



287075

287076

MEMORIA DESCRIPTIVA

PARA UNA PATENTE DE INVENCION POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA  
A FAVOR DE COMPAGNIE DES ATELIERS ET FORGES DE LA LOIRE  
(ST CHAMOND - FIRMINY - ST ETIENNE - JACOB-HOLTZER), DE  
NACIONALIDAD FRANCESA, DOMICILIADA EN PARIS (FRANCIA) -  
12, RUE DE LA ROCHEFOUCAULD.

s o b r e :

"Procedimiento de fabricación de productos refractarios  
porosos".

-----

En metalurgia, y más generalmente en todas las in-  
dustrias de fundición, es de interés poder disponer no  
tan sólo de refractarios compactos, sino también de re-  
fractarios porosos resistentes a temperaturas elevadas.

5 Una de las aplicaciones de este tipo de producto -  
refractario, muy especialmente de interés en metalurgia,  
es el insuflado de gas que atraviesa sucesivamente el -  
refractario poroso y un metal líquido sobre el que deben  
actuar los gases insuflados. El mantenimiento en ser- -  
10 vicio de un producto refractario poroso, en contacto -



287076

con un metal líquido, resulta por lo general mediocre.

En efecto, en condiciones iguales, la cohesión de un refractario poroso es inferior que la de un refractario compacto, y necesita por consiguiente el establecimiento de enlaces cerámicos más sólidos que los que se necesitan para un producto compacto. Ahora bien, ya para este último se presenta un inconveniente bien conocido:

a) Si la vitrificación tiene lugar a temperatura relativamente baja, esta temperatura es fácilmente accesible, incluso hasta dentro, pero la refractabilidad será regular en la pieza.

b) Si el producto refractario tiene una composición tal que la vitrificación no puede producirse más que a temperatura elevada, la cocción tiene peligro de resultar difícil, pudiendo ocurrir que la temperatura de la parte más interna de la pieza no alcance la temperatura de vitrificación. Por el contrario, si esta última se alcanza verdaderamente, la refractabilidad de la pieza será excelente.

La finalidad de la presente invención es la de proporcionar a refractarios porosos, cuya cohesión en frío no origina dificultad alguna, una cohesión en caliente igualmente excelente, para un tratamiento durante la cocción, originando en la superficie de los granos del agregado una temperatura muy elevada que asegura una vitrificación eficaz a alta temperatura.

A tales efectos, la presente invención tiene por objeto procedimientos de fabricación de productos refractarios porosos, con elevada refractabilidad, los cuales con



287076

sisten en mezclar un agregado con elevado punto de fusión, desprovisto de galletas, con un constituyente refractario que asegure, en frío ó a baja temperatura, -  
5 una cohesión suficiente hasta el tratamiento ulterior, y con un polvo que contenga por lo menos un metal; en verter esta mezcla en un molde, dejarla que adquiera su cohesión en frío, extraer la pieza obtenida en el molde de éste, colocarla en un horno acondicionado a una temperatura conveniente, y en insuflar el oxígeno ó un gas  
10 oxidante a través de la pieza porosa durante su cochura en el horno, de forma que el calor desprendido por la oxidación del polvo metálico permita obtener una ligazón cerámica especialmente resistente, a consecuencia de la vitrificación a elevada temperatura de los grados del  
15 agregado.

Conforme a una característica particular de la presente invención, el polvo metálico que se ha de oxidar durante la cochura de la pieza porosa es tal, que el óxido formado en los intersticios de los granos del agregado que tiene un punto de fusión elevado, no provoca vitrificación alguna en fase líquida, sino que el calor -  
20 desprendido por su formación, origina una vitrificación superficial de los granos del agregado, que se puede calificar de vitrificación por activación de superficie, y que da origen a una unión cerámica de alta refractabilidad. A manera de ejemplos, que no son limitativos, de los citados polvos de oxidar, se puede citar: un polvo metálico conteniendo zirconio, un polvo mixto metal-óxido, un polvo conteniendo aluminio y un polvo conteniendo  
30 cromo.



