



284327

284327

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "METODO PARA PREPA

RAR UNA COMPOSICION DE REVESTIMIENTO RESISTENTE AL

CALOR"

a favor de

QUIGLEY COMPANY, INC.

domiciliado en New York, N.Y. Estados Unidos.-
415 Madison Avenue.

Inventores: Raymond Jules Demaison, y Lewis Joseph
Dreyling, ambos de nacionalidad estado
unidense.

284327



Esta invención se relaciona con el mantenimiento de un techo pa
ra ciertas clases importantes de hornos industriales. En la Patente
anterior nº 242.517 se da a conocer un procedimiento que es aplicable
a varicos tipos de paredes refractarias de hormo, ya sea que se hagan
5 de sílice, magnesita, cromo-magnesia o magnesia-cromo. Este procedi-
miento y la composición han tenido un uso muy extenso.

De conformidad con la presente invención, sin embargo, se ha des
cubierto que cuando el techo o la pared del horno se construye de mag
nesia, de cromo-magnesia o de magnesia-cromo, pueden lograrse resulta
10 dos todavía más eficaces mediante una nueva composición y procedi-
miento dados a conocer en la presente. El ladrillo de cromo-magnesia
es aquel en donde el contenido de magnesia no excede de aquel del mi-
neral de cromo; Un ladrillo de magnesia-cromo es aquel en donde el -
contenido de magnesia excede a aquel de mineral de cromo.

Como se ha manifestado en dicha patente anterior, los hornos
para los cuales es aplicable particularmente esta invención, son los
hornos de fundición de acero de hogar abierto en donde se mantienen
temperaturas muy elevadas desde aproximadamente 1,538° a 1,649°C, du-
rante periodos prolongados, y los hornos reverberatorios para la fun-
20 dición de cobre en donde la temperatura varía hasta 1,538°C.

En dichos casos, las temperaturas elevadas y las condiciones
dentro del horno ocasionan que se deteriore la superficie interna del
techo o de la pared. Aún con el mantenimiento mejor disponible ante-
riormente, se requieren suspensiones y detenciones frecuentes del
25 horno para componer y remendar el ferro o la reconstrucción de la pa-
red del horno.

En la patente anteriormente mencionada, se da a conocer un pro-
cedimiento para el mantenimiento de techo rociando sobre las superfi-
cies internas del horno mientras que el horno está en funcionamiento
30 una composición de revestimiento especial que, a medida que se rocía

284327



sobre las superficies calientes, primeramente se reblandece lo bastante para hacerse adherente a dichas superficies y luego se endurece en un forro coherente refractario que es lo suficientemente cedible como para no agrietarse en respuesta a los cambios de temperatura o deteriorarse bajo condiciones atmosféricas dentro del horno.

La invención de la patente anterior puede aplicarse satisfactoriamente a paredes refractarias, ya sea que estén hechas de sílice, cromo, cromo-magnesia o magnesia.

Ahora se ha descubierto que mientras se tratan paredes de un carácter básico tal como de magnesia, de cromo-magnesia o de magnesia-cromo, todavía pueden producirse mejores resultados usando una nueva composición que reacciona sobre las paredes básicas del horno de manera de producir un forro más duradero y que permite que se hagan las reparaciones de la pared del horno a intervalos más largos. La cantidad de remiendos requerida se reduce considerablemente, y la longitud de tiempo en que el horno puede hacerse funcionar continuamente sin reconstrucción se prolonga materialmente. También es posible, si se desea, hacer funcionar el horno a temperaturas más elevadas sin deterioración indebida de las paredes.

Anteriormente, aún cuando la magnesia se había usado como material para la pared del horno debido a su punto de fusión muy elevado, no se ha encontrado práctico usarlo como material de reparación rociable, debido a que no se ha encontrado una manera práctica para hacer que se adhiera lo suficientemente y que se integre por sí a las paredes del horno.

De conformidad con la presente invención se ha descubierto que los beneficios de la invención anterior pueden asegurarse y que al mismo tiempo cantidades considerables de magnesia pueden ligarse de manera benéfica a la superficie de la pared del horno, cuando la última es de un carácter básico, en una forma para producir un material -

284327



de ferro todavía más refractario, mezclando una cantidad limitada pero considerable de magnesia con un material de mineral de cromo, tal como se da a conocer en la patente anterior.

