

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 057**

51 Int. Cl.:  
**C04B 35/66** (2006.01)  
**C04B 35/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **00987464 .5**  
96 Fecha de presentación: **16.11.2000**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1235762**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.09.2002**

54 Título: **Material refractario aislante**

30 Prioridad:  
**18.11.1999 EP 99870239**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**04.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**04.04.2012**

73 Titular/es:  
**VESUVIUS CRUCIBLE COMPANY  
103 FOULK ROAD  
WILMINGTON, DE 19803, US**

72 Inventor/es:  
**DESVIGNES, Cécile y  
RANCOULE, Gilbert**

74 Agente/Representante:  
**Arias Sanz, Juan**

ES 2 378 057 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Material refractario aislante.

5 Los materiales refractarios aislantes se utilizan en la industria, principalmente en metalurgia, para reducir las pérdidas de calor y para ahorrar energía. Estos materiales pueden utilizarse también para recubrir un artículo. También pueden utilizarse para fabricar un componente aislante con el material mismo. También pueden utilizarse para fabricar elementos como paneles o ladrillos que se utilizarán individualmente para formar una unidad aislante.

10 En la colada continua de acero se utilizan componentes refractarios para transferir el acero fundido entre diversos contenedores, principalmente entre la cuchara y el distribuidor, y el distribuidor y el molde de colada continua. Estos componentes térmicamente aislantes pueden, por ejemplo, mejorar la eficacia del precalentamiento (cuando los componentes se precalientan), reducir la solidificación del acero en las paredes interiores del agujero para colada y, en caso de componentes de colada utilizados para un distribuidor, reducir el enfriamiento local entre el componente de colada y las paredes del molde. En un ejemplo, un manguito de material refractario aislante ajustado a un tapón de colada puede mejorar la eficacia del precalentamiento reteniendo el calor de la cámara de combustión.

15 Típicamente, el material refractario aislante comprende láminas o matas de papel impregnadas con fibras cerámicas. Aunque proporcionan un buen aislamiento térmico, los papeles cerámicos tienen diversos inconvenientes. La colocación del papel cerámico requiere operaciones de corte, colocación y pegado que son largas y tediosas. Además, el manejo de láminas o placas de papel cerámico permite el escape de fibras cerámicas carcinógenas que pueden ser inhaladas por los operadores.

20 Un recubrimiento refractario aislante para componentes de colada de acero es también conocido (documento EP 0296981). Este recubrimiento se obtiene a partir de una composición de una suspensión acuosa que contiene un 30-85% en peso de un constituyente finamente dividido como sílice fundida, polvos de alúmina o circonia, dióxido de titanio o cromalúmina, o incluso perlas de alúmina o circonia. Esta composición comprende también hasta un 7% en peso de un aglutinante como hexametáfosfato de sodio o silicato de sodio, y hasta un 40% en peso de frita generada de vidrio.

25 Dicho recubrimiento evita algunas de las desventajas de las placas de papel cerámico impregnadas con fibras cerámicas. En particular, es más rápido de instalar porque no requiere un gran número de operaciones. Además, puede facilitar evitar la presencia de fibras cerámicas que son peligrosas para la salud de los operadores. Sin embargo presenta ciertos inconvenientes. Sus características de aislamiento térmico no son muy buenas debido a su baja porosidad (alrededor del 20%). Su porosidad también es esencialmente abierta, lo que asegura características de aislamiento térmico menos buenas que una porosidad cerrada. Además, es difícil depositar un espesor sustancial de recubrimiento en una colada. Para aumentar el espesor de recubrimiento es necesario precalentar los componentes antes de recubrirlos, lo que requiere una etapa suplementaria e implica un coste suplementario. Además, después de haber depositado una primera capa, no es posible depositar una segunda capa por la superficie externa del recubrimiento es lisa e impermeable, lo que no permite una buena adhesión de la segunda capa.

30 El objeto de la presente invención es un material refractario aislante que remedie estos inconvenientes. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un material refractario aislante que no presente grietas o microgrietas después del precalentamiento o cuando se utilice.

35 El material refractario aislante es particularmente adecuado para la preparación de recubrimientos aislantes para artículos refractarios relativamente amplios, como por ejemplo las llamadas boquillas de colada de cola de pez utilizadas para la colada continua de desbastes delgados. Se ha observado incluso que, debido a severas contracciones superficiales que aparecen cuando dicho artículo se calienta, el recubrimiento puede estar sujeto a descascarillado.

