



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 085**

51 Int. Cl.:  
**C04B 35/103** (2006.01)  
**C04B 35/101** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08788045 .6**  
96 Fecha de presentación : **26.03.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2139825**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.01.2010**

54 Título: **Bloque de hormigón refractario templado con deformación controlada.**

30 Prioridad: **26.03.2007 FR 07 54046**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**18.04.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**18.04.2011**

73 Titular/es: **Saint-Gobain Centre de Recherches et  
d'Etudes Européen  
"Les Miroirs" 18 avenue d'Alsace  
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es: **Roulet, Frédéric y  
Jorge, Eric**

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

**ES 2 357 085 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

5 La presente invención se refiere a un hormigón refractario no-moldeado, a un hormigón moldeado y a un bloque refractario prefabricado o terminado que se pueden obtener a partir de este hormigón no-moldeado, y a su utilización para fabricar unos revestimientos de hornos metalúrgicos, y en particular unos revestimientos de crisoles o de toberas de altos-hornos.

10 Los hormigones refractarios están constituidos habitualmente por una mezcla de un granulado y de un aglutinante hidráulico a base de óxidos de alcalino-térreos, en particular a base de aluminato de cal. Este último aglutinante se denomina generalmente "cemento". La presencia de óxidos alcalino-térreos en estos hormigones, denominados "castable" en inglés, es sin embargo perjudicial para la refractabilidad y aumenta la deformación bajo carga.

Además, estos óxidos reaccionan en medio reductor.

Así, los hormigones refractarios descritos en el documento EP 0 839 775, que presentan un contenido en cal (CaO) sustancialmente nulo pero por lo menos 1% de partículas finas de magnesia (MgO), no están adaptados a unos crisoles de altos-hornos en los que la atmósfera es rica en monóxido de carbono (CO).

15 El documento EP 0 030 181 describe unos hormigones que presentan un bajo contenido en óxidos de alcalino-térreos. Estos hormigones presentan así un buen comportamiento a la corrosión y a la oxidación. Su deformación bajo carga resulta sin embargo difícilmente controlable.

20 De manera general, los revestimientos a base de hormigones refractarios de bajo contenido en óxidos de alcalino-térreos, y más aún los hormigones sin óxidos de alcalino-térreos, son conocidos por desarrollar unas fisuras internas cuando están sometidos a los gradientes y a las variaciones de temperatura en las condiciones corrosivas de un alto-horno. Estas fisuras favorecen el desgaste y limitan por lo tanto la duración de vida de estos revestimientos.

25 Para constituir el revestimiento de los crisoles de altos-hornos, se conoce asimismo utilizar unos bloques carbonados. Estos bloques se obtienen habitualmente mediante la conformación de una pasta ligada con resina o brea, y después cocción a una temperatura superior a 1.200°C. El producto está así calcinado y los aglutinantes orgánicos pirolizados. Los bloques carbonados presentan sin embargo una baja resistencia a la oxidación y a la corrosión mediante la fundición y una resistencia a la erosión tan baja que contienen unas proporciones elevadas de carbono en forma de grafito.

30 El documento WO 96/25371 describe unas composiciones refractarias de bajo contenido en cemento de aluminato de calcio.

El documento FR 2 757 503 describe unas composiciones vertibles refractarias exentas de cemento, en particular destinadas a la fabricación de bloques que forman una solera masiva para horno de calentamiento en unas fábricas de laminado de acero.

35 Existe por lo tanto una necesidad para un hormigón refractario apto para resolver, por lo menos parcialmente, uno o varios de los problemas mencionados anteriormente.

Un objetivo de la invención es satisfacer esta necesidad.

40 Tal como se pondrá más claramente de manifiesto en la continuación de la descripción, esta composición permite, de manera sorprendente, obtener una excelente resistencia a la corrosión, a pesar de un bajo contenido en óxidos de alcalino-térreos, en particular en caso de utilización en un revestimiento de un crisol de alto-horno, y una deformabilidad bajo carga sustancialmente lineal.

Preferentemente, el hormigón moldeado según la presente invención presenta asimismo una o varias de las características opcionales siguientes.

- 45 - La matriz representa entre 10 y 60% en masa del hormigón y presenta una composición tal que, en porcentajes en masa sobre la base de la matriz:
  - 90% > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 60%
  - 40% > SiO<sub>2</sub> > 10%
  - óxidos de alcalino-térreos: ≤ 0,2%.
- Los óxidos de alcalino-térreos, y en particular los óxidos CaO y/o MgO, están presentes sólo a título de impurezas en la matriz,
- 50 - La matriz comprende más de 1,5%, preferentemente más de 2%, incluso más de 5% de alúmina hidratable. Preferentemente, la matriz comprende menos de 50%, preferentemente menos de 30%, más preferentemente menos de 20%, incluso menos de 10% de alúmina hidratable. Estos contenidos son más elevados que los requeridos habitualmente cuando se utiliza la alúmina hidratable para fluidizar una carga

