

AÑO 1959

Expediente núm.



247217

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

247217

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** INVENCIÓN por VEINTE años, en España

a favor de

KOPPERS COMPANY, INC., de nacionalidad

estadounidense domiciliado en PITTSBURGH (Pennsylvania)

calle de 436 Seventh Avenue núm.

por:

UN METODO DESTINADO A MEJORAR LAS PROPIEDADES DE UN LADRILLO

REFRACTARIO"

Nº 12970

Agente Sr. Ungria



731

247217

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a

la solicitud de

una PATENTE de INVENCION por VEINTE AÑOS en ESPAÑA, a favor de
KOPPERS COMPANY, INC., Entidad norteamericana, residente en -
436 Seventh Avenue - PITTSBURGH - PA. - EE.UU., por

"UN METODO DESTINADO A MEJORAR LAS PROPIEDADES DE UN LADRILLO
REFRACTARIO"

INVENTOR: John Montgomery Irvine, de nacionalidad norteameri-
cana.

PRIORIDAD: Solicitud EE.UU. 715.127, del 13 febrero de 1958.

—oooOooo—



Case 57:228

247217

Spain

Este invento se refiere en general a ladrillos refractarios y, de modo más especial, a ladrillos refractarios que se han impregnado con sólidos y al método que se utiliza para llevar a cabo tal impregnación.

- 5.- Con la expresión "ladrillos refractarios", en el sentido en que aquí se usa, se desea abarcar cualquier ladrillo refractario cocido, como el que utiliza para cazos de colada, el ladrillo de sílice, el de arcilla refractaria, el de alúmina, el de cromo, el de magnesita y el ladrillo cocido que contiene carbón (ladrillo en el cual se le ligan partículas de carbón por medio de una materia bituminosa, que luego se carboniza). Tales ladrillos refrac-
- 10.-



247217

tarios suelen suministrarse con diversas configuraciones y en diversos tamaños.

Estos ladrillos refractarios poseen una característica física en común: la de contener espacios formados por poros abiertos. Los fabricantes de esta clase de ladrillos

5.-

tratan de disminuir la porosidad, utilizando ciertas técnicas, como la del prensado del ladrillo a máquina y el

prensado del ladrillo crudo al vacío, con anterioridad a la cocción. La cochura del ladrillo mismo podría reducir

10.-

la porosidad, si fuera posible aplicar una temperatura lo suficientemente alta; pero existe la circunstancia de que hay que detener la cochura antes de que la porosidad del ladrillo pueda disminuirse a un grado mayor aún, por cuanto

tales temperaturas tienden a deformar el ladrillo o a producir

15.-

conexiones vidriosas gruesas entre los linderos de un grano y otro, de tal suerte que el ladrillo se astilla al ponerse en servicio. Ello tiene por consecuencia que

en los poros abiertos, inherentes a todos los ladrillos

calcinados al horno o cocidos con incorporación de parti-

20.-

culas de carbón, se aumenta enormemente el área superficial disponible, de manera que son susceptibles de humedecerse y puede penetrar en ellos el metal caliente, las es-

corias, los gases y atmósferas perjudiciales o ser afectados por la reacción de tales sustancias y temperaturas.

25.-

El porcentaje de espacios constituidos por poros



247217

abiertos que contiene un ladrillo es lo que se entiende por porosidad. Es conveniente que la porosidad de los ladrillos sea baja, pues un ladrillo de baja porosidad es de mayor densidad, posee mayor conductividad térmica y resulta

5.- mucho más resistente (siempre que no se astille).

Uno de los objetos de este invento es, pues, producir un ladrillo refractario, al que se introduce materia en los espacios de los poros (que son inherentes al ladrillo después de la cocción o calcinación), a fin de que el ladrillo

10.- sea más adecuado para el fin a que se destina.

Otro objeto de este invento es regular convenientemente las características del ladrillo, impregnándolo con coloides.

Otro objeto también es proporcionar un nuevo método

15.- para la impregnación del ladrillo con sólidos que han estado en estado coloidal.

El invento trata, por lo tanto, de un método destinado a mejorar las propiedades de un ladrillo refractario, que abarca el hacer que penetre en los poros del ladrillo

20.- una dispersión coloidal de sólidos en un medio líquido, y retener en dicho ladrillo los sólidos coloidales, a la vez que se retira del ladrillo el medio líquido.

