



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



①① Número de publicación: **2 143 369**

②① Número de solicitud: 009701155

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>: C04B 7/32

①②

PATENTE DE INVENCION

B1

②② Fecha de presentación: **28.05.1997**

④③ Fecha de publicación de la solicitud: **01.05.2000**

Fecha de concesión: **24.10.2000**

④⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **01.01.2001**

④⑤ Fecha de publicación del folleto de patente:  
**01.01.2001**

⑦③ Titular/es:  
**Consejo Superior Investigaciones Científicas  
c/ Serrano 117  
28006 Madrid, ES**

⑦② Inventor/es: **Aza Moya, Antonio Heliodoro de;  
Pena Castro, María del Pilar;  
Torrecillas San Millán, Ramón y  
Aza Pendas, Salvador de**

⑦④ Agente: **No consta**

⑤④ Título: **Cementos refractarios aluminosos conteniendo espinela y procedimiento de obtención.**

⑤⑦ Resumen:

Cementos refractarios aluminosos conteniendo espinela y procedimiento de obtención.  
Cementos aluminosos de fraguado hidráulico conteniendo fundamentalmente monoaluminato cálcico (CA) y espinela (AM) así como pequeñas cantidades de dialuminato cálcico (CA<sub>2</sub>) y/o C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> con pequeñas cantidades de fase vítrea como consecuencia de la presencia de impureza en las materias primas, mediante la sinterización reactiva de dolomía y alúmina o mezclas de óxidos, hidróxidos y/o carbonatos de magnesio, aluminio y calcio, o por electrofusión de las mezclas y su desvitrificación controlada a temperaturas comprendidas entre 1300 y 1550°C

ES 2 143 369 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

## DESCRIPCION

Cementos refractarios aluminosos conteniendo espinela y procedimiento de obtención.

**Sector de la técnica**

Materiales refractarios de aplicación en la industria del cemento, del vidrio y de la siderurgia.

**Estado de la técnica**

Durante los últimos años se vienen utilizando materiales refractarios con adiciones de espinela como recubrimientos refractarios en numerosas aplicaciones, tales como: en la industria del cemento, del vidrio y siderúrgica. En este último caso, la utilización en las cucharas de colada de revestimientos monolíticos de materiales de alta alúmina con adiciones de espinela sintética, ha traído consigo un importante avance, tanto en el tiempo de vida de las cucharas como en la calidad del acero producido. Así, investigadores japoneses han mostrado que teniendo en cuenta todos los costes de operación relativos al uso de cucharas (revestimiento refractario y su recuperación después de uso, costes de personal, reparaciones, número de cucharas en rotación, etc.) al cambiar los refractarios de dolomía por recubrimientos refractarios monolíticos de alta alúmina con adiciones de espinela se obtienen reducciones en los costes promedio entre el 20 y el 30 %, siendo la reducción en el consumo específico de refractario del 10 %.

Hasta el momento, estos hormigones refractarios monolíticos de alta alúmina se preparan utilizando alúminas calcinadas, alúmina tabular y/o alúminas electrofundidas o sus mezclas, con diversas granulometrías, empleando como fase conglomerante, de fraguado hidráulico cementos aluminosos de alto contenido en alúmina, cuyas principales fases constituyentes son el monoaluminato de calcio ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4 = \text{CA}$ ) y el dialuminato de calcio ( $\text{CaAl}_2\text{O}_7 = \text{CA}_2$ ), y adiciones de espínelas sintéticas de composición variable, bien enriquecidas en  $\text{MgO}$  ( $\cong 66\%$  en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), bien enriquecidas en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\cong 91\%$  en peso de alúmina) o bien de composición estequiométrica (78 % en peso de alúmina).

El principal problema de estos materiales es el alto precio de las espínelas sintéticas en el mercado mundial, generalmente obtenidas por sinterización o por electrofundición de mezclas de alúmina y magnesia de diversos orígenes.

