, un primer aspecto de la invención se refiere a una composición refractaria

5 autofraguante que comprende:

- al menos un material sólido granulado seleccionado de entre:
olivino,
cuarcita,
10 alúmina,
un mineral calcinado a muerte seleccionado de la lista que comprende
brucita, dolomita y magnesita,
- un aglomerante líquido,

15

- y un aditivo líquido, en un porcentaje en peso mayor de un 12 % respecto al aglomerante líquido, que se selecciona de entre ácido cítrico y ésteres o cualquiera de sus combinaciones.

20 En la presente invención el término “calcinación a muerte” o “sinterización” se refiere al tratamiento térmico a una temperatura superior a la de calcinación e inferior a la de fusión de la sustancia o mineral, en el que las partículas disminuyen su porosidad e incrementan su densidad como consecuencia de un aumento del tamaño de cristal y la reducción de energía libre de superficie.

25

En una realización preferida, la composición refractaria autofraguante descrita anteriormente además comprende al menos un material sólido seleccionado de la lista que comprende magnesita calcinada o sin calcinar, dolomita calcinada o sin calcinar, dunita calcinada o sin calcinar y brucita calcinada.

30

En la presente invención el término “calcinación” se refiere al tratamiento térmico por el cual un mineral pierde sus componentes gaseosos descomponiéndose en sus óxidos correspondientes.

En otra realización preferida, la composición refractaria autofraguante descrita anteriormente comprende magnesita calcinada a muerte.

En otra realización preferida, la composición refractaria descrita previamente, el 5 material sólido granulado tiene un tamaño de grano menor de 2 mm. Los minerales sin calcinar mencionados anteriormente deben tener también este tamaño de grano si se quieren incorporar en la composición refractaria autofraguante de la invención.

Los aditivos y aglomerantes líquidos de distinta naturaleza permiten modular la 10 velocidad de reacción de endurecimiento o de conformado de la composición autofraguante de la invención. Propiedades como la resistencia mecánica, la densidad y la conductividad térmica del revestimiento de trabajo obtenido pueden ser modificadas también según el tipo de material que comprenda dicha composición autofraguante y la forma de aplicación empleada. Mírese los ejemplos de la presente 15 invención.

Otra característica que permite modular las propiedades finales de la composición autofraguante y del revestimiento de trabajo final obtenido es la cantidad de aditivos y aglomerantes líquidos empleada, es decir, el porcentaje en peso de estos aditivos y 20 aglomerantes líquidos, como se muestra en los ejemplo de la presente invención.

En la presente invención, el porcentaje en peso del aglomerante líquido está entre un 4,5 y un 10 % con respecto al material sólido granulado en una realización preferida.

25 Por un lado, en una realización preferida, el aglomerante líquido es de naturaleza inorgánica, siendo preferiblemente silicato sódico líquido. En este caso la proporción preferida es de entre 4,5 y 6,5 % en peso con respecto al material sólido granulado.

30 Por otro lado, en otra realización preferida, el aglomerante líquido es de naturaleza orgánica, preferiblemente es una resina fenólica, más preferiblemente es una resina fenol/formaldehido en una relación molar fenol/formol de entre 0,4:1 a 0,6:1.

En el caso de que el aglomerante líquido sea orgánico, la proporción preferida es de entre 3 y 5 % en peso con respecto al material sólido granulado.

En otra realización preferida de la presente invención, el aditivo líquido es éster derivado de la glicerina. Preferiblemente se selecciona de entre diacetina y triacetina.

- 5 En otra realización preferida, el aditivo líquido se encuentra en un porcentaje de entre 12 y 20 % en peso con respecto al aglomerante líquido. Preferiblemente entre 15 y 20% en peso con respecto al aglomerante líquido.

El procedimiento de obtención de la composición refractaria autofraguante es un
10 mezclado llevado a cabo a temperatura ambiente. Habitualmente se utiliza una máquina mezcladora como la que se muestra en la Figura 3 y en ella se introducen cada uno de los componentes que forman la composición refractaria autofraguante de la invención por separado.

- 15 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere al uso de la composición descrita anteriormente para revestir recipientes metalúrgicos de uso en la fundición o acería. Preferiblemente los recipientes son artesas, crisoles, coladeros, cucharas, cazos y cubas.

- 20 En otra realización preferida, la presente invención se refiere al uso de la composición descrita anteriormente para revestir paredes de trabajo de recipientes metalúrgicos de uso en la fundición o acería.

- En otra realización preferida, la presente invención se refiere al uso de la composición
25 descrita anteriormente cuando los recipientes metalúrgicos están calientes.

Por último, el tercer aspecto de la invención se refiere al procedimiento para revestir recipientes metalúrgicos de uso en la fundición o acería con la composición refractaria autofraguante descrita anteriormente, que comprende las siguientes etapas:

- 30 a) aplicar la composición refractaria autofraguante por el suelo del recipiente metalúrgico,
b) colocar un molde alrededor de las paredes de seguridad del recipiente metalúrgico,

- c) llenar el espacio entre el molde y el revestimiento de seguridad con la composición refractaria autofraguante,
- 5 d) quitar el molde.

En la presente invención el término “revestimiento de seguridad del recipiente metalúrgico” se refiere al revestimiento que existe tras el revestimiento de trabajo, es decir, si se quita el revestimiento de trabajo de un recipiente metalúrgico damos con el
10 revestimiento de seguridad.

