



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 184**

51 Int. Cl.:
C04B 35/05 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02007036 .3**

96 Fecha de presentación : **27.03.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1247785**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.10.2002**

54 Título: **Gránulos de material refractario para artículos moldeados refractario y procedimiento para su fabricación.**

30 Prioridad: **05.04.2001 DE 101 17 028**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.10.2011

73 Titular/es: **REFRATECHNIK HOLDING GmbH**
Adalperostrasse 82
85737 Ismaning, DE

72 Inventor/es: **Bartha, Peter;**
Klischat, Hans-Jürgen;
Wirsing, Holger y
Weibel, Guido

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 366 184 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

Gránulos de material refractario para artículos moldeados refractario y procedimiento para su fabricación

La invención se refiere a un material refractario para artículos moldeados refractarios así como a un procedimiento para la fabricación del material refractario y de los artículos moldeados a partir de este último.

- 5 Como material refractario se entiende a continuación el portador del carácter refractario y por tanto habitualmente también el componente principal de un artículo moldeado refractario o de masas refractarias. Este material refractario puede ser en general una sustancia refractaria mineral, formada por un óxido metálico, por ejemplo MgO, Al₂O₃, doloma o similar.

- 10 A continuación se denominan elastificantes los minerales, que tienen un carácter refractario intrínseco relativamente elevado, pero con una dilatación a la temperatura diferente de la del material refractario, y que por microfisuración y otros efectos conducen a un aumento de la resistencia a los cambios de temperatura de una mezcla con respecto al material refractario puro.

- 15 Los artículos moldeados refractarios, en especial los materiales refractarios básicos, basados en magnesia y doloma, se emplean como material de revestimiento de hornos y recipientes en todos los procesos realizados a temperaturas elevadas con ataque de escorias básicas, p.ej. en la fabricación del cemento, de cal, de dolomita, de hierro y de acero, así como en la fabricación de materiales no féreos y en la industria del vidrio. A pesar de tener un carácter refractario fuerte y buena resistencia química, estos materiales o artículos moldeados presentan una gran fragilidad, es decir, un módulo de elasticidad elevado.

- 20 En relación con esto se ha constatado que los artículos moldeados basados en magnesia fundida son mucho más frágiles (quebradizos) que los artículos moldeados basados en magnesia sinterizada. Pero, por naturaleza, la magnesia fundida tiene una resistencia mucho más elevada al ataque termoquímico que la magnesia sinterizada. Por lo tanto sería deseable utilizar magnesia fundida o artículos moldeados o masas basadas en magnesia fundida en aquellos sectores, en los que tiene lugar un ataque termoquímico, en especial un ataque de escorias básicas de baja viscosidad. Tal es el caso de los hornos tubulares giratorios de la fabricación de cemento. Pero justamente en los
25 hornos tubulares giratorios de cemento existe una notable carga mecánica sobre el forro refractario, de modo que los artículos moldeados conocidos, basados en magnesia fundida, no pueden utilizarse con éxito en tales instalaciones de combustión, porque su fragilidad no tolera las tensiones aplicadas, en especial las tensiones radiales.

- 30 Las piezas moldeadas basadas en magnesia fundida propiamente dichas son inferiores a las piezas moldeadas basadas en magnesia sinterizada en dichas instalaciones de combustión, cuando se realiza la elastificación de la pieza moldeada.

