

312058

21 ABR. 1965

P.- 28.990

Dr. L/L 1053
"Simultan-Kombination"



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHE MAGNESIT
AKTIENGESELLSCHAFT, entidad austriaca, establecida en
Radenthein, Kärnten, Austria, por:
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE LADRILLOS REFRA-
TARIOS"

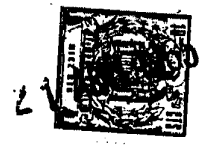
El invento concierne a un procedimiento para la
fabricación de ladrillos refractarios de magnesita-cromo
y cromo-magnesita, y tiene como fin proporcionar ladri-
llos de esta clase que se pueden emplear en estado no co-
5 cido o cocido, teniendo lugar la cocción de los ladrillos,
en el caso últimamente citado, a temperaturas de 1500 a
1600°C, y siendo los ladrillos de magnesita-cromo y cromo
-magnesita muy cocidos o recocidos, es decir los cocidos
a temperaturas por encima de 1700°C, por lo menos equiva-
10 lentes. Otro fin del invento consiste en fabricar ladri-



21

llos de magnesita y cromo-magnesita, que, en lo que se refiere a la resistencia a la compresión a alta temperatura, resistencia a la compresión en frío, la resistencia a la compresión bajo flexión, la resistencia a la abrasión, la resistencia contra el ataque de las escorias y a otras propiedades, son apropiados en medida sobresaliente para el revestimiento de hornos industriales, especialmente para el revestimiento de paredes y cubiertas de hornos Siemens-Martin y otros hornos metalúrgicos.

El invento se basa en el descubrimiento de que todos estos fines se pueden lograr cuando se parte de un producto sinterizado que ha sido obtenido por cocción en común a una temperatura mínima de los materiales que contienen óxido de cromo y los que proporcionan óxido de magnesio, empleados como materiales de partida para la fabricación de los ladrillos, y utilizando determinadas disposiciones en lo que se refiere a la granulación de los materiales de partida y a la composición de la carga a sinterizar. Basándose en este descubrimiento, el invento concierne a un procedimiento para la fabricación de ladrillos refractarios de magnesita-cromo y cromo-magnesita, en el que los materiales que contienen óxido de cromo, especialmente cromita, son mezclados con magnesita, eventualmente con magnesita sinterizada, u otros compuestos de magnesio naturales o sintéticos, que en la cocción proporcionan óxido de magnesio y que, preferiblemente después de la configuración en briquetas, son sinterizados sin fundir a temperaturas como mínimo de 1700°C, y seguidamente este material sinterizado es granulado y, en caso necesario después de la adición de magnesita sinterizada,



es configurado en ladrillos, estando caracterizado este procedimiento por la combinación de otras medidas, consistentes en que:

5 a) para la fabricación del material sinterizado como mínimo el 65%, y preferiblemente como mínimo el 80%, de los materiales que contienen óxido de cromo, están presentes en un tamaño de grano por encima de 0,12 mm.

10 b) por el contrario, la magnesita o los materiales que proporcionan óxido de magnesio tienen un tamaño de grano por debajo de 0,12 mm., preferiblemente como máximo de 0,10 mm. y

c) el material sinterizado tiene un contenido en ácido silícico como máximo de 5,5%, preferiblemente como máximo de 4,5%, y

15 d) una proporción de cal a ácido silícico como máximo de 0,6 y preferiblemente como máximo de 0,35.

Solo por utilización en común de todas estas disposiciones, y simultáneo mantenimiento de la temperatura mínima citada de 1700°C, para la fabricación del producto sinterizado, es posible obtener ladrillos que tienen las propiedades favorables antes citadas. Para mayor aclaración del invento se puede exponer lo siguiente:

20

Los ladrillos de magnesita-cromo y cromo-magnesita recocidos, es decir los cocidos a temperaturas por encima de 1700°C, tienen propiedades sobresalientes y son claramente superiores a los ladrillos de por sí conocidos de composición de por sí igual, que han sido cocidos a temperaturas más bajas. Esto se pudo atribuir a que por la cocción a alta temperatura se produce una íntima unión entre la cromita y la periclasa, de manera que resulta un

