



PAISES DE INVESTIGACION

Ref. 15610.

SECCION TECNICA
 CLASIFICACION I. P. C.
 CLASE C 04
 SUBCLASE *h*

388 376

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR REFRACTARIOS
 BASICOS DE UNION DIRECTA

Solicitante: GR-STEIN REFRACTORIES LIMITED, entidad inglesa,
 residente en Geneva House, Tapton Park Road,
 Sheffield S10 3FJ, Inglaterra.

Este invento se refiere a refractarios bá-
 sicos que tienen un alto grado de unión directa a tem-
 peraturas elevadas. Por unión directa se entiende el
 alto grado de contacto directo existente entre los
 granos cristalinos sólidos de las fases refractorias

5.

BAD ORIGINAL

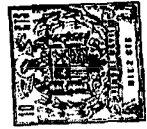
2
388376



a temperaturas elevadas cuando se ha formado una fase líquida en el refractario por la fusión de los componentes más fusibles.

5. En la descripción que sigue se utilizan fórmulas químicas para indicar las composiciones de las diferentes fases en una composición refractaria. Estas fórmulas representan composiciones ideales y se comprenderá que, en la práctica, pueden contener otros óxidos en solución.
10. En general, se ha descubierto que la fase líquida formada en refractarios a temperaturas elevadas tiene una gran tendencia a la penetración entre los granos refractarios, por lo que el grado de unión directa tiende a reducirse a menos que el contenido en fundentes sea muy bajo. Esto da por resultado una baja resistencia en caliente y una baja resistencia al ataque por escorias y fundentes en servicios, y en ciertas condiciones se produce un cuarteado de la superficie caliente del material refractario en servicio.
- 15.
20. No obstante, se ha demostrado que el grado de unión directa en refractarios, v.g., magnesita, a temperaturas elevadas, se puede aumentar, a cierto contenido en líquido constante, añadiendo óxido crómico o aumentando la relación de CaO/SiO_2 en el refractario. En
25. ambos casos se cree que el efecto producido consiste en alterar las energías superficiales de los contornos del grano de periclasa-periclasa y los contornos de periclasa-fase líquida, de tal modo que aumenta el ángulo dihedral de equilibrio formado por la fase líquida en
30. puntos de contacto entre los granos de periclasa y no

388376



El invento tiene por objeto proporcionar un refractario básico de unión directa en el que la unión directa persiste hasta temperaturas elevadas, v.g., superiores a 1.700°C.

5. Según el presente invento, un refractario básico de unión directa comprende un zirconato de un metal alcalinotérreo capaz de coexistir con cualquier fase refractaria sólida que persista a temperatura elevada al par que mantiene un grado elevado de contacto sólido-sólido con la fase refractaria, en presencia de la fase líquida para formar un esqueleto de refractario unido por zirconato a temperatura elevada.
- 10.

- El zirconato de metal alcalinotérreo se puede añadir al refractario básico como tal o, de otro modo, se pueden añadir compuestos de zirconia o que contengan zirconia y un compuesto que contenga un metal alcalinotérreo, que, al cocerse, reacciona para producir zirconato de metal alcalinotérreo. Así, el zirconato puede ser zirconato cálcico y, alternativamente, se añaden compuestos de cal o con contenido en cal junto con los compuestos de zirconia, o que contienen zirconia, los cuales reaccionan al cocerse para producir zirconato cálcico. La cal se puede introducir como dolomita sin cocer o dolomita calcinada y la zirconia se puede introducir como zircón.
- 15.
- 20.
- 25.

- Así, según una característica adicional del invento, un refractario de magnesia de unión directa comprende zirconato cálcico que coexiste con periclusa sólida persistente a temperatura elevada al par que mantiene un alto grado de contacto sólido-sólido
- 30.



reduce el grado de penetración del líquido entre los granos de periclasa.

