

12A



325388

P.-31.678

Dr. L/Kl 1178

"Simultan-Continuation"

325388

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

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 Y MASAS REFRACTARIAS NO CALCINADAS"

El invento concierne a un procedimiento para la fabricación de ladrillos y masas refractarias no calcinados a base de cromo-magnesita y magnesita-cromo y sobre todo tiene como finalidad proporcionar ladrillos no calcinados de esta clase, que son al menos equivalentes a ladrillos de magnesita-cromo y cromo-magnesita altamente calcinados, es decir calcinados a temperaturas por encima de 1.750°C. Otra finalidad más del invento - consiste en fabricar ladrillos no calcinados de magnesita-cromo y cromo-magnesita que, en lo que se refiere a la estabilidad - al fuego bajo compresión, la resistencia a la compresión en frío

325388 325308

12A



la resistencia a la flexión, la resistencia a la abrasión,  
la resistencia contra el ataque por las escorias y otras  
propiedades, son sobresalientemente apropiadas para el re-  
vestimiento de hornos industriales de altas exigencias, es  
5 pecialmente para el revestimiento de paredes y cubiertas -  
de hornos Martin-Siemens. Finalmente el invento tiene como  
finalidad también la fabricación de masas refractarias so-  
bre la base de magnesita-cromo y cromo-magnesita, que se ca-  
racterizan por una buena resistencia al fuego, estabilidad  
10 al fuego bajo compresión, resistencia a la compresión en -  
frío, resistencia a la abrasión y resistencia contra el -  
ataque por las escorias y porque pueden ser utilizadas en -  
estado no configurado, por ejemplo en forma de morteros, de  
masas de reparación y de pulverización, o en estado confi-  
15 gurado, por ejemplo en forma de masas apisonadas en hornos  
industriales y recipientes metalúrgicos.

Ya es conocido que se pueden obtener ladrillos de  
magnesita-cromo y cromo-magnesita con valiosas propiedades,  
sometiéndolos antes de la utilización a una calcinación a -  
20 alta temperatura a temperaturas por encima de 1700°C. Sin -  
embargo dicho procedimiento de calcinación es por diversas  
causas ejecutable técnicamente solo de forma difícil; en fá-  
bricas en los que se calcinan ladrillos a las temperaturas  
usuales se puede adoptar en el programa de fabricación una -  
25 calcinación a alta temperatura solo con grandes gastos de -  
inversión, ya que en el caso de una calcinación a alta tem-  
peratura son necesarias medidas especiales para evitar aplas-  
tamiento de los ladrillos y asegurar al menos aproximadamen-  
te la estabilidad de sus medidas y de su forma.

30 La solicitante ya se ha ocupado de este problema

325388

12A



en su Patente nº 312058 y en ese caso ha encontrado una posibilidad de evitar la calcinación de los ladrillos a altas temperaturas. Según esta propuesta anterior, para la fabricación de ladrillos de magnesita-cromo y cromo-  
5 magnesita refractarios, calcinados o no calcinados, se mezclan materiales que contienen óxido de cromo, especialmente cromita con magnesita, eventualmente magnesita sintetizada, u otros compuestos de magnesio naturales o sintéticos que proporcionan óxido de magnesio al calcinar y,  
10 preferiblemente después de la configuración en briquetas o ladrillos, se sinterizan conjuntamente sin fusión a temperaturas de al menos 1.700°C (calcinación simultánea) y el material sinterizado es entonces granulado y, eventualmente después de la adición de magnesita sinterizada, son  
15 configurados en ladrillos. En este procedimiento se emplea la siguiente combinación de medidas:

(a) para la fabricación del material sinterizado está presente al menos el 65%, preferiblemente al menos el 80%, de los materiales que contienen óxido de cromo en un tamaño de granos por encima de 0,12 mm.

