

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	11 21	NUMERO 432.259	13 A 1
	22	FECHA DE PRESENTACION 25.11.74	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
-----------------	-----------	----------	---------

41 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL E04B	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE LADRILLOS REFRACTARIOS <u>DI</u> RECTAMENTE LIGADOS.
--

71 SOLICITANTE (S) GENERAL REFRACTORIES COMPANY
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 50 Monument Road, BALA CYMWYD, Pennsylvania 19004 Estados Unidos.
--

72 INVENTOR (ES) Grant M. Farrington, Jr.; Ronald Staut, estadounidenses, los cua les han cedido sus derechos a la Cia. solicitante.
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU
--

RESUMEN DE LA INVENCION

1
5
10
Se proporcionan ladrillos refractarios directamente ligados, que contienen de 40 a 70 % en peso de magnesia, 60 a 30 % en peso de cromita y con una relación total de cal a sílice inferior a 0,30 y un contenido en sílice inferior al 2,5 % en peso, calculado sobre el peso del ladrillo. La fase de silicato de los ladrillos es esencialmente no mojante y no reactiva con las espinelas secundarias a 2700°F (1482°C). La relación de cal a sílice y el contenido de sílice son controlados añadiendo un compuesto de silicato hidratado tal como un silicato magnésico, a la mezcla de magnesia-cromita antes de ser calcinada.

MEMORIA

15
Esta invención se refiere a ladrillos y formas refractarias ligadas directamente, mejoradas y a su método de manufactura. Más específicamente, la invención se refiere a ladrillos refractarios directamente ligados que presentan mayor resistencia en caliente y tienen una gran densidad y una porosidad relativamente baja.

20
25
Los ladrillos o formas refractarios ligados directamente se preparan a partir de composiciones refractarias que comprenden predominantemente cromita y magnesia. La cromita está constituida esencialmente por espinela de cromita con pequeñas cantidades de minerales de la ganga silicatos accesorios. La magnesia está constituida esencialmente por óxido magnésico con pequeñas cantidades de silicatos y otras impurezas. Con frecuencia el óxido magnésico en su forma pura se denomina periclasa.

30
Específicamente, las cromitas refractarias como la mayoría de otros minerales se obtienen de yacimientos naturales.

1 La cromita refractaria está constituida por una solución sólida de minerales que contienen Cr_2O_3 , MgO , Al_2O_3 y óxidos de
hierro con una ganga mineral silícea. Calculados sobre el óxi-
do, la cromita refractaria habitualmente contiene alrededor
5 de 0,5 a 9 % de SiO_2 .

La magnesia refractaria se prepara "calcinando" el mineral magnesita (MgCO_3) o compuestos de magnesio como el hidrato o el cloruro, para obtener un grano denso residual de óxido magnésico de caracter estable. El término "calcinar",
10 utilizado en relación con la magnesita, se refiere a un procedimiento en el que la magnesita se calienta a unos 1600-2300°C.

En los últimos años, han aparecido materiales de mayor pureza. Por ejemplo, por beneficiación, pueden obtenerse cromitas con un contenido en sílice de solamente el 1 al 2 %. Un cambio igualmente importante se ha producido en la magnesia refractaria comercial que ahora comúnmente contiene de 97 a 99+ % de MgO . En estas magnesias refractarias relativamente puras, la sílice habitualmente constituye menos del 1 % en peso, calculado sobre los óxidos.
15
20

En los refractarios convencionales de magnesia-cromita y/o cromita-magnesia, la fase de magnesia está ligada a la fase de cromita mediante silicatos. Estos silicatos, como la merwinita, la forsterita y la monticellita, se producen por reacción
25 de la magnesia con los silicatos de la ganga de la cromita. La estructura ligante es esencialmente un puente de silicato que conecta y une la fase predominante de magnesia con la fase de espinela cromítica. En los refractarios ligados directamente, las fases de periclasa y de espinela cromítica están, como el
30 nombre implica, directamente unidas entre sí sin intervención

1 de una fase de silicato. Esta invención, como ya se ha dicho,
se refiere a formas refractarias directamente ligadas.

5 En la manufactura de ladrillos y formas refractarios
ligados directamente, se mezclan la cromita y la magnesia de
un tamaño de grano óptimo con ligantes temporales apropiados
en cantidades proporcionadas previamente determinadas. Estas
composiciones ligantes están constituidas habitualmente por
pequeñas cantidades de agua y un material o materiales ligan-
tes. Algunos materiales ligantes típicos son los lignosulfo-
10 natos, sales de magnesio, ácidos crómico y sulfúrico y simi-
lares.

