

435606

Int. C.: C04B

ESTA SOLICITUD ES UNA DIVISIONAL DE LA SOLICITUD  
DE PATENTE ESPAÑOLA Nº 405.963 DEL 18 AGOSTO 1972

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

### PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: GENERAL REFRACTORIES COMPANY

RESIDENCIA: 1520 Locust Street, PHILADELPHIA, Penn-  
sylvania 19102, Estados Unidos.-

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN  
ARTICULO REFRACTARIO DE MAGNESIA.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 173.302 del 19-8-71  
l.a.

1                   Esta invención se refiere a un procedimiento para la producción de piezas refractarias de magnesia. Más especialmente, la invención se refiere a la producción de materiales refractarios de magnesia que presentan propiedades superiores de resistencia en caliente.

5                   Se ha encontrado que existe una excelente relación entre las buenas características de resistencia en caliente y la mayor duración útil en servicio de los refractarios básicos utilizados en los hornos de acero al oxígeno básicos. Así, el uso de hornos de acero al oxígeno básicos por las acererías ha creado una demanda sustancialmente incrementada de refractarios básicos con mejores propiedades de resistencia en caliente.

10                   Los materiales refractarios básicos utilizados en los hornos básicos de acero al oxígeno contienen típicamente óxidos de magnesio y calcio junto con pequeñas cantidades de los óxidos de silicio, boro, hierro y aluminio. Los refractarios que contienen un porcentaje relativamente alto de óxido cálcico tienen tendencia a hidratarse por exposición al aire. Debido a su reducida tendencia a hidratarse, los refractarios con un alto contenido en magnesia, conteniendo por ejemplo de 96 a 98 % de MgO y cantidades relativamente bajas de óxido cálcico, poseen una duración en almacenamiento inherentemente mayor que las composiciones que contienen un porcentaje más alto de óxido cálcico.

15                   En la actualidad, las composiciones refractarias de magnesia de gran resistencia en caliente son fabricadas convencionalmente con un grano de magnesia bajo en fundente con un contenido en  $B_2O_3$  inferior al 0,1 % y preferiblemente

1 te inferior al 0,05 % y con una relación molar  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  del  
orden de 2:1. El uso de este grano de magnesia como material  
de partida es deseable porque la presencia de más de 0,05 %  
5 en peso de  $\text{B}_2\text{O}_3$  es perjudicial para la resistencia en ca-  
liente de las composiciones sintéticas de magnesia y porque  
unas relaciones molares de  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  de alrededor de 2:1 pro-  
vocan la formación de silicato dicálcico, un material con  
buenas propiedades refractarias que se forma en bolsas ais-  
ladas en lugar de constituir una matriz continua cuando se  
10 calcina como parte de una mezcla que contiene más del 90 %  
de  $\text{MgO}$ . Así, en una composición de magnesia calcinada de  
gran pureza, la presencia de silicato dicálcico provoca el  
contacto de partícula a partícula entre las partículas de  
 $\text{MgO}$ , una relación que da lugar a una buena resistencia en  
15 caliente ya que no existe fundente entre las partículas que  
soportan la carga que ha de fundirse para crear una zona  
débil a temperaturas elevadas.

De acuerdo con esta invención, ahora se ha encon-  
trado que un grano que contiene un alto porcentaje de  $\text{MgO}$ ,  
20 una proporción relativamente grande de  $\text{B}_2\text{O}_3$  (superior al  
0,1 %) y una relación molar de  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  relativamente baja,  
por ejemplo inferior a 2:1 aproximadamente, puede ser trans-  
formado para dar un material refractario de gran resisten-  
cia en caliente.