de partida,

- La alúmina hidratable comprende una cantidad de alúmina khi- $\text{Al}_2\text{O}_3$  y/o rho- $\text{Al}_2\text{O}_3$  superior a 20%, preferentemente superior a 50%, preferentemente superior a 80% en porcentajes máscicos o volúmicos,
- 5 - Por otro lado, los inventores han descubierto que otras alúminas tales como las alúminas de tipo cristalográfico khi- $\text{Al}_2\text{O}_3$  o rho- $\text{Al}_2\text{O}_3$  pueden contener, siempre que presenten una recuperación de humedad, expresada en masa con respecto a la materia seca inicial, superior a 3%, preferentemente superior a 5%, más preferentemente superior a 8%. En la continuación de la descripción, estas alúminas son calificadas de alúminas "con fuerte recuperación de humedad".
- 10 - La matriz comprende más de 1%, preferentemente más de 3%, más preferentemente más de 5% y aún más preferentemente más de 10% de sílice en forma micrónica, en particular en forma de humo de sílice o de sílice triturada o micronizada, y/o en forma de sílice en forma coloidal. Sin embargo, de forma preferida, el contenido en sílice en forma micrónica y/o en sílice en forma coloidal en la matriz, es inferior a 40%.
- 15 - La matriz comprende más de 25%, preferentemente más de 30%, más preferentemente más de 40%, y/o menos de 85%, preferentemente menos de 75%, más preferentemente menos de 73% de alúmina, preferentemente aproximadamente 50% de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).
- La relación molar, en el seno de la matriz, entre la alúmina y la sílice ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ) es superior a 1, preferentemente superior a 1,3 y/o inferior a 2, preferentemente inferior a 1,7. Se prefiere de entre todas una relación de aproximadamente 1,5, que corresponde a la relación molar entre la alúmina y la sílice en la mullita.
- 20 - La matriz presenta un contenido en óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y/o en zircona ( $\text{ZrO}_2$ ) inferior a 0,5%, preferentemente inferior a 0,3%, más preferentemente inferior a 0,1%. Preferentemente, estos óxidos están presentes en la matriz aglutinante sólo a título de impurezas.
- La matriz presenta un contenido total en óxidos de metales alcalinos, en particular  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ , inferior a 1%.
- 25 - La matriz representa por lo menos 13% del hormigón, preferentemente por lo menos 15% y/o menos de 30%.
- La matriz comprende más de 15% de carburo de silicio (SiC).
- El hormigón comprende por lo menos 0,5%, por lo menos 1%, por lo menos 2%, por lo menos 3%, preferentemente por lo menos 4% de carburo de silicio y/o menos de 10%, preferentemente menos de 7% de carburo de silicio, en porcentajes máscicos en base al hormigón.
- 30 - La matriz está constituida por alúmina, por sílice y por carburo de silicio, estando el complemento hasta 100% constituido por unas impurezas y representando, preferentemente, menos de 3%, incluso menos de 2% o menos de 1%.
- El hormigón comprende por lo menos 80% de alúmina, y/o por lo menos 1% de sílice, preferentemente más de 5% de sílice, en porcentajes máscicos en base al hormigón. El hormigón comprende preferentemente menos de 10% de sílice, en porcentaje máscico en base al hormigón.
- 35 - El hormigón presenta una resistencia al aplastamiento en frío superior o igual a 55 MPa, incluso superior a 60 MPa.
- El agregado está constituido por granos cuya composición comprende aluminio (Al) y/o silicio (Si). Preferentemente, el agregado está compuesto por más de 80% de granos de corindón o de otras formas de alúmina y/o de mullita o de precursores de mullita y/o de carburo de silicio. El agregado puede estar formado por unos granos constituidos por compuestos no óxidos o a base de carbono. Puede estar formado asimismo por unos granos constituidos por una mezcla de los constituyentes anteriores. Por último, puede estar en forma de una mezcla de los granos mencionados anteriormente.
- 40 - El agregado está constituido por granos cuya composición comprende aluminio (Al) y/o silicio (Si). Preferentemente, el agregado está compuesto por más de 80% de granos de corindón o de otras formas de alúmina y/o de mullita o de precursores de mullita y/o de carburo de silicio. El agregado puede estar formado por unos granos constituidos por compuestos no óxidos o a base de carbono. Puede estar formado asimismo por unos granos constituidos por una mezcla de los constituyentes anteriores. Por último, puede estar en forma de una mezcla de los granos mencionados anteriormente.
- 45 - Por lo menos 15% de los granos de granulado presentan un tamaño comprendido entre 1 y 15 mm, preferentemente entre 2,5 y 10 mm.
- El complemento hasta 100% del hormigón está constituido por unas impurezas, en particular unas impurezas de Fe, Ti, Na, K, Mg o Ca.
- 50 - El hormigón ha sufrido un templado a una temperatura inferior a 800°C, inferior a 700°C, incluso inferior a 600°C y/o superior a 400°C.

La invención se refiere asimismo a un hormigón no moldeado, en el estado seco o húmedo, apto para fraguar en masa para constituir un hormigón moldeado según la invención o un bloque constituido por lo menos en parte por dicho hormigón. Mediante la expresión "apto para fraguar en masa" se entiende que la composición del hormigón le permite endurecerse mediante simple activación, preferentemente sin más adición eventual que agua.

El hormigón no moldeado según la invención puede ser vertido *in situ* para realizar un revestimiento. Se puede entonces suministrar en el estado seco o húmedo, listo para usar, acondicionado por ejemplo en sacos o en big-bags en el estado seco, o en toneles en el estado húmedo. Como variante, el hormigón puede ser conformado en forma de un bloque, terminado o prefabricado, que se ensamblará *in situ*.

