

531184



P.- 32.895
DR.L/KI 1242

14 SEP.

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 AKTIENGESELLS
CHAFT, entidad austriaca, establecida en Radenthein/Kärnten,
Austria, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE LADRILLOS REFRACTA-
RIOS, ESPECIALMENTE NO CALCINADOS, DE MAGNESITA-CROMO Y DE
CROMO-MAGNESITA"

=====



El invento concierne a un procedimiento para la fabricación de ladrillos refractarios, especialmente no calcinados, de magnesita-cromo y cromo-magnesita.

5 La finalidad del invento consiste en proporcionar ladrillos a base de mezclas de magnesia y cromita que pueden ser utilizados, preferiblemente en estado sin calcinar o después de una calcinación en atmósfera no oxidante, a temperaturas de aproximadamente 300 a 1000°C, especialmente de 500 a 800°C, y que por una parte son al me-

10 nos equivalentes a los ladrillos muy calcinados, es decir calcinados a temperaturas por encima de 1.700°C, de magnesita-cromo y cromo-magnesita en lo que se refiere a la estabilidad frente a los cambios de temperatura, a la estabilidad al fuego bajo presión y a la resistencia a la presión de flexión, y por otra parte muestran igualmente en

15 comparación con dichos ladrillos muy calcinados las ventajas de una resistencia a la compresión en frío y una resistencia a la abrasión mejoradas así como una resistencia aumentada frente el ataque por las escorias. Especialmen-

20 te el invento tiene como finalidad proporcionar ladrillos de la clase indicada que son apropiados para un revestimiento de piezas de hornos industriales especialmente sometidas a grandes sollicitaciones, tales como sobre todo paredes de hornos eléctricos para los cuales hasta ahora

25 no se ha presentado ningún material de duración satisfac-

14 SEP



toria. Se han acreditado como los mejores para dichos revestimientos también los ladrillos de alquitrán y magnesita pero una desventaja de estos ladrillos estriba en su mediana estabilidad frente a los cambios de temperatura.

5 El invento se basa en la comprobación de que se pueden alcanzar los fines indicados, utilizando para la fabricación de los ladrillos refractarios un material sin sinterizado que ha sido obtenido por calcinación conjunta de materiales que contienen óxido de cromo y de materiales
10 que proporcionan óxido de magnesio utilizados como materiales de partida a una temperatura mínima determinada juntamente con alquitrán o similares. Por lo tanto, el invento concierne a un procedimiento para la fabricación de ladrillos refractarios, especialmente no calcinados, de
15 magnesita-cromo y de cromo-magnesita utilizando un material de sinterización (sinterizado simultáneo) que se obtiene sin fusión por calcinación conjunta de materiales que contienen óxido de cromo, especialmente cromita, con magnesita, eventualmente magnesia sinterizada, u otros
20 compuestos de magnesio naturales o sintéticos, que proporcionan óxido de magnesio al calcinar a temperaturas de al menos 1.700°C y preferiblemente por encima de 1.750°C y en el cual las partículas de periclasa y de cromita están unidas directamente entre sí, estando caracterizado este
25 procedimiento por que el material sinterizado es mezclado

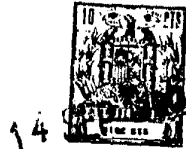
6-IX-66



en forma granulada con 3 a 9%, preferiblemente de 4,5 a 5,5%, de alquitrán y/o de pez, especialmente pez dura, o betún o eventualmente mezclas similares de hidrocarburos de alto peso molecular, y es configurado en ladrillos.

5 En este punto se puede indicar que ya es conocido obtener ladrillos de magnesita-cromo y de cromomagnesita con valiosas propiedades sometiendo a los ladrillos antes de su utilización a una calcinación a alta temperatura a temperaturas por encima de 1.700°C. Sin embargo dicho procedimiento de calcinación sólo se puede
10 llevar a cabo técnicamente de manera difícil por diversas razones. A este respecto se puede decir que en fábricas en las que son calcinados ladrillos a temperaturas usuales, se puede adoptar una calcinación a alta temperatura sólo con grandes inversiones dentro del programa de
15 fabricación, ya que en el caso de una calcinación a alta temperatura son necesarias medidas especiales ligadas con un considerable consumo de tiempo y con gastos, para evitar una contracción de los ladrillos y asegurar al menos aproximadamente la retención de medidas y de forma o
20 estabilidad dimensional de estos.

