

361043

P.- 40.114

Dr. L/L 1586

Memoria descriptiva

14 ENE. 1969

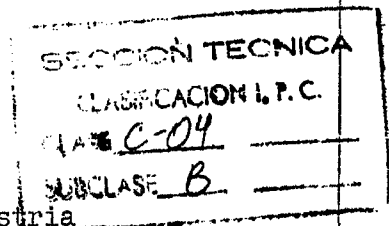


para solicitar Patente de Invención en España por 20 años

a nombre de OSTERREICHISCH-AMERIKANISCHE MAGNESIT AKTIEN-  
GESELLSCHAFT

entidad / ~~de nacionalidad~~ austriaca

con domicilio en Radenthein, Kärnten, Austria



por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE LADRILLOS  
REFRACTARIOS CALCINADOS" (Clase Internacional CO4b)

9.1.1969

- 1 -



El invento concierne a un ladrillo de magnesita calcinado refractario que contiene menos de 1% de  $Fe_2O_3$ .

5 La finalidad del invento consiste en proporcionar un ladrillo de magnesita libre de adiciones de sustancias extrañas con un contenido de  $Fe_2O_3$  inferior a 1%, que muestra propiedades especialmente buenas a alta temperatura, especialmente una alta resistencia a la flexión en caliente, y simultáneamente una buena  
10 resistencia a la compresión en frío.

Se ha encontrado que se puede lograr esta finalidad si el ladrillo muestra un determinado contenido de cal y ácido silícico (proporción ponderal), si las porciones de grano grueso y de grano fino no pasan por encima o por debajo de un cierto valor límite, y además si  
15 se utiliza una porción de grano fino con una proporción de cal a ácido silícico diferente de la de la porción de grano grueso. Según ello, el ladrillo de magnesita calcinado refractario de acuerdo con el invento, que contiene  
20 menos de 1% de  $Fe_2O_3$ , está caracterizado porque muestra una proporción de cal a ácido silícico de al menos 1,65, preferiblemente de aproximadamente 1,87, a 2,50, y está constituido por más de 50% de grano grueso de magnesia de al menos 0,3 mm y por menos de 50% de grano fino de  
25 magnesia de como máximo 0,2 mm, consistiendo el grano grueso de magnesia exclusivamente en una magnesia con una proporción de cal a ácido silícico de 1,87 a 5,0, preferiblemente superior a 2,0, estando presente al menos 2% de grano fino de magnesia con una proporción de  
30 cal a ácido silícico inferior a 1,0, y conteniendo el



grano grueso de magnesia y también todo el grano fino de magnesia menos de 1% de  $Fe_2O_3$ .

5 Se ha de recordar en este caso que los ladrillos de acuerdo con el invento deben ser pobres en hierro es decir, no pueden contener más de 1% de  $Fe_2O_3$ . En efecto, los ensayos han mostrado que cuando se eleva el contenido de  $Fe_2O_3$  por encima de 1%, empeora la resistencia a la flexión en caliente a temperaturas elevadas, y además al utilizar los ladrillos aparece una cocrystalización de la periclasa y con ello como consecuencia ulterior aparecen variaciones de estructura desventajosas o perjudiciales.

15 Mediante el invento se evitan las dificultades que se han producido hasta ahora en el tratamiento de diferentes magnesitas de sinterización o de fusión pobres en hierro para la producción de ladrillos refractarios. A este respecto se puede citar una magnesita de sinterización griega pobre en hierro utilizada hasta ahora, que tiene la siguiente composición:

20

$SiO_2$	1,1%
$Fe_2O_3$	0,4 %
$Al_2O_3$	0,3 %
CaO	2,7 %
MgO	95,5 %
25 Pérdida por calcinación	0,0 %

Esta magnesita sinterizada, que muestra una proporción de cal a ácido silícico de 2,45, es muy refractaria y por lo tanto, para la calcinación de los la-



