

---P.-- 9095.--
Case 2214.--

198592



198592

-2 JUL 1951

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE BASCOCK & WILCOX COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Rockleign, Nueva Jersey, Estados Unidos, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE MEZCLAS REFRACTARIAS FUSIBLES".

-o-

5 El presente invento se refiere en general a la fabricación de refractarios fundibles y más especialmente a mejoras en la composición de materiales refractarios no quemados y secos que pueden usarse en consistencia fundible para formar un cemento refractario con una temperatura máxima de servicio que se acerca a los 1656-1703° C.

Estos refractarios están destinados para su uso en la construcción de revestimientos de horno directamente

198592



expuestos a temperaturas de llama. Por ejemplo, cuando se quiere obtener un forro refractario para los salientes metálicos que sostienen tubos de agua en la pared del horno, ha sido costumbre usar una mezcla relativamente rígida de un refractario a base de mineral de cromo, un agente aglutinante o fraguante y agua, atacado a mano o apisonado en su sitio sobre los tubos de agua o entre ellos. El carácter laborioso y lento de estas aplicaciones ha dado por resultado grandes costes de instalación. La temperatura de uso en el servicio admisible para dichos refractarios es muy inferior a 1656° C, a no ser que se emplee como aglutinante un cemento hidráulico de aluminato cálcico, y especialmente un cemento alto en alúmina, tal como el penta-aluminato tricálcico ($3 \text{CaO}, 5 \text{Al}_2\text{O}_3$). Tanto el mineral de cromo como el cemento alto en alúmina son ingredientes de elevado coste y la mezcla refractaria resultante es cara.

La experiencia ha demostrado que los refractarios fundibles o moldeables para condiciones de servicio deben tener ciertas propiedades físicas que los hagan de máxima eficacia en su aplicación y uso. Cuando se añade agua a la mezcla seca, la mezcla humedecida debe tener suficiente cuerpo y plasticidad para pudelarse o elaborarse fácilmente en el molde llenando todas las esquinas y reproduciendo todos los detalles del mismo. Otra propiedad deseable de estos refractarios fundibles es un alto grado de estabilidad dimensional, no sólo con un pequeño encogimiento al quemarse inicialmente el material, sino también con un bajo encogimiento de calentamiento. Otra propiedad deseable es una resistencia

198592



alta a los desconchones, esto es, la propiedad de resistir
altos y repetidos cambios de temperatura sin la formación de
grietas en la estructura del molde. Un punto de fusión supe-
rior a la expresada temperatura máxima de uso en servicio es
5 evidentemente esencial para la deseada propiedad refractaria
de la mezcla, al paso que un tiempo de fraguado corto, una
fuerza de fraguado alta y una fuerza alta de carga caliente
son también deseables, pero de menor importancia.

El principal objeto de nuestro invento es ofrecer
10 una composición refractaria seca de coste relativamente bajo
que puede usarse humedecida a una consistencia fundible para
formar un hormigón refractario que tiene una temperatura máxi-
ma de uso en servicio que se aproxima a 1650-1703° C. Otro
objeto más específico es ofrecer una mezcla de alúmina y sí-
lice que mezclada con agua hasta consistencia fundible pueda
15 aplicarse fácilmente a llama o fundirse contra moldes para
producir un hormigón refractario igual o superior en esta ca-
lidad al ladrillo refractario usado en la estructura. Otro
objeto específico es ofrecer una mezcla refractaria fundi-
20 ble que recibirá un hormigón refractario de excelente esta-
bilidad de volumen desde sus dimensiones moldeadas hasta sus
dimensiones cuando se calienta a cualquier temperatura entre
la de la estancia y unos 1675° C. Otro objeto específico es
ofrecer una mezcla refractaria fundible a base de caolín que
25 tiene características de desconcharse virtualmente cero en
todo campo de temperatura del uso de su servicio y un punto
de fusión superior a 1703° C.