25

30



tipo de material cerámico homogéneo, en el que las partículas de periclasa son en cierto modo prensadas sobre los granos de cromita, resultando las partículas de periclasa y de cromita unidas entre sí con una superficie correspondientemente mayor o, por así decirlo, son soldadas, y no son separadas entre sí ni siquiera en la molienda; más aún, incluso al moler y/o triturar tales productos de sin-
5 terización no tiene lugar una fractura entre la cromita y la periclasa, sino, independientemente de los puntos de
10 contacto de estos dos materiales, a través del grano calcinado. Esto no se verificaba en los ladrillos hasta ahora conocidos de magnesita-cromo y cromo-magnesita, que han sido calcinados a una temperatura más baja. En estos ladrillos las partículas de periclasa están unidas con los
15 granos de cromita prácticamente solo en puntos de contacto aislados y de esta forma están unidos de forma esencialmente más relajada que en los ladrillos recocidos y aparece una fractura eventual entre las partículas de cromita y las partículas de periclasa que están eventualmen-
20 te en contacto con éstas. Aunque los ladrillos de magnesita-cromo y cromo-magnesita recocidos son favorables con relación a sus propiedades, hay que tener en cuenta, sin embargo, que una cocción a alta temperatura desde el punto de vista técnico está ligada con considerables dificultades. Para una tal cocción se debe emplear un horno de
25 cámara apropiado, ya que los ladrillos a recocer no pueden ser cocidos junto con otros ladrillos, ya que sino éstos resultarían comprimidos demasiado fuertemente, y por que además para la colocación de los ladrillos y su asiento son precisas medidas especiales, que son muy lentas.
30



21 APR 1963

5 Por esto es una ventaja considerable el que sea posible producir ladrillos, que sin una cocción a alta temperatura tengan las mismas propiedades que los ladrillos recocidos. Un paso para la realización de esta ventaja consiste, en el procedimiento según el invento, en que para la obtención del material sinterizado empleado para la fabricación de ladrillos a partir de los materiales de partida, se utilizan temperaturas de cocción muy altas, es decir temperaturas como mínimo de 1700°C. Al cocer el material sinterizado no se produce, incluso a tan altas temperaturas, ninguna dificultad. Se obtienen resultados especialmente favorables cuando el material a sinterizar es sometido a la cocción de sinterización en forma de briquetas y/o ladrillos. En este caso las propiedades de resistencia mecánica y la porosidad de los ladrillos obtenidos a partir del material sinterizado, son esencialmente mejores que cuando el material a sinterizar es sinterizado, por ejemplo, en forma de gránulos.

10

15

Las otras disposiciones que se emplean en el procedimiento según el invento, y que consisten en que para la fabricación del material sinterizado, como mínimo un 65%, preferiblemente como mínimo un 80% de los materiales que contienen óxido de cromo están presentes con un tamaño de grano por encima de 0,12 mm., y la magnesita o los materiales que proporcionan óxido de magnesio tienen un tamaño de grano por debajo de 0,12 mm., preferiblemente como máximo de 0,10 mm., son igualmente de importancia esencial para las propiedades de resistencia mecánica y para la porosidad de los ladrillos. En efecto ha resultado que en la utilización de cantidades mayores de los

20

25

30



materiales que contienen óxido de cromo, entre los cuales se consideran especialmente las cromitas, pero también por ejemplo el óxido de cromo, en un tamaño de grano por debajo de 0,12 mm, es influenciada de forma desventajosa y mucho, especialmente la porosidad del material sinterizado y de esta forma también los ladrillos obtenidos a partir de éste resultan demasiado porosos. Aquí se puede indicar que en la utilización de una cromita, y/o un material que contiene óxido de cromo, con grano demasiado fino, el peso específico de los granos puede ser tan malo que sea necesario cocer nuevamente el material sinterizado. Por otra parte es necesario, sin embargo, que los materiales que contienen óxido de cromo no sobrepasen un tamaño de grano de 6 mm. preferiblemente de 4 mm, ya que sobre todo la cromita de por encima de 6 mm. es menos fácilmente elaborable y, por causa del peligro de separaciones bajo determinadas condiciones, proporciona un material sinterizado no uniforme. La magnesita y/o los materiales que proporcionan óxido de magnesio deben de ser en promedio más pequeños que los granos que contienen óxido de cromo y deben de estar presentes en un tamaño de grano por debajo de 0,12 mm., para que en la sinterización en común, que puede ser designada también como cocción simultánea, las partículas de periclase formadas con los materiales que proporcionan óxido de magnesio puedan ser prensadas por así decirlo sobre las partículas que contienen óxido de cromo, y puedan ser unidas directamente y fuertemente con éstas. Si por el contrario, los materiales que proporcionan óxido de magnesio estuviesen presentes con un tamaño de grano más grueso, la porción de partículas