287076

Conforme a una variante de la presente invención, el polvo metálico a oxidar durante la coadura de la - pieza porosa es tal, que el óxido formado en los inters-  
5 ticios de los granos del agregado tiene la misión de - fundente, combinándose a los constituyentes iniciales, e implica una disminución de la temperatura de fusión de estos constituyentes, permitiendo obtener un enlace cerámico en fase líquida. A manera de ejemplo no limita-  
10 tivo, el citado polvo metálico a oxidar puede, ser conforme a la invención, un polvo de hierro pulverulento, o bien un polvo de ferro-silicio.

La invención se refiere en particular a refractarios porosos formados por una mezcla de un agregado con elevado punto de fusión, desprovisto de galletas, y de una "barbotina" de aluminio, que se obtiene atacando al ácido de un  
15 polvo fino de aluminio, en forma que se realice un pH conveniente y se obtenga por depósito un gel de aluminio activado. Una mezcla de tal clase podría llevar la asociación de un polvo metálico.

20 La invención se refiere igualmente, considerándolo - como productos industriales nuevos, a los productos obtenidos por los procedimientos de fabricación mencionados anteriormente.

Según se comprende, los procedimientos que constituyen el objeto de la presente invención tienen todos en -  
25 común la creación de puntos calientes en el seno de la - masa refractaria porosa, mediante la oxidación de un polvo metálico, durante la coadura, en forma que se eleve - la temperatura de cocción de la pieza refractaria hasta  
30 el interior, pero que la temperatura de vitrificación -- del agregado, a pesar de que se eleve, pueda alcanzarse



al menos en la superficie de los granos, con o sin vitri-  
ficación en la fase líquida.

Con objeto de comprender mejor la presente invención  
se describirán a continuación, a modo de ejemplos de rea-  
lización no limitativos, algunas formas de ejecución.

Primer medio de realización:

Se trata de moldear una pieza de hormigón poroso,  
que no tiene parte alguna estanco, y hacerla sufrir el -  
tratamiento de coadura que se va a describir.

He aquí a manera de ejemplo, dos composiciones de mez-  
clas posibles, entre otras muchas:

a) Mezcla de refractabilidad media:

- agregado: silicato de aluminio calcinado ó "chamotte"

$Al_2O_3SiO_2$  de 42 %  $Al_2O_3$

15	granulometría	< 0'5 mm	0 %
		0'5 á 1'0 mm	30 %
		1'0 á 2'0 mm	35 %

-aglutinante hidráulico: aluminato de cal

	$Al_2O_3$	40 %	8 %
20	$CaO$	40 %	8 %
	$SiO_2$	10 %	2 %
	$Fe_2O_3$	10 %	2 %
		<u>100 %</u>	

-polvo metálico: ferro-silicio

25	Si	75 %	
	Fe	<u>25%</u>	
		100 %	

-agua de combinación 13 %  
100 %

30 b) mezcla con refractabilidad elevada:



287076

	- agregado: magnesia o cromo magnesia	
	granulometría	< 0'5 mm                      0 %
		0'5 á 1'0 mm                    29 %
		1'0 á 2'0 mm                    45 %
5	aglutinante	
	- hidráulico: aluminato de cal	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70%                              11'5 %
	CaO	28%                              4'5 %
	Impurezas	< 2%                            < 0'5 %
10	- polvo metálico: "mixto" óxido-metal	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cr	1'5 %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50%
	Cr	50%
	-agua de combinación	<u>8'0 %</u>
15		100 %

Preparación

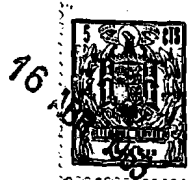
Los diferentes constituvos deben ser amasados duran  
 te mucho tiempo y cuidadosamente, después de haber reci-  
 bido la proporción de agua indicada, ya que una buena ho  
 mogeneización de la pasta es de mucha importancia.