Según nuestro invento, los objetos anteriores se

198592



5 consiguen con una composición hecha virtualmente en su integridad de 70-85% de peso de un grog o polvo especial de alúmina y sílice, 3-15% de peso de cianita bruta triturada y 15-30% de peso de materiales de unión consistentes en arcilla bruta pulverizada y un cemento hidráulico alto en alúmina. El grog
10 empleado puede ser caolín calcinado a alta temperatura, bauxita o grog de cianita, sólo o en mezcla dura de los mismos, proporcionados de tal manera que junto con los otros componentes de la mezcla que contienen alúmina formen un hormigón refractario cuyo contenido de alúmina (Al_2O_3) después del moldeo y la quema estará entre 55% y 65% de peso, y con preferencia será de unos 60%. Hemos descubierto que un contenido de alúmina en el campo crítico mencionado no sólo contribuye a una alta resistencia a los desconchones, sino que
15 también ofrece una excelente estabilidad de volumen al hormigón quemado. Por debajo de este cambio de contenido de alúmina, la resistencia a los desconchones es pobre y durante dicho campo la estabilidad de volumen aumenta rápidamente hasta que el contenido de alúmina llega a unos 85%.

20 Al triturar el grog y la cianita bruta, es importante que se ejerza un estrecho control sobre los tamaños particulares de estos materiales utilizados. Los materiales deben calibrarse de manera que no más del 8% de estos materiales mezclados pasen por una criba normal de Tyler de 150 mallas, con un mínimo de 80-95% pasando por una criba normal
25 de Tyler de 4 mallas. Hemos descubierto que si las partículas finas mezcladas de grog y de cianita están en exceso de la cantidad notada, un encogimiento excesivo y marcado tendrá

198592



2 JUL 1951

5 lugar a una temperatura próxima a 65-93° C, más baja que la de límite de temperatura de uso obtenido si las partículas finas no se presentan en tales cantidades. El descrito calibre del grog contribuye también a una alta resistencia a los desconchones que da por resultado la formación de una estructura abierta de material virtualmente no silíceo en el hormigón, impidiendo así el desarrollo de un largo porcentaje de material de fase vítrea. Si el grado de grog se calibra en el campo deseado, la plasticidad de la mezcla humedecida aumenta y el hormigón moldeado tendrá la densidad que se quiere.

15 La cianita bruta incluída se tritura hasta pasar por una criba de Tyler de 35 mallas y es de 3-15% y con preferencia de unos 7% del peso de la hornada. La cianita contribuye a la estabilidad de volumen del material fundido compensando con su dilatación el encogimiento de los otros componentes que también ocurriría en el campo de temperatura de 1315 a 1426° C.

20 El cemento hidráulico alto en alúmina empleado debe tener un análisis químico en el campo de:

CaO	23 a 26% de peso
Al ₂ O ₃	70 a 75% " "
SiO ₂	menos de 2% "
F ₂ O ₅	menos de 1% "

25 Por ejemplo se ha empleado un cemento satisfactorio del siguiente análisis químico:

198592



951

CaO	24.3%	de peso
Al ₂ O ₃	73.7%	" "
Sílice	1.5%	" "
Fe ₂ O ₃	0.3%	" "
MgO	0.2%	" "

5

Un cemento de este carácter puede hacerse ventajosamente combinando entre sí los siguientes materiales:

Hidrato de aluminio ligeramente calcinado	59.8%
Carbonato cálcico bajo en Mg Co ₃	32.2%
10 Yeso	8.0%

15

El hidrato de aluminio tiene un análisis en la criba de Tyler de 1-4% por una criba de 100 mallas, y el resto por una criba de 100 mallas. El carbonato cálcico tiene un máximo de 2-3% de + 325 mallas cribando en húmedo. El yeso tiene 80% por una criba de 325 mallas, cribando en húmedo. Se añade a los materiales mixtos previamente secos y se mezcla a fondo en húmedo, agua equivalente a 51% de peso de los materiales secos, después de lo cual el lodo resultante se coloca en moldes. El yeso desarrolla un fraguado en los moldes aproximadamente en 3-20 minutos, y las piezas moldeadas se quitan luego de los moldes y se dejan en un horno con desecación previa o sin ella. El uso del yeso en el cemento permite quemarlo en la forma de lingotes que pueden manejarse fácilmente. El material concreciona a una temperatura aproximada de 1615° C durante una hora, se quita del

