

P.- 45.384

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C04</u>
SUBCLASE <u>B</u>

Dr. L/S 1785
"C₂S-C-Stein"



Memoria descriptiva

382972

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

**a nombre de ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHE MAGNESIT
AKTIENGESELLSCHAFT**

entidad / de nacionalidad austriaca

con domicilio en Radenthein/Kärnten, Austria

**por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE LADRILLOS
DE MAGNESITA CALCINADOS Y REFRACTARIOS"**

(Clase Internacional C04b)

1.8.70

382972

22 AGO 1970



El invento concierne a un ladrillo refractario y calcinado de magnesita, que contiene al menos 90% de MgO y por debajo de 1% de Fe_2O_3 , y tiene una proporción de cal a ácido silícico (proporción ponderal) de 1,65 hasta 2,50, convenientemente de aproximadamente 1,87, y a un procedimiento para su producción.

Los ladrillos de magnesita pobres en hierro con una proporción de cal a ácido silícico de 1,65 y superior exigen para la estructuración de una buena unión cerámica, en general, temperaturas de calcinación de al menos 1750°C. No obstante, una calcinación a temperaturas tan altas no solo es desfavorable por razones económicas, sino que también es desventajosa para el productor de ladrillos dado que no entra en consideración una utilización de hornos de calcinación normales y, por lo tanto, incluso para cantidades de ladrillos relativamente pequeñas, se debe hacer funcionar un horno de calcinación especial, que haga posible una calcinación a temperaturas más elevadas que las temperaturas de calcinación usuales de aproximadamente 1650°C. Estas desventajas pueden ser evitadas, de acuerdo con una propuesta anterior de la propietaria de la patente, para la producción de ladrillos de magnesita calcinados refractarios con un contenido por debajo de 1%, preferiblemente por debajo de 0,5%, de Fe_2O_3 y una proporción de cal a ácido silícico (proporción ponderal de 1,65 hasta 2,50, preferiblemente de aproximadamente 1,87, que están constituidos por más de 50% de grano grueso de magnesita de al menos 0,3 mm y por menos de 50% de grano fino de magnesita de como máximo 0,2 mm, utilizando exclusivamente un grano grueso de magnesita con

1.8.70

382972

22 AGO



una proporción de cal a ácido silícico de 1,87 hasta 5,0, y añadiendo a este grano grueso al menos 2% de grano fino de magnesia con una proporción de cal a ácido silícico por debajo de 1,0. De este modo, se hace posible obtener ladrillos de magnesita calcinada muy valiosos a temperaturas de calcinación normales, hasta de aproximadamente 1650°C.

Posteriores investigaciones han mostrado ahora, no obstante, que en el caso de clases de magnesia especialmente muy valiosas, a saber las que tienen un contenido por debajo de 1%, especialmente por debajo de 0,5%, de Fe_2O_3 y tienen más de 97% de MgO, por ejemplo 98% de MgO, incluso aunque se aplique la propuesta citada, no se pueden obtener sin otras medidas resultados favorables. A partir de estos tipos de magnesia, dejando a un lado la circunstancia de que tienen la mayor parte de las veces proporciones menores de cal a ácido silícico (C/S) por debajo de 1,65, no se obtienen, ni de la manera usual ni con ayuda de la propuesta citada, ladrillos con propiedades satisfactorias a cualquier respecto. Esto se desprende del ensayo explicado en lo que sigue, en el cual, en calidad de material de partida se utilizó una magnesia marina (magnesita sinterizada I) con la siguiente composición:

SiO_2	0,56 %
CaO	0,92 %
Fe_2O_3	0,19 %
Al_2O_3	0,21 %
Cr_2O_3	0,48 %

382972



MgO 97,29 %
Pérdida por calcinación (P.p.c.) 0,35 %
C/S 1,64

5

Esta magnesia sinterizada fué utilizada con la siguiente granulaci3n para la constituci3n de la mezcla para ladrillos.

10

	Tamaño de grano en mm
25 %	2 - 4
42%	0,3 - 2
33 %	por debajo de 0,12

15

La mezcla de estas granulaciones fue configura-
da en ladrillos con adici3n de 1% de pez de celulosa seco en calidad de aglutinante y 2,1 litros de agua/100 kp de mezcla para ladrillos bajo una presi3n de 1000 kp/cm². Estos ladrillos fueron secados y calcinados a 1630°C y mostraron entonces las siguientes propiedades:

20

Densidad aparente	2,89 g/cm ³
Porosidad	15%
Resistencia a la compresi3n en frio	316 kp/cm ²
Resistencia a la flexi3n en caliente	
a 1260°C	74 kp/cm ²
a 1280°C	31 kp/cm ²

25

30

Por adici3n de 2% de grano fino de magnesia con un tamaño de grano de 0 hasta 0,2 mm con una proporci3n de cal a ácido silícico por debajo de 1,0, a la mezcla para ladrillos empeoran todavía más los valores de la

1.8.70

382972

19



resistencia a la flexión en caliente y también de la estabilidad al fuego bajo compresión de los ladrillos obtenidos, y los otros valores de ensayo no mejoraron de modo digno de mención.