- 35 Para la elastificación, es decir, para mejorar la resistencia a los cambios de temperatura (TWB) de materiales refractarios básicos se han adoptado en el pasado numerosas medidas. Por ejemplo, Harders/Kienow en su obra, Feuerfestkunde, Herstellung, Eigenschaften und Verwendung feuerfester Baustoffe, editorial Springer, 1960, capítulo 5.5, página 755, proponen mezclar los materiales refractarios básicos con minerales de cromo, definiendo en especial la cantidad de mineral de cromo y la fracción granulométrica óptima del mineral de cromo. Para conseguir una resistencia suficiente a los cambios de temperatura se necesitan cantidades de mineral de cromo comprendidas entre el 15 y el 30 % en peso. W. Späth ha explicado el efecto elastificante, es decir, la disminución del módulo de E del mineral de cromo como componente de resistencia a los cambios de temperatura en su artículo "Zur Temperaturwechselbeständigkeit feuerfester Stoffe", Radex-Rundschau, años 1960-1961, página 673-688, Österreichisch-Amerikanische Magnesitaktiengesellschaft, Radenthein/Kärnten (= Sociedad anónima austriaco-americana de la
40 magnesita, Radenthein/Carintia), por las tensiones originadas en la estructura debidas a los diferentes coeficientes de dilatación térmica entre la magnesia y el mineral de cromo. Sin embargo, los inconvenientes determinantes del uso del mineral de cromo como mejorador de la resistencia a los cambios de temperatura estriban en que, cuando se produce un cambio en la atmósfera del horno, tienen lugar fatigas del material y en que por oxidación, con intervención de los álcalis, el óxido de cromo existente en forma trivalente en el mineral de cromo se convierte en el óxido de cromo hexavalente, que es tóxico, con todos los problemas asociados que esto conlleva desde los puntos de vista de la higiene laboral y de la técnica de vertido de residuos.

- 45 También es conocida por el documento AT-PS 158 208 la adición de polvo de tierra arcillosa (alúmina), polvo de corindón y polvo de aluminio a los ladrillos (piedras) de magnesia para mejorar la resistencia a los cambios de temperatura, con lo cual durante la coadura del mineral se forma la espinela "in situ". La espinela de aluminio-magnesio que se forma están concentrada en la matriz y en parte no ha reaccionado por completo, de modo que cuando estos ladrillos sufren el ataque de las escorias resulta destruida con preferencia la matriz, que es decisiva para la resistencia. Por otro lado, esta espinela de magnesio-aluminio presenta un coeficiente de dilatación térmica distinto al de la magnesia pura, por este motivo se producen también tensiones en la estructura y, por tanto, microfisuras.

Una mejora considerable tanto de la resistencia a los cambios de temperatura como de la resistencia química de los ladrillos de magnesia se logró después de adicionar la espinela de magnesio y aluminio sintetizada previamente, en forma de espinela sinterizada o de fusión, situándose las cantidades añadidas entre el 15 y el 25 % en peso. Después de esta adición, el módulo de elasticidad se puede reducir aprox. a 20 kN/mm². Pero los inconvenientes siguen
 5 consistiendo en que este componente espinela es susceptible de reaccionar con las escorias y por ello tiene lugar un desgaste en la zona de la matriz de espinela, que a fin de cuentas conduce a la degradación acelerada del material refractario.

Por el documento DE 35 27 789 A1 se conoce un artículo moleado de cerámica grosera, que presenta un sistema de microfisuras repartido de modo sustancialmente homogéneo en la estructura del artículo moldeado. Este documento
 10 se basa en la constatación de que puede conseguirse un módulo E menor y al mismo tiempo tiene una resistencia mayor contra el ataque de las escorias incorporando a la estructura de la pieza moldeada con distribución homogénea un formador de microfisuras de diámetro mayor, que existen por ejemplo en el caso de los materiales densos, de óxidos cerámicos para altas temperaturas, con lo cual el mecanismo del mecanismo se basa ya sea en que este formador durante el proceso de cocción o de la cocción sinterizada del mineral desencadena una expansión de las
 15 partículas en cuestión, es decir, una reacción con aumento de volumen, que provoca que en las partículas contiguas distintas se forme un sistema de microfisuras, ya sea en que se produce una fuerte contracción de la fracción de polvo de mineral, que a su vez conduce al sistema de microfisuras descrito en las demás partículas de la mezcla. De este modo, la magnesia pura y la tierra arcillosa se mezclan en una proporción estequiométrica, equivalente a la espinela de aluminato de magnesio y se moldean formando partículas de mezcla, que después se añaden a la
 20 mezcla básica de la magnesia sinterizada. Estos artículos moldeados refractarios han dado buenos resultados. En especial cuando se emplean en agregados que sufren esfuerzos mecánicos elevados con un fuerte ataque de escorias básicas, por ejemplo en los hornos giratorios de la industria cementera, entonces tiene lugar también un rápido desgaste en estos artículos moldeados.