25 Por lo tanto, la invención proporciona un proce-  
dimiento mejorado de preparación de un material refractario  
de magnesia que posee buenas propiedades de resistencia a  
temperaturas elevadas. Específicamente, el procedimiento  
30 consiste en mezclar partículas finas de un compuesto que

1 contiene un metal alcalino con un grano de magnesia de par-  
tida con un bajo contenido en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , conteniendo de  
2 90 a 99 % de  $\text{MgO}$  y más de 0,1 % en peso de  $\text{B}_2\text{O}_3$  y calcinar  
3 la mezcla para volatilizar el compuesto metálico alcalino  
4 y el boro.  
5

6 Por razones de economía y asequibilidad comercial,  
7 el material de partida presenta preferiblemente una relación  
8 molar  $\text{Ca/Si}$  inferior a 2,0 y con la magnesia de partida se  
9 mezclan finas partículas de compuestos que contienen cal-  
10 cio y silicio para aumentar la relación molar  $\text{CaO/SiO}_2$  del  
11 componente de partícula fina de la composición hasta 2,0  
12 como mínimo y aumentar el porcentaje en peso de Ca y Si en  
13 el agregado, calculado sobre los óxidos, hasta un valor com-  
14 prendido entre 3 y 7 % del peso del componente de partícula  
15 fina de la composición.

16 Inesperadamente, un ladrillo u otro producto re-  
17 fractario obtenido a partir de un grano de magnesia con al-  
18 to contenido en boro de acuerdo con el procedimiento de es-  
19 ta invención, casi no puede distinguirse de un producto re-  
20 fractario similar producido a partir de un grano de magnesia  
21 más costoso, de bajo contenido en boro. Después de la cal-  
22 cinación, casi no hay trazas del compuesto metálico alcali-  
23 no y el contenido en boro puede ser reducido generalmente  
24 a un nivel comparable al de los granos de magnesia comer-  
25 ciales habituales, llamados bajos en boro. Las propiedades  
26 de resistencia de los productos refractarios calcinados pro-  
27 ducidos por la invención son excelentes y al parecer no son  
28 adversamente afectadas por la volatilización del metal alcali-  
29 no y el boro durante la etapa de calcinación.  
30

1 Las magnesias iniciales con un contenido en  $B_2O_3$   
superior a 0,1 % en peso y una baja relación  $CaO/SiO_2$ , como  
las utilizadas convencionalmente en los refractarios direc-  
tamente ligados, pueden ser utilizadas de acuerdo con la  
5 invención en la preparación de piezas refractarias para los  
hornos básicos de acero al oxígeno. Antes de esta invención,  
los fabricantes de refractarios debían mantener en reserva  
dos tipos de magnesias de partida, uno de ellos un grano  
bajo en  $B_2O_3$  relativamente costoso, conteniendo alrededor  
10 de 0,02 % de boro, calculado sobre el óxido, con una rela-  
ción de  $CaO/SiO_2$  alrededor de 2:1 para uso en los hornos  
básicos de oxígeno y el otro un grano de magnesia de parti-  
da menos costoso para los refractarios ligados con una rela-  
ción  $CaO/SiO_2$  de 1:1 aproximadamente y conteniendo porcen-  
15 tajos considerablemente mayores de  $B_2O_3$ . Ahora este último  
material de partida puede ser utilizado para ambos fines con  
un considerable ahorro de costos.

20 La eliminación de la necesidad de un material de  
partida bajo en  $B_2O_3$  permite utilizar una materia prima  
menos costosa, da lugar a ahorros en los costes de produc-  
ción respecto a los requisitos de inventario y también  
elimina la contaminación en los sistemas de molienda de  
magnesia y el coste de limpieza implicado en el cambio de  
25 un grano de magnesia a otro.

30 La invención está fundamentada en los nuevos pro-  
cedimientos, productos, composiciones y mejoras indicados  
y descritos. Tanto la descripción general anterior como la  
siguiente descripción detallada son ilustrativas y no de-  
ben ser consideradas como restrictivas del alcance de la

1 invención.