5 La invención se refiere por lo tanto asimismo a un bloque refractario del que al menos una parte, preferentemente la totalidad, está constituida por un hormigón refractario según la invención.

Preferentemente, el bloque según la invención presenta asimismo una, y preferentemente varias, de las características opcionales siguientes:

- 10 - El bloque presenta una masa de más de 50 kg, preferentemente de más d 300 kg y/o de menos de 2 toneladas. Preferentemente presenta una masa de aproximadamente 1 tonelada.
- El bloque es un prefabricado.
- Después del estado de preforma, el bloque no ha sufrido ningún otro tratamiento térmico que un templado a una temperatura comprendida entre 400 y 600°C.

15 La invención se refiere asimismo a un bloque terminado que ha sufrido una cocción a una temperatura comprendida entre 1.300°C y 1.500°C.

El procedimiento de fabricación de un bloque refractario prefabricado según la invención comprende las etapas siguientes:

- a) preparar una carga de partida;
- 20 b) verter la carga de partida en un molde y, preferentemente, poner en vibración la carga de partida en este molde;
- c) secar y endurecer de manera que se obtenga una preforma,
- d) templar la preforma, preferentemente a una temperatura comprendida entre 400°C y 800°C, incluso entre 400°C y 600°C, de manera que se obtenga un bloque prefabricado,

25 siendo la carga de partida determinada de manera que al final de la etapa d) el bloque prefabricado sea de acuerdo con la invención.

La invención se refiere por último a la utilización de un hormigón refractario según la invención o de un bloque refractario fabricado o que puede ser fabricado mediante el procedimiento anterior en un revestimiento de un horno, en particular de un horno metalúrgico, o en un revestimiento de un alto-horno, en particular en un revestimiento de un crisol y/o de una tobera de un alto-horno.

30 Salvo que se mencione lo contrario, todos los porcentajes relativos a la composición del hormigón moldeado o no, seco o húmedo, o relativos a la carga de partida, son unos porcentajes máxicos expresados con respecto a la masa de la materia mineral seco, incluyendo el carburo de silicio eventual.

Se denomina "hormigón no moldeado" una mezcla particulada seca o húmeda apta para fraguar en masa de manera que constituya un hormigón moldeado.

35 Se denomina "hormigón moldeado" un material seco y sólido, cuya microestructura está constituida por un granulado cuyos granos son solidarizados por medio de una matriz. La forma de un hormigón moldeado puede ser cualquiera. El hormigón moldeado puede presentar en particular la forma de un bloque o de una capa, por ejemplo cuando resulta del fraguado en masa de un revestimiento proyectado. Clásicamente, el hormigón moldeado se obtiene mediante fraguado en masa de una mezcla particulada que ha sufrido una etapa de activación, generalmente mediante humidificación con agua.

40 Uno o varios tratamientos térmicos ulteriores (templado, cocción) pueden mejorar la resistencia mecánica del "hormigón moldeado".

45 Un hormigón moldeado se califica de "prefabricado" cuando su microestructura es temporal. Si no, se califica de "terminado". En la presente invención, la microestructura de un hormigón prefabricado de un revestimiento de un reactor (horno, alto-horno, etc.) evolucionará así después de la colocación del hormigón, bajo el efecto de una temperatura de servicio elevada, típicamente del orden de 1.300 a 1.600°C, que resulta del calentamiento de este reactor.

50 Se denomina "granulado" un conjunto de granos refractarios de los cuales por lo menos 90% en masa tienen un tamaño comprendido entre 150 µm y 15 mm. La naturaleza del granulado en el hormigón según la invención no es limitativa.

Por el término "matriz" se entiende una fase cristalizada o no, que asegura una estructura continua entre los granos y obtenida, durante el fraguado en masa, a partir de los constituyentes de la carga de partida.

Por el término "impurezas" se entienden los constituyentes inevitables, introducidos necesariamente con las materias primas o que resultan de reacciones con estos constituyentes. Las impurezas no son unos constituyentes necesarios, sino solamente tolerados.

5 Mediante la expresión "sílice en forma micrónica" se entiende un polvo de sílice cuyas partículas, parcialmente amorfas, tienen un diámetro medio comprendido entre 0,01 y 4 µm. La sílice en forma coloidal presenta un diámetro medio de partículas que puede ser más bajo, generalmente del orden de algunos nanómetros.

10 Se denomina "alúmina hidratable" una alúmina de tipo cristalográfico khi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o rho-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenida mediante calcinación flash de hidrargilita gamma-Al(OH)<sub>3</sub>. Las alúminas hidratables se denominan "de transición" y tienen la propiedad de hidratarse en presencia de agua (líquido o vapor).

Las alúminas de transición incluyen las alúminas hidratables pero no se limitan a las mismas. En particular, incluyen las alúminas de tipo gamma y beta.

Las alúminas reactivas son unas alúminas calcinadas y clásicamente trituradas de manera que presenten un diámetro medio inferior a 10 µm. Están generalmente de manera esencial en forma cristalográfica alfa.