20

25

horno y se tritura y pulveriza de manera que todo él pase por una criba normal de 325 mallas. Hemos descubierto que es ventajoso usar de 8 a 18% de peso del cemento descrito en

198592



nuestro refractario fundible, con la cantidad al máximo o cerca del máximo cuando se desea el límite de uso de la temperatura más alta. Si se usa menos de 8% de hormigón, la fuerza de fraguado de éste sería demasiado baja. Conos de punto de fusión hechos de este cemento resultaron tener un punto de fusión de 1693° C. El tiempo de fraguado del cemento se determinó por ensayos normales y se vió que era un fraguado inicial de 4 horas y un fraguado final de 6 horas.

Hemos comprobado que es deseable, en contra de la práctica ordinaria con refractarios, limitar la cantidad de arcilla pulverizada (200 mallas) incluida en la mezcla en proporción entre 2 y 8% del peso total de la hornada, y con preferencia caolín de Georgia bruto pulverizado y 3% de peso. Una mezcla con un porcentaje de arcilla en exceso de 8% resultó impedir y retrasar el fraguado del cemento. Sólo se añade arcilla suficiente a la mezcla para impedir la pérdida de las partículas finas de cemento por escape de agua del molde y para formar en el carácter elaborable de la mezcla. Sin la adición de arcilla, el agua añadida resultó correrse libremente fuera de la mezcla húmeda, mientras está en el molde, y la resultante pérdida de partículas finas de cemento impidió que el cemento refractario resultante desarrollase su pleno fraguado. El componente de arcilla de la mezcla impide así que el agua se escape de la pieza de fundición y reduzca la cantidad del cemento relativamente caro requerido, al paso que al mismo tiempo mantiene la elaborabilidad de la mezcla y ayuda a fraguar el cemento.

La mezcla de nuestro invento fundible a base de

198592



JUL. 1951

caolín a temperatura elevada tiene, pues, la siguiente composición general por hornada.

	Por % de peso
5 Grog o grogs de alúmina y sílice calcinados a alta temperatura, 4 mallas	70-85
Cianita bruta triturada, 25 mallas	3-15
Arcilla bruta pulverizada, 200 mallas	2-8
Cemento de penta-aluminato tricálcico pulverizado, 325 mallas	8-18

10 Ejemplos de mezcla de hornada de nuestros fundibles refractarios perfeccionados son:

	Por % de peso	Al ₂ O ₃ Por % de peso
<u>Fundible A</u>		
15 Grog de caolín calcinado a alta temperatura, 4 mallas	44.2	44.5
Grog de bauxita doméstica calcinado a altas temperaturas, 4 mallas	30.8	74.4
Cianita bruta, 35 mallas	7.0	59.0
20 Caolín bruto, 200 mallas	3.0	38.5
Cemento de penta-aluminato tricálcico de 325 mallas	15.0	75.0

	Por % de peso
<u>Fundible B</u>	
25 Grog de caolín calcinado a alta temperatura, 4 mallas	36.5
Grog de bauxita doméstica calcinada a temperatura alta, 4 mallas	36.5
Cianita bruta, 35 mallas	7.0
Caolín bruto, 200 mallas	5.0
30 Cemento de penta-aluminato tricálcico, 325 mallas	15.0

