

413829

413829

25



P.- 53.893

14911

Fe. 29-4-75

Int. Cl.:	C04B//F27D
-----------	------------

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de VEITSCHER MAGNESITWERKE-ACTIEN-GESELLSCHAFT

entidad austriaca

establecida en Schuberttring 10-12, A-1010 Viena, Austria.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE LADRILLOS
REFRACTARIOS CALCINADOS A BASE DE MAGNESIA"
(Clase Internacional C04b)

17-4-73

-1-

413829



5 El invento concierne a ladrillos refractarios calcinados a base de magnesia como componente principal, especialmente a base de magnesia con más de 90% en peso de MgO y menos de 2% en peso de Fe_2O_3 , con una adición de un material rico en óxido de zirconio en una granulación que llega hasta 5 mm, constituyendo la porción de tamaño inferior a 1 mm como máximo un 50% en peso de la cantidad de aditivo, por ejemplo en la granulación de 0.2 a 5 mm, preferiblemente de 1 a 3 mm.

10 Tales ladrillos son objeto de una propuesta de la solicitante que no se cuenta dentro del estado conocido de la técnica. La adición del material rico en óxido de zirconio, que se presenta en el ladrillo en una cantidad correspondiente a un contenido de 1 a 5% en peso, preferiblemente de 2 a 3% en peso de ZrO_2 , sirve para comunicar al ladrillo una mejor estabilidad frente a solici-
15 ciones por cambios de temperatura. Para ello, el material de óxido de zirconio, a diferencia de propuestas conocidas más antiguas, es utilizado en lo esencial en forma de grano grueso.
20

Es misión del presente invento mejorar aún más las propiedades de los ladrillos de acuerdo con la propuesta arriba citada y abaratar la fabricación de tales ladrillos.

25 El presente invento parte para ello del cono-

413829



5 cimiento ahora obtenido de que el desgaste de ladrillos refractarios, considerado a lo largo de la duración en servicio del ladrillo, no se produce de modo uniforme. Al comienzo del funcionamiento del horno los ladrillos están sometidos principalmente, por razón del intenso gradiente de temperaturas que existe en ellos, a una intensa solici-
10 tación por cambios de temperatura. Esto conduce a que de los ladrillos se exfolien trozos grandes (desgaste discontinuo). Al proseguir el funcionamiento del horno, cuando ya se ha desgastado una parte de los ladrillos, disminuye el gradiente de temperaturas, se reduce la sollicitación por cambios de temperatura y el desgaste se efectúa entonces de modo principal por reblandecimiento de los ladri-
15 llos a causa de la sollicitación por altas temperaturas (desgaste continuo). Dado que el desgaste discontinuo es siempre significativamente mayor que el desgaste continuo, el invento se establece la misión de estructurar las propiedades de los ladrillos de modo tal que durante todo el funcionamiento del horno se produzca en lo posible sólo un
20 desgaste continuo.

25 La solución de esta misión se hace posible de acuerdo con el invento haciendo que el aditivo rico en óxido de zirconio de grano grueso esté repartido de modo irregular a lo largo de la longitud del ladrillo, pero con acumulación junto a un extremo de dicho ladrillo. Tal ladri-

413829



llo es incorporado entonces en el revestimiento del horno de manera que el extremo enriquecido con óxido de zirconio esté vuelto hacia el calor, es decir constituya el extremo caliente del ladrillo. De acuerdo con una forma preferida de realización del invento la distribución irregular es tal que tramos provistos con el aditivo rico en óxido de zirconio y tramos libres de tal aditivo están dispuestos de modo estratificado a lo largo de la longitud del ladrillo, teniendo los tramos provistos con el aditivo un contenido de éste, tal como es de por sí sabido, en una cantidad que se corresponde a un contenido de 1 a 5% en peso, preferiblemente de 2 a 3% en peso, de ZrO_2 .

En el caso de ladrillos en los cuales por la configuración externa, por ejemplo por la disposición de dispositivos de suspensión, por ejemplo orificios de suspensión o bridas, o debido a la forma de cuña del ladrillo o por cualquier otra característica, por ejemplo señalización coloreada, se establecen y determinan el extremo frío del ladrillo y el extremo caliente del ladrillo, la disposición irregular a lo largo de la longitud del ladrillo del aditivo rico en óxido de zirconio se efectúa convenientemente de modo tal que una capa que contiene el aditivo rico en óxido de zirconio esté dispuesta junto al extremo caliente del ladrillo y una capa libre de aditivo esté dispuesta junto al extremo frío del ladrillo.