El moldeado se hace a mano, mediante simple compre-  
 sión ó sin recurrir a la vibración ni a fuertes presio-  
 nes de moldeado.

Una vez que la pieza se ha endurecido, es decir 4 ó  
 5 horas después de la amasadura, ésta se saca del molde y  
 se sumerge durante 24 horas, con el fin de evitar cierta  
 evaporación del agua necesaria a la combinación que pro-  
 cede de la toma hidráulica.

Cochura

No existen inconvenientes en proceder a la cochura



287076

después que la pieza se saca del agua; sin embargo, es necesario tomar la precaución de calentar lentamente en una primera fase, para permitir la evacuación progresiva del agua.

5           Por ejemplo, se indica un palier a una temperatura próxima a los 400 °C. La longitud de este palier depende del volumen de la pieza, y puede variar desde aproximadamente en una hora, para piezas de 10 dm<sup>3</sup>, a algunos minutos para las piezas pequeñas.

10           A continuación, en la segunda fase de la cochura, la variación del calentamiento es más rápida, hasta alcanzar la temperatura de vitrificación, es decir 1150°C, para el ejemplo dado como "refractabilidad media", y 1450°C para el ejemplo de mezcla con refractabilidad elevada.

15           El barrido del horno mediante oxígeno y un gas oxidante comienza cuando se inicia esta segunda fase y, a la temperatura de vitrificación, la cochura en atmósfera oxidante se prolonga durante unos 30 minutos (para piezas de 10 dm<sup>3</sup>). El tiempo total de cochura, así como la duración del mantenimiento de la temperatura de vitrificación, son ambos proporcionales al volumen de la pieza.

20           Cuando se produce el enfriamiento, no es necesario tomar precaución particular alguna, y la pieza sale directamente del horno.

25           Segunda forma de realización:

30           Se trata de moldear una pieza de hormigón destinado para que sirva para insuflar un gas y para canalizar la salida. A tales fines, el gas entra a presión en el centro poroso de la pieza refractaria, por uno o varios orificios, y sale de allí por, al menos, una cara permeable



287076

mientras que las demás caras son perfectamente estancos.

5 Esta condición de estanco de algunas paredes se obtiene conforme a una técnica de moldeo conocida, gracias a una capa de hormigón desprovisto de porosidad, que se derrama en los lugares convenientes, de forma tal que la toma hidráulica de la capa estanco y la de la parte interna porosa sean simultáneas, y aseguren así las propiedades mecánicas idénticas que las de un hormigón monolítico.

10 En esta segunda forma de realización conforme a la invención, se recuera un tratamiento de la pieza durante la cochura diferente del tratamiento mencionado en el primer modo. En efecto, cuando se trata de una pieza porosa por completo, mediante un sencillo barrido o limpieza de oxígeno o de gas oxidante en el horno de cocción, se consigue oxidar el polvo metálico que entra en la composición del hormigón. No sucede lo mismo en presencia de paredes estanco; entonces, es necesario insuflar oxígeno o el gas oxidante, en el seno mismo de la pieza, para obtener esta misma oxidación hasta el interior, conforme -- se dice posteriormente.

25 La mezcla que constituye la parte porosa puede tener indiferentemente una de las dos composiciones indicadas anteriormente en la primera forma de realización. Para las paredes estanco, la composición es, por ejemplo, la siguiente:

-agregado: silicato de aluminio calcinado o "chamotte"

$Al_2O_3$   $SiO_2$  de 42%  $Al_2O_3$

30	Granulometría:	0 á 0'2 mm	27 %
		0'2 á 0'5 mm	17 %
		0'5 á 1'0 mm	12 %



287076

-aglutinante hidráulico: aluminato de cal

	$Al_2O_3$	40 %	10'5 %
	CaO	40%	10'5 %
	$SiO_2$	10 %	3'0 %
5	$Fe_2O_3$	10 %	3'0 %

-agua de constitución

(Se observa la ausencia de polvo metálico, no interesando de éste más que la parte porosa).