La firma inventora se ha ocupado ya anteriormente de este problema habiendo encontrado posibilidades de evitar la calcinación de ladrillos a altas temperaturas. Según un procedimiento, que sirve para esta finali-
25 ras.



dad, para la fabricación de ladrillos de magnesita-cromo
y cromo-magnesita refractarios calcinados o no calcina-
dos, se mezclan materiales que contienen óxido de cromo,
especialmente cromita, con magnesita, eventualmente magne-
5 sita sinterizada, u otros compuestos de magnesio natura-
les o sintéticos que proporcionan al calcinar óxido de
magnesio y, preferiblemente después de configurar en bri-
quetas o en ladrillos, son sinterizados conjuntamente sin
fundir a temperaturas de al menos 1.700°C (calcinación si-
10 multánea) y el material sinterizado es entonces granulado
y, eventualmente después de añadir magnesia sinterizada
es configurado en ladrillos. En este procedimiento se
utiliza la siguiente combinación de medidas:

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

(b) Por el contrario, la magnesita o los mate-
riales que proporcionan al calcinar óxido de magnesio tie-
20 nen un tamaño de granos por debajo de 0,12 mm. preferible-
mente como máximo de 0,10 mm. y

(c) El material sinterizado tiene un conteni-
do en ácido silícico como máximo de 5,5%, preferiblemente
como máximo de 4,5%, y

25 (d) Tiene una proporción de cal a ácido silí-



cico como máximo de 0,6 y preferiblemente como máximo de 0,35%.

5 Según otro procedimiento de la firma inventora, para la fabricación de ladrillos y masas refractarias no calcinadas a base de magnesita-cromo y cromo-magnesita, la calcinación simultánea tiene lugar a temperaturas de al menos 1.750°C, regulándose la carga para la fabricación de sinterizado simultáneo en una proporción de cal a ácido silícico como máximo de 0,6, preferiblemente como máxi
10 mo de 0,35, y en un contenido de ácido silícico como máxi mo de 5,5% y preferiblemente como máximo de 4,5%.

El material sinterizado obtenido según ambos procedimientos indicados (sinterizado simultáneo) lleva consigo las propiedades de la calcinación a alta tempera
15 tura, 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 entre las partículas de cromita y periclasa se retiene también en el ulterior tra
tamiento del material sinterizado y con ello en los ladri
20 llos que son fabricados a partir de este. De esta manera, sin calcinar los ladrillos propiamente dichos a altas tem peraturas y por lo tanto sin tener que tomar en cuenta las desventajas de una calcinación a alta temperatura de ladrillos, se hace posible obtener ladrillos que son al
25 menos equivalentes a los ladrillos muy calcinados.

14 SEP. 1966



Para la fabricación del material sinterizado utilizado en el procedimiento según el presente invento se somete la mezcla a calcinar a base de los materiales que contienen óxido de cromo y de los compuestos de magnesio, a la calcinación preferiblemente también en estado configurado, especialmente en forma de briquetas o ladrillos. En el caso de la configuración en briquetas, los compuestos de magnesio deben ser utilizados en tamaños de grano de 0 a 0,2 mm. o todavía mejor por debajo de 0,12 mm.; por el contrario en el caso de la configuración en ladrillos, los compuestos de magnesio pueden ser utilizados en tamaños de grano de 0 a 5 mm., preferiblemente de 0 a 3 mm. Además para la fabricación del material sinterizado al menos el 65%, y convenientemente al menos el 80% de los materiales que contienen óxido de cromo debe estar presente en un tamaño de grano por encima de 0,12 mm.

Para la fabricación de los ladrillos según el invento se utiliza preferiblemente alquitrán con un contenido en pez dura, especialmente con un contenido en pez dura de 80% o más. Se presenta una composición favorable de granos en el ladrillo, cuando el material sinterizado está constituido por una parte de grano más grueso con un tamaño de grano de al menos 0,3 mm. y una parte de polvo fino por debajo de 0,2 mm., preferiblemente como



máximo de 0,12 mm. En todos los casos la parte de grano más grueso debe constituir al menos el 60% del material sinterizado y debe tener un tamaño de grano de 0,3 a 5 mm., por ejemplo de 0,3 a 4 mm. y convenientemente de 5 0,3 a 3 mm. No es aconsejable generalmente una proporción de polvo fino por encima de 35% del material sinterizado por causa de un empeoramiento de la estabilidad frente a los cambios de temperatura de los ladrillos. Se obtienen resultados especialmente favorables cuando el material sinterizado utilizado tiene una proporción de cal a ácido silícico como máximo de 0,6, preferiblemente como máximo de 0,35, y un contenido de ácido silícico como máximo de 5,5%, preferiblemente como máximo de 4,5%.

