


REF.: USSN 476, 085

Int. Cl. 
C04B // F27 D; C21C

438144

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un^a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: GENERAL REFRACTORIES COMPANY

RESIDENCIA: 50 Monument Road, BALA GYNWYD, Pennsylvania

19004 Estados Unidos.

ENUNCIADO: UN METODO PARA LA PRODUCCION DE CUERPOS
REFRACTARIOS.

Prioridad: Patente estadounidense n. 476.085 del 3-6-74

l.a.



1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

Un ladrillo básico de baja porosidad, de 40 a 80 % de magnesita (periclasa) y 60 a 20 % de cromita, con una relación ponderal $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ superior a 1:1 y un porcentaje máximo de $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ del 5 %. Se consigue reducir más la porosidad cuando el contenido de finos de -100 mallas de los tamices Tyler en la mezcla de ingredientes de magnesita y cromita asciende, antes de la calcinación, a alrededor del 45 %, siendo la relación de cromita a magnesita (periclasa) del orden de 1:1.

10

COMPENDIO DE LA INVENCION

15

Esta invención se refiere a un cuerpo refractario básico que contiene periclasa y cromita y a un método de fabricación del mismo. En pocas palabras, se ha encontrado que se obtienen cuerpos refractarios básicos de mejor porosidad a partir de una mezcla de alrededor de 40 a 80 % en peso de magnesita calcinada (periclasa) con alrededor de 60 a 20 % de cromita, conteniendo la mezcla CaO y SiO_2 en una relación ponderal de 1:1 como mínimo y siendo el porcentaje total de CaO y SiO_2 del 5 % como máximo. Se obtiene una mejora adicional de la porosidad cuando en la mezcla hay presente de 20 a 45 % de finos de menos de 100 mallas (tamices Tyler), donde la relación de cromita a magnesita (periclasa) es de 1:1 como mínimo.

20

25

DESCRIPCION DETALLADA

30

Los ladrillos refractarios básicos se utilizan extensamente en la industria del acero, no solamente en los hornos Martin-Siemens y en los hornos de arco eléctrico sino también en las modernas tecnologías del acero tales como las operaciones de descarburización argon-oxígeno (DAO), descarbu



1 rización con oxígeno a vacío (DOV) y desgasificación a vacío.
Además, los ladrillos refractarios básicos se utilizan en
los hornos empleados en otras industrias tales como metales
no férreos, especialmente cobre, y en la industria de produc-
5 tos rocosos (cemento Portland y cal).

Convencionalmente, los ladrillos refractarios básicos
para estas aplicaciones se han construido a partir de magne-
sita calcinada (periclasa) y cromita natural o beneficiada,
machacadas hasta ciertas fracciones de tamaños y después mez-
10 cladas con un aglutinante, moldeadas a la forma deseada y
utilizadas sin quemar o después de la calcinación. Durante
la pasada década, se han empleado materias primas de mayor
pureza y calcinaciones a temperaturas más altas para obtener
ladrillos mejorados de módulo en caliente y resistencia a la
15 compresión en caliente más elevados, garantizados por una
unión directa mejorada. Sin embargo, estos ladrillos adolecen
de un importante inconveniente: tienen una porosidad relati-
vamente alta. Los ladrillos comerciales de MgO-cromita de
unión directa tienen una porosidad aparente de 16-19 %. Como
20 es sabido, la resistencia a la erosión por las escorias en
una clase dada de ladrillos es inversamente proporcional a
la porosidad del ladrillo, de manera que al disminuir la po-
rosidad aparente aumenta la resistencia a las escorias. La
erosión producida por las escorias es un factor importante en
25 el desgaste del material refractario en todas las aplicacio-
nes de los ladrillos refractarios u otras formas.