Los refractarios de magnesia pueden ser producidos de acuerdo con esta invención a partir de una variedad de granos de magnesia sintética comerciales. La invención está especialmente adaptada al uso de un grano de magnesia de partida que contiene de 90 a 99 % de MgO y más del 0,1 % en peso de  $B_2O_3$  y con una relación molar de CaO a  $SiO_2$  inferior a 2,0. Este grano de magnesia sintética es de uso común y se utiliza convencionalmente en los refractarios ligados directamente, destinados a ambientes menos severos que los hornos básicos de acero al oxígeno. La composición química de un grano de magnesia de partida típico, en porcentaje en peso, es: 0,58 % de  $SiO_2$ ; 0,30 % de  $Fe_2O_3$ ; 0,23 % de  $Al_2O_3$ ; 0,75 % de CaO; 97,8 % de MgO; 0,14 % de  $B_2O_3$  y volátiles perdidos por ignición, 0,19 %.

La colada utilizada en este procedimiento debe contener una mezcla de tamaños de partícula que dé una masa estrechamente empaquetada. Preferiblemente, la colada utilizada en la formación de un ladrillo refractario de acuerdo con el procedimiento de esta invención contiene las partículas de las tres clasificaciones de tamaño y porcentajes en peso habituales: 25-40 % de partículas groseras; 25-40 % de partículas intermedias y 25-40 % de finos de -100 mallas.

De acuerdo con la invención, se agrega a la magnesia de partida un compuesto que contiene un metal alcalino para contribuir a volatilizar el boro presente en el grano de magnesia. El compuesto que contiene el metal alcalino debe ser un óxido o un compuesto que sea fácilmente convertido en el óxido por calcinación, por ejemplo un nitrato, un carbonato o un hidróxido. Los compuestos típicos que con

1  
  
  
  
5  
  
  
10  
  
  
15  
  
  
20  
  
  
25  
  
  
30

tienen metales alcalinos y pueden ser utilizados en esta invención son KOH, NaOH,  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $KNO_3$ ,  $NaNO_3$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$  y los correspondientes compuestos de litio.

La cantidad de compuesto conteniendo un metal alcalino que se mezcla con el grano de magnesia inicial debe ser suficiente para reducir el contenido en  $B_2O_3$  de la composición calcinada a menos del 0,05 % en peso. Habitualmente el compuesto metálico alcalino se agrega en cantidades que proporcionan de 0,2 a 1 % y preferiblemente de 0,4 a 0,6 % en peso de metal alcalino, calculado como óxido, en la composición mezclada. Preferiblemente, el compuesto metálico alcalino se encuentra en forma finamente dividida debido a que la distribución uniforme del metal alcalino en el seno de la composición contribuye a provocar la volatilización uniforme del boro de la composición durante la calcinación.

Si el grano de magnesia seleccionado como materia prima tiene una relación molar de CaO a  $SiO_2$  inferior a 2,0 respecto a su componente fino (partículas inferiores a 100 mallas) o si el contenido total de CaO +  $SiO_2$  de la fracción fina es inferior al 3 %, entonces es conveniente mezclar con la materia prima finas partículas de compuestos que contengan calcio y/o silicio para alcanzar estos valores. La relación molar Ca/Si de los finos y el porcentaje en peso total de CaO y  $SiO_2$  presente en los finos deben ser iguales o superiores a estos valores para obtener unas elevadas propiedades de resistencia en caliente en el producto refractario resultante.

Los compuestos que contienen calcio y/o silicio

1 pueden ser agregados antes o después de la adición del ma-  
terial que contiene el metal alcalino. Después de la cal-  
cinación, la matriz de sílice de la composición contiene  
CaO y SiO<sub>2</sub> en una relación molar de 2 a 5, preferiblemen-  
5 te de 2 a 3 y en una cantidad agregada igual al 3-7 % del  
peso de los finos originales, preferiblemente de 3,5 a  
5,5 %.