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

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

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

30 El material sinterizado obtenido de esta manera



tiene inherentes las propiedades de la calcinación a -  
alta temperatura, a saber la unión directa ("direct bond")  
entre los materiales que contienen óxido de cromo, o la -  
cromita, y la magnesia y esta unión directa se mantiene  
5 también en el ulterior tratamiento del material sinteriza-  
do y con ello en los ladrillos que son fabricados a partir  
de éste. De esta manera se hace posible sin calcinar los -  
ladrillos propiamente dichos a altas temperaturas y sin -  
tener con ello que afrontar las desventajas de una calci-  
10 nación de ladrillos a alta temperatura, obtener ladrillos  
que son al menos equivalentes a ladrillos calcinados a al-  
ta temperatura.

En el transcurso de nuevos trabajos de investiga-  
ción se ha podido comprobar ahora que se pueden obtener -  
15 ladrillos y también masas refractarias no calcinadas de -  
magnesita-cromo y cromo-magnesita, cuando no se utilizan -  
todas las etapas del proceso según la anterior propuesta  
sinó que solamente se usan las medidas de que los materia-  
les que contienen óxido de cromo, especialmente cromita, -  
20 son sometidos con el material de magnesia en estado confi-  
gurado juntamente a una calcinación de sinterización, a sa-  
ber a temperaturas de al menos 1.750°C, y en este caso se  
establece la carga para la fabricación del material sinte-  
rizado en una proporción de cal a ácido silícico de como -  
25 máximo 0,6 y en un contenido en ácido silícico de como má-  
ximo 5,5%. Según esto el invento se refiere a un procedi-  
miento para la fabricación de ladrillos y masas refracta-  
rias no calcinadas a base de magnesita-cromo y cromo-mag-  
nesita en el que los materiales que contienen óxido de cromo,  
30 especialmente cromita, son mezclados con magnesita, even-

325388 12 APR



tualmente magnesia sinterizada, u otros compuestos de  
magnesio naturales o sintéticos que proporcionan óxido -  
de magnesio al calcinar, y después de la configuración, -  
especialmente en briquetas o ladrillos, son sinterizados  
5 sin fusión a temperaturas de al menos 1.750°C y entonces -  
este material sinterizado es granulado y en caso necesario  
es mezclado con magnesia sinterizada, estando caracteriza-  
do este procedimiento porque para la fabricación del mate-  
rial sinterizado se establece la carga en una proporción -  
10 de cal a ácido silícico de como máximo 0,6 preferiblemente  
de como máximo 0,35 y en un contenido en ácido silícico de  
como máximo 5,5%, preferiblemente de como máximo 4,5%.

Con una tal proporción de cal a ácido silícico y  
las cantidades indicadas en ácido silícico éste se presenta  
15 en esencial en la forma de Forsterita y no está presente -  
ninguna cantidad perturbadora de Monticellita de bajo pun-  
to de fusión. Preferiblemente el contenido en ácido silíci-  
co del material sinterizado deberá estar por debajo de 4,0%  
o todavía mejor por debajo de 3,5%. Al mantener las indica-  
20 das proporciones de cal a ácido silícico y los contenidos -  
máximos en ácido silícico se evita con seguridad un total -  
recubrimiento de los componentes que contienen óxido de cro-  
mo, especialmente de la cromita, con silicatos y de esta ma-  
nera en ulterior sucesión, a las temperaturas de calcinación  
25 utilizadas de como mínimo 1.750°C, se asegura la obtención  
de una unión directa entre los componentes que contienen -  
óxido de cromo y las periclasas formadas al calcinar.

Para la obtención de esta unión directa y de esta  
forma de una gran parte de las propiedades favorables de los  
30 ladrillos y masas no calcinados fabricados a partir de este



