

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO 451.835	20 A 1
	22	FECHA DE PRESENTACION 24-9-76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
A 7569/75	3-10-75	Austria

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C04B	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE LADRILLOS REFRACTARIOS COCIDOS"

71 SOLICITANTE (S) VEITSCHER MAGNESITWERKE-ACTIEN-GESELLSCHAFT 1011 VIENNA, AUSTRIA	(J/17534)
---	-----------

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Schubertring 10-12, A 1011 Viena, Austria.

72 INVENTOR (ES) Dipl.-Ing.Dr.mont.Hans-Jürgen Gulas y Dipl.-Ing.Freimuth Haberl.
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	(P.- 63.951)
---	--------------

1 La invención se refiere a un procedimiento para
la fabricación de ladrillos refractarios cocidos, a partir
de una mezcla de magnesia sinterizada y de mineral de cro-
mo, y tiene como misión mejorar la resistencia en caliente
5 de tales ladrillos, pero al mismo tiempo obtener una buena
estabilidad frente a los cambios de temperatura.

Para la consecución de una elevada resistencia en
caliente, en el caso de ladrillos de magnesia-mineral de
cromo, es conocido añadir la cromita al material de magnesia
10 antes de la calcinación de sinterización, y someter la mez-
cla a una calcinación de sinterización conjunta a temperatu-
ras elevadas, superiores a 1700°C, de preferencia superio-
res a 2100°C. Con tal calcinación se lleva a una disolución
prácticamente completa de la cromita en la masa fundamental
15 de periclasa, y durante el enfriamiento subsiguiente, se se-
paran las espinelas de cromita recién formadas. La propor-
ción de los residuos de cromita, es decir, de los componen-
tes residuales del mineral de cromo utilizado originalmente,
de un material sinterizado preparado de este modo es, en el
20 caso de una proporción de magnesia - mineral de cromo de
60 : 40, como máximo de 10 % en volumen, pero por regla ge-
neral menos de 5 % en volumen. Los ladrillos que son fabri-
cados a partir de tal material sinterizado reaccionado pre-
viamente, por moldeo y nueva cocción, tienen un elevado gra-
25 do de uniones directas entre los cristales de periclasa y las
espinelas de cromita recién formadas, y se distinguen por una
elevada resistencia mecánica a la temperatura ambiente y en
especial a temperaturas elevadas, y por una buena estabili-
dad frente a escorias ácidas y básicas. Un inconveniente de
30 este procedimiento de fabricación son sin embargo los costos

1 elevados que resultan de la calcinación de sinterización con-
junta a temperatura elevada.

5 Es misión de la invención crear un procedimiento
de fabricación en el que el mineral de cromo sólo sea añ-
dido a la mezcla para ladrillos, teniendo los ladrillos ob-
tenidos resistencias en caliente y estabildades que corres-
pondan a las de ladrillos fabricados a partir de grano pre-
viamente reaccionado, sin que tengan que ser utilizados ma-
10 teriales fundamentales puros (magnesia sinterizada y mine-
ral de cromo).

De la memoria de patente de los Estados Unidos
3 535 134 es conocido un procedimiento para la fabricación
de ladrillos de magnesia-cromita aglutinados directamente,
que deben tener elevada resistencia en caliente y buena es-
15 tabilidad frente a escorias. En tal caso se mezclan y mol-
dean magnesia (periclasa) que contiene 10 a 20 % en peso de por-
ción fina inferior a 0,147 mm, teniendo la preferencia al me-
nos la mitad de esta porción fina una granulometría inferior
a 0,044 mm, con 15 a 25 % en peso de cromita finamente divi-
20 dida, que en su totalidad se presenta con la granulometría
inferior a 0,147 mm y al menos con la mitad en una granulo-
metría inferior a 0,044 mm, y con 1 a 5 % en peso de un
aglutinante en frío, y los cuerpos moldeados obtenidos se
someten a cocción a una temperatura de al menos 1.650°C, de
25 preferencia de al menos 1700°C. Sin embargo, tales ladri-
llos poseen una estabilidad frente a los cambios de tempe-
ratura insuficiente, y la proporción de cromita es demasia-
do escasa para la consecución de los mejores resultados en
cuanto a estabilidad frente a las escorias. No obstante, si
30 según el procedimiento conocido se eleva la proporción de

1 cromita, se produce una apreciable disminución de las propiedades de resistencia en caliente. Además, para la porción de magnesia se exige un contenido de MgO de al menos 95 % en peso.