El material fundible moldeado descrito se vende

198592



JUL. 1931

comercialmente en forma mezclada ya seca, siendo necesario
añadir sólo agua fresca limpia para formar un hormigón re-
fractario. La cantidad de agua a añadir a la mezcla depen-
dera un tanto del tamaño y forma de la pieza a fundir. Pa-
5 ra una pieza grande la mezcla debe ser un tanto rígida; pa-
ra una forma menor o complicada es deseable una ligera con-
sistencia a la intemperie. En todos los casos debe ser tal
que la mezcla llene por completo todos los rincones del mol-
de cuando se trabaja con una varilla. Es en extremo impor-
10 tante realizar una mezcla a fondo, porque podría haber cier-
ta tendencia a la segregación al mezclar en una consistencia
rígida. Como regla general se necesitan unos 50 litros de
agua por cada 50 kilos de mezcla seca. La mezcla húmeda pue-
de verterse en moldes como el hormigón ordinario. El molde
15 o forma no debe quitarse hasta que ha tenido lugar un fragua-
do duro. La mezcla fundible descrita fraguará en unas 6 ho-
ras, pero es recomendable que los moldes se dejen puestos durante
24 horas. El hormigón debe mantenerse en una atmósfera hú-
meda mientras fragua, por ejemplo rodeándolo de sacos de va-
20 por próximos al hormigón pero fuera de contacto con él. Pue-
den quemarse pequeñas formas de la mezcla fundible cada 24
horas de servicio natural, siempre que el calor se suminis-
tre lentamente. Las masas mayores deben secarse a fondo a
fuego lento y la temperatura debe después elevarse gradual-
25 mente.

Durante la quema de este material el cemento hi-
dráulico de alta alúmina mantendrá uniformes las dimensiones
de volúmen del material hasta una temperatura aproximada de

198592



1957

1093° C., con lo cual la fuerza del cemento queda completa-
mente agotada, y no se ha desarrollado aún otra fuerza mayor
en la unión de la cerámica. El encogimiento que tiende a
ocurrir en tal cuerpo entre 1093 y 1315° C se compensa por
5 la dilatación del componente de cianita bruta en el campo de
temperatura comprendido entre 1315 y 1426° C. Entonces el
encogimiento tendería a ocurrir en el componente de grog de
caolín, y este a su vez se efectúa por la reacción de los
cristales de corundo, en el grog de bauxita con el exceso de
10 sílice, esto es, sobre la proporción de mulita en el grog de
caolín y arcilla, formando mulita adicional por esta reacción.

Esta reacción da por resultado una dilatación
que mantiene la estabilidad de volumen del material a tempe-
ratura de 1656°-1785° C.

15 Las propiedades del fusible a base de caolín des-
critas se han establecido por amplios ensayos como sigue:

Límite de uso en ° C 1656

Punto de fusión en ° C 1696

20 Agua en galones para llevar 1 pie cúbico del hor-
migón a su sitio 2.0

Agua en galones para mezclar 100# seco fundible 1.6

Peso en libras del fundible seco para poner un pie
cúbico de hormigón en su sitio 129

25 Pesoen libras por pie cúbico de hormigón fundido
según moldeado 146

Seco 131

Después de quemar 127

Tiempo de fraguado 6

108592



1957

Encogimiento lineal en %

	a 538° C	- 0.11
	815° C	- 0.10
	1093° C	- 0.20
5	1371° C	- 0.10
	1537° C	- 0.84
	1656° C	+ 0.25

Fuerza mecánica

Módulo de rotura en libras por pulgada cuadrada

10	Seco	399
	Después de quemar cinco horas a	
	1093° C	207
	1371° C	579
	1537° C	1693
15	1656° C	1665

Fuerza de aplastamiento en libras por pulgada cuadrada.

Seco 776

Después de quemar 5 horas a

	1093° C	464
20	1371° C	832
	1537° C	3294
	1656° C	4832

Ensayo de panel;

Encogimiento de recalentamiento en por %

25	24 Horas cada uno a 1656°C y 1593°C	0
----	-------------------------------------	---

Pérdidas por desconchones en %

10 ciclos a 1453°C, después de ensayos de ecogimiento por recalentamiento 0



198592

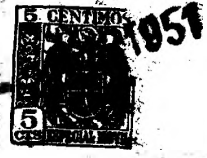
---- N O T A ----

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, son los siguientes:

5 1º. Mejoras introducidas en la preparación de mezclas refractarias fundibles, caracterizadas por que las mismas están compuestas de un grog refractario de alúmina y sílice, cianita bruta y un agente de unión para la misma, que se compone virtualmente en su totalidad de una mezcla
10 pulverizada de arcilla bruta y un cemento hidráulico alto en alúmina.