En la presente invención se entiende por “molde” como un molde concéntrico a las paredes de seguridad del recipiente metalúrgico que limita un volumen a llenar por la composición de la invención y que no tiene por qué mantener la forma del
15 revestimiento de seguridad. La finalidad de este molde es dar espesor al revestimiento de trabajo, el cual puede ser distinto para cada una de sus paredes.

El molde mencionado en la etapa b) puede ser un molde ajustable. En la presente invención se entiende por “molde ajustable” aquel molde que se ajusta alrededor de
20 las paredes de seguridad del recipiente metalúrgico para variar el espesor del revestimiento de trabajo.

La etapa d) de quitar el molde se realiza una vez la composición refractaria autofraguante ha alcanzado la resistencia mecánica requerida, es decir, cuando la
25 composición refractaria autofraguante “ha fraguado”.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la
30 invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: Espectro de Difracción de Rayos X del material sólido granulado obtenido

5 tras la sinterización de la magnesita.

Figura 2: Conductividad térmica a 400, 700, 1000 y 1200°C

Figura 3: Un ejemplo de diseño de una máquina mezcladora.

10

Figura 4: Aplicación en el suelo de la artesa del material refractario autofraguante.

Figura 5: Relleno del espacio entre molde y revestimiento de seguridad de la artesa del material refractario autofraguante.

15

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Caracterización del material sólido granulado derivado de la calcinación a muerte de la magnesita

20

a) Distribución de tamaño de partícula

El material sólido derivado de la calcinación a muerte de la magnesita presenta una

25 distribución de tamaño de partícula por debajo de 2 mm, que se determinó mediante

un analizador de tamaño de partícula Mastersizer 2000 y el empleo del adecuado set

de tamices para los tamaños de partícula superiores a 500 μ m. La distribución de

tamaño de partícula utilizada en estos ensayos es la que se muestra a continuación:

Tabla 1. Distribución granulométrica posible y propia de los ejemplos de materiales

30 sólidos granulados empleados para la presentación de las propiedades de esta invención.

Tamaño de grano (mm)	%
> 2	2,0
2 – 1	4,0
1 - 0,5	26,0
0,5 - 0,3	21,0
0,3 – 0,09	31,0
0,09 – 0,04	9,0
< 0,04	7,0

a) Análisis químico por fluorescencia de rayos X

- 5 Se llevó a cabo su análisis químico por fluorescencia de rayos X mediante un espectrofotómetro de Fluorescencia de Rayos X “PHILIPS PW 2400”.

Para poder realizar la medida, la muestra debe estar en forma de perla de 32 mm. Por lo que se utilizó una perladora Peral X3 de PANalytical, donde 0,5 – 0,6 g de la 10 muestra molida se mezcla con 4,5 – 5,4 g de la mezcla fundente que comprende tetraborato de litio y meta borato de litio (2:1), respectivamente.

Se determina la composición química respecto a los óxidos de los componentes mayoritarios y minoritarios presentes en la muestra en forma de perla, de acuerdo al 15 protocolo correspondiente al equipo de fluorescencia de Rayos X PHILIPS PW 2400.

La composición química encontrada se muestra a continuación:

20 Tabla 2. Composición química del ejemplo presentado determinada en forma de óxidos metálicos mediante espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X.

Análisis Químico	Contenido (% en peso)
SiO ₂	3,4
CaO	7,0
Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	3,3

MgO	86,1
L.O.I. (1050°C)	0,2

b) Determinación de las fases mineralógicas por difracción de rayos X

Los difractogramas de las muestras en polvo fueron registrados en un difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance, provisto de un generador de rayos X Kristalloflex K760, usando la radiación Kal del Cu ($\lambda=1,5417$ Å), un incremento de $2\theta = 0,02^\circ$ y 1 s/paso, en un intervalo de 2θ desde 2° a 40° .

En la Figura 1 se muestra un difractograma de rayos X típico obtenido del material sólido granulado obtenido tras la calcinación a muerte de la magnesita. Este espectro indica que las fases mineralógicas presentes son principalmente Periclasa, Silicato dicálcico, y Magnesioferrita.

Tabla 3. Composición mineralógica del ejemplo presentado en esta invención determinada mediante difracción de Rayos X.

Fases Mineralógicas	%
MgO (Periclasa)	83,0
Silicato Dicálcico	11,0
Magnesioferrita	6,0

En la composición autofraguante de la invención, el aglomerante líquido de naturaleza inorgánica podría provocar una variación de las fases mineralógicas con respecto al material sólido granulado. Sin embargo, la cantidad de aglomerante líquido inorgánico añadido con respecto al material sólido granulado en la composición autofraguante es tan poco significativa que las fases mineralógicas y sus proporciones no se ven alteradas.

25

Ejemplo 2: Caracterización de las propiedades de la composición autofraguante de la invención cuando el aglomerante líquido es inorgánico.

Se prepararon una serie de probetas de composición autofraguante partiendo de los materiales sólidos granulados cuya composición química, obtenida por fluorescencia de rayos X, es la que se muestra a continuación. Se han empleado tres materiales ricos en magnesio para la evaluación de distintos parámetros característicos de esta
5 composición autofraguante:

Tabla 4. Composición química de los materiales empleados para la realización de las probetas determinada en forma de óxidos metálicos mediante espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X.