40 Dicho descascarillado o deterioro del recubrimiento aislante debe evitarse a toda costa. En primer lugar, la capa inferior de material protector (como un vitrificado), si está presente, podría deteriorarse por el descascarillado de la capa de superficie. A su vez, la degradación de la capa protectora aumenta la oxidación del artículo refractario que constituye el artículo. En segundo lugar, el descascarillado parcial del recubrimiento aislante expone parte del artículo recubierto a temperaturas extremadamente altas, mientras que las porciones restantes siguen protegidas y aisladas. El gradiente de temperatura así generado es responsable de un choque térmico importante que puede dañar el artículo.

45 Este material refractario aislante comprende un 20-80% en peso de una matriz cerámica, un 5-40% en peso de microesferas aislantes, un 0.5-15% en peso de uno o más aglutinantes, un 5-20% en peso de un metal o aleación metálica capaz de fundirse durante el precalentamiento o el primer minuto de uso y hasta un 5% en peso de agua. La matriz puede ser una matriz de granos vítreos, principalmente sílice, preferiblemente sílice atomizada, y puede comprender también granos no vítreos como alúmina o magnesia. Preferiblemente, la matriz no comprende más de

un 30% en peso de matriz de granos no vítreos. Preferiblemente, la matriz comprende entre un 5 y un 20% en peso de granos no vítreos como alúmina o magnesia.

5 El metal o aleación metálica que debería utilizarse según la invención debe ser capaz de fundirse durante el precalentamiento del artículo recubierto (cuando el artículo se precalienta) o durante los primeros minutos de uso del artículo recubierto, de modo que el metal o aleación metálica líquida o semilíquida pueda impregnar la porosidad y los (micro)huecos en el recubrimiento. Habitualmente, el metal o aleación metálica se oxidará también y formará óxido metálico in situ. Según una realización particular de la invención, el metal se selecciona por lo tanto de modo que forme por oxidación un óxido metálico refractario. Los metales y aleaciones metálicas adecuadas incluyen aluminio, aleaciones de aluminio (como AA1100, AA5052, etc.), cobre, latón, bronce de manganeso, zinc y similares. Entre éstos se prefieren el aluminio.

15 El metal o aleación metálica puede incorporarse en forma de granos o escamas, preferiblemente como granos con un tamaño medio de grano de hasta 0.2 mm. El material puede contener de 5 a 20% en peso, preferiblemente de 8 a 15% en peso, y más preferiblemente alrededor de 10% en peso de metal o aleación metálica. Se ha observado que la adición de metal o aleación metálica aumenta la conductividad térmica del recubrimiento final y puede afectar negativamente a sus propiedades aislantes. Sorprendentemente, se ha encontrado que estos requisitos opuestos de tener un recubrimiento exento de grietas que muestre buenas propiedades aislantes pueden equilibrarse seleccionando una cantidad apropiada de metal o aleación metálica.

20 Para evitar la corrosión o envejecimiento del metal o aleación metálica en el recubrimiento antes de su uso y para aumentar consiguientemente la duración de almacenado del artículo recubierto, puede ser necesario incluir un antioxidante y un agente antienviejimiento. El material refractario puede comprender hasta un 0.2% en peso de un agente anticorrosión. Los agentes particularmente adecuados son tripolifosfato de sodio o dipolifosfato de tetrasodio, pero pueden utilizarse también otros agentes antioxidantes convencionales. Preferiblemente se utiliza también un agente antienviejimiento convencional en una cantidad convencional. El material puede tener hasta un 4% en peso de un desfloculante y hasta un 20% en peso de sílice coloidal. Preferiblemente, tiene de 0.5 a 4% en peso de un desfloculante y de 0.5 a 20% en peso de sílice coloidal.

25 Las microesferas aislantes pueden ser esferas huecas de material refractario, que está típicamente basado en sílice y/o alúmina. En una realización preferida, las microesferas comprenden 55-65% en peso de sílice y 27-33% en peso de alúmina.