15 La "recuperación de humedad" se mide disponiendo en un recinto hermético saturado al 100% de humedad a temperatura ambiente (20°C), a presión atmosférica, una muestra, por ejemplo de 100 g, de alúmina previamente secada a 100°C y durante un tiempo de secado de 5 horas. Se mide después el aumento de la masa de la muestra ("recuperación de humedad") hasta saturación, es decir hasta la estabilización de la masa. La recuperación de humedad se indica en porcentaje másico con respecto a la masa de partida seca.

20 Por último, se denominan "fibras" unas estructuras alargadas, típicamente de diámetro de 0,1 µm a 2 mm y de longitud comprendida hasta 3 cm aproximadamente.

En un material moldeado, se denomina "tamaño" de una partícula o de un grano la media entre su dimensión más grande y su dimensión más pequeña, siendo estas dimensiones medidas sobre una sección de dicho material.

25 Se denomina "templado" un tratamiento térmico de una mezcla húmeda, preferentemente previamente secada, a una temperatura comprendida entre 400 y 600°C.

Se denomina "zircona" el óxido de zirconio ZrO<sub>2</sub>.

Se denomina "alúmina" el óxido de aluminio Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Se denomina "sílice" el óxido de silicio SiO<sub>2</sub>.

30 Para fabricar un hormigón refractario moldeado según la invención, se puede proceder según las etapas descritas anteriormente.

En la etapa A), las materias particuladas se mezclan habitualmente hasta obtener una mezcla homogénea.

La naturaleza y las cantidades de materias primas son determinadas de manera que el hormigón refractario obtenido al final de la etapa d) sea de acuerdo con la invención.

35 La manera de determinar las proporciones de los constituyentes de la carga de partida es perfectamente conocida por el experto en la materia. En particular, el experto en la materia sabe que los óxidos de aluminio y de silicio y el eventual carburo de silicio presentes en la carga de partida se encuentran en el hormigón moldeado. Sabe asimismo determinar qué constituyentes se transformarán para constituir la matriz.

40 Algunos óxidos pueden ser aportados sin embargo por los aditivos utilizados clásicamente para fabricar unos hormigones, por ejemplo los agentes de sinterización, los dispersantes tales como los polifosfatos de metales alcalinos o los derivados metacrilatos. La composición de la carga de partida puede por lo tanto variar, en particular en función de las cantidades y de la naturaleza de los aditivos presentes, así como del grado de pureza de las materias primas utilizadas.

45 Preferentemente, la carga de partida se determina para que el carburo de silicio, la alúmina y la sílice representen por lo menos 80%, preferentemente por lo menos 95% de la masa mineral seca del hormigón moldeado.

50 El granulado puede estar constituido por granos a base de óxidos refractarios o de refractarios no óxidos, tal como por ejemplo el carbono, en particular la antracita o el grafito, o por ejemplo unos carburos tales como el carburo de silicio (SiC). En particular, los granos pueden ser unos granos de alúmina, de zircona, de zircón, de carburo de silicio o de nitruro de silicio, de una mezcla de estos últimos, incluso unas partículas refractarias esféricas granuladas.

La sílice puede ser aportada en forma de sílice micrónica (por ejemplo en forma de humo de sílice o de sílice micronizada) o de sílice coloidal.

La matriz presenta un contenido en CaO y/o en MgO lo más bajo posible, por ejemplo inferior a 0,15%, incluso inferior a 0,1%. El contenido en CaO y/o en MgO puede incluso ser reducido a menos de 0,05%.

5 Preferentemente, el contenido en zircona ( $ZrO_2$ ) susceptible de constituir la matriz está sin embargo limitado de manera que, en la matriz, sea inferior a 2%, preferentemente a 1%, más preferentemente inferior a 0,5%. La presencia de zircona conduce en efecto a unos carburos o a unos nitruros en las condiciones ambiente de un alto-horno.

10 El contenido en óxido de cromo ( $Cr_2O_3$ ) de la matriz está limitado asimismo de manera que sea, preferentemente, inferior a 0,5%, preferentemente inferior a 0,2%, en porcentaje másico en base a la matriz, más preferentemente sustancialmente nulo. El óxido de cromo conduce en efecto, en condiciones industriales, a unas limitaciones muy exigentes en materia de higiene, de seguridad y medioambientales.

15 Es útil asimismo limitar el contenido en óxidos de metales alcalinos de manera que su cantidad total en el hormigón moldeado sea inferior a 1% con respecto a la masa mineral del hormigón moldeado seco. Ventajosamente, se evita así un hinchamiento redhibitorio relacionado con la formación de fases compuestas de alúmina  $Al_2O_3$ , de sílice  $SiO_2$ , y de óxidos de alcalinos ( $K_2O$ ,  $Na_2O$ ) de tipo leucita o kaliófilita.

15 Preferentemente, los óxidos de cromo, de zirconio, de calcio, de magnesio y de metales alcalinos están introducidos en la carga de partida sólo a título de impurezas.