15 La mezcla de cromita, magnesia y ligante se combina y
prensa en un molde bajo una presión superior a 5000 psi (351
kg/cm²) y preferiblemente alrededor de 15.000 a 20.000 psi
(1052 a 1406 kg/cm²). Esta forma prensada o moldeada se seca
después de forma adecuada como, por ejemplo, en una estufa
eficaz mantenida a una temperatura de unos 90 a 180°C y pre-
feriblemente de unos 100 a 125°C. La combinación más eficaz
de presión y temperatura para cualquier mezcla mineral parti-
20 cular, naturalmente, puede ser determinada fácilmente por un
experto en la técnica. Después de mezclar, prensar y secar,
las formas refractarias se cuecen en un horno a temperaturas
de maduración habitualmente superiores a unos 1650°C como mí-
nimo. General y preferiblemente, esta cocción se realiza a
25 una temperatura de maduración comprendida entre unos 1700 y
1900°C.

30 Como ya se ha dicho, en los refractarios ligados direc-
tamente, las fases de periclasa y espinela cromítica están uni-
das entre sí sin intervención de una fase de silicato. El gra-
do o cantidad de los llamados enlaces directos entre los cons-

1 tituyentes cromita y magnesia calcinada en partículas, sin em-
bargo, varía de los ladrillos de un lote a los del otro. Ade-
más, en cualquier ladrillo ligado directamente dado, habitual-
mente existe una cierta cantidad de ligamentos de silicato
5 donde una fase de silicato predominantemente básica está in-
terpuesta entre granos de periclasa y granos de periclasa, gra-
nos de periclasa y granos de espinela secundaria y granos de
periclasa y granos de cromita primaria, ligándolos entre sí.
En este tipo de ladrillo, habitualmente también existen algu-
10 nas grietas, huecos o espacios entre partículas adyacentes mi-
neralógicamente distintas, junto con las zonas deseadas de
unión directa. En una muestra representativa, observada bajo
microscopio, un mineralogista experto puede en realidad con-
tar los diversos tipos de uniones (o falta de uniones) y lle-
15 gar a indicaciones cuantitativas estadísticamente significati-
vas sobre el grado de unión directa en una muestra dada.

Las capas de fase de silicato desarrolladas en un la-
drillo convencional ligado directamente constituyen un incon-
veniente porque evitan que estos ladrillos presenten una gran
20 resistencia a temperatura elevada al evitar el desarrollo de
la unión directa deseable entre las diversas fases de pericla-
sa, espinela secundaria y cromita primaria presentes. Por otra
parte, la presencia de grandes cantidades de silicato frecuen-
25 temente es necesaria en los ladrillos comerciales ligados di-
rectamente para conseguir las propiedades de gran densidad
(alrededor de 3,0 a 3,2 g/cc) y porosidad relativamente baja
(alrededor de 17-18 %) que se ha encontrado que son necesarias
para conseguir buenos resultados en servicio.

30 La técnica anterior ha tratado de resolver el problema
de conseguir un ladrillo refractario de gran resistencia en

1 caliente mediante diferentes procedimientos pero todos ellos
presentan inconvenientes. Por ejemplo, en la patente estado-
unídense nº 3.360.387 de Padfield se describe un método pa-
5 ra aumentar la resistencia en caliente de un ladrillo ligado
con silicato (forsterita) sobre la de un ladrillo ligado di-
rectamente, mediante la reducción de la relación de cal a sí-
lice en el material aumentando eficazmente el contenido en sí-
lice. Aunque este método aumenta la resistencia en caliente
y disminuye la porosidad abierta, la unión continua de silica-
10 to y las grandes cantidades de silicatos (5,5 % de SiO_2 y
más) hacen que el ladrillo sea vulnerable a una grave deses-
corificación o deterioro. Los ladrillos refractarios encuen-
tran importante aplicación en los hornos de producción de ace-
ro y el problema de una desescorificación potencialmente gra-
15 ve de los ladrillos de Padfield es especialmente agudo cuan-
do los ladrillos son expuestos a las escorias con alto con-
tenido en cal encontradas en dichos hornos. El alto conteni-
do en cal de la escoria reacciona con la unión de silicato
fácilmente asequible para aumentar la relación cal/sílice del
20 ladrillo y formar cantidades excesivas de silicatos de punto
de fusión más bajo y con ello destruir las propiedades de re-
sistencia en caliente de este ladrillo. Sin embargo, en el
caso de esta invención, la pequeña relación c/s provoca la
unión directa entre las diversas fases del ladrillo, aislan-
25 do la fase de silicato en bolsas discretas. Por lo tanto, los
silicatos no pueden reaccionar con la escoria y se preserva
la integridad de unión del ladrillo.

