

325726

20 ABR



325726

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: HARBISON-WALKER REFRACTORIES COMPANY

RESIDENCIA: 2 Gateway Center, Pittsburgh 22, PENN-  
SYLVANIA, ESTADOS UNIDOS.-

ENUNCIADO: " UN METODO PARA FABRICAR LADRILLOS "

Prioridad: Patente estadounidense n. 450,006 del 22-4-65

R/G.

32572620



1

Este invento se refiere a refractarios básicos del tipo magnesita calcinada-mineral de cromo y mineral de cromo calcinado-magnesita. Más particularmente, este invento se refiere a ladrillo de magnesita-mineral de cromo y mineral de cromo-magnesita aglutinados directamente.

5

En las aplicaciones de refractarios de magnesita-mineral de cromo y mineral de cromo-magnesita, por ejemplo, se necesitan cubiertas de hornos de solera abierta, con fuerza de tensión y compresión a temperaturas de funcionamiento para asegurar una larga vida de servicio. La necesidad de estas propiedades de fuerza a temperaturas elevadas ha promovido una serie de desarrollos en la industria de los refractarios.

10

15

Un refractario de mineral de cromo-magnesita se fabrica por lo general de una mezcla de mineral de cromo refractario y magnesita calcinada, en la cual predomina el mineral de cromo ( en peso). Un refractario de magnesita-mineral de cromo se fabrica ordinariamente de magnesita calcinada y mineral de cromo refractario, en la cual predomina la magnesita calcinada (en peso). Este invento pertenece a los dos tipos de ladrillo. En esta memoria todos los ladrillos, ya sean de magnesita/mineral de cromo o viceversa, se denominarán ladrillos de magnesita-cromo para simplificar la descripción.

20

25

Los refractarios magnesita calcinada-cromo pueden dividirse en dos clases diferentes. La primera, clase bien conocida en la industria como ladrillo corriente de magnesita-cromo, desarrolla al ser calcinada un aglutinante de silicato. Este aglutinante es el resultado de la difusión a altas temperaturas de silicatos tales como forsterita,

30

325726

20



1 monticellita y merwinita, que promueve una matriz de silica  
to entrelazada, la cual "encola" los gramos de magnesita y  
de mineral de cromo. Los puntos de fusión de las matrices  
de silicato son sensiblemente más bajos que los de la mag-  
5 nesita o el mineral de cromo, La condición de refractario  
del aglutinante de silicato, por lo tanto, regula en gran  
medida la fuerza a elevada temperatura del ladrillo co-  
mún de magnesita-cromo.

10 El ladrillo de magnesita-cromo directamente agluti-  
nado, relativamente recién llegado a la industria de los  
refractarios, no es aglutinado por una matriz de silicato.  
Mediante una selección cuidadosa de mineral de cromo de  
sílice bajo y magnesitas, y mediante técnicas especiales  
de calcinación, los silicatos que se difunden de la magne-  
15 sita y el mineral de cromo se recogen en bolsas aisladas  
y se produce un aditamento directo de partículas de magne-  
sita y cristales a los constituyentes de mineral de cromo.  
Estos ladrillos no dependen del grado refractario del si-  
licato para su resistencia a temperatura elevada.

20 Los ladrillos perfeccionados se obtienen incorporan-  
do en hornadas de ladrillo aglutinado directamente mate-  
riales de mineral de cromo particularmente seleccionados,  
de tal modo que la composición química del ladrillo está  
dentro de ciertos límites específicos. Los minerales de cro-  
25 mo de grado refractario pueden obtenerse de diversas fuentes.  
Las fuentes comerciales más importantes en el momento actual  
son las Islas Filipinas, Transvaal en Africa del Sur, e Iran  
y Turquía en el Oriente Medio.