5 Según el procedimiento conocido de la memoria de patente de los Estados Unidos 3 321 322, una mezcla de cromita y de granos de magnesia es moldeada para obtener ladrillos, y éstos son cocidos a una temperatura tan elevada que los granos de cromita se disuelven en la periclasa en forma de una solución sólida, y durante el enfriamiento se separa la espinela de cromita recién formada. Puesto que la disolución de la cromita se inicia sólo a temperaturas superiores a aproximadamente 1.870°C, para este procedimiento son necesarias temperaturas de cocción de los ladrillos de 1930 a 2090°C. La constitución de los granos de la mezcla de partida de magnesia-cromita se ajusta de modo que se logre una densidad de consolidación óptima, no diferenciándose entre la constitución de los granos de magnesia y de los de cromita, y la mezcla contiene, por ejemplo, alrededor de 38 % en peso de porción fina inferior a 0,15 mm. Para la porción de magnesia se prefiere un contenido de MgO de por lo menos 96 % en peso.

25 Además, de la memoria de patente austriaca 202506 es conocido un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados de magnesia-cromita, en el que se parte de una cantidad inicial de 70 - 80 % en peso de magnesia sinterizada y por lo menos 20 % en peso de mineral de cromo, teniendo el mineral de cromo en su totalidad una granulometría inferior a 0,2 mm, y conteniendo más de 40% en peso, convenientemente mas de 70 % en peso, de porción fina infe-

30

rior a 0,06 mm. La magnesia sinterizada utilizada consta de 10 a 50 % en peso de grano grueso, con la granulometría de 1,7 a 4,5 mm; el resto de la magnesia sinterizada se presenta con una granulometría de 0 a 1,5 mm. Los cuerpos moldeados pueden ser cocidos a una temperatura no indicada con más detalle. La estabilidad frente a los cambios de temperatura debe obtenerse por el grano grueso de magnesia mencionado, pero esto sólo se logra de un modo insuficiente. También respecto a las propiedades de resistencia en caliente, los ladrillos conocidos no son satisfactorios.

Por consiguiente es misión de la invención mejorar la resistencia en caliente y la estabilidad frente a los cambios de temperatura de ladrillos de magnesia-cromita, sin que tengan que utilizarse temperaturas de cocción extremadamente elevadas, como son necesarias en el caso de procedimientos conocidos.

Para la consecución de esta misión se parte de un procedimiento para la fabricación de ladrillos refractarios cocidos a partir de una mezcla de magnesia sinterizada y mineral de cromo, conteniendo ambos materiales de partida granos finos inferiores a 0,15 mm, por moldeo de la mezcla para obtener ladrillos y cocción de los ladrillos a una temperatura de por lo menos 1700°C. La invención está caracterizada porque la magnesia sinterizada se emplea con una proporción de 2 a 10 % en peso, referido a la mezcla, con el tamaño de granos hasta de 0,1 mm, teniendo al menos el 70 % en peso de esta porción un tamaño de granos inferior a 0,06 mm, porque el mineral de cromo se emplea en la mezcla en una cantidad de 26 a 56 % en peso, y tanto en una granulometría gruesa de 0,5 a 5 mm, de preferencia de 0,7 a 2 mm,

1 en una cantidad de 10 a 40% en peso del mineral de cromo,
como también en una granulometría fina de hasta 0,1 mm en
una cantidad de 90 a 60 % en peso del mineral de cromo,
siendo la proporción de esta granulometría que es inferior
5 a 0,06 mm al menos de 70% en peso, y porque la cocción de
los ladrillos se lleva a cabo a una temperatura de 1.700
a 1.900°C, de preferencia de 1700 a 1850°C.

Por la utilización de la porción principal de la
cromita en un grado de molienda fina de 0 a 0,1 mm, estan-
10 do presente al menos el 70 % en peso de la cromita en una
granulometría inferior a 0,06 mm, se logra un importante
aumento de las superficies de reacción entre la cromita
y la magnesia. Con ello se llega a una disolución amplia
de la porción fina de la cromita en la periclasa, ya a tem-
15 peraturas de cocción de los ladrillos de 1700 a 1850°C, o
hasta 1900°C. No son necesarias temperaturas de cocción
extremadamente elevadas, superiores a 1900°C, cuya conse-
cución va unida a costos elevados, por ejemplo por la ne-
cesidad del empleo de oxígeno. Por el hecho de que también
20 una porción de 2 a 10 % en peso de la magnesia sinterizada
utilizada se presenta en un grado de molienda fina de 0 a
0,1 mm, teniendo de nuevo al menos 70 % en peso de esta
porción fina un tamaño de granos inferior a 0,06 mm, se
llega a un nuevo reforzamiento de la reacción entre el mi-
25 neral de cromo y la magnesia, con lo que se alcanza un ele-
vado grado de unión directa entre la cromita y la pericla-
sa, así como entre los granos de periclasa entre sí, y se
mejoran las propiedades de resistencia en caliente de los
ladrillos.

