



326685

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 13 de Mayo de 1.966, con el número 326.685

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de VEITSCHER MAGNESITWERKE-AKTIEN-GESSELLSCHAFT,  
entidad austríaca, establecida en Schuberting 10-12,  
Viena, Austria, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE LADRILLOS REFRACTARIOS"

=====

5 El presente invento se refiere a un ladrillo refractario básico, con contenido de carbono que, especialmente en combinación con procedimientos de producción de acero en los que tiene lugar una alimentación de oxígeno, está destinado al revestimiento de los recipientes que sirven para la puesta en práctica de tales procedimientos. Entre estos procedimientos figuran, por ejemplo, el procedimiento "LD", el Kaldo o el de rotor.

326685



3500

En el último tiempo, se ha propuesto para el re-  
vestimiento de tales recipientes ladrillos de magnesia,  
que se obtienen por medio de una calcinación a alta tem-  
peratura de un sinterizado bastante puro, para convertir-  
lo en un cuerpo bruto de ladrillo de una porosidad deter-  
minada, después de lo cual se impregna de manera continua  
con un portador de carbono. Los resultados conseguidos  
con tales ladrillos, son especialmente impresionantes en  
un horno Kaldo.

El presente invento representa una mejora de los  
ladrillos del tipo que caba de ser citado, en el sentido  
de que señala un camino para, empleando materias de parti-  
da menos puras y, por consiguiente, de menos pretensiones,  
obtener ladrillos del tipo que caba de ser citado, cuyas  
propiedades de desgaste dentro del marco de los procedi-  
mientos indicados, sean, al menos, igual de buenas que  
las de los ladrillos conocidos anteriormente. Ahora bien,  
es de mencionar aquí, que conforme al presente invento,  
ha resultado posible, incluso, reducir todavía más, en  
una gorma manifiesta, la velocidad de desgaste de esta  
clase de ladrillos, hecho que es de importancia para la  
economía de las acerías que trabajan con convertidores  
"LD", hornos Kaldo o rotores.

El presente invento se refiere, por lo tanto, a  
un ladrillo calcinado refractario básico, mezclado con  
un portador de carbono y a base de magnesia, así como a  
un procedimiento para su fabricación. La expresión "ladri-  
llo" comprende a este respecto todos los cuerpos construc-  
tivos, de cualquier forma y tamaño, destinados a los re-  
cipientes de producción de acero ya citados.

326685



El ladrillo conforme al invento está caracterizado por el hecho de que su contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , calculado exento de pérdidas por calcinación, asciende a 2 - 5 % en peso, con preferencia a 2,5 - 4 % en peso, mientras que las partes de óxido de hierro, cal y ácido silícico existentes en el ladrillo, se encuentran sustancialmente en su totalidad en forma de silicato dicálcico y ferrito dicálcico, estando el ladrillo mezclado con un portador de carbono, de manera lo más completa y uniforme posible.

El contenido de ácido silícico del ladrillo, calculado exento de pérdidas por calcinación, debe ascender convenientemente a menos del 2 %, con preferencia a menos de 1 % de  $\text{SiO}_2$ . La prosidad residual del ladrillo mezclado con un portador de carbono, debe convenientemente ascender a lo sumo a 2% en volumen.

Para la fabricación de los ladrillos refractarios conforme al invento, se ajusta el material de partida para el ladrillo de tal modo en cuanto a sus contenidos en óxido de hierro, cal y ácido silícico, que calculado a base de exención de pérdidas por calcinación, la parte de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ascienda a 2 - 5 % en peso, con preferencia a 2,5 - 4 % en peso, y que estos tres componentes puedan ser combinados sustancialmente en su totalidad en forma de silicato dicálcico y ferrito dicálcico, después de lo cual se moldean a partir de este material, en la forma en si conocida y observando una clasificación apropiada de tamaños de grano, calcinándose y mezclándose con un portador de carbono en forma lo más completa y uniforme posible.