material sinterizado no son de importancia tan esencial, en contraposición con la proporción de cal a ácido silícico y el contenido en ácido silícico, los tamaños de grano de los materiales a sinterizar. Sin embargo de forma ventajosa, para la fabricación del material sinterizado se deberán utilizar la magnesita o los compuestos de magnesio, en el caso de la configuración en briquetas, en tamaños de grano de 0 a 0,2 mm y, en el caso de la configuración en ladrillos, en un tamaño de grano de 0 a 5 mm, preferiblemente de 0 a 3 mm. Según esto, en estos casos están presentes tamaños de grano más gruesos del componente de magnesia por encima de 0,12 mm. Como material que proporciona óxido de magnesio se utiliza preferiblemente magnesita bruta o magnesita bruta flotada (magnesita de flotación), ya que ésta muestra los mejores resultados. Eventualmente en lugar de la magnesita bruta se pueden utilizar también otros compuestos de magnesio naturales o sintéticos, que proporcionan óxido de magnesio al calcinar, pero hay que preferir la utilización de magnesita bruta. También se pueden emplear materiales que contienen MgO tales como magnesia sinterizada, para la calcinación simultánea. Sin embargo esto es económicamente desfavorable ya que precisa una doble calcinación. La fabricación de cuerpos configurados mayores a partir de los materiales a sinterizar es especialmente conveniente cuando el componente de magnesia está disponible solo en los tamaños de grano más gruesos, lo cual es el caso especialmente con magnesia sinterizada o con magnesia tratada o preparada por otros procedimientos distintos de la flotación. Cuando los materiales de partida se presentan en forma de grano fino, se considera tam-

325388

12 ABR



5 bien una configuración en granulados, pero con cuerpos -  
moldeados prensados tales como briquetas o cuerpos mol-  
deados de ladrillos se logran mejores propiedades, tales  
como porosidad y densidad en bruto, que en los productos  
obtenidos a partir del material sinterizado.

10 Los materiales que contienen óxido de cromo, o  
la cromita, deben estar presentes para la fabricación del  
material sinterizado al menos en 65%, preferiblemente al  
menos en 80%, en un tamaño de granos por encima de 0,12 -  
mm. El margen de tamaños para este material es lo más fa-  
vorablemente de 0 a 6 mm, preferiblemente de 0 a 4 mm.

15 Otra nueva característica del invento consiste -  
en que para la constitución de los ladrillos y masas no cal-  
cinadas se utiliza el material sinterizado granulado (sin-  
terizado simultáneo) con una adición de como máximo 35% de  
magnesia sinterizada, referido a los componentes refracta-  
rios. En este caso, al material sinterizado granulado se -  
pueden añadir como máximo 8%, preferiblemente solo de 3 a  
5%, referido a los componentes refractarios, de magnesia -  
20 sinterizada de grano fino con un tamaño de grano de como -  
máximo 0,12%. Esto significa que al material sinterizado -  
se pueden añadir, juntamente con 8% como máximo de magnesia  
sinterizada con un tamaño de grano hasta de 0,12 mm, tam-  
bien hasta 27% de magnesia sinterizada con un tamaño de gra-  
25 no por encima de 0,12 mm, debiendo ser el tamaño de granos  
de la magnesia sinterizada de grano más grueso preferible-  
mente por encima de 0,5 mm.

30 Finalmente se ha establecido también como esencial  
que en el caso de la fabricación de ladrillos a partir del -  
material sinterizado granulado, cuando dicho material sinter-



rizado contiene 13% o más de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , es imprescindiblemen-  
te necesario añadir al material sinterizado magnesia de  
grano fino con un tamaño de grano de como máximo 0,12 mm  
y en cantidades hasta de como máximo 8%, preferiblemente  
5 de 3 a 5%, referido a los componentes refractarios, ya -  
que si nó la resistencia a la compesión en frío de los -  
ladrillos no sería suficiente en el estado de suministro.

Los artículos no calcinados según el invento -  
contienen junto con los componentes refractarios indica-  
10 dos en general solo una adición de aglutinantes tales co-  
mo lejía residual de sulfito o sulfato de magnesio. Conve-  
nientemente en los artículos acabados, igual que en el ma-  
terial sinterizado, la proporción (proporción molar) de -  
cal a ácido silícico no deberá estar por encima de 0,6 y  
15 el contenido en ácido silícico no deberá estar por debajo  
de 5,5%.

El invento es explicado aun más basándose en los  
siguientes ejemplos:

20 Ejemplo 1: Una mezcla de cromita (0 a 4 mm) fue prensada -  
en briquetas o ladrillos con magnesia de flotación (0 a 0,2  
mm) con adición de aproximadamente 10% de polvo fino de mag-  
nesita y 4% de solución saturada de Kieserita, y fue calci-  
nada a aproximadamente 1.820°C.

