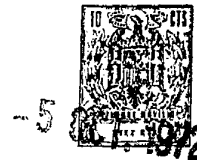


406628



406628

P - 51.989

Dr. L/S 2055

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: C04B//F27D

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de OSTERREICHISCH-AMERIKANISCHE MAGNESIT
AKTIENGESELLSCHAFT

entidad austriaca

con domicilio en 9545 Radenthein/Kärnten, Austria

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS
REFRACTARIOS A BASE DE MgO Y Cr₂O₃"

(Clase Internacional C04b)

2.10.72

- 1 -

- 5 OCT.



406628

El invento concierne a un procedimiento para la preparación de productos refractarios a base de MgO y Cr_2O_3 .

En los últimos tiempos se han establecido en la industria metalúrgica exigencias cada vez más elevadas en cuanto a la resistencia de revestimientos refractarios, sobre todo de revestimientos refractarios de material básico. Correspondientemente, la industria de los refractarios se está preocupando de mejorar continuamente la calidad de los productos preparados por ella. Esto, en la producción de ladrillos de magnesita se ha traducido en el hecho de que se utilizan materiales de partida con contenidos de MgO cada vez más elevados, buscándose especialmente mantener muy pequeño el contenido de Fe_2O_3 con el fin de obtener de este modo ladrillos de magnesita con un contenido lo más elevado posible de MgO. En el caso de materiales altamente refractarios que contienen óxido de cromo, para cuya preparación se utiliza casi siempre mineral de cromita como material de partida, se ha pretendido desde hace largo tiempo por la misma razón utilizar un mineral de cromita lo más pobre en SiO_2 que sea posible. Teniendo en consideración el hecho de que los minerales de cromita troceados naturales por un pequeño contenido de ácido silícico se van haciendo cada vez más escasos,

406628



es necesario por lo tanto, para la obtención de mineral de cromita pobre en ácido silícico, moler minerales que se presentan en la naturaleza y someterlos a un tratamiento con el fin de disminuir el contenido de SiO_2 . No obstante, a pesar de estas medidas quedan siempre considerables cantidades de impurezas en forma de alúmina y silicatos en la cromita, y estas impurezas tienen una influencia desfavorable sobre las propiedades refractarias de los productos preparados a partir de dicha cromita. Además, ya se ha intentado también disminuir el contenido de hierro de cromitas, pero también esta medida por sí sola constituye sólo una solución parcial insatisfactoria del problema de la obtención de cromitas con un contenido lo más pequeño que sea posible de sustancias extrañas, además del Cr_2O_3 .

El invento tiene por lo tanto la misión de proporcionar un procedimiento para la preparación de productos refractarios a base de MgO y Cr_2O_3 , en el cual se parte de un material de partida consistente prácticamente sólo en MgO y Cr_2O_3 y luego se añaden adicionalmente, de modo eventual, sustancias que son deseables para un determinado fin previsto. En el caso presente se ha de indicar que ya es sabido preparar los correspondientes óxidos a partir de cloruro de magnesio o cloruro de cromo mediante desdoblamiento térmico en

406628



reactores. Con utilización simultánea de cloruro de magnesio y cloruro de cromo en la correspondiente proporción estequiométrica puede obtenerse en el desdoblamiento cromita de magnesio ($MgCr_2O_4$) esencialmente más pura.

5 Cuando se emplea en exceso uno de los dos cloruros, se obtiene cromita de magnesio con un exceso de MgO o de Cr_2O_3 . La preparación de cromita de magnesio, eventualmente con un exceso de MgO o de Cr_2O_3 , por este camino es hoy día posible a gran escala técnica, dado que los

10 cloruros correspondientes se encuentran asequibles en cantidad suficiente y a precios razonables. Una cromita de magnesio obtenida de este modo es, no obstante, un material poco coherente con una pequeña densidad, que como tal no es apropiado todavía para la preparación

15 de productos refractarios. Por lo tanto, es necesario someter al material obtenido en el reactor primero a una sinterización para formar un material denso. No obstante, esto no es posible sin más, sino que se deben añadir determinados agentes de sinterización al material que ha de ser sometido a sinterización. Se ha

20 encontrado ahora que en calidad de agentes de sinterización son máximamente apropiados CaO o SrO o sustancias que al calcinar proporcionan estos óxidos. Por consiguiente, el procedimiento de acuerdo con el inven-