5. Se ha averiguado además que se consigue aún un mayor aumento en el contacto sólido-sólido, con un contenido en líquido constante, cuando se controla la composición de tal forma que una segunda fase sólida coexista con la periclasa a temperaturas elevadas. Se cree que una condición para este efecto de una segunda fase es que la energía de las interfases entre los granos desiguales de la estructura deberá ser menor que las energías de los contornos de los granos entre los granos iguales de la estructura.
- 10.

15. Se ha demostrado que este efecto es producido por la fase de espinela en los refractarios de cromo-magnesita y magnesita-cromo y por silicato dicálcico (CaO_2SiO_4) y foresterita (Mg_2SiO_4) en refractarios de magnesita. No obstante, las temperaturas a las que se disuelven en la fase líquida imponen un límite a la eficacia de estos silicatos en lo que se refiere a la unión sólido-sólido en las magnesitas para un servicio a temperatura muy elevada. De este modo, la temperatura máxima a la que el silicato dicálcico sólido y la foresterita sólida pueden existir en contacto con magnesia son de 1.800°C aproximadamente y 1.900°C , o sea las temperaturas de fusión del eutéctico de MgO-silicato dicálcico y del eutéctico de MgO-foresterita respectivamente.
20. No obstante, ambas temperaturas se reducen considerablemente cuando se encuentran presentes otros componentes, v.g., óxidos de hierro o, en el caso del eutéctico de MgO-foresterita, CaO.
- 25.
- 30.

388376

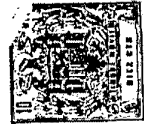


con la periclasa en presencia de la fase líquida, para formar un esqueleto de periclasa unido por zirconato a temperaturas elevadas. De este modo, un refractario básico de unión directa puede tener una composición

- 5. inicial consistente en: MgO , 60 % a 85 % en peso; CaO , 7 % a 14 % en peso; ZrO_2 , 6 % a 18 % en peso; SiO_2 , menos del 6 % en peso; teniendo el material refractario a temperaturas superiores a $1.700^{\circ}C$: periclase, 65 % a 82 % en peso; zirconato cálcico, 3 % a 19 % en peso; y un 15 % en peso de una fase líquida, teniendo el material refractario a $1.700^{\circ}C$ un grado de unión sólido-sólido representado por un factor N_{ss}/N superior a 0,17, donde N_{ss} es el número total de puntos de contacto entre las fases sólidas y N el número total de puntos de contacto entre las fases sólidas más los puntos de contacto entre las fases sólidas y la fase líquida.

Consideraciones similares son aplicables a cualquier otra forma de refractario básico cuando se añaden al mismo un zirconato apropiado o compuestos capaces de producir un zirconato. Así, el invento se puede aplicar a un material refractario de dolomita, cuando la formación de un esqueleto de periclase unido por zirconato, persistente a temperaturas elevadas, da una mayor resistencia al cuarteado a temperaturas elevadas.

- 20. De este modo, según otra característica del invento, un refractario de dolomita de unión directa comprende dolomita, que da un análisis del 93 % de $CaO.MgO$, hasta un 1 % en peso de Fe_2O_3 , menos de un 0,5 % en peso de sílice, al que se ha añadido un 2,5 % en peso



388376

- de zircón, reaccionando los compuestos, al cocerse, para producir zirconato cálcico capaz de coexistir con las fases refractarias de periclasa y cal sólidas persistentes a temperaturas elevadas, manteniendo al mismo tiempo un grado elevado de contacto sólido-sólido con las fases refractarias en presencia de la fase líquida para formar un esqueleto de periclasa y cal, unido por zirconato a temperaturas elevadas.
- 5.

