

416151

30 JUN 1973



P - 54.567  
15089

416151

FC 23-6-75

Int. Cl.:	C04B, C21C

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION en España por 20 años

a nombre de VEITSCHER MAGNESITWERKE-ACTIEN-GESELLSCHAFT

entidad austriaca

con domicilio en Schubertring 10-12, A-1010 Viena, Austria

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA MASA REFRACTARIA"

(Clase Internacional C04b)

19.6.73

416151



El invento concierne a una masa refractaria, que es apropiada de modo especial para revestir al menos parcialmente recipientes para desgasificación en vacío y que consiste en lo esencial en un material granular de magnesia y cromita con un aglutinante químico.

El revestimiento refractario de instalaciones para desgasificación en vacío que se utilizan para la producción de acero, está sometido a solicitaciones especiales, entre las cuales se cuentan principalmente la influencia del vacío, una alta solicitación por cambio de temperaturas, el efecto de erosión mecánica por el baño metálico y las partículas sólidas y líquidas contenidas en el gas de escape, así como el ataque por la escoria. La influencia del vacío dá lugar a una cierta evaporación de óxidos que están contenidos en el material refractario; además, el vacío influye sobre la atmósfera del horno, que durante el tratamiento en vacío es predominantemente reductora, en contra de lo cual, en los períodos de tiempo que transcurren entre las aplicaciones de vacío, se hace oxidante debido al oxígeno del aire y a los gases de los quemadores. Este cambio entre atmósferas reductoras y atmósferas oxidantes da lugar a solicitaciones especiales sobre el material refractario.

La configuración de los recipientes para

1416151



desgasificación del acero da lugar además a problemas en la disposición del revestimiento refractario. Especialmente, en el recubrimiento del fondo de los recipientes para desgasificación se producen problemas, debido a que

5 el fondo que está dispuesto a continuación de la parte inferior cilíndrica del recipiente está provisto con una parte tubular dispuesta excéntricamente y que sobresale hacia abajo, que es designada como boquilla de la tobera. En otro tipo de recipientes para desgasificación de acero

10 están previstas en el fondo dos partes tubulares dispuestas excéntricamente, que son designadas como patas o piernas. Además de ello, el fondo puede estar inclinado hacia las partes tubulares. Si tal fondo sólo debe ser revestido con ladrillos refractarios, son necesarios un

15 gran número de formatos diferentes, todos los cuales deben ser fabricados de modo separado, o deben ser fabricados por largas operaciones de corte y ajuste del revestimiento. En tal caso hay que tener en cuenta también que en la fabricación del fondo se debe procurar la obten-

20 ción de juntas lo más estrechas que sean posibles, en atención a las solicitudes especiales sobre el material refractario que arriba se han citado. Problemas similares a los que aparecen en el fondo del recipiente se producen también en otras partes del revestimiento, por ejemplo en

25 el revestimiento de la tapa del recipiente, cuando ésta

416151



está provista con orificios.

Con el fin de vencer estas dificultades en el caso de un revestimiento sólo a base de cuerpos moldeados es sabido (memoria de patente de los Estados Unidos 3.521.870) utilizar para las correspondientes partes del revestimiento, por ejemplo el fondo, un sistema de revestimiento combinado a base de ladrillos y masa refractaria, siendo utilizada la masa, que puede ser incorporada por apisonamiento o colada, para revestir las zonas que no pueden ser llenadas con facilidad por corte y ajuste de cuerpos moldeados.

La masa conocida consiste en un producto granular de magnesia y cromita producido por fusión y en un aglutinante químico. En calidad de aglutinante químico entran en consideración diferentes sustancias conocidas en la técnica de los refractarios; en la citada publicación, no obstante, se excluyen expresamente para ello los silicatos y los fosfatos, dado que con éstos era de esperar una reacción con el producto granular refractario con formación de una matriz que no fuese refractaria.