5 Consecuentemente el invento consiste en una composición de revestimiento resistente al calor adaptada para mezclarse con agua y rociable con un lodo húmedo sobre la superficie caliente de un horno de temperatura elevada del tipo refractario básico mientras que el horno está en funcionamiento, comprendiendo dicha composición un material refractario que consiste esencialmente de una mezcla íntima de mineral
10 de cromo, magnesia libre y óxido de hierro libre, todos los citados ingredientes moliéndose finamente hasta un tamaño de grano fino apropiado para rociadura, el mineral de cromo manteniendo una cantidad predominante de cromita y la cantidad de cromita siendo prácticamente mayor que la cantidad de magnesia libre, la cantidad de magnesia libre siendo cuando menos 10 partes en peso sobre y encima de cualquier magnesia que pueda estar presente en el mineral de cromo, y el óxido de hierro libre estando presente en el mineral de cromo o añadido a la composición y representando un exceso del óxido de hierro requerido para formar un espinel de hierro-cromo, dicho óxido de hierro libre estando
15 presente en cantidad suficiente para actuar como un agente fundente tanto para el mineral de cromo como para la magnesia libre cuando el lodo húmedo se rocía sobre la pared del horno.

20 De esta manera, desde un punto de vista, en la nueva composición podemos considerar al material de la patente anterior como una matriz que lleva un contenido limitado de magnesia y uniéndolo a la pared básica del horno hasta que, bajo el calor prolongado del horno, ocurra una nueva cristalización que es todavía más refractaria que la composición anterior, y que es más resistente a la deterioración y más adherente a las paredes del horno.

30 La composición de esta invención, en su forma más eficaz, com-



284327

prende (en peso):

| | | |
|----|--|---------------------------------|
| | Mineral de cromo conteniendo una cantidad predominante de cromita | 82-92 partes |
| 5 | Oxido de hierro libre presente en el mineral de cromo o añadido a la composición (agente fundente) | 1-6 " |
| | Magnesia libre (completamente quemada o fundida) | 10-40 " |
| | Agente aglutinante | 6-12 " |
| 10 | Agente dispersante | 0,25-5 " del agente aglutinante |
| | Agente de suspensión | 1-5 partes |

La invención también comprende el mezclar dicho material con agua y rociarlo en forma de lodo sobre la pared o techo básicos del horno mientras que el horno está completamente calentado y aplicar capas delgadas sucesivas de la composición a la superficie caliente, mediante lo cual cada capa se somete al calor completo del horno, permitiendo que ocurra paso a paso la interacción entre el material del horno y el material rociado, los ingredientes de cada capa sucesiva mezclándose y entrando en unión con la superficie la cual se adhiere hasta que se forma una superficie refractaria dura, permitiendo de esta manera que se efectúe la relación intercrystalina entre el material del techo o la pared y el revestimiento sin afectar indebidamente la temperatura del techo. Esta manera de aplicar el material de revestimiento en capas muy delgadas asegura la adhesión máxima del revestimiento a la pared del horno debido a que permite que ocurra la reacción deseada a medida que prosigue el funcionamiento.

Haciendo ahora nuevamente referencia a la composición, el mineral de cromo usualmente será predominantemente una espinela de cromo de hierro, pero estos minerales por costumbre incluyen otros óxi-



1938

28

dos tales como óxido de magnesio y óxido de aluminio. Dichos minerales frecuentemente tambien incluyen óxido libre de hierro, que si está presente en las proporciones apropiadas, puede utilizarse para constituir el agente fundente. Si la cantidad es insuficiente para este fin, puede añadirse óxido de hierro adicional. En general, el MgO presente en el mineral no está en forma para servir como un sustituyente para la magnesia libre adicional requerida mediante esta nueva invención.

Debido a la presencia de magnesia libre adicional, la cantidad de óxido de hierro libre puede ser menor que en la patente anterior, y puede ser tan baja así como del 1 por ciento.