Hasta ahora no se ha encontrado ningún medio práctico
para reducir la porosidad aparente de los ladrillos de magne-
sita-cromita directamente unidos. La elevada porosidad es el
30 resultado de la expansión del ladrillo durante la calcinación,



1 que es producida por las reacciones entre el óxido de magne-
sio y los constituyentes de espinela de la cromita. La adición
de fundentes o auxiliares de sinterización para reducir la
porosidad es contraproducente ya que éstos reducirían la pu-
5 reza del ladrillo y afectarían a las propiedades de resis-
tencia.

Se sabe que utilizando unos pre-reaccionados o fundi-
dos, (véanse las patentes estadounidenses 3.116.156 y
3.328.183, por ejemplo) se reduce la porosidad aparente y aumen-
10 ta en consecuencia la resistencia a las escorias pero el pro-
cedimiento para fabricar el refractario hace que el uso de
estos ladrillos sea antieconómico en muchos casos.

Los ladrillos refractarios u otros cuerpos refracta-
rios de esta invención están constituidos esencialmente por
15 una magnesita calcinada con un contenido preferido en MgO de
alrededor del 95 % y una relación CaO:SiO₂ de 2:1 como mínimo
y preferiblemente de 2,5:1 como mínimo y una cromita con un
bajo contenido en sílice, preferiblemente inferior a 1,5 %.
La relación de CaO:SiO₂ en el ladrillo, combinando las rela-
20 ciones de dichos componentes en los componentes magnesita
(periclasa) y cromita, es como mínimo de 1:1 y preferiblemen-
te como mínimo de 1,3:1; el contenido máximo de CaO y SiO₂ en
el ladrillo es alrededor del 5 % y puede ser solamente del
1,5 % o, en el caso de las magnesitas de gran pureza, puede
25 ser tan bajo como 1 %.

En las combinaciones para ladrillos pueden emplearse
relaciones mayores de CaO:SiO₂, tales como 2,5 o 3:1. Sin em-
bargo, a mayores concentraciones de CaO y SiO₂, la relación
máxima permisible de CaO:SiO₂ se limita a no más de 2,5:1.

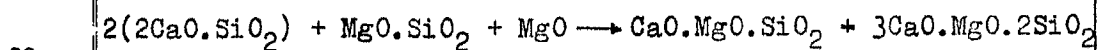
30 Los ladrillos con composiciones comprendidas dentro



1978

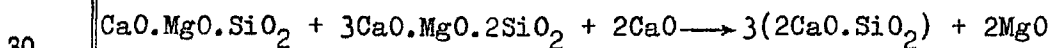
1 de estos límites generalmente presentan cierta **contracción** duran-
te la calcinación a alta temperatura, dando lugar a caracte-
rísticas de baja porosidad aparente en el producto. Sin pre-
tender quedar limitados por ninguna teoría, se cree que los
5 resultados beneficiosos se consiguen gracias a la interacción
entre los silicatos de elevada relación $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ de la por-
ción MgO de la mezcla con los silicatos (baja relación $\text{CaO}:\text{SiO}_2$)
de la porción de cromita de la mezcla. Se forman silicatos de
punto de fusión relativamente bajo en las fases intermedias
10 de la calcinación, produciendo la contracción y densificación
del cuerpo refractario. Durante las fases finales de la cal-
cinación, a medida que se va llegando al equilibrio de compo-
sición, se forman silicatos de gran poder refractario que son
necesarios para las propiedades a alta temperatura del pro-
15 ducto.

Las reacciones intermedias que conducen a la contrac-
ción y densificación del cuerpo durante la calcinación pueden
ser descritas por la siguiente reacción de silicatos:



El $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ es nativo en magnesita y el $\text{MgO}.\text{SiO}_2$ es
nativo en la cromita; las especies formadas tienen puntos de
fusión bajos y producen la contracción y densificación duran-
te las fases iniciales de calcinación.