388376



T A B L A I

Combinaciones (ensamblajes) de fase s3lida del sistema CaO-MgO-ZrO₂-SiO₂ donde MgO (periclasa) persiste como fase hasta alcanzar temperaturas elevadas

(a)

(1)	(3)	(5)	(7)	(9)	(11)
MgO	MgO	MgO	MgO	MgO	MgO
ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	CZ	CZ	CZ
M ₂ S	CMS	CZ	C ₃ MS ₂	C ₂ S	C ₃ S
CMS	C ₃ MS ₂	C ₃ MS ₂	C ₂ S	C ₃ S	CaO

(b)

(2)	(4)	(6)	(8)	(10)
MgO	MgO	MgO	MgO	MgO
ZrO ₂	ZrO ₂	CZ	CZ	CZ
CMS	C ₃ MS ₂	C ₃ MS ₂	C ₂ S	C ₃ S

Nota: Se emplean las contracciones que siguen:

C = CaO, M = MgO, Z = ZrO₂, S = SiO₂

(2) La tabla ilustra las composiciones ideales de las fases. A temperaturas elevadas, cada una de las cuatro fases de ortosilicato existen en una gama de relaciones de CaO/MgO.

388376



5. Para simplificarlo, el invento se describe a continuación principalmente con respecto a un refractario de magnesia y con respecto a la relación de equilibrio de fases en la parte correspondiente del sistema cuaternario $\text{CaO-MgO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ representado en el dibujo adjunto.

10. La tabla I ilustra: (a) las seis combinaciones de 4 fases que tienen lugar en este sistema en el estado sólido que tienen periclasa como una fase, y (b) las cinco combinaciones de 3 fases que corresponden a triángulos de unión en el diagrama de fase cuaternaria que separa los volúmenes de fase de las seis combinaciones de 4 fases.

15. Las gamas de composiciones, dentro de las cuales tienen lugar cada una de las combinaciones de 4 fases y de 3 fases, se definen en términos molares por las fases que coexisten con ellas. Al calcular las cantidades de magnesita, dolomita, zircón u otras materias primas necesarias para obtener mezclas que queden comprendidas dentro de cualquier ensamblaje, se debe dejar margen lógicamente para las impurezas presentes en estas materias primas.

20.

25. También se ha investigado la influencia que ejerce la composición en el comportamiento y microestructura de la fusión, en la región del sistema abarcado por los ensamblajes de las fases. Este trabajo ha demostrado que en cada uno de los ensamblajes de las fases, las temperaturas más bajas de fusión completa tienen lugar cuando son más elevados los contenidos de las fases de silicato. Por consiguiente, en una amplia gama

30.

388376



de contenidos de magnesia en cada ensamblaje, la periclase es la fase primaria (v.g., la fase sólida que coexiste con la fase líquida a las temperaturas más elevadas). Dentro de esta gama de contenidos de magnesia,

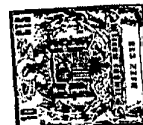
- 5. las composiciones que reúnen la condición de que la unión por zirconato cálcico sólido debe persistir por encima de la temperatura de fusión inicial, son aquellas que, además de periclase sólida, coexisten con la fase líquida: (i) zirconato cálcico sólido, o (ii) zirconato cálcico sólido y cal sólida o (iii) zirconato cálcico sólido y ZrO_2 sólido.

- 10. En la figura 1, la condición (i) queda cumplida por mezclas cuyas composiciones, cuando se expresan en términos de su contenido de CaO , ZrO_2 y SiO_2 , vueltes a calcular de forma que el contenido total de estos óxidos represente 100 partes, quedan comprendidas dentro del área k-a-b-c-d-e-m. La condición (ii) queda cumplida por mezclas cuyas composiciones, cuando se expresan de un modo similar, quedan comprendidas dentro del área CaO -a-k. Se ha averiguado que se cumple la condición (iii) con mezclas, cuyas composiciones, cuando se expresan de un modo similar, quedan comprendidas dentro del área m-p-r. El punto r representa la composición en el diagrama de una solución de ZrO_2 - CaO - MgO sólidos que contiene aproximadamente un 9 % de CaO y un 3 % de MgO .

- 25. El triángulo de la composición de la figura 1 se divide también por medio de líneas rectas delgadas en áreas que corresponden a los seis ensamblajes de 4 fases de la tabla I. En el diagrama, estas áreas están definidas de nuevo en términos del contenido en las

30.