 2º. Mejoras según se reivindican en el punto 1º., según las cuales los componentes de la mezcla que contiene alúmina están tan proporcionados que el contenido de
15 alúmina de la mezcla después de la quema está comprendido entre 55 y 65% de peso.

 3º. Mejoras según se reivindican en cualquiera de los puntos 1º. o 2º., según las cuales la mezcla está
20 compuesta de 70-75% de peso de grog refractario de alúmina y sílice, 3-15% de peso de cianita bruta y 15-30% de peso



198592

de agente de unión.

5 4ª. Mejoras según se reivindican en el punto 3ª, según las cuales el cemento hidráulico alto en alúmina es un cemento hidráulico de penta-aluminato tricálcico y el contenido de alúmina de la mezcla después de quemar es aproximadamente de 60% de peso.

10 5ª. Mejoras según se reivindican en los puntos 1ª., 2ª., 3ª. y 4ª., según las cuales el agente de unión consiste **virtualmente** en su totalidad en una mezcla pulverizada de 2-8% de peso de arcilla bruta y 8-18% de peso de cemento hidráulico de penta-aluminato tricálcico.

15 6ª. Mejoras según se reivindican en cualquiera de los puntos 1ª. a 5ª., según las cuales el grog refractario de alúmina y sílice es aproximadamente de 65% de peso, la cianita bruta triturada aproximadamente de 7% de peso y el agente de unión está compuesto de 3% de peso de arcilla bruta y 15% de peso de cemento de penta-aluminato tricálcico.

20 7ª. Mejoras según se reivindican en cualquiera de los puntos 1ª. a 7ª., caracterizadas por que la mezcla tiene aproximadamente la siguiente composición de hornada

	Grog de caolín calcinado a alta temperatura, 4 mallas	36.5% de peso	
	Grog de bauxita calcinado a elevada temperatura, 4 mallas	36.5%	" "
	Cianita bruta, 35 mallas	7.0%	" "
25	Caolín bruto, 200 mallas	5.0%	" "
	Cemento de penta-aluminato tricálcico, 325 mallas	15.5%	" "

8ª. Mejoras según se reivindican en cualquiera



198592

de los puntos 1º. a 6º., caracterizadas por que la mezcla tiene aproximadamente la siguiente composición de hornada:

	Grog de caolín calcinado a alta temperatura, 4 mallas	44.2%	de peso
5	Grog de bauxita calcinado a alta temperatura, 4 mallas	30.8%	" "
	Cianita bruta, 35 mallas	7.0%	" "
	Cianita bruta, 200 mallas	3.0%	" "
	Cemento de penta-aluminato tricálcico, 325 mallas	15.0%	" "

10 9º. Mejoras según se reivindican en cualquiera de los puntos 1º. a 8º., caracterizadas por que la mezcla es capaz de resistir temperaturas hasta de unos 1703º C, con alta volumen de estabilidad en todo el campo de temperatura.

15 10º. Mejoras según se reivindican en cualquiera de los puntos 1º. a 9º., según las cuales la cianita bruta se tritura.

11º. Mejoras según se reivindican en los puntos 1º. a 2º., según las cuales el grog refractario de alúmina y sílice está presente en c-antidad de 70-83%.

20 12º. Mejoras según se reivindican en cualquiera de los puntos 1º. a 11º., según las cuales el cemento hidráulico de alúmina está virtualmente libre de combinaciones de hierro y sílice.

25 13º. Mejoras introducidas en la preparación de mezclas refractarias fusibles.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-

198592



1951

cede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de catorce hojas y la presente, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 2 JUL. 1951

P. A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder
Arto