21

de óxido de magnesio, que pudieran ser unidas directamente con las partículas que contienen óxido de cromo, sería más limitada y esto conduciría en todos los casos como mínimo a un empeoramiento de las propiedades de resistencia mecánica del material sinterizado y, con ello, de la de los ladrillos fabricados a partir de éste. Sin embargo hay que atenerse rigurosamente a que incluso manteniendo los tamaños de grano citados, no se puede conservar una íntima unión de suficiente resistencia, de las partículas individuales de periclasa y las partículas que contienen óxido de cromo, si la temperatura a la que se lleva a cabo la cocción simultánea no es como mínimo de 1700°C.

Como material que proporciona óxido de magnesio se emplea preferiblemente magnesita bruta y/o magnesita bruta obtenida por flotación (magnesita de flotación), ya que ésta produce los mejores resultados. Con utilización de magnesita sinterizada como material para la cocción simultánea, los resultados son terminantemente peores. En lugar de magnesita bruta se pueden emplear eventualmente también otros compuestos de magnesio naturales o sintéticos, que proporcionan óxido de magnesio en la cocción, pero es preferible el empleo de magnesita bruta.

La composición de los materiales empleados para la cocción simultánea se elige, según otras características del invento, de forma que el material sinterizado tenga un contenido en ácido silícico de 5,5% como máximo, preferiblemente de 4,5% como máximo y, además, una relación molar de cal a ácido silícico como máximo de 0,6 y preferiblemente de 0,35 como máximo. Con tal proporción de cal-ácido silícico, el ácido silícico se presenta en



forma de forsterita y no existe ninguna cantidad perjudi-
 cial de monticellita de bajo punto de fusión. Lo más favo-
 rable es cuando el contenido en ácido silícico del mate-
 rial sinterizado está por debajo de 4,0% o, todavía, mejor
 5 por debajo de 3,5%. El contenido máximo citado de 5,5% en
 el material sinterizado impide que los gránulos que con-
 tienen óxido de cromo, especialmente gránulos de cromita,
 queden envueltos con silicatos y asegura de esta forma a
 las temperaturas de cocción de como mínimo de 1700°C em-
 10 pleadas, la obtención de una unión directa entre los grá-
 nulos que contienen óxido de cromo y las partículas de pe-
 riclasa.

En el procedimiento según el invento, para la
 fabricación del material sinterizado se deben emplear ma-
 15 teriales que contienen óxido de cromo con un contenido en
 ácido silícico de 3 a 7%, preferiblemente de 3,5 a 5%, y
 materiales que proporcionan óxido de magnesio con un con-
 tenido en cal de 0,5 a 2,5, preferiblemente de 0,8 a 1,5
 %, referido al material base de sinterización. Los mate-
 20 riales que contienen óxido de cromo y los que proporcio-
 nan óxido de magnesio se deben emplear para ello, en can-
 tidades tales que el material sinterizado tenga un conte-
 nido en Cr_2O_3 de 5 a 40%, preferiblemente de 20 a 30%.

El material sinterizado obtenido puede ser uti-
 25 lizado directamente como tal, o después de adición de mag-
 nesita sinterizada, para la fabricación de los ladrillos
 refractarios, que tiene lugar de forma de por sí conocida.
 En la fabricación de ladrillos no debe tener lugar una
 adición de cromita al material sinterizado, ya que con és
 30 to aparecería de nuevo en los ladrillos el llanado efecto