Eventualmente se puede añadir al material sinterizado además de alquitrán y/o pez o betún o sustancias similares, también magnesia sinterizada en una cantidad de como máximo 35%, referida a los componentes refractarios. Sin embargo, una adición de magnesia sinterizada de grano más fino con un tamaño de grano hasta de 0,12 mm. 15 al material sinterizado puede tener lugar solo en cantidades como máximo de 8%.

Los ladrillos según el invento están indicados principalmente para una utilización en estado sin calcinar; sin embargo es también posible someterlos antes de 25 su colocación en el horno a revestir a una calcinación en 6-IX-66



atmósfera no oxidante, es decir en atmósfera reductora o neutra. Los ladrillos se caracterizan especialmente por una alta estabilidad frente a los cambios de temperatura y después de la coquización del alquitrán y/o pez o betún o materiales análogos utilizados como aglutinantes, tienen una resistencia a la compresión en frío, una resistencia a la abrasión y una estabilidad frente a las escorias, que son al menos igual de buenas que las de los ladrillos de magnesita y alquitrán o ladrillos de magnesita impregnados con alquitrán conocidos, habiéndose de resaltar sin embargo que su estabilidad frente a los cambios de temperatura es mucho mejor que la de los ladrillos de magnesita citados.

El invento es explicado más aun con base a los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1.- 30% de cromita turca (aproximadamente 45% de Cr_2O_3 y 4,5% de SiO_2) de 0 a 4 mm. fué mezclado íntimamente con 58% de magnesita de flotación (análisis después de la calcinación: SiO_2 2,4%; Fe_2O_3 3,8%, Al_2O_3 0,9%, CaO 1,8%, MgO 91,0%, pérdidas por calcinación por debajo de 0,5%) con un tamaño de grano de 0 a 0,12 mm. añadiendo 12% de polvo fino de magnesita y 4% de solución saturada de kieserita, y la mezcla fue configurada en briquetas que fueron calcinadas a 1.760°C durante aproximadamente 5 horas.

6-IX-66



149

El material sinterizado de cromo-magnesita ob
tenido (análisis: SiO_2 3,2%, Fe_2O_3 8,8%, Al_2O_3 7,1%, Cr_2O_3
20,6%, CaO 1,0%, MgO 58,9%, perdidas por calcinación por
debajo de 0,5%) fue desmenuzado o molido y el 67% de este
5 material con un tamaño de grano de 0,3 a 3 mm. y el 33%
con un tamaño de grano de 0 a 0,12 mm. fueron mezclados
calentando en cada caso con 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 5,5,
6,0 y 6,5% de alquitrán de acerería comercial con un con-
tenido en pez dura de 80% y fueron prensados a cilindros
10 o ladrillos.

En estos cilindros o ladrillos, con contenido
creciente en alquitrán, aumentó el peso específico (PE)
desde 3,03 a 3,18 gramos/cm^3 , la porosidad (Po) disminuyó
desde 14,1 a 2,6% y la resistencia a la compresión en frío
15 (RCF) subió hasta un contenido en alquitrán de 5,0% desde
108 a 394 kg/cm^2 pero con mayores contenidos en alquitrán
descendió de nuevo algo. La resistencia a la deformación
bajo carga constante era en todos los casos buena y no se
observó ningún hundimiento de las probetas.

20 Los valores especiales para ladrillos con un
contenido en alquitrán de 4,5, 5,0 y 5,5% eran los si-
guientes:



Ladrillo con 4,5% de alquitrán: PE 3,12 g/cm³ Po 9,2 %
RCF 360 kg/cm²

Ladrillo con 5,0% de alquitrán: PE 3,13 g/cm³ Po 8,1 %
RCF 394 kg/cm²

5 Ladrillo con 5,5% de alquitrán: PE 3,15 g/cm³ Po 5,5 %
RCF 326 kg/cm²

Ejemplo 2.- 18% de cromita turca de 0,3 a 3 mm. y 68% de
magnesita de flotación con un tamaño de grano de 0 a 0,10
10 mm., ambas con la composición indicada en el ejemplo 1,
y 4% de solución saturada de Kieserita, y fueron prensa-
dos a ladrillos, los cuales fueron calcinados a 1.770°C
durante aproximadamente 6 horas.