30 Un ladrillo cuya proporción total de mineral de

1 cromo estuviera en la finura dada, tendría ciertamente una
resistencia en caliente muy elevada, pero la estabilidad
frente a los cambios de temperatura sería completamente
insuficiente. Por consiguiente, según la invención, una por-
5 ción de 10 a 40% en peso del mineral de cromo se utiliza en
una granulometría gruesa de 0,5 a 5 mm, de preferencia de
0,7 a 2 mm, con lo que se logra una buena estabilidad fren-
te a los cambios de temperatura. La reducción de la resis-
tencia en caliente provocada por ello, frente a la de un
10 ladrillo sin tal grano grueso de mineral de cromo, es sólo
pequeña y puede admitirse.

Con objeto de conseguir valores óptimos de la re-
sistencia en caliente, de la estabilidad frente a los cambios
de temperatura y de la estabilidad frente a escorias, el mi-
15 neral de cromo se utiliza en la mezcla de partida convenientemente
en una cantidad de 35 a 56 % en peso.

En el caso del procedimiento según la invención
se pueden utilizar los minerales de cromo refractarios ha-
bituales buenos, es decir los que tienen un contenido de
20 Cr_2O_3 de 45 a 57 % en peso. Esto significa que la magnesia
sinterizada y el mineral de cromo son utilizados en la mez-
cla de partida convenientemente en una proporción tal que
la mezcla tenga un contenido de Cr_2O_3 de alrededor de 15 a
25 % en peso, de preferencia de alrededor de 20 a 25 % en
25 peso.

Para el componente magnesia entran en considera-
ción magnesia sinterizada obtenida a partir de magnesitas
naturales pobres en hierro y ricas en hierro, magnesia de
agua marina pobre en hierro, y tipos sintéticos de magne-
30 sia sinterizada, así como mezclas de diferentes tipos de mag-

nesia sinterizada. Sin embargo, es una ventaja de la invención que no necesitan establecerse requisitos especiales respecto a la pureza de la magnesia sinterizada. Así, se puede utilizar convenientemente la magnesia sinterizada con un contenido de MgO de 88 a 94 % en peso y con un contenido de Fe₂O₃ de al menos 3 % en peso. Sin embargo, para la consecución de una resistencia en caliente excelente es necesario mantener pequeño el contenido de CaO y de SiO₂ en los materiales de partida, para alcanzar en el ladrillo un contenido de CaO + SiO₂ de como máximo 6 % en peso, de preferencia de como máximo 4 % en peso.

En la cocción, los ladrillos son sometidos a la temperatura de cocción antes mencionada, convenientemente durante aproximadamente 4 horas, no incluyéndose en ellas los tiempos de calentamiento y de enfriamiento.

Los siguientes ejemplos de realización y ensayos de comparación ilustran más detalladamente la invención:

Ejemplo 1 :

Se utilizaron materiales de partida con el siguiente análisis químico:

	Magnesia sinterizada	Mineral de cromo
SiO ₂	0,3 % en peso	3,0 % en peso
Al ₂ O ₃	0,4 "	13,5 "
Fe ₂ O ₃	6,5 "	15,0 "
CaO	1,7 "	0,3 "
MnO	0,7 "	-
MgO	90,4 "	15,0 "
Cr ₂ O ₃	-	53,2 "

A partir de estos materiales se prepararon mezclas para ladrillos, cada una de ellas con una proporción en peso de

magnesia sinterizada/mineral de cromo de 60/40, con la siguiente estructura de granos (en % en peso):

Variante	A	B	C	D
Magnesia sinterizada 1 - 3 mm	35	35	35	35
Magnesia sinterizada 0,1 - 1 mm	20	20	25	-
Magnesia sinterizada 0 - 0,1 mm	5	5	-	25
Mineral de cromo 0,7 - 1,5 mm	10	-	-	10
Mineral de cromo 0 - 0,7 mm	-	-	-	30
Mineral de cromo 0 - 0,1 mm	30	40	40	-

En el caso de ambas fracciones de 0 - 0,1 mm, la proporción inferior a 0,06 mm estaba en cada caso en el intervalo de 75 a 80 % en peso.

Los componentes se mezclaron de modo habitual, con adición de 4 % en peso de solución de sal amarga (sulfato de magnesio hidratado) de 26° Beaumé como aglutinante, se moldearon por compresión, en una prensa de matrices con una presión de compresión de aproximadamente 1100 kp/cm² para formar ladrillos y éstos fueron cocidos a una temperatura de 1800°C durante 4 horas. Con los ladrillos cocidos se determinaron los siguientes valores de medición:

Variante	A	B	C	D
Resistencia a la compresión a temperatura ambiente kp/cm ²	555	675	670	435
Resistencia a la compresión a 1600°C kp/cm ²	93	135	105	39
Densidad aparente g/cm ³	3,08	3,12	3,11	3,12
Porosidad % en volumen	19,3	18,3	18,4	18,6
Estabilidad frente a los cambios de temperatura Ciclos de enfriamiento rápido hasta la rotura	58; 44	4; 1	1; 0	>100; >100

Se aprecia que la variante A, según la invención, al contrario que las variantes de comparación B, C, D, tiene valores óptimos tanto de la resistencia en caliente como también de la estabilidad frente a los cambios de temperatura.

