

328508

30 JUN



~~328567~~

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: HARBISON-WALKER REFRACTORIES COMPANY

RESIDENCIA: 2 Gateway Center, Pittsburgh 22, Pennsylvania

ESTADOS UNIDOS

ENUNCIADO: "Un método para hacer ladrillos
refractarios de cromita-magnesita
calcinada"

Prioridad: Patente USA n.º 470585 del 8 Julio 1.965

328567 30



1

Se refiere este invento a ladrillos refractarios co-
cidos de cromita-magnesita.

5

Los materiales refractarios hechos con una mezcla de
magnesia calcinada y mineral de cromo, ocupan un puesto
preeminente en la industria. Estos materiales refracta-
rios se dividen generalmente en: los que predominael mi-
neral de cromo, y los que predomina la magnesia.

10

Este invento se refiere particularmente a aquéllos en los
que predomina el mineral de cromo y a las estructuras re-
fractarias fabricadas con ellos. Estos materiales refrac-
tarios se designan en la práctica con el nombre de cro-
mita-magnesita, y así serán designados en el resto de esta
descripción.

15

El término "magnesita" es en realidad un nombre inadecu-
ado, puesto que "magnesita" es realmente $MgCO_3$. Sin em-
bargo, en la industria de materiales refractarios, el tér-
mino es sinónimo de "magnesia", que es MgO . En esta des-
cripción, "magnesita" tendrá el significado usual que se
le da en la industria de materiales refractarios.

20

Existen varias versiones comerciales de materiales re-
fractarios de cromita-magnesita. Uno de los tipos es liga-
do químicamente sin ser expuesto al fuego o sometido a tra-
tamiento térmico. Otros, por el contrario, son expuestos
al fuego. Los materiales refractarios tratados al fuego se
dividen en dos grupos, que se definen generalmente como
(1) ligados con silicato, y (2) ligados directamente. Los
materiales refractarios, ligados con silicato se caracteri-
zan por una película de silicato (forsterita, monticellita
u otros) alrededor de los granos de cromo y de magnesita o

25

30

328567

30



1 entre ellos, cuya película "liga" los granos, en cierto
 sentido, entre sí. En el tipo de materiales refractarios
 ligados directamente, la película de silicato se reduce al
5 mínimo o es eliminada, porque existe un alto grado de ad-
 herencia directa entre los granos adyacentes de mineral de
 cromo y de magnesita. Este invento se refiere a los mate-
 riales refractarios que son ligados primordialmente con
 silicato. Sin embargo, existe siempre un cierto grado de
10 adherencia entre las partículas.

10 Tanto los materiales refractarios de cromita-magnesita
 (en los que predomina el contenido de mineral de cromo),
 como los materiales refractarios de magnesita-cromita (en
 los que predomina la magnesita) presentan sus ventajas y
 sus inconvenientes. Los materiales refractarios de cromi-
15 ta-magnesita son más baratos, porque lo es también el mi-
 neral de cromo en bruto con relación a la magnesita quí-
 micamente pura. Los materiales refractarios de cromita-
 magnesita se consideran generalmente más refractarios, es
 decir, que soportan mejor las cargas de compresión a ele-
20 vadas temperaturas. Los materiales refractarios de magne-
 sita cromita tienen también una estabilidad volumétrica más
 elevada cuando son sometidos a temperaturas cíclicas o en
 condiciones atmosféricas, puesto que el mineral de cromo
 contiene óxidos que desprenden fácilmente oxígeno (se re-
25 ducen) al calentarse, y absorben oxígeno (se oxidan) al
 enfriarse o el producirse un cambio atmosférico.

30 Los materiales refractarios de cromita-magnesita, por
 otra parte, se consideran generalmente más resistentes al
 impacto térmico, es decir, no tienden a cuartearse o a de-

328567



1 sintegrarse fácilmente cuando se produce un cambio rápido
de temperatura. Ambos tipos de materiales refractarios pre-
sentan una buena resistencia a las escorias que aparecen
5 usualmente en los materiales utilizados en las industrias
no férreas, mientras que los materiales refractarios de
magnesita-cromita son generalmente más resistentes a las
escorias que aparecen en los materiales utilizados en las
industrias férreas.