Como consecuencia de los trabajos que han precedido al presente invento se comprobó que no está justificado este prejuicio en lo que se refiere a la utilización de fosfatos en calidad de aglutinantes. Se encontró que también con utilización de fosfatos puede producirse

1416151

30



una masa apropiada para los citados fines, si se cumplen ciertas condiciones en lo que se refiere a la composición del material fundamental refractario. Además se comprobó que cumpliendo estas condiciones no es necesario utilizar en  
5 calidad de material fundamental refractario un producto granular fabricado por un costoso proceso de fusión, sino que también se puede encontrar satisfacción con un material sinterizado que puede ser calcinado sin experimentar fusión, por ejemplo en hornos de cuba.

10 Por lo tanto, el invento en el caso de una masa del tipo inicialmente citado se caracteriza porque dicha masa, en calidad de material granular de magnesia y cromita, contiene un grano sinterizado de magnesia y cromita previamente reaccionado y calcinado a alta temperatura con un contenido de  $Cr_2O_3$  de 10 a 30% en peso,  
15 un contenido de  $MgO$  por encima de 42% en peso, sendos contenidos de  $SiO_2$  y  $CaO$  de como máximo 3% en peso y una proporción ponderal de cal a ácido silícico por encima de 1, presentándose los componentes de cromita en  
20 la masa fundamental de magnesia prácticamente de modo total en forma de depósitos de espinela, y estando presentes los componentes residuales de los granos originales de cromita sólo en un grado de como máximo 10% en volumen, y porque en calidad de aglutinante químico la masa  
25 contiene un fosfato soluble en agua en una cantidad de

416151



1 a 5% en peso.

En calidad de aglutinante químico entran en consideración sobre todo fosfatos de metal alcalino, especialmente polifosfatos de metal alcalino, tales como  
5 tripolifosfato de potasio, pirofosfato tetrapotásico, o mezclas de estas sustancias. Además de estas sustancias pueden estar presentes, en calidad de aglutinante, también uno o varios hidrógenofosfatos de metal alcalino, por ejemplo dihidrógenofosfato sódico o hidrógenofosfato  
10 disódico, debiendo no obstante ser menor la cantidad de los hidrógenofosfatos de metal alcalino que la cantidad de los fosfatos de metal alcalino presentes. Los fosfatos son de por sí conocidos en calidad de aglutinantes de masas refractarias.

15 En calidad de material fundamental refractario entra en consideración especialmente un material sinterizado tal como se describe en la memoria de patente española 363.254. Este material sinterizado es producido mediante briqueteado y calcinación de una mezcla de  
20 partida a base de un portador de magnesia, tal como magnesita bruta, magnesia calcinada cáusticamente, magnesia sinterizada u otros compuestos de magnesio que al calcinar proporcionan óxido de magnesio, y cromita. El portador de magnesia es empleado en tal caso en forma fina-  
25 mente dividida con tamaños inferiores a 0,1 mm, mientras

416151



que la cromita es incorporada en la mezcla en forma de grano grueso, siendo su proporción con tamaños inferiores a 0,1 mm como máximo del 20% y su proporción con tamaños por encima de 1 mm como mínimo de 40%. La mezcla  
5 briqueteada es calcinada en un horno con utilización de oxígeno gaseoso a una temperatura de al menos 2.000°C, preferiblemente al menos de 2.100°C, pero sin que se produzca fusión, a lo largo de una duración de calcinación tal que la cromita de grano grueso empleada en la mezcla  
10 de partida es disuelta amplia o totalmente en la masa fundamental de magnesia y después del enfriamiento está contenida como neoformación de espinela. Los componentes restantes de la granulación de cromita original no deben estar ya casi presentes en el material sinterizado, a sa-  
15 ber sólo son admitidos hasta una proporción de como máximo 10% en volumen. La calcinación del material sinterizado se efectúa preferentemente en hornos de cuba, pero se puede llevar a cabo también en un horno rotatorio, siempre que en tal horno se alcancen las temperaturas  
20 elevadas exigidas.

De acuerdo con una forma preferida de realización, el grano sinterizado de magnesia y cromita previamente reaccionado y calcinado a alta temperatura tiene un contenido de  $Cr_2O_3$  de 15 a 25% en peso, un contenido de  
25  $MgO$  por encima de 50% en peso, un contenido de  $SiO_2$  por

41615



debajo de 2% en peso y un contenido de CaO por debajo de 2,5% en peso, debiendo encontrarse la proporción ponderal de cal a ácido silícico por encima de 1 para los fines del presente invento.