388376

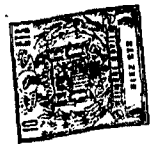


mezclas de CaO , ZrO_2 y SiO_2 , expresado según se ha descrito. Las seis áreas se numeran 1, 3, 5, 7, 9 y 11 para corresponder con la numeración de los ensamblajes de las fases de la tabla I. Las temperaturas a las que comienza la fusión en la composición que queda comprendida dentro de estas áreas (ensamblajes de las fases) son respectivamente: 1.485°C, 1.475°C, 1.490°C, 1.555°C, 1.710°C y 1.740°C correspondiendo con los puntos invariables: h, f, e, d, b, a. Las temperaturas a las que comienza la fusión son por lo tanto menores en aquellos ensamblajes a las que tienen lugar en la monticellita (CaO.MgO.SiO_2) o merwinita (3CaO.MgO.2SiO_2) o ambos silicatos, v.g., los ensamblajes en los que la fusión comienza a h, f, e y d.

- 5.
- 10.

15. Las temperaturas más elevadas de fusión inicial se forman por lo tanto en composiciones a la izquierda de la unión $\text{C}_2\text{S}-\text{CZ}$ en el diagrama, v.g., en los ensamblajes (9) y (11). En las mezclas comprendidas dentro de estos ensamblajes, la fusión comienza en los puntos a y b respectivamente. No obstante, las composiciones que contienen merwinita y monticellita y que cumplen con la condición de que la unión por zirconato cálcico sólido debe persistir dentro de la gama de fusión, no se excluyen de la patente, puesto que la presencia de cantidades controladas de fusión a temperaturas relativamente bajas permitirá que la cocción se realice a temperaturas más bajas.
- 20.
- 25.

30. Dicho control se puede ejercer controlando las proporciones relativas de CaO , ZrO_2 y SiO_2 utilizando las relaciones indicadas en la figura 1 y mediante



el control del contenido de magnesia de la mezcla. En las composiciones donde la periclasa en la fase primaria, v.g., las composiciones cuyo comportamiento de fusión se describe en la figura 1, al aumentar el contenido en magnesia no alterará la temperatura de la fusión inicial, ni la temperatura a la que es completa la disolución del zirconato cálcico en la fase líquida, pero reducirá la cantidad de líquido presente a cualquier temperatura dentro de la gama de fusión y aumentará la temperatura de la fusión final.

Por otro lado, en las mezclas cuyas composiciones, cuando se expresan en términos de sus contenidos de CaO , ZrO_2 y SiO_2 , quedan comprendidas dentro de las áreas: (i) k-a-b-c-d-e-m, (ii) CaO-a-k (iii) m-p-r, la temperatura a la que se completa la disolución del zirconato cálcico en la fase líquida aumenta con el aumento de contenido de ZrO_2 a una relación constante de CaO/SiO_2 en las mezclas. La magnitud de este efecto está indicado por las isotermas en la figura 1, que se indican como líneas de puntos y rayas con las temperaturas a lo largo de las mismas. En las composiciones que quedan sobre estas líneas isotermicas, la disolución del zirconato cálcico en la fase líquida se completa a las temperaturas indicadas.

Los efectos de la composición sobre el comportamiento de fusión están ilustrados por los datos de la tabla II, que se refieren a 4 composiciones dentro del ensamblaje de fases (8) donde la periclasa, zirconato cálcico y silicato dicálcico coexisten en el estado sólido. Además de las composiciones de las cuatro



mezclas, la tabla da también sus constituciones mineralógicas en el estado sólido y las proporciones de dolomita calcinada, zircón, magnesita calcinada y zirconia necesarias para dar estas composiciones en el supuesto de que estos materiales fueran puros todos ellos y tuvieran la composición química ideal.