10 Los materiales refractarios de cromita-magnesita han
sido considerados generalmente como poseedores de una mayor
resistencia a las temperaturas intermedias (caracterizados,
por ejemplo, por su módulo de ruptura a 1.260°C y a 1.420°C)
que los materiales refractarios de magnesita-cromita. Por
esta razón, se ha trabajado intensamente para tratar de
15 perfeccionar las resistencias a las temperaturas interme-
dias de los materiales refractarios de magnesita-cromita,
mientras que apenas se ha realizado intento alguno de este-
tipo con los materiales refractarios de cromita-magnesita.
Los materiales refractarios de magnesita-cromita se han
20 considerado siempre poseedores de una mayor resistencia a
las altas temperaturas, medida, por ejemplo, por la resis-
tencia a una carga de compresión de 1.750 g/cm² a 1.650°C.
hasta ahora, siempre que la resistencia de los materiales
refractarios de cromita-magnesita era insuficiente, se
25 conseguía mejorarla algo reduciendo la proporción de mine-
ral de cromo con relación a la magnesita. Sin embargo, con
ello se perdían algunas de las ventajas que proporcionaba
el elevado contenido de mineral de cromo. También solían
30 tratarse a fuego los ladrillos, a temperaturas extremada-

328567

30



1

mente elevadas, por ejemplo, superiores a los 1.650°C.

5

Pero, si bien este método permitía obtener una mejora considerable de la resistencia de los materiales refractarios de cromita-magnesita y de magnesita-cromita, tanto a las temperaturas intermedias como a las temperaturas elevadas, aumentaba en cambio los costes de tratamiento térmico como consecuencia del aumento del consumo de combustible, unido al hecho de que muchos ladrillos se perdían por alabeo y adherencias durante el proceso de exposición al fuego.

10

En la descripción de la Patente Británica nº 993.835c hemos explicado un método para mejorar la resistencia al calor de los ladrillos de magnesita-cromita, añadiendo de un 1 % a un 5% de titania en determinadas condiciones.

15

Las adiciones de TiO_2 a los ladrillos de cromita-magnesita fueron investigadas por Richardson y otros (Transactions of the British Ceramic Society, 59, pp. 496 1960), pero con escaso éxito. Richardson efectuó adiciones de un 2 y un 5 % de TiO_2 a un ladrillo de mineral de cromo filipino y magnesita en la proporción de 70:30. Los materiales para fabricar sus ladrillos fueron pulverizados de tal manera que la magnesita pasaba por un tamiz de malla 30. Estos dos materiales se mezclaron con un patron exento de TiO_2 , siendo luego sometidos a las acción del fuego a 1.500°C, 1.600°C y 1.700°C. El patrón y la mezcla, con un contenido de un 5% de titania, después de haber sido expuestos al fuego a 1.700°C de temperatura, fueron sometidos a la prueba para materiales refractarios de las Normas Británicas (RUL), que consiste en someterlos a una car-

20

25

30



1 ga de compresión de 1.960 g/cm² a 1.590°C durante una hora.
(El contenido del 2% de TiO₂ de la mezcla no fue sometido
a prueba). Es éste un método que se utiliza para obtener
5 un aumento de la resistencia a las temperaturas interme-
dizas y altas, sometiendo al ladrillo de cromita-magnesita
a la acción del fuego a temperaturas muy elevadas.

10 Cuando se sometió a la acción del fuego a temperaturas
más bajas, sólo el contenido del 5% de TiO₂ de la mezcla
resistió la prueba RUL. Sin embargo, esta mezcla tenía una
densidad volumétrica reducida cuando se la sometió a la
acción del fuego a una temperatura de 1.590°C debido a la
excesiva dilatación adquirida al calentarse. Esta reducida
densidad volumétrica se considera indeseable porque, por
15 regla general, en la industria de los materiales refrac-
tarios, cuanto más densos son los ladrillos más resistentes
resultan a los ataques químicos y a las escorias. Richardson
y sus colaboradores fueron, pues, incapaces de mejorar la
resistencia a las altas temperaturas de los materiales re-
20 fractarios de cromita-magnesita haciendo adiciones de TiO₂
y sometiendo los ladrillos a temperaturas que se consideran
normales para su fabricación (por ejemplo, de 1.590°C) sin
una considerable pérdida de densidad.

25 Pero nosotros hemos desarrollado un método para produ-
cir material refractario para la fabricación de ladrillos
de cromita-magnesita sometidas al fuego con una gran ele-
vación de las resistencias a las temperaturas intermedias
y a las altas temperaturas sometiéndolas a temperaturas de
ignición normales.