Alper y col. describen en "High Temperature Oxides", 1 de enero de 1970, Academic Press, Nueva York y Londres, página 209 y páginas de 218 a 221, materiales refractarios de espinela de óxido de magnesio colados en estado fundido. Los productos refractarios colados en estado fundido se fabrican mezclando las materias primas, fundiéndolas en un horno con arco eléctrico, colando la mezcla en un molde de placas de grafito y dejándola enfriar. Después se extraen estos llamados lingotes y se pueden aserrar en diversas formas y tamaños.

En la patente US 3 140 955 A se describe una magnesia fundida que contiene alúmina. Los datos de formación o de presencia de espinelas en un gránulo de material refractario con MgO no se facilitan en la patente US 3 140 955 A. En US 3 391 011 A se describe un producto, formado por MgO con cantidades menores de óxido de aluminio y óxido de hierro.

Por el documento DE 44 03 869 A1 se conoce una masa cerámica refractaria y su utilización, esta masa cerámica refractaria consta del 50 al 97 % en peso de MgO sinterizado y del 3 al 50 % en peso de una espinela de tipo hercinita. En este documento se describe que p.ej. para el revestido de hornos industriales, en los que tiene lugar una carga mecánica considerable sobre el revestimiento refractario, se necesitan productos cuya fragilidad sea lo menor posible. Pertenecen a estos hornos los hornos giratorios de la industria cementera, en los que por deformación del
 35 horno se podría producir una carga mecánica considerable del revestimiento refractario, pero también pertenecen a este grupo los hornos de la industria del acero y de los metales no férricos, en los que pueden presentarse problemas debidos en especial a las tensiones térmicas del calentamiento y por los cambios de temperatura. Frente a los ladrillos que contienen mineral de cromo se propone emplear como elastificante la hercinita o una espinela similar a la hercinita, dicha espinela similar a la hercinita debería situarse dentro de los siguientes límites en el diagrama de estado ternario FeO - Al₂O₃ - MgO:

- 45 - del 23 al 55 % en peso de FeO
- < 15 % en peso de MgO
- del 54 al 65 % en peso de Al₂O₃
- < 3 % en peso de impurezas

Los ladrillos refractarios, en cuya cocción y fabricación se emplea esta espinela, han de tener una ductilidad mucho mejor. Se describe además en este documento, que la magnesia sinterizada podría reemplazarse también por magnesia fundida. Sin embargo, el inconveniente de estos productos refractarios estriba en que las espinelas de tipo hercinita tienden a disolver el MgO del material refractario y absorberlo. Se observa, pues, en estos artículos moldeados refractarios un debilitamiento estructural no deseado debido a los fenómenos de difusión y de disolución recíproca de los componentes, constatándose una clara disminución de la difusión en dirección del MgO a la espinela, debida a la mayor velocidad de difusión del Mg²⁺ (W. Schulle, Feuerfeste Werkstoffe, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (= materiales refractarios, Editorial alemana para la industria de materiales básicos), 1990, p. 254). Otro inconveniente consiste en que, cuando se emplea la magnesia fundida, la fracción elastificante de la espinela no es suficiente para hacer que este material refractario sea adecuado para hornos giratorios y tenga una resistencia termoquímica suficiente.

El objeto de la invención es desarrollar un material refractario que tenga una resistencia termoquímica muy elevada y una ductilidad suficiente incluso para el uso en instalaciones sometidas a cargas mecánicas elevadas.

Esto objeto se logra con el material refractario descrito con las propiedades definidas en la reivindicación.

5 Otro objeto consiste en desarrollar un procedimiento de fabricación del material refractario y del artículo moldeado refractario a partir de este último.

Este objeto se logra con las propiedades descritas en la reivindicación 14. Las formas de ejecución ventajosas se definen en las reivindicaciones secundarias.