413829



Mediante tal estructuración de los ladrillos se logra que el lado del ladrillo enfrentado al fuego, es decir la parte caliente del ladrillo, que está provista con el aditivo que acrecienta la estabilidad frente a cambios de temperatura, posea en la primera fase del funcionamiento del horno una acrecentada estabilidad frente a cambios de temperatura. En el lado del ladrillo opuesto al fuego, es decir la parte fría del ladrillo, el ladrillo, preferiblemente, está absolutamente libre del aditivo. En efecto el aditivo rico en óxido de zirconio perjudica algo a las propiedades refractarias del ladrillo. No obstante se acepta el desgaste continuo algo más elevado, dado que éste es todavía significativamente menor que el desgaste discontinuo. Por estar previsto el aditivo sólo en una parte del ladrillo, se abarata dicho ladrillo, ya que tal aditivo constituye un material muy caro.

Ya se conocen ladrillos refractarios con constitución diversa a lo largo de la longitud del ladrillo. Así, especialmente en el caso de ladrillos que son indicados para el revestimiento de hornos rotatorios para cemento, se ha previsto una parte de desgaste refractaria y una parte de aislamiento amortiguadora del calor. No obstante la fabricación de tales ladrillos compuestos se hizo posible en grado satisfactorio sólo en el caso de ladrillos no calcinados, especialmente en el caso de aquellos en

413829



los cuales las dos partes del ladrillo están encerradas dentro de una envolvente de chapa común. Desde luego, tampoco han faltado intentos de fabricar tales ladrillos compuestos en realización calcinada, pero en tales casos apareció el problema de los diferentes comportamientos de dilatación y de contracción, es decir de las diferentes variaciones de dimensiones de las dos partes del ladrillo al calcinar dicho ladrillo, lo cual conducía a que las partes del ladrillo se separasen entre sí al efectuar dicha calcinación del ladrillo. Desde luego ya se ha intentado también orillar esta diversa variación de dimensiones en la calcinación añadiendo a las partes del ladrillo determinados aditivos que compensaban mutuamente los comportamientos de dilatación de las partes del ladrillo, tales como óxido de aluminio y cromita, pero debido a tales aditivos se afectan desfavorablemente otras propiedades refractarias.

El ladrillo compuesto de acuerdo con el presente invento, a diferencia de los ladrillos que se han conocido, no está provisto con una parte de desgaste y con una parte de aislamiento, sino que todo el ladrillo está estructurado de modo adecuado para la absorción de las sollicitaciones refractarias, es decir como cuerpo de desgaste.

Se conocen numerosos aditivos que aumentan la estabilidad frente a cambios de temperatura, por ejemplo

413829



5 cromita o ferrocromo. No obstante, por estos aditivos se modifica fuertemente el comportamiento de dilatación del material, de manera que en el caso de la utilización de estos aditivos no se puede fabricar ningún ladrillo compuesto calcinado con tramos que contienen el aditivo y con tramos que están libres de tal aditivo, ya que por causa del diverso comportamiento de dilatación durante la calcinación se llega a la rotura de los ladrillos a lo largo de las superficies de separación de los tramos. Por el contrario, con el aditivo rico en óxido de zirconio de acuerdo con el invento son iguales el comportamiento de dilatación de la parte provista con el aditivo y el comportamiento de dilatación de la parte libre de aditivo, que sólo consiste en material fundamental de magnesia.

10
15 Dado que entre las partes que contienen aditivo y las partes libres de aditivo tampoco es preciso que haya diferencias de granulación y dado que, tal como se ha indicado, la cantidad de aditivo es sólo pequeña, las diferentes partes se fusionan entre sí íntimamente por una unión cerámica durante la calcinación del ladrillo, como si el ladrillo consistiese sólo en una única masa.