30 En la patente estadounidense nº 3.522.065 de Herron
se describe un método de fabricación de un ladrillo bajo en
sílice, directamente ligado, de poca porosidad, moliendo fi-

1 namente la totalidad de la magnesia y de la cromita hasta un
tamaño de -150 mallas como mínimo y preferiblemente de -325
mallas, para aumentar las áreas de contacto entre los granos
de la mezcla y con ello aumentar la velocidad de difusión y
5 de disolución de los constituyentes de cromita en la magnesia
y en la fase líquida de silicato que se forma a las altas tem-
peraturas empleadas para cocer los ladrillos. Sin embargo, es-
te ladrillo no es comercialmente factible debido a las dificul-
tades de formar y cocer una composición de magnesia-cromita de
10 grano fino.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Esta invención proporciona un ladrillo refractario liga-
do directamente, que comprende de 30 a 80 % en peso de magne-
sia y de 70 a 20 % en peso de cromita, con una relación total
15 de cal a sílice inferior a 0,30 aproximadamente y un contenido
en sílice inferior al 2,5 % en peso aproximadamente, calcula-
do sobre los óxidos. Manteniendo la relación total de cal a
sílice por debajo de 0,30 y el contenido en sílice en 2,5 %
o menos, se obtiene un ladrillo ligado directamente con un gran
20 número de uniones directas, una gran resistencia en caliente y
una pequeña porosidad abierta. La microestructura de una super-
ficie de fractura caliente del ladrillo se caracteriza por la
presencia de espineles secundarias, por la presencia de silica-
tos no mojantes, por la presencia de granos rotos y por una
25 gran resistencia al aplastamiento a temperatura elevada, pro-
piedades que son el resultado del grado deseado de unión di-
recta.

Esta invención también proporciona un procedimiento pa-
30 ra producir un ladrillo refractario ligado directamente que po-
see una gran resistencia en caliente. Este procedimiento con-

1 siste en controlar la relación total de cal a sílice de un la-
drillo que contiene de 30 a 80 % en peso de magnesia y de 70
a 20 % en peso de cromita, para obtener una relación de cal a
sílice inferior a 0,30 aproximadamente y controlar el conteni-
5 do en sílice en un valor inferior a 2,5 % en peso.

Preferiblemente, la relación total de cal a sílice y
el contenido en sílice del ladrillo son controlados agregando
un silicato hidratado a la mezcla de magnesia-cromita. El si-
licato hidratado es preferiblemente un silicato magnésico tal
10 como talco. La relación total de cal a sílice se mantiene pre-
feriblemente en un valor inferior a 0,30.

Esta invención permite producir un ladrillo refracta-
rio ligado directamente de un tamaño de grano convencional,
con una resistencia en caliente excepcionalmente alta. El la-
15 drillo refractario ligado directamente de esta invención tie-
ne una baja porosidad abierta y un bajo contenido en sílice
y puede ser producido en el equipo convencional de configura-
ción y cocción.

Una ventaja adicional del ladrillo refractario ligado
20 directamente de esta invención es la buena resistencia a las
escorias obtenida como resultado de la unión directa y del ba-
jo nivel de silicatos aislados.

Debe entenderse que la descripción general anterior y
la siguiente descripción detallada son ilustrativas y expli-
25 catorias pero no restrictivas de la invención.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Los ladrillos refractarios de esta invención son la-
drillos directamente ligados, cocidos, preparados a partir de
una mezcla de cromita y magnesia. La relación de cromita a mag-
30 nesia en la composición refractaria puede variar entre amplios

1 límites. Una composición refractaria adecuada para formar una
forma refractaria ligada directamente de acuerdo con esta in-
vención comprende, en peso, del orden del 30 al 80 % de mag-
nesia y del 70 al 20 % de cromita. Preferiblemente, esta com-
5 posición comprende de 40 a 60 % de magnesia y alrededor de 60
a 40 % de cromita.