El proceso que se propone en la presente patente permite la obtención, siguiendo un proceso similar al utilizado en la producción de cementos refractarios de aluminatos cálcicos con altos contenidos en alúmina, de cementos refractarios de aluminatos cálcicos conteniendo espinela, utilizando, para ello, materias primas de bajo coste tales como: dolomitas, calizas, magnesitas, óxidos y/o hidróxidos de calcio, magnesio y/o aluminio o sus mezclas adecuadas y alúmina, lo que abarata considerablemente el coste de la fabricación de los mencionados materiales refractarios de alta alúmina, ya que el cemento obtenido en este proceso, de costo similar o menor al de obtención de los cementos refractarios aluminosos utilizados actualmente, contiene ya la fase espinela. Por otro lado, la distribución de la espinela en la matriz del refractario, al utilizar este nuevo cemento,

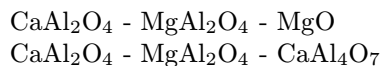
será mucho más homogénea con lo que se mejora el rendimiento en servicio del material.

**Descripción de la invención**

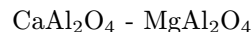
Esta invención consiste en un procedimiento para la obtención de cementos refractarios aluminosos de alto contenido en alúmina, de fraguado hidráulico, conteniendo fundamentalmente: monoaluminato cálcico ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4 = \text{CA}$ ) y espinela ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4 = \text{MA}$ ) y adicionalmente pequeñas cantidades de dialuminato cálcico ( $\text{CaAl}_4\text{O}_7 = \text{CA}_2$ ) y/o periclasa ( $\text{MgO}$ ) así como pequeñas cantidades de fase vítrea procedente de las impurezas de las materias primas, mediante la sinterización reactiva de mezclas de dolomía y alúmina o de las mezclas de óxidos y/o hidróxidos de magnesio, aluminio y calcio y/o carbonatos de magnesio y calcio y alúmina a temperaturas comprendidas entre 1300 y 1550°C, o por electrofundición de dichas mezclas y su desvitrificación controlada así como por otros procedimientos de síntesis tales como plasma "spray" reacciones autopropagadas a alta temperatura (SHS), etc.

La fase vítrea puede, en algunos casos, desvitrificar dando pequeñas cantidades de heptaaluminato, dodecalcico ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} = \text{C}_{12}\text{A}_7$ ) fase en no equilibrio.

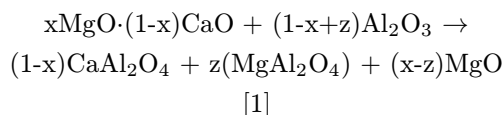
Todas las composiciones patentadas según este procedimiento se sitúan dentro del diagrama de fases ternario  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ - $\text{CaO}$  estudiado por los autores (Figura 1) y pueden estar situadas dentro de los siguientes triángulos de compatibilidad:



O bien en la línea de conexión:

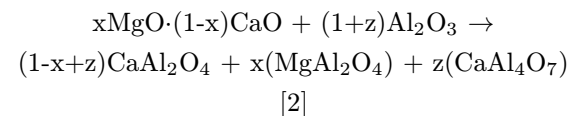


El proceso de sinterización reactiva para la obtención de los cementos conteniendo espinela dentro del triángulo de compatibilidad en estado sólido  $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$ , tiene lugar según la reacción:



Donde  $x$  es  $> 0$  y  $< 1$  y  $z$  es  $> 0$  y  $\leq x$ . Las composiciones obtenidas mediante esta formulación están comprendidas en el mencionado triángulo de compatibilidad en estado sólido  $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$ .