20
25 Los ladrillos de acuerdo con el invento pueden estar estructurados de modo tal que sólo consten de dos capas, de las cuales una contenga el aditivo rico en óxido de zirconio y la otra esté libre de este aditivo, extendiéndose

413829



5 cada una de estas dos capas aproximadamente por la mitad de la longitud del ladrillo. No obstante, también es posible constituir el ladrillo por más de dos capas, estando previstas dos o más capas que contienen un aditivo rico en óxido de zirconio con contenido de ZrO_2 decreciente desde el lado caliente del ladrillo hasta el lado frío del ladrillo, a las cuales sigue junto al extremo frío del ladrillo una capa libre de aditivo. Finalmente, el aditivo puede disminuir en el ladrillo desde un máximo de modo continuo hasta un mínimo.

10 En el caso de capas, las superficies de separación entre las mismas pueden estar dentadas de manera de por sí conocida, por ejemplo de modo tal que las superficies de separación estén estructuradas a modo de cola de milano.

15 Para la fabricación de los ladrillos puede aplicarse el procedimiento conocido, en el cual el espacio interior del molde de compresión está dividido en dos o más partes con una o varias placas. Estas placas separadoras que, con el fin de efectuar el dentado de las partes del ladrillo, pueden estar estructuradas también con forma perfilada, son retiradas después de la carga de las masas de compresión.

20 Después de la compresión los cuerpos moldeados, a causa del comportamiento uniforme de dilatación y de contracción de las partes del ladrillo pueden ser calcinados sin experimentar daños, a cualquier temperatura elevada, por ejemplo también

25 a elevadas temperaturas de calcinación de ladrillos, de 1.800°C y superiores.

413829



Un material de óxido de zirconio de grano grueso apropiado para los fines del invento se encuentra en el comercio en forma de óxido de zirconio purificado producido por fusión eléctrica, conteniendo este producto eventualmente ciertos aditivos estabilizadores, por ejemplo de CaO o MgO. Tal óxido de zirconio estabilizado con CaO tiene por ejemplo la composición siguiente: (en % en peso):

	Pérdida por calcinación	0,06 %
10	SiO ₂	1,78 %
	Al ₂ O ₃	0,89 %
	Fe ₂ O ₃	0,51 %
	CaO	6,80 %
	TiO ₂	inferior a 0,1 %
15	ZrO ₂	89,91 %

En la porción de ZrO₂ indicada está contenida una pequeña cantidad (por ejemplo alrededor de 0,02%) de óxido de hafnio (HfO₂).

Para los fines del presente invento no es necesario que el óxido de zirconio se presente en una forma especialmente pura; en lugar de ello pueden utilizarse ventajosamente los materiales ricos en óxido de zirconio que contienen ciertas adiciones o impurezas naturales. En general, no obstante, el contenido de ZrO₂ de estos materiales

413829



debe ascender al menos a aproximadamente 90% en peso, permaneciendo sin considerar eventuales aditivos estabilizadores en la determinación de este valor numérico. Para los fines de acuerdo con el invento, el óxido de zirconio puede utilizarse en forma estabilizada o en forma no estabilizada. El silicato de zirconio no es apropiado para los fines del presente invento.

El aditivo de óxido de zirconio de acuerdo con el invento puede utilizarse también en forma de un material, natural o artificial, rico en óxido de zirconio, moldeado en forma de briqueta o de gránulos, por ejemplo baddeleyita. El mineral baddeleyita es un óxido de zirconio que se presenta en la naturaleza, el cual no obstante se encuentra en el comercio sólo en forma de grano fino, con tamaños de grano inferiores a aproximadamente 0,2 mm. A partir de este material o de otro de constitución similar, y eventualmente también de material producido artificialmente, se puede producir un grano grueso de óxido de zirconio apropiado para los fines del presente invento, mezclando con un aglutinante, granulando o briqueteando el material en el estado de suministro (tamaño de granos aproximadamente 0-0,2 mm) o en fracciones granulométricas individuales obtenidas a partir de éste, con el fin de lograr una consolidación a modo de ladrillo de los gránulos o briquetas después de secado y de endurecimiento. A partir de estos granulados o cuerpos moldeados se puede producir, por

413829



25 MAR 1973

desmenuzamiento y tamizado, la granulaci3n de 3xido de zirconio necesaria para los fines de acuerdo con el invento. Como aglutinante de los granulados o briquetas entran en consideraci3n en este caso aglutinantes org3nicos, por ejemplo 5 3cido lign3nsulf3nico (lej3a residual del procedimiento al sulfito), resinas sint3ticas, resinas de poli3ster, fenoles, aceites aglutinantes org3nicos, aceites para arenas de moldeo, alquitr3n, pez y aglutinantes inorg3nicos, por ejemplo sulfatos de magnesio, fosfatos, compuestos fosforados.