5

Tal como pudo comprobar la propietaria de la patente, en el caso de clases de magnesia con un contenido de magnesia por encima de 95%, aumenta la resistencia a la flexión en caliente con una elevación del contenido de silicato dicálcico. No obstante, no se hace posible aumentar, por adición de portadores de cal a la mezcla para ladrillos arriba indicada, los valores de resistencia mecánica de los ladrillos obtenidos a partir de ella, sino que más bien estos valores y especialmente la resistencia a la compresión en frío empeora por una adición de este tipo.

10

15

Se ha mostrado, sin embargo, que con utilización simultánea de al menos 2% de grano fino de magnesia con una proporción de cal a ácido silícico por debajo de 1,0 y de un portador de cal finamente molido en una cantidad que es suficiente para establecer en la mezcla para ladrillos una proporción de cal a ácido silícico de 1,65 hasta 2,50, incluso en el caso de estar presente grano grueso de magnesia con una proporción inferior de cal a ácido silícico hasta de 1,0, las propiedades de los ladrillos calcinados pueden ser mejoradas esencialmente. A las temperaturas de la calcinación del ladrillo, este grano fino de magnesia reacciona con el portador de cal, especialmente con formación de silicato dicálcico, por lo cual el ladrillo tiene entonces una unión o aglutinación in situ que contiene silicato dicálcico.

20

25

30



5 Por lo tanto, el invento concierne a un ladrillo de mag-
nesita calcinado refractario, que contiene al menos 90%,
preferiblemente 94 hasta 96%, de MgO y por debajo de 1%,
especialmente por debajo de 0,5%, de Fe₂O₃, tiene una pro-
porción de cal a ácido silícico (proporción ponderal) de
1,65 hasta 2,50, convenientemente de aproximadamente 1,87,
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
10 fino de magnesia de como máximo 0,3 mm, preferiblemente
de como máximo 0,2 mm, conteniendo el grano grueso de
magnesia y también todo el grano fino de magnesia por
debajo de 1%; especialmente por debajo de 0,5%, de Fe₂O₃
y estando presente al menos 2% de grano fino de magnesia
con una proporción de cal a ácido silícico por debajo
15 de 1,0. La característica de este ladrillo consiste en
que el grano grueso de magnesia consiste exclusivamente
en una magnesia con una proporción de cal a ácido silici-
co de al menos 1,0, preferiblemente de al menos 1,5, y
el ladrillo tiene una unión o aglutinación "in situ" for-
20 mada por reacción del grano fino de magnesia con un por-
tador de cal finamente molido, que contiene silicato
dicálcico. Si el ladrillo contiene compuestos de boro,
su contenido, calculado como B₂O₃, no debe pasar de 0,15%,
preferiblemente de 0,10%.

25 Para obtener los mejores resultados, el grano
grueso de magnesia debe contener al menos 94%, preferi-
blemente 96%, de MgO. Como portadores de cal se pueden
utilizar prácticamente todos los materiales que tienen
un pequeño contenido de ácido silícico y un elevado con-
30 tenido de cal y que, junto al MgO presente en todos los

382972



casos, contienen solo pequeñas cantidades de otras sustancias. Portadores de cal especialmente apropiados son, por lo tanto, calcita, o creta, hidróxido de calcio, dolomita o mezclas de estas sustancias. En general, el portador de cal es incorporado en la mezcla para ladrillos que ha de ser comprimida en cantidades tales que aquel está presente en la mezcla para ladrillos antes de la calcinación en una cantidad que, referido al peso del ladrillo, corresponde al menos a 0,25% de CaO. El portador de cal debe estar finamente molido, es decir su tamaño de granos no debe sobrepasar de 0,2 mm, preferiblemente de 0,12 mm.

En el caso límite, todo el grano fino de magnesia puede tener una proporción de cal a ácido silícico por debajo de 1,0; sin embargo, en la mayor parte de los casos, junto con esta fracción de grano fino, se utilizará además una fracción de grano fino con una proporción de cal a ácido silícico que corresponde a la del grano grueso de magnesia. Por consiguiente, se pueden utilizar simultáneamente diversos tipos de grano grueso y/o de grano fino, siempre que se satisfagan las condiciones indicadas en lo que se refiere a las proporciones de cal a ácido silícico.

La cantidad del grano fino de magnesia se encuentra en general entre 20 y 40%, preferiblemente entre 25 y 35%. En el caso de utilizar 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.