25 Durante las fases finales de calcinación, una nueva
cantidad de los compuestos ricos en cal (CaO) de la fracción
de magnesita más grosera reacciona con los productos de reac-
ción intermedios para formar $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ y MgO (periclasa) re-
fractarios, de acuerdo con la siguiente ecuación:



Se consigue una mejora adicional en la reducción de la



1976

1 porosidad aparente y en el aumento de la resistencia a las
escorias mediante la selección apropiada del tamaño de par-
tícula de los componentes y de la relación de los finos de
cromita a finos de magnesita (periclasa). En los ladrillos
5 convencionales de unión directa de magnesita-cromita, la frac-
ción fina de los ingredientes habitualmente está constituida
por magnesita molida a bolas sin adición deliberada de cromi-
ta muy fina. Se ha encontrado que la adición de finos de cro-
mita favorece la densificación, reduciendo la porosidad apa-
10 rente y aumentando la resistencia a las escorias. La mejora
resulta visible con pequeñas adiciones de finos de cromita,
por ejemplo alrededor del 5 %, pero es marcada cuando la re-
lación de cromita a magnesita en la porción de finos de la
mezcla es como mínimo de 1:1, siendo la relación preferida
15 de 2:1. En el sentido utilizado aquí, el término "finos" se
refiere a la parte del lote con un tamaño de partícula infe-
rior a 100 mallas (tamices Tyler) o menor de 0,149 mm. Los
finos pueden ser obtenidos por cualquier método convencional.
Los finos de magnesita calcinada se han obtenido por molien-
20 da a bolas, mientras que los finos de cromita se han obtenido
por molienda a bolas hasta una distribución de tamaños de 50-
90 % - 325 mallas o por molienda mediante energía fluída has-
ta 5 micras o menos o por co-molienda con magnesita hasta que
el 90 % es inferior a 100 mallas.

25 Los siguientes ejemplos ilustran mejor la invención.

EJEMPLOS 1 y 2

El Ejemplo 1 sigue las enseñanzas de la técnica ante-
rior; el Ejemplo 2 sigue las enseñanzas de esta invención.

30 Se preparan cargas para ladrillos utilizando materias
primas de las siguientes composiciones (%):



	<u>Magnesita A</u>	<u>Magnesita B</u>	<u>Cromita A</u>	
1	SiO ₂	0,7	1,2	2,5
	Fe ₂ O ₃	0,3	0,2	25,3
	Al ₂ O ₃	0,3	0,1	16,2
5	Cr ₂ O ₃	-	-	44,9
	CaO	0,7	2,8	0,2
	MgO	98,0	95,7	10,9

10 Se prepara una carga para ladrillos para el Ejemplo 1 empleando 60 % de magnesita A (de la que el 25 % son finos molidos a bolas¹ y el 35 % son partículas groseras²) y 40 % de cromita A con un tamaño de grano de -28 mallas (tamices Tyler). La mezcla se templea con un aglutinante de lignosulfonato y se prensa en forma de ladrillos por el método convencional y se calcina a temperaturas de 2900°F, 2980°F y 3100°F (1593°C, 1638°C y 1704°C).

15 Los ladrillos del Ejemplo 2 se preparan exactamente de la misma manera que en el Ejemplo 1, a excepción de que se utiliza magnesita B en lugar de magnesita A.

	<u>Ejemplo 1</u>	<u>Ejemplo 2</u>	
20	Relación CaO:SiO ₂	0,35:1	1,02:1
	<u>Después de calcinar a 2900°F (1593°C)</u>		
	Variación de volumen por calcinación, %	+2,2	+2,3
	Densidad aparente, g/cc	3,11	3,06
25	Porosidad aparente, %	16,5	17,9
	Módulo de ruptura, psi (kg/cm ²)	525 (36,9)	1555 (109,3)
	Resistencia al aplastamiento, psi (kg/cm ²)	2820 (198,3)	2550 (179,3)

- 30 1) por debajo de 100 mallas Tyler
2) por encima de 100 mallas Tyler



1 plos 1 y 2; la cromita utilizada tiene la siguiente composición química (%):