25 to para la preparación de productos refractarios a ba-

406628

- 5 00



se de MgO y Cr_2O_3 consiste en su esencialidad en que para la formación de los productos se utiliza un material sinterizado refractario que se había obtenido por sinterización de cromita de magnesio preparada sintéticamente o de una mezcla preparada sintéticamente de cromita de magnesio y MgO ó Cr_2O_3 con contenidos de Cr_2O_3 de 5 a 82% juntamente con 0,05 hasta 4% de CaO ó SrO o cantidades adecuadas de sustancias que al calcinar proporcionan estos óxidos, a al menos $1.750^{\circ}C$, preferiblemente por encima de $1.800^{\circ}C$. Con el indicado pequeño contenido de Cr_2O_3 de 5% es suficiente en general 0,05% del agente de sinterización, y con mayores contenidos de Cr_2O_3 han de añadirse las citadas cantidades más elevadas de agente de sinterización, pero incluso con un contenido de Cr_2O_3 de 82% del material que ha de ser sometido a sinterización es suficiente en general 3% de agente de sinterización. El CaO es añadido del mejor de los modos en forma de greda molida al material de partida poco coherente a base de cromita de magnesio, que eventualmente contiene un exceso de MgO o Cr_2O_3 . De este modo puede obtenerse una densidad aparente de granos de 3,7 a 3,8 g/cm^3 , lo cual corresponde a una porosidad global del material de sinterización refractario obtenido de 9,5 a 11,9%. Tal porosidad es enteramente suficiente para fines prácticos; convenient-

2.10.72

406628



temente, la porosidad global deberá encontrarse por debajo de 15%.

De acuerdo con una forma de realización del procedimiento de acuerdo con el invento, para la formación de los productos refractarios se puede utilizar el material sinterizado refractario juntamente con una cantidad tal de una magnesia sinterizada de composición adecuada que los productos tengan un contenido de Cr_2O_3 de 3 a 80%, así como un contenido de como máximo 3% de Fe_2O_3 y 3% de Al_2O_3 , especialmente como máximo 1% de Fe_2O_3 y 1% de Al_2O_3 . La magnesia sinterizada utilizada debe contener al menos 95%, preferiblemente al menos 97%, de MgO .

Los productos obtenidos de acuerdo con el invento, y sobre todo los productos refractarios con un contenido de Cr_2O_3 de 60 a 82%, son apropiados para el revestimiento de lugares de hornos industriales sometidos a solicitaciones elevadísimas. Se obtienen resultados especialmente favorables en el revestimiento de los llamados "lugares calientes" de hornos eléctricos, es decir los lugares situados en la zona de los electrodos junto a las paredes laterales. Otros sectores de utilización especiales son revestimientos en la porción que circunda a las lanzas de hornos Siemens-Martin, con soplado de oxígeno, de piezas y partes especialmente

406628



sometidas a sollicitación de recipientes de desgasi-
 ficación en vacío, tales como las boquillas, fondos,
 entradas y salidas, y además los orificios para el
 paso de electrodos de hornos eléctricos, así como zo-
 5 nas de toberas de convertidores de cobre.

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

EJEMPLO 1

10 Una cromita de magnesio con la composi-
 ción de $MgCr_2O_4 + MgO$ obtenida por desdoblamiento de
 una mezcla de cloruro de magnesio y cloruro de cromo
 en un reactor con un revestimiento de chamota, en un
 caso sin aditivos y en otro caso con adición de can-
 15 tidades crecientes de greda molida ($CaCO_3$); se comprimió
 para formar cilindros que fueron sinterizados a
 una temperatura de 1.750 y 1.850°C. Se obtuvieron ma-
 teriales sinterizados con las densidades aparentes
 de grano indicadas en la siguiente Tabla:

20	Adición	Nada	Greda		
	Densidades aparentes de grano después de sinterización		1 %	2 %	4 %
a	1.750°C	1,93	2,94	3,34	3,38
	Densidades aparentes de grano después de sinterización a				
	1.850°C	2,01	3,26	3,72	3,83

406628



De esta recopilación puede desprenderse que con una temperatura de sinterización de 1.850°C y una adición de 2,0% de greda se obtienen excelentes densidades aparentes de grano. Cuando se utiliza SrO en lugar de CaO o de otros compuestos de Calcio y estroncio que al calcinar proporcionan CaO y SrO en cantidades adecuadas, los rendimientos son prácticamente los mismos.