10 Para aumentar la relación molar CaO/SiO<sub>2</sub> y el  
porcentaje en peso de estos compuestos en las composicio-  
nes refractarias, puede utilizarse una amplia variedad de  
compuestos que contienen calcio y/o silicio. Las fuentes  
adecuadas de sílice son la wolastonita (CaSiO<sub>3</sub>), serpenti-  
na, diópsido y SiO<sub>2</sub> o magnesianas que contienen una gran por-  
15 porción de SiO<sub>2</sub>. Las fuentes adecuadas de CaO son la wola-  
stonita, carbonato cálcico, hidróxido cálcico, dolomita, ni-  
trato cálcico y magnesianas que contienen una alta proporción  
de CaO.

20 El compuesto que contiene el metal alcalino y los  
compuestos que contienen calcio y silicio pueden ser agre-  
gados convenientemente al grano de magnesia de partida en  
una mezcladora adecuada. Después de la adición del compues-  
to de metal alcalino, y si es necesario de los compuestos  
de silicio y calcio como ya se ha dicho, la mezcla resultan-  
25 te se configura en la forma deseada por cualquiera de los  
métodos prácticos de consolidación tales como apisonamien-  
to, accionamiento de levas, compactación vibratoria o por  
compresión. Habitualmente se utilizan unas presiones alre-  
dedor de 5000 a 20.000 psi (351 a 1400 kg/cm<sup>2</sup>) para obte-  
30 ner las densidades prensadas deseadas. Después de formadas,  
las piezas refractarias son calcinadas a temperaturas de

1 2800 a 3200°F (1538 a 1760°C), durante 1 a 10 horas. Las temperaturas de calcinación preferidas oscilan entre 3000 y 3200°F (1650 y 1760°C).

5 Los materiales refractarios producidos por este procedimiento poseen unas interesantes propiedades de resistencia en caliente y, después de la calcinación, contienen de 90 a 98 % en peso de MgO en forma de partículas de MgO apretadamente dispuestas, predominantemente en contacto de una partícula a otra. Una fase discontinua que contiene sílice forma bolsas aisladas de Ca<sub>2</sub>Si. Las resistencias a la trituración en caliente de los artículos refractarios de esta invención son generalmente superiores a 4500 psi (316 kg/cm<sup>2</sup>) y frecuentemente muchos dan un valor superior a 5000 psi (351 kg/cm<sup>2</sup>).

10

15 Para una mejor comprensión de esta invención, se dan los siguientes ejemplos. Estos ejemplos se destinan a ilustrar y no deben ser considerados como limitativos de la invención. Todas las partes y porcentajes dados en la memoria y reivindicaciones son en peso salvo indicación en contrario. Todas las designaciones de mallas de tamices responden a las normas estadounidenses salvo indicación en contrario.

20

#### EJEMPLOS 1-21

25 Estos ejemplos indican como puede conseguirse una gran resistencia en caliente con un material de partida que comprende un grano de magnesia con una relación molar de CaO/SiO<sub>2</sub> baja y conteniendo un elevado porcentaje en peso de boro (superior a 0,1 %). La composición química del grano de magnesia de partida, en porcentaje en peso, es

30 la siguiente: 0,58 % de SiO<sub>2</sub>, 0,30 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,23 % de

1  $Al_2O_3$ ; 0,75 % de CaO; 97,8 % de MgO y 0,14 % de  $B_2O_3$ . El  
material de partida tiene una relación molar de CaO/SiO<sub>2</sub>  
de 1,29, unas pérdidas por ignición del 0,19 % y contiene  
5 una distribución de tamaños de partícula que produce una  
masa estrechamente empaquetada. Contiene 65 % en peso de un  
material de 14 x 35 mallas y 35 % de una fracción fina en  
la que el 80 % es de -325 mallas.

10 La relación molar CaO/SiO<sub>2</sub> de la fracción fina  
se aumenta hasta las cantidades indicadas en la Tabla I pa-  
ra cada muestra por adición de wolastonita ( $CaSiO_3$ ) y  
CaCO<sub>3</sub> como partículas de -325 mallas. Después se añaden a  
las muestras finos de -325 mallas de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> suficientes pa-  
ra proporcionar un 1 % en peso de sodio, calculado sobre  
15 los óxidos, en cada composición. Las composiciones se con-  
figuran en cilindros de 1 pulgada (2,54 cm) de altura y  
1-1/8 pulgadas (28,57 cm) de diámetro y prensadas a  
15.000 psi (1051 kg/cm<sup>2</sup>), calcinadas a 3170°F (1742°C) y  
mantenidas a esta temperatura durante 3 horas.

