

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I.P.C.  
CLASE C-04  
SUBCLASE B

P.- 42.174

Dr. L/D 1649

"C<sub>2</sub>S-Spallingstein"

369232

10 100 1969

**Memoria descriptiva**



para solicitar CERTIFICADO DE ADICION por años

a nombre de ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHE MAGNESIT  
AKTIENGESELLSCHAFT

entidad ~~de nacionalidad~~ austriaca

con domicilio en 9545 Radenthein, Kärnten, Austria

por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRIN-  
CIPAL N° 361.043", solicitada el 4 de Diciembre de  
1968, por: "Mejoras introducidas en la fabricación  
de ladrillos refractarios calcinados"

(Clase Internacional C04b)

8.8.69

**POOR  
QUALITY**



5 El objeto de una anterior propuesta de la solli-  
citante lo constituye un ladrillo de magnesita calcinado  
refractario, que contiene por debajo de 1% de  $Fe_2O_3$ , y  
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 magnesia de como máxi-  
mo 0,2 mm, consistiendo el grano grueso de magnesia ex-  
clusivamente en una magnesia con una proporción de cal  
a ácido silícico de 1,87 a 5,0, preferiblemente por enci-  
ma de 2,0, estando presente al menos 2% de grano fino de  
magnesia con una proporción de cal a ácido silícico por  
debajo de 1,0, y conteniendo el grano grueso de magnesia  
y también todo el grano fino de magnesia por debajo de  
25 1% de  $Fe_2O_3$ .

El invento tiene como meta proporcionar un ladri-  
llo de magnesita calcinado con un contenido por debajo  
de 1%, preferiblemente por debajo de 0,5%, de  $Fe_2O_3$ , que  
se caracteriza por una muy buena estabilidad frente a los  
20 cambios de temperatura y por valores favorables para la  
resistencia a la flexión en caliente, y además muestra  
también una buena estabilidad frente al fuego bajo presión  
con suficiente resistencia a la compresión en frío.

25 Se ha comprobado que se pueden alcanzar estas  
metas si un ladrillo del tipo citado contiene una adición  
de 1 a 8% de alúmina. La expresión "adición de 1 a 8% de  
alúmina" utilizada a este respecto significa que estas can-  
tidades de alúmina no están presentes de antemano en la  
30 magnesia utilizada como material de partida, que puede

16 AG



5 ser una magnesia sinterizada o también una magnesia fundida, sino que deben ser incorporadas solo en la preparación de la carga para ladrillos, Según esto, el invento concierne a un ladrillo de magnesita calcinado refractario, que contiene por debajo de 1%, preferiblemente por debajo de 0,5%, de  $Fe_2O_3$ , muestra una proporción de cal a ácido silícico (proporción ponderal) de al menos 1,65, preferiblemente 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 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 1,70 a 5,0, preferiblemente aproximadamente 2,0 estando presente al menos 2% de grano fino de magnesia con una proporción de cal a ácido silícico por debajo de 1,0 y conteniendo el grano grueso de magnesia y también todo el grano fino de magnesia por debajo de 1%, preferiblemente por debajo de 0,5%, de  $Fe_2O_3$ , caracterizándose este ladrillo, en su esencia, por que  
10 contiene una adición de 1 a 8%, preferiblemente 2 a 5%, de alúmina.

15 La alúmina añadida, que puede estar presente también en forma de corindón o de corindón fundido, debe tener convenientemente un tamaño de grano por debajo de  
20 4 mm. En general, la adición tiene lugar dentro de estrechos límites de tamaño de grano, por ejemplo en un tamaño de grano por debajo de 0,12 mm, 0,3 a 1 mm, ó 1 a 2,5 mm. Cuando se utiliza la alúmina con un tamaño de grano de como máximo 0,12 mm, es favorable añadir, además, también  
25 1 a 10%, preferiblemente 2 a 5%, de un agente estabilizador,



que impida la conversión  $\beta$ - $\gamma$  (desintegración) del silicato dicálcico. En calidad de dichos agentes estabilizadores se acreditan sobre todo fosfatos, tales como, por ejemplo, metafosfato de sodio o fosfato dicálcico.

5

Los ladrillos de acuerdo con el invento no deben contener en ningún caso por encima de 1% de  $Fe_2O_3$ , ya que en el caso de una elevación del contenido de  $Fe_2O_3$  por encima de 1% empeora la resistencia a la flexión en caliente a temperaturas elevadas y, además, cuando se utilizan los ladrillos aparecen una cristalización conjunta de la periclasa y con ello, como consecuencia ulterior, modificaciones de estructura desventajosas o perjudiciales.

10

15

Los ladrillos de acuerdo con el invento tienen, después de una calcinación a aproximadamente 1580 a 1630  $^{\circ}C$ , una buena aglutinación cerámica y poseen las valiosas propiedades buscadas. De esto se desprende otra ventaja con relación a los ladrillos de magnesita conocidos con una proporción de cal a ácido silícico de aproximadamente 2, para cuya fabricación son necesarias en general temperaturas de calcinación de 1750 a 1800 $^{\circ}C$ , con todas las desventajas ligadas con ellas en el sentido de la técnica de trabajo y de la economía, para poder lograr una buena aglutinación cerámica.