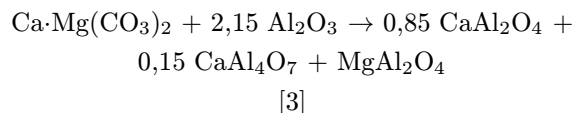
El proceso de sinterización reactiva para la obtención de los cementos conteniendo espinela dentro del triángulo de compatibilidad en estado sólido  $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7$  tiene lugar según la reacción:



Donde  $x$  es  $> 0$  y  $< 1$  y  $z \geq 0$  y  $< (1-x)$ . Las composiciones obtenidas mediante esta formulación están comprendidas en el mencionado triángulo de compatibilidad en esta sólido  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ - $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ - $\text{CaAl}_4\text{O}_7$

## Ejemplo 1

Se ha sintetizado un cemento aluminoso conteniendo espinela mediante sinterización reactiva de mezclas de dolomita y alúmina según la siguiente relación molar:



Se han utilizado como materias primas una dolomita  $\text{Ca} \cdot \text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  con un tamaño medio de grano de  $\cong 10 \mu\text{m}$  y alúmina con un tamaño medio de grano de  $\cong 2 \mu\text{m}$ . La composición se ha mezclado en medio acuoso y molino de bolas. Siguiendo los procedimientos convencionales en la industria cerámica, la torta obtenida, una vez eliminada el agua de mezclado, se ha tratado térmicamente a  $1450^\circ\text{C}$  durante 2h.

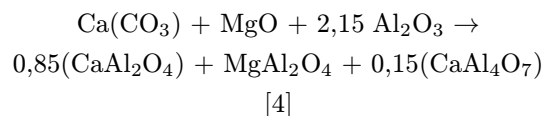
El cemento obtenido tiene como fases mayoritarias el monoaluminato cálcico ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4 = \text{CA}$ ,  $\cong 42\%$  en peso), espinela ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4 = \text{MA}$ ,  $\cong 45\%$  en peso) y como fase minoritaria dialuminato cálcico ( $\text{CaAl}_4\text{O}_7 = \text{CA}_2$ ,  $\cong 12\%$  en peso), no detectándose la presencia de otras fases ni de cantidades significativas de fase vítrea ( $< 1\%$  en volumen).

En la figura 2 se puede observar la curva de análisis térmico diferencial (ATD) del cemento obtenido. El cemento hidratado presentó después de 24 horas de hidratación, en atmósfera saturada de agua a  $20^\circ\text{C}$ , una resistencia mecánica a la flexión de 4 MPa.

## Ejemplo 2

Se ha sintetizado un cemento aluminoso conteniendo espinela mediante la sinterización reactiva de una mezcla de óxido de magnesio, caliza y alúmina, con un tamaño de partícula de  $\cong 10 \mu\text{m}$  la caliza y unas 4 a 5  $\mu\text{m}$  el óxido de magnesio y la

alúmina, según la siguiente relación molar:



La composición así obtenida se ha homogeneizado en seco, se ha compactado a 200MPa y se ha tratado térmicamente a  $1500^\circ\text{C}$  durante dos horas. El cemento obtenido tiene como fases mayoritarias el monoaluminato cálcico ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4 = \text{CA}$ ,  $\cong 43\%$  en peso), espinela ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4 = \text{MA}$ ,  $\cong 42\%$  en peso) y como fase minoritaria dialuminato cálcico ( $\text{CaAl}_4\text{O}_7 = \text{CA}_2$ ,  $\cong 15\%$  en peso), no detectándose la presencia de otras fases ni de cantidades, significativas de fase vítrea ( $< 1,5\%$  en volumen).

Dicho cemento se ha molido hasta un tamaño medio de partícula de  $7 \mu\text{m}$  y el polvo así obtenido se ha hidratado con una relación agua/cemento de 0,4. En la probeta obtenida, después de 24h de hidratación a  $20^\circ\text{C}$  en atmósfera saturada de agua, se identificó la formación de los hidratos característicos de los cementos aluminosos hidratados, tal como se observo en el Ejemplo 1. Igualmente el cemento hidratado presentó, después de 24 horas de hidratación en atmósfera saturada de agua a  $20^\circ\text{C}$ , una resistencia mecánica a la flexión de 4,5 MPa.