		<u>Cromita B</u>	
	SiO ₂		0,7
5	Fe ₂ O ₃		26,0
	Al ₂ O ₃		15,9
	Cr ₂ O ₃		46,4
	CaO		0,2
	MgO		10,8

10 Las composiciones de la mezcla y las propiedades de los ladrillos son las siguientes:

<u>Composición de la mezcla, %</u>		<u>Ej. 3</u>	<u>Ej. 4</u>	<u>Ej. 5</u>	<u>Ej. 6</u>
	Magnesita A - groseros	40	-	-	-
	finos	15	-	-	-
15	Magnesita B - groseros	-	40	42,5	47,5
	finos	-	15	15	10
	Cromita B - 28 mallas	35	35	27,5	22,5
	finos	10	10	15	20
20	CaO/SiO ₂	0,68	1,67	1,72	1,72

Propiedades

	Densidad aparente, g/cc	3,16	3,27	3,29	3,30
	Porosidad aparente, %	17,7	14,7	14,0	13,1
25	Módulo de ruptura en caliente, psi (kg/cm ²)				
	a 2700 ^o F (1482 ^o C)	360(25,3)	365(25,7)	565(39,7)	435(30,6)
	a 2900 ^o F (1593 ^o C)	190(13,4)	155(10,9)	260(18,3)	NA

Los ladrillos del Ejemplo 3 presentan una apreciable expansión del volumen por calcinación mientras que los de los Ejemplos 4 a 6 no la presentan.

30 Se observan otros beneficios adicionales en los Ejem



1 plos 5 y 6 aumentando la relación de finos de cromita a fi-
5 nos de magnesita molidos a bolas desde 10:15 (Ejemplo 4) has-
ta 15:15 (Ejemplo 5) y 20:10 (Ejemplo 6). El módulo en calien-
te permanece inalterado o es mejorado mediante nuestra nue-
va composición.

10 Sobre los ladrillos del Ejemplo 5 se realizan unos
ensayos giratorios dinámicos con escorias empleando una esco-
ria bastante ácida como la que se produce en algunas de las
modernas vasijas de fabricación de acero, siguiendo los pro-
cedimientos experimentales indicados en la obra de Cash,
"Measuring Refractory Resistance to Hot Slags", Ceramic Age,
Agosto 1966, págs. 20-29.

La composición de la escoria era la siguiente:

15	54 %	SiO ₂
	27 %	CaO
	5 %	Fe ₂ O ₃
	4 %	Al ₂ O ₃
	5 %	MgO
20	5 %	MnO

25 "Se introducen continuamente alrededor de 10 libras
(4,5 kg) de escoria sobre el ladrillo de ensayo a 3100^oF
(1704^oC). El ladrillo de ensayo está situado junto a un la-
drillo convencional unido directamente con lo que reciben un
tratamiento idéntico. El grado de erosión relativo (pérdida
de espesor del ladrillo debida a la acción de la escoria) del
ladrillo del Ejemplo 5 es 63 cuando el ladrillo de control
(convencionalmente unido de forma directa de la misma clase
de MgO) recibe un grado de erosión arbitrariamente elegido
de 100.

30



EJEMPLOS 7 y 8

1

De forma similar a los ejemplos anteriores, se moldean unas barras de ladrillo con una composición del tipo de 50 % de MgO, empleando 52,5 % de magnesita B y 47,5 % de cromita B como materias primas. La relación de finos de cromita a finos de magnesita es de 22,5:15 o 1,5:1. La única diferencia entre el Ejemplo 7 y el Ejemplo 8 es la adición de un 1 % de una solución acuosa concentrada de nitrato cálcico (150 g en 100 cc de agua) en la carga del Ejemplo 8. La relación calculada de CaO:SiO₂ de las composiciones de los Ejemplos 7 y 8 son, respectivamente, 1,63 y 1,80. Después de calcinar a 3200°F (1760°C), las porosidades aparentes respectivas son de 13,0 % y 11,6 %.