20

25

En los ladrillos de acuerdo con el invento, en el caso límite todo el grano fino de magnesia puede tener una proporción de cal a ácido silícico por debajo de 1,0, o puede estar presente junto con esta fracción de grano fino también al menos otra fracción de grano fino con una proporción de cal a ácido silícico por encima

30

8.8.69



de 1,0, por ejemplo con una de 1,70 a 5,0. De manera enteramente general se pueden utilizar al mismo tiempo diversos tipos de grano grueso y/o de grano fino, siempre que estén satisfechas las condiciones de que el grano grueso de magnesia muestre una proporción de cal a ácido silícico de 1,70 a 5,0, al menos 2% de grano fino de magnesia muestre una proporción de cal a ácido silícico por debajo de 1,0, y esta proporción constituya en el ladrillo de 1,65 a 2,50.

5

De ser posible, la cantidad principal de los silicatos presentes en los ladrillos debe consistir en silicato dicálcico.

10

En los ladrillos de acuerdo con el invento la cantidad de grano fino de magnesia debe encontrarse en general 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 que 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 las mezclas para ladrillos son comprimidas en seco sin aglutinante para formar ladrillos.

15

20

25

Los ladrillos de acuerdo con el invento son apropiados para el revestimiento de hornos y recipientes industriales de todo tipo que son hechos funcionar a alta temperatura. Pueden ser impregnados en caso deseado también con alquitrán, pez, betún, o con mezclas de estas sustancias.

30

16 1969

El invento es explicado con más detalle con ayuda de los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1: Este ejemplo se refiere a ladrillos de magnesita calcinados que contienen:

- 5 a) una adición de polvo fino con una proporción de cal a ácido silícico por debajo de 1, sin alúmina;
- b) una adición de alúmina sin el polvo fino indicado en a), y
- 10 c) de acuerdo con el invento, una adición de este polvo fino y de alúmina.

La preparación de los ladrillos se realizó, en los casos a), b) y c), de la siguiente manera:

- 15 a) En calidad de grano grueso y en calidad de grano fino se utilizaron dos tipos de magnesia sinterizada con la siguiente composición:

	SiO <sub>2</sub>	1,06 %	3,50 %
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40 %	0,30 %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30 %	0,30 %
20	CaO	2,13 %	1,70 %
	MgO	96,11 %	94,20 %
	Pérdidas por calcinación	0,0 %	0,0 %
	C/S	2,01	0,49

25 67% de grano grueso de magnesia con C/S (proporción de cal a ácido silícico)= 2,01, fueron mezclados con 28% de la misma magnesia sinterizada como grano fino y además con 5% de grano fino de magnesia con C/S = 0,49.

30 En calidad de aglutinante se utilizó 1% de pez de celulo-

8.8.69



18 A

sa juntamente con agua. La mezcla para ladrillos está-  
ba compuesta, según esto, de la siguiente manera:

	C/S	Tamaño de grano en mm
15% de magnesia sinterizada	2,01	3 - 5
52% de magnesia sinterizada	2,01	0,3- 3
28% de magnesia sinterizada	2,01	0 - 0,12
5% de magnesia sinterizada	0,49	0 - 0,12
1% de pez de celulosa, seca.		

2,1 litro/de agua/100 kg de mezcla para ladrillos.

10

b) 67% de grano grueso de magnesia con C/S= 2,01  
y 33% de grano fino de magnesia con C/S= 2,01 fueron  
mezclados con 2% de alúmina con un tamaño de grano de  
0 a 0,12 mm, 1% de pez de celulosa, y 2,1 litros de  
agua/100 kg de mezcla. La distribución de tamaños de  
grano era la misma que en a).

15

c). 67% de grano grueso de magnesia con C/S= 2,01,  
29% de grano fino de magnesia con C/S = 2,01 y 4% de  
grano fino de magnesia con C/S = 0,49 fueron mezclados  
con 2% de alúmina con un tamaño de grano de 1 a 2,5 mm,  
1% de pez de celulosa y 2,1 litros de agua/100 kg de  
mezcla para ladrillos.

20

A partir de las tres mezclas citadas se comprimie-  
ron ladrillos bajo una presión de 1000 kg/cm<sup>2</sup>, se seca-  
ron y se calcinaron a una temperatura de 1600°C. Las  
propiedades de los ladrillos están indicadas a conti-  
nuación (valores medios del ensayo de grupos de 10 la-  
driillos cada vez), teniendo las abreviaturas utilizadas  
los significados indicados a continuación:

25

30



16

- DA ... Densidad aparente
- RCC... Resistencia a la compresión en frio
- RCF... Resistencia a la compresión bajo flexión
- RFC... Resistencia a la flexión en caliente
- 5 ECT... Estabilidad frente a los cambios de temperatura
- EFT... Estabilidad frente al fuego bajo presión

	Propiedades	a)	b)	c)
10	DA (g/cm <sup>3</sup> )	2,93	2,89	2,93
	Porosidad	16,7%	17,1%	16,5 %
	RCC (kg-f/cm <sup>2</sup> )	530	461	547
	RCF (kg-f/cm <sup>2</sup> )	105	53	151
	RFC (kg-f/cm <sup>2</sup> )			
15	a 1260° C	120,1	34,9	78,2
	a 1480° C	56,3	8,1	43,7
	ECT	38	>40	>40
	RCF (kg-f/cm <sup>2</sup> ) después de 40 enfriamientos rá- pidos †)		46	135
20	EFC <sub>tb</sub>	> 1700°C	> 1700°C	> 1700°C
	se desmoronó	0	0	0

†) Se rompió después de 38 enfriamientos rápidos.