Tanto la magnesia como la cromita deben ser relativa-
mente puras en lo que se refiere a su contenido en silicato.
Específicamente, los silicatos en la magnesia deben consti-
10 tuir menos del 2 % del peso del mineral y preferiblemente me-
nos del 1 %. Los silicatos en la cromita deben constituir me-
nos del 5 % y preferiblemente menos del 4 % de sílice. Esta
invención incluye los ladrillos de magnesia -cromita y de cro-
mita-magnesia. Los ladrillos de magnesia-cromita son los pre-
15 parados a partir de un lote que comprende magnesita calcinada
(o cualquier otra fuente de magnesia) y cromita en el que la
magnesita calcinada o equivalente es predominante. Los ladri-
llos de cromita-magnesia se preparan a partir de lotes en los
que predomina la cromita.

20 De acuerdo con la invención, la relación total de cal
a sílice de la composición refractaria y el contenido en síli-
ce de la misma son controlados para proporcionar una composi-
ción refractaria ligada directamente que posee propiedades me-
25 joradas. La relación total de cal a sílice de la composición
refractaria se controla de manera que sea inferior a 0,3 apro-
ximadamente y el contenido en sílice de la composición refrac-
taria se controla de manera que sea inferior al 2,5 % en pe-
so, calculado sobre el peso total de la composición refracta-
ria.

30 La relación total de cal a sílice y el contenido en sí-

1 lice de la composición refractaria son controlados mediante la
adición de un compuesto que forme sílice a la mezcla de cromi-
ta y magnesia. El compuesto que forma sílice pueda estar cons-
tituido esencialmente por sílice o preferiblemente es un si-
5 licato. El silicato es preferiblemente un silicato magnésico,
como talco, olivina, serpentina, enstitita o magnesia conte-
niendo una proporción de sílice mayor que la utilizada para
formar la fase primaria de magnesia en la composición. En la
actualidad, el talco es el silicato magnésico preferido que
10 se utiliza para controlar la relación de cal a sílice y el con-
tenido en sílice de la composición refractaria. Otros compues-
tos adecuados que forman sílice, que pueden ser utilizados en
la práctica de esta invención, son el SiO_2 , vapores de sílice,
gel de sílice, silicato de etilo y ácido silícico.

15 El silicato es preferiblemente un compuesto hidratado
descomponible tal como el talco. Los silicatos hidratados pier-
den agua durante el calentamiento de la composición refracta-
ria para cocer la composición. La pérdida de agua produce un
material muy activo en forma de partículas finas que reacciona
20 con la magnesia y con los constituyentes de la cromita más de-
prisa que las partículas más bastas de menor superficie du-
rante el ciclo de cocción. El talco es un silicato hidratado
especialmente preferido porque forma un líquido de punto de
fusión bastante bajo (1543°C) que es activo en las reacciones
25 de sinterización en fase líquida a temperaturas inferiores a
unos $1400-1600^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, el talco se combina, a tempera-
turas superiores a los $1600-1800^{\circ}\text{C}$ empleados durante la coc-
ción, con el exceso de MgO para formar silicatos refractarios
adicionales que no perjudican a la resistencia en caliente.
30 Estos silicatos refractarios están constituidos predominate-

1 mente por forsterita con algo de monticellita según la relación final de cal a sílice. La presencia de talco también parece ser beneficiosa como auxiliar de compresión durante el proceso de configuración.

5 En general, para llevar la relación de cal a sílice y el contenido en sílice a los parámetros antes indicados, habrá que añadir un compuesto como talco u otra fuente de sílice a la mezcla de cromita-magnesia pero se sobreentiende que esta invención incluye la selección y la mezcla de sílice con-
10 teniendo magnesia y cromitas para obtener mezclas que inherentemente poseen la relación de cal a sílice y el contenido en sílice deseados. En algunas aplicaciones, es posible que haya que agregar una fuente de CaO a la mezcla de cromita-magnesia para llevar la composición a los parámetros deseados pero, en
15 la mayoría de los casos, el compuesto que hay que añadir es la sílice.

En general, las composiciones refractarias tendrán un contenido en Fe_2O_3 comprendido aproximadamente entre 3 % y 20 %, un contenido en Al_2O_3 comprendido aproximadamente entre
20 3 % y 22 %, un contenido en Cr_2O_3 entre 10 % y 30 % aproximadamente y un contenido total en cal inferior al 1 %.