30 Los ladrillos aglutinados directamente objeto del  
presente invento poseen una composición química que cae den



325726

1 tro de la zona A-B-E-F-G-D de la fig 1 de los planos que  
 se acompañan. Esta composición corresponde en general al  
 ladrillo producido de magnesita calcinada y mineral de cro-  
 mo, siendo la proporción de magnesita a cromo de 30:70 a  
 80:20 y siendo la proporción de  $Al_2O_3$  a  $Cr_2O_3$  en el ladrillo  
 6 de 43:57 a 18:82.

En esta memoria, todas las partes, proporciones,  
 porcentajes y razones son sobre una base de peso, todos los  
 análisis son sobre la base de un análisis de óxido y todos  
 10 los tamaños de criba son de la serie del tamiz Tyler.

El mineral de cromo está compuesto mineralogica-  
 mente de dos fases. La fase principal es una fase espinela  
 que está formada por una solución sólida compleja de varias  
 espinelas que pueden describirse como sigue:  $(Mg, Fe^{+2})_2O_3$  y  
 15  $(Cr, Al, Fe^{+3})_2O_3$ . La otra fase es ganga. Está compuesta  
 generalmente de silicatos tales como serpentina, clorita,  
 talco y broncita. La ganga representa generalmente tan solo  
 un pequeño porcentaje del mineral de cromo, si bien es una  
 parte muy crítica. El análisis químico sobre una base de  
 20 óxido en peso, de tres minerales de cromo refractario co-  
 mún y una magnesita, útil en la práctica de este invento,  
 se facilita en la Tabla I.

25

---

30

---



---



---

325726

TABLA I

Materias Primas

	<u>Magnetita Calcinada</u>	<u>Mineral cromo Filipino</u>	<u>Mineral cromo Irani</u>	<u>Mineral cromo Transvaal</u>
5	Silice (SiO <sub>2</sub> ) 0,7%	2,8%	2,6%	2,2%
	Alúmina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 0,3	33,4	10,1	17,3
	Oxido de hierro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -FeO) <sup>e</sup> 0,3	11,2	12,7	24,0
	Oxido crómico (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) -	35,0	56,0	44,8
	Gal (CaO) 0,8	0,3	0,1	0,3
10	Magnesia (MgO) 97,9	17,1	17,3	10,3
	Pérdida por ignición -	0,2	1,2	1,1

<sup>e</sup> Razón de óxido ferroso a óxido férrico no determinada.



1

5

10

15

20

25

30

325726

20



1 Este invento se entiende con mayor facilidad me-  
diante el estudio de las figs. 1 y 2. La fig 1 es un esque-  
ma ternario que muestra mezclas de mineral de cromo iraní,  
mineral de cromo filipino y magnesita calcinada. Estos es-  
3 quemas utilizan los principios que caracterizan todas las  
tablas de los tres componentes. En las figs. 1 y 2, cada  
lado del triángulo equilátero esta dividido en 100 partes,  
estando cada quinta parte intersacada por líneas paralelas  
a cada uno de los otros dos lados. Un punto en cualquier  
10 ángulo representa el 100% de uno de los tres componentes.  
Por ejemplo, en la fig. 1 el ápice representa el 100% de los  
óxidos presentes en el ladrillo a excepción de la alúmina  
y el oxido crómico. Estos consisten esencialmente en  $Mg^O, Fe_2O_3,$   
15  $CaO$  y  $SiO_2$ . El total  $CaO + SiO_2$  del ladrillo no debe  
exceder 5% aproximadamente. El ángulo inferior izquierdo re-  
presenta el 100% de  $Al_2O_3$  y el ángulo inferior derecho repre-  
senta el 100% de  $Cr_2O_3$ .

En cualquier esquema triaxial, los tres lados son sis-  
temas binarios. Por ejemplo, un punto de la línea base esta  
20 compuesto exclusivamente por los componentes del ángulo infe-  
rior  $Cr_2O_3$  y  $Al_2O_3$ .

La distancia relativa de un punto, por ejemplo A, de  
cada uno de los tres angulos puede expresarse en porcentaje  
y así puede representar una composición de porcentaje de  
25 una mezcla ternaria o solución en términos de los componen-  
tes de los ángulos. Por consiguiente, la composición de A es  
20%  $Al_2O_3$ , 26%  $Cr_2O_3$  y 54% ( $MgO + Fe_2O_3 + CaO + SiO_2$  y otras).