25 La composición química de los ladrillos era la siguiente (en porcentaje ponderal):



5

	a)	b)	c)
SiO <sub>2</sub>	1,16	1,06	1,18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40	0,38	0,36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30	2,08	2,15
CaO	2,11	2,13	2,10
MgO	95,82	94,00	93,99
Pérdida por calcinación	0,21	0,35	0,22
C/S	1,82	2,01	1,78

10

A partir de la comparación antes indicada se puede observar la superioridad de los ladrillos c) de acuerdo con el invento, con relación a los ladrillos a) y b)

15

Ejemplo 2.- Este ejemplo concierne a ladrillos de magnesita calcinados que, por una parte a) contienen solo una adición de alúmina con un tamaño de granos de 0 a 0,12 mm, y por otra parte b) dicha alúmina juntamente con 4% de grano fino de magnesia sinterizada con C/S = 0,49 y metafosfato de sodio.

20

La fabricación de los ladrillos se realizó exactamente de la misma manera que se indica en el Ejemplo 1 b) y 1c), con la diferencia de que en lugar de una adición de 2% de alúmina, en el presente ejemplo 2 a) se llevó a cabo una adición de 5% de alúmina y 5% de metafosfato de sodio, mostrando la alúmina en cada caso un tamaño de grano de 0 a 0,12 mm. Por lo tanto son análogos los ejemplos 1 b) y 2 a) y los ejemplos 1 c) y 2 b).

25

30

Los ladrillos obtenidos tenían las siguientes



propiedades:

	Propiedades	a)	b)
5	DA ( g/cm <sup>3</sup> )	2,90	3,06
	Porosidad %	16,4	13,0
	RCC (kg-f/cm <sup>2</sup> )	324	343
	RCT (kg-f/cm <sup>2</sup> )	52	81
	RFC (kg-f/cm <sup>2</sup> )		
10	a 1260°C	34,6	138,6
	ECT	> 40	> 40
	RCT (kg-f/cm <sup>2</sup> ) después de 40 en- friamientos rápi- dos	32	35
15	EFC tb	> 1700°C	> 1700°C
	Se desmoronó	0	0

20 Esta solicitud que corresponde a la presenta-  
da en Austria, con fecha 5 de Agosto de 1.968, bajo el  
Nº A 7592/68 se acoge a los beneficios del artículo 51  
del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### REIVINDICACIONES

25 Los puntos de invención propia y nueva que  
se presentan para que sean objeto de esta solicitud de  
Certificado de Adición en España, son los siguientes:

8.8.69

16 AG



5 1. - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal núm. 361.043, solicitada el 4 de diciembre de 1968 por "Mejoras introducidas en la fabricación de ladrillos refractarios calcinados" que contienen por debajo de 1%, preferiblemente por debajo de 0,5%, de  $Fe_2O_3$ , muestran una proporción de cal a ácido silícico (proporción ponderal) de al menos 1,65, de preferencia 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 una proporción de cal a ácido silícico de 1,70 a 5,0 de preferencia aproximadamente 2,0, estando presente al menos 2% de grano fino de magnesia con una proporción de cal a ácido silícico por debajo de 1,0 y conteniendo el grano grueso de magnesia y también todo el grano fino de magnesia por debajo de 1%, preferiblemente por debajo de 0,5% de  $Fe_2O_3$ , caracterizadas porque se añade además de 1 a 8 % de alúmina, referida a la cantidad de magnesia.

20 2. - Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la cantidad de alúmina añadida es de 2 a 5%.

25 3. - Mejoras según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizadas porque la alúmina añadida tiene un tamaño de grano por debajo de 4 mm, preferiblemente de 1 a 2,5 mm.

30 4. - Mejoras según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizadas porque la alúmina añadida muestra un tamaño de grano de como máximo 0,12 mm.



16 AGO

5.- Mejoras según la reivindicación 4, caracterizadas porque se añade además de 1 a 10%, preferiblemente de 2 a 5%, referido a la cantidad de magnesia, de agente estabilizador contra la disgregación de silicato dicálcico.

5

6.- Mejoras según la reivindicación 5, caracterizadas porque en calidad de agente estabilizador se añade un fosfato, especialmente metafosfato de sodio o fosfato dicálcico.

10

7.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal N<sup>o</sup> 361.043, solicitada el 4 de Diciembre de 1.968, por "Mejoras introducidas en la fabricación de ladrillos refractarios calcinados".

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

15

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

16 AGO. 1969

Madrid,

P.A.

8.8.69

BDG/.