El invento consiste, ventajosamente, en someter al vacío el ladrillo refractario, tratarlo luego con un sol,

25.- a presión - con lo que se consigue que el sol llene los in-



247217

tersticios del ladrillo - y quitar luego la fase líquida de dicho sol, dejando la fase sólida en los poros del ladrillo.

5.- El sol puede consistir en un hidrosol o en un alcosol. Tratándose de ladrillos de magnesita es preciso emplear un alcosol, ya que la magnesita es sensible al agua.

10.- El coloide o suspensioide está formado de partículas sólidas cuyo tamaño varía de 1 a 100 μ ($1 \mu = 10^{-7}$ cm). Entre los coloides adecuados figuran el carbón, el silicio y la alúmina.

15.- Según el material que se va a tratar, el método de impregnación se puede adaptar de modo que se obtengan los resultados apetecidos, modificando las condiciones en que se llevan a cabo los pasos del método. Por ejemplo, puede variarse el porcentaje de las concentraciones de los sólidos contenidos en la dispersión, lo mismo que la intensidad del vacío y el período a que se somete el ladrillo al vacío. En realidad, puede suprimirse por completo del período de aplicación de vacío; pero en este caso existe la posibilidad de que la penetración del ladrillo sea incompleta, a causa de la bolsa de aire que se forma en el centro de cada ladrillo durante el período de aplicación de la presión. La duración de la aplicación de la presión y la intensidad de la presión que se aplica pueden variar. Puen-

20.-

25.- de aplicarse en condiciones ventajosas una presión de 10,5



131114

247217

5.- a 17,58 kilogramos por centímetro cuadrado. La fase líquida del sol puede quitarse, secando el artículo en un horno o calentándolo en una atmósfera de vapor y calentando luego el artículo en una atmósfera de vapor al vacío durante cierto período. Si se desea que la retención de los coloides sea mayor que la que puede obtenerse con una sola impregnación, puede someterse el artículo a repetidos ciclos de impregnación y secamiento.

10.- Se ha visto que los artículos que se impregnan de acuerdo con este invento presentan muchas ventajas respecto de los artículos hasta ahora conocidos, que no se han impregnado de esa manera. Por ejemplo, se obtiene una sorprendente disminución de la hinchazón térmica; se disminuye o suprime la permeabilidad del ladrillo por parte de los gases; y se reduce la tasa de oxidación en un artículo cocido, en el que se incorporan partículas de carbón; se reduce la penetrabilidad del ladrillo por parte de las escorias; y se reduce la humectabilidad de la superficie del ladrillo por parte de los metales fundidos al emplearse una dispersión coloidal para la impregnación del ladrillo.

20.- De acuerdo con este invento se aumenta asimismo la densidad del ladrillo, sin ocasionar deformación en el ladrillo o hacer que aumente el espesor de las ligazones vídrias entre los granos, antes de ponerse en servicio,

25.-



131

2472 17

impidiéndose de ese modo que se astille el ladrillo al utilizarse con fines prácticos.

- 5.- La impregnación con carbón coloidal de un ladrillo destinado a cazos de colada, de acuerdo con este invento, produce una prolongación inesperada en la duración de un ladrillo que se destina al fin referido. Al parecer, parte de la sílice libre contenido en el ladrillo de cazo se une con el carbono en las entrefaces formadas entre el metal fundido y el material refractario, produciéndose carburo de silicio, lo que da por resultado un material refractario fundido más viscoso que el que se produciría si la sílice libre contenida en el ladrillo fluyera junto con la alúmina del ladrillo. Así, por ejemplo, en un caso en que el promedio de duración de los revestimientos de ladrillo de cazos de colada sin tratar, de 80 toneladas, de un horno eléctrico, durante un período de tres años fué de 10,2 cargas (al cabo de ese período el estado del revestimiento sin tratar era tan defectuoso, especialmente hacia el fondo del cazo, que hubo necesidad de reemplazar el revestimiento), se comprobó que utilizando ladrillo impregnado con carbón coloidal para el fondo y cuatro hiladas de ladrillo del fondo del cazo hacia arriba, se aumentó considerablemente la durabilidad del ladrillo refractario. De acuerdo con este invento, la duración del servicio del revestimiento varío de 15 a 17 cargas, antes de que fuera
- 10.-
- 15.-
- 20.-
- 25.-



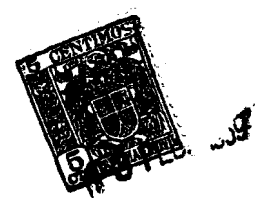
2472 17

necesario reemplazar todo el revestimiento del cazo. El tratamiento de una proporción de como 40 por ciento del ladrillo del cazo, efectuado de conformidad con este invento, prolongó la durabilidad de la totalidad de los ladrillos del caso como en un 50 por ciento. Estos resultados se obtuvieron con retenciones del carbón coloidal seco que oscilaron entre menos de 1 por ciento y más de 3 por ciento del peso del ladrillo del cazo.