Una característica de la geometría de tales esquemas  
es que una línea trazada desde cualquier punto de una línea  
30 base a través de un ángulo opuesto marcará los emplazamien-



# 325726

12

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10

tos de cada composición en todo el sistema ternario que tenga la misma proporción de los dos componentes básicos. Así, cada punto en A-B-E y su extensión tiene una proporción de  $Al_2O_3:Cr_2O_3$  de 43:57; cada punto en la línea C-D y sus extensiones tiene una proporción de  $Al_2O_3:Cr_2O_3$  de 25:75; y cada punto en la línea F-G y su extensión tiene una proporción  $Al_2O_3:Cr_2O_3$  de 18:82.

Las composiciones que se extiendan a lo largo de la línea A-D-G son aproximadamente las de 30:70 de ladrillo magnesita-cromo. Las composiciones a lo largo de la línea B-C son aproximadamente las de 55:45 de ladrillo magnesita-cromo y las composiciones que se extiendan a lo largo de la línea E-F son las de 80:20 de ladrillo magnesita-cromo.

15

Las composiciones químicas esquematizadas en la fig. 1 pueden obtenerse mezclando cierto número de diferentes magnesitas y minerales de cromo.

20

La fig. 2 es un esquema ternario que ilustra mezclas de mineral de cromo filipino, mineral de cromo iraní y una magnesita calcinada de elevada pureza para obtener las composiciones de la fig. 1. Las dobles letras de la fig. 2 corresponden a las letras simples de la fig. 1. Los números romanos de la fig. 2 designan las composiciones de los ejemplos que se citan más adelante.

25

En resumen, de acuerdo con el presente invento, se hace que los ladrillos de magnesita como aglutinados directamente tengan composiciones dentro de los límites A-E-F-G de la figura 1. Según una aplicación preferida del invento se hace que los ladrillos de magnesita como aglutinados directamente tengan composiciones dentro de los límites A-B-C-D de la fig. 1.

30

325726

20



1

Los ejemplos siguientes son facilitados no a modo de limitación, sino de ilustración solamente.

La tabla II muestra las propiedades de un grupo de composiciones de prueba designadas Ejemplos I a VI.

5

Los ejemplos I a III son ladrillos de magnesita-cromo de proporción 70:30.

Los ejemplos IV a VI son ladrillos de magnesita-cromo de proporción 40:60.

10

\_\_\_\_\_

15

\_\_\_\_\_

20

\_\_\_\_\_

25

\_\_\_\_\_

30

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

9

325726

- 9 -



TABLA II

70/30 Magnesita/Cromo 40/60 Magnesita/Cromo

	I	II	III	IV	V	VI
Ejemplo:						
Hornada, en peso, Magnesita						
grado cribado -4 + 10:	30%	30%	30%			
grado cribado -10 + 28:	10	12	16	10%	10%	14%
Granos finos triturados 55-60%						
grado cribado-325:	30	28	24	30	30	26
Mineral de cromo iraní						
grado cribado + 28:	3	6		30	30	36
grado cribado - 28:	12	24				24
Mineral de cromo filipino						
grado cribado + 28:	6	3		30	6	
grado cribado - 28:	24	12		30	24	
Licor Lignina añadido:						
						5%

8000 lb/pulg<sup>2</sup> (562,46 Kg/cm<sup>2</sup>)

3050 eF (retención 10 horas) (1658.9eC)

(mezcla 50-50 peso de lignina y agua) prensado:

Calcinado:

Análisis químico:

Sílice (SiO<sub>2</sub>)

Alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Oxido de Hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Oxido crómico (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Cal (CaO)

Magnesia (MgO)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, proporción:

Porosidad aparente:

Modulo de ruptura, lb/pulg<sup>2</sup> (Kg/cm<sup>2</sup>) (Av. 3)

A 2300 eF ( 1260eC)

