

AÑO 1958

Expediente núm.



244870

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por VEINTE años, en España

a favor de

SOCIÉTÉ DES ELECTRODES ET REFRACTAIRES "SAVOIE", de nacionalidad

francesa domiciliado en PARÍS (Francia)

calle de Général Foy núm. 12

por:

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE PRODUCTOS REFRACTARIOS CON UN CONTENIDO ELEVADO DE MULLITA.

Nº 10394

Agente Sr. Ungria



244670

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a

la solicitud de

una PATENTE de INVENCION por VEINTE AÑOS en ESPAÑA, a favor de
SOCIÉTÉ DES ELECTRODES ET REFRACTAIRES "SAVOIE", Entidad fran-
cesa, residente en 12, rue du Général Foy - PARIS (Francia),

p o r

"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE PRODUCTOS REFRACTARIOS CON UN CON-
TENIDO ELEVADO DE MULLITA "

INVENTOR: Jean-Pierre KIEHL, de nacionalidad francesa.

PRIORIDAD: Solicitud Patente francesa PV. 750.725, del 3/10/1957.

~~~~~000~~~~~

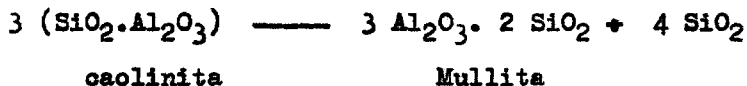


244670

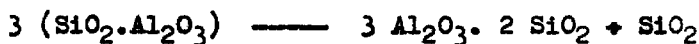
5.- Se sabe que la mullita, fórmula  $2 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$ , que es el más rico en alúmina (71,8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y el más refractario de todos los silicatos de alúmina, es igualmente el único estable a elevada temperatura. Es, pues, muy interesante, en numerosas aplicaciones refractarias, disponer de ladrillos sílico-aluminosos que contengan la cantidad máxima posible de mullita.

10.- La mullita no se encuentra directamente en la naturaleza, pero puede obtenerse por transformación a elevadas temperaturas de otros silicatos de alúmina de los que existen importantes yacimientos. Estos silicatos son, bien sea hidratados como la caolinita, principal elemento constitutivo de las arcillas refractarias y cuya fórmula

15.-  $2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  corresponde a un contenido de alúmina (recocida) del 45,9%, o bien anhidros como la cianita o disteno, la andalucita, la silimanita, de formas cristalinas diferentes pero de fórmula común  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , correspondiente a un contenido en alúmina del 62,9%. Las reacciones de transformación de estos productos son las siguientes:



caolinita Mullita



Silimanita Mullita

20.- Pero aún cuando estas reacciones de transformación fuesen completas, la transformación de esos silicatos naturales en mullita no podría dar más que una proporción de esta última correspondiente al contenido de los mismos en alúmina, o sea (puesto que a 71,8 de alúmina corresponden 100 de mullita):

25.-  $45,9/71,8 = 64\%$  aproximadamente de mullita para la caolinita, que contiene 45,9 de alúmina;

$62,9/71,8 = 87\%$  aproximadamente de mullita para la silimanita, que contiene 62,9 de alúmina.

30.- Los silicatos naturales del tipo cianita, andalucita o si-



244670

limanita, los más ricos en alúmina, son las materias primas básicas de los ladrillos de mullita. Pero como estos minerales, ya sea en estado crudo o bien en estado calcinado, están desprovistos de plasticidad, es necesario, para hacer con ellos objetos moldeados, agregarles un aglutinante plástico susceptible de transformarse en mullita por cocción a elevada temperatura. Este aglutinante plástico es una arcilla. Una composición corriente de ladrillos de mullita es la siguiente:

5.-

- Arcilla (con 95% de caolinita).... 20 %
- Silimanita o cianita . . . . . 80 %

10.-

Si las reacciones de transformación fuesen completas, un ladrillo así puede contener como máximo:

$$(64 \times 0,2) + (87 \times 0,8) = 82 \% \text{ aproximadamente de mullita.}$$

En la práctica, los contenidos de mullita observados son del orden de 65 a 70%; este débil contenido en mullita se debe, por una parte a que las reacciones de transformación precedentes, en estado sólido, son lentas, y por otra parte a que las impurezas minerales que contienen los silicatos naturales (cal, magnesio, óxidos de hierro y de titanio, sosa y potasa) contribuyen a la formación de una fase vítrea cuya cantidad es tanto mayor cuanto más elevada es la proporción de impurezas, fase vítrea que da lugar a la triple reducción de la resistencia contra el hundimiento bajo una carga, a los contrastes térmicos y a la corrosión.

15.-

20.-

La simple transformación de silicatos naturales, sin ninguna adición, conducente pues a contenidos teóricos en mullita limitados por la insuficiencia del contenido en alúmina de esos silicatos, se ha intentado a fin de aumentar este contenido en mullita. Un procedimiento conocido consiste en hacer que dos materias primas sílico-alumínicas de categoría diferente actúen una sobre otra, conteniendo una de ellas menos del 71,8% de alúmina y la otra más del 71,8%, en proporciones tales que la mezcla tenga el contenido en alúmina de la mullita, o sea

25.-

30.-