Lo que es también sorprendente, la impregnación del ladrillo de acuerdo con este invento hace que disminuya considerablemente la expansión térmica de los ladrillos refractarios. A ladrillos de caso de colada impregnados con carbón coloidal se les sometió al ensayo de recalentamiento a una temperatura de 1482° C., según prescribe el Método Normal C-113, de la ASTM, para ladrillos de cazos de colada, obteniéndose los siguientes resultados:

	<u>% de carbón</u>	<u>% de expansión térmica</u>
Ladrillo testigo	0,0	61,6 a 68,0
	1,09	33,5
	1,15	37,7
	1,57	30,8
	1,87	25,8
	2,08	27,7
	2,34	31,5

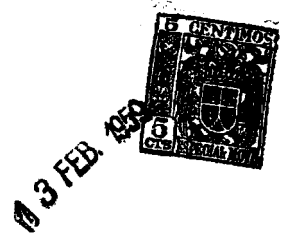
La disminución de la expansión térmica del ladrillo impregnado de acuerdo con este invento es de como 50 por ciento. La razón de esta disminución de la expansión térmica no se conoce bien, pero puede deberse a que algunas



247217

- cortinas vidriosas delgadas o diafragmas de los poros se rompen por efecto de la presión hidráulica que se aplica en el procedimiento de impregnación, lo que permite que los gases tratados dentro del ladrillo escapen con menos presión en el interior del ladrillo caliente y hay por lo tanto menos expansión debida a esta presión interna.
- 5.- Si bien en la exposición que antecede se ha hecho referencia en particular al ladrillo de cazos de colada, la verdad es que las partículas de carbón mejoran, tratándose de ciertas aplicaciones, cuando se someten al procedimiento de este invento. Por ejemplo, un ladrillo de carbón (grafito) o electrodo utilizado en un horno eléctrico en que se fabrica acero se expone a la atmósfera exterior mientras se halla caliente, cuando se chorrea en el cazo el metal fundido. Esto hace que se oxide parte del grafito o carbón. Llenando los poros de este ladrillo con carbón, ya sea parcial o totalmente, de acuerdo con este invento, se reduce considerablemente la tasa de oxidación, de modo que los electrodos sirven para producir más acero por kilogramo de electrodo y se reduce además la resistencia eléctrica de los electrodos. Este carbón que se introduce en los poros no se liga a la estructura del carbón, excepto mediante atracción superficial, de modo que la resistencia normal de la estructura del carbón con respecto al astillado no es afectada desfavorablemente. De acuerdo
- 10.-
- 15.-
- 20.-
- 25.-

247217



con este invento se ha podido agregar a los electrodos de grafito, de 5 a 6 por ciento de carbón coloidal, calculado el peso en seco.

5.- Los objetos indicados y algunos otros objetos, lo mismo que las características novedosas del invento, se pondrán mejor de manifiesto con la lectura de la descripción detallada que sigue, en relación con los dibujos que se acompañan. Debe quedar expresamente entendido, sin embargo, que los dibujos no tienen por objeto definir el
10.- invento, sino que se presentan con fines ilustrativos solamente.

15.- La Fig. 1 es un diagrama esquemático del aparato que se utiliza para poner en práctica el procedimiento de este invento; y la Fig. 2 es un diagrama esquemático de otra realización del invento.

20.- Remitiéndose a la Fig. 1, puede verse en ella que el ladrillo o carbón se pone en la autoclave 10, en la que se hace el vacío por medio de la bomba 11. Sin suspender la aplicación del vacío, se bombea la dispersión coloidal del tanque 12 a la autoclave por medio de la bomba 13, y se aplica presión a la dispersión contenida en la autoclave.
25.- Al cabo de un periodo de presión predeterminado, la dispersión que rodea a los objetos impregnados se hace regresar al tanque de la dispersión por medio de la bomba 13. A fin de quitar de las partículas coloidales de los poros



13 FEB 1924

247217

del artículo por evaporación el líquido portador, el artículo puede tratarse en la autoclave de impregnación después de impregnado; esto reza en particular con el ladrillo para cazos, que no es preciso éste completamente seco.