10 Se acondiciona según la invención una magnesia fundida o en general un material refractario de por sí frágil, de modo que presente una mayor ductilidad o una mayor elasticidad, con el fin de que este material refractario pueda utilizarse por su gran resistencia termoquímica incluso en instalaciones sometidas a grandes cargas mecánicas, por ejemplo los hornos giratorios. Esto se consigue según la invención por el hecho de añadir formadores de espinela al material refractario durante el proceso de fusión, de manera que los gránulos de material refractario que se forman después de la fusión presenten deposiciones o zonas de deposición, en las que se concentre la espinela. Para ello la adición de los formadores de espinela se dosifica de tal manera que se rebasa la solubilidad de estos formadores de espinela en el material refractario, determinándose con la dosificación exacta del formador de espinela el número y, de modo sorprendente, también el tamaño de las zonas de deposición.

Es también sorprendente, que es posible una elastificación suficiente del material refractario fundido, a pesar de que no se genere un sistema de microfisuras visible entre los distintos gránulos de material refractario fundido y de magnesia fundida que están unidos entre durante la cochura de la sinterización.

20 Es ventajoso además en este material refractario acondicionado, que el elastificante, que desde el punto de vista de la resistencia química constituye el punto débil del ladrillo, se proteja con material refractario químicamente más resistente contra las escorias. Con las cantidades de formadores de espinela añadidas según la invención pueden conseguirse efectos elastificantes tan elevados que el material refractario quede acondicionado en tal medida que, aparte de su elastificante "interno" (zonas de deposición), no necesite en la mezcla ninguna adición más de elastifi-
25 cante externo.

Obviamente que es posible además añadir otros elastificantes (elastificantes externos).

Ahora se ha encontrado que es especialmente ventajoso el uso de una espinela como elastificante externo, similar al que ya se emplea como elastificante interno. Esto se atribuye a que el material refractario por la elastificación propia está tan saturado de espinela que se genera una inhibición o una disminución de la difusión. De este modo se impiden los efectos de la difusión, por ejemplo de la hercinita pura, en el material refractario.

35 En el ámbito principal de aplicación de la invención, a saber, el de la magnesia fundida, se añaden con preferencia el FeO y Al₂O₃ o bien el Fe₂O₃ y Al₂O₃, de modo que las zonas de deposición se formen fundamentalmente con una espinela pleonasto o con una espinela de tipo pleonasto. Se ha constatado que este elastificante de tipo pleonasto dispone tanto a nivel interno como externo de una compatibilidad sustancialmente mejor con el material refractario, quedando salvaguardada la elastificación suficiente. Además, frente a los elastificantes ya conocidos, este elastifi-
cante posee una resistencia termoquímica más elevada.

La invención se ilustra a continuación con figuras. En ellas se representa:

la figura 1 representa un gránulo fundido de la invención de MgO con segregaciones puntuales pleonásticas en el gránulo así como en los confines del gránulo;

40 la figura 2 es otra toma fotográfica de un gránulo fundido de la invención de MgO con segregaciones puntuales de espinela de aluminio en el gránulo así como en los confines del gránulo;

en la figura 3 se representa el ámbito de composiciones de un material refractario acondicionado de la invención, basado en una periclase del sistema ternario FeO_x-Al₂O₃-MgO,

45 en la figura 4 se representa el diagrama de flujo del procedimiento de fabricación del material refractario de la invención y de los artículos moldeados a partir de este último.

Un material refractario de la invención, es decir, el portador del carácter refractario de una mezcla refractaria, contiene un componente granular, mineral, de óxidos metálicos, en las zonas de segregación de la espinela. Se elige en

especial un material refractario de la invención basado en MgO, este material refractario está formado por un óxido de magnesio dopado, que contiene segregaciones de espinela. La espinela propiamente dicha puede tener una composición equivalente a $(\text{Fe}, \text{Mg})^{2+}(\text{Al})^{3+}_2\text{O}_4$. La cantidad de estas segregaciones de espinela en la magnesia o en el material refractario de la invención puede situarse entre el 2 y el 25 % M. De modo ventajoso, esta segregación de espinela se emplea en el óxido de magnesio fundido, también llamado magnesia fundida.