10 La amasadura de los dos hormigones se hace simultáneamente.

Una técnica de moldeado conocida consiste en disponer de un molde provisto de un forro amovible, cuya técnica funciona de la manera siguiente:

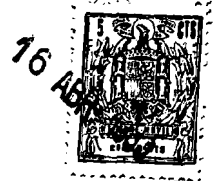
15 1ª).- El hormigón desprovisto de porosidad se depositará entre el molde y el forro hasta un nivel predeterminado, de forma tal que se obtenga un revestimiento estanco.

20 2ª).- El forro se levantará progresivamente mientras se llena el interior del mismo con el hormigón poroso; mientras dura esta operación, se produce un apisonado energético.

25 3ª).- La cara superior ( en posición de vaciado) se obtura en seguida con una capa de hormigón compacto, teniendo cuidado de reservar por lo menos un orificio para la admisión del gas a insuflar a través de la parte porosa.

Procediendo de esta manera, la toma de los dos hormigones tiene lugar simultáneamente.

30 A continuación, tiene lugar el ciclo de vaciado o sacar del molde, inmersión, cochura, siguiendo el mismo



287076

procedimiento que para la primera forma de realización.

5 Sin embargo se debe prever que haya en una de las paredes del horno de cochura un tubo, unido por un lado a la fuente del oxígeno o del gas oxidante, y por el otro, mediante una unión conveniente, al orificio de -- admisión de gas previsto en la pieza de moldeo.

10 De esta forma, al comienzo de la segunda fase de cochura, sin practicar por completo el barrido del horno con el oxígeno o el gas oxidante, conforme se indicó en el primer medio de realización, se admite el oxígeno o el gas oxidante, por intermedio del tubo de alimentación, al corazón o interior mismo de la parte porosa, para obtener la oxidación requerida del polvo metálico. Como en el caso precedente, el enfriamiento de la pieza no  
15 necesita precaución alguna en particular.

3º modo de realización:

20 Se trata de moldear una pieza refractaria porosa, formada por una mezcla de una "barbotina" de aluminio y de un apisonado aluminoso, haciendo sufrir a esta pieza el tratamiento de cochura que se describe a continuación. Esta barbotina se obtiene atacando el ácido con un polvo fino de aluminio, de manera que se obtenga un pH conveniente y, por depósito, gel de aluminio activado.

25 La composición de la mezcla es la siguiente: apisonado constituido por corindón blanco  $Al_2O_3$  : 74 % conforme a la granulometría siguiente:

	< 0'5 mm	0 %
	0'5 á 1 mm	65 %
	1' - á 2 mm	35 %
30	- barbotina de aluminio	24 %



237076

- polvo metálico	2 %
(ferro-silicio : Si 75 %	
Fe 25 %	
100 %	100 %

5  
10  
15  
20  
25  
30

La preparación de la pieza se hace así:

Después del amasamiento y homogeneización de la pasta, la mezcla se moldea a mano o con prensa, en un molde metálico. Se recomienda evitar la vibración.

La pieza no vaciada se pone en seguida en un horno para estofar o secar. Durante esta operación, la temperatura no debe exceder de 150°C.

El tiempo del tratamiento depende de la importancia de la pieza; se puede prolongar durante 48 horas, para una pieza de 40 a 50 kilos.

Quando se ha producido el enfriamiento, la pieza, pese a que aún es frágil, se extrae del molde, después se introduce en un horno cuya temperatura se eleva en seguida lentamente (100°C por hora), hasta alcanzar 1200 a 1300°C; para una pieza de 50 kg, el mantenimiento a esta temperatura dura unas 24 horas. Durante esta fase de la cochura a temperatura máxima, se realiza un barrido del horno, con oxígeno ó un gas oxidante, durante por lo menos 30 minutos. El enfriamiento se realiza en seguida lentamente en forma escalonada, durante unas doce horas.

La pieza se puede sacar del horno en seguida; ha adquirido una resistencia suficiente para que se pueda manipular sin peligro de que se deteriore.