- 5.- A este fin los artículos tratados se someten a la acción de vapor vivo, procedente de la caldera 15, haciendo funcionar la bomba 16 durante un tiempo determinado, para calentar el ladrillo y lavarlo. Después que se ha aplicado suficiente calor de vapor, el ladrillo se somete a vacío por medio de la bomba 11.

- 10.- La Fig. 2 presenta otra realización del invento, en la que la autoclave 10 se reemplaza por un cilindro 21, en el que no se hace el vacío, y la bomba de vacío 11 se reemplaza por una bomba de presión 21. Esta bomba de presión refuerza la presión del cilindro 20 a un valor determinado.

Pueden utilizarse otros medios de secar los artículos impregnados, como, por ejemplo, retirarlos de la autoclave o cilindro para su secamiento corriente en un horno.

- 20.- Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar mejor el invento.

EJEMPLO I

- 25.- Unos ladrillos para cazos, marca Dando, fabricados por la McLain Fire Brick Company, de Wellsville, Ohio, que tienen un peso medio de 3129 gramos cada uno, se colocaron



247217

- en una autoclave y se sometieron a un vacío de 609 milímetros de mercurio durante 1 1/2 horas. Sin suspenderse la aplicación del vacío, se introdujo en la autoclave un cantidad suficiente de dispersión de carbón coloidal del tipo
- 5.- designado MA-8770, fabricado por la Columbian Carbon Co., en este caso, un contenido de sólidos de 11 por ciento, en seco, en una dispersión acuosa, para cubrir el ladrillo. La dispersión se sometió a una presión de 7,03 kilogramos por centímetro cuadrado durante 1,5 horas. El resto de la
- 10.- dispersión se evacuó de la autoclave. Luego se calentó el ladrillo por medio de vapor, a una presión de 3,515 kilogramos por centímetro cuadrado y a continuación se secó por espacio de 1 hora a un vacío de 609 milímetros de mercurio. Los ensayos practicados indicaron que se había
- 15.- agregado al ladrillo un porcentaje de 1,09 por ciento de sólidos, estando como el 92 por ciento del aumento representado por carbón seco y el 8 por ciento por los dispersantes. Al quebrarse estos ladrillos, se vió que el carbón los había penetrado completamente y que se habían ennegrecido por completo por efecto de la adición del carbón.
- 20.- Antes de aplicarse el procedimiento referido los ladrillos eran de color amarillento claro.

EJEMPLO II

- Adoptando el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo I, se trataron unas muestras de ladrillo Dando con un
- 25.-

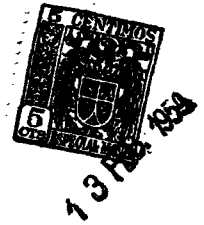


247217

promedio de peso de 3176 gramos cada uno, empleando una dispersión semejante, sólo que su contenido de carbón era de 16,5 por ciento de sólidos, en seco. En este caso el porcentaje de sólidos en seco que se agregó al ladrillo 5.-
fué de 1,47 por ciento y los ladrillos se impregnaron totalmente, como lo indicó el color negro que presentaban al partirse.

EJEMPLO III

Unos ladrillos marca Dando y otros ladrillos fabricados por la Globe Brick Company se sometieron a un vacío 10.-
de 609 milímetros de mercurio en una autoclave, por espacio de tres cuatros de hora. Luego, sin suspender la aplicación del vacío, se cubrieron los ladrillos con una dispersión de carbón MA-870, que tenía una concentración 15.-
de sólidos de 14 por ciento, y se sometieron a una presión de 3,515 kilogramos por centímetro cuadrado por un período de 2,5 horas. Se quitó del ladrillo el resto de la dispersión y se calentó el ladrillo con vapor directo a la temperatura de 325° C., durante 3 horas y luego se secó 20.-
al vacío por un período de 2 horas. Luego se repitió el ciclo, es decir, hubo un segundo período de vacío, un segundo período de aplicación de presión, un segundo período de calentamiento con vapor y un período final de vacío. Este tratamiento dió por resultado una retención media de 25.-
1 por ciento de sólidos en seco en el ladrillo Dando y de



247217

1,51 por ciento en el ladrillo fabricado por la Globe Brick Company.