10

Composición (% en peso)	A	B	C
SiO ₂	3,57	3,55	2,77
CaO	7,02	4,88	4,01
Fe ₂ O ₃	3,29	1,88	2,14
Al ₂ O ₃	0,49	0,61	0,52
MgO	85,45	88,24	90,22
L.O.I. (1000°C)	0,18	0,78	0,35

El material sólido granulado se mezcla con el aditivo líquido en primer lugar, realizando un amasado manual vigoroso durante un minuto. Seguidamente se añade el silicato sódico líquido como aglomerante líquido en un porcentaje en peso de 5 y 6 %, basado
15 en el peso de material sólido granulado, dependiendo de la probeta a preparar y se amasa vigorosamente de forma manual durante un minuto. La cantidad de aditivo líquido se calcula en función de la cantidad de aglomerante líquido empleado.

Las probetas se conforman empleando moldes de forma de prisma con base
20 cuadrangular de dimensiones interiores de 16cmx4cmx4cm.

a) Medidas de resistencia mecánica de las muestras

Las medidas de las probetas de dimensiones 16cmx4cmx4cm se testan de manera que se evalúa su ruptura ante el impacto de una “pesa” de masa 64,2 g (una pesa de metal) que desde una distancia de 80 cm cae sobre la cara de superficie 16cmx4cm a una distancia del borde corto del prisma de 3 cm (0,5 J de energía potencial).

5

A1 y A2 y B1 y B2 difieren, entre si, en la compactación del material autofraguante, donde (2) implica material no compactado.

10 Tabla 5. Propiedades de las probetas en condiciones de compactación (1) y no compactación (2).

	A1	A2	B1	B2
	Aglomerante líquido Silicato sódico líquido (5%)	Aglomerante líquido Silicato sódico líquido (5%)	Aglomerante líquido Silicato sódico líquido (6%)	Aglomerante líquido Silicato sódico líquido (6%)
Conductividad térmica a 1200°C	1,720	1,660	1,466	
Densidad (g/cm ³)	1,80	1,55	1,70	1,51
Porosidad (g/cm ³)		0,25		0,19
% Porosidad (%)		13,89		11,18

La resistencia mecánica es evaluada por el procedimiento mencionado dando valores de 0 a 4 de manera que cada valor representa en la Tabla 6:

15

- 0: no se presenta afección de la probeta de ensayo
- 1: aparecen fractura pero no hay separación de la probeta en dos partes.
- 2: la probeta se separa en dos fragmentos.
- 3: la probeta se separa en 3 o más fragmentos definidos.
- 4: la probeta se “desintegra” al menos en la zona de impacto de la pesa.

20

Tabla 6. Comparación de la resistencia mecánica obtenida para las probetas en función del porcentaje de aditivo líquido para dos de los materiales de esta invención en condiciones de compactación (1) y no compactación (2).

Resistencia mecánica	A1	A2	B1	B2
	Aglomerante líquido Silicato sódico líquido (5% en peso)	Aglomerante líquido Silicato sódico líquido (5% en peso)	Aglomerante líquido Silicato sódico líquido (6% en peso)	Aglomerante líquido Silicato sódico líquido (6% en peso)
Aditivo líquido Éster de glicerol (8%)	2	3	3	4
Aditivo líquido Éster de glicerol (10%)	1	3	2	4
Aditivo líquido Éster de glicerol (12%)	1	2	2	3,5
Aditivo líquido Éster de glicerol (18%)	0-1	2	1	2

En la Tabla 6 el grado de resistencia se valora de 0 a 4 siendo el grado más resistente el correspondiente al número “0”. En la Tabla 6 se observa un aumento de la 5 resistencia mecánica de las probetas al ir aumentando el porcentaje de aditivo líquido sin aumentar la cantidad de aglomerante líquido. El contenido en aglomerante y aditivo es el mínimo, resultando este hecho muy adecuado para la calidad del acero y mejorando la limpieza del mismo.

- 10 La resistencia mecánica se mejora en la presente invención empleando un contenido bajo de aglomerante líquido (silicato sódico líquido) con el empleo de dosificaciones de aditivos líquidos (éster de glicerol) superiores a 12% en base a la cantidad de aglomerante (% en peso). De acuerdo a cualquiera de las Tablas adjuntas se trata de una cantidad de 5% ó 6% como adecuado.

El grado de compactación del material, como era de esperar, también incrementa en todos los casos la resistencia mecánica de las probetas. Por lo que se puede modular *in situ* la resistencia mecánica de estos materiales en diferentes grados mediante un compactado manual (“ramming” en inglés) o un compactado mecánico por vibración.

5

b) Evaluación de la velocidad de reacción

Tabla 7. Composición de las probetas en condiciones de compactación (1) y no compactación (2).

10

Composición (% en peso)	A1	A2	A1	A2	B1	B2
SiO ₂	3,57	3,57	3,57	3,57	3,55	3,55
CaO	7,02	7,02	7,02	7,02	4,88	4,88
Fe ₂ O ₃	3,29	3,29	3,29	3,29	1,88	1,88
Al ₂ O ₃	0,49	0,49	0,49	0,49	0,61	0,61
MgO	85,45	85,45	85,45	85,45	88,24	88,24
L.O.I. (1000°C)	0,18	0,18	0,18	0,18	0,78	0,78
Aglomerante líquido	5	5	5	5	6	6
Silicato sódico líquido (%)						
Aditivo líquido Éster de glicerol	1	1	2	2	1	1

El aditivo líquido es un éster de glicerol, seleccionado de la lista que comprende diacetina, triacetina o una combinación de ellos.