En contraposición con las mezclas de partida conocidas para la fabricación de ladrillos básicos, o con los

326685



procedimientos para la fabricación de ladrillos básicos, que emplean un material de partida que contiene, tanto óxido de hierro, como también cal, se cuida en el caso presente de un ajuste estequiométrico del material, a saber, en forma de que el producto final contenga prácticamente la totalidad del hierro en forma de ferrito dicálcico, no presentándose ninguna cantidad digna de mención de cal libre. El contenido de óxido de hierro en el material de partida, calculado a base de exención de pérdidas por calcinación, se calcula en 2 - 5 %, con preferencia 2,5 - 4 %, de modo que la cantidad de ferrito dicálcico producida en la calcinación, ascienda a aproximadamente 3,5 - 8,5% y, preferentemente, a alrededor de 4 - 7 %. El contenido de cal viene determinado asimismo por la cantidad existente de ácido silícico, puesto que este se combina durante la calcinación con la cal, para formar silicato dicálcico. El contenido de  $\text{SiO}_2$  debe mantenerse convenientemente bajo, ya que al aumentar la proporción de la cantidad de fase entre el ferrito dicálcico y el silicato dicálcico, se hace menor la velocidad de desgaste de los ladrillos conforme al invento.

De acuerdo con todo esto, poseen los ladrillos convenientemente una composición química, calculada a base de exención de pérdidas por calcinación, tal como la que sigue (datos en porcentajes en peso):

|                         |     |   |      |                   |      |       |      |
|-------------------------|-----|---|------|-------------------|------|-------|------|
| MgO                     | 84  | - | 95 % | , preferentemente | 88   | -     | 93 % |
| $\text{SiO}_2$          | 0,1 | - | 2 %  | "                 | 0,3- | 1 %   |      |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 2   | - | 5 %  | "                 | 2,5- | 4 %   |      |
| CaO                     | 2   | - | 8 %  | "                 | 3    | - 6 % |      |



La proporción de los componentes debe ser pequeña en los restantes, no sobrepasando en total de aproximadamente 1 %.

5 El ajuste del material para los ladrillos a la composición deseada puede realizarse, en la mezcla deseada destinada para el moldeo de los ladrillos, componiéndose esta mezcla de diversas clases de magnesia sinterizada, agragándose en cada caso adiciones que proporcionan cal, u óxido de hierro, todo ello de modo que en total se consiga el análisis deseado. La formación de las fases de ferrito dicálcico y silicato dicálcico, tiene entonces 10 lugar durante la calcinación del ladrillo.

Ahora bien, es ventajoso aprovechar también la calcinación de sinterización para la formación de fases, y 15 llevar a cabo a continuación el ajuste a la composición deseada ya en el material bruto de partida. Como material bruto de partida resulta apropiada cualquier clase de magnesita, cuyo análisis corresponda a los datos anteriores, pero en una medida especial también toda clase de magnesita, que satisfaga las condiciones indicadas en cuanto al 20 contenido en hierro. Entre tales magnesitas figuran numerosas magnesitas naturales con contenido de hierro, pero que en muchos casos poseen un contenido de cal y/o de ácido silícico mayor que el deseado en el presente caso. Estas 25 proporciones pueden ser reducidas a la medida requerida, por medio de los procedimientos de tratamiento conocidos, por ejemplo, mediante flotación y procedimientos de sedimentación y flotación. Ahora bien, mientras en los materiales de partida conocidos para la fabricación de 30 ladrillos se concede en muchos casos un gran valor a una

326685



una pureza grande, es decir, a un contenido elevado de MgO y a un contenido bajo de los componentes restantes, es necesario, conforme al procedimiento presente, prever un contenido de cal sustancialmente más elevado, de modo  
5 que resulta posible una producción más alta en la preparación. Si el contenido de cal es demasiado bajo en el material de partida, entonces hay que agregar cal, pudiendo considerarse como portadores de cal apropiados, por ejemplo, la cal bruta o la dolomita bruta. También sería  
10 posible la mezcla de una magnesita bruta con un contenido de hierro y más pobre en cal, o de una magnesita cuyo contenido en cal ha sido reducido mediante flotación, con una dolomita bruta pobre en hierro y en una proporción de mezcla tal, que se alcancen los límites de análisis indicados.  
15 El invento puede ser aplicado también a una magnesia sintética, que entonces ha de ser enriquecida con óxidos de hierro y cal, de la manera en sí conocida.

Siempre que el material bruto no esté disponible ya en la preparación en la forma correspondientemente fina,  
20 se tritura o muele de la forma más fina posible, de la manera en sí conocida, con anterioridad a la calcinación de sinterización, para conseguir una amplia compensación de fases durante la calcinación. Trituraciones, que proporcionen un tamaño de grano máximo de 500 micras, con  
25 preferencia de 100 micras e inferiores, resultan ventajosas. Con objeto de que un producto de esta clase pueda ser calcinado, se briquetea en la forma usual, por ejemplo, empleando prensas de laminación, prensas de extrusión o en cualquier otra forma, calcinandose los cuerpos con forma  
30 obtenidos en un horno de cuba o en un horno giratorio.