de envejecimiento de la cromita, es decir una relajación de la estructura por oxidación de óxido ferroso a óxido férrico, un efecto que con la fabricación del material sinterizado empleado por cocción simultánea, había sido descartado del material sinterizado. Cuando el material sinterizado sirve por sí sólo para la fabricación de los ladrillos, es utilizado apropiadamente en forma de 60 a 80% de partículas de grano más grueso con un tamaño de grano por encima de 0,12 mm. y de 40 a 20% de partículas de grano más fino con un tamaño de grano de 0 a 0,12 mm; en este caso las partículas de grano más fino deben ser preferiblemente un 60% como máximo, inferiores a 0,06 mm. En el caso de una adición de magnesita sinterizada al material sinterizado en el curso de la fabricación de ladrillos, la magnesita sinterizada, que es añadida en cantidades hasta de 75%, y preferiblemente en cantidades por debajo de 40%, se emplea en forma de grano más grueso, teniendo como máximo un 10% de la magnesita sinterizada un tamaño de grano por debajo de 0,12 mm. En cualquier caso la magnesita sinterizada añadida debe tener asimismo un contenido en cal de solamente 0,5 a 2,5%, preferiblemente de 0,8 a 1,5%, o debe tener una composición tal, que en los ladrillos no haya presente más de 5,5% de SiO_2 .

Los ladrillos según el invento están constituidos como mínimo por 30% de magnesia y como máximo por 70%, preferiblemente no por encima de 60%, de cromita y/o materiales que contienen óxido de cromo. Estos pueden ser empleados tanto cocidos como no cocidos. En el caso de los ladrillos cocidos, la cocción de ladrillos tiene lugar a las temperaturas usuales de aproximadamente 1500°C y mayo

312058



res. Temperaturas de cocción más altas, por ejemplo las de 1700°C, no producen ninguna mejora de las propiedades de los ladrillos digna de mención y, por ello carecen prácticamente utilidad.

5 Se puede mencionar aquí, que algunas de las características del procedimiento según el invento son ya conocidas de por sí. A este respecto se puede exponer lo siguiente:

10 En un procedimiento conocido para la fabricación de ladrillos de cromo-magnesita se mezcla primeramente cromita molida con un compuesto de magnesio finamente dividido, que al calcinar proporciona magnesia, tal como brucita, magnesita, magnesia cáustica u otros compuestos de magnesio naturales o sintéticos, y se prensa en briquet
15 tas, y las briquetas obtenidas son sinterizadas a una temperatura entre 1650 y 1930°C; el material sinterizado obtenido de esta manera es en parte granulado, en parte finamente molido y es configurado en ladrillos en una mezcla determinada de las partículas más gruesas y más finas
20 y, seguidamente, éstos son cocidos (patente americana 2.060.697). En este procedimiento se emplea una cromita con un contenido en ácido silícico de 9,5 a 10,0% en mezcla con cantidades del compuesto de magnesio tales que el MgO formado en la cocción es suficiente, por una parte,
25 para transformar en forsterita, como mínimo una parte esencial de la ganga de bajo punto de fusión de la cromita, pero por otra parte no produce una descomposición de la espinela de cromita del mineral de cromo. Como tales cantidades de compuestos de magnesio se consideran las
30 cantidades que producen desde como mínimo 11,5% de MgO



5 hasta 25% de MgO en la mezcla. Esto significa, que con el contenido en ácido silicico citado de 9,5 a 10,0% de la cromita en el material sinterizado, incluso con una adición de por ejemplo 25% de magnesita exenta de ácido silicico, hay aun presente por encima de 7% de ácido silicico. Esta es una diferencia esencial frente al procedimiento según el invento y otra nueva diferencia resulta del hecho de que al inventor de este conocido procedimiento le faltó el conocimiento de que para la fabricación del material sinterizado debía estar presente como mínimo el 65
10 % de la cromita con un tamaño de grano por encima de 0,12 mm. y que la magnesita o los materiales que proporcionan óxido de magnesio debían tener un tamaño de grano por debajo de 0,12 mm.

15 Una variante de este procedimiento consiste en que, en lugar de los compuestos de magnesio citados, se emplea un material de periclasa, es decir un material que contiene óxido de magnesio ya calcinado (patentes americanas 2.028.018 y 2.037.600, así como la patente alemana
20 676.006).