15 Como se muestra en la Tabla 8, la velocidad de reacción puede ser modulada empleando distintos aditivos líquidos (1 y 2), distintas mezclas de diacetina y triacetina, para un mismo material (A).

20 Tabla 8. Comparación de la velocidad de endurecimiento de las probetas en función del tipo y el porcentaje de aditivo y aglomerante líquidos.

Tiempo de endurecimiento (min)	A1	A2	A1	A2	B1	B2
	Aglomerante líquido silicato sódico líquido (5% en peso)	Aglomerante líquido silicato sódico líquido (5% en peso)	Aglomerante líquido silicato sódico líquido (5% en peso)	Aglomerante líquido silicato sódico líquido (5% en peso)	Aglomerante líquido silicato sódico líquido (6% en peso)	Aglomerante líquido silicato sódico líquido (6% en peso)
	Aditivo líquido 1	Aditivo líquido 1	Aditivo líquido 2	Aditivo líquido 2	Aditivo líquido 1	Aditivo líquido 1
Aditivo líquido Éster de glicerol (8%)	45	60	60	120	120	200
Aditivo líquido Éster de glicerol (10%)	35	60	60	110	120	170
Aditivo líquido Éster de glicerol (12%)	25	40	55	90	100	120
Aditivo líquido Éster de glicerol (18%)	15	35	45	70	75	150

El tiempo de endurecimiento se define en la presente invención como el tiempo necesario para que la mezcla material sólido granulado + aditivo líquido + aglomerante líquido sea lo suficientemente dura como para evitar la penetración de una pieza de metal con punta que soporta un esfuerzo normal. Se corresponde también con el momento en que el material puede ser sacado del molde sin producirse grietas, es decir, el momento en el cual el material ha adquirido la consistencia adecuada para ser desmoldado.

La Tabla 8 incluye la comparación de la velocidad de reacción obtenida para dos aditivos líquidos distintos (1 y 2) para uno de los materiales sólidos granulados (el material A). El aditivo líquido 1 es el catalizador más rápido de la reacción de endurecimiento y empleado también para la evaluación o las medidas de resistencia mecánica. Y el aditivo líquido 2 es un aditivo líquido que presenta una aceleración algo más lenta del endurecimiento propio del aglomerante líquido.

Además existe la posibilidad de modular la velocidad de reacción empleando distintas concentraciones de un mismo aditivo líquido, como puede verse en la Tabla 8. Se presentan concentraciones desde 8 a 18% (en base al contenido del aglomerante líquido). Para un mismo material y un mismo aditivo se pasa por ejemplo de 45 minutos a 15 min (material A con aditivo líquido 1, en Tabla 8), aunque esa reducción de tiempos de endurecimiento puede ser porcentualmente menor para otros materiales refractarios (véase el material B en la Tabla 8 por ejemplo) y también según el aditivo líquido catalizador empleado (material A en Tabla 8, con aditivo líquido 2).

La velocidad de reacción es también diferente (y por ello modulable) según la compactación. A mayor compactación, mayor velocidad de endurecimiento.

20

c) Medidas de conductividad térmica

Para la realización de estos estudios se analizaron las probetas según la legislación vigente (UNE-EN 993-15) y se realizaron las medidas en cuatro puntos de temperatura 25 400, 700, 1000 y 1200 °C, como dice la norma.

Tabla 9. Composición de las probetas en condiciones de compactación (1) y no compactación (2).

Composición (% en peso)	A1	A2	B1	C1	C3
SiO ₂	3,57	3,57	3,55	2,77	3,22
CaO	7,02	7,02	4,88	4,01	5,81
Fe ₂ O ₃	3,29	3,29	1,88	2,14	2,83

Al ₂ O ₃	0,49	0,49	0,61	0,52	0,50
MgO	85,45	85,45	88,24	90,22	87,4
L.O.I. (1000°C)	0,18	0,18	0,78	0,35	0,24
Aglomerante líquido Silicato sódico líquido (%)	5	5	6	5	5
Aditivo líquido Éster de glicerol (1) (15% en peso con respecto al aglomerante líquido)	0,75	0,75	0,9	0,75	0,75
Densidad (g/cm ³)	1,81	1,54	1,67	1,76	1,79

Siendo C3=50% de A1 + 50% de C1, es decir la muestra formada por un 50% de A1 y un 50% de C1.

- 5 La Tabla 10 muestra la conductividad térmica medida sobre las probetas de acuerdo a dicha norma para las distintas composiciones de material sólido granulado, conformados empleando el aditivo líquido 1 (éster de glicerol) y el aglomerante líquido inorgánico (silicato sódico líquido).
- 10 Además la Tabla 10 muestra un ejemplo para comparar la conductividad térmica de una mezcla de dos de los materiales sólidos granulados a las cuatro temperaturas del estudio (400, 700, 1000 y 1200 °C). El material del ejemplo es un material de revestimiento refractario típico representativo del sistema de revestimiento seco clásico Dry vibe (Mírese ejemplo en patente WO9117969). Este sistema precisa de un 15 calentamiento para su conformado o endurecimiento.

Tabla 10. Conductividad térmica (W/mK) obtenida a distintas temperaturas para las probetas y un ejemplo comparativo de material de “revestimiento seco”.