T A B L A II

Composición química (% en peso)				
	(a)	(b)	(c)	(d)
CaO	35.6	11.9	27.1	9.6
MgO	25.6	75.0	25.6	75.0
ZrO ₂	26.1	8.8	43.4	14.6
SiO ₂	12.7	4.3	3.9	1.3
Constitución mineralógica en estado sólido (% en peso)				
Periclasa	25.6	75.0	25.6	75.0
Zirconato cálcico	38.0	12.8	63.2	21.2
Silicato dicálcico	36.4	12.2	11.2	3.8
Relación $\frac{CaO \cdot ZrO_2}{2CaO \cdot SiO_2}$	1.04	1.04	5.6	5.6
Formulación en lotes de las materias primas (% en peso)				
Dolomita calcinada	75.1	33.1	62.4	26.2
Zircón	24.9	11.0	8.3	3.5
Magnesita calcinada	-	55.9	4.3	59.9
Zirconia	-	-	24.9	10.4
Temperatura de fusión inicial (°C)	1740 \pm 10	1740 \pm 10	1740 \pm 10	1740 \pm 10
Temperatura de solución de CaO·ZrO ₂ (°C)	1925 \pm 10	1925 \pm 10	2030 \pm 25	2030 \pm 25
Temperatura de la fusión completa (°C)	2250 \pm 50	2670 ^x	2350 ^x	2700 ^x

^x estimado

388376



T A B L A III

Variación en el grado de unión sólido-sólido en mezclas de contenido líquido constante a 1.700°C.							
Composición de la mezcla (% en peso)					Fases presente (% en peso)		
MgO	CaO	ZrO ₂	SiO ₂	Periclasa	Zirconato cálcico	Líquido	$\frac{N_{ag}}{N}$
88.8	5.4	-	5.8	85	0	15	0.135
83.8	7.0	3.4	5.8	85	0	15	0.17
78.8	8.5	6.9	5.8	81.5	3.5	15	0.275
73.8	10.1	10.3	5.8	76.5	8.5	15	0.315
68.8	11.7	13.7	5.8	71.5	13.5	15	0.325
63.8	13.2	17.2	5.8	66.5	18.5	15	0.325

5. Se ha descubierto también que la eficacia del zirconato cálcico para formar una unión sólida entre los granos de periclasa se mantiene cuando la fase líquida contiene una cantidad sensible de B₂O₃ y que la solubilidad del zirconato cálcico en dichos fundidos es baja con relación a la solubilidad de las fases de silicato. Se cree que la disolución de las fases de silicato refractario en el fundido se debe
10. a la baja resistencia en caliente de las magnésitas marinas que contienen B₂O₃. En la tabla III se exponen las mejoras conseguidas en la unión directa (sólido-sólido) en dichas composiciones e temperaturas a las que se encuentra presente una fase líquida. $\frac{N_{ag}}{N}$ es un

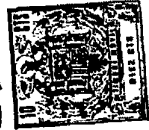


- parámetro que mide el grado de unión sólido-sólido y que se determinó de mediciones sobre micrografías de secciones pulidas de mezclas que se habían enfriado rápidamente a partir de 1.700°C. Las composiciones se eligieron de forma que a 1.700°C el contenido líquido de las mezclas y la composición de la fase líquida fueran constantes. La composición de la fase líquida fue de: 16 % MgO, 35,9 % CaO, 19,1 % ZrO₂ y 29,0 % SiO₂ y que correspondieran al punto L en la figura 1.
- 5.
10. Cuando el invento se aplica a un material refractario de dolomita con la composición en peso de: 98 % CaO. MgO, menos de 1 % Fe₂O₃, menos de un 0,5 % de alumina y menos de un 0,5 % de sílice, se añade de un 2 a un 5 % en peso de zircón y se cuece el compuesto para producir zirconato cálcico como unión de zirconato entre las fases de periclasa y cal que persiste a temperaturas elevadas. Esto ha demostrado ser notablemente conveniente puesto que cuando se realiza la prueba de cuarteado en panel ASTA, para cocer el material refractario a 1.480°C y cocer un ladrillo de prueba compuesto por un 100 % de una dolomita idéntica, se averiguó que el ladrillo de un 100 % de dolomita tenía un 21 % de pérdida de peso, comparado con una pérdida de peso del 12 % cuando el ladrillo se fabrica según invento.
- 15.
- 20.
25. Así, se pueden producir materiales refractarios básicos de mejor comportamiento mezclando materias primas apropiadas que contengan CaO, MgO, ZrO₂ y SiO₂ en las proporciones necesarias para que: (1) cuando ha llegado a su finalización la reacción entre los componentes, contenga periclasa y zirconato cálcico en estado
- 30.



sólido, y (ii) estas dos fases sólidas coexistan con la fase líquida a temperaturas superiores a la temperatura del comienzo de la fusión.