5 El ladrillo de acuerdo con el invento debe con-
tener convenientemente como máximo 97% de MgO. En caso
deseado, el ladrillo puede ser impregnado con alquitrán,
pez, betún o mezclas de estas sustancias, y el ladrillo
impregnado puede ser atemperado a una temperatura de
300 a 1000°C en una atmósfera no oxidante.

10 La producción de los ladrillos de acuerdo con
el invento tiene lugar de manera sencilla mezclando el
grano grueso de magnesia y el grano fino de magnesia,
eventualmente con adición de un aglutinante, con el por-
tador de cal finamente molido en cantidades tales que,
referido a la mezcla para ladrillos seca, el portador
de cal está presente en una cantidad correspondiente al
15 menos a 0,25% de CaO, y después de esto la mezcla es
configurada para formar ladrillos, y estos son secados
y calcinados. Una eventual impregnación de los ladrillos
calcinados con alquitrán, pez, betún o mezclas de estas
sustancias tiene lugar preferiblemente con utilización
20 de vacío.

25 Los ladrillos de acuerdo con el invento son
muy bien apropiados para el revestimiento de convertido-
res con soplado de oxígeno, sobre todo convertidores LD,
y para la constitución de las capas calientes superiores
de rejillas de regenerador, especialmente regeneradores
para la industria del vidrio. Con los ladrillos impregna-
dos, independientemente de que estos hayan sido o no ha-
yan sido atemperados de la manera indicada, se alcanzan
estabilidades y resistencias especialmente favorables en
30 convertidores LD.

382972

19 AG



El invento es explicado con más detalle con ayuda de los siguientes ejemplos. Se ha de tener en cuenta, sin embargo, que en lugar de la magnesia sinterizada citada en estos ejemplos, que puede ser una magnesia sintética o natural, se puede utilizar del mismo modo también magnesia fundida.

Ejemplo 1.- Para la constitución de la mezcla para ladrillos se utilizó una magnesia sinterizada I de la composición arriba indicada con una magnesia sinterizada II que tenía la siguiente composición:

SiO ₂	3,6 %
CaO	1,4 %
Fe ₂ O ₃	0,1 %
Al ₂ O ₃	0,1 %
MgO	94,6 %
P.p.c.	0,2 %
C/S	0,39

La mezcla para ladrillos estaba constituida del siguiente modo:

	Tamaño de grano en mm.
25% de magnesia sinterizada I	2 - 4
42% de magnesia sinterizada I	0,3 - 2
27 % de magnesia sinterizada I	por debajo de 0,12
5% de magnesia sinterizada II	por debajo de 0,12
1% de creta	por debajo de 0,12
1% de leñas residuales de celulosa al sulfito secas	



2,1 litros de agua/100 kp de mezcla para ladrillos.

La creta añadida consistía prácticamente en carbonato de calcio puro. A partir de esta mezcla para ladrillos se moldearon por compresión ladrillos bajo una presión de 1000 kp/cm², se secaron y se calcinaron a una temperatura de 1630°C. Los ladrillos obtenidos tenían las siguientes propiedades (valores medios a partir de ensayo con 10 ladrillos):

10	Densidad aparente	2,92 g/cm ³
	Porosidad	15,0 %
	Resistencia a la compresión en frío	426 kp/cm ²
	Resistencia a la flexión en caliente	
	1260°C	104 kp/cm ²
	1480°C	73 kp/cm ²

15

La composición química de los ladrillos era la siguiente:

	SiO ₂	0,71 %
20	CaO	1,51 %
	Fe ₂ O ₃	0,18 %
	Al ₂ O ₃	0,20 %
	Cr ₂ O ₃	0,45 %
	MgO	96,95 %
25	C/S	2,13

30

Los resultados muestran que, con ayuda del invento es posible obtener, a partir de magnesia marina, ladrillos cuyos valores de ensayo y características mineralógicas son tan buenas como las de ladrillos a base de

382972



magnesitas naturales.

Ejemplo 2.- Una magnesia sinterizada III de la composición:

5

SiO ₂	0,80 %
CaO	1,55 %
Fe ₂ O ₃	0,25 %
Al ₂ O ₃	0,23 %
Cr ₂ O ₃	0,44 %
MgO	96,29 %
P.p.c.	0,44 %
C/S	1,93

10

15

fue utilizada juntamente con la magnesia sinterizada II de acuerdo con el Ejemplo 1 para la constitución de la mezcla para ladrillos indicada a continuación:

Tamaño de granos en mm

20

25% de magnesia sinterizada III	2 - 4
42% de magnesia sinterizada III	0,3 - 2
15% de magnesia sinterizada III	por debajo de 0,12
16,5% de magnesia sinterizada II	por debajo de 0,12
1,5% de creta	por debajo de 0,12
2,5 litros de solución de kieserita (28º Bé)	100 kp

25

de mezcla para ladrillos.