Conductividad térmica (W/mK)	A1	A2	B1	C1	C3	Ejemplo Comparativo 1 Revestimiento en seco (Dry Vibe)
A 400 °C	0,792	0,550	0,917	0,676	0,746	0,987
A 700 °C	0,938	0,707	0,887	0,788	0,872	1,092
A 1000 °C	0,986	0,803	1,152	0,870	0,940	1,123
A 1200 °C	1,720	1,660	1,466	1,572	1,642	1,744

- 5 La composición química de C1, con mayor contenido de MgO y menor presencia de fundentes Fe_2O_3 y/o SiO_2 , presenta menor conductividad térmica que A1. C3, que es una composición intermedia entre A1 y C1 presenta, como es de esperar, una conductividad térmica intermedia con un valor que se encuentra entre aquellos valores obtenidos para A1 y C1.

10

El material que presenta menores conductividades térmicas es el material B1, un material de una mayor porosidad intragrangular y menor cantidad de fundentes en comparación con el material A1. En este caso su porosidad determina su menor conductividad térmica.

15

d) Modular la densidad del producto refractario final aplicado:

- 20 La posibilidad de compactar más o menos el material también permite aumentar o reducir, respectivamente, la densidad de la pared de refractario obtenido como recubrimiento (como puede verse en las Tablas 9 y 10). Se puede concluir que la reducción de densidad y de conductividad térmica se asocia a un incremento de la porosidad intergranular.

- 25 Esto supone en general para el acerista una reducción del consumo específico de material refractario (Kg/Tm acero producido), y por lo tanto supone un aumento de la eficiencia del recipiente metalúrgico.

Ejemplo 3: Caracterización de las propiedades de la composición autofraguante de la invención cuando el aglomerante líquido es orgánico.

- 5 Los materiales granulados sólidos también se pueden conformar con un aglomerante orgánico como es una resina fenólica.

Tabla 11: Composición de las probetas en condiciones de compactación (1) y no compactación (2).

10

Composición (% en peso)	D1	D2
SiO ₂	3,57	3,57
CaO	7,02	7,02
Fe ₂ O ₃	3,29	3,29
Al ₂ O ₃	0,49	0,49
MgO	85,45	85,45
L.O.I. (1000°C)	0,18	0,18
Aglomerante líquido Resina fenol/formaldehido	3,8% en peso con respecto al material sólido	3,8% en peso con respecto al material sólido granulado
Aditivo líquido Éster de glicerol (1)	18% en peso con respecto al aglomerante líquido	18% en peso con respecto al aglomerante líquido

Tabla 12. Propiedades de las probetas en condiciones de compactación (1) y no compactación (2).

Propiedades	D1	D2
Resistencia mecánica	0-1	1
Tiempo de endurecimiento (min)	10	20
Conductividad térmica a 1200°C	1,74	1,70
Densidad (g/cm3)	1,90	1,60
Porosidad (g/cm3)		0,30
% Porosidad		15,79

Las probetas ensayadas con resina fenol/formaldehido presentan densidades y conductividades ligeramente superiores a las encontradas para el material A (Mirar Tabla 8).

5

Por otro lado, las probetas ensayadas con resina fenol/formaldehido muestran resistencias mecánicas similares, incluso mejores y una reducción del tiempo de endurecimiento, de 35 a 20 minutos para el material no compactado A2, y de 15 a 10 minutos para el material compactado A1 (Mirar Tabla 8).

10

Ejemplo 4: Aplicación del revestimiento de la invención en una artesa

Los ensayos se realizaron con artesas tanto con el sistema de colado de buza abierta como de buza sumergida. Este tipo de artesas comprenden una capa aislante, un 15 revestimiento permanente o de seguridad compuesto por ladrillos u hormigón refractario y una capa de revestimiento de trabajo que está en contacto directo con el acero fundido que inevitablemente se deteriora con el uso y ha de ser sustituido con cierta frecuencia.

Para sustituir el revestimiento de trabajo de las artesas con la composición refractaria autofraguante de la invención descrita en el ejemplo 2 muestra tipo A se utilizó una máquina mezcladora como la que se muestra en la Figura 3. A lo largo del sifón del mezclador unas paletas reforzadas frente a la abrasión mezclaron la magnesita calcinada, el aglomerante líquido (silicato sódico líquido en un 5,4%) y el aditivo líquido (éster de glicerol en un 15% basado en la cantidad de silicato sódico), los cuales se introdujeron en la mezcladora por separado.

El procedimiento comenzó revistiendo el suelo de las artesas, tal y como se puede observar en la Figura 4. A continuación se colocó un molde, que es ajustable para poder variar el espesor del revestimiento, y se rellenó el espacio entre el molde y el revestimiento de seguridad. Véase Figura 5. El tiempo medio utilizado para revestir una artesa de 6,2 m de longitud x 0,95 m de altura, dimensiones que implican una capacidad de unos 22-26 Tm de acero, unos 3,5 m³, fue de entre 23 y 28 minutos, utilizando entre 1800 y 2200 kg de la composición refractaria autofraguante de la invención. Los tiempos de espera de este conformado a temperatura ambiente fueron de 15 minutos a 2 horas en diferentes ensayos. El desmoldeo tras la colada se realizó con especial facilidad, separándose del revestimiento de seguridad en un solo bloque en sólo 30 minutos.