1,4%	1,4%	1,5%	2,7%	2,0%	1,8%
10,0	6,5	2,5	18,0	12,6	6,4
5,4	5,4	5,1	7,7	7,7	7,4
10,5	14,8	17,4	19,5	24,6	32,0
1,2	1,2	1,1	0,7	0,6	0,6
72,5	71,5	73,0	49,0	50,0	51,0
49:51	31:69	13:87	48:52	34:66	17:83
18,6%	19,5%	20,9%	20,0%	20,7%	21,5%
(7822eC)	(6877eC)	(593,3eC)	(1044,4eC)	(898,8eC)	(698,8eC)
1440	1270	1100	1920	1650	1290

30



325726

Prensado:

8000 lb/ pulg<sup>2</sup> (562,46 Kg/cm<sup>2</sup>)

Calcinado:

30500F (retención 10 horas) (1658,98C)

(315,50C) (232,20C) (215,50C) (571,10C) (5600C) (348,80C)  
600 450 420 1060 1040 660

A 26000F (14260C)

Prueba de carga, 25 lb/ pulg<sup>2</sup> (1,75 Kg/cm<sup>2</sup>)

Carga mantenida a 31000F (1704,40C)

Bajada después de 300 min.:

2,8%

1,4%

4,3%

2,9%

Falló después de los:

90 min.

1

5

10

15

20

25

30

325726



1 El primer paso al fabricar los ladrillos de los ejemplos  
fué el medir y colocar en lotes las materias primas según  
se representa en la tabla II. La cochura seca fue puesta a  
5 punto con 5% de licor de lignina, un agente aglutinante  
temperal. Los ladrillos fueron presionados a partir de la  
hornada a 8000 lb/pulg<sup>2</sup> (562,4 kg/cm<sup>2</sup>) aproximadamente. Des-  
pués de secados (unas 12 horas a 250° F) (121,1° C) los la-  
drillos fueron cocidos a 3050° F (1676,7° C) con un tiempo de  
10 retención de 10 horas. Después de fabricados, se sometió a  
los ladrillos a tres pruebas de resistencia a elevada tempe-  
ratura. La resistencia a la tensión a elevada temperatura  
fue medida por módulo de ruptura a 2300° F (1260° C) y a 2600° F.  
(1426,7° C). La resistencia relativa a la compresión a eleva-  
da temperatura fue determinada mediante una prueba de carga  
15 a 3100 °F. ( 1704,4° C).

Considerando la Tabla II, es evidente  
que, cuando se aumenta el contenido de óxido crómico y se  
reduce el contenido de alúmina (yendo de los Ejemplos I a III)  
el módulo caliente de ruptura a 2300° F (1260° C) y a 2600° F  
20 (1426,7° C) desciende. Al propio tiempo, también desciende  
la bajada en la prueba de carga. Los ejemplos IV a VI de-  
muestran que estas mismas relaciones son ciertas en cuanto  
a ladrillos con proporciones mas elevadas de mineral de cro-  
mo/magnesita. Como quiera que es deseable una combinación  
25 de resistencia <sup>a</sup> la tensión y resistencia a la compresión, se  
requieren mezclas de alúmina y mineral de cromo de altos  
grados para conseguir optimas proporciones de alúmina: óxi-  
do cromico.

30 Los ejemplos I a VI fueron fabricados  
con una mezcla de minerales de cromo iraní y filipino. Sin

325726 20



1 embargo, pueden utilizarse otros minerales de cromo comerciales en la práctica de este invento. Se prefiere con todo utilizar minerales de cromo de baja proporción en hierro, especialmente en los casos en que se enfrentan proporciones  
5 más bajas de magnesita/mineral de cromo. (En la Tabla I se facilita el análisis químico de un mineral de cromo de alta proporción en hierro, mineral de cromo de Transvaal ). Esto obedece a que la oxidación y reducción del óxido de hierro en condiciones atmosféricas cíclicas o de temperaturas pueden  
10 producir un rompimiento y desarrollo de los ladrillos.