Después de que la relación total de cal a sílice y el contenido en sílice de la composición refractaria se ha ajustado dentro de los parámetros antes indicados, la composición
25 se transforma de acuerdo con los procedimientos convencionales de configuración de refractarios. Así, la composición se prensa primero en la forma deseada, por ejemplo un ladrillo, en un molde bajo una presión superior a 5000 psi (351 kg/cm^2) y preferiblemente alrededor de 10.000 a 20.000 psi (703 a
30 1406 kg/cm^2). Esta forma prensada o moldeada se seca después

1 de manera adecuada y se cuece en un horno a temperaturas de
maduración habitualmente superiores a unos 1650°C como míni-
mo y preferiblemente del orden de 1700-1900°C.

5 En realidad, aparte de los procedimientos empleados du-
rante la etapa de mezclado aquí descrita, el procedimiento es
similar al utilizado en las técnicas anteriores. Debe obser-
varse que el término "cocción" en el sentido utilizado aquí
abarca las tres etapas del ciclo total, a saber: "calentamien-
to", "retención" y "enfriamiento". Por "etapa de calentamien-
10 to" se entiende la parte del ciclo de cocción durante la cual
se eleva la temperatura de la composición refractaria prensa-
da desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de ma-
duración deseada. La "etapa de retención" es la parte del ci-
clo de cocción en la que se mantiene la temperatura de madu-
15 ración durante un periodo predeterminado de tiempo. Y, natu-
ralmente, la "etapa de enfriamiento" consiste en reducir la
temperatura del ladrillo desde la temperatura de maduración
a la temperatura ambiente o sus proximidades.

20 Las formas refractarias cocidas de esta invención es-
tán directamente ligadas y presentan una excelente resisten-
cia al aplastamiento en caliente y un excelente módulo de rup-
tura en caliente. Por ejemplo, una forma cocida con un con-
tenido total en sílice del 2,0 % y una relación de cal a sí-
lice de 0,29 presenta una resistencia al aplastamiento en
25 caliente de 2265 psi (159,2 kg/cm²) a 2800°F (1538°C) y un
módulo de ruptura de 2300 psi (161,7 kg/cm²) a 2700°F
(1482°C). Las fases de silicato desarrolladas durante la coc-
ción son esencialmente no mojantes porque, como muestra la
microestructura de una forma refractaria fracturada a 2700°F
30 (1482°C), las fases de silicato están aisladas de los granos

1 de magnesia y cromita e indican que la forma cocida está liga-
da directamente en lugar de estar ligada por silicato.

5 Las fases de silicato de las formas refractarias de
esta invención no reaccionan con las espinelas secundarias a
una temperatura de 2700°F (1482°C). Los resultados experimen-
tales han demostrado que la fase de silicato no disuelve a
10 las espinelas secundarias a esta elevada temperatura y que no
se produce el consiguiente aumento de la cantidad total de lí-
quido presente. Finalmente, la microestructura de una superfi-
cie de fractura incluye granos partidos que indican que la
fractura se produce a través de los granos como ocurriría en
la unión directa y no a través de la matriz como ocurriría en
una unión a través de silicato.

15 Para conseguir los beneficiosos resultados de esta in-
vención, la relación de sílice a cal y el contenido en síli-
ce deben ser mantenidos dentro de los parámetros críticos
antes descritos. Así, manteniendo el contenido en sílice en
2 % y aumentando la relación de cal/sílice hasta un valor su-
perior a 0,30, por ejemplo 0,67, disminuye considerablemente
20 la resistencia al aplastamiento en caliente a 2800°F (1538°C)
y se deteriora la microestructura. Asimismo, manteniendo la
relación de cal/sílice por debajo de 0,30 pero aumentando el
contenido en sílice por encima de 2,5 % se llega a un ladri-
llo ligado con silicato en lugar de a una unión directa en-
25 tre los granos de periclasa y las espinelas cromíticas.

La relación de cal a sílice se mantiene preferiblemen-
te en un valor de 0,25 o menos. Como la mayoría de las magne-
sias y de las cromitas contienen por lo menos algo de cal, la
relación mínima de cal/sílice que normalmente puede obtenerse
30 en la práctica de esta invención es 0,1. El contenido en síli-

1. ce de la composición se mantiene preferiblemente en un valor
mínimo de 0,3 %. Por debajo de esta cantidad se requieren unas
temperaturas de cocción antieconómicamente altas para conse-
guir un refractario directamente ligado adecuado.