20

En todos los casos, los arranques de colada continua realizados en frío o con un precalentamiento previo de las artesas, las propiedades del revestimiento de trabajo obtenido con la composición refractaria autofraguante de la invención no se vieron afectadas.

25

Ejemplo 5: Estudio comparativo entre los revestimientos del estado del arte y la invención de artesas de similares características.

	Placas Frías	Esprayado o gunitado	Seco	Invención
Equipamiento necesario	Ninguno	Complejo	Medio	Medio
Necesidad de secador		Si	Si (Secado y vibración para	No

			realizar la conformación)	
Coste energético	Bajo	Alto (T=700°C)	Medio (T=250°C)	Ninguno (T amb)
Tiempo de secado	No hay secado	Largo (5-6 horas)	Medio (2 horas)	No hay secado
Tiempo máximo de construcción revestimiento y limpieza máquina de aplicación del revestimiento	Largo	Medio (3 horas)	Corto (1 hora)	Corto (1 hora)
Número de coladas antes de tener que sustituir el revestimiento para el mismo espesor (7-8 cm) de los materiales de revestimiento testados		Hasta 35	Hasta 35	Hasta 45-55*
Riesgo de inclusiones		Existe	Ninguno	Ninguno

- * Es difícil comparar el número de coladas antes de tener que sustituir el revestimiento porque estos datos se obtienen de experiencias en acerías, correspondientes a trabajos realizados como el detallado en el ejemplo 4 y no siempre se mantienen las mismas condiciones de trabajo por nuevas necesidades de la acería, por ejemplo el mismo espesor del revestimiento. Si bien es cierto que la composición refractaria autofraguante de la invención ha demostrado permitir aumentar el número de coladas con respecto al producto que se estaba utilizando hasta entonces en cada acería.

REIVINDICACIONES

1. Composición refractaria autofraguante que comprende

- al menos un material sólido granulado seleccionado de entre:
 - 5 olivino,
 - cuarcita,
 - alúmina,
 - un mineral calcinado a muerte seleccionado de la lista que comprende brucita, dolomita y magnesita,
- 10 • un aglomerante líquido,
- y un aditivo líquido, en un porcentaje en peso mayor de un 12 % respecto al aglomerante líquido, que se selecciona de entre ácido cítrico y ésteres o cualquiera de sus combinaciones.

15 2. Composición refractaria autofraguante, según la reivindicación 1, que además comprende al menos un material sólido granulado seleccionado de la lista que comprende magnesita calcinada o sin calcinar, dolomita calcinada o sin calcinar, dunita calcinada o sin calcinar y brucita calcinada.

20 3. Composición refractaria autofraguante, según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, que comprende magnesita calcinada a muerte.

4. Composición refractaria, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el material sólido granulado tiene un tamaño de grano menor de 2 mm.

25 5. Composición refractaria, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el porcentaje en peso del aglomerante líquido está entre un 4,5 y un 10 % con respecto al material sólido granulado.

30 6. Composición refractaria, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el aglomerante líquido es de naturaleza inorgánica.

7. Composición refractaria, según la reivindicación 6, donde el aglomerante líquido es silicato sódico líquido.

8. Composición refractaria, según la reivindicación 7, donde el silicato sódico líquido se encuentra en una proporción de entre 4,5 y 6,5 % en peso con respecto al material sólido granulado.

5

9. Composición refractaria, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el aglomerante líquido es de naturaleza orgánica.

10. Composición refractaria, según la reivindicación 9, donde el aglomerante líquido

10 orgánico es una resina fenólica.

11. Composición refractaria, según la reivindicación 10, donde el aglomerante líquido es una resina fenol/formaldehido en una relación molar fenol/formol de entre 0,4:1 a 0,6:1.

15

12. Composición refractaria, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, donde el aglomerante líquido orgánico se encuentra en una proporción de entre 3 y 5 % en peso con respecto al material sólido granulado.

20 13. Composición refractaria, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde el aditivo líquido es un éster derivado de la glicerina.

14. Composición refractaria, según la reivindicación 13, donde el éster derivado de la glicerina se selecciona de entre diacetina y triacetina.

25

15. Composición refractaria, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, donde el aditivo líquido se encuentra en un porcentaje de entre 12 y 20 % en peso con respecto al aglomerante líquido.

30 16. Composición refractaria, según la reivindicación 15, donde el aditivo líquido se encuentra en un porcentaje de entre 15 y 20% en peso con respecto al aglomerante líquido.

17. Uso de la composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, para revestir recipientes metalúrgicos de uso en la fundición o acería.
18. Uso de la composición, según la reivindicación 17, donde los recipientes metalúrgicos son artesas, crisoles, coladeros, cucharas, cazos y cubas.
19. Uso de la composición, según la reivindicación 17, para revestir paredes de trabajo de recipientes metalúrgicos de uso en la fundición o acería.
- 10 20. Uso de la composición, según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, cuando los recipientes metalúrgicos están calientes.
- 15 21. Procedimiento para revestir recipientes metalúrgicos de uso en la fundición o acería con la composición refractaria autofraguante según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, que comprende las siguientes etapas:
 - a) aplicar la composición refractaria autofraguante por el suelo del recipiente metalúrgico,
 - b) colocar un molde alrededor de las paredes de seguridad del recipiente metalúrgico,
 - 20 c) llenar el espacio entre el molde y el revestimiento de seguridad con la composición refractaria autofraguante,
 - d) quitar el molde.

