

335287



335287

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un.a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: HARBISON-WALKER REFRACTORIES COMPANY

RESIDENCIA: 2 Gateway Center - Pittsburgh 22

Pennsylvania - ESTADOS UNIDOS.

ENUNCIADO: "METODO PARA PROMOVER LA FORMACION DE

CONGLUTINACIONES DIRECTAS ENTRE EL MI-

NERAL DE CROMO Y LA MAGNESIA EN LOS LA-

DRILLOS COCIDOS"

Prioridad: Patente estadounidense n.º 523.281 del 27-1-66

335287



5

Se refiere este invento a perfeccionamientos introducidos en los ladrillos de conglutinación directa, del descrito y reivindicado, por ejemplo, en mis propias patentes, y de Frank H. Walther, U.S.A., números 3.180.143 y 3.180.744.

10

El tipo de ladrillo a que se hace referencia corrientemente cuando se dice ladrillo "de conglutinación directa", de uno a otro fabricante y entre los ladrillos de una a otra hornada, varía según el grado o la cantidad de las llamadas "conglutinaciones directas" entre componentes de mineral de cromo particulado y magnesia calcinada.

15

En un ladrillo "de conglutinación directa" dado, hay siempre alguna, así llamada, conglutinación de silicato (en la cual un silicato predominantemente básico "se conglutina" con el mineral de cromo adyacente y con las partículas que lo rodean), así como algunas fisuras, huecos o espacios vacíos entre las partículas adyacentes mineralógicamente disimilares, y asimismo esas zonas tan deseadas de conglutinación directa. Así ocurre que, en una muestra representativa, vista por el microscopio, un experto mineralogista puede contar fácilmente los distintos tipos de conglutinaciones (o de falta de conglutinaciones) y llegar a obtener estadísticamente indicaciones significativamente cuantitativas del grado de aglutinación directa de una muestra o muestras dadas.

20

25

30

Si se desea obtener un alto grado de conglutinación directa en un ladrillo, debe prestarse la mayor atención a un determinado número de parámetros. Estos parámetros, que están relacionados con la reacción y la difusión del mineral de cromo con la magnesita y con la mayor

335287



5 intinidad del contacto entre el mineral de cromo y la mag-  
nesita, incluyen la porosidad del ladrillo, las dimensio-  
nes de los granos que constituyen los ingredientes, la tem-  
peratura de ignición y la pureza de los ingredientes. En  
particular, la cantidad de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) presente debe man-  
mantenerse por debajo de un 2% del total en el ladrillo  
para obtener la conglutinación directa más satisfactoria.  
He descubierto que existe un segundo constituyente, cuyo  
control es tan crítico como el del contenido de  $\text{SiO}_2$  si se  
10 desea promover la formación de las tan deseadas zonas de  
conglutinación directa entre el mineral de cromo y la mag-  
nesita calcinada. El segundo constituyente a que me refie-  
ro es el óxido de boro.

15 Por supuesto, es deseable que la cantidad de zo-  
nas de aglutinación directa sea elevada, puesto que, de ese  
modo, se engendra una fuerte resistencia a las temperatu-  
ras elevadas, y es el objeto principal de este invento pro-  
mover, o incrementar, la cantidad de zonas de conglutina-  
ción directa.

20 En resumen, de acuerdo con una realización, se  
provee un método para promover la formación de zonas de  
conglutinación directa en un ladrillo cocido de mineral de  
cromo y magnesia, cuyo método comprende el mantenimiento  
(sobre una base de óxido) de un contenido de  $\text{SiO}_2$  entre  
25 un 1,3 y un 2%, aproximadamente, y un contenido de  $\text{B}_2\text{O}_3$   
entre un 0,1% y un 0,25%, aproximadamente. Obsérvese que,  
contrariamente a lo que ocurría hasta ahora, debe haber  
presente por lo menos algún  $\text{SiO}_2$ , cuando hasta ahora sólo  
se pensaba que el mejor camino para promover una formación  
30 más extensiva de zonas de conglutinación directa sería una