326685

16



La calcinación debe realizarse a temperaturas, en las que  
quede garantizada ampliamente una compensación de fases.  
Estas temperaturas son por lo general superiores a 1500°C  
con preferencia de aproximadamente 1800°C, si bien resul-  
5 tan posibles también temperaturas todavía más elevadas.  
El producto sinterizado obtenido se desmenuza, se clasi-  
fica de manera conocida, por ejemplo, dejando libre un  
hueco de grano, y se moldea para formar ladrillos. Estos  
ladrillos son sometidos seguidamente a una cocción a tem-  
10 peraturas elevadas, por ejemplo, de aproximadamente 1600°C  
debiendo cuidarse de que se obtengan cuerpos cerámicos  
de una gran resistencia mecánica. La mezcla de estos cuer-  
pos con un portador de carbono, por ejemplo, alquitrán u  
otros productos de destilación de la hulla, del petróleo  
15 o de la madera, tiene lugar, tal como ya ha sido propues-  
to, preferentemente por medio de una impregnación bajo va-  
cío, con lo que se consigue que la porosidad residual del  
cuerpo cargado ascienda a menos de 2% en volumen.

Durante los dos procesos de calcinación, a saber,  
20 la calcinación de sinterización de la mezcla de partida  
briqueteada, y/o durante la calcinación de los ladrillos  
favorece al ferrito dicálcico la compresión de la magnesia  
y también el crecimiento de los cristales de peridasa, y  
se obtiene un producto que se caracteriza por su escasa  
25 porosidad y cristales grandes. La porosidad del cuerpo  
calcinado del ladrillo antes de la impregnación asciende,  
por ejemplo, a aproximadamente 13 - 15 % en volumen, fren-  
te a alrededor de 20 % en volumen conforme al procedimien-  
to anterior. La velocidad de desgaste de los ladrillos  
30 obtenidos de acuerdo con el invento, es notablemente menor

326635

16 JUN



que la de los ladrillos en que el hierro no está combina-  
do sustancialmente en su totalidad con la cal, formando  
ferrito dicalcico. Ello se explica por el hecho de que  
unicamente en una combinación prácticamente total del  
5 hierro con la cal, formando ferrito dicalcico, se alcan-  
zan las propiedades de estructura más favorables de los  
ladrillos, tales como una densidad elevada y cristales  
grandes de periclasa. En cambio, si, por un lado, al ser  
el contenido de cal demasiado bajo en la mezcla de parti-  
10 da, el hierro se combina con la magnesia, mientras que  
por otra parte, al ser el contenido de cal demasiado ele-  
vado, se presenta cal libre, no se puede alcanzar espe-  
cialmente la densidad elevada de los ladrillos, que pare-  
ce ser sustancial para una velocidad pequeña de desgaste  
15 de los mismos.

La manor velocidad de desgaste de los ladrillos  
conforme al invento, si bien se explica por la porosidad  
sustancialmente menor de los ladrillos y por los crista-  
les de periclasa mayores, resulta, no obstante, notable  
20 y sorprendente el resultado, sumamente bueno, de los la-  
drillos conforme al invento, puesto que el ferrito calci-  
co es en sí un compuesto de bajo punto de fusión, que re-  
presenta un fundente y que, por lo tanto, resulta normal-  
mente fomentadora del desgaste del ladrillo. La acción  
25 de fundente del ferrito dicalcico es conocida y, por con-  
siguiente, ha sido propuesto ya también, ajustar la com-  
posición de un material con contenido de magnesia al fe-  
rrito dicalcico, y emplear este material en hornos Siemens-  
Martin en calidad de forro de sinterización rápida.

30 Ahora bien, si los ladrillos conforme al invento

326685



se emplean, de la manera indicada, para el revestimiento de recipientes de producción de acero por soplado de oxígeno, entonces, y ante la natural sorpresa, no se produce la acción de fundente del ferrito dicálcico, y los ladrillos aguantan también los esfuerzos más altos. Es presumible que el ferrito dicálcico no sea aquí perjudicial, debido a que en los procesos metalúrgicos que trabajan con alimentación de oxígeno, reina durante el soplado una atmósfera reductora que contiene CO y que en combinación con la parte de carbono del ladrillo procedente de la impregnación, reduce ampliamente el ferrito dicálcico, convirtiéndola en hierro metálico y cal libre, mientras que ésta última, a su vez, representa una fase muy refractaria.