20 Preferentemente, la mezcla de base comprende entre 0,1% y 2%, preferentemente menos de 0,5% de un dispersante, en porcentajes en masa con respecto a la masa de la carga de partida seca. El dispersante se puede seleccionar por ejemplo de entre los polifosfatos de metales alcalinos o los derivados metacrilatos. Se pueden prever todos los dispersantes conocidos, iónicos puros, por ejemplo hexametáfosfato de sosa (HMPNa), estéricos puros, por ejemplo de tipo polimetacrilato de sodio, o combinados. La adición de un dispersante permite repartir mejor las partículas finas, de tamaño inferior a 150 micrones, y favorece así la resistencia mecánica de la matriz.

25 Preferentemente, la carga de partida comprende asimismo entre 0,01% y 0,1% de fibras orgánicas de tipo vinílico o polipropileno, en porcentajes másicos en base a la carga de partida seca. Estas fibras facilitan ventajosamente la evacuación del agua durante el secado.

Para mejorar todavía más la resistencia a la fracturación en servicio, la carga de partida puede comprender asimismo unas fibras metálicas o cerámicas, estando el contenido másico de estas fibras en la carga de partida preferentemente comprendido entre 0,01 y 5%, en porcentajes másicos en base a la carga de partida seca.

30 La carga de partida seca constituye un hormigón no moldeado según la invención, que puede ser acondicionado y suministrado en esta forma.

35 Después de haber mezclado en seco lo suficiente para obtener una mezcla homogénea, se añade habitualmente agua a la carga de partida. Preferentemente, se añade por lo menos 2%, preferentemente por lo menos 3% y menos de 10%, preferentemente menos de 6%, más preferentemente menos de 5% de agua, en porcentajes en masa con respecto a la masa mineral de la carga de partida, salvo el agua. El agua se añade progresivamente en el mezclador en funcionamiento hasta la obtención de una mezcla húmeda sustancialmente homogénea. La adición de agua provoca la activación de la carga de partida, es decir inicia su proceso de fraguado en masa.

La mezcla húmeda constituye un hormigón no moldeado según la invención, que se puede acondicionar, por ejemplo en toneles, y suministrar en esta forma.

40 En la etapa b), la mezcla húmeda se vierte en un molde de manera que se obtenga un bloque con las dimensiones deseadas, por ejemplo  $1,0 \times 0,8 \times 0,4 \text{ m}^3$ .

Preferentemente, por lo menos una de las dimensiones del bloque es superior a 0,4 m, preferentemente a 0,6 m, más preferentemente a 0,8 m.

45 La utilización de grandes bloques permite ventajosamente reducir el número de juntas con respecto a un ensamblaje de ladrillos refractarios. Los ataques corrosivos por medio de las juntas están así limitados.

La utilización de grandes bloques permite asimismo una instalación rápida del revestimiento refractario. La utilización de bloques refractarios evita en efecto tener que efectuar un secado después de la colocación del revestimiento.

50 Para mejorar la colocación de la mezcla el molde, se utiliza habitualmente una aguja vibratoria tales como las utilizadas en ingeniería civil. La vibración de la aguja en el seno de la mezcla húmeda se mantiene preferentemente durante un tiempo comprendido entre 3 y 20 minutos, en función del tamaño del bloque.

Al final de la etapa de vibración, el molde se recubre preferentemente con una cubierta de lona con el fin de reducir el secado superficial.

En la etapa c), se procede al secado de manera que endurezca la mezcla húmeda.

Para facilitar el endurecimiento, el molde se dispone preferentemente inmediatamente en estufa, en cuanto finaliza la etapa b), preferentemente a una temperatura comprendida entre 40 y 70°C y durante un tiempo variable en función de las dimensiones del bloque, en general de algunos minutos hasta 24 horas.

Después del endurecimiento, se puede desmoldar la preforma.

5 En la etapa d), se realiza un templado con el fin de eliminar los hidratos. Este templado se efectúa preferentemente bajo aire, más preferentemente a una temperatura superior a 400°C, preferentemente superior a 450°C, y más preferentemente inferior a 800°C, incluso inferior a 600°C. La velocidad de subida en temperatura y la duración hasta la temperatura máxima se adaptan clásicamente en función de las dimensiones del bloque y de la carga del horno de templado.

10 La duración de templado puede ser superior a 3 horas, superior a 10 horas, incluso superior a 20 horas, incluso superior a varios días, en función de la masa de hormigón a templar y de la temperatura del templado.

Se considera que el templado está terminado cuando todos los hidratos están sustancialmente eliminados.

Unos ensayos de rutinas permiten determinar la duración de templado óptima.

15 Al final del templado, el bloque es un bloque prefabricado según la invención, que presenta ventajosamente una resistencia mecánica suficiente para poder ser manipulado, transportado y ensamblado para formar un revestimiento de un horno, de una tobera o de un crisol.