- La primera condición queda cumplida por composiciones que, cuando reaccionan totalmente, dan combinaciones de fases (5) a (11), inclusive, en estado sólido. Cuando es necesario obtener un poder refractario máximo, serán preferibles normalmente aquellos compuestos que den las combinaciones de fases (8), (9), (10) ó (11). No obstante, tampoco se excluyen los compuestos que quedan fuera de esta gama y que, cuando reaccionan, contengan cantidades limitadas de moticellita o merwinilita, o ambas, puesto que la presencia de estos compuestos de baja temperatura de fusión permitirán que la cocción se realice a temperaturas más bajas y pueden ser convenientes en determinadas circunstancias. De un modo similar, tampoco se excluyen los compuestos que contienen cal libre, puesto que pueden ser apropiados para ciertas aplicaciones cuando la hidratación no constituya un problema.
- A pesar de que se cumple con la condición (ii) con una amplia gama de contenidos de magnesia, los compuestos que tienen un contenido total de silicato inferior al 10 % y un contenido de periclase superior al 80 % en estado sólido, cuando reaccionan totalmente, serán generalmente preferibles excepto en el caso de que las mezclas den cal sólida en la gama de temperaturas de fusión, cuando sean aceptables los contenidos de magnesia proporcionalmente menores. En las mezclas que producen formación de polvo de silicato dicálcico durante el enfriamiento, se pueden añadir aditivos estabili-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



zadores dichos estabilizadores comprenden Cr_2O_3 , B_2O_3 y P_2O_5 .

- Según una característica adicional del invento, un procedimiento para la fabricación de materiales refractarios básicos de unión directa, cuya unión directa se produce por medio del zirconato de un metal alcalinotérreo, comprende reducir el material refractario a un tamaño de partícula y distribución de tamaños apropiados, nodulizar el lote molido y clasificado y cocer el compuesto en un horno apropiado. Para facilitar la producción de un clinker de gran densidad, cuando se emplean magnetita y dolomita sin cocer, bien uno u otro o ambos materiales, o la mezcla de estos materiales con zircón o con zircón y zirconia, se pueden precalcinar antes de la nodulización. El clinker se muele entonces a un tamaño de partícula apropiado para la fabricación de ladrillos refractarios o para utilizarse en mezclas de apisonamiento u hormigones refractarios. Otro método de preparación podría consistir en la fusión y moldeo.

- Según otra característica adicional del invento, un material refractario básico de unión directa comprende un zirconato de un metal alcalinotérreo capaz de coexistir con una fase refractaria sólida persistente a temperatura elevada, al par que mantiene un alto grado de contacto sólido-sólido con la fase refractaria en presencia de la fase líquida para formar un esqueleto de material refractario unido por zirconato a temperaturas elevadas, habiéndose impregnado el material refractario con un material carbonáceo. La impregnación se efectúa preferiblemente utilizando alquitran de hulla caliente de cualquier forma conveniente, por ejemplo, em-

388376



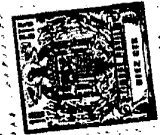
placando la técnica bien conocida de impregnación al vacío.