El material sinterizado de magnesita-cromo
15 obtenido (análisis: SiO₂ 3,3%, Fe₂O₃ 7,1%, Al₂O₃ 5,3%,
Cr₂O₃ 13,0%, CaO 1,1%, MgO 70,0%, pérdida por calcina-
ción por debajo de 0,5%) fué desmenuzado o molido y el
70% de este material con un tamaño de grano de 0,3 a 3
mm. y el 30% con un tamaño de grano de 0 a 0,10 mm. fue-
20 ron mezclados con calentamiento añadiendo 4,5, 5,5, 6,0,
6,5 y 7,0% de alquitrán de acerería usual en el comercio
con un contenido en pez dura de 80%, y fueron prensados a
cilindros o ladrillos.

En estos cuerpos moldeados, por aumento del
25 contenido en alquitrán, subió en peso específico desde



3,03 a 3,08 g/cm³, la porosidad disminuyó desde 8,6 a 1,3% y el RCF se elevó hasta un contenido en alquitrán de 5,5%, pero disminuyó de nuevo limitadamente con cantidades de alquitrán todavía mayores.

5 Los valores para ladrillos con un contenido en alquitrán de 4,5 y 5,5% eran los siguientes:

Ladrillo con 4,5% de alquitrán: PE 3,03 g/cm³ Po 8,6 %
RCF 325 kg/cm²

Ladrillo con 5,5% de alquitrán: PE 3,08 g/cm³ Po 6,5 %
RCF 595 kg/cm²

10

En el ensayo de resistencia a la deformación bajo carga constante no se observó ningún hundimiento de las probetas.

Después de una calcinación reductora a aproximadamente 700°C los ladrillos tienen un peso específico de 2,99 ó 2,97 g/cm³, una porosidad de 17,6 ó 18,6%, una RCF de 579 ó 511 kg/cm² y una baja permeabilidad a los gases (por debajo de 10 nPm).

15

Ejemplo 3.- El material sinterizado de cromo-magnesita indicado en el ejemplo 1, por una parte, y el material sinterizado de magnesita-cromo descrito en el ejemplo 2 por otra parte, fueron desmenuzados de tal manera que en cada caso el 60% al 75% de las partículas tenía un tamaño de grano de 0,3 a 3 mm. o 4 mm. o 5 mm. y el 40% al 25% de las partículas tenía un tamaño de grano de 0 a 0,2 mm.

20

25

6-IX-66



o de 0 a 0,12 mm. Las mezclas obtenidas a partir de estas partículas fueron prensadas a cilindros o ladrillos añadiendo pez dura en cantidades de 3 a 9%. Las temperaturas al prensar eran de aproximadamente 150°C y con ello eran
5 aproximadamente 50°C más altas que al prensar con alquitrán de acerería con un contenido en pez dura de 80%. Generalmente, en lo que se refiere al prensado se verifica que la temperatura utilizada debe ser tan alta que las viscosidades de los aglutinantes sean aproximadamente
10 iguales.

Los ladrillos unidos con pez dura tienen, en comparación con los ladrillos que están unidos con la misma cantidad de alquitrán una resistencia a la compresión en frío de aproximadamente 100 kg/cm² superior y el mismo
15 peso específico o un peso específico algunas centésimas superior.

El comportamiento de deformación bajo carga constante de cuerpos moldeados unidos con pez dura con la misma cantidad de aglutinantes es mejorado algo en relación con cuerpos moldeados unidos con alquitrán a la misma temperatura de ensayo. El contenido en carbono residual después de una calcinación reductora es en promedio aproximadamente 1% superior que en la utilización de alquitrán de acerería con un contenido en pez dura de 80%.

25 A causa del mejor comportamiento de deforma-



ción bajo carga constante en la unión con pez dura se puede utilizar pez dura en cantidades aproximadamente 0,5% superiores que con alquitrán.

5 Ejemplo 4.- Utilizando los materiales sinterizados indicados en el ejemplo 3 con los tamaños de grano allí especificados y añadiendo betún con un punto de reblandecimiento medio (de 80° a 100°C) en cantidades de 3 a 9% se fabrican por prensado cilindros o ladrillos.