El bloque refractario prefabricado, después del templado y antes de la cocción, presenta ventajosamente las características siguientes:

- una resistencia a la corrosión notable;

20 - un coeficiente de expansión térmica libre, es decir sin carga, que evoluciona de manera sustancialmente lineal bajo el efecto de un aumento de la temperatura entre 20°C y 1.600°C;

- un coeficiente de expansión térmica libre medio, entre 20 y 800°C,  $C_{20-800}$ , inferior a  $10 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , que corresponde a una expansión térmica libre inferior a 1,25% entre la temperatura ambiente de 20°C y la temperatura de 800°C;

25 - una relación entre el coeficiente de expansión térmica libre medio ( $C_{800-1.500}$ ), entre 800 y 1.500°C sobre el ( $C_{20-800}$ ) entre 20 y 800°C comprendido entre 0,7 y 1,3, incluso entre 0,8 y 1,2, e incluso comprendido entre 0,9 y 1,1;

- un comportamiento bajo carga notable, y en particular un coeficiente de expansión térmica medio bajo una carga de 2 bares comprendido entre  $2 \cdot 10^{-6}$  y  $9 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , que corresponde a una expansión térmica bajo carga comprendida entre 0,3 y 1,4% entre 20 y 1.600°C;

30 - una expansión térmica tal que, para cualquier temperatura T comprendida entre 600 y 1.600°C,

$$L'_{20-600} \leq L'_{20-T} \leq L'_{20-600} + 1,3 * L'_{20-600} * (T - 600)/(600 - 20)$$

en la que  $L'_{20-600}$  y  $L'_{20-T}$  designan las expansiones térmicas bajo carga de 2 bares, entre 20 y 600°C y entre 20 y T°C respectivamente;

35 - una porosidad abierta del hormigón terminado inferior a 15%;

- un diámetro medio de poros en el hormigón terminado inferior a 0,5  $\mu\text{m}$ , incluso inferior a 0,1  $\mu\text{m}$ ;

- una permeabilidad muy baja, lo cual mejora la resistencia a la corrosión. En particular, la permeabilidad bajo aire y a temperatura ambiente (20°C) puede ser inferior a 0,5 mDarcy (1 mDarcy =  $0,987 * 10^{-12} \text{ m}^2$ ).

40 De manera sorprendente, los inventores han constatado que el diámetro medio de los poros puede ser inferior a 0,05  $\mu\text{m}$ , incluso inferior a 0,02  $\mu\text{m}$ . Ventajosamente, dichos diámetros de poros confieren una resistencia muy buena a la infiltración, y por lo tanto una buena resistencia a la corrosión.

45 De manera sorprendente, los inventores han constatado asimismo que la superficie específica, medida clásicamente mediante el método B.E.T. (este método, mediante adsorción de gas inerte, ha sido desarrollado por S. Brunauer, P.H. Emmet y J. Teller y es bien conocido por el experto en la materia) puede ser superior a 2  $\text{m}^2/\text{g}$ , superior a 2,5  $\text{m}^2/\text{g}$ , incluso superior a 4  $\text{m}^2/\text{g}$  o a 5  $\text{m}^2/\text{g}$ . La superficie específica puede variar en función de la cantidad de matriz.

Estos valores de diámetro medio de los poros y de superficie específica son particularmente elevados, presentando los hormigones convencionales típicamente un diámetro medio de poros del orden de 0,1 a 1  $\mu\text{m}$  y una superficie específica del orden de 1  $\text{m}^2/\text{g}$ .

50 La expansión térmica, expresada en porcentaje, corresponde al alargamiento (si la variación es positiva) o a la contracción (si la variación es negativa) de una probeta bajo el efecto de la subida de la temperatura, en el

sentido de la norma NFB40308 en ausencia de carga o de la norma ISO1893 en el caso de la aplicación de una carga, siendo el estado "0" el estado de partida de la probeta antes de la puesta en temperatura.

El coeficiente de expansión térmica representa la variación de alargamiento entre dos temperaturas de referencia y se expresa en  $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ .

5 La linealidad de la curva de deformación libre durante el desarrollo del hormigón permite ventajosamente posicionar precisamente las juntas de dilatación en el revestimiento a fabricar, lo cual permite reducir eficazmente la aparición de tensiones de dilatación en este revestimiento y/o en una eventual envolvente externa metálica en contacto con el revestimiento.

El bloque prefabricado puede ser colocado en su posición de servicio sin haber sido cocido.

10 Las características del hormigón prefabricado evolucionarán entonces tras la puesta en marcha del horno o del alto-horno, bajo el efecto de temperaturas típicamente comprendidas entre 1.300 y 1.650°C.

Las características finales del revestimiento refractario se obtienen entonces después de la puesta en marcha del reactor, lo cual permite una ganancia de energía apreciable y contribuye a la preservación del medioambiente.

15 Los ensayos siguientes se proporcionan con fines ilustrativos y no limitan de ninguna manera la invención.

Para estos ejemplos, se han fabricado diferentes bloques prefabricados según las etapas a) a d) del procedimiento descrito anteriormente.

Se han utilizado las materias siguientes:

20 - mezcla de granos de corindón marrón electrofundido comercializado por la compañía Alcan, presentando menos de 30% de los granos, en masa, un tamaño comprendido entre 1 y 15 mm, y presentando 60%, en masa, un tamaño comprendido entre 0,2 y 5 mm.

- polvo de corindón negro electrofundido de tamaño inferior a 150 micrones, comercializado por la compañía Alcan;

25 - polvo de precursor de mullita a base de andalucita que presenta un tamaño inferior a 500 micrones, comercializado por la compañía Damrec;

- polvo de carburo de silicio (SiC) que presenta un tamaño inferior a 100  $\mu\text{m}$  aproximadamente;

- humo de sílice de tipo 983 U, comercializado por la compañía Elkem;

- polvo de alúmina calcinada que presenta un diámetro medio de aproximadamente 4 micrones, comercializado por la compañía Almatiss;

30 - cemento a base de aluminato de cal CA 270, comercializado por la compañía Alcoa;

- alúmina reactiva hidratable de tipo Alphasbond 300, comercializada por la compañía Almatiss;

- dispersante HMPNa en polvo, comercializado por la compañía Rhodia.