10 El aditivo de 3xido de zirconio de acuerdo con el invento entra en consideraci3n especialmente en el caso de una magnesia pura de alto valor con un contenido de MgO superior a 90% en peso, pero preferiblemente por encima de 95% en peso, y un contenido de Fe_2O_3 por debajo de 2% en peso, 15 preferiblemente por debajo de 1% en peso. La magnesia puede tener una proporci3n ponderal de cal a 3cido sil3cico superior a 1,8. El contenido de CaO de la magnesia puede encontrarse convenientemente por debajo de 3% en peso, y el contenido de SiO_2 puede estar por debajo de 1,2% en peso. La 20 magnesia puede estar presente tambi3n en forma altamente calcinada, obtenida a temperaturas de sinterizaci3n superiores a 1.900°C, convenientemente superiores a 2.100°C. El mantenimiento de estos valores proporciona productos refractarios de alto valor, que son id3neos especialmente para lugares 25 intensamente solicitados en algunos hornos de producci3n



de acero, por ejemplo en hornos Kaldo o en hornos de arco eléctrico. Por ejemplo es apropiada una magnesia sinterizada obtenida a partir de una magnesita natural pura, pobre en hierro, mediante una calcinación con sinterización a temperaturas por encima de 1.800°C, que tiene el siguiente análisis de óxidos (en % en peso) :

	SiO ₂	0,80 %
	Al ₂ O ₃	0,18 %
10	Fe ₂ O ₃	0,35 %
	CaO	2,38 %
	MnO	0,06 %
	MgO	96,2 %

15 Para la fabricación del ladrillo puede utilizarse la siguiente distribución de tamaños de grano (en % en peso):

	3	- 5	mm	10%
20	1	- 3	mm	40%
	0,1	- 1	mm	20%
	0	- 0,1	mm	30%

25 En la parte del ladrillo provista con el aditivo de óxido de zirconio este aditivo está contenido en la

413829



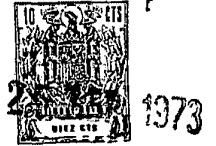
fracción de grano correspondiente a su granulación. Por ejemplo si se utiliza una adición de 2% de óxido de zirconio con una granulación de 1 a 2 mm, en la fracción de 1 a 3 mm el 38% de la masa de esta parte del ladrillo corresponde a la magnesia. Las restantes fracciones de esta parte del ladrillo, así como la parte del ladrillo libre de aditivos, consisten en su totalidad en magnesia.

Las masas del ladrillo son mezcladas convenientemente con un aglutinante provisional (por ejemplo sulfato de magnesio), son incorporadas en el molde de compresión de la manera arriba descrita utilizando chapas separadoras y son comprimidas para formar ladrillos por ejemplo bajo una presión de compresión de 1.100 kp/cm^2 . Estos ladrillos son luego calcinados por ejemplo a una temperatura de aproximadamente 1800°C durante 4 horas (no están incluidos en el cálculo los tiempos de calentamiento y de enfriamiento).

Los cuerpos moldeados o ladrillos de acuerdo con el invento pueden estar impregnados además con un portador de carbono de elevado contenido de carbono, por ejemplo alquitrán o pez, lo cual es especialmente ventajoso para la resistencia de los ladrillos en el caso de la utilización de éstos para el revestimiento de convertidores de oxígeno, por ejemplo en hornos Kaldo.

El grano grueso de óxido de zirconio que se emplea se puede detectar en el cuerpo moldeado calcinado termi-

413829



nado mediante investigaciones microscópicas con ayuda de microsecciones si se utilizó óxido de zirconio no estabilizado, el grano de óxido de zirconio absorbe en sus partes de reborde, durante la calcinación del ladrillo, especialmente cal a partir del material fundamental de magnesia, y se forma allí zirconato de calcio. El núcleo del grano permanece inalterado. Tanto el núcleo del grano de óxido de zirconio como también las partes de reborde alteradas por absorción de cal se diferencian claramente de las periclasas de la masa fundamental de magnesia. En el caso de utilización de óxido de zirconio estabilizado esta masa permanece esencialmente inalterada durante la calcinación del ladrillo y también puede diferenciarse de la masa fundamental de magnesia en la microsección.