Además, ha sido descrito un procedimiento para fabricar material sinterizado granulado, preferiblemente a partir de magnesia no sinterizable a las temperaturas de cocción usuales, o también magnesita, con empleo simultáneo de cromita, que consiste en esencia en que la magnesia, y/o la magnesita, presente en estado finamente dividido, es mezclada con aproximadamente 15 a 50% de cromita, calculado sobre la cantidad total, estableciéndose el contenido en ácido silicico de la mezcla en 3 a 10%, referido al estado cocido, el contenido en FeO en menos de 12%,
25
30



y el contenido en cal en menos de 3%, y esta mezcla es sinterizada en forma granulada en llama oxidante (patente alemana 750.654). Como materiales de partida se pueden emplear magnesitas sometidas a cocción cáustica o magnesia artificial cocida, y la cromita puede ser sustituida en la mezcla bruta, total o parcialmente, por otros materiales ricos en espinela de cromo de origen natural o artificial, por ejemplo, escorias. Para la cocción se deben utilizar temperaturas de 1600°C y superiores. La condición previa para este procedimiento es que los materiales de partida estén finamente divididos, considerándose como suficiente un tamaño de grano de 0,2 mm. y, en determinados casos, cuando se desea obtener sólo una transformación parcial, unos u otros los componentes se pueden utilizar eventualmente en un estado algo más grueso. En este procedimiento falta el conocimiento de que para la obtención de ladrillos a partir de mezclas de materiales que proporcionan óxido de magnesio y de materiales que contienen óxido de cromo, es preciso emplear, para la fabricación del material sinterizado, temperaturas de cocción como mínimo de 1700°C, emplear como mínimo el 65% de los materiales que contienen cromo en un tamaño de grano por encima de 0,12 mm, emplear por el contrario los materiales que proporcionan óxido de magnesio en un tamaño de grano por debajo de 0,12 mm. y bajo cualquier circunstancia, ajustan el material de sinterización con un contenido en ácido silícico de 5,5% como máximo, y una proporción de cal-ácido silícico de 0,6 como máximo.

En otro procedimiento conocido para la fabricación de ladrillos a partir de mezclas de magnesio y croma

21



ta se prepara una mezcla, a partir de cromita con un tamaño de grano desde por encima de 0,5 mm. hasta por debajo de 4 mm. y un material que proporciona óxido de magnesio, tal como magnesia de agua de mar, de un tamaño de grano por debajo de 0,25 mm, por ejemplo en una proporción de cromita a magnesia de 70:30 o de 50:50, cuya mezcla configurada en briquetas y seguidamente es sometida a cocción a una temperatura de aproximadamente 1300°C hasta 1500°C como máximo. El material sinterizado obtenido es granulado y molido, y configurado en ladrillos, que son cocidos como mínimo a 1500°C (patente británica 873.765). En este procedimiento, pues, la temperatura de cocción para la fabricación del material sinterizado es en todos los casos tan baja que los ladrillos fabricados a partir de este material sinterizado no son de ninguna forma equivalentes a los ladrillos sometidos a una cocción a alta temperatura. Sin embargo, aparte de esta circunstancia, también un tamaño de grano del material que proporciona óxido de magnesio para la fabricación del material sinterizado de solamente por debajo de 0,25 mm., es de grano demasiado grueso para poder asegurar la obtención de ladrillos de buena calidad.

Además se ha propuesto fabricar ladrillos refractarios a partir de mezclas de cromita rica en ácido silícico, por ejemplo cromita con un contenido en ácido silícico de 31,52%, y de magnesita o magnesita sinterizada, en que la cromita y la magnesita son primeramente finamente molidas- por ejemplo la cromita debe tener un tamaño de grano por debajo de 4,76 mm. y la magnesita un tamaño de grano por debajo de 0,84 mm.-, seguidamente son

312058



21

mezcladas entre sí y son cocidas en una atmósfera oxidante a una temperatura no por debajo de 1595°C, preferiblemente de aproximadamente 1680°C, eventualmente en forma de briquetas y, posteriormente, el producto de cocción es elaborado en ladrillos (patente francesa 981.725 y patente británica 667.099). En este procedimiento, pues, no se emplea para la fabricación del material sinterizado una temperatura mínima de 1700°C, la magnesita es empleada con grano relativamente grueso y el contenido en ácido silícico es, con 20 a 40%, anormalmente alto.