5 Las numerosas facetas de esta invención son ilustradas
además mediante los siguientes ejemplos que no deben ser con-
siderados limitativos de la misma. Otras diversas realizacio-
nes, modificaciones y equivalentes de estos ejemplos resultan
fácilmente asequibles a los expertos en la técnica sin apartar
10 se del espíritu de esta invención ni del alcance de sus rei-
vindicações. Todos los porcentajes y partes aquí citados se
dan en peso salvo indicación específica en contrario. Todos
los tamaños de tamices pertenecen a la serie de tamices Tyler
salvo indicación en contrario.

15

EJEMPLO 1

20

Se prepara una composición de ladrillos mezclando 60
partes de una magnesia fina de gran pureza que contiene sola-
mente finos del molino de bolas, el 60 % de la cual es de un
tamaño inferior a 325 mallas y la totalidad es inferior a 200
mallas, con 40 partes de una cromita fina que contiene solamen-
te finos de molino de bolas, el 60 % de la cual es de un ta-
maño inferior a 325 mallas y la totalidad es menor de 200 ma-
llas.

25

La cromita y la magnesia empleadas dan el siguiente
análisis:

30

<u>Cromita</u>	
PPI (pérdida por ignición)	0,11
SiO ₂	2,50
Al ₂ O ₃	29,70
Fe ₂ O ₃	14,60

1		<u>Cromita</u>	
	CaO		0,35
	MgO		13,80
	Cr ₂ O ₃		36,0
5	B ₂ O ₃		-
		<u>Magnesia</u>	
	PPI		0,12
	SiO ₂		0,52
	CaO		0,61
10	Fe ₂ O ₃		0,30
	Al ₂ O ₃		0,29
	MgO		98,03
	Cr ₂ O ₃		-
	B ₂ O ₃		0,13
15	La composición contiene inicialmente una cantidad total de sílice del 1,35 % pero, de acuerdo con esta invención, este contenido se ajusta a 2,0 % por adición de 0,7 % de Supersil, una sílice finamente dividida que contiene 100 % de partículas de -325 mallas. Como resultado de la adición de		
20	la sílice, la composición presenta una relación de cal a sílice de 0,29. La composición se prensa en forma de ladrillo a 15.000 psi (1052 kg/cm ²) y se cuece en un horno a una temperatura de 3200°F (1760°C) durante 6 horas, bajo las condiciones normales de cocción. Una vez completada la cocción y		
25	después de enfriar el ladrillo a la temperatura ambiente, se examinan su densidad, porosidad y resistencia en caliente. Los resultados del examen se encuentran en la siguiente Tabla I.		
30	-----		

TABLA I

Densidad cocida (g/cc)	3,10 g/cc
Porosidad abierta (%)	17,3 %
Módulo de ruptura en caliente, psi (kg/cm ²) a 2700°F (1482°C)	2300 (161,7)
Resistencia al aplastamiento en caliente, psi (kg/cm ²) a 2800°F (1538°C)	2265 (159,2)

El ladrillo se fractura a 2700°F (1482°C) y después se examina su microestructura. La microestructura presenta áreas de silicatos aislados no mojantes que indican que el ladrillo contiene verdaderas uniones directas en lugar de uniones de silicato. La microestructura también presenta áreas de espinelas secundarias que indican que la fase de silicato no disuelve a las espinelas secundarias de esta composición a alta temperatura.

La disolución de las espinelas secundarias a esta temperatura aumentaría la cantidad total de líquido presente a la temperatura de ensayo que daría lugar a una resistencia menor. La microestructura también muestra que se han roto los granos de periclasa y, por lo tanto, indica que la fractura ocurre a través de los granos. Una fractura a través de los granos indica que hay presentes uniones directas en lugar de uniones de silicato porque las uniones de silicato se ablandarían a altas temperaturas presentando solamente fracturas a través de la matriz en lugar de a través de los granos y la matriz.

EJEMPLO 2

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 con una mezcla de 60 partes de magnesia y 40 partes de cromita que da el mismo análisis que en el Ejemplo 1 a excepción de que, además de utilizar sílice fina para aumentar el contenido total de sílice

1 de la composición hasta el 2 %, se agrega cal a la composición
para aumentar la relación total de cal a sílice hasta 0,67.
Este aumento de la relación de cal a sílice es superior al
requerido para la práctica de esta invención pero no da lugar
5 a un aumento del contenido en silicato de la composición. Una
vez completada la cocción y después de haber enfriado a la tem-
peratura ambiente, se examina la densidad, la porosidad y la
resistencia en caliente del ladrillo. Los resultados de este
examen se encuentran en la siguiente Tabla II.