30 El material que sirve para fabricar los ladrillos se

328567

30



1 compone de mineral de cromo y magnesita con cromita-mag-
nesita, en una proporción en peso de 50:50 y 70:30, con
una adición de un 1 a un 3% de titania, en peso o de un
5 compuesto con esta misma proporción de TiO_2 , cuando el la-
drillo, una vez fabricado, va a ser sometido a la acción
del fuego. El aditivo preferido es titania pulverizada
hasta pasar por un tamiz de malla -325. Por lo menos el
20% en peso, del material que pasa por el tamiz de malla
10 28 es mineral de cromo. Es preferible que toda la magnesi-
ta, sustancialmente, pase por un tamiz de malla -28, y que
sustancialmente todo el mineral de cromo pase por la malla
-3 1/2 + 65. El sílice contenido en el mineral de cromo y
en la magnesita debe ser tal que el material (y el produc-
15 to final) contenga menos del 3% de SiO_2 , basado en un aná-
lisis de óxido en peso.

El material puede formarse en ladrillos agregándole agua
y un aglutinante, por ejemplo, lignina, para darle la con-
sistencia necesaria a la compresión. El material se forma
20 en ladrillos, por ejemplo, comprimiéndolo a una presión
de 560 kg/cm^2 , y dejándolo secar, por ejemplo, durante cin-
co horas. Los ladri-llos secos se someten luego a la ac-
ción del fuego a una temperatura de 1.535°C por, lo menos,
y preferiblemente de 1.535°C a 1.590°C , durante unas diez
25 horas. Los ladrillos resultantes de cromita-magnesita, ya
cocidos, tienen una gran resistencia a las temperaturas
intermedias y altas y una densidad superior a 3 kg/dm^3 .
Además, apenas si se deforman durante la cocción.

Los siguientes ejemplos se dan como ilustración sola-
30 mente.

328567 30.11



1

EJEMPLOS I, II y III

Los ejemplos I,II y III son ladrillos de mineral de cromo-magnesita en la proporción de 60:40, hechos con la mezcla indicada en la Tabla I.

5

TABLA I

Ejemplo nº:	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>
<u>Mezcla base</u>			
Mineral de cromo filipino, malla -3½+6:	30%	30%	30%
Mineral de cromo filipino, concentrados, malla -6 + 28:	6	6	6
Mineral de cromo filipino, concentrados, malla -28 hasta finos. La proporción predominante es malla +65:	24	24	24
Magnesita, malla -10 + 28:	10	10	10
Magnesita, pulverizada en bolas micrométricas:	30	30	30
<u>Adiciones</u>	Ninguna	1% de TiO ₂	1% de Ilmenita

10

15

20

25

30

Los componentes empleados en los ejemplos I,II y III se mezclaron en un mezclador-triturador, incorporándose a la mezcla un 4,5% de lignina, que actúa como aglutinante a la temperatura ambiente. Se moldeó luego la mezcla, por presión a 560 kg/cm², dándole forma de ladrillos. A continuación, se secaron los ladrillos a una temperatura de unos 120°C durante cinco horas. Los ladrillos resultantes se cocieron a 1.590°C en un horno de laboratorio. Las propiedades de los ladrillos después de cocidos se dan en la Tabla II.



328567

30

TABLA II

1

Ejemplo nº:

	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>
Sometidos a tratamiento térmico en horno de laboratorio a 1.590°			

5

Densidad volumétrica, kg/dm³
(promedio 25):

3	3	3
---	---	---

Módulos de ruptura, en kg/cm²,
a la temperatura ambiente
(promedio 3):

5,8	6,3	7,3
-----	-----	-----

id id id id a 1.260°
durante cinco horas a temperatura
previa de carga (promedio 3):

7,1	9,4	8,7
-----	-----	-----

10

id id id a 1.425°
durante cinco horas a temperatura
previa de carga (promedio 3):

2,3	4,4	3,6
-----	-----	-----

Porosidad aparente (promedio 3):

20,8%	20,7%	20,7%
-------	-------	-------

15

La Tabla II establece que los ladrillos refractarios hechos de acuerdo con las enseñanzas extraídas de este invento, poseen una resistencia considerable a las temperaturas intermedias. El ejemplo I, sin la adición de titanía o de ilmenita, presente propiedades que podrían esperarse para los ladrillos de cromita-magnesita. Los ejemplos II y III, con adiciones de titanía o de ilmenita, presentan resistencias considerables a las temperaturas intermedias (medidas por, los módulos de ruptura a 1.260° y a 1.425°) sin pérdidas de densidad.

20

25

Los ejemplos I, II y III se realizaron también calentando el material que constituye la mezcla en un horno de laboratorio a 1.550°. Las propiedades de estos ejemplos se dan en la Tabla III. Las adiciones de titanía o de ilmenita aumentaron la resistencia de los ladrillos a las temperaturas intermedias, pero en general las resistencias de los ladrillos al calor eran inferiores a las obtenidas con los ladrillos cocidos a 1.590°.