244670

- 5.- un 71,8%. La primera categoría comprende, por ejemplo, minerales naturales tales como arcillas o caolines, y la segunda materias primas naturales o sintéticas, tales como la bauxita, el corindón, la alúmina calcinada, hidratada o fundida. Así, cuando se desea obtener una arcilla cocida de mullita, se prepara una mezcla íntima de esas materias primas cociéndose durante varias horas a una temperatura superior a 1650° ó, más raramente, fundiéndose en el horno eléctrico.
- 10.- Utilizando una composición del 71,8% de alúmina, se debería obtener teóricamente un 100 % de mullita. En realidad, cuando se prepara la mullita por simple cocción, las reacciones son entre cuerpos sólidos, lentas por consiguiente, de manera que, a las temperaturas y durante los períodos de cocción industrialmente realizables, esas reacciones no pueden ser completas y los contenidos en mullita observados, con un promedio del 65 al 70%, no sobrepasan del 75% en los casos más favorables.
- 15.- Si se prepara la arcilla cocida de mullita por fusión, al no ser congruente la solidificación de la mullita, el primer cristal solidificado a una temperatura cercana a 1930° no es de la mullita sino del corindón, que reacciona seguidamente sobre el líquido residual para dar mullita, terminándose la solidificación a 1810°. A tales temperaturas la velocidad de enfriamiento es rápida y este intervalo de una centena de grados es franqueado con demasiada rapidez para que la reacción del corindón sobre el líquido sea completa. En el producto solidificado se encuentra, pues, solamente un 75% de mullita, de un 10 a un 15% de corindón que no ha reaccionado y una cantidad de fase vítrea tanto más importante (10 a 15%) cuanto menos puras sean las materias primas utilizadas.
- 20.-
- 25.-
- 30.- Por otra parte, se sabe que la cantidad de producto formado en el curso de una reacción en estado sólido depende de la temperatura y de la duración de la reacción, pudiendo obtenerse un rendimiento



244070

- to igual bien sea prolongando la reacción o bien elevando su temperatura. Pero, para una misma temperatura y una misma duración de reacción, el rendimiento es tanto mayor cuanto más activos son los cuerpos en presencia y cuanto mayor es su superficie de contacto, dependiendo esta superficie de la específica de cada uno de los cuerpos en presencia y de la forma de las partículas elementales de esos cuerpos. Con relación al empleo de materias primas cualesquiera, la utilización de materias primas activas y de gran superficie específica permite las diferentes posibilidades siguientes:
- 5.-
- 10.-
- obtener, a igual temperatura, pero en un tiempo menor, la misma cantidad, por lo menos, del producto de reacción.
  - obtener durante el mismo tiempo, pero a temperatura más baja, la misma cantidad al menos de producto de reacción.
  - obtener, durante el mismo tiempo y a la misma temperatura, cantidades de producto de reacción netamente más elevadas.
- 15.-
- Se sabe igualmente que las materias primas deben ser elegidas tan puras como sea posible, de manera que la cantidad de fase vítrea formada a expensas del producto buscado sea mínima.
- 20.-
- La presente invención, debida a los trabajos de M. Jean-Pierre KIEHL, se refiere a un procedimiento de obtención de productos refractarios con un elevado contenido de mullita, que consiste en hacer reaccionar en estado sólido pulverulento, a temperaturas comprendidas entre 1350° y 1450° aproximadamente, cantidades sustancialmente equivalentes de dos materias primas, una con menos de un 71,8% de alúmina y la otra con más de dicha proporción, que posean las características químicas y físicas siguientes, que les permitan responder en las mejores condiciones a las enumeradas anteriormente:
- 25.-
- 30.-
1. Una de las dos materias primas es una arcilla caolínica que da por calentamiento entre 550° y 700° metacaolín que se descompone a su vez por encima de esa temperatura para dar alúmina  $\gamma$ . Esta



- arcilla, cuyas partículas elementales son laminillas delgadas que le permiten tener la superficie máxima de contacto con otros cuerpos que se presentan bajo la misma forma, debe tener una elevada superficie específica que, medida por el método denominado BET (Brunauer, Emmett, Teller), debe ser superior a  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  aproximadamente y, si es posible, hallarse comprendida entre  $40$  y  $60 \text{ m}^2/\text{g}$ . Por otra parte, esta arcilla debe estar constituida por caolinita casi pura, cuyo contenido en óxidos distintos a la sílice y la alúmina no debe ser superior al 3%. Su contenido de alúmina es del 37% aproximadamente y su pérdida al fuego del 14% aproximadamente.