En los ejemplos se utilizó una magnesita calcinada de aproximadamente 98% de pureza. Sin embargo pueden utilizarse magnesitas de menor pureza, siempre que el total  $\text{CaO} + \text{SiO}_2$  del ladrillo no exceda de un 5%.

15 Si bien se conocen con certeza los fenómenos científicos implicados en el presente invento, se cree que las resistencias a la tensión a temperatura elevada se relacionan directamente con dos factores. En primer lugar, una mayor cantidad de mineral de cromo en la mezcla del ladrillo  
20 aumenta la resistencia de éste. Esto aparentemente obedece a que hay en el ladrillo cocido un aglutinamiento espinela-espinela mas homogéneo y aglutinamiento espinela-periclase menos heterogeneo. (Comparese ejemplos I con IV, II con V, y III con VI). En segundo lugar, una disminución de la pro-  
25 sidad produce una mayor resistencia a la tensión, toda vez que la verdadera sección transversal sometida a prueba se aumenta y existe poca oportunidad de concentraciones de fuerza en torno a amplios intersticios, lo cual podría dar lugar a leves fracturas. Las mezclas con minerales de cromo de  
30 alto grado de óxido crómico tienden a producir porosidades



1 más elevadas que dan como resultado una menor resistencia  
a la tensión. (Comparese ejemplos I, II y III o ejemplos  
2 IV, V y VI). Considerando solamente la resistencia a la ten-  
sión a elevada temperatura, el ladrillo optimo debe contener  
5 un máximo de minerales de cromo de bajo grado de óxido cró-  
mico, como se muestra en el ejemplo IV. Sin embargo, como  
quiera que también se precisan resistencias a la compresión  
a elevada temperatura, el ejemplo IV resultaría insatisfac-  
torio. OBServese que falló en la prueba de carga.

10 La mayor tensión a la compresión a elevadas  
temperaturas de las mezclas que contienen la mayor cantidad  
de óxido crómico se debe probablemente a que las espinelas  
magnesio-cromita son mas refractarias en presencia de sili-  
catos que las espinelas de magnesio-aluminato o magnesio-fe-  
15 rrita. Mediante una cuidadosa selección de ingredientes de  
mineral de cromo, puede fabricarse un ladrillo de magnesita-  
cromo aglutinado directamente de mejor calidad, con una  
combinación única de resistencia a la tensión y a la compre-  
sión a temperaturas elevadas.

20 En resumen la Patente de Invención que se solicita  
recaerá sobre las siguientes:

"-REIVINDICACIONES"-

1.-Un método para fabricar ladrillos de magnesita-  
cromo aglutinados directamente, que comprende el cocer un  
25 ladrillo bruto fabricado de una cochura que comprende mag-  
nesita calcinada y mineral de cromo para desarrollar un aglu-  
tinante directo en el ladrillo, siendo tales las proporciones  
de la magnesita calcinada y del mineral de cromo en la co-  
chura que proporciona al ladrillo una composición química,  
30 sobre la base de un análisis en peso de óxido, dentro de los

325726 12



límites A-B-E-F-G-D de la fig. 1 de los planos que se acompañan.

2.- Un método según la reivindicación 1, en el cual la proporción de magnesita calcinada a mineral de cromo en la cochura es de 30:70 a 80:20 y la proporción en peso  $Al_2O_3:Cr_2O_3$  del ladrillo cocido es de 43:57 a 18:82.

3.- Un método según la reivindicación 2, en el cual la proporción de magnesita calcinada a mineral de cromo en la cochura es de 30:70 a 55:45 y la proporción en peso  $Al_2O_3:Cr_2O_3$  del ladrillo cocido es de 43:57 a 25:75.

4.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el cual las proporciones de magnesita calcinada y mineral de cromo en la cochura están determinadas para proporcionar al ladrillo cocido una composición química sobre la base de un análisis en peso de óxido, dentro de los límites A-B-C-D de la fig. 1 de los planos que se acompañan.