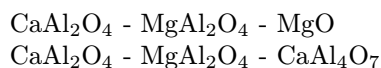
## Leyenda de las figuras

Figura 1. Relaciones de compatibilidad en estado sólido en el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ , sin tener en cuenta las soluciones sólidas.

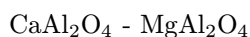
Figura 2. Análisis térmico diferencial del cemento obtenido según el Ejemplo 1 después de su hidratación según se describe en el mencionado ejemplo

## REIVINDICACIONES

1. Cementos refractarios aluminosos de fraguado hidráulico **caracterizados** por su contenido de: monoaluminato cálcico ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ) y espinela ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) y adicionalmente pequeñas cantidades de dialuminato cálcico ( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ) y/o periclase ( $\text{MgO}$ ) así como con pequeñas cantidades de fase vítrea consecuencia de la presencia de impureza en las materias primas. Las composiciones pueden estar situadas dentro de los triángulos de compatibilidad siguientes:



O bien en la línea de conexión:



2. Procedimiento para la obtención de cemen-

tos refractarios aluminosos según reivindicación 1 **caracterizado** por la sinterización reactiva de mezclas de dolomita y alúmina a temperaturas comprendidas entre  $1300^\circ$  y  $1550^\circ\text{C}$ .

3. Procedimiento para la obtención de cementos refractarios aluminosos según reivindicación 1 **caracterizado** por la sinterización reactiva de mezclas de óxidos, hidróxidos y/o carbonatos de magnesio, aluminio y calcio y alúmina a temperaturas comprendidas entre  $1300$  y  $1550^\circ\text{C}$ .

4. Procedimiento para la obtención de cementos refractarios aluminosos según reivindicación 2 y 3 **caracterizado** por la solidificación controlada de las mezclas fundidas por electrofusión, u otro procedimiento adecuado de fusión, y su desvitricación controlada.

5. Procedimiento para la obtención de cementos refractarios aluminosos según reivindicación 2 y 3 **caracterizado** por su síntesis mediante plasma "spray" o reacción autopropagada a altas temperaturas (SH).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