20 La Tabla I dada a continuación muestra el conte-  
nido en fundente de la fracción fina, la relación CaO/SiO<sub>2</sub>  
de la fracción fina, la densidad aparente en crudo, la den-  
sidad aparente después de calcinar, la porosidad abierta  
y la resistencia a la trituración en caliente a 2800°F  
25 (1538°C) de las composiciones a las que se añade Na<sub>2</sub>O. La  
resistencia a la trituración en caliente refleja la fuerza  
necesaria para triturar el cilindro calcinado cuando se  
aplica una carga a lo largo del eje cilíndrico. En la Ta-  
bla I, el contenido en fundente refleja el porcentaje en  
30 peso de CaO y SiO<sub>2</sub> presentes en los finos.

TABLA I

1

Ej. n°	Densidad aparente en crudo	Densidad aparente calcinado	Porosidad %	Relación C/Si	% de fundente en finos	Resistencia a la trituración en caliente a 2800°F (1538°C)	(psi)	(kg/cm <sup>2</sup> )
5	1	2,84	2,83	18,9	1,29	1,33	1920	(1351)
	2	2,80	2,79	20,0	2,0	4,0	4928+	(346+)
	3	2,82	2,80	19,8	2,5	4,0	5000+	(351+)
	4	2,84	2,80	19,6	3,0	4,0	4632+	(325+)
	5	2,83	2,80	19,8	3,5	4,0	5000+	(351+)
10	6	2,81	2,78	20,2	4,0	4,0	4950+	(348+)
	7	2,82	2,79	20,1	4,5	4,0	4563+	(321+)
	8	2,83	2,80	19,7	5,0	4,0	4831+	(339+)
	9	2,85	2,82	19,4	2,0	4,5	4983+	(350+)
	10	2,80	2,77	20,7	2,5	4,5	4675+	(328+)
15	11	2,81	2,77	20,7	3,0	4,5	4920+	(346+)
	12	2,79	2,80	19,8	3,5	4,5	4720+	(332+)
	13	2,80	2,76	20,9	4,0	4,5	4970+	(349+)
	14	2,81	2,76	20,8	4,5	4,5	4408+	(310+)
	15	2,82	2,77	20,5	5,0	4,5	4213+	(296+)
20	16	2,76	2,76	21,2	2,0	5,0	4941+	(347+)
	17	2,77	2,75	21,4	2,5	5,0	4563+	(321+)
	18	2,75	2,74	21,8	3,0	5,0	5000+	(351+)
	19	2,75	2,74	21,8	3,5	5,0	4900+	(344+)
	20	2,75	2,74	21,7	4,0	5,0	4903+	(345+)
25	21	2,78	2,74	21,5	4,5	5,0	4406+	(310+)
	22	2,79	2,75	21,3	5,0	5,0	4380+	(308+)

30

Otra serie de materiales refractarios se prepara utilizando las técnicas antes descritas respecto a los Ejemplos 1-21, a excepción de que no se agrega carbonato sódico.

1 Las propiedades físicas correspondientes de los materiales refractarios producidos en esta serie de ensayos de control, sin adición de metal alcalino, se encuentran en la siguiente Tabla II.