5

10

15

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

REIVINDICACIONES

1. Un método para la producción de cuerpos refractarios de óxido de magnesio-cromita, de baja porosidad, que consiste en:

20

a) mezclar alrededor de 40 % a 80 % de magnesita calcinada (periclasa) con alrededor de 60 % a 20 % de cromita para producir una mezcla al 100 % de magnesita y cromita;

b) conteniendo dicha mezcla finos y un total combinado de hasta alrededor de 5 % de CaO y SiO₂ en peso;

25

c) siendo la relación ponderal de CaO a SiO₂ de 1:1 como mínimo;

d) configurar dicha mezcla en cuerpos refractarios

y

e) calcinar dichos cuerpos a una temperatura de unos 2950°F (1621°C) como mínimo.

30



1

2. Un método según la Reivindicación 1, donde el porcentaje total de CaO y SiO_2 en la mezcla no es superior a 3,5 % aproximadamente.

5

3. Un método según la Reivindicación 1, donde la relación de CaO a SiO_2 es alrededor de 1,3:1 como mínimo.

4. Un método según la Reivindicación 2, donde la relación de CaO a SiO_2 es alrededor de 1,3:1 como mínimo.

10

5. Un método según la Reivindicación 1, donde por lo menos alrededor del 5 % de la cromita en la mezcla atraviesa un tamiz Tyler de 100 mallas.

15

6. Un método según la Reivindicación 1, donde los finos en la mezcla que atraviesa un tamiz Tyler de 100 mallas constituyen alrededor del 20 al 45 % del total y donde la relación ponderal de cromita a magnesita en los finos es de 1:1 como mínimo.


20

7. Un método según la Reivindicación 2, donde los finos en la mezcla que atraviesa un tamiz Tyler de 100 mallas constituyen alrededor del 20 al 45 % del total y donde la relación ponderal de cromita a magnesita en los finos es de 1:1 como mínimo.

25

8. Un método según la Reivindicación 4, donde los finos en la mezcla que atraviesa un tamiz Tyler de 100 mallas constituyen alrededor del 20 al 45 % del total y donde la relación ponderal de cromita a magnesita en los finos es de 1:1 como mínimo.

9. Un método según la Reivindicación 1, donde el contenido en CaO de la mezcla se aumenta por adición de un compuesto de calcio susceptible de descomponerse a la temperatura de calcinación para dar CaO .

 30

10. Un método según la Reivindicación 4, donde el



JUN. 1975

1 contenido en CaO de la mezcla se aumenta por adición de un compuesto de calcio susceptible de descomponerse a la temperatura de calcinación para formar CaO.

5 11. Un método según la Reivindicación 6, donde el contenido en CaO de la mezcla se aumenta por adición de un compuesto de calcio susceptible de descomponerse a la temperatura de calcinación para formar CaO.

10 12. Un método según la Reivindicación 7, donde el contenido en CaO de la mezcla se aumenta por adición de un compuesto de calcio susceptible de descomponerse a la temperatura de calcinación para formar CaO.

15 13. Un método según la Reivindicación 8, donde el contenido en CaO de la mezcla se aumenta por adición de un compuesto de calcio susceptible de descomponerse a la temperatura de calcinación para formar CaO.

14. Un método según la Reivindicación 4, donde la temperatura de calcinación es de 3100°F (1704°C) como mínimo.

15. Un método según la Reivindicación 8, donde la temperatura de calcinación es de 3100°F (1704°C) como mínimo.

20 16. Un método según la Reivindicación 6, donde la relación CaO:SiO₂ es alrededor de 1,7:1 y la relación de finos de cromita a finos de magnesita está comprendida entre 1:1 y 2:1 aproximadamente.

25 17. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita por UN METODO PARA LA PRODUCCION DE CUERPOS REFRACTARIOS.



1

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

5

Madrid, 2 de Junio de 1.975

BERNARDO UNGRIA

P-P.

10

15

20

25

30