2. La otra materia prima debe ser, o bien una alúmina  $\gamma$  pura o comercial, o bien preferentemente una alúmina monohidratada susceptible de dar, por deshidratación térmica, una alúmina  $\gamma$  extremadamente reactiva. Conforme a la invención se utiliza preferentemente una boehmita natural purificada o un trihidrato de alúmina artificial obtenida a partir de la bayerita por reacción hidrotérmica, que dan por descomposición térmica la alúmina  $\gamma$  con la superficie específica más grande y la más reactiva. Esta boehmita debe tener una superficie específica, medida por el método BET, de  $3 \text{ m}^2/\text{g}$ . por lo menos y preferentemente comprendida entre  $20$  y  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ ; se encuentra en la naturaleza e puede ser preparada en forma de laminillas de un espesor inferior a la décima de micra, lo que le permite tener una mayor superficie de contacto con la caolinita. Esta boehmita, que puede ser obtenida en un estado de gran pureza, debe tener además un contenido total en impurezas inferior al 2% aproximadamente, comprendiendo en particular menos del 0,10% aproximadamente de sosa. Su contenido de alúmina es del 82% aproximadamente y su pérdida al fuego del 17% aproximadamente.
- Conforme a la invención se mezcla una arcilla y una boehmita que tengan las propiedades antes mencionadas, en las siguientes proporciones:



244870

45 a 55% de arcilla caolínica - preferentemente 50%

45 a 55% de boehmita ..... - preferentemente 50%.

Una mezcla tal tiene un contenido en alúmina (recocida) que varia del 67 al 75% de  $Al_2O_3$  y enmarca, pues, de una y otra parte el dominio de estabilidad de la mullita que, teniendo un contenido teórico del 71,8% de alúmina, existe en estado de fase única entre el 68 y el 74%.

5.-

Las dos materias primas son previamente pulverizadas muy finamente a la dimensión de 100 micras aproximadamente y, bien sea mezcladas aparte, o bien adicionadas a otros cuerpos refractarios tales como el corindón, la silimanita, el carburo de silicio, grafito, etc.

10.-

Se calienta la mezcla durante un máximo de 2 horas a una temperatura comprendida entre 1350° y 1450°.

El calentamiento a esta temperatura basta para obtener una proporción de 80 a 85% aproximadamente de mullita. Esta proporción es fija desde esa temperatura.

15.-

Sin embargo, en ciertas aplicaciones en que se busca, además de la fuerte proporción de mullita, otras características suplementarias, por ejemplo si se tiene necesidad de un refractario particularmente denso o de un ladrillo aislante utilizable hasta 1650° sin flujo apreciable, se puede naturalmente proseguir la cocción más allá de 1450°.

20.-

Los ejemplos siguientes, no limitativos, permitirán comprender mejor el proceso y los resultados de la invención:

25.-

Ejemplo 1.- Preparación de arcilla cocida de mullita.-

La mezcla precedente, de un 50% de arcilla y un 50% de boehmita, ha sido amasada durante 10 minutos en una amasadora seca y después reamasada con una adición del 10% de agua y convertida en ladrillos de 220 x 110 x 60 mm., que han sido cocidos al horno de túnel a una temperatura de 1450°. Se han obtenido las características si-

30.-



244670

guientes:

5.-

| Temperatura de cocción | Densidad absoluta | Densidad aparente | Porosidad abierta | Porosidad cerrada | Contenido de mullita |
|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------|
| 1450°                  | 3,15              | 2,78              | 5 %               | 12%               | 80% - 85%            |

Esta arcilla cocida de mullita ha sido molida seguidamente a las dimensiones deseadas.

10.-

Ejemplo II.- Fabricación de ladrillos de mullita sobrecomprimida.-

Se ha hecho la mezcla siguiente:

|                                             |   |           |             |           |
|---------------------------------------------|---|-----------|-------------|-----------|
| Arcilla cocida de mullita de 80-85%         | 4 | mm - 2 mm | .....       | 25%       |
| " " " "                                     | " | 2         | mm - 0,7 mm | ..... 15% |
| " " " "                                     | " | 0,7       | mm - 0,2 mm | ..... 15% |
| " " " "                                     | " |           | 0,2 mm      | ..... 25% |
| Mezcla arcillosa-boehmita en partes iguales |   |           |             | ..... 20% |
| Agua                                        |   |           |             | ..... 5%  |

15.-

Se ha amasado esta mezcla en una amasadora adecuada a las mezclas de pasta seca y se la ha cocido a una temperatura de 1450° y después de 1550°, según el resultado deseado.

20.-

Se han obtenido las siguientes características:

25.-

| Temperatura cocción | Densidad aparente | Porosidad abierta | Resistencia mecánica   | Temperatura de hundimiento bajo carga de 2 kg/cm <sup>2</sup> |       | Contenido de mullita. |
|---------------------|-------------------|-------------------|------------------------|---------------------------------------------------------------|-------|-----------------------|
