

P - 23.605

Dr. L/KL. 604

"MI + S"

12 FEB 1963



12 FEB

282291

2 8 2 2 9 1

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE D E INVENCION

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de RUSSELL PEARCE HEUER, de nacionalidad norteamericana, residente en 1520 Locust Street, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE LADRILLOS Y MASAS BASICOS REFRACTARIOS "

El invento se refiere a ladrillos y masas básicos refractarios, con un contenido de magnesia que los hace apropiados para su utilización en hornos y recipientes metalúrgicos, especialmente en convertidores, tales como, por ejemplo, convertidores Bessemer básicos, convertidores LD, convertidores "Kaldo" y otros, destinados a la producción de acero a partir de arrabio mediante insuflado de oxígeno gaseoso o mezclas de gases que contengan oxígeno. El invento trata de proporcionar ladrillos y masas refractarios, apropiados para el revesti -

5

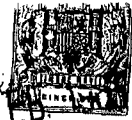
10



miento de tales hornos y recipientes, constituidos a base de magnesia calcinada refractaria de baja calidad, que generalmente no resulta apropiada para su empleo en la fabricación de productos refractarios de alta calidad.

Otro objeto del invento estriba en emplear, como componente principal en tales ladrillos o masas, una magnesia calcinada de una composición determinada (magnesia de tipo I) que, si está calcinada a aproximadamente las condiciones de equilibrio, sea capaz de formar una fase mineral de ferrito dicálcico en una cantidad superior a 7%. La magnesia debe contener cantidades en exceso de cal, es decir, superiores a 4% o, preferentemente, a 5%, pero no mayores de 20%, junto con óxido de hierro (Fe_2O_3) en cantidades superiores a 4%, por ejemplo, 5% y no mayores de 15%, y preferentemente arcilla luminosa + óxido de manganeso en una cantidad de alrededor de 1%, de modo que el contenido de magnesia no sea superior a 90%, por ejemplo, 89%, pero no inferior a aproximadamente 65%, debiendo además existir necesariamente un contenido muy bajo de ácido silícico, a saber, un contenido de ácido silícico de entre 0,05 y 2%, o bien un contenido de ácido silícico de entre 0,05 y 3%, cuando el contenido de magnesia sea inferior a 80%.

De acuerdo con una forma de realización del invento, se mezcla el material de magnesia refractario mencionado, con 10 a 75% de otro material de magnesia refractario calcinado (magnesia del tipo II), que contenga al menos 75% de magnesia y un contenido elevado de ácido silícico, es decir, un contenido de ácido silíci-



12 FEB

co de entre 3 y 15%, pero que contenga necesariamente tan sólo cantidades pequeñas de cal, a saber, entre 0,3 y 3% de cal.

5 Otra finalidad del invento estriba en someter la magnesia a una autopreparación, haciéndola reaccionar de tal modo, que desarrolle propiedades refractarias mejores.

10 Asimismo se puede, en el procedimiento de acuerdo con el invento, mezclar la mezcla refractaria con pez o alquitrán a una temperatura superior a la temperatura ambiente, pudiéndose prensar la mezcla caliente a una presión superior a 350 kg/cm². para la fabricación de ladrillos.

15 Igualmente se puede mezclar una magnesia del tipo I con un mineral de silicato de magnesia, tal como olivina, talco o serpentina, y hacerlos reaccionar entonces a temperatura elevada.

20 De acuerdo con otra forma de realización, se puede mezclar una magnesia del tipo I con partículas finas de ácido silícico, tal como el humo o el polvo que se obtiene en el funcionamiento de hornos eléctricos cuando se fabrica ferrosilicio.

25 Las mezclas que contienen magnesia, del tipo más arriba indicado, pueden ser humedecidas en lugar de con alquitrán o pez, también con otro aglutinante químico, tal como soluciones de ácido sulfúrico, cloruro de magnesia, sulfato de magnesia, ácido crómico, silicato sódico, lejías residuales de sulfito o pez de sulfito, o bien otros aglutinantes orgánicos, después de lo cual
30 se prensan a presiones elevadas de entre 350 y 1.050



kg/cm², con preferencia presiones superiores a 560 kg/cm², para formar ladrillos.