drillos producidos a partir de ella, son necesarias temperaturas de calcinación desde 1750 a 1800°C, con el fin de lograr una buena aglutinación cerámica. Sin embargo, una calcinación a temperaturas tan altas no solamente es desfavorable por razones económicas, sino que además es desventajosa para el productor del ladrillo, dado que no se considera una utilización de hornos de calcinación normales y por lo tanto se debe hacer trabajar para cantidades de ladrillos relativamente pequeñas un horno de calcinación especial, que haga posible una calcinación a temperaturas más elevadas que las temperaturas de calcinación usuales de aproximadamente 1600°C. A causa del invento se hace posible ahora producir, a partir de una de dichas magnesianas sinterizadas muy refractarias, a una temperatura de calcinación normal de aproximadamente 1600°C, ladrillos calcinados con una buena aglutinación cerámica, y obtener las propiedades valiosas buscadas. Esto se hace posible a causa del hecho de que para el grano grueso con un tamaño de grano de al menos 0,3 mm se utiliza una magnesia sinterizada con una proporción de cal a ácido silícico de 1,87 a 5,0, preferiblemente superior a 2,0, pero al mismo tiempo se emplea al menos 2% de grano fino de magnesia con un tamaño de grano de como máximo 0,2 mm, que muestra una proporción de cal a ácido silícico inferior a 1,0. En el caso límite todo el grano fino de magnesia puede tener una proporción de cal a ácido silícico inferior a 1,0; sin embargo, en la mayor parte de los casos, junto con esta fracción de grano fino se utiliza además una fracción de grano fino con una proporción de cal a

5 ácido silícico que corresponde a la del grano grueso de magnesia, es decir que se encuentra entre 1,87 y 5,0. No hace falta indicar que simultáneamente se pueden utilizar diferentes tipos de grano grueso y/o de grano fino, siempre que se satisfagan las condiciones indicadas en lo que se refiere a la proporción de cal a ácido silícico.

10 A causa de estas consideraciones se puede comprender que en calidad de grano grueso de magnesia se puede hacer uso de una magnesia sinterizada con la composición antes indicada. En calidad de grano fino de magnesia con una proporción de cal a ácido silícico (C/S) inferior a 1,0 es apropiada por ejemplo la siguiente magnesia sinterizada:

15	SiO <sub>2</sub>	3,5 %
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3 %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3 %
	CaO	1,7 %
	MgO	94,2 %
20	Pérdida por calcinación	0,0 %
	C/S	0,49

25 En todos los casos debe satisfacerse la condición de que en el ladrillo acabado la proporción de cal a ácido silícico sea al menos de 1,65, y no pase de 2,50, y preferiblemente no pase de 2,20, y de que en lo posible una cantidad principal de los silicatos presentes consista en silicato dicálcico. El grano grueso de magnesia y también el grano fino de magnesia deben contener preferiblemente menos de 0,5% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La cantidad del



grano fino de magnesia se encuentra generalmente entre 20 y 40%, preferiblemente entre 25 y 35%. Además es importante para la obtención de los mejores resultados que los ladrillos estén libres de compuestos de boro o de  $B_2O_3$ , es decir no contengan más de 0,05% de  $B_2O_3$ . Cuando se utiliza un grano grueso de magnesia con una proporción de cal a ácido silícico de 3,0 y superior, se utiliza preferiblemente un aglutinante no acuoso, tal como alquitrán, pez o betún, o se moldean por compresión las mezclas para ladrillos, en seco, sin aglutinante, para formar ladrillos.

Los ladrillos de acuerdo con el invento son apropiados para el revestimiento de hornos y recipientes industriales que funcionan a alta temperatura de cualquier tipo, y a causa de sus favorables propiedades a alta temperatura y valores de resistencia a la compresión en frío, se acreditan, sobre todo para convertidores y especialmente para convertidores tipo Kaldo.

El invento es explicado con más detalle con ayuda de los siguientes ejemplos. Los ejemplos 1 y 2 se refieren a la utilización de magnesia sinterizada pero dentro del marco del invento, tal como se puede observar en el Ejemplo 3b), en lugar de magnesia sinterizada se puede utilizar de igual manera magnesia de fusión. Además los ladrillos pueden ser impregnados después de la calcinación, en caso deseado, con alquitrán, pez, betún y mezclas similares de hidrocarburos de alto peso molecular.



Ejemplo 1. Para la producción del grano grueso se utilizó una magnesia sinterizada con la siguiente composición:

5	SiO <sub>2</sub>	1,06 %
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40 %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30 %
	CaO	2,13 %
	MgO	96,11 %
	Pérdida por calcinación	0,0 %
10	C/S	2,01

67% de este grano grueso fue mezclado con 28% de magnesia sinterizada de la misma composición en calidad de grano fino, y además con 5% de grano fino de magnesia con la composición antes indicada con una proporción de cal a ácido silícico de 0,49. En calidad de aglutinante se utilizó 1% de pez de celulosa juntamente con agua. La mezcla para ladrillos estaba compuesta según esto de la siguiente manera:

					C/S tamaño de grano en mm
20	15 % magnesia sinterizada	2,01	3	-	5
	52 % magnesia sinterizada	2,01	0,3	-	3
	28 % magnesia sinterizada	2,01	0	-	0,12
	5 % magnesia sinterizada	0,49	0	-	0,12
	1 % pez de celulosa, seca				
25	2,1 l de agua/100 kg de mezcla para ladrillos				



5 A partir de esta mezcla para ladrillos se moldearon ladrillos por compresión bajo una presión de 1000 kg-f/cm<sup>2</sup>, se secaron y se calcinaron a una temperatura de 1550°C. Los ladrillos obtenidos tenían las siguientes propiedades (valores medios a partir de ensayos con diez ladrillos)

	Porosidad	16,2%
	Resistencia a la compresión por flexión (RCF)	172 kg-f/cm <sup>2</sup>
	Resistencia a la compresión en frío (RCR)	562 kg-f/cm <sup>2</sup>
10	Estabilidad frente al fuego bajo compresión (ECP)	
	t <sub>b</sub>	> 1700°C
	reducida	0
	Resistencia a la flexión en caliente (RFC)	
	a 1260°C	145 kg-f/cm <sup>2</sup>
	a 1480°C	35 kg-f/cm <sup>2</sup>

15 La composición química de los ladrillos era la siguiente:

	SiO <sub>2</sub>	1,16 %
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40 %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30 %
	CaO	2,11 %
20	MgO	95,82 %
	Pérdida por calcinación	0,21 %
	C/S	1,82

Ejemplo 2. La mezcla para ladrillos fue constituida a partir de diversos tipos de magnesia sin-



terizada de la siguiente manera:

		C/S tamaño de grano en mm			
	15 % magnesia sinterizada	2,30	3	-	5
5	52 % magnesia sinterizada	1,98	0,3	-	3
	22 % magnesia sinterizada	4,20	0	-	0,15
	11 % magnesia sinterizada	0,43	0	-	0,12
	1 % lejía residual de sulfito, seca				
10	1,8 l de agua/100 kg de mezcla para ladrillos				

Los tipos utilizados de magnesia sinterizada tenían los siguientes análisis:

	C/S	2,30	1,98	4,20	0,43
15	SiO <sub>2</sub>	1,00	1,06	0,83	3,30
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40	0,36	0,42	0,37
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20	0,22	0,18	0,19
	CaO	2,30	2,10	3,48	1,42
	MgO	95,90	96,16	94,93	94,51
	Pérdida por calcinación	0,20	0,10	0,16	0,21

20. A partir de las mezclas de ladrillos indicadas se moldearon ladrillos por compresión bajo una presión de 1100 kg-f/cm<sup>2</sup>, se secaron y se calcinaron a una temperatura de 1580°C. Los ladrillos obtenidos tenían las siguientes propiedades:

9.1.1969



14 FNE

	Porosidad	16,7 %
	RCP	125 kg-f/cm <sup>2</sup>
	RCR	480 kg-f/cm <sup>2</sup>
	ECP	
5	t <sub>b</sub>	> 1700°C
	reducida	0
	RFC a 1260°C	135 kg-f/cm <sup>2</sup>
	RFC a 1480°C	31 kg-f/cm <sup>2</sup>

10 La composición química de los ladrillos era la siguiente:

	SiO <sub>2</sub>	1,24 %
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,38 %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20 %
	CaO	2,36 %
15	MgO	95,42 %
	Pérdida por calcinación	0,40 %
	C/S	1,90

20 Ejemplo 3. Con proporciones de cal a ácido silícico inferiores a 1,65 y superiores a 2,50 en los ladrillos, tiene lugar una disminución de las resistencias RCP, RCR y RFC. Esto se desprende de la siguiente comparación.

	C/S	1,59	2,78
	RCP	108 kg-f/cm <sup>2</sup>	70 kg-f/cm <sup>2</sup>
25	RCR	440 kg-f/cm <sup>2</sup>	326 kg-f/cm <sup>2</sup>
	RFC a 1260°C	83,6 kg-f/cm <sup>2</sup>	47 kg-f/cm <sup>2</sup>
	RFC a 1480°C	10,5 kg-f/cm <sup>2</sup>	25 Kg-f/cm <sup>2</sup>



5

La siguiente comparación muestra la manera en que, utilizando un grano fino de magnesia con una proporción de cal a ácido silícico inferior a 1,0, en comparación con ladrillos constituidos por lo demás de igual manera, en los cuales sin embargo el grano fino de magnesia muestra exclusivamente una proporción de cal a ácido silícico superior a 1,0, se puede elevar la resistencia a la compresión en frío.