Ejemplo:

Se produjeron probetas de ensayo de formato normal de ladrillo (250 x 125 x 65 mm) a partir de :

- A) magnesia sinterizada sola,
- B) magnesia sinterizada con aditivo de óxido de zirconio de acuerdo con el invento,
- C) magnesia sinterizada con aditivo de ferrocromo, en calidad de ejemplo comparativo, por compresión bajo una presión de 1.100 kp/cm² y calcinación a aproximadamente 1.800°C, durante 4 horas. La composición de la magnesia sinterizada y del óxido de zirconio y la distribución de tamaños de grano utilizada se correspondían a las de los

413829



En las masas de compresión A y B la alteración de dimensiones en la calcinación es casi la misma. Las masas pueden ser utilizadas para un ladrillo de dos o más capas de acuerdo con el invento. En la combinación A y C existen grandes diferencias entre las alteraciones de dimensiones, de modo que en la fabricación de ladrillos de dos capas pueden aparecer daños debidos a la calcinación.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Austria, el 23 de Mayo de 1972, bajo el Nº. A 4470/72, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento para la producción de ladrillos refractarios calcinados a base de magnesia como componente principal, especialmente a base de magnesia con más de 90% en peso de la misma y menos de 2% en peso de Fe_2O_3 , con un aditivo de un material rico en óxido de zirconio en una granulación hasta de 5 mm, constituyendo la porción de tamaño inferior a 1 mm como máximo el 50% en peso de la cantidad de adi-

MG

413829



tivo, por ejemplo en la granulaci3n de 0,2 a 5 mm, preferible-
mente de 1 a 3 mm, caracterizado porque el aditivo es reparti-
do irregularmente a lo largo de la longitud del ladrillo, pe-
ro con acumulaci3n junto a un extremo del ladrillo.

5 2^a.- Procedimiento seg3n la reivindicaci3n 1^a, ca-
racterizado porque los tramos provistos con el aditivo rico
en 3xido de zirconio y los tramos libres de tal aditivo son
dispuestos de modo estratificado a lo largo de la longitud
del ladrillo, en que los tramos provistos con el aditivo tie-
nen a este aditivo, tal como es de por s3 sabido, en una can-
10 tidad correspondiente a un contenido de 1 a 5% en peso, pre-
feriblemente de 2 a 3% en peso de ZrO₂.

 3^a.- Procedimiento seg3n las reivindicaciones 1^a 6
2^a, para la producci3n de ladrillos que tienen por ejemplo ex-
15 tremos fr3os y calientes de ladrillo fijados mediante un dis-
positivo de suspensi3n, una forma de cu3a del ladrillo u otra
caracterizaci3n, caracterizado porque una capa que contiene
el aditivo rico en 3xido de zirconio es dispuesta en el extre-
mo caliente del ladrillo y una capa libre de aditivo es dis-
20 puesta en el extremo fr3o del ladrillo.

 4^a.- Procedimiento seg3n la reivindicaci3n 3^a, ca-
racterizado porque la capa que contiene el aditivo rico en
3xido de zirconio y la capa libre de aditivo se extienden ca-
da una aproximadamente por la mitad de la longitud del ladri-
25 llo.

mG

413829

25



5 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque se prevén dos o más capas que contienen un aditivo rico en óxido de zirconio con contenido de ZrO_2 decreciente desde el extremo caliente del ladrillo hasta el extremo frío del ladrillo.

6ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque las superficies de separación entre las capas son dentadas, por ejemplo son estructuradas en forma de cola de milano.

10 7ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque el ladrillo es impregnado con un portador de carbono de elevado contenido de carbono, por ejemplo alquitrán o pez.

15 8ª.- Procedimiento para la producción de ladrillos refractarios calcinados a base de magnesia.

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

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

Madrid, 25 MAR 1973

P.A.

Alberto de...
For...
[Handwritten signature]

mfe

17-4-73 G.M.