NOTA

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica,
5. debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el N^o
10. 61383/69 de 17 de febrero de 1970, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO
15. PARA FABRICAR REFRACTARIOS BASICOS DE UNION DIRECTA; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.-Procedimiento para fabricar refractarios básicos de unión directa, cuya unión directa se produce por medio de un zirconato de un metal alcalinotérreo,
20. capaz de coexistir con cualquier fase refractaria sólida persistente a temperatura elevada al par que mantiene un alto grado de contacto sólido-sólido con la fase refractaria en presencia de la fase líquida, para formar un esqueleto de material refractario enlazado por zirconato a temperaturas elevadas, caracterizado
25. porque comprende reducir el material refractario a un tamaño de partícula y una distribución de tamaño apropiados; nodulizar el lote molido y clasificado; y cozer entences en un horno.
30. 2.-Procedimiento según la reivindicación 1,

Ref.

388376



5. caracterizado porque se emplean magnesita y/o dolomita en bruto y se precalcinan solas o mezcladas con zirconia, o compuestos que contengan zirconia, antes de la nodulización, moliéndose después el clinker a un tamaño de partícula apropiado.

10. 3.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende fundir y moldear el material refractario básico, al que se ha añadido un zirconato de metal alcalinotérreo, por lo que el zirconato forma un esqueleto de material refractario unido por zirconato con las fases refractarias sólidas persistente a temperaturas elevadas.

15. 4.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el zirconato de metal alcalinotérreo, se añade como tal al refractario básico.

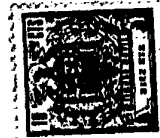
5.-Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el zirconato es zirconato cálcico.

20. 6.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade zirconia o compuestos que contienen zirconia y un compuesto que contiene un metal alcalinotérreo al material refractario básico que, al cocerse, reaccionan para producir el zirconato de metal alcalinotérreo.

25. 7.-Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se añaden cal o compuestos que contienen cal y zirconia o compuestos que contienen zirconia al material refractario para reaccionar al cocerse y producir zirconato cálcico para formar la unión de zirconato.

30. 8.-Procedimiento según la reivindicación 7,

refi.



caracterizado porque la cal se introduce como dolomita en bruto o calcinada y porque la zirconia se introduce como zircón.

5. 9.-Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el material refractario es magnesia y comprende zirconato cálcico capaz de coexistir con periclusa sólida que persiste a temperatura elevada al par que mantiene un alto grado de contacto sólido-sólido con la periclusa en presencia de la fase líquida, para formar un esqueleto de periclusa unido por zirconato a temperaturas elevadas.

10. 10.-Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque dicho material refractario tiene la composición inicial: MgO 60 % a 85 % en peso; CaO 7 % a 14 % en peso; ZrO_2 6 % a 18 % en peso; SiO_2 menos del 6 % en peso; teniendo el material refractario a temperaturas superiores a 1.700°C: periclusa 65 % al 82 % en peso; zirconato cálcico 3 % a 19 % en peso; y un 15 % en peso de una fase líquida, teniendo el material refractario a 1.700°C un grado de enlace sólido-sólido representado por un factor N_{ss}/N superior a 0,17 donde N_{ss} es el total de puntos de contacto entre las fases sólidas y N el total de puntos de contacto entre las fases sólidas más los puntos de contacto entre las fases sólidas y la fase líquida.

20. 11.-Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el material refractario es dolomita y comprende zirconato cálcico capaz de coexistir con la periclusa sólida y cal sólida, que persiste a temperatura elevada al par que man-
25. 30.

Prof.

388376



tiene un alto grado de contacto sólido-sólido con la periclasa y la cal en presencia de la fase líquida, para formar un esqueleto de periclasa y cal enlazadas por zirconato a temperaturas elevadas.

5. 12.-Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el material refractario se impregna con alquitran de hulla.

10. 13.- Procedimiento para fabricar refractarios básicos de unión directa, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y en el dibujo adjunto.

Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

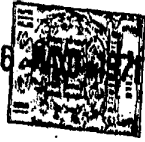
26 MAYO 1971

GR-STEIN REFRACTORIES LIMITED.