La magnesia fundida o quemada completamente de la nueva fórmula es MgO en su forma más refractaria, normalmente teniendo una temperatura de fusión de prácticamente 2,204°C. La magnesia y el cromito se suspenden en una masa plástica mediante el óxido de hierro a medida que se reblandece a las temperaturas del horno y retiene el material de cromo y a la magnesia en la pared del horno. Allí, bajo la influencia del calor del horno, el cromo y la magnesia libre de la composición y el material de la pared del horno entrarán en cierta forma de recristalización, uniendo íntimamente el material rociado con la pared básica del horno, y mezclándolos entre sí para formar una superficie muy refractaria conectada íntimamente con la pared básica del horno, pero teniendo un grado de ductilidad que permite que retenga su forma sin agrietarse o astillarse con los cambios en la temperatura del horno. El MgO libre añadido al cromo ayuda a unir el forro a la superficie de la pared, y al mismo tiempo aumenta la característica refractaria del forro mismo.

La química no es totalmente clara pero es sabido que estos óxidos de la fórmula, cuando están bajo temperaturas elevadas, forman ya sea ácidos mezclados o forma soluciones de un óxido en otro y es-

284337



5 los óxidos mezclados son muy refractarios. Una explicación posible puede incluir una recristalización o solución de cristal entre el contenido de cromo, la magnesia y los óxidos de la pared del horno, en combinación con el óxido de hierro. La formación cristalina que se efectúa a estas temperaturas elevadas no puede determinarse con precisión, pero sólo puede sugerirse de los resultados extraordinarios que siguen a la adición de la cantidad mencionada de MgO a la mezcla predominantemente de cromita.

10 El agente aglutinante, como en la patente anterior, es uno o más de los aglutinantes convencionalmente conocidos tal como los silicatos de sodio. Su relación de sosa a silicato puede ser de aproximadamente 1 ó 2, pero preferiblemente es de 1 a 1,9, es decir $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.9 \text{SiO}_2$, pero hay disponibles otros aglutinantes tales como $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ y $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.2 \text{SiO}_2$.

15 El agente dispersante, también como en la patente anterior, se añade preferiblemente y puede ser

- (a) Un agente convencional conocido o
- (b) sales metálicas del ácido amilo-sulfónico o
- (c) productos de petróleo sulfonado

20 Este agente dispersante mejora la acción del elemento aglutinante, cooperando para hacer que el aglutinante sea más adhesivo y coherente.

25 También se añade un agente de suspensión tal como la arcilla coloidal, o un agente de suspensión orgánico como la carboximetilcelulosa.

 Las proporciones de los ingredientes refractarios de las composiciones de revestimiento pueden ajustarse o variarse dependiendo de la temperatura del horno y de otras condiciones de su uso.

30 La presente invención incluye el descubrimiento de que para los mejores resultados las proporciones correctas de componentes en la com

284327



5 posición química del material refractario deben ajustarse u ocasionarse que varien, dependiendo de ciertos factores incluyendo primeramente, la temperatura de la superficie del horno al tiempo que el material refractario se aplica, en segundo lugar la temperatura más elevada a la cual el revestimiento refractario se someta bajo condiciones de funcionamiento, y, en tercer lugar, la composición real del material refractario de forro de la superficie del horno.

10 Al preparar el material refractario, los ingredientes se pulverizan finamente y se mezclan completamente en proporciones apropiadas. Debe entonces añadirse suficiente agua para rendir la fluidez deseada, dándole una gravedad específica de aproximadamente 2,2 a 2,6. La digestión del lodo se ayuda si se calienta.

15 El procedimiento del tratamiento del techo puede efectuarse mediante el aparato convencional del cual un artículo importante es la llamada pistola de aspersión o pistola refractaria, los principios de las cuales se muestran en la patente estadounidense concedida a Bodfish, nº 1.574.183 del 23 de Febrero de 1926, estando ésta u otras semejantes adaptada para proteger al material refractario, bajo observación y control, a manera de cubrir metódicamente todas las superficies afectadas o expuestas.