25 El material sinterizado fue triturado y molido, y  
67% de este material con un tamaño de grano de 0,3 a 4 mm -  
y 28% con un tamaño de grano de 0 a 0,12 mm fueron tratados,  
para obtener ladrillos, con adición de 5% de magnesita sin-  
terizada molida a la finura de harina con un tamaño de grano  
30 por debajo de 0,10 mm con adición de 1,5% de lejía residual

325388 12 A



de sulfito seca y 1,5% de solución saturada de Kieserita, los cuales fueron secados a una temperatura de 180°C. La composición de estos ladrillos era la siguiente:

5	SiO <sub>2</sub>	3,3 %
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,7 %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,4 %
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,3 %
	CaO	0,8 %
10	MgO	57,3 %
	Pérdida por calcinación	2,2 %

Los ladrillos mostraban en una comparación con ladrillos no calcinados de prácticamente la misma composición obtenidos de manera usual a partir de una mezcla de cromita y magnesia sinterizada, después de la calcinación en un horno de tunel a aproximadamente 1.550°C, valores esencialmente mejores en lo que se refiere a la resistencia a la compresión en frío, a la estabilidad al fuego bajo compresión, a la resistencia a la torsión y a la rotura o aplastamiento. Los resultados del ensayo de comparación se reproducen en lo que sigue, refiriéndose los datos numéricos de la columna de la izquierda a los ladrillos según el invento y los de la columna de la derecha a los ladrillos usuales.

25	Peso específico	3,00 g/cm <sup>3</sup>	3,01 g/cm <sup>3</sup>
	Porosidad aparente	12,5 %	12,5 %
30	Porosidad aparente (después de la calcinación en el horno de túnel)	18,0 %	19,5 %



	Resistencia a la compresión en frío	600 kg/cm <sup>2</sup>	600 kg/cm <sup>2</sup>
	Resistencia a la compresión en frío (después de la calcinación en horno de túnel	550 kg/cm <sup>2</sup>	290 kg/cm <sup>2</sup>
5	Estabilidad a los cambios de Temperatura (enfriamientos subitos)	más de 50	más de 50
	Estabilidad al fuego bajo compresión t <sub>B</sub> (después de la calcinación en el horno de túnel	Por encima de 1,700°C (100% de los valores de ensayo).	Por encima de 1.700°C (60% de los valores de ensayo, 40% por debajo de 1.700°C.
10			
	Resistencia a la torsión (velocidad de rotación en grados/hora)		
15	A 1.100°C	0,02	0,08
	1.200°C	0,08	0,24
	1.300°C	0,30	0,69
	Rotura o aplastamiento	2,0	6,0
20			
	<u>Ejemplo 2:</u> Para la fabricación del material sinterizado se utilizó la siguiente mezcla: 72% de magnesita bruta (0 a 2 mm); 12% de cromita (0,10 a 3 mm); 16% de polvo fino de magnesita y 2 litros de solución saturada de kieserita por		
25	100 kg de la mezcla.		
	Esta mezcla fué prensada para obtener briquetas que fueron calcinadas a 1.750°C. El material sinterizado obtenido puede ser granulado y utilizando los tamaños de grano indicados en el ejemplo 1 y con ayuda de los aglutinantes usuales, puede ser prensado para obtener ladrillos		
30			

325388

12 AB



que después de un secado a 170°C están dispuestos para -  
la utilización. El material sinterizado puede ser utili-  
zado también para la fabricación de masas aprisionadas u  
otras masas refractarias. Especialmente en el caso de la  
5 fabricación de ladrillos es preciso sin embargo, tal como  
ya se ha indicado, a causa del contenido en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  del mate-  
rial sinterizado que sobrepasa el 13%, añadir además hasta  
8% de magnesia sinterizada en forma de polvo fino de 0 a -  
0,12 mm, ya que si nó la resistencia a la compresión en frio  
10 de los ladrillos en el estado de suministro sería insatis-  
factoria. Sin embargo no debe tener lugar una adición por -  
encima de 8% de esta magnesia sinterizada de grano fino ya  
que si no se empeorarían de nuevo las otras propiedades fa-  
vorables causadas o, producidas por la calcinación a alta -  
15 temperatura del material sinterizado.