10 Los cuerpos moldeados obtenidos muestran, en una comparación con cuerpos moldeados que se obtuvieron añadiendo cantidades iguales de alquitrán de acerería con un contenido en pez dura de 80%, aproximadamente la misma resistencia a la compresión en frío y después de una calcinación reductora, un contenido en carbono residual aproximadamente 0,5% inferior. Los valores de la porosidad residual y también los demás valores físicos son aproximadamente los mismos.

15 Ejemplo 5.- En los ladrillos según el invento, ya que se trata de ladrillos de magnesita-cromo y de cromo-magnesita, 20 el contenido en Cr_2O_3 puede ser 5 a 40%. Como comprobación de la posibilidad de estos contenidos límites en Cr_2O_3 se trataron mezclas de diversas cromitas y magnesitas de la manera indicada en el ejemplo 1 en los tamaños en grano allí especificados para obtener materiales sinterizados, 25 que entre otras cosas tenían la siguiente composición:



	a)	b)
SiO ₂	0,89 %	3,56 %
Fe ₂ O ₃	6,56 %	12,70 %
Al ₂ O ₃	2,48 %	11,49 %
5 Cr ₂ O ₃	6,08 %	39,15 %
CaO	3,08 %	1,12 %
MgO	80,87 %	31,98 %
Perdida por calcinación	0,04 %	+ 0,07 %

10 El peso específico de los granos del material sinterizado (a) fue de 3,15 y el del material sinterizado (b) fue de 3,39.

15 A partir de estos materiales, con una adición de alquitrán, pez y betún en cantidades en cada caso de 3 a 9% de fabricaron ladrillos que mostraron sin excepción propiedades especialmente satisfactorias.

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Austria, el día 7 de Octubre de 1.965, bajo el número -- A 9067/65 V/80d, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para la fabricación de ladrillos refractarios, especialmente no calcinados, de magnesita-cromo y de cromo-magnesita utilizando un material sinterizado (sinterizado simultáneo) que se obtiene
5 sin fusión por calcinación conjunta de materiales que con
tienen óxido de cromo, especialmente cromita, con magne-
sia, eventualmente magnesita sinterizada u otros compues-
tos de magnesio naturales o sintéticos que proporcionan
óxido de magnesio al calcinar, a temperaturas de al menos
10 1.700°C, preferiblemente por encima de 1.750°C, y en el
cual las partículas de periclasa y de cromita están uni-
das directamente entre sí, caracterizado por que el mate-
rial sinterizado en forma granulada es mezclado con 3 a 9%,
preferiblemente 4,5 a 5,5%, de alquitrán y/o de pez, espe-
15 cialmente pez dura o betún, o eventualmente mezclas simi-
lares de hidrocarburos de alto peso molecular, y es confi-
gurado en ladrillos.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado por que se utiliza alquitrán con un conteni
20 do en pez dura de 80%.

14 SEP. 

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que el material sinterizado está constituido por una parte de grano más grueso con un tamaño de grano de como mínimo 0,3 mm. y una parte de polvo fino por debajo de 0,2 mm., preferiblemente como máximo de 0,12 mm.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que la parte de grano más grueso constituye al menos el 60% del material sinterizado y tiene un tamaño de grano de 0,3 a 5 mm., por ejemplo de 3,3 a 4 mm. y preferiblemente de 0,3 a 3 mm.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 3 ó 4, caracterizado por que la parte de polvo fino constituye como máximo el 35% del material sinterizado.

6.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el material sinterizado tiene una proporción de cal a ácido silícico como máximo de 0,6 preferiblemente como máximo de 0,35, y un contenido en ácido silícico como máximo de 5,5% y preferiblemente como máximo de 4,5%.

7.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que al material sinterizado, además de alquitrán y/o pez o betún o eventualmente mezclas similares de hidrocarburos de alto peso molecular, se añade también magnesia sinterizada en

14 SEP 1966

una cantidad de como máximo 35%, referido a los componentes refractarios.

5 8.- Un procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que se añade magnesia sinterizada de grano fino con un tamaño de grano hasta de 0,12 mm., en cantidades de como máximo 8%.

10 9.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que los ladrillos son calcinados en atmósfera no oxidante a temperaturas de 300 a 1.000°C, especialmente de 500 a 800°C.

10.- Un procedimiento para la preparación de ladrillos refractarios, especialmente no calcinados, de magnetita-cromo y de cromo-magnetita!

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

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

Madrid,

P.A.

14 SEP. 1966

Alberio de Ezaburu
Por Poder

R.D.S.