30 El aglutinante de la invención afecta la reología del material aislante, particularmente en forma de una suspensión acuosa o lodo. La reología del material aislante afecta a su procedimiento de aplicación. Por ejemplo, se requiere una reología particular para aplicar un lodo de material aislante por baño o inmersión de la pieza refractaria en el lodo. La formación de un recubrimiento regular y homogéneo depende de la viscosidad del lodo. Una viscosidad adecuada para aplicaciones de baño es generalmente mayor de 8 Pa.s, y preferiblemente mayor de 10 Pa.s. Los aglutinantes que pueden utilizarse según la invención son arcillas de tipo caolinita y aglutinantes orgánicos como polisacáridos (por ejemplo dextrina).

La invención se refiere también a un componente, principalmente para colada de acero, con un cuerpo de material refractario recubierto con el material aislante de la invención.

45 La invención también se refiere a un procedimiento para preparar una composición para efectuar un recubrimiento aislante o fabricar una pieza aislante. Según este procedimiento:

- 50 - se disuelven uno o más aglutinantes en una cantidad de agua,
- se añade un desfloculante,
- se añaden granos de matriz cerámica (incluyendo granos de sílice vítrea atomizada) agitando la disolución para hidratarlos y formar un lodo,
- 55 - se añade un agente anticorrosión,
- se añaden microesferas de material aislante y un metal o aleación metálica continuando la agitación del lodo para mantenerlos homogéneo.

60 En una variante preferida del procedimiento, se añade sílice coloidal después del desfloculante.

65 La composición utilizada para preparar el material puede ser un lodo que contiene de 20 a 70% en peso de granos de sílice vítrea atomizada, de 5 a 40% en peso de microesferas aislantes, de 0.5 a 20% en peso de uno o más aglutinantes, de 3.0 a 15.0% en peso de metal o aleación metálica y de 5 a 25% en peso de agua. La composición puede comprender también hasta un 4% en peso de un desfloculante, hasta un 0.15% en peso de un agente

anticorrosión, y hasta un 10% en peso de sílice coloidal. Preferiblemente, comprende además de 0.5 a 4% en peso de un desfloculante y de 0.5 a 10% en peso de sílice coloidal. Dicha composición puede tener una viscosidad de entre 9 y 12 Pa.s.

5 La invención se refiere también aun componente refractario con el recubrimiento aislante descrito. La invención se refiere también a un procedimiento para recubrir el componente refractario utilizado en la colada de metal fundido, particularmente acero, con la composición de la invención. El procedimiento de recubrimiento del componente refractario incluye el baño del componente en una composición como la descrita anteriormente durante un tiempo menor de un minuto y permitiéndole secar al aire durante 2-4 horas. La repetición del procedimiento puede producir una serie de capas aislantes.

10 El material de la invención presenta numerosas ventajas frente a los papeles cerámicos, incluyendo la facilidad de aplicación y la reducción de las fibras peligrosas. Además, asegura un aislamiento térmico mejor porque las microesferas aislantes proporcionan una mayor porosidad y una estructura de poro cerrada. Además, se mejora la calidad del aislamiento térmico porque es posible depositar un espesor de recubrimiento mayor sobre la pieza sin perjudicar las características de aislamiento. Este espesor puede ser de hasta 4 mm en una capa sencilla y hasta 7 mm en dos capas. Además, los artículos recubiertos presentarán muy pocas grietas o microgrietas, incluso después del precalentamiento o después de los primeros minutos de uso.

20 Otras características y ventajas de la invención serán evidentes a partir de la descripción detallada y los ejemplos de aplicación.

### EJEMPLO I

25 Se preparó un lodo con la composición descrita a continuación. Los ingredientes se añadieron con agitación continua con un mezclador marca COUVROT-LAINE de tipo planetario.

Agua	12.1 %
Dextrina	2.9 %
Sílice coloidal	7.8 %
Dolapix CE64	1.7 %
Filite SG500	8.6 %
Arcilla (HYMOD RF CLAY)	4.1 %
Sílice atomizada	42.9 %
Alúmina	10.7 %
Aluminio (metal)	9.1 %
Tripolifosfato de sodio	0.1 %