EJEMPLO IV

Unos ladrillos de sílice, marca Seven Star, fabricados por la Harbison Walker Refractories Company se impregnaron con carbón coloidal de una concentración de 33 1/3 por ciento en una dispersión acuosa, Aquablak M., fabricada por la Columbian Carbon Company. Se sometieron los ladrillos a un vacío de 685,8 milímetros de mercurio durante 45 minutos. Sin interrumpir la aplicación del vacío, se cubrieron luego los ladrillos con la dispersión. La dispersión y los ladrillos se sometieron a una presión de 11,248 kilogramos por centímetro cuadrado durante tres horas, a lo cual siguió el secamiento al horno. Los ladrillos de sílice son más porosos que los de cazo de colada y la retención del coloide es generalmente más alta. Las retenciones de carbón seco por parte de estos ladrillos osciló entre 6,1 y 7,7 por ciento, a base del peso en seco.

EJEMPLO V

Se partieron por el medio diez ladrillos marca KORUNDAL, con un alto contenido de alúmina (90 por ciento de alúmina), fabricados por la Harbison Walker Refractories Company. Se retuvo como muestra testigo la mitad de cada uno de los ladrillos y la otra mitad, junto con tres ladrillos más del mismo tipo se trataron de acuerdo con el



247217

- procedimiento del Ejemplo IV, sólo que se utilizó una dispersión acuosa de alúmina hidratada C-730, Alcoa, que es un coloide sólido, en vez de carbón coloidal. Comparada con la densidad de las mitades de ladrillo sin tratar, la
- 5.- densidad media por pies cúbico (16,387 centímetros cúbicos) aumento de 79,833 a 81,648 kilogramos, la porosidad aparente se redujo de 20,2 a 16,9 y el aumento de peso, después de la impregnación, fué de 3,3 por ciento. Después de la
- 10.- impregnación, los tres ladrillos enteros, acusaron una densidad de volumen de 187, una porosidad aparente de 16,1, permeabilidad K, de 0,18 y un aumento de peso de 3 por ciento. A las mitades tratadas y a las no tratadas se les sometió a un ensayo de recalentamiento a la temperatura de
- 15.- 1726° C. El aumento de volumen de las mitades sin tratar fué de 4 por ciento, mientras que el de las mitades tratadas fué de 2 por ciento. También en este caso, como en el de los ladrillos de cazo de colada impregnados con carbón coloidal, la impregnación de un ladrillo de alúmina con una alúmina coloidal, hizo disminuir la expansión térmica
- 20.- inesperadamente.

EJEMPLO VI

- Se repitió cuatro veces el procedimiento del Ejemplo I, utilizando cinco ladrillos de arcilla refractaria para altos hornos, marca Varnon BF, fabricados por la Harbison
- 25.- Walker Refractories Company y empleando una dispersión co-



247217

loidal acuosa de sílice, marca Nalcoag 35, fabricada por la National Aluminates Company, a una concentración de 35 por ciento. Estos ladrillos se compararon luego con 5 ladrillos sin tratar pertenecientes al mismo lote.

5.-	<u>Promedio de 5</u>	<u>Tratados</u>	<u>Sin tratar</u>
	Peso por pie cúbico	150	147
	Porosidad aparente	7,4	10,7
	Peso específico aparente	2,62	2,64
	Permeabilidad, K	0,00	0,8

10.- K corresponde al número de pulgadas cúbicas de gas por pulgada cuadrada de área, segundos de tiempo y libras de presión por pulgada de espesor. Presión, 1/2 lb.

Es sorprendente que una reducción en la porosidad aparente de como 1/3 pueda reducir la permeabilidad K a 0,0.

15.- EJEMPLO VII

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, empleando ladrillos de sílice marca Star, fabricados por la Harbison Walker Refractories Company y una dispersión acuosa de sílice del tipo designado Nalcoag 35, que tenía una concentración de sólidos de 35 por ciento.

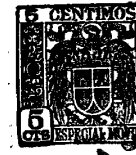
20.- EJEMPLO VIII

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, empleando tres ladrillos de sílice marca Star y una dispersión acuosa de sílice del tipo designado Nalcoag 35, a una concentración de sólidos de 50 por ciento.

25.-

247217

OTSA ESPECIAL 1941



Luego se sometieron dos ladrillos de cada lote de los Ejemplos VII y VII a una nueva cocción, obteniéndose los siguientes resultados:

Nalcoag al 35 %

- 5.- La porosidad se redujo en 3,4 y 2,3 %
El módulo de ruptura aumentó a 30 %, aproximadamente
La densidad aumentó 5 lbs. por pie cúbico y 2 lbs. por pie cúbico.