De acuerdo con la práctica actual se emplean para el revestimiento de hornos o recipientes para la insuflación de oxígeno, tales como los convertidores Id, ladrillos constituidos por dolomia calcinada o por una mezcla de dolomia y magnesia calcinadas, o por magnesia calcinada aglutinada con pez o alquitrán. De acuerdo con mejoras desarrolladas en los últimos tiempos, parece ser que se prescinde del empleo anterior de dolomia calcinada y que se van utilizando revestimientos, que contienen magnesia calcinada y con un contenido de alrededor de 70 % de MgO, en especial cuando la capacidad de los hornos o recipientes, sobrepasa la de 50 toneladas. El material refractario calcinado se tritura, se muele y se tamiza a un tamaño de partícula apropiado, que comprende granulaciones bastas y finas, y estas granulaciones se mezclan con alrededor de 6 a 7 % de alquitrán o pez con un punto de fusión de aproximadamente 30 a 80°C, calentándose la mezcla a una temperatura de alrededor de 1150°C para facilitar el proceso de mezcla.

Seguidamente se prensa la mezcla a presiones de 350 kg/cm² ó superiores, para formar ladrillos. Los ladrillos se aglutinan al enfriarse, debido al endurecimiento del alquitrán o de la pez, siendo entonces apropiados para su utilización en convertidores. Se ha comprobado que el alquitrán o la pez se queman justo a las superficies calientes cuando se utilizan los ladrillos. En las partes interiores de los ladrillos se transforma el alquitrán o la pez, como consecuencia de la tempera-



tura reinante en el horno o en el recipiente, en coque, que actúa como aglutinante para el material refractario. La resistencia mecánica de la trabazón coquificada del alquitrán, deja mucho que desear, siendo el objeto del invento, el de desarrollar en el material de magnesia refractario, una aglutinación cerámica que complementa la aglutinación del alquitrán. Otro objetivo del invento estriba en hacer la magnesia calcinada refractaria en mayor grado, mediante una auto-preparación.

10 De acuerdo con el invento se emplea, según ha sido ya mencionado, una magnesia calcinada, que a continuación denominaremos magnesia del tipo I y que tiene 65 a 90% de MgO, con preferencia 4 a 20% de cal y entre 4 y 15% de óxido de hierro, pero únicamente 0,05 a 2 %
15 de ácido silícico, de manera que contiene más de 7 % de ferrito dicálcico. Esta magnesia puede obtenerse mediante la calcinación de magnesita natural de la composición deseada, que eventualmente puede haber sido ya preparada en un horno giratorio o mediante calcina-
20 ción de hidrato de magnesio obtenido a partir de salmueras o lejías residuales o agua de mar, ajustadas a la composición química deseada, en un horno giratorio (patente americana nº 2.447.412). Este producto de calcinación tiene una proporción entre cal y ácido silícico superior a 2. Por este motivo se encuentra en el pro-
25 ducto calcinado una fase cristalina de silicato dicálcico (C_2S) o de silicato tricálcico (C_3S), o bien de ambos de estos compuestos, y además cal con óxido de hierro, formando ferrito dicálcico (C_2F). Si la cal
30 existe en una cantidad que sobrepasa la cantidad apro-



piada para la formación de C_3S y C_2F , existirá cal libre o sin combinar. Esta cantidad de cal libre tiene que mantenerse en un mínimo, si se emplean soluciones acuosas de aglutinantes en lugar de alquitrán o pez para la aglutinación de los ladrillos o masa, ya que la cal libre tiene tendencia a hidratarse.

Una magnesia apropiada del tipo I tiene la composición típica siguiente:

	SiO_2	0,80%
10	Fe_2O_3	5,90%
	Al_2O_3	0,62%
	CaO	6,30%
	Pérdida por calcinación	0,28%
	MgO	86,10%

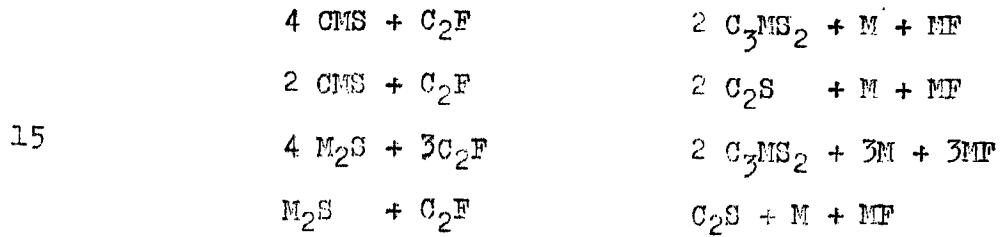
A esta magnesia del tipo I se agregan, de acuerdo con una de las formas de realización descritas más arriba, 10 a 75% de una magnesia provocadora de una aglomeración, que a continuación denominaremos magnesia del tipo II y que contiene más de 75% de magnesia, entre 4 y 15% de ácido silícico y relativamente poca cal, a saber, 0,3 a 3% de cal. Un análisis típico de una estas magnesias, es el siguiente:

	SiO_2	9,70%
	Fe_2O_3	0,25%
25	Al_2O_3	0,23%
	CaO	3,19%
	Pérdida por calcinación	0,30%
	MgO	86,33%

Una de estas magnesias aglomerante, contiene monticelita (CMS) y forsterita (M_2S). El ácido silícico.



contenido en estos compuestos, reacciona, al ser calen-
 tado, con el C_2F existente en la magnesia del tipo I,
 formando mervinita (C_3MS_2) o silicato dicálcico (C_2S).
 El óxido de hierro, que con ello queda en libertad, se
 5 combina con la magnesia, formando ferrito de magnesia
 (MF). La formación de estos nuevos compuestos provoca
 la aglomeración del material refractario. Estos nuevos
 compuestos tienen una resistencia al fuego mucho mayor
 que los compuestos C_2F y CMS existentes originariamen-
 10 te en la magnesia. Cuando la magnesia del tipo I no
 contiene cal libre, resultan posibles las siguientes
 reacciones para el C_2F existente:



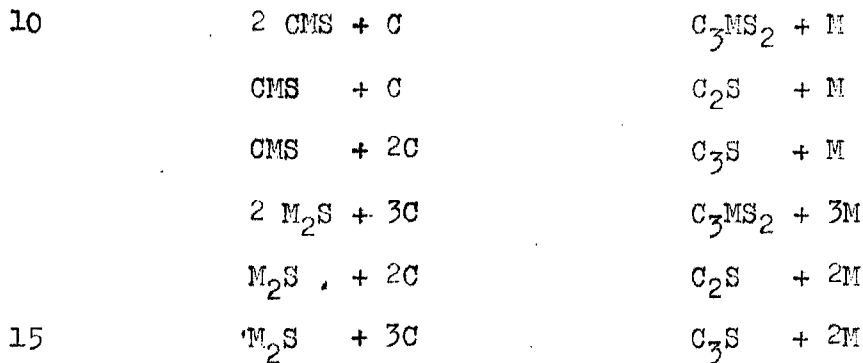
Cuando la magnesia del tipo I contiene C_3S , en -
 tonces reacciona éste asimismo con el CMS y el M_2S ,
 que se encuentran en la magnesia del tipo II, forman-
 20 do C_2S ó C_3MS_2 .

Los productos de la reacción, a saber, la magne-
 sia (M), el ferrito magnésico (MF) el silicato dicálcico
 (C_2S), el silicato tricálcico (C_3S) y el silicato
 magnésico tricálcico (C_3MS_2), forman un conglomerado
 25 refractario para las clases de magnesia calcinada em-
 pleadas. Es evidente que los diversos compuestos de
 ácido silícico que existen en un principio (CMS o M_2S),
 proporcionan cantidades distintas de los productos de
 reacción, incluso si se mantiene constante la cantidad
 30 de ácido silícico en los materiales de partida. Por



consiguiente, la composición de las clases de magnesia empleadas como materiales de partida para la mezcla, tendrá una influencia sobre la cantidad de conglomerante, incluso cuando el contenido de cal y ácido silícico en el producto definitivo se mantenga constante.

5 Cuando la magnesia del tipo I contiene cal libre, resultan también posibles las reacciones siguientes, en función de las cantidades existentes de cal y ácido silícico:



La mezcla de las dos clases de magnesia calcinada debe contener cal y ácido silícico en una relación de peso comprendida entre 1,3 a 3,0 ó 3,5.

Una mezcla de 70 partes en peso de magnesia del tipo I y 30 partes en peso de la magnesia conglomerante del tipo II, resulta apropiada para conseguir el fin propuesto. La mezcla tiene la composición siguiente:

	SiO_2	3,47%
25	Fe_2O_3	4,21%
	Al_2O_3	0,50%
	CaO	5,37%
	Pérdida por calcinación	0,30%
	MgO	86,15%

30 Otra mezcla apropiada, consiste en 80 partes en



peso de magnesia del tipo I y 20 partes en peso de magnesia del tipo II, y tiene la composición siguiente:

	SiO ₂	2,58%
	Fe ₂ O ₃	4,78%
5	Al ₂ O ₃	0,55%
	CaO	5,68%
	Pérdida por calcinación	0,28%
	MgO	86,13%

Para la fabricación de ladrillos a partir de estas mezclas de magnesias, se emplean partículas de un tamaño de grano inferior a 4 mallas o 6 mallas (4,699 ó 3,327 mm) y superior a 28 mallas (0,589 mm), y asimismo partículas de un tamaño de grano inferior a 65 ó 100 mallas (0,208 ó 0,147 mm) o todavía más pequeño. 50 a 70% de las partículas más bastas se mezclan con 30 a 50% de las partículas más finas, mezclándose todas ellas concienzudamente con pez de un punto de fusión de 30 a 80°C y manteniéndose la mezcla a una temperatura de 1150°C, para ser prensada en forma de ladrillos a una presión de prensado superior a 350 kg/cm². Al enfriarse, se conglomeran los ladrillos, quedando listos para su empleo.