5 El grano sinterizado es utilizado para la masa de acuerdo con el invento convenientemente con la siguiente granulometría:

	3 - 5 mm	10 - 20 % en peso
	1 - 3 mm	30 - 50 % en peso
10	0,1 - 1 mm	10 - 30 % en peso
	0 - 0,1 mm	20 - 35 % en peso

Además, la masa puede contener en calidad de agente auxiliar de sinterización hasta 0,8 % en peso de ácido bórico o la correspondiente cantidad de un borato soluble en agua.

15 La masa es utilizada convenientemente en forma de una masa de apisonado, para lo cual es mezclada con aproximadamente 2 a 4% en peso de agua y luego  
20 es consolidada en el lugar a revestir con útiles apisonadores, por ejemplo martillos de aire comprimido. También es posible utilizar la masa en forma de masa para colada, para lo cual se deben añadir cantidades de agua algo mayores, hasta de aproximadamente 10% en peso. La consolidación de la masa de colada se efectúa entonces convenientemente

416151



temente con vibradores internos.

La masa, tal como se ha citado, puede ser utilizada para la realización de revestimientos parciales de recipientes para desgasificación en vacío en forma de un revestimiento combinado de ladrillos y masa. No obstante, también es posible revestir con la masa de acuerdo con el invento partes mayores del revestimiento, por ejemplo todo el fondo de un recipiente para desgasificación de acero. Además, la masa puede ser utilizada también en otros hornos y recipientes industriales que funcionan en caliente, por ejemplo para el revestimiento combinado con ladrillos y masa de la tapa de un horno de arco eléctrico.

15 Ejemplo de realización

Con el fin de mostrar las ventajas de la masa refractaria con aglutinante de fosfato de acuerdo con el invento en relación con otras masas que consisten en el mismo material fundamental pero tienen otros aglutinantes, se establecieron ensayos comparativos. Se utilizó un material sinterizado de magnesia y cromita previamente reaccionado con las siguientes composiciones y granulometrías:

25

416151



5

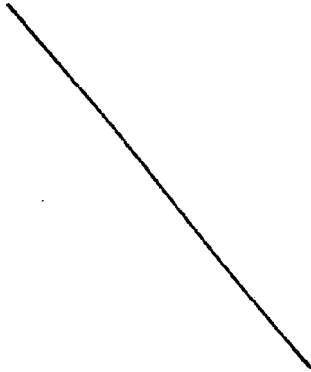
Análisis : MgO	64,5 % en peso
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,0 " " "
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,3 " " "
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,5 " " "
CaO	2,4 " " "
SiO <sub>2</sub>	1,3 " " "
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,85" " "

10

Granulación: 3 - 5 mm	15% en peso
1 - 3 mm	38 " "
0,1 - 1 mm	15 " "
0 - 0,1 mm	32 " "

15 A partir de este material fundamental se produjeron, con adición de los diferentes aglutinantes seguidamente citados y con una adición de agua de 4% en peso, referido a la sustancia seca, probetas, con las cuales se determinaron los valores de ensayo que se citan a continuación:

20



416151

30



Ensayo N°	1	2	3	4	5
Grano sinterizado de magnesia-					
-cromita % en peso	97,5	97,5	96,8	97	90
<u>Aglutinante:</u>					
Tripolifosfato de potasio					
% en peso	2,5	-	-	-	-
Bicromato de sodio	-	2,5	-	-	-
Sal de Epsom (sulfato de magnesio)	-	-	2,2	-	-
Vidrio soluble	-	-	-	3	-
Cemento de fusión de alúmina	-	-	-	-	10
Bisulfato de sodio	-	-	1,0	-	-

Valores de ensayo tecnológicos

Densidad en bruto después de cal

cinar durante 4 horas a:

	105°C	g/cm <sup>3</sup>	1	2	3	4	5
	2,95	2,73	2,77	2,66	2,70		
1000°C	2,93	2,70	2,74	2,65	2,65		
1300°C	2,92	2,70	2,69	2,62	2,62		
1600°C	2,87	2,70	2,75	2,66	2,68		