La permeabilidad ha sido medida bajo aire y a temperatura ambiente, de acuerdo con la norma ISO 8841.

35 Los ensayos de corrosión han sido efectuados colocando unas probetas de dimensiones 30 x 30 x 150 mm<sup>3</sup> en rotación a una velocidad lineal de 2 cm por segundo, en una lechada de alto-horno y de fundición, a 1.500°C, durante 6 horas bajo argón.

Se ha medido el grado de ataque en la interfaz entre la fundición y la lechada, y en contacto con la fundición, es decir la reducción de espesor de la muestra, en porcentaje con respecto al espesor inicial.

40 Las mediciones de los coeficientes de expansión térmica libre han sido efectuadas sobre unas probetas cilíndricas de 50 mm de diámetro y de 50 mm de altura, según la norma NFB 40308. Las mediciones de los coeficientes de expansión térmica bajo carga han sido efectuadas sobre unas probetas de igual dimensión, según la norma ISO 1893.



La porosidad abierta ha sido medida según la norma ISO 5017.

El diámetro medio de los poros ha sido determinado a partir de las mediciones de distribución de diámetros de poros realizadas mediante porosimetría con mercurio.

Las mediciones de permeabilidad han sido efectuadas sobre unas probetas cilíndricas de 50 mm de diámetro y 30 mm de espesor.

Las mediciones de resistencia mecánica al aplastamiento en frío han sido realizadas sobre unas probetas cilíndricas de 50 mm de diámetro y 50 mm de altura, según la norma NFB 40322.

5 Los ensayos de oxidación han sido efectuados sobre unas probetas de 30 x 30 x 150 mm<sup>3</sup>, bajo vapor de agua, a una temperatura de 1.000°C, durante 24 horas, según la norma ASTM C863.

Las tablas 1 y 2 siguientes resumen los resultados obtenidos.

Tabla 1

	A	B	Ejemplo 1	Ejemplo 2
<b>Carga de partida seca (en porcentaje másico en base a la materia mineral)</b>				
Granulado: Mezcla de granos de corindón marrón	82	77	69	
Granulado de carbono y grafito				75
Matriz aglutinante: composición siguiente	18	23	31	25
Polvo de corindón negro electrofundido (tamaño inferior a 150 µm)	3	3	3	
Polvo de precursor de mullita a base de andalucita			10	
Polvo de SiC (90% en masa < 50 micrones)	-	5	0	
Humo de sílice de tipo 983 U	5	5	7	
Polvo de alúmina calcinada de diámetro medio D50 # 4 µm	7	7	10	
Cemento a base de aluminato de CaO	0	0	1	
Alúmina reactiva hidratable de tipo Alphasbond 300	3	3	0	
Total de la materia mineral seca	100	100	100	
<b>Aditivos añadidos a la carga de partida (en porcentajes másicos en base a la materia mineral seca)</b>				
Dispersante HMPNa en polvo	+0,2	+0,2	+0,2	
Agua	+4,0	+4,0	+4,0	
<b>Composición química másica de la matriz aglutinante, en porcentajes másicos</b>				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71	55	61	30
SiO <sub>2</sub>	27	21	36	30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	98	76	97	60
CaO + MgO	<0,2	<0,2	0,45	0,3
Relación molar Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	1,5	1,5	1,0	0,6
<b>Composición química másica del bloque, en porcentajes másicos medida sobre una muestra después de la calcinación a 600°C/aire durante 30 minutos</b>				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90	87	89	7,0
SiO <sub>2</sub>	7	6,0	7,0	8,0
SiC	<0,5	4,8	<0,5	8,0
Carbono no ligado químicamente (en particular carbono antracita, grafito)	<0,5	<0,5	<0,5	76
Total de las impurezas*	2,5	2,1	3,5	1,0
de las cuales CaO	0,25	0,25	0,5	0,1
*El complemento hasta 100% de la composición química está constituido por unas impurezas, en particular por unas impurezas de Fe, Ti, Na, K, Mg y Ca				