|                     |                   |                   |                        | Comienzo                                                      | 5%    |                       |
| 1450°               | 2,20              | 24%               | 400 kg/cm <sup>2</sup> | 1540°                                                         | 1600° | 80 - 85%              |
| 1550°               | 2,40              | 16%               | 800 kg/cm <sup>2</sup> | 1550°                                                         | 1610° | 80 - 85%              |

30.-

Ejemplo IV.- Fabricación de ladrillos aislantes refractarios, de mullita.-

Se ha hecho la mezcla siguiente:



244670

|                                                               |      |
|---------------------------------------------------------------|------|
| Mezcla arcilla-boehmita en partes iguales .....               | 12 % |
| Desechos de ladrillos aislantes refractarios de mullita ..... | 10 % |
| Serrín .....                                                  | 18 % |
| Agua .....                                                    | 15 % |

5.-

Se ha amasado primeramente la mezcla durante 2 minutos en una amasadora del tipo Eirich o análogo, pasándose luego a un grupo mezclador y estirador, donde se ha rehumedecido, estirado y cortado en forma de esbozos.

10.-

Los esbozos secados en estufa de túnel han sido cocidos seguidamente en horno de túnel a 1650°.

Se han obtenido las características siguientes:

Densidad aparente ..... 0,9 - 1,0, aproximadamente

Resistencia mecánica ..... 30-40 kg/cm<sup>2</sup> "

Módulo de ruptura ..... 30 " "

15.-

Contenido de mullita ..... 80-85%

Reducción posterior, 2 horas a 1650°.... inferior al 1%

Hecha la descripción que antecede hemos de añadir que los detalles de realización de la idea expuesta pueden variar, sin que por ello cambie la esencia de la invención, que es la que se desprende de los párrafos precedentes y la que se reivindica en la siguiente

20.-

N O T A

En resumen: la Patente de Invención cuyo registro se solicita recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

25.-

1.- Procedimiento de obtención de productos refractarios con un contenido elevado de mullita, que consiste en hacer reaccionar en estado sólido pulverulento, a temperaturas comprendidas entre 1350° y 1450° aproximadamente, cantidades sustancialmente equivalentes de dos materias primas, una con menos del 71,80% de alúmina y la otra con más del 71,80 de alúmina, poseyendo esencialmente una gran superficie específica.

30.-



244670

- 2.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque la primera de las dos materias primas es una arcilla caolínica que da por calentamiento entre 550° y 700° metacaolín que, a su vez, se descompone por encima de esa temperatura para dar alúmina gamma. Su superficie específica debe ser superior a 25 m<sup>2</sup>/g. aproximadamente y, si es posible, debe hallarse comprendida entre 40 y 60 m<sup>2</sup>/g. Su contenido en óxidos distintos a la sílice y la alúmina no debe rebasar apenas el 3%.
- 5.-
- 3.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado por que la segunda de las dos materias primas es, o bien una alúmina gamma pura o comercial, o bien, preferentemente, una alúmina monohidratada susceptible de dar, por deshidratación térmica, una alúmina gamma extremadamente reactiva. Es, por ejemplo, una boehmita natural o artificial. Su superficie específica debe ser superior a 3 m<sup>2</sup>/g. y, si es posible, estar comprendida entre 20 y 30 m<sup>2</sup>/g. Su contenido de impurezas debe ser inferior al 2% aproximadamente, con menos de 0,10%, aproximadamente, de sosa.
- 10.-
- 15.-
- 4.- Procedimiento según anteriores reivindicaciones, caracterizado porque las proporciones de esas dos materias primas son las siguientes:
- 20.-
- 45 a 55% de arcilla caolínica, preferentemente 50%,  
45 a 55% de boehmita, preferentemente 50%.
- 5.- Procedimiento según anteriores reivindicaciones, caracterizado porque las dos materias son previamente pulverizadas muy finamente a una dimensión de 100 micras aproximadamente y/o bien mezcladas aparte o bien adicionadas a otros cuerpos refractarios tales como el corindón, silimanita, carburo de silicio, grafito, etc.
- 25.-
- 6.- Procedimiento según anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el calentamiento a 1350° - 1450° se continúa por espacio de dos horas como máximo.
- 30.-



244670

7.- Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención cuyo registro se solicita: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE PRODUCTOS REFRACTARIOS CON UN CONTENIDO ELEVADO DE MULLITA".

5.-

Todo conforme queda descrito en la presente memoria que consta de once páginas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 de octubre de 1958  
ALFONSO UNGRIA