10

a) La mezcla para ladrillos fué constituida a partir de una magnesia de fusión con la siguiente composición:

15

SiO <sub>2</sub>	0,84 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,42 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,22 %
CaO	2,22 %
MgO	96,21 %
Pérdida por calcinación	0,09 %
C/S	2,64

20

A partir de esta magnesia de fusión se mezclaron 15% de una granulación de 3 a 5 mm, 52% de un tamaño de grano de 0,3 a 3 mm y 33% en forma de polvo muy fino de 0 a 0,12 mm, con 1% de lejía residual de sulfito seca añadiendo 2 litros de agua por cada 100 kg de mezcla para ladrillos, y se moldearon por compresión bajo una presión de 1050 kg-f/cm<sup>2</sup> para formar ladrillos. Los ladrillos fueron secados y fueron calcinados a una temperatura de 1560°C. La composición de los ladrillos era la misma que se indica arriba para la magnesia de fusión.

25



Los ladrillos obtenidos tenían las siguientes propiedades:

	Porosidad	16,0 %
	RCR	220 kg-f/cm <sup>2</sup>
5	ECP	
	$t_b$	> 1700°C
	Reducida	0
	RFC a 1480°C	40 kg-f/cm <sup>2</sup>

b) Con fines comparativos, en la mezcla para ladrillos antes indicada a base de magnesia de fusión, se reemplazó 5% del polvo muy fino de 0 a 0,12 mm por una magnesia de fusión con una proporción de cal a ácido silícico de 0,49. La composición de esta magnesia de fusión y los ladrillos obtenidos a continuación de la misma manera, que se indica antes en el apartado a), era la siguiente:

	Magnesia de fusión	Ladrillos	
	SiO <sub>2</sub>	3,5 %	0,97 %
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3 %	0,41 %
20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3 %	0,22 %
	CaO	1,7 %	2,20 %
	MgO	94,2 %	96,11 %
	Pérdida por calcinación	0,0 %	0,09 %
25	C/S	0,49	2,27

Los ladrillos tenían las siguientes



propiedades:

	Porosidad	16,0 %
	RCR	360 kg-f/cm <sup>2</sup>
	ECP	
5	$t_b$	> 1700°C
	reducida	0
	RFC a 1480°C	45 kg-f/cm <sup>2</sup>

10 Se muestra con ello que utilizando 5% de polvo muy fino de un tamaño de grano de 0 a 0,12 mm con una proporción de cal a ácido silícico inferior a 1,0 en lugar de la misma cantidad de polvo muy fino de 0 a 0,12 mm con una proporción de cal a ácido silícico superior a 1,0, se puede aumentar considerablemente la resistencia a la compresión en frío.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Austria, el día 18 de Enero de 1968, bajo el número A 508/68, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por veinte años son los si-

9.1.1969



güentes:

5 1.- Mejoras introducidas en la fabricación de ladrillos refractarios calcinados, que contienen menos de 1% de  $Fe_2O_3$  caracterizadas porque los mismos tienen una relación de cal a ácido silícico de al menos 1,65, preferiblemente de aproximadamente 1,87, a 2,50, y están constituidos por más de 50% de grano grueso de magnesia de al menos 0,3 mm y por menos de 50% de grano fino de magnesia de como máximo 0,2 mm, consistiendo el grano grueso de magnesia exclusivamente en una magnesia con un a proporción de cal a ácido silícico de 1,87 a 5,0, preferiblemente superior a 2,0, estando presente al menos 2% de grano fino de magnesia con una proporción de cal a ácido silícico inferior a 1,0, y conteniendo el grano grueso de magnesia y también todo el grano fino de magnesia menos de 1% de  $Fe_2O_3$ .

10

15

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el grano grueso de magnesia y el grano fino de magnesia contienen menos de 0,5% de  $Fe_2O_3$ .

20

3. - Mejoras según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizadas porque los ladrillos contienen 20 a 40%, preferiblemente 25 a 35%, de grano fino de magnesia.

25

4.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque los ladrillos producidos están libres de  $B_2O_3$ .

30

5.- Mejoras según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque cuando está presente un grano grueso de magnesia con una proporción de cal a ácido silícico de 3,0 y superior, la mezcla para



1969

ladrillos que ha de ser comprimida contiene un aglutinante no acuoso, tal como alquitrán, pez o betún, o está exenta de aglutinante.

5

6.- Mejoras introducidas en la fabricación de ladrillos refractarios calcinados.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, 4 ENE. 1969

P.A.

9.1.1969

SAP/