Las propiedades de los ladrillos obtenidos a partir de esta mezcla para ladrillos del modo indicado en el Ejemplo 1, eran los siguientes:

30



	Densidad aparente	2,92 g/cm ³
	Porosidad	16,2%
	Resistencia a la compresión en frío	420 kp/cm ²
5	Resistencia a la flexión en caliente	151 kp/cm ²
	1280°C	80 kp/cm ²
	1480°C	

Composición de los ladrillos

	SiO ₂	1,3 %
	CaO	2,4 %
10	Fe ₂ O ₃	0,2 %
	Al ₂ O ₃	0,2 %
	Cr ₂ O ₃	0,4 %
	MgO	95,4 %
	P.p.c.	0,1 %
15	C/S	1,85

Ejemplo 3. Cuando, en los ladrillos de acuerdo con el Ejemplo 2, se modifican las proporciones de cal a ácido silícico de modo que se encontraban por debajo de 1,65 o por encima de 2,50, se hacen peores las resistencias a la compresión bajo flexión, las resistencias a la compresión en frío, y las resistencias a la flexión en caliente, tal como resulta de la siguiente recopilación:

25	C/S	1,59	2,61
	Resistencia a la compresión en frío	380 kp/cm ²	310 kp/cm ²
	Resistencia a la flexión en caliente a 1260°C	102 kp/cm ²	68 kp/cm ²
30	Resistencia a la flexión en caliente a 1480°C	27 kp/cm ²	62 kp/cm ²

382972



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Austria, con fecha 25 de Agosto de 1969, bajo el N° A8117/69, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

5 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 siguientes:

10 1.- Mejoras introducidas en la fabricación de ladrillos de magnesita calcinados y refractarios, que contienen al menos 90%, preferiblemente 94 hasta 96%, de MgO, y por debajo de 1%, especialmente por debajo de 0,5%, de Fe₂O₃, tiene una proporción de cal a ácido silícico (proporción ponderal) de 1,65 hasta 2,50, convenientemente de aproximadamente 1,87, y está constituido por 15 más de 50% de grano grueso de magnesita de al menos 0,3 mm y por menos de 50% de grano fino de magnesita de como máximo 0,3 mm, preferiblemente de como máximo 0,2 mm, conteniendo el grano grueso de magnesita y también todo el 20 grano fino de magnesita menos de 1%, especialmente menos de 0,5%, de Fe₂O₃, y estando presente al menos 2% de grano fino de magnesita con una proporción de cal a ácido silícico por debajo de 1,0, caracterizadas porque el grano grueso de magnesita consiste exclusivamente en una magnesita 25 con una proporción de cal a ácido silícico de al menos



1,0 preferiblemente de al menos 1,5 y el ladrillo tiene una unión o aglutinación in situ que contiene silicato dicálcico, formada por reacción del grano fino de magnesia con un portador de cal finamente molido.

5 2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el grano grueso de magnesia contiene al menos 94%, preferiblemente 96%, de MgO.

10 3.- Mejoras según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizadas porque el portador de cal consiste en calcita o creta, hidróxido de calcio, dolomita o mezclas de estas sustancias.

15 4.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizadas porque el portador de cal está presente en el ladrillo antes de la calcinación en una cantidad que, referido al peso del ladrillo, corresponde al menos a 0,25% de CaO.

5.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizadas porque dicho ladrillo contiene como máximo 97% de MgO.

20 6.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizadas porque dicho ladrillo impregnado con alquitrán, pez, betún o mezclas de estas sustancias.

25 7.- Mejoras según la reivindicación 6, caracterizadas porque el ladrillo impregnado es atemperado a una

382972²⁶



temperatura de 300 hasta 1000°C en atmósfera no oxidante.

5 8.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizadas porque el grano grueso de magnesia y el grano fino de magnesia, eventualmente con adición de un aglutinante, son mezclados con el portador de cal finamente molido en cantidades tales que, referido a la mezcla para ladrillos, seca, el portador de cal está presente en una cantidad correspondiente al menos a 0,25% de CaO, y después de esto la mezcla es configurada para formar el ladrillo, y este es secado y calcinado.

10 9.- Mejoras según la reivindicación 8, caracterizadas porque el ladrillo calcinado es impregnado con alquitrán, pez, betún o mezclas de estas sustancias, preferiblemente utilizando vacío.

15 10.- Mejoras según la reivindicación 9, caracterizadas porque el ladrillo impregnado es atemperado a una temperatura de 300 hasta 1000°C en atmósfera no oxidante.

20 11.- Mejoras introducidas en la fabricación de ladrillos de magnesia calcinados y refractarios.

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

382972 26



73

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

Madrid, 26 ENE. 1973

P.A.

Alberto de Elzoburu
Por Poderes

23.1.73
MCM

- 16 -

ben