335287



5

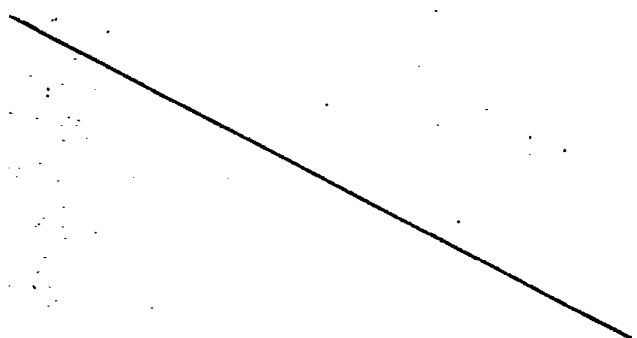
10

15

20

reducción muy sustancial del contenido de  $\text{SiO}_2$  muy próxima a su eliminación total. En cierto grado, esto es correcto. Sin embargo, yo he descubierto que cuando el contenido de  $\text{SiO}_2$  es muy inferior al 1,3%, se produce una disminución de la resistencia del ladrillo a las altas temperaturas, debido a que se reduce asimismo el número de las zonas de conglutinación directa y su importancia entre el mineral de cromo y la magnesia. En una serie de experimentos de laboratorio, he estudiado el efecto del ácido bórico sobre la cantidad de zonas de conglutinación directa de los ladrillos de magnesita calcinada y mineral de cromo. La Tabla I incluye las mezclas usadas en la preparación de estos ladrillos y los resultados obtenidos en las pruebas. La mezcla A no contenía adición de boro, pero las otras mezclas contenían cantidades crecientes.

La conglutinación relativa del mineral de cromo es una medida de la cantidad de conglutinación directa. Esta medida se obtiene preparando primeramente una sección pulimentada, la cual se examina luego con el microscopio, contándose a continuación el número de conglutinaciones de todos los granos de mineral de cromo mayores de 75 micras hasta llegar a 300. Los resultados obtenidos proporcionan los porcentajes de las conglutinaciones directas y de las no conglutinaciones.



335287



TABLA I

Mezcla número:	A	B	C	D
<u>Mezcla</u>				
	6%	6%	6%	6%
5	Mineral de cromo			
	malla -14+28:	24	24	24
	malla -28			
	Magnesita			
	malla -4+8:	30	30	30
	malla -8+28:	10	10	10
10	Polvos (todos malla			
	-65 y del 40 al 60%			
	malla -325):	30	30	30
	Flúido temperante:	4,5	4,5	4,5
	Ácido bórico:	0,0	0,2	0,6
15	Conglutinación relativa del mineral de cromo medida por exploración microscópica:			
	A. Congl. directa:	18%	25%	31%
	B. Congl. silicato:	7	10	11
20	C. Sin conglutiración:	75	65	58
	Análisis químico de la forma cocida:			
	Sílice (SiO <sub>2</sub> )	1,3%	1,2%	1,1%
	Alúmina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	8,7	9,0	9,3
25	Titania (TiO <sub>2</sub> )	0,1	0,1	0,1
	Óxido de hierro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4,9	4,9	5,0
	Óx. de cromo (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	9,0	10,0	10,3
	Calcio (CaO)	1,0	1,0	1,0
	Óxido de boro (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,065	0,12	0,20

335287



5

Estando hechas todas las mezclas con las mismas proporciones de cromo y magnesita, el porcentaje de sílice que aparece en el análisis debe ser el mismo para todas las mezclas; los resultados comprendidos entre 1,1 y 1,3% deben considerarse probablemente como equivalentes dentro de los límites de variación material y de la precisión de los métodos empleados para efectuar las mezclas, así como de los procedimientos analíticos.

10

Estos ladrillos fueron fabricados con un preciso control del tamaño de los granos de los ingredientes, siendo cocidos a una elevada temperatura, aunque se les proporcionó intencionadamente una porosidad del orden del 20%.

15

Esta porosidad es normalmente demasiado elevada para proporcionar un elevado porcentaje de conglomeraciones directas entre el mineral de cromo y la magnesita, pero proporciona en cambio una oportunidad para medir la efectividad del óxido de boro para aumentar las conglomeraciones directas. Se pueden obtener grados mucho más elevados de conglomeraciones directas haciendo más ladrillos corrientes con una porosidad mucho menor.

20

25

Como indican claramente las cifras recogidas en la Tabla I, cuando se aumenta la cantidad de óxido de boro en estos ladrillos de magnesita-cromo que tienen de un 1,1 a un 1,3% de  $\text{SiO}_2$ , la cantidad de conglomeraciones directas aumenta notablemente. En la Mezcla A, el 0,065% de óxido de boro era el residuo de lo que ocurría naturalmente en los materiales en bruto utilizados para fabricar el ladrillo. En la Mezcla F, se agregó un 1% de ácido bórico a la mezcla, obteniéndose así un 0,26% de óxido de boro en el ladrillo cocido. Estas dos mezclas proporcionaron los

30



335287

dos extremos de conglutinaciones directas, siendo de un 18% su porcentaje cuando no se agregó ácido bórico, y de un 44% cuando se agregó  $B_2O_3$  hasta una proporción de un 0,26%.

5                    Los trabajos de investigación subsiguientes demostraron que para obtener la mayor proporción de conglutinaciones directas, el contenido de sílice ( $SiO_2$ ) del ladrillo total debería estar comprendido entre un 1,2 y un 2%, aproximadamente, y preferiblemente, entre un 1,3 y un 2%.  
10 El contenido de óxido de boro en el ladrillo cocido debe ser superior al 0,1%. Preferiblemente, se mantiene entre 0,15 y 0,25%, aproximadamente. En cualquier caso, la esencia del presente invento consiste en el control del óxido de boro y del sílice para obtener un máximo de conglutinaciones directas en un ladrillo de una mezcla de mineral de cromo y magnesia.