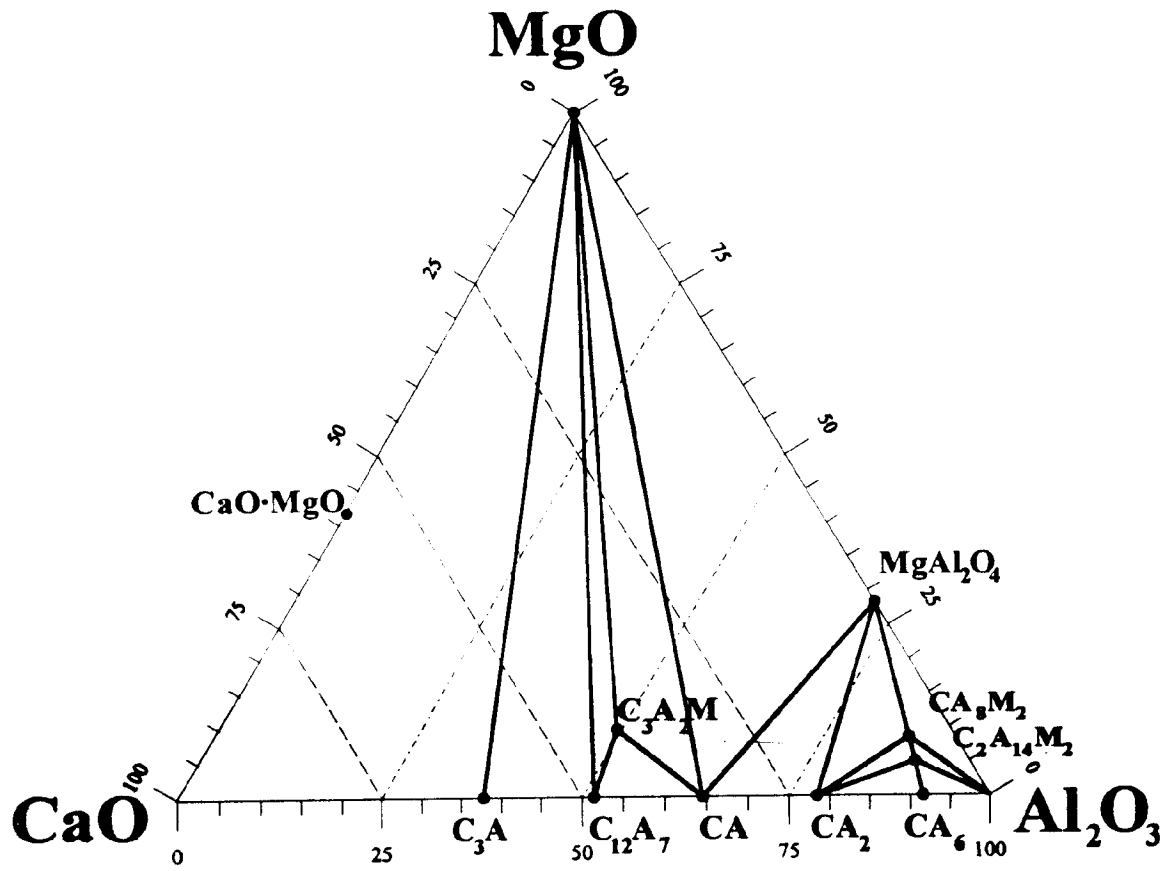


Figura 1

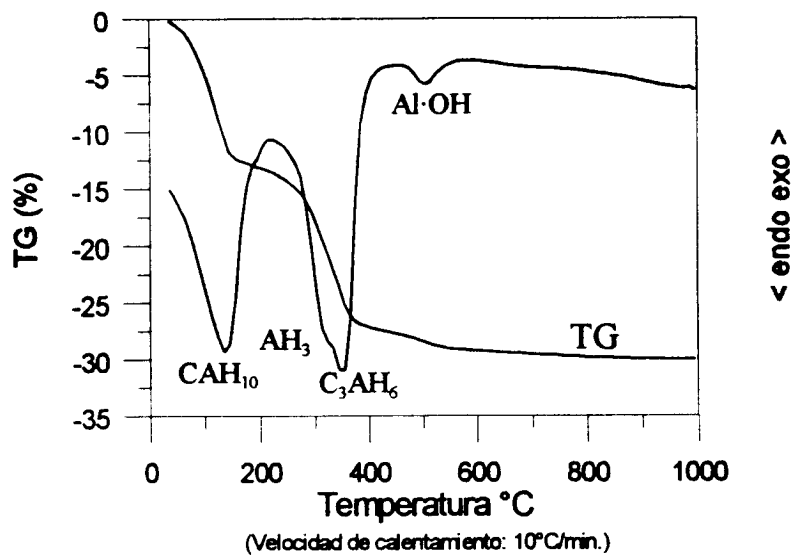


Figura 2



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>: C04B 7/32

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	BASE DE DATOS WPI en EPOQUE, semana 199208, Londres: Derwent Publications Ltd., AN 1992-062920 [30], SU 1650634 A (KHARKOV POLY) 23.05.1991, resumen.	1-4
X	BASE DE DATOS WPI en EPOQUE, semana 199641, Londres: Derwent Publications Ltd., AN 1996-408221 [41], JP 08-198649 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 06.08.1996, resumen.	1
A	FR 2439755 A (DIDIER-WERKE A.G.) 23.05.1980, todo el documento.	1-3

**Categoría de los documentos citados**

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

**Fecha de realización del informe**

19.03.2000

**Examinador**

N. Vera Gutiérrez

**Página**

1/1