Con objeto de que, por lo tanto, el ferrito dicálcico repercuta ventajosamente sobre las propiedades del producto final durante la calcinación de sinterización y/o la calcinación del ladrillo, y para que no muestre acciones perjudiciales en el servicio práctico previsto, es esencial que sean observados los límites de análisis indicados para la parte de  $Fe_2O_3$ , de 2 - 5 % (con exención de pérdidas por calcinación) que son determinantes del contenido de ferrito dicálcico; siendo la proporción de óxido de hierro inferior al 2 %, se produce demasiado poco ferrito dicálcico para conseguir el efecto de sinterización deseado durante la calcinación, mientras que siendo la proporción de óxido de hierro superior a 5 % del material de partida, se dispone de una proporción demasiado elevada de ferrito dicálcico, lo que origina perjuicios en la calcinación de los ladrillos, así como también en

326665



su empleo práctico, debido a no existir entonces ya una  
resistencia suficiente frente al fuego, como consecuencia  
de la proporción demasiado elevada de la fase fusible.  
Es asimismo sustancial que los ladrillos fabricados con  
5 una magnesia sinterizable ajustada de este modo, sean cal-  
cinados y mezclados con un portador de carbono, y que es-  
tos ladrillos sean expuestos durante su utilización, al  
menos temporalmente, a una atmósfera reductora, tal como  
es el caso en recipientes de producción de acero con so-  
10 plado de oxígeno. Por lo demás, se ha comprobado que cuan-  
do se utiliza la magnesia sinterizada ajustada al ferri-  
to dicálcico para la fabricación de los ladrillos no cal-  
cinados, aglutinados con alquitrán, no se producen las  
notables mejoras de conservación con relación a una magne-  
15 sia sinterizada corriente.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en  
Austria el 14 de Mayo de 1965, con el número A 4420/65  
se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente  
Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-  
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente  
de invención en España, por VEINTE años, son los siguien-  
tes:



1.- Mejoras introducidas en la fabricación de ladrillos refractarios básicos calcinados y mezclados con un portador de carbono, a base de magnesia, para su utilización en recipientes en los que se funda acero bajo alimentación de oxígeno, caracterizados porque el contenido de  $Fe_2O_3$ , calculado a base de exención de pérdidas por calcinación, asciende a 2 - 5 % en peso, con preferencia a 2,5 - 4 % en peso, mientras que las cantidades de óxido de hierro, cal y ácido silícico, existentes en el ladrillo, están presentes sustancialmente en su totalidad en forma de silicato dicálcico y ferrito<sup>a</sup> dicálcico, y porque el ladrillo está mezclado con un portador de carbono de manera lo más completa y uniforme posible.

2.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque el contenido de  $SiO_2$ , calculado a base de exención de pérdidas por calcinación, asciende a menos de 2% en peso, con preferencia a menos de 1% en peso.

3.- Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizadas porque la porosidad residual del ladrillo mezclado con un portador de carbono, asciende a lo sumo a 2% en volumen.

4.- Un procedimiento para la fabricación de ladrillos refractarios de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el material de partida para los ladrillos se ajusta de tal modo con relación a su contenido de óxido de hierro, de cal y de ácido silícico que, calculado a base de exención de pérdidas de calcinación, la proporción de  $Fe_2O_3$  asciende a 2 - 5 % en peso, con preferencia a 2,5 - 4 % en peso, pudiendo dichos tres componentes ser combinados sustancial-

326685-16 JUN



mente en su totalidad en forma de silicato dicálcico y ferrito dicálcico, después de lo cual se forma con este material el ladrillo, de la manera en sí conocida y observando una clasificación apropiada de los tamaños de grano, se calcina y se mezcla con un portador de carbono de manera lo más completa y uniforme posible.

5.- Un procedimiento de acuerdo con la fabricación 4, caracterizado porque el ajuste de la composición para la formación de ferrito dicálcico y silicato dicálcico tiene lugar en el material bruto de partida y porque el material ajustado de este modo presenta un tamaño de grano inferior a 500 micras y, preferentemente, inferior a 100 micras, moldeándose después este producto fino en forma de cuerpos, que son calcinados a temperaturas elevadas para formar magnesia sinterizada.

6.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 4 o 5, caracterizado porque la mezcla de los ladrillos calcinados con un portador de carbono, se realiza mediante impregnación bajo vacío.

7.- Un procedimiento para la fabricación de ladrillos refractarios.

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

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

Madrid,

16 JUN 1966

P.A.

Alberio de Elizaburu  
Por Fdo.

AM 4