Variación volumétrica después de

calcinar durante 4 horas a:

	1000°C	Lin. %	0	+0,2	0	0	0
		Vol. %	0	+0,2	0	0	0
1300°C	Lin. %	-0,1	+0,1	+0,5	+0,4	+0,5	
	Vol. %	-0,1	+0,1	+0,9	+0,8	+1,7	
1600°C	Lin. %	-0,3	-0,9	-1,2	-1,2	-1,5	
	Vol. %	-0,3	-1,7	-2,4	-2,2	-3,5	

Resistencia a la compresión en

frío después de calcinar duran

te 4 horas a:

416151

30



105°C	kp/cm <sup>2</sup>	235	117	199	135	97
1000°C		318	127	153	99	33
1300°C		260	112	113	63	58
1600°C		260	117	117	71	117

La tabla precedente muestra la superioridad de la masa de acuerdo con el invento (Ensayo N° 1) en comparación con las masas aglutinadas con otros aglutinantes. También en ensayos llevados a cabo en la práctica en instalaciones para desgasificación en vacío se ha acreditado plenamente la masa de acuerdo con el invento.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Austria el 17 de Julio de 1972 bajo el n°. A 6170/72, 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:

19.6.73

416151



1ª.- Procedimiento para la producción de una masa refractaria, especialmente para revestir - al menos parcialmente recipientes para desgasificación en vacío, que consiste en lo esencial en un material granu-  
5 lar de magnesia y cromita con un aglutinante químico, caracterizado porque se mezcla un grano sinterizado de magnesia y cromita previamente reaccionado y calcinado a alta temperatura con un contenido de  $Cr_2O_3$  de 10 a 30% en peso, un contenido de  $MgO$  por encima de 42% en peso, sen-  
10 dos contenidos de  $SiO_2$  y  $CaO$  de como máximo 3% en peso, y una proporción de cal a ácido silícico superior a 1, estando presentes los componentes de cromita en la masa fun-  
damental de magnesia prácticamente de modo total en forma de depósitos de espinela y presentándose los componentes  
15 residuales de los granos de cromita originales sólo en una cantidad de como máximo 10% en volumen, con un fosfato soluble en agua en una cantidad de 1 a 5 % en peso en calidad de aglutinante químico.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación  
20 1ª, caracterizado porque en calidad de aglutinante químico se utilizan fosfatos de metal alcalino, especialmente polifosfatos de metal alcalino, tales como tripolifosfato de potasio, pirofosfato tetrapotásico, o mezclas de estas sustancias.

25 3ª.- Procedimiento según la reivindicación

19.6.73

- 13 -

416151

30 JUN 1971



2ª, caracterizado porque en calidad de aglutinante, además de fosfato de metal alcalino, se utilizan, en cantidad menor que la de éste, además uno o varios hidrógenofosfatos de metal alcalino, por ejemplo dihidrógenofosfato sódico o hidrógenofosfato disódico.

4ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque se utiliza un grano sinterizado de magnesia y cromita previamente reaccionado y calcinado a alta temperatura con un contenido de  $Cr_2O_3$  de 15 a 25% en peso, un contenido de  $MgO$  por encima de 50% en peso, un contenido de  $SiO_2$  por debajo de 2% en peso, un contenido de  $CaO$  por debajo de 2,5% en peso y una proporción de cal a ácido silícico superior a 1.

5ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque se utiliza un grano sinterizado de magnesia-cromita con la siguiente distribución de tamaños de granos: 3 - 5 mm : 10 - 20% en peso; 1 - 3 mm: 30 - 50 % en peso, 0,1 - 1 mm : 10 - 30% en peso; 0 - 0,1 mm : 20 - 35% en peso.

6ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque se añade hasta 0,8% en peso de ácido bórico.

7ª.- Procedimiento para la producción de una masa refractaria.

19.6.73

- 14 -



416151

30



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

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

Madrid,

30 JUN. 1973

P. A.

Alberto de Lizaso

Por Encarg.

19.6.73

BPD/.