15                    Lo que no se comprende claramente es por qué la mezcla controlada de óxido de boro y sílice en tan pequeñas cantidades puede afectar tan considerablemente a la  
20 conglutinación directa. Sin embargo, yo puedo ofrecer la siguiente explicación, que entra dentro de lo posible. Al cocer el ladrillo de conglutinación directa, el sílice, en unión de los otros óxidos presentes en el ladrillo, reacciona para formar un flúido. De este modo, se mantiene dentro de un control mínimo. Sin embargo, es aconsejable algún sílice (presente en forma de silicatos líquidos a las temperaturas de cocción del ladrillo) que reacciona con el mineral de cromo y promueve la difusión de sus óxidos por todo el ladrillo, lo que parece ser un requisito  
25 básico si se desea obtener una conglutinación directa.  
30



335287

-4 FV

5

Las partículas de cromo son susceptibles particularmente de atacar a las soluciones de flúidos fundidos que contienen óxido de boro. Por ejemplo, el tetraborato de litio se utiliza comúnmente en los análisis espectrográficos para disolver el mineral de cromo en un cristal.

10

Si es éste, en efecto, el papel que desempeña el óxido de boro, entonces es sorprendente e inesperado que tan pequeñas cantidades del mismo produzcan resultados tan espectaculares. Hay una tendencia en los silicatos a reunirse en grupos, que se forman entre las partículas en lugar de hacerlo alrededor de las superficies de las partículas adyacentes. Esta tendencia puede ser una función de la tensión superficial, es decir, que cuanto mayor movilidad y menos viscosidad tiene el sistema óxido de boro-sílice, resulta menos penetrable por las partículas adyacentes de mineral de cromo y magnesia, forzándolas así a formar espacios vacíos.

15

20

En la Tabla II, se registran los análisis químicos del mineral de cromo y la magnesita utilizados para fabricar los ladrillos de la Tabla I.

TABLA II

25

30

<u>Análisis químico</u>	<u>Mineral de cromo</u>	<u>Magnesita</u>
Sílice (SiO <sub>2</sub> )	2,4%	0,7%
Alúmina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	33,4	0,3
Óxido de hierro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	---	0,3
Óxido de hierro (FeO)	11,2	---
Óxido crómico (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	35,0	---
Calcio (CaO)	0,3	0,9
Magnesia (MgO)	17,1	97,5
Óxido bórico (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	---	0,10
		(sigue)

335287.



(continuación)

Pérdidas a la ignición

-----

0,1

5

En mis pruebas, yo he añadido el óxido de boro a la mezcla para fabricar el ladrillo en forma de ácido bórico. Ya se comprende, naturalmente, que este óxido de boro puede ser añadido en muchas otras formas y en cualquiera de las variedades de los diferentes tipos de ácidos. Por ejemplo, puede ser ácido orto-, meta-, piro, tetra- o perabórico, sales de boro, como borato de sodio, de potasio, de litio y de amonio, o borato ácido, o boratos de calcio o de magnesio, etc. También pueden utilizarse boratos orgánicos, como son las mezclas de cualquiera de los compuestos anteriores.

10

15

La cantidad precisa de compuesto de boro que debe añadirse no puede ser definida específicamente, puesto que variará con la naturaleza del compuesto elegido, de la de la magnesita y de la del mineral de cromo utilizados para fabricar el ladrillo, de la temperatura de cocción, del método de cocción (pues ésta puede causar la volatilización de ciertos compuestos de óxido de boro). Como hemos dicho antes, la esencia de mi descubrimiento consiste en el control y en el equilibrio del sílice y el boro en una mezcla preparada para fabricar un ladrillo, con objeto de promover la formación de conglomeraciones directas.

20

25

He observado también que un método más deseable para introducir el boro en la mezcla consiste en introducirlo entre los granos de magnesita calcinada utilizada. Por ejemplo, en una prueba comparativa, he utilizado magnesita que incluía una cantidad mínima de boro. En otras pruebas comparativas, puede emplearse una norma de acuerdo