25 Cuando la composición refractaria nueva se pone en contacto con la superficie refractaria básica de la pared del horno bajo temperatura de funcionamiento, el óxido de hierro libre con los agentes aglutinantes resulta en una fusión localizada y limitada. Dicha fusión prosigue hacia un estado de un líquido altamente gelatinoso pero solamente hasta que la relación que cambia siempre de los óxidos de metal libres a los refractarios dentro de la composición refractaria y aquellos de los cuales está compuesta la pared se convierte de manera tal que se efectúa la solidificación sobre la superficie del techo o de la pared. Entonces hay una redistribución de los compuestos y esta so-

5

10

15

30

25

30

284327



lidificación es el punto final de la reacción, siendo el resultado de que se forma una ligadura calcinada o química fundida entre los refractarios y la pared del material de revestimiento.

Como un ejemplo del uso del mineral de cromo comercial como base para la composición refractaria, podemos tomar en consideración un mineral que tiene el siguiente ensayo:

MUESTRA A

| | | |
|--------------------------------|-------|--------|
| Cr ₂ O ₃ | _____ | 44,5 % |
| FeO | _____ | 25,4 % |
| MgO | _____ | 10,6 % |
| Al ₂ O ₃ | _____ | 14,6 % |
| Otros | _____ | 4,9 % |

La formación de un espinel con 44,5 partes de Cr₂O₃ se unirá dentro de 20,9 partes del FeO, dejando 4,5 partes de FeO libre.

El exceso de hierro libre está dentro de la escala del óxido de hierro libre especificado (de 1 a 6 por ciento) de manera que no necesita añadirse más óxido de hierro.

Tomando en consideración otra:

MUESTRA B

| | | |
|--------------------------------|-------|--------|
| Cr ₂ O ₃ | _____ | 45,4 % |
| FeO | _____ | 15,1 % |
| MgO | _____ | 13,6 % |
| Al ₂ O ₃ | _____ | 13,8 % |
| Otros | _____ | 12,1 % |

La formación del espinel de cromo con 45,4 partes de Cr₂O₃ requeriría 21,4 partes de FeO. Hay por lo tanto una carencia de 6,3 partes de FeO para formar el espinel y consecuentemente no hay óxido de hierro libre.

Una composición refractaria usando esta procedencia de cromita, por lo tanto, requeriría 6,3 partes de FeO para completar el espinel mas



2

1 a 6 partes de FeO libre. Es decir, una adición de 7,3 a 12,3 partes de FeO.

Un mineral de cromo puede contener variaciones naturales en proporciones y desintegración de un análisis del tipo del Ejemplo A en las proporciones de cada uno de los óxidos de metal, ignorando - cualquier SiO₂ eventual, la escala puede ser de la manera siguiente, en partes o porcentajes:

| | |
|--------------------------------------|---------|
| Cr O ₂ ³ _____ | 25 a 50 |
| FeO _____ | 10 a 25 |
| Al ₂ O ₃ _____ | 8 a 26 |
| MgO _____ | 5 a 20 |

El material refractario de la nueva composición de cualquier fórmula, debe pulverizarse finamente, siendo satisfactorias las siguientes escalas de tamaño de partículas como un ejemplo:

| | <u>De</u> |
|--|-----------|
| Para permanecer sobre un tamiz de malla 100 — | 20 a 40 % |
| Para permanecer sobre un tamiz de malla 200 — | 40 a 55 % |
| Para pasar a través de un tamiz de malla 200 - | 45 a 60 % |

EJEMPLO TIPICO DE TRABAJO

| | |
|---|-----------|
| Mineral de Cromo conteniendo una cantidad pre- dominante de Cromita _____ | 87 partes |
| Magnesia libre (Quemada completamente o fundi- da) _____ | 30 " |
| Agente aglutinante — (Na ₂ O 1.9 SiO ₂) _____ | 6 " |
| Agente dispersante (Santomerse #1) _____ (como parte del agente aglutinante) | 0,3 " |
| Agente de suspensión (Arcillo Coloidal) _____ | 1 " |
| Agua suficiente para dar por resultado una gra- vedad específica de 2.3. | |

El Mineral de Cromo que vaya a usarse en esta composición será

28432



el especificado bajo el Ejemplo A de manera que no habrá adición de óxido de hierro libre y el exceso quedará dentro de las partes manifestadas contenidas en el mineral de cromo.