Para determinados fines puede ser deseable, que el contenido de cal en la magnesia del tipo I ascienda hasta 20%, para garantizar la presencia de cal libre. En tal caso puede resultar conveniente, regular la mezcla de tal modo, que la proporción de cal y ácido silícico en ella, sea superior a 3,5, por ejemplo, 5 ó más. Mediante la adición de la magnesia del tipo II se trata de incorporar una cantidad suficiente de ácido sili-

3 8 2 8 1



cico, para que la mezcla contenga 8% ó 10% de C_2S y/o C_3S . Debido a la formación de C_2S o C_3S , se reduce el contenido de cal libre en los ladrillos, pero este material refractario se conglomerara preferentemente con alquitrán o pez y puede tener una tendencia a hidratarse o empeorarse cuando es almacenado durante largo tiempo en una atmósfera húmeda.

Un ejemplo típico para una magnesia del tipo I, con un contenido elevado de cal, es una magnesia de la composición siguiente:

10

SiO_2	1,20%
Fe_2O_3	6,50%
Al_2O_3	0,70%
CaO	12,10%
Pérdida por calcinación	0,20%
MgO	79,30%

15

Esta magnesia puede mezclarse con magnesia del tipo II o con ácido silícico en forma de partículas pequeñas, de las que por lo menos 65% pasen por un tamiz de 325 mallas (aproximadamente 0,044 mm). Tales partículas pueden obtenerse a partir del humo de hornos eléctricos en los que se fabrique ferrosilicio, pasando en 99% por un tamiz de 325 mallas (alrededor de 0,044 mm).

20

Así, por ejemplo, puede ser utilizada una mezcla constituida por 98 partes en peso de esta magnesia y dos partes en peso de humo de ácido silícico. La mezcla obtenida tiene la composición siguiente:

25

SiO_2	3,18%
Fe_2O_3	6,37%
Al_2O_3	0,69%
CaO	11,86%

30



Pérdida por calcinación	0,20%
MgO	77,70%

5 En el caso de así desearse, se puede emplear en lugar de las partículas de ácido silícico, silicato de magnesio, por ejemplo, en forma de talco, olivina o serpentina, con preferencia en forma de partículas finas de un tamaño de grano inferior a 200 mallas (0,074 mm). Así, por ejemplo, la mezcla de 93,3% de magnesia y 6,7% de talco, representa una mezcla utilizable.

10 Es evidente, por lo tanto, que la fuente de ácido silícico para las reacciones deseadas, puede ser, o bien una magnesia del tipo II, o bien ácido silícico o silicato de magnesio. La proporción de cal y ácido silícico en estas mezclas, debe en todo caso tener los valores más arriba indicados para la mezcla de las dos clases de magnesia, ascendiendo, por consiguiente a por lo menos 1,3 y, con preferencia, por lo menos a 1,5.

20 Eventualmente se puede suprimir el alquitrán o la pez en la preparación de la mezcla que se trata de transformar en ladrillos, pudiéndose preparar la mezcla con agua que contenga un aglutinante, para así hacer que los ladrillos obtenidos sean apropiados para ser empleados sin calcinarlos previamente. Como tales aglutinantes pueden considerarse el ácido sulfúrico diluido, el cloruro de magnesio, el sulfato de magnesio, el ácido crómico, el silicato sódico, las lejías residuales de sulfito o la pez de sulfito, así como otras

25

30 materias orgánicas.

32291



Los ladrillos pueden ser también calcinados en un horno, antes de ser empleados.

Siempre que en la presente relación se habla de la cantidad de ferrito dicálcico (C_2F) contenida en la magnesia calcinada del tipo I, debe entenderse que esta cantidad se determina calculando primeramente la cantidad de cal que es precisa para la combinación con el ácido silícico existente para formar C_2S , descontándose esta cantidad de la cantidad total de cal existente, para determinar la cantidad en el exceso de cal disponible. De este exceso de cal se supone entonces, que reacciona primeramente con el óxido de hierro para formar C_2F , mientras que un posible resto de cal se sigue combinando con el ácido silícico o con el C_2S ya producido, formando C_3S . Del posible exceso residual de cal, que queda después de la reacción de la totalidad del ácido silícico formando C_3S , se supone que representa la cal libre o sin combinar. En la mayoría de los casos, la pequeña cantidad de arcilla (A) posiblemente existente, formará ferrito de aluminio tetracálcico, pero en la presente relación se considera esta cantidad como incluida en la cantidad calculada de C_2F .