10

TABLA II

Densidad cocida (g/cc)	3,06 g/cc
Porosidad abierta (%)	18,6 %
Módulo de ruptura en caliente, psi (kg/cm ²) a 2700°F (1482°C)	533 (37,5)
15 Resistencia al aplastamiento en caliente, psi (kg/cm ²) a 2800°F (1538°C)	1257 (88,4)

15

20

La comparación de los resultados obtenidos con el la-
drillo del Ejemplo 1, producido de acuerdo con las enseñanzas
de esta invención, y los resultados obtenidos con el ladrillo
de este ejemplo, que difiere del del Ejemplo 1 solamente en
que la relación de cal a sílice es mayor, indica que se con-
siguen resultados notablemente mejores con el ladrillo de es-
ta invención. De hecho, el módulo de ruptura en caliente a
2700°F (1482°C) para el ladrillo producido de acuerdo con es-
ta invención es más de cuatro veces mayor que el conseguido
25 con el ladrillo de este ejemplo. Asimismo, la resistencia al
aplastamiento en caliente a 2800°F (1538°C) para el ladrillo
de esta invención es casi el doble de la conseguida con el la-
drillo de este ejemplo.

25

30

El ladrillo de este ejemplo se fractura a 2700°F
(1482°C) y se examina su microestructura. La microestructura

1 muestra la ausencia de fase de silicato aislada y no presenta
ninguna evidencia de la presencia de espinelas secundarias.
Aparentemente, la fase de silicato ha disuelto a las espine-
5 las secundarias lo que produciría un aumento global del conte-
nido líquido del refractario a temperaturas elevadas. La mi-
croestructura tampoco presenta ningún grano roto. La fractu-
ra se produce a través de la matriz, lo que indica que no hay
presentes uniones directas y que las uniones son de silicato.
Este ejemplo ilustra la importancia de mantener la relación de
10 cal a sílice dentro de los límites de esta invención para ob-
tener los beneficios de la misma.

EJEMPLO 3

Se prepara una composición refractaria en lotes, cons-
tituida por los siguientes componentes:

	<u>Cantidad</u>	<u>Compuesto</u>	<u>Tamaño de malla (ta- nices Tyler)</u>
15	(1) 10 %	Magnesia	-4 +8 mallas
	(2) 18 %	Magnesia	-8 +28 mallas
	(3) 25 %	Magnesia	-325 mallas, finos del molino de bolas
20	(4) 26 %	cromita	-10 +28 mallas
	(5) 20 %	cromita	-28 mallas
	(6) 1 %	talco	-200 mallas

La química global de esta composición es:

25	SiO ₂	2,3 %
	CaO	0,5 %
	Fe ₂ O ₃	7,2 %
	Al ₂ O ₃	14,0 %
	HgO	60,0 %
	Cr ₂ O ₃	16,0 %

30 La composición presenta una relación de cal a síli-

1 ce de 0,22.

La composición se prensa en forma de ladrillos y se cuece durante 6,5 horas a 3200°F (1760°C). Las propiedades resultantes del ladrillo cocido se encuentran en la siguiente Tabla III.

TABLA III

	Densidad aparente	3,08 g/cc
	Variación de volumen	-0,03 %
10	Módulo de ruptura en caliente a 2700°F (1482°C), psi (kg/cm ²)	725 (50,9)
	Porosidad	16,6 %

La composición para ladrillos presenta un excelente módulo de ruptura en caliente de 725 psi (50,9 kg/cm²) a 2700°F (1482°C) y una baja porosidad del 16,6 %. La combinación de estas propiedades no es típica ni esperada para la magnesia-cromita ligada directamente que contiene 2,3 % de SiO₂. Habitualmente, estas composiciones o bien presentan un módulo de ruptura en caliente considerablemente menor o una porosidad considerablemente mayor.