Según otra propuesta, una mezcla de magnesia o materiales brutos que proporcionan magnesia, y de material que contiene óxido de cromo, que tiene el material que contiene cromo al menos en parte en forma de granos más gruesos, y que después de la cocción proporciona un producto sinterizado que consiste en su mayor parte en magnesia, es sometida a una cocción de sinterización en común; en este caso la mezcla a sinterizar se ajusta con una proporción en peso de cal a ácido silícico por encima de 1,4:1, preferiblemente 1,8:1, y el contenido en cal y ácido silícico de la mezcla se regula de forma que la suma de estos materiales en el ladrillo acabado no pase del 20%, después de lo cual el material sinterizado es granulado y en caso necesario es elaborado en ladrillos o masas (patente austriaca 189.113), con adiciones, especialmente de materiales que contienen óxido de cromo. En este procedimiento se ajusta la proporción molar de cal-ácido silícico en 1,5:1, preferiblemente 2:1, de tal manera que se forma merwinita o silicato dicalcico, en la obtención del material sinterizado no se da ninguna importancia al



5 tamaño de grano de los materiales que proporcionan óxido de magnesio -estos se emplean por ejemplo en un tamaño de grano de 0 a 30 mm. -y, además, en la elaboración en ladrillos también se puede añadir cromita al material sinterizado.

10 Finalmente hay que citar aquí también un procedimiento, en el que se mezcla hidróxido de magnesio sintético con cromita de un tamaño de grano por debajo de 0,074 mm. y la mezcla se somete a cocción a 1100°C, después de lo cual el producto de cocción obtenido es molido hasta un tamaño inferior a 0,074 mm., se le da la forma de briquetas y se somete de nuevo a cocción a una temperatura de 1700°C (patente americana 2.571.134). No obstante con este método de trabajo, solo para la producción del material sinterizado, tiene ya lugar una doble cocción, y la cromita se presenta en forma de grano muy fino.

15 El invento se expondrá con más detalle con ayuda de los siguientes ejemplos:

20 Ejemplo 1: 22% de cromita de 0 a 4 mm. fueron mezclados íntimamente con 65% de magnesita de flotación de tamaño de grano de 0 a 0,12 mm., con adición de 13% de polvo suelto de magnesita y 4% de solución saturada de kieserita, y la mezcla fue configurada en briquetas, que fueron cocidas a 1720°C durante 6 horas aproximadamente.

25 El material sinterizado fue triturado y molido, y un 70% de este material con un tamaño de grano de 0,2 a 3 mm. y un 30% con un tamaño de grano de 0 a 0,12 mm., fueron configurados en ladrillos, que fueron cocidos en un horno de túnel a 1560°C durante aproximadamente 10 horas. Los ladrillos tenían la siguiente composición y pro-

30



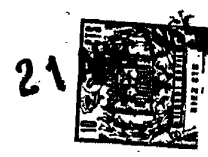
propiedades:

	SiO ₂	3,81 %
	Fe ₂ O ₃	9,27 %
5	Al ₂ O ₃	7,56 %
	Cr ₂ O ₃	22,17 %
	CaO	1,15 %
	MgO	55,87 %
	Pérdida por calentamiento	0,17 %
10	Resistencia a la compresión en frío:	570 kg/cm ²
	Resistencia a la compresión bajo flexión:	0,75 kg/cm ²
	Porosidad:	20,8
	Resistencia a la compresión a alta temperatura:	t _o 1600° C
15		t _a 1690° C
		a 1700° C se deshizo
		0,5 % hundido
	Variación de longitud por cocción a 1750° C:	-0,50 %
20		

25 Ejemplo 2: A partir de 15% de cromita y 71% de magnesita de flotación de los tamaños de grano citados en el ejemplo 1, con una adición de 14% de polvo suelto, se obtuvo un material sinterizado, en las condiciones allí citadas.

Los ladrillos que se fabrican a partir de este material sinterizado según el modo descrito en el ejemplo 1, tenían la siguiente composición y propiedades:

312058



	SiO ₂	2,62 %
	Fe ₂ O ₃	8,50 %
	Al ₂ O ₃	6,20 %
	Cr ₂ O ₃	14,06 %
5	CaO	1,29 %
	MgO	67,13 %
	Pérdida por calentamiento:	0,20 %

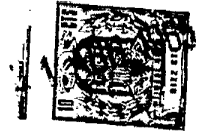
	Resistencia a la compresión en frío:	620	kg/cm ²
10	Resistencia a la compresión bajo flexión:	0,60	kg/cm ²
	Porosidad:	16,9	
	Resistencia a la compresión a alta temperatura:	t _o 1530° C	
		t _a 1580° C	
15		a 1700° C	se deshizo
		4,4 %	hundido

Variación de longitud por cocción a 1750°C: -0,45

20 Ejemplo 3: Empleando el modo de trabajo descrito en el ejemplo 2, pero a una temperatura de 1730°C, se obtuvo un material sinterizado.