La clasificación de tamaños de grano que vayan a usarse en los materiales refractarios anteriormente citados debe ser de la siguiente:

- Para permanecer sobre un tamiz de malla 100 ----- 24 %
- Para permanecer sobre un tamiz de malla 200 ----- 23 %
- Para pasar a través de un tamiz de malla 200 ----- 53 %

Habiendo descrito la invención se considera como una novedad y, por lo tanto se reclama como propiedad lo contenido en las siguientes

REIVINDICACIONES

1ª.- Método para preparar una composición de revestimiento resistente al calor adaptada para mezclarse con agua y rociable como un lodo húmedo sobre la superficie caliente de un horno de temperatura elevada del tipo refractario básico mientras que el horno está en funcionamiento, caracterizado porque comprende mezclar íntimamente mineral de cromo, magnesia libre y óxido de hierro libre, moliéndose finamente todos los citados ingredientes hasta un tamaño de grano fino apropiado para rociadura, conteniendo el mineral de cromo una cantidad predominante de cromita y siendo la cantidad de cromita prácticamente mayor que la cantidad de magnesia libre, siendo la cantidad de magnesia libre cuando menos 10 partes en peso de la composición sobre y encima de cualquier magnesia que pueda estar presente en el mineral de cromo, y estando presente el óxido de hierro libre en el mineral de cromo o añadido a la composición y representando un exceso del óxido de hierro requerido para formar un espinel de hierro-cromo, dicho óxido de hierro libre estando presente en cantidad suficiente para actuar como un agente fundente tanto para el mineral de cromo como para la magnesia libre cuando el lodo húmedo se rocía sobre la pared del horno.

284327



2º.- Método para preparar una composición de revestimiento resistente al calor de conformidad con lo reivindicado en la cláusula 1ª, caracterizado por incluir una cantidad suficiente de un agente de suspensión para ayudar a rociar el lodo sobre la superficie del horno.

3º.- Método para preparar una composición de revestimiento resistente al calor de conformidad con lo reivindicado en la cláusula 2ª, caracterizado en que el agente de suspensión comprende de una a seis partes en peso de la composición.

4º.- Método para preparar una composición de revestimiento resistente al calor de conformidad con lo reivindicado en cualquiera de las cláusulas 1ª, 2ª o 3ª, caracterizado por incluir una cantidad suficiente de un agente aglutinante para ayudar a unir preliminarmente las partículas sólidas a la superficie del horno cuando el horno se rocía sobre la misma.

5º.- Método para preparar una composición de revestimiento resistente al calor de conformidad con lo reivindicado en la cláusula 4ª, caracterizado en que el agente aglutinante comprende de 6 a 12 partes en peso de la composición.

6º.- Método para preparar una composición de revestimiento resistente al calor de conformidad con lo reivindicado en cualesquiera de las cláusulas que anteceden, caracterizado por incluir un agente dispersante en cantidad suficiente para modificar el agente aglutinante y ayudar a la ligazón preliminar de las partículas sólidas a la superficie del horno.

7º.- Método para preparar una composición de revestimiento resistente al calor de conformidad con lo reivindicado en cualesquiera de las cláusulas que anteceden caracterizado en que el material refractario comprende de 82 a 92 partes en peso de mineral de cromo y de 10 a 40 partes en peso de magnesia libre.

8º.- Método para preparar una composición de revestimiento re-



284327

sistente al calor de conformidad con lo reivindicado en la cláusula 7ª, caracterizado en que el material refractario también comprende de 1 a 6 partes en peso del óxido de hierro libre.

5 9ª.- Método para preparar una composición de revestimiento resistente al calor de conformidad con lo reivindicado en cualesquiera de las cláusulas que anteceden, caracterizado en que el tamaño del grano del material refractario es tal que del 20 por ciento al 40 por ciento permanecerán sobre un tamiz de malla 100, del 40 por ciento al 55 por ciento, permanecerán sobre un tamiz de malla 200 y del 45 por ciento al 60 por ciento, pasarán a través de un tamiz de malla 200.

10 10ª.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "METODO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE REVESTIMIENTO RESISTENTE AL CALOR".

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria que consta de trece páginas escritas a máquina.

Madrid, 19 de Enero de 1963

ALFONSO UNGRIA

P.P.