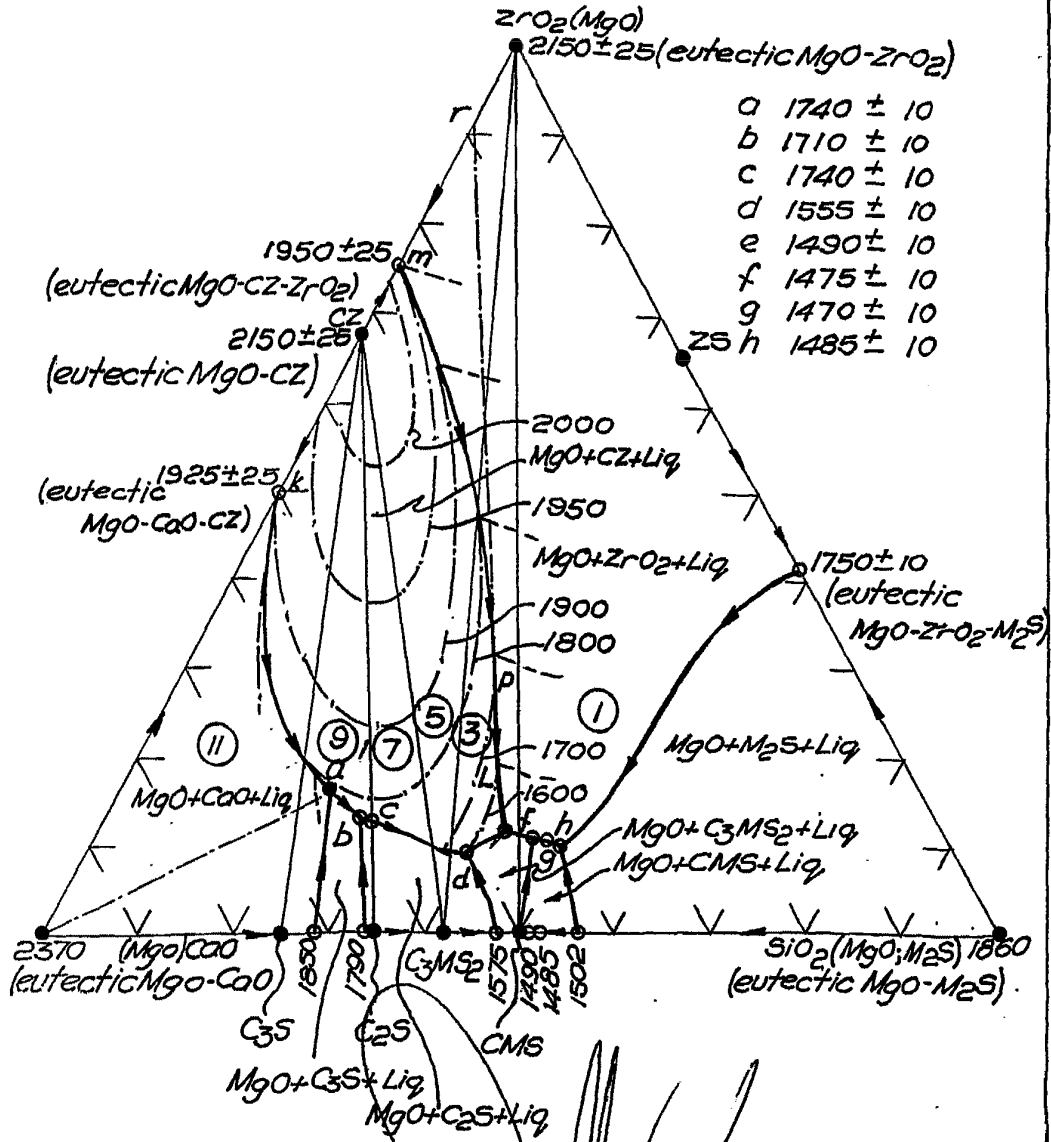
A. GOMEZ ACEBO Y MODOY
Por F. Hernández Rola

15.

Handwritten signature or initials.



ESCALA VARIABLE | 388376



26 MAYO 1971

Madrid

I. GOMEZ ACERO Y MODER
 n.º. Firmador F. Hernández Ruiz