FIG.1

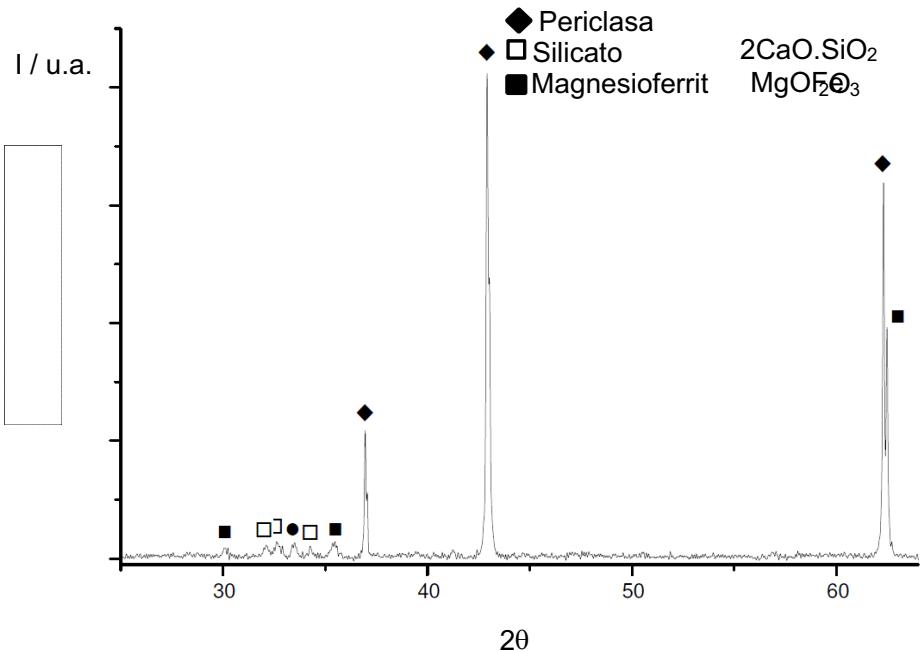


FIG.2

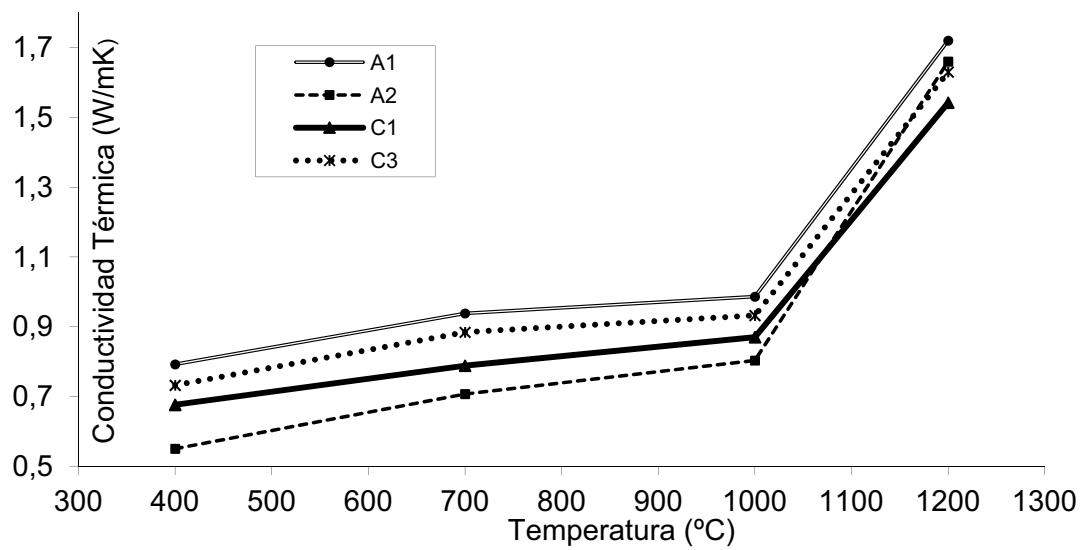


FIG.3

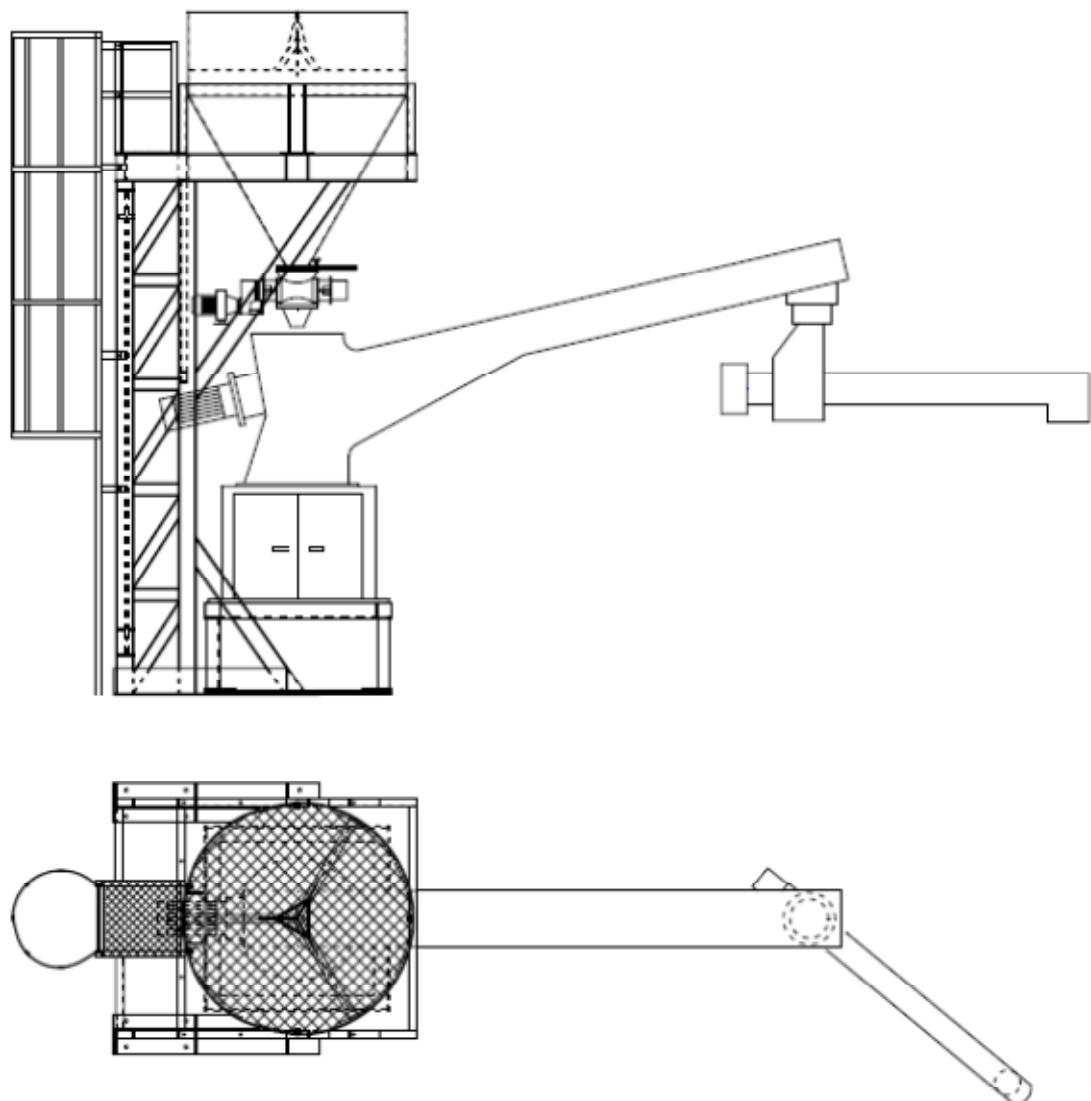


FIG.4



FIG.5





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

②1 N.º solicitud: 201331379

②2 Fecha de presentación de la solicitud: 23.09.2013

③2 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤1 Int. Cl.: **C04B35/043** (2006.01)
B22D41/54 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥6 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP 0202004 A2 (FOSECO INTERNATIONAL LIMITED) 20.11.1986, ejemplos 1-2; columna 1, línea 45 – columna 4, línea 23.	1-21
X	US 5043412 A (CHANDRAMOULI et al.) 27.08.1991, columna 2, línea 65 – columna 4, línea 8; columna 5, líneas 50-55.	1-2,9-16
X	GB 2154593 A (FOSECO INTERNATIONAL LIMITED) 11.11.1985, página 1, línea 23 – página 2, línea 6.	1-2,9-16
X	US 4474904 A (LEMON et al.) 02.10.1984, columna 2, línea 20 – columna 3, línea 55.	1-2,9-16

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 25.02.2015	Examinador A. Rúa Aguete	Página 1/4
--	-----------------------------	---------------

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C04B, B22D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 25.02.2015

Declaración**Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones
Reivindicaciones 1-21

SI
NO

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)

Reivindicaciones
Reivindicaciones 1-21

SI
NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	EP 0202004 A2 (FOSECO INTERNATIONAL LIMITED)	20.11.1986