30



TABLA III

Ejemplo nº:	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>
	Sometidos a tratamiento térmico en horno de laboratorio a 1.550°C		
Densidad volumétrica, kg/dm ³ (promedio 15):	3	3	3
Módulos de ruptura, en kg/cm ² , a la temperatura ambiente (promedio 3):	4,0	5,2	5,2
id id id a 1.260°C, durante cinco horas a la temperatura previa de carga (prom. 3):	5,9	7,6	7,5
id id id a 1.425°C, durante cinco horas a la temperatura previa de carga (prom. 3):	1,1	2,1	1,9
Porosidad aparente:	20,9%	20,8%	21,3%

EJEMPLOS IV y V

Los ladrillos del ejemplo IV se hicieron con los mismos componentes que los del ejemplo II, pero éstos se mezclaron, se les dio forma a presión, se secaron y se cocieron en una instalación a propósito para ladrillos en condiciones reales de producción. El tratamiento térmico se efectuó en un horno de tunel a la temperatura de 1.590°C.

El ejemplo V se refiere a ladrillos de mineral de cromo-magnesita en la proporción de 60:40:sin adiciones de titanía (similares a las del ejemplo I), fabricados en una instalación especial para ladrillos, en condiciones similares a las del ejemplo IV. Las propiedades de estos ladrillos se dan en la Tabla IV.

TABLA IV

Ejemplo nº:	<u>IV</u>	<u>V</u>
Densidad volumétrica, kg/dm ³ (prom. 5):	3,0	2,9
Módulos de ruptura, kg/cm ² , a la temperatura ambiente (prom. 3):	8,0	5,5
" " " a 1.260°C durante cinco horas a la temperatura previa de carga (prom. 3):	12,3	6,8



TABLA IV 328567³⁰

1	Ejemplo nº	<u>IV</u>	<u>V</u>
	Módulos de ruptura, kg/cm ² a 1.425°C durante cinco horas a la temperatura previa de carga (promedio 3):	1,8	no se probó
5	Porosidad aparente (promedio 3):	17,9%	19,7%
	Prueba de carga, a 1.750 g/cm ² (prom. 1); desplome lineal a 1.815°C:	6,2%	
	Temperatura de ruptura:		1.690°C

10

La Tabla IV establece además que se obtiene una gran ventaja efectuando adiciones de titania a los ladrillos de cromita-magnesita. La resistencia a las temperaturas intermedias, medida por el módulo de ruptura a 1.260°C ó a 1.425°C, resulta considerablemente aumentada. Pero también aumenta la resistencia a las altas temperaturas, medida en la prueba de carga. Este aumento de la resistendia se efectuó sin pérdida de la densidad columétrica debido a la dilatación de la masa al calentarse. Además, la porosidad disminuyó con la adición de TiO₂. El ejemplo IV representa la realización preferente del invento.

20

La magnesita utilizada en los ejemplos era del tipo sintético y químicamente pura, es decir, con una proporción de impurezas inferior al 3%. Sin embargo, las magnesi-
tas calcinadas con menos del 5% de impurezas, pueden utilizarse también, si se desea, para hacer estos ladrillos.

25

Así como pueden también utilizarse, en lugar de los minerales de cromo de Filipinas, los procedentes de otros lugares, como del Transvaal o de Turquía. Los análisis químicos de la magnesita y del mineral de cromo utilizados en los ejemplos se dan en la tabla V.

30



TABLA V

Mineral de cromo de Filipinas Mineral de cromo de Filipinas, concentrados Magnesita calcinada

	Mineral de cromo de Filipinas	Mineral de cromo de Filipinas, concentrados	Magnesita calcinada	
1	SiO ₂	5,5%	2,3%	0,7%
	Al ₂ O ₃	29,4%	30,0%	0,3%
5	FeO	12,6%	12,6%	0,3%
	Cr ₂ O ₃	32,1%	33,0%	---
	CaO	0,6%	0,6%	0,7%
	MgO	18,8%	19,0%	98,0%
	Pérdida en la ignición	1 %	2,5%	-----

10 Las adiciones de titanía a la mezcla de mineral de cromo-magnesita, utilizada en la práctica en este invento, se efectúan con material que pasa sustancialmente todo él por el tamiz de malla -325. La titanía (TiO₂) puede añadirse en forma de compuestos, por ejemplo, utilizando una de las siguientes mezclas de la misma:

- 15 Titanatos de magnesio (MgO.TiO₂, 2MnO.TiO₂, MgO.2TiO₂)
- Titanato de cobalto (2CoO.TiO₂)
- Titanato de manganeso (2MnO.TiO₂)
- Titanato de Zinc (2ZnO.TiO₂)
- 20 Titanato de hierro (2FeO.TiO₂)

Las sales orgánicas o inorgánicas de titanio que se descomponen para producir TiO₂, como el TiCl₄, el TiI₄ y el TiS₂, pueden utilizarse asimismo para proporcionar la deseada cantidad de TiO₂ durante el tratamiento térmico.