Los materiales sinterizados obtenidos con una adición de 1,0%, 2,0% y 4,0%, respectivamente, de greda tenían la siguiente composición:

		Adición de greda		
		1 %	2%	4 %
15	SiO ₂	0,24	0,18	0,13
	Fe ₂ O ₃	1,08	0,97	0,83
	Al ₂ O ₃	1,26	1,26	1,41
	Cr ₂ O ₃	67,00	67,00	66,00
	CaO	0,50	0,90	1,98
20	MgO	29,64	29,60	29,23
	Pérdida por calcinación	0,28	0,53	0,42

El contenido de sustancias extrañas al sistema presentes en estos materiales de sinterización

406628



junto a Cr_2O_3 , MgO y CaO procedía del revestimiento de chamota del reactor, en el que se produjo la cromita de magnesio.

5 EJEMPLO 2

A partir de un material sinterizado que se había obtenido por sinterización de cromita de magnesio con MgO en exceso con una adición de 2% de greda, se produjeron ladrillos sin agregar otras sustancias refractarias. Para la formación de la mezcla para ladrillos el material sinterizado fue utilizado en los siguientes tamaños de granos:

- 67% de material sinterizado de 0,3 hasta 3 mm.
- 15 33% de material sinterizado por debajo de 0,12 mm.

Las dos fracciones granulométricas fueron mezcladas con 4% de una solución saturada de lejía residual de celulosa al sulfito o con 2% de lejía residual seca de celulosa al sulfito y a continuación con agua, y fueron comprimidas para formar ladrillos, que luego fueron calcinados a 1.850°C . Las propiedades de los ladrillos después de la calcinación eran en promedio (valor medio de 10 ensayos) las siguientes:

406628



	Densidad aparente	3,63 g/cm ³
	Porosidad	13,8 %
	Resistencia a la compresión por flexión	62 kp/cm ²
	Resistencia a la compresión en frío	367 kp/cm ²
5	Resistencia a la flexión en caliente a 1260 hasta 1.750°C constante en	79 kp/cm ²
	Estabilidad frente al fuego bajo presión	
	ta	por encima de 1.700°C
10	tb	por encima de 1.700°C
	desmoronado	0
	Estabilidad frente a los cambios de temperatura	12
	Hinchazón en contacto con óxidos de	
15	hierro o vapores ferruginosos	16 %

Los ladrillos tenían el siguiente análisis:

	SiO ₂	0,17 %
20	Fe ₂ O ₃	1,05 %
	Al ₂ O ₃	1,04 %
	Cr ₂ O ₃	66,30 %
	CaO	0,95 %
	MgO	30,24 %
25	Pérdida por calcinación	0,25 %

406628



Las sustancias extrañas al sistema presentes en estos ladrillos han sido incorporadas igualmente por absorción desde el revestimiento de chamota del reactor, durante la producción de la mezcla de $MgCr_2O_4$ y MgO , a partir de la cual se preparó el material sinterizado.

La propiedad más digna de mención de estos ladrillos es la resistencia a la flexión en caliente, que en el margen relativamente amplio de temperaturas de 1.260 a 1.750°C no disminuye, sino que conserva inalterado el elevado valor de 79 kp/cm^2 . Por lo tanto, estos ladrillos constituyen un material de construcción sobresaliente para el revestimiento de lugares de hornos industriales sometidos a elevadísimas sollicitaciones, tales como los "lugares calientes" de hornos eléctricos.

EJEMPLO 3

El material sinterizado preparado de acuerdo con el invento puede ser utilizado para todos los fines en la técnica de los refractarios en lugar de cromita natural, pudiéndose, dependiendo de la finalidad de utilización deseada, utilizarse este material por sí sólo, por ejemplo para la producción de ladrillos de cromita o de cromo-magnesita de alto valor, o con una adición de magnesia sinterizada, por ejemplo para la

406628

-5



producción de ladrillos de cromo-magnesita y magnesita-
 -cromo. Cuando en este caso, en calidad de componente
 de magnesia, se emplea una magnesia pobre en hierro de
 alta pureza con un contenido de MgO de al menos 97% o
 5 preferiblemente al menos 98%, se obtienen ladrillos re-
 fractarios básicos que en lo esencial consisten en un
 sistema de dos óxidos, y tal como se puede ver en lo
 que sigue, poseen igualmente muy buenas propiedades.