Queda bien entendido que se podrá, sin salir del ámbito de la invención, imaginar variantes y perfeccionamientos de detalles, lo mismo que considerar la utilización de



237076

medios equivalentes.

N O T A

En resumen: la invención recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

5           1ª.- Procedimiento de fabricación de productos refractarios porosos, de elevada refractabilidad, que consiste en mezclar un agregado de elevado punto de fusión, desprovisto de galletas con un constituyente refractario que asegura, en frío o a baja temperatura, una cohesión suficiente hasta el tratamiento ulterior, y con un polvo conteniendo por lo menos un metal, vaciado esta mezcla en un molde, dejándola adquirir su cohesión en frío, extrayendo del molde de la pieza así obtenida, colocándola en un horno acondicionado a una temperatura conveniente, insuflándolo de oxígeno o de un gas oxidante a través de la pieza porosa durante su cocción en el horno, en forma tal que el calor -- desprendido por la oxidación del polvo metálico, permita -- obtener una ligazón cerámica especialmente resistente, debido a la vitrificación a elevada temperatura de los granos del agregado.

20           2ª.- Procedimiento de fabricación de productos refractarios porosos conforme a la reivindicación 1ª, que destaca en especial por los puntos siguientes, tomados por separado o en diversas combinaciones:

25           a) El polvo metálico a oxidar durante la cocción de la pieza porosa es tal que el óxido formado en los intersticios de los granos del agregado con un punto de fusión elevado, no da origen a vitrificación alguna en la fase líquida, sino que el calor desprendido por su formación provoca una vitrificación superficial de los granos del agregado, que puede

30



287076

calificarse como de vitrificación por activación de superficie, y que genera una ligazón cerámica de elevada refractabilidad.

5 b) El polvo metálico a oxidar según a) contiene zirconio.

c) El polvo metálico a oxidar según a) es un polvo -- mixto metal-óxido.

d) El polvo metálico a oxidar según a) contiene aluminio.

10 e) El polvo metálico a oxidar según a) contiene chromo.

f) El polvo metálico a oxidar durante la cochura de la pieza porosa es tal, que el óxido formado en los intersticios de los granos del agregado realiza su misión de fundente, combinándose a los constituyentes iniciales, e implica una disminución de la temperatura de fusión de los citados constituyentes, permitiendo obtener una ligazón cerámica en la fase líquida.

20 g) El polvo metálico según f) es un polvo de hierro - pulverulento.

h) El polvo metálico según f) es un polvo de ferro-silicio.

3ª.- Procedimiento de fabricación de productos refractarios, de elevada refractabilidad, que consiste en mezclar un agregado de elevado punto de fusión, desprovisto de galletas, con una "barbotina" de aluminio, que se obtiene mediante el ataque que sufre del ácido de un polvo de aluminio en forma que se obtenga un pH conveniente y un gel de aluminio activado, por depósito; vaciando esta mezcla en un molde, dejándola adquirir su cohesión en frío, extrayendo del -  
30 molde, la pieza así obtenida, y colocándola en un horno - -



287076

acondicionado a una temperatura conveniente para asegurar la vitrificación.

5 4º.- Procedimiento de fabricación de productos refractarios porosos conforme a las reivindicaciones 1ª, 2ª y 3ª, en el que se añade al agregado y a la "barbotina" de aluminio un polvo metálico, se vierte esta mezcla en un molde, se la deja adquirir su cohesión en frío, se extrae la pieza así obtenida, se la coloca en un horno acondicionado a una temperatura conveniente, se insufla el oxígeno o un gas oxidante a través de la pieza porosa durante su cocción en el horno, de forma que el calor desprendido por la oxidación del polvo metálico permita obtener una ligazón cerámica especialmente resistente, debido a la vitrificación a elevada temperatura de los granos del agregado.

10 5ª.- "Procedimiento de fabricación de productos refractarios porosos".

15 Según se describe en esta memoria que consta de -- CATORCE hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 ABR. 1963

CARLOS FERNANDEZ CANDELAS

REGISTRO DE PATENTES