Ejemplo 2

Como materiales de partida sirvieron una magnesia sinterizada con la composición indicada en el ejemplo 1, y un mineral de cromo con el siguiente análisis químico:

SiO ₂	1,0 % en peso
Al ₂ O ₃	13,0 "
Fe ₂ O ₃	23,0 "
CaO	0,1 "
MgO	12,4 "
Cr ₂ O ₃	50,5 "

Se prepararon mezclas para ladrillos con la siguiente estructura de granos (en % en peso):

Variante		A	B	C
Magnesia sinterizada	1 - 3 mm	35	35	35
Magnesia sinterizada	0,1 - 1 mm	17	17	-
Magnesia sinterizada	0 - 0,1 mm	8	8	25
Mineral de cromo	0,7 - 1,5 mm	8	-	-
Mineral de cromo	0,1 - 1 mm	-	10	40
Mineral de cromo	0 - 0,1 mm	32	30	-

A partir de estos componentes se fabricaron, del mismo modo que en ejemplo 1, ladrillos cocidos con los que se determinaron los siguientes valores de medición:

Variante	A	B	C
Resistencia a la compresión a temperatura ambiente kp/cm^2	510	580	330
Resistencia a la compresión a 1600°C kp/cm^2	97	105	61
Densidad aparente g/cm^3	3,18	3,21	3,15
Porosidad % en volumen	17,7	17,6	18,9
Estabilidad frente a los cambios de temperatura Ciclos de enfriamiento rápido hasta la rotura	>100; 58	1; 5	72; 79

Se aprecia de nuevo la optimización de las propiedades en el caso de la variante A, según la invención, al contrario que las variantes de comparación B, C. En general, los ladrillos fabricados por el procedimiento según la invención tienen una resistencia a la compresión en caliente, a 1600°C , de por lo menos 60 kp/cm^2 , y en parte considerablemente superior.

REIVINDICACIONES

Los puntos de Invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1.- Procedimiento para la fabricación de ladri-

llos refractarios cocidos a partir de una mezcla de magnesia sinterizada y mineral de cromo, teniendo ambos materiales de partida granos finos inferiores a 0,15 mm, por moldeo de la mezcla para formar ladrillos y cocción de los ladrillos a una temperatura de por lo menos 1700°C, caracterizado porque la magnesia sinterizada se utiliza con una porción de 2 a 10 % en peso, referido a la mezcla, con el tamaño de granos de hasta 0,1 mm, teniendo al menos el 70 % de esta porción un tamaño de granos inferior a 0,06 mm, porque el mineral de cromo se utiliza en la mezcla en una cantidad de 26 a 56 % en peso, y tanto en un grano grueso de 0,5 a 5 mm, de preferencia de 0,7 a 2 mm, en una cantidad de 10 a 40 % en peso del mineral de cromo, como también en un grano fino de hasta 0,1 mm en una cantidad de 90 a 60 % en peso del mineral de cromo y siendo la proporción de este grano que es inferior a 0,06 mm al menos un 70 % en peso, porque la cocción de los ladrillos se lleva a cabo a una temperatura de 1700 a 1900°C, de preferencia de 1700 a 1850°C.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el mineral de cromo se utiliza con un contenido de Cr_2O_3 de 45 a 57 % en peso.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque el mineral de cromo se utiliza en la mezcla en una cantidad de 35 a 56 % en peso.

4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la magnesia sinterizada y el mineral de cromo se utilizan en la mezcla en una proporción tal que la mezcla tiene un contenido de Cr_2O_3 de alrededor de 15 a 25 % en peso, de preferencia de alrededor

de 20 a 25 % en peso.

5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la magnesia sinterizada se utiliza con un contenido de MgO de 88 a 94 % en peso.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque la magnesia sinterizada se utiliza con un contenido de Fe_2O_3 de al menos 3 % en peso.

7ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque los ladrillos son sometidos a la temperatura de cocción de ladrillos durante aproximadamente 4 horas.

8ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque la magnesia sinterizada y el mineral de cromo se utilizan con contenidos de CaO y de SiO_2 tan pequeños que el contenido de $CaO + SiO_2$ en los ladrillos es como máximo de 6 % en peso, de preferencia como máximo de 4% en peso.

9ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE LADRILLOS REFRACTARIOS COCIDOS".

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

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

Madrid, 16. OCT. 1973

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por poder