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es una composición refractaria autofraguante que comprende un material sólido granulado refractario, un aglomerante líquido y un aditivo líquido. Se utiliza como revestimiento de trabajo de recipientes metalúrgicos.

El documento D1 divulga un composición refractaria autofraguante que comprende al menos un material sólido granulado seleccionado entre magnesita calcinada a muerte, magnesita sin calcinar, olivino y dolomita, entre otros silicatos y óxidos refractarios, un aglomerante líquido y un aditivo líquido. El aglomerante líquido puede ser de naturaleza orgánica, tipo una resina de fenol/formaldehido o de naturaleza inorgánica, tipo un silicato sólido. El aditivo líquido puede ser un éster derivado de la glicerina o una mezcla de ésteres del tipo diacetina y triacetina. El material granulado refractario se encuentra en una proporción en peso comprendida entre el 70 y 95%, preferiblemente entre un 80-85%. El uso de la composición refractaria es el campo de la fundición, como por ejemplo para revestimiento de recipientes metalúrgicos. El procedimiento para revestir los recipientes es aplicando la composición refractaria autofraguante a temperatura ambiente en el hueco comprendido por un molde extraíble (Ver ejemplos 1 y 2; columna 3, líneas 23 a 26; columna 3 línea 53 a columna 4, línea 3).

Por lo tanto, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1 a 21 de la solicitud carece de novedad. (Art. 6 LP).