Este material sinterizado, en cantidades de 70% de un tamaño de grano de 0,3 a 4 mm. y 30% de un tamaño de grano de 0 a 0,12 mm., con adición de 1,5% de lejía residual de sulfito seca y 1,5% de agua, fué elaborado en ladrillos, que fueron secados a una temperatura de 180°C. La composición y propiedades de estos ladrillos eran las siguientes:

312058



	SiO ₂	2,62 %
	Fe ₂ O ₃	8,50 %
	Al ₂ O ₃	6,20 %
	Cr ₂ O ₃	13,66 %
5	CaO	1,29 %
	MgO	65,63 %
	Pérdida por calentamiento:	2,10 %

Resistencia a la compresión
en frío: 622 kg/cm²

10 Porosidad: (después de cocción
en horno de túnel): 19,4

Resistencia a la compresión a
alta temperatura (después de
cocción en horno de túnel):

t _o	1580° C	
t _a	1640° C	
a	1700° C	se deshizo
	2,0 %	hundido

15

Variación de longitud por cocción
a 1750° C: -1,08

20

Ejemplo 4: 22% de cromita con una granulación de 0 a 4 mm. y 65% de magnesita de flotación con un tamaño de grano de 0 a 0,10 mm., fueron mezclados con adición de 13% de polvo suelto de magnesita y 4% de solución saturada de kieserita, y fueron prensados en briquetas, las cuales fueron cocidas a 1740° C.

25

El material sinterizado fue molido y mezclado con 40% de magnesita sinterizada de los siguientes tamaños de grano:

312058



- 35 % de material sinterizado 2 a 4 mm.
- 25 % de material sinterizado 0 a 0,12 mm.
- 35 % de magnesita sinterizada 0,5 a 3 mm.
- 5 % de magnesita sinterizada 0, a 0,12 mm.

5 La mezcla fue configurada, con adición de 2,5% de solución saturada de kieserita, en ladrillos, que después de secar a 180°C tenían la siguiente composición y propiedades:

10	SiO ₂	2,83 %
	Fe ₂ O ₃	10,15 %
	Al ₂ O ₃	3,69 %
	Cr ₂ O ₃	11,46 %
	CaO	1,10 %
15	MgO	69,82 %
	Pérdida por calentamiento:	0,95 %

Resistencia a la compresión en frío: 980 kg/cm²

Resistencia a la compresión bajo flexión: 0,60 kg/cm²

20	Porosidad:	18,1
	Resistencia a la compresión a alta temperatura:	t _o 1505° C
		t _a 1650° C
		a 1700° C se deshizo
25		0,9 % hundido

Variación de longitud por cocción a 1750°C: -0,20

30 Los valores citados para la resistencia la compresión bajo flexión, la porosidad y la resistencia a la



compresión a alta temperatura, se obtuvieron después de cocción en horno de túnel a 1560°C.

5 Ejemplo 5: 29% de cromita de una granulación de 0 a 4 mm. y 59% de magnesita de flotación de tamaño de grano de 0 a 0,10 mm. fueron mezcladas con adición de 12% de polvo suelto de magnesita y 4% de solución saturada de kieserita, y fueron prensadas en briquetas, las cuales fueron sometidas a cocción a 1850°C.

10 Los ladrillos, que se fabricaron a partir de este material sinterizado según la manera descrita en el ejemplo 1, tenían la siguiente composición y propiedades:

	SiO ₂	3,14 %	
	Fe ₂ O ₃	9,52 %	
15	Al ₂ O ₃	6,72 %	
	Cr ₂ O ₃	23,94 %	
	CaO	0,62 %	
	MgO	55,91 %	
	Pérdida por calentamiento:	0,15 %	
20	Resistencia a la compresión en frío:	680	kg/cm ²
	Resistencia a la compresión bajo flexión:	1,12	kg/cm ²
	Porosidad:	17,4	
25	Resistencia a la compresión a alta temperatura:	t ₀	1570° C
		t _a	1680° C
		a	1700° C se deshizo
			0,8 % hundido
30	Variación de longitud por cocción a 1750°C	-0,17	