30

335287



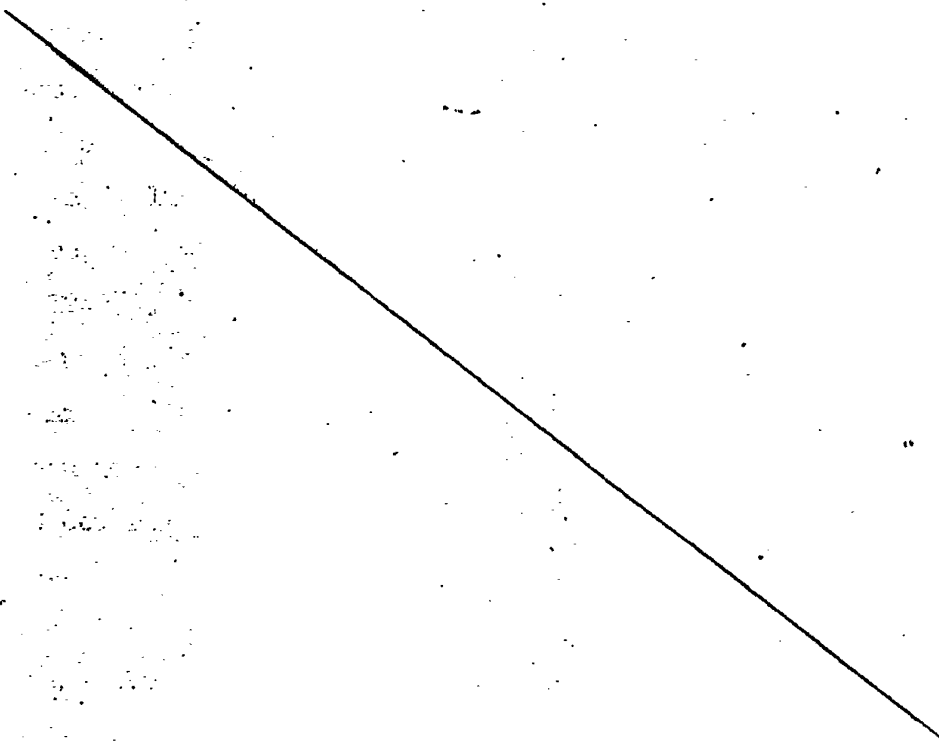
5

10

15

con las técnicas seguidas para fabricar el ladrillo de la Tabla I, introduciendo en ella mi deseado control del sílice y el óxido de boro, con un módulo de ruptura a 1242°C de 70 kg/cm<sup>2</sup>. En un ladrillo tipo, he cambiado la magnesia en polvo finísimo por otra que tenía cantidades crecientes de boro, obteniendo un ladrillo del mismo análisis químico, sustancialmente, que el especificado en las normas. Este ladrillo tenía un módulo de ruptura de 100 kg/cm<sup>2</sup> a 1242°C. En otra prueba comparativa, toda la magnesia utilizada era del tipo que incluía el contenido de boro aumentado. Tenía un módulo de ruptura de 125 kg/cm<sup>2</sup> a 1242°C. A causa del cambio efectuado en el compuesto de magnesia, era difícil obtener precisamente el mismo contenido de boro en los tres ladrillos, pero yo creo que los resultados obtenidos son significativos puesto que el deseado control de óxido de boro y sílice era correcto, obteniéndose la asombrosa resistencia a las temperaturas elevadas.

En resumen, la patente que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:



335287



REIVINDICACIONES

5 1. Método para promover la formación de conglu-  
tinaciones directas entre el mineral de cromo y la magne-  
sia en los ladrillos cocidos fabricados con mezclas de mi-  
neral de cromo y magnesia, cuyo método comprende el con-  
trol del contenido de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  en el ladrillo para que  
mantengan dentro de los límites críticos necesarios para  
que se produzcan significativos aumentos en los resultados  
obtenidos para dichas conglutinaciones directas.

10 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1,  
en el cual el sílice, expresado en forma de  $\text{SiO}_2$ , se mantie-  
ne aproximadamente entre un 1 y un 2%, y el óxido de boro,  
expresado en forma de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , entre un 0,1 y un 0,25% apro-  
ximadamente, porcentajes tomados con relación al peso to-  
tal del ladrillo cocido.

15 3. Método de acuerdo con la reivindicación 2,  
en el cual el boro se agrega a una mezcla con la que se fa-  
brica el ladrillo cocido en forma de un compuesto de boro  
seleccionado de un grupo en el que entran los ácidos orto-  
20 bórico, metabórico, pirobórico, tetrabórico y perabórico,  
un metal alcalino y un metal alcalino térreo, así como las  
sales de amonio de los compuestos anteriores y las sales  
ácidas de dicho metal alcalino y de dicho metal alcalino  
térreo, y las sales de amonio, y los compuestos orgánicos  
25 de boro, liberando el boro a la temperatura de cocción de  
dicho ladrillo.

335287



5 4. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de invención que se solicita: "METODO PARA PROMOVER LA FORMACION DE CONGLUTINACIONES DIRECTAS ENTRE EL MINERAL DE CROMO Y LA MAGNESIA EN LOS LADRILLOS COCIDOS".

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

10 Madrid, 4 de enero de 1967

BERNARDO UNGRIA

P.P.

15