Los ladrillos o masas de acuerdo con el invento, están destinados, en primer término, para el revestimiento de convertidores con soplado de oxígeno, pero pueden, no obstante, ser empleados también en los lugares o para los fines, en los que o para los que encuentran aplicación ladrillos o masas de dolomía o magnesita dolomítica, aglomerados con alquitrán, tales



como, por ejemplo, los empleados en lugar de grandes bloques para la reparación de paredes de hornos de arco eléctrico o para la fabricación de tales u otros bloques.

5 Los anchos de malla indicados, se refieren al juego americano de tamices Tyler y los datos porcentuales a por cientos en peso.

 Siempre que en esta relación se hable de una magnesia calcinada para la fabricación de un material refractario, aglomerado con un aglutinante químico, debe emplearse para este fin, con preferencia, un material granulado calcinado con un peso de grano por unidad de volumen de alrededor de 3,05 a 3,40. En el caso de la magnesia calcinada para la fabricación de productos refractarios, conglomerados con alquitrán, puede ser ventajoso el emplear granulaciones de un peso de grano por unidad de volumen inferior, por ejemplo, granulaciones con un peso de grano por unidad de volumen de aproximadamente 2,9 a 3,1. Estas granulaciones tienen una mayor porosidad y absorben el alquitrán o la pez, haciendo así posible una mejor fijación del coque.

10

15

20

 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 9 de Noviembre de 1961, bajo el Nº 151.151 y 17 de Noviembre de 1961, bajo el Nº 153.205, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

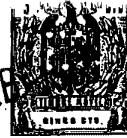
25



5 Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de la presente solici-
tud de Patente de Invención en España, por VEINTE
años, son los siguientes:

10 1.- Un procedimiento para la fabricación de la-
drillos y masas básicos refractarios con un contenido
de magnesia para su empleo en hornos y recipientes me-
talúrgicos, especialmente de convertidores para la fa-
bricación de acero mediante soplado con oxígeno o ga-
ses que lo contienen, caracterizado por mezclarse mag-
nesia calcinada del tipo I, que contiene 65 a 90% de
15 magnesia, 4 a 20% de cal, 4 a 15% de óxido de hierro
y 0,05 a 2% de ácido silícico, si bien cuando el con-
tenido de magnesia es inferior a 80%, tiene un conte-
nido de ácido silícico de 0,05 a 5%, conteniendo esta
magnesia calcinada en equilibrio más de 7% de ferrito
20 dicálcico, con cantidades tales de un material que
contenga ácido silícico, que en la mezcla se obtenga
una proporción de 1,3 a 3,5 entre la cal y el ácido
silícico, y porque esta mezcla, en el caso de la fa-
bricación de ladrillos después de agregársele un aglu-
25 tinante líquido, se prensa bajo una presión superior
a 350 kg/cm² para formar los ladrillos.

30 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 1, caracterizado porque la magnesia calcinada
contiene cal libre y porque la proporción entre la cal
y el ácido silícico es en los ladrillos de entre 1,3



y 5,0, siendo las cantidades de cal y ácido silícico en el ladrillo suficientes, para que al calentar, formen silicato dicálcico y/o silicato tricálcico, en cantidades superiores a 8%.

5 3.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque como material que contiene ácido silícico, se emplean partículas finas de ácido silícico, de las que por lo menos el 65% tienen un tamaño de grano inferior a 325 mallas (0,044 mm).

10 4.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque como material que contiene ácido silícico, se emplea un silicato magnésico.

15 5.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque como material que contiene ácido silícico, se emplea una magnesia calcinada de otra clase (magnesia del tipo II), que contiene más de 75% de magnesia, así como ácido silícico en forma de forsterita y/o silicato cálcico magnésico, que al ser calentados sean capaces de reaccionar con la cal de la magnesia del tipo I, formando silicato tricálcico, silicato dicálcico, silicato tricálcico magnésico, o mezclas de estos compuestos.

20 6.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque como aglutinante se emplean alquitrán o pez, que hagan posible mantener la mezcla a una temperatura superior a la temperatura ambiente.

30 7.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-



cación 1, caracterizado porque como aglutinante se emplea ácido sulfúrico diluido.

8.- Un procedimiento para la fabricación de ladrillos y masas básicos refractarios.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de dieciseis hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid
12 FEB. 1963
ANEXO 1
FOR 1000

2 822 91

PPR.