Tabla 2

	A	B	Ejemplo 1	Ejemplo 2	
<b>Propiedades del bloque prefabricado (después del templado a 500°C, con aire)</b>					
Porosidad abierta (PO), en %	11	9	13	18,1	
Diámetro medio de poros ( $\mu\text{m}$ )	0,02	0,02	0,2	0,05	
Permeabilidad bajo aire a temperatura ambiente (mDarcy)	0,4	0,25	1,1	0,4	
Superficie específica (medida mediante el método BET) en $\text{m}^2/\text{g}$	5,3	5,5	1,4		
Resistencia al aplastamiento en frío (MPa) ensayo realizado según la norma NFB40322	65	55	50	25	
Coeficiente de expansión térmica libre ( $\ast 10^{-6}/\text{C}$ ) (ensayo sin carga realizado según la norma NFB40308)	Lineal	Lineal	No lineal	Lineal	
	entre 20 y 800°C ( $C_{20-800}$ )	7,7	7,7	8,5	4,5
	entre 800 y 1.500°C ( $C_{800-1.500}$ )	7,5	7,5	15,0	4,5
	relación $C_{800-1.500}/C_{20-800}$	1,0	1,0	1,8	1,0
Expansión térmica bajo carga de 2 bares (%) (ensayo bajo carga realizado según la norma ISO 01893)	entre 20 y 600°C ( $L'_{20-600}$ )	+0,5	+0,5	+0,5	+0,3
	entre 600 y 1.600°C ( $L'_{600-1.600}$ )	+0,5	+0,5	+0,35	+0,5
	Variaciones mínimas y máximas entre 600 y 1.600°C con respecto al valor a 600°C	+0,1/ +0,25	+0,1/ +0,25	-0,40/ +0,50	+0,0/ +0,5
Ensayo de oxidación bajo vapor de agua/ 1.000°C/24h, fraguado (+)/pérdida (-) de masa, % según ASTM C 863	+0,2	+0,9	+0,2	90,0 (*)	
Ensayo de corrosión (reducción de espesor en porcentaje)					
	- en la interfaz fundición-lechada	25	18	33	10
- en contacto con la fundición	0	0	0	5	
(*) : Destrucción casi completa de la probeta					

5 Se considera que el coeficiente de expansión térmica libre evoluciona linealmente cuando existe una recta tal que el coeficiente de regresión lineal ( $R^2$ ) de la curva de dilatación, sin carga, con respecto a esta recta es superior o igual a 0,95 en el intervalo 20°C - 1.600°C.

Los ejemplos 1 y 2 se proporcionan a título de ejemplos comparativos. El ejemplo 1 es representativo de los productos de muy bajo contenido en cemento aluminoso, mientras que el ejemplo 2 es representativo de los productos carbonados.

10 La tabla 1 muestra claramente que los hormigones refractarios A y B según la invención presentan una permeabilidad al aire más baja y un tamaño medio de poros más bajo, incluso con respecto al producto carbonado del ejemplo 1. Los hormigones según la invención presentan asimismo una resistencia a la corrosión por la lechada y la fundición superior a la de los productos que comprenden cemento aluminoso y una resistencia a la oxidación bajo vapor de agua claramente superior a la de los productos carbonados del ejemplo 2. En las aplicaciones consideradas, los hormigones según la invención constituyen un compromiso óptimo.

Evidentemente, la invención no está limitada a los modos de realización descritos, proporcionados a título ilustrativo y no limitativo.

En particular, el hormigón según la invención puede estar constituido *in situ*, siendo la mezcla húmeda proyectada, mediante una técnica convencional, sobre la pared a recubrir. El hormigón de la invención puede servir asimismo en otras aplicaciones diferentes de los altos-hornos, por ejemplo como revestimiento de un horno que sirve para la fusión de metales.

## REIVINDICACIONES

1. Hormigón refractario moldeado que comprende un agregado refractario ligado mediante una matriz aglutinante, representando la matriz entre 10 y 60% en masa del hormigón y presentando una composición tal que, en porcentaje en masa en base a la matriz:
- $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO} > 70\%$
- 5
- $50\% > \text{SiO}_2 > 10\%$
  - $\text{Al}_2\text{O}_3$  hidratable y/o que presenta una recuperación de humedad superior a 3%:  $> 1\%$  y  $< 20\%$
  - Óxidos de alcalino-térreos:  $\leq 0,2\%$ .
2. Hormigón según la reivindicación anterior, en el que la matriz comprende menos de 10% de alúmina hidratable.
- 10
3. Hormigón según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la matriz comprende más de 5% de alúmina hidratable.
4. Hormigón según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los óxidos de alcalino-térreos están presentes sólo a título de impurezas.
- 15
5. Hormigón según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la matriz comprende más de 40% de alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
6. Hormigón según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la matriz comprende más de 0,5% de carburo de silicio SiC.
7. Hormigón según la reivindicación anterior, en el que la matriz comprende más de 15% de carburo de silicio SiC.
- 20
8. Hormigón según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación molar en el seno de la matriz, entre alúmina y sílice  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_3$  es superior a 1 e inferior a 2.
9. Hormigón según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación molar en el seno de la matriz, entre alúmina y sílice  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_3$  es superior a 1,3 e inferior a 1,7.
- 25
10. Hormigón según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende por lo menos 80% de alúmina y/o por lo menos 1% de sílice, en porcentajes máxicos.
11. Hormigón según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la alúmina hidratable comprende más de 20% de alúmina de tipo cristalográfica khi- $\text{Al}_2\text{O}_3$  y/o rho- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
12. Hormigón según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que presenta un diámetro medio de poros inferior a  $0,05 \mu\text{m}$  y/o una superficie específica superior a  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- 30
13. Hormigón según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, templado a una temperatura superior a  $400^\circ\text{C}$  y no sinterizado.
14. Bloque refractario, terminado o prefabricado, que presenta una masa de más de 50 kg y del cual por lo menos una parte está constituida por un hormigón refractario moldeado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 35
15. Utilización de un hormigón refractario según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 o de un bloque según la reivindicación 14, en un revestimiento de un horno o en un revestimiento de un alto-horno.