5.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual la cochura consiste esencialmente en mineral de cromo iraní, mineral de cromo filipino y magnesita calcinada en proporciones en peso dentro de los límites AA-BB-EE-FF-GG-DD de la fig. 2 de los planos que se acompañan,

6.- Un método según la reivindicación 5, en el cual las proporciones en peso del mineral de cromo iraní, mineral de cromo filipino y magnesita calcinada enmarcan en los límites AA-BB-CC-DD de la fig 2 de los planos anexos.

7.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN METODO PARA FABRICAR LADRILLOS".

20 ABR



325726

1  
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente Memoria descriptiva que consta de quince páginas  
mecanografiadas y dibujos adjuntos.

5  
Madrid, 20 de abril 1.966

BERNARDO UNGRIA  
P.P.

fdo. (Juan Pedraza)

10

15

20

25

30

325728

DOS HOJAS/12

HARRISON-WALKER REFRACTORIES COMPANY.



23

325728

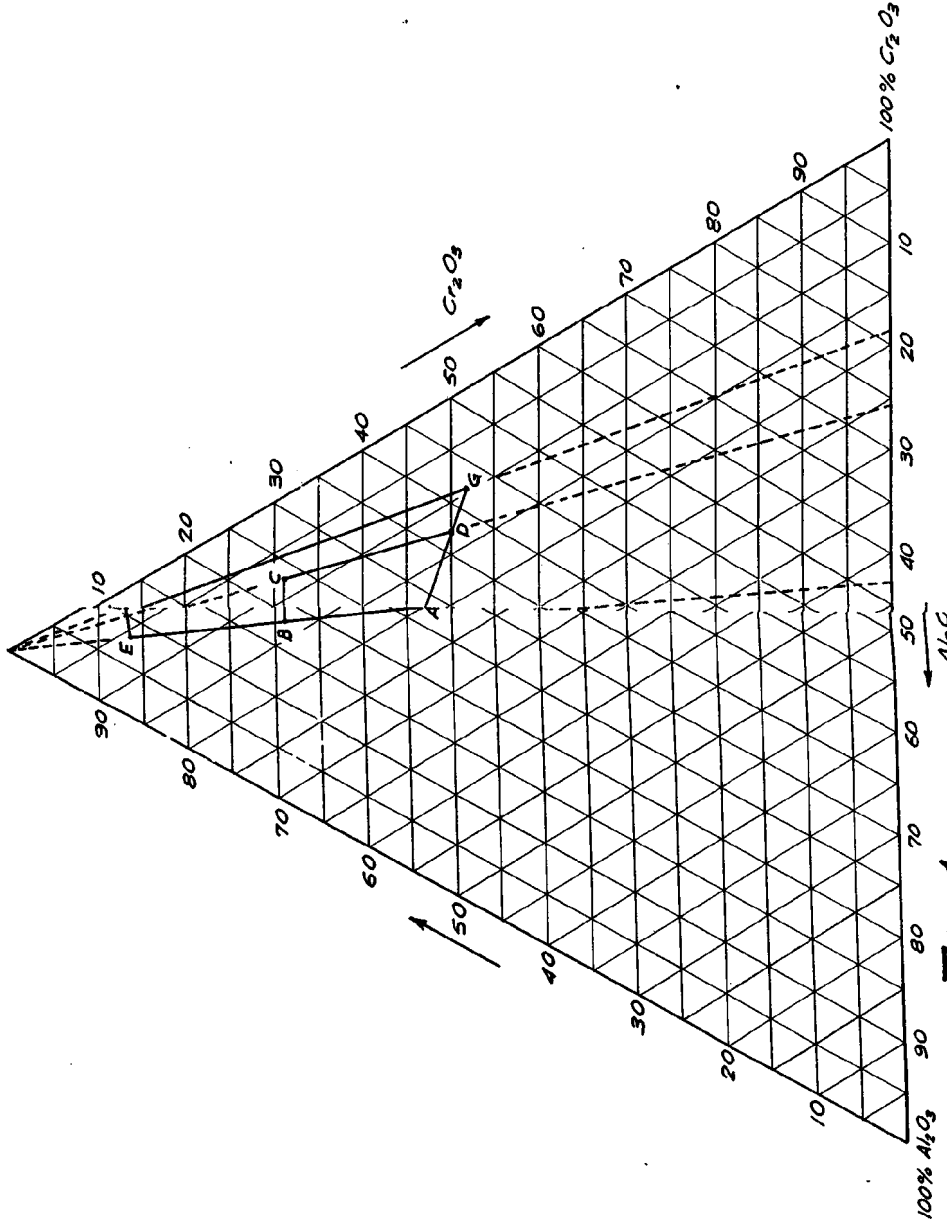
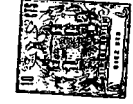
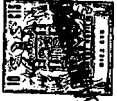