5

TABLA II

Ej. n°	Densidad	Densidad	Porosi- dad %	Relación C/Si	% de fun- dente en finos	Resistencia a la trituración en caliente a	
	aparente en crudo	aparente calcinado				2800°F (psi)	(1538°C) (kg/cm <sup>2</sup> )
1	2,82	2,86	18,0	1,29	1,33	600	(42)
10	2,80	2,84	19,0	2,0	4,0	530	(37)
3	2,80	2,82	19,2	2,5	4,0	600	(42)
4	2,79	2,82	19,5	3,0	4,0	2200	(155)
5	2,80	2,82	19,5	3,5	4,0	2550	(179)
6	2,80	2,82	20,0	4,0	4,0	2375	(167)
15	2,79	2,80	20,5	4,5	4,0	2750	(193)
8	2,79	2,81	20,1	5,0	4,0	3250	(228)
9	2,79	2,82	19,1	2,0	4,5	450	(32)
10	2,79	2,82	18,9	2,5	4,5	475	(33)
20	2,79	2,80	19,4	3,0	4,5	775	(54)
12	2,79	2,81	19,4	3,5	4,5	2200	(155)
13	2,79	2,81	19,8	4,0	4,5	2375	(167)
14	2,78	2,80	20,3	4,5	4,5	2375	(167)
15	2,79	2,80	19,7	5,0	4,5	2020	(142)
25	2,79	2,82	19,4	2,0	5,0	425	(30)
17	2,79	2,81	19,8	2,5	5,0	425	(30)
18	2,78	2,80	20,0	3,0	5,0	1800	(126)
19	2,79	2,80	20,6	3,5	5,0	2500	(176)
20	2,78	2,80	20,7	4,0	5,0	3150	(221)
21	2,78	2,78	20,8	4,5	5,0	1950	(137)
30	2,77	2,78	20,8	5,0	5,0	1450	(102)

1

La mejora en la resistencia a la trituración en caliente a 2800°F (1538°C) conseguida mediante la incorporación de óxidos metálicos alcalinos a la colada que se calienta para producir refractarios de magnesia queda espectacularmente de manifiesto comparando los resultados de los Ejemplos 1-21 tabulados en la Tabla I con la serie correspondiente de ensayos en los que no se utilizó ningún óxido de metal alcalino, como muestra la Tabla II. La resistencia a la trituración en caliente de los productos obtenidos según la invención es considerablemente mayor que la de la composición de control en toda la gama de ensayos. La resistencia aumenta en un factor de 10 a unas relaciones de  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  entre 2 y 3 y en un factor de 2 aproximadamente a unas relaciones mayores de  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ .

5

10

15

Por lo tanto, los resultados de los Ejemplos 1 a 21 muestran claramente la producción de composiciones refractarias de gran resistencia en caliente a partir de granos de magnesia con un elevado contenido en  $\text{B}_2\text{O}_3$  y un bajo valor de la relación molar  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ , de acuerdo con esta invención.

20

25

La descripción detallada anterior ha sido dada solamente para mayor claridad de comprensión y no debe deducirse de la misma ninguna limitación innecesaria. Para los expertos en la técnica resultarán fácilmente evidentes algunas modificaciones del procedimiento y producto aquí descritos.

30

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de un artículo refractario de magnesia que posee buenas propiedades de resistencia a temperaturas elevadas, que consiste en mezclar partículas finas de un óxido metálico alcalino o de un compuesto metálico alcalino que se descompone para formar un óxido metálico alcalino durante la calcinación, con un grano de magnesia de partida que contiene de 92 a 99% de MgO y mas del 0,1% en peso de  $B_2O_3$ , para elevar el contenido en metal alcalino de la composición mezclada hasta un valor superior al 0,2% en peso, calculado sobre los óxidos y calcinar la mezcla.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que las partículas finas de un compuesto de sodio se encuentran en la composición mezclada en una porción comprendida entre 0,2 y 1% en peso, calculado como óxido.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2 en el que el contenido en sodio de la composición mezclada es de 0,4 a 0,6% en peso, calculado como óxido.

4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que la mezcla se calcina a una temperatura superior a 2800°F (1538°C).

5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, en el que la mezcla se calcina a una temperatura superior a 3000°F (1649°C).

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita por:  
UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN ARTICULO REFRACTARIO DE MAGNESIA.

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

Madrid, 13 de marzo de 1.975

BERNARDO UNGRIA

P.P. 

5

10

15

20

25

30