Ejemplo 3: 92% del material sinterizado según el ejemplo 2  
fue mezclado en un tamaño de grano de 0 a 0,2 mm con 3% de  
vidrio soluble pulverizado y 5% de arcilla (0 a 0,12 mm).  
20 La mezcla obtenida de esta manera puede ser enviada en esta-  
do seco y ser utilizada en lugar de la utilización como masa  
de pulverización. Con este fin la mezcla, según el tipo de  
la máquina de pulverización (de suspensión o cañón lanza-  
cemento es mezclada de la manera usual en un depósito o di-  
25 rectamente en la boquilla de pulverización con la cantidad  
necesaria de agua, y es pulverizada.

La presente solicitud que corresponde a la presen-  
tada en Austria, con fecha 13 de Abril de 1.965, bajo el Nº  
A 3410/65, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vi-  
30 gente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

325388

1.2 A



N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se -  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten -  
te de Invención, en España, por VEINTE años, son los siguien -  
tes:

5                   1.- Un procedimiento para la fabricación de ladri-  
llos y masas refractarias no calcinadas a base de magnesita-  
cromo y cromo-magnesita, en el que los materiales que contie-  
nen óxido de cromo, especialmente cromita, son mezclados con  
10                   magnesita, eventualmente magnesia sinterizada, u otros com-  
puestos de magnesio naturales o sintéticos que proporcionan  
óxido de magnesio al calcinar, y después de la configuración,  
especialmente en briquetas o ladrillos, son sinterizados sin  
fusión a temperaturas de como mínimo 1.750°C y después este  
material sinterizado es granulado y eventualmente mezclado  
15                   con magnesia sinterizada, caracterizado porque para la fabri-  
cación del material sinterizado se establece la carga en una  
proporción de cal a ácido silícico de como máximo 0,6, pre-  
feriblemente de como máximo 0,35, y en un contenido en ácido  
silícico de como máximo 5,5%, preferiblemente de como máximo  
20                   4,5%.

                  2.- Un procedimiento según la reivindicación 1 ca-  
racterizado porque para la fabricación del material sinteri-  
zado, la magnesita o los compuestos de magnesio son utiliza-  
dos en el caso de la configuración en briquetas en tamaños -  
25                   de grano de 0 a 0,2 mm.

                  3.- Un procedimiento según la reivindicación 1 ca-  
racterizado porque para la fabricación del material sinteri-

325388

12 ABR



zados, la magnesita o los compuestos de magnesio son utilizados en el caso de la configuración en ladrillos en un tamaño de granos de 0 a 5 mm, preferiblemente de 0 a 3 mm.

5 4.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque para la fabricación del material sinterizado al menos el 65%, preferiblemente al menos el 80%, de los materiales que contienen óxido de cromo están presentes en un tamaño de grano por encima de 0,12 mm.

19 5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque para la constitución de los ladrillos y masas no calcinadas el material sinterizado granulado es utilizado con una adición de como máximo 35% de magnesia sinterizada, referido a los componentes refractarios.

15 6.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado porque al material sinterizado se añade como máximo 8%, preferiblemente 3 a 5%, referido a los componentes refractarios, de magnesia sinterizada de grano fino con un tamaño de grano de como máximo 0,12 mm.

20 7.- Un procedimiento según la reivindicación 6 caracterizado porque al material sinterizado granulado en el caso de un contenido de 13% o más de  $Cr_2O_3$  se añade siempre magnesia sinterizada de grano fino con un tamaño de grano de como máximo 0,12 mm y en cantidades de como máximo 8%, preferiblemente 3 a 5%, referido a los componentes refractarios.

30

325388

12 A



8.- Un procedimiento para la fabricación de ladrillos y masas refractarias no calcinadas.

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

La presente Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 12 ABR. 1966

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder.  