10 Para la preparación de ladrillos de mag-
 nesita-cromo se utilizó el mismo material sinterizado
 que en el Ejemplo 2 juntamente con una magnesia sinte-
 rizada con el siguiente análisis:

	SiO ₂	1,0 %
15	Fe ₂ O ₃	0,1 %
	Al ₂ O ₃	0,1 %
	CaO	1,0 %
	MgO	97,8 %

20 La mezcla para ladrillos estaba consti-
 tuida del siguiente modo:

	40% de material sinterizado	de 0,3 a 3 mm
	27% de magnesia sinterizada	de 0,3 a 3 mm
25	33% de magnesia sinterizada	por debajo de 0,12 mm.

406628



La mezcla fue comprimida para formar ladrillos junto con 4% de una solución saturada de lejía residual de celulosa al sulfito, y estos ladrillos fueron calincados luego a 1.850°C. Tenían en promedio (valor medio de 10 ensayos) las propiedades y composiciones siguientes:

	Densidad aparente	3,02 g/cm ³
	Porosidad	19,0 %
10	Resistencia a la compresión por flexión	28 kp/cm ²
	Resistencia a la compresión en frío	250 kp/cm ²
	Resistencia a la flexión en caliente	
	a 1.260°C	80,0 kp/cm ²
	a 1.480°C	42,0 kp/cm ²
15	a 1.600°C	29,0 kp/cm ²
	a 1.700°C	18,0 kp/cm ²
	Estabilidad frente al fuego bajo presión	
	tB	por encima de 1.700°C
	desmoronado	0
20	SiO ₂	0,70 %
	Fe ₂ O ₃	0,78 %
	Al ₂ O ₃	0,60 %
	Cr ₂ O ₃	28,10 %
	CaO	1,0 %
25	MgO	68,71 %

406628



Pérdida por calcinación 0,11 %

Estos ladrillos son igualmente muy apropiados para el revestimiento de aquellos lugares de hornos industriales que están sometidos a una elevada sollicitación.

Los ladrillos obtenidos según el procedimiento de acuerdo con el invento tienen una ligazón directa. El término "ligazón directa" se ha de entender en relación con el presente caso en el sentido de que las partículas refractarias están unidas entre sí por una ligazón o unión cerámica directamente sin intercalamiento de fases de silicato. Los granos individuales a base de los que está formada la carga para ladrillos, son unidos entre sí directamente por la calcinación de ladrillos si al calcinar los ladrillos se utiliza una temperatura de al menos 1.650°C, o todavía mejor, de al menos 1.750°C, preferiblemente de aproximadamente 1.800 hasta 1.850°C.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Austria el 21 de Septiembre de 1971 bajo el Nº A 8165/71, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

406628

27



5 obtenido por sinterización de cromita de magnesio pre-
parada sintéticamente o de una mezcla preparada sinté-
ticamente de cromita de magnesio y MgO o Cr_2O_3 con con-
tenidos de Cr_2O_3 de 5 a 82% juntamente con 0,05 a 4%
de CaO ó SrO o cantidades adecuadas de sustancias que
al calcinar proporcionan estos óxidos, a al menos
1.750°C, preferiblemente por encima de 1.800°C.

10 2ª.- Procedimiento según la rei-
vindicación 1ª, caracterizado porque para la formación
de los productos refractarios se utiliza el material
sinterizado refractario juntamente con una cantidad de
magnesia sinterizada tal que los productos tienen un
contenido de Cr_2O_3 de 3 a 80%.

15 3ª.- Procedimiento según la reivin-
dicación 2ª, caracterizado porque se utiliza una magne-
sia sinterizada con una composición tal que los produc-
tos refractarios tienen un contenido de como máximo 3%
de Fe_2O_3 y 3% de Al_2O_3 , preferiblemente como máximo 1%
de Fe_2O_3 y 1% de Al_2O_3 .

20 4ª.- Procedimiento según las reivin-
dicaciones 2ª ó 3ª, caracterizado porque se utiliza una
magnesia sinterizada con un contenido de MgO de al menos
95%, preferiblemente de al menos 97%.

25 5ª.- Procedimiento para la prepara-
ción de productos refractarios a base de MgO y Cr_2O_3 .

Rg

406628

27



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

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

27 OCT. 1973

Madrid,

10

P.A.

[Handwritten signature]
ALBINO GARCIA
P. A. GARCIA

15

20

25

[Handwritten signature]
20.10.73
EAS.-