25 Se cree que la adición de titanía promueve una unión directa íntima entre la cromita y la magnesita. Para que esta unión tenga lugar, es indispensable que una cantidad sustancial de mineral de cromo se halle pulverizado en finísimas fracciones en la mezcla. Además, es necesario generalmente utilizar magnesitas y minerales de cromo de una gran

30

328567 30



1 pureza para la práctica de este invento, con objeto de ase-
gurarse de que no se halla presente en el ladrillo refrac-
tario, después del tratamiento térmico, más del 3% de sílice.
5 El mantenimiento del contenido de sílice en una propor-
ción relativamente baja, ayuda a la unión directa de la cro-
mita y la magnesita. No es necesario que se halle presente
una gran cantidad de titania para conseguir las grandes re-
sistencias que proporciona este invento a las temperaturas
intermedias y a las altas temperaturas. El material utili-
10 zado en el ejemplo III, con una adición de un 1 % de ilme-
nita, sólo contenía un 0,62% de titania después del trata-
miento térmico. Grandes cantidades de titania tienden a au-
mentar la dilatación en el tratamiento térmico de la cro-
mita-magnesita excesivamente, como se demostró por Richard-
15 son y sus colaboradores. Por consiguiente, no debe hallarse
presente en el producto final después del tratamiento tér-
mico más del 3 % de TiO_2 .

REIVINDICACIONES

20 1. Un metodo para hacer ladrillos refractarios de
cromita-magnesita calcinada, que comprende la formación y
de ladrillos utilizando una mezcla refractaria adecuada,
compuesta de mineral de cromo y magnesita en una relación
25 de pesos de 50:50 a 70:30, y de un 0,5 a un 3% de titania
o de un compuesto de titanio, también en peso, que produ-
ce una cantidad equivalente de titanio al ser sometido a
tratamiento térmico, sin que se halle presente más del
3,0%, en peso, de SiO_2 en la cantidad total de compuesto
30 empleado, el cual, por lo menos en un 20%, deberá pasar
por un tamiz de malla -28, precisamente el mineral de

328567 30



1 cromos, obteniéndose con el recocido un revestimiento ce-
rámico que cubre toda la superficie del ladrillo.

5 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el
cual toda la magnetita, sustancialmente, pasa por un ta-
miz de malla-28.

3. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2,
en el cual el mineral de cromo pasa todo él, sustancial-
mente, por un tamiz de malla $-3\frac{1}{2} + 65$.

10 4. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindi-
caciones 1 a 3, en el cual la mezcla empleada contiene del
0,5 al 3 %, en peso, de titania malla -325.

15 5. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindi-
caciones 1 a 3, en el cual la mezcla empleada contiene,
como compuesto de titania, una cierta cantidad de titanato
de magnesio, cobalto, zinc o hierro, malla -325, suficiente
para producir del 0,5 al 3,0% de titania, en peso, al so-
meter la mezcla a tratamiento térmico.

20 6. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindi-
caciones 1 a 3, en el cual el material empleado contiene,
como compuesto de titania, una cierta cantidad de sales de
titanio, orgánicas e inorgánicas, suficiente para producir
del 0,5 al 3,0% de titania, en peso, al someter la mezcla
a tratamiento térmico.

25 7. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindi-
caciones 1 a 6, en el cual los ladrillos se someten a tra-
tamiento térmico a una temperatura de 1.537°C por lo menos.

30 8. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindi-
caciones 1 a 6, en el cual se someten los ladrillos a tra-
tamiento térmico a una temperatura de 1.537°C a 1.590°C .

328567³⁰



1

9. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

"Un metodo para hacer ladrillos refractarios de cromita-magnesita calcinada".

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de quince páginas mecanografiadas.

Madrid, a 30 de Junio de 1966

BERNARDO UNGRIA
P.P.

10

(Fdo. Juan Pedraza)

15

20

25

30