312058



21

Finalmente hay que citar también, que el procedimiento según el invento se puede emplear también para la fabricación de masas refractarias a partir de magnesita-cromo y cromo-magnesita. En este caso el material sinterizado granulado es empleado asimismo con una adición de aglutinantes, tales como lejía residual de sulfito, y eventualmente magnesita sinterizada, y las masas obtenidas muestran ampliamente las mismas propiedades favorables que los ladrillos. Bajo la designación, empleada en relación con el invento, de "ladrillos de magnesita-cromo y cromo-magnesita" se deben entender por lo tanto también masas de estos materiales, tales como masas apisonadas.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Austria, el 22 de Abril de 1.964, bajo el número A 3520/64 VI/80d, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 1.- Un procedimiento para la fabricación de ladrillos refractarios de magnesita-cromo y cromo-magnesita en el que materiales que contienen óxido de cromo, especialmente cromita, son mezclados con magnesita, eventualmente magnesita sinterizada u otros compuestos de magnesio



naturales o sintéticos que proporcionan óxido de magnesio en la cocción, y, preferiblemente después de la configuración en briquetas o ladrillos, son sinterizados sin fundir a temperaturas como mínimo de 1700°C y, seguidamente, este material sinterizado es granulado y, en caso necesario después de adición de magnesita sinterizada, es configurado en ladrillos; caracterizado por la combinación de disposiciones que consisten en que: a) para la fabricación de material sinterizado, como mínimo el 65%, preferiblemente como mínimo el 80% de los materiales que contienen óxido de cromo, están presentes con un tamaño de grano por encima de 0,12 mm, b) por el contrario la magnesita o los materiales que proporcionan óxido de magnesio tienen un tamaño por debajo de 0,12 mm., preferiblemente como máximo de 0,10 mm, y c) el material sinterizado tiene un contenido de ácido silícico de 5,5% como máximo, preferiblemente 4,5% como máximo, y d) una proporción de cal a ácido silícico de 0,6 como máximo, preferiblemente de 0,35 como máximo.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que para la fabricación del material sinterizado se emplean materiales que contienen óxido de cromo que tienen de 3 a 7%, preferiblemente de 3,5 a 5%, de ácido silícico.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado, por que para la fabricación del material sinterizado se emplean materiales que proporcionan óxido de magnesio, con un contenido en cal de 0,5 a 2,5%, preferiblemente entre 0,8 y 1,5% con relación al material base sinterizado.

312058



4.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que los materiales que contienen óxido de cromo, empleados para la fabricación del material sinterizado, tienen un tamaño de grano de 0 a 6 mm., preferiblemente de 0 a 4 mm.

5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que los materiales que contienen óxido de cromo y los materiales que proporcionan óxido de magnesio se emplean en cantidades tales, que el material sinterizado tiene un contenido en Cr_2O_3 de 5 a 40%, preferiblemente de 20 a 30%.

6.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el material sinterizado para la fabricación de los ladrillos se emplea en forma de 60 a 80% de partículas de tamaño grueso, de un tamaño de grano por encima de 0,12 mm, y de 40 a 20% de partículas de grano fino, de un tamaño de grano de 0 a 0,12 mm.

7.- Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado, por que las partículas de grano fino están por debajo de 0,06 mm. en un 60% como máximo.

8.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que los ladrillos están constituidos como mínimo por 30% de magnesia y como máximo por 70%, preferiblemente no por encima de 60%, de cromita o materiales que contienen óxido de cromo.

9.- Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado, por que en el caso de una adición de magnesita sinterizada al material sinterizado durante la fabricación de ladrillos, se añade la magnesita sinterizada en

312058



cantidades hasta de 75%, preferiblemente en cantidades por debajo de 40%.

5 10.- Un procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado, por que la magnesita sinterizada es añadida al material sinterizado en forma de grano grueso, teniendo como máximo el 10% de la magnesita sinterizada, un tamaño de grano por debajo de 0,12 mm.

11.- Un procedimiento para la fabricación de los drillos refractarios.

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

Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

21 ABR 1965

P. A.

[Handwritten signature]
Alfredo de Elizaburu
Prof. Emérito

312058