Fig. 1

20 abril 1966  
BERNARDO NGRIS  
P.R.



25

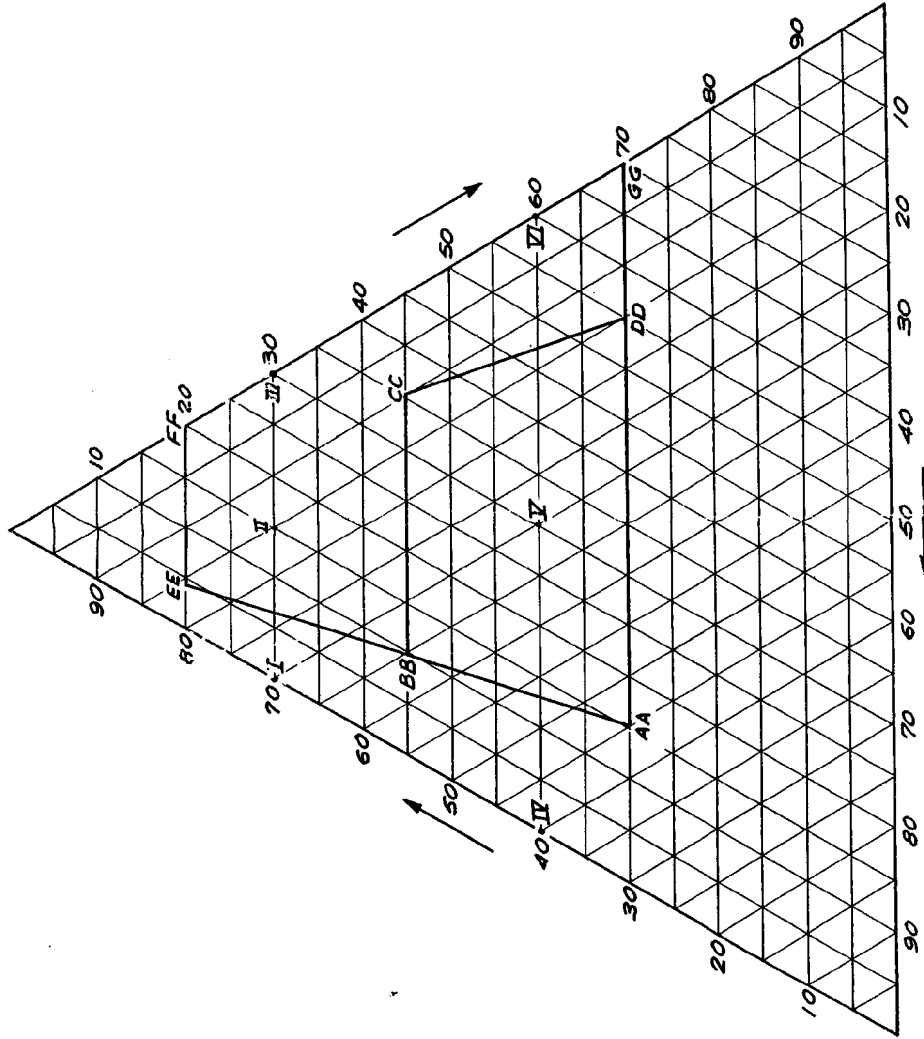


Fig. 2