20 EJEMPLO 4

Se prepara una composición refractaria en lotes, que representa un material de cromita-magnesia constituido por los siguientes componentes:

25	<u>Cantidad</u>	<u>Compuest</u>	<u>Tamaño de malla (tamices Tyler)</u>
	(1) 20	cromita I	-4 +8 mallas
	(2) 20	cromita I	-8 +28 mallas
	(3) 30	cromita II	-28 +100 mallas
	(4) 30	magnesia	-200 mallas (finos de molino de bolas)

30 La química de la magnesia es la misma del Ejemplo 1.

1 La química de la cromita empleada es la siguiente:

	<u>Cromita I</u>	<u>Cromita II</u>
	5,0	1,1
	0,3	0,3
5	13,0	26,0
	29,5	16,0
	18,0	10,5
	34,2	46,1

La química global de esta composición es:

10	SiO ₂	2,5
	CaO	0,5
	Fe ₂ O ₃	13,0
	Al ₂ O ₃	16,6
	MgO	39,8
15	Cr ₂ O ₃	27,6

La composición presenta una relación de cal/sílice de 0,2.

La composición se prensa en forma de ladrillos y se cuece durante 6 horas a 3120°F (1715°C). Las propiedades resultantes del ladrillo cocido se encuentran en la siguiente Tabla IV.

TABLA IV

	Densidad aparente	3,16 g/cc
	Variación de volumen	-0,50 %
25	Módulo de ruptura en caliente a 2700°F (1482°C), psi (kg/cm ²)	800 (56)
	Porosidad	15,8 %

La invención en sus aspectos más amplios no se limita a los detalles específicos mostrados y descritos y pueden introducirse modificaciones de estos detalles sin apartarse

30

1 de los principios de la invención y sin sacrificio de sus
principales ventajas.

En resumen la Patente de Invención que se soli
cita deberá recaer sobre las siguientes:

5

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de la-
drillos refractarios directamente ligados que consiste en
mezclar magnesia y cromita en un porcentaje en peso del or
den de 30 a 80 partes de magnesia por cada 70 a 20 partes
10 de cromita y mantener la relación total de cal a sílice de
la mezcla en un valor inferior aproximadamente a 0,30 y el
contenido de sílice en un valor inferior aproximadamente a
2,5 % del peso de la mezcla, prensar la mezcla para formar
15 un artículo configurado y cocer el artículo configurado.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1,
donde la relación de cal a sílice y el contenido en sílice
de la composición refractaria se mantiene en los valores -
deseados añadiendo un compuesto que forme sílice a la mez
20 cla de cromitamagnesia antes de ser configurado.

3. Un procedimiento según la reivindicación 2,
donde el compuesto que forma sílice es un silicato.

4. Un procedimiento según la reivindicación 3,
donde el silicato es un silicato magnésico.

25 5. Un procedimiento según la reivindicación 3,
donde el silicato magnésico es talco, olivina, serpentina
o enstitita.

6. Un procedimiento según la reivindicación 3,
donde el silicato es un silicato magnésico hidratado.

30 7. Un procedimiento según la reivindicación 6,

1 donde el silicato es talco.

5 8. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la relación de cal a sílice y el contenido en sílice de la composición refractaria se mantienen en los valores
5 deseados mediante la adición de sílice en forma de SiO_2 , - olivina, enstitita, vapores de sílice, gel de sílice, silicato de etilo o ácido silícico.

10 9. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la relación de cal a sílice y el contenido en sílice de la composición refractaria se mantienen mezclando magnesia
10 sias que contienen sílice y cromitas que contienen sílice.

15 10. Un procedimiento según la reivindicación 2, donde la relación total de cal a sílice se mantiene en un valor inferior a 0,25.

15 11. Un procedimiento según la reivindicación 2, donde la relación total de cal a sílice se mantiene entre 0,1 y menos de 0,30 y el contenido en sílice está comprendido entre 0,3 % y menos de 2,5 %.

20 12. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la mezcla de magnesia y cromita se realiza en un porcentaje en peso del orden de 40 a 60 partes de magnesia por cada 60 a 40 partes de cromita, y luego se añade de 0,1 a 4 % de talco para mantener la relación total de cal a sílice de la mezcla en un valor inferior a 0,30 aproximadamente y el contenido en sílice en un valor inferior aproximadamente al 2,5 % del peso de la mezcla,

25 13. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita:

30 UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE LADRILLOS REFRACTA-

1 RIOS DIRECTAMENTE LIGADOS.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintitres páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 25 de Noviembre de 1974

BERNARDO UNGRIA

P.D.



10

15

20

25

30