30 Se disolvió dextrina, un aglutinante orgánico, en agua. Se añadió arcilla de tipo caolinita como segundo aglutinante y agente de suspensión. La agitación continua aseguró la homogeneidad e hidratación completa de la arcilla, evitando así aglomeraciones. Se añadió DOLAPIX CE 64, vendido por el empresa alemana ZSCHIMMER&SCHWARZ SA como desfloculante. DOLAPIX es un dispersante/desfloculante para material en bruto y masas cerámicas basado en ácido carboxílico sin álcali, destinado particularmente a la desfloculación de óxidos cerámicos, esteatitas, etc. Se añadió entonces sílice coloidal acuosa, que comprende un 30% en peso de sílice. A continuación se introdujeron granos de sílice atomizada en el lodo. Se obtuvieron los granos de sílice coloidal acuoso. Se eliminó el agua del coloide mediante una corriente de aire caliente para formar los granos, que son más o menos microesferas de sílice completas con un tamaño de 50  $\mu\text{m}$  a 1.5 mm de diámetro. Se incorporó entonces polvo de alúmina (con un tamaño de grano máximo menor de 45  $\mu\text{m}$ ) al lodo. Se añadieron microesferas aislantes de Filite SG-500, que comprenden alúmina-silicato con un tamaño de partícula entre 5 y 500  $\mu\text{m}$ . La densidad de las microesferas que contienen alúmina-silicato era entre 2.7 y 2.8  $\text{g/cm}^3$ , pero la densidad aparente de las microesferas era de sólo 0.6-0.8  $\text{g/cm}^3$ . Se añadió entonces el agente anticorrosión en forma de disolución acuosa y finalmente, se incorporó el polvo de aluminio (con un tamaño de grano máximo menor de 200  $\mu\text{m}$ ).

45 Se sumergió una boquilla con un cuerpo alargado compuesto por una composición de alúmina-grafito en el lodo a una velocidad de varios metros por minuto. Se mantuvo sumergida la boquilla durante menos de 1 minuto, por ejemplo 10 segundos. Se sacó lentamente la boquilla del lodo a una velocidad menor de 3 metros por minuto, se escurrió sobre el lodo durante menos de 2 minutos y se dejó secar al aire durante 2-4 horas. Opcionalmente, podría aplicarse un segundo recubrimiento o más recubrimientos de la misma manera después de un tiempo de secado de sólo 45 minutos. La boquilla recubierta se secó entonces completamente en un horno a temperatura constante de 100°C durante 1 hora.

La composición química del recubrimiento obtenido a partir de esta composición fue como sigue:

	INGREDIENTES	% (EN PESO)
5	SiO <sub>2</sub>	70.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.7
	Al metal	9.0
	MgO	trazas
	Pérdida por incineración	3.1

10

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Composición acuosa para la fabricación de un material refractario aislante que comprende desde el 20 hasta el 70% en peso de un componente cerámico, desde el 5 hasta el 40% en peso de microesferas aislantes, desde el 0,5 hasta el 20% en peso de uno o más aglutinantes, desde el 5 hasta el 20 % en peso de metal o aleación metálica y desde el 5 hasta el 25% en peso de agua.
- 10 2. Artículo que tiene un cuerpo de material refractario recubierto con un material refractario aislante compuesto por una composición que comprende desde el 20 hasta el 80% en peso de una matriz cerámica, desde el 5 hasta el 40% en peso de microesferas aislantes, desde el 0,5 hasta el 15% en peso de uno o más aglutinantes, desde el 5 hasta el 20% en peso de un metal o una aleación metálica que puede fundirse durante el precalentamiento o el primer minuto de uso, y hasta el 5% en peso de agua.
3. Artículo según la reivindicación 2, en el que el material del recubrimiento comprende desde el 8 hasta el 15%, de manera preferible aproximadamente el 10%, en peso de un metal o una aleación metálica.
4. Artículo según la reivindicación 2 ó 3, en el que el material del recubrimiento comprende un metal, preferiblemente aluminio.
- 15 5. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que el material del recubrimiento comprende además un agente anticorrosión.
6. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que la matriz cerámica comprende granos vítreos.
- 20 7. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en el que los granos vítreos comprenden granos de sílice, concretamente sílice atomizada.
8. Artículo según la reivindicación 6 ó 7, en el que la matriz cerámica comprende también granos no vítreos, concretamente alúmina.
9. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, en el que las microesferas aislantes comprenden esferas huecas de un material que comprende sílice y alúmina.
- 25 10. Artículo según la reivindicación 9, en el que el material de esferas huecas contiene del 55 al 65% en peso de sílice y del 27 al 33% en peso de alúmina.
11. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10, en el que dichos uno o más aglutinantes comprenden un aglutinante orgánico.