Nalcoag al 50 %

- 10.- La porosidad se redujo en 6,6 y 6,3 %
El módulo de ruptura aumentó a 70 %, aproximadamente
La densidad aumentó 7 libras por pie cúbico y 6 libras por pie cúbico.

- 15.- La descripción del invento que antecede ha demostrado que pueden lograrse resultados beneficiosos sorprendentes mediante esta adición de sólidos a los poros abiertos de varias clases de ladrillo calcinado y de artículos cocidos en los que se incorporan partículas de carbón.



247217

1. Un método destinado a mejorar las propiedades de un ladrillo refractario que consiste en hacer penetrar en los poros del ladrillo una dispersión coloidal de sólidos en un medio líquido, y retener los sólidos coloidales en dicho ladrillo, mientras que el medio líquido se retira del ladrillo.
- 5.-
2. El método según se expone en la reivindicación 1, que consiste en someter el ladrillo a una presión inferior a la atmosférica, sumergir el ladrillo en una dispersión coloidal mientras se halla a una presión inferior a la atmosférica, someter luego el ladrillo y la dispersión a una presión superior a la atmosférica, retirar el ladrillo de la dispersión y secarlo.
- 10.-
3. El método según se expone en la reivindicación 1 ó 2, en el cual los sólidos consisten en carbón coloidal, sílice coloidal, alúmina coloidal o hidróxido de magnesio coloidal.
- 15.-
4. El método destinado a mejorar las propiedades de un ladrillo refractario, que consiste, en esencia, en lo descrito hasta aquí en relación con la Fig. 1 ó la Fig. 2 de los dibujos anexos.
- 20.-



731

247217

5. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención cuyo registro se solicita:
"UN METODO DESTINADO A MEJORAR LAS PROPIEDADES DE UN LADRILLO RE-FRACTARIO".

5.-

Todo conforme queda descrito en la presente memoria, que consta de diecinueve páginas escritas a máquina, por una sola cara, y dibujos adjuntos.

Madrid, 13 de Febrero de 1959

ALFONSO UNGRIA

R.



247217

721

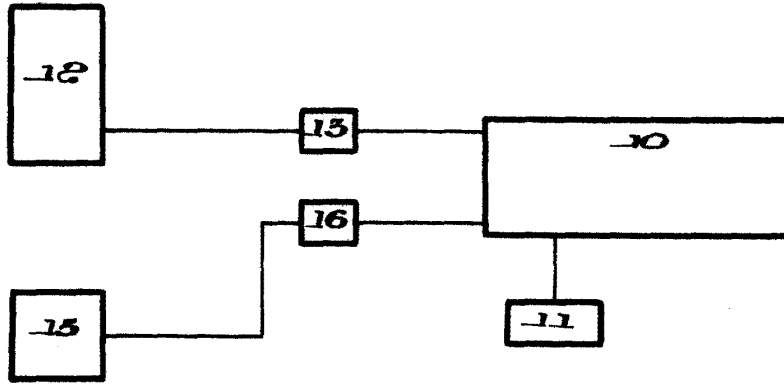


Fig. 1.

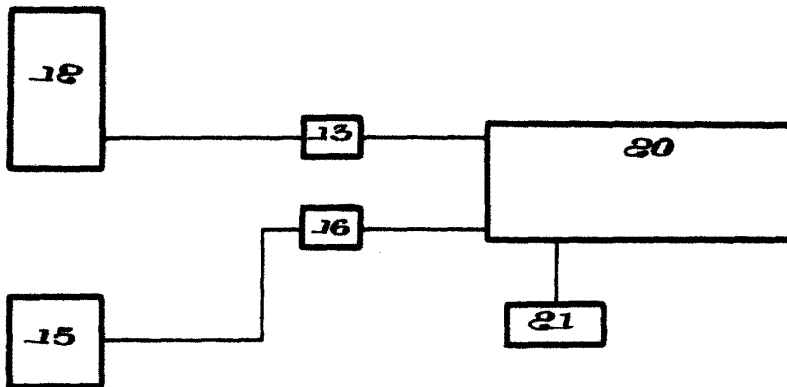


Fig. 2.

ESCALA VARIABLE
 MADRID, 13 DE febrero DE 1959
 ALFONSO UNGRÍA