En los artículos moldeados de la invención es menos posible la corrosión, porque la espinela está incorporada al gránulo de MgO y de este modo la estructura conserva su elasticidad de modo permanente. A diferencia de ello, en el estado de la técnica después del desgaste del elastificante queda un armazón de material frágil, que, después de haberse desgastado el elastificante, puede seguir desgastándose de forma acelerada. Se evita también la acumulación local de productos de corrosión, como ocurre en los artículos moldeados, en los que el elastificante está presente en forma granular o localmente muy enriquecida.

Tal como se representa en las figuras 1 y 2, las segregaciones de espinela están repartidas de forma puntual y relativamente uniforme en todo el gránulo fundido, estando presentes obviamente segregaciones de espinela en las zonas del confin del gránulo. Pero si estas se corroen, constituyen solamente una pequeña fracción de las segregaciones de espinela realmente existentes, de modo que el efecto elastificante de las segregaciones de espinela resulta mermado de forma mínima. Por consiguiente es posible con el artículo moldeado, que contiene la magnesia fundida elastificante según la invención, proporcionar agregados termomecánicamente sensibles, pero frente al estado de la técnica actual la sensibilidad termomecánica existente es menor, porque el gránulo posee una mayor elasticidad y plasticidad y también tiene una mejor resistencia a la corrosión. Estos efectos pueden detectarse por un lado a través del módulo de elasticidad, que es un índice de la elasticidad, y por otro lado a través de la $D_{\text{máx}}$ obtenida con la medición del reblandecimiento a presión según la norma DIN 51053 (ejerciendo una presión mecánica de $0,2 \text{ N/mm}^2$), como índice la tensión radial o la deformación plástica, porque cuando la $D_{\text{máx}}$ es elevada se generan también tensiones elevadas, que desembocan en el desconchado de las capas del ladrillo y, por tanto, en la destrucción prematura del revestimiento interior del horno con ladrillos refractarios. Cuando la $D_{\text{máx}}$ es baja, entonces gracias a los fenómenos plásticos pueden absorberse las tensiones mecánicas sin destrucción.

En las representaciones de las figuras 1 y 2, las zonas blancas grandes 1 son cristales de periclasa, que son continuos en la zona de las fisuras indicadas o de los confines del gránulo 4. En los cristales de periclasa se reconocen las segregaciones puntuales de espinela 3, con presencia de rechupes (cráteres) o poros 2. Las segregaciones puntuales 3 de la figura 1 son espinelas pleonásticas, mientras que las segregaciones puntuales 3 de la figura 2 son espinelas de aluminio-magnesio.

Fundamentalmente, una magnesia fundida acondicionada de este modo pueden emplearse también junto con la magnesia sinterizada convencional, si se desea por determinados motivos, por ejemplo por motivos económicos.

Como materiales de partida se emplean en especial la magnesia cáustica, el hidróxido de magnesio y la magnesita, añadiéndose para la formación de las segregaciones de espinela el óxido de aluminio, por ejemplo en forma de tierra arcillosa tabular, y el óxido de hierro, por ejemplo en forma de magnetita.

Es obvio que para la formación de las segregaciones de espinela puede añadirse solamente el óxido de aluminio para formar la espinela de aluminio-magnesio. Además es posible, naturalmente, añadir todos los minerales formadores de espinela con arreglo a la cantidad estequiométricamente requerida para la formación de espinela, es decir, los óxidos correspondientes de los elementos hierro, magnesio, manganeso y aluminio o de otros posibles formadores de espinela.

En el caso de la magnesia fundida pueden añadirse, pues, por ejemplo los óxidos correspondientes del hierro, del manganeso y del aluminio. A un material refractario basado en el Al_2O_3 se le podrían añadir por tanto los óxidos del hierro, del manganeso y del magnesio.

En la figura 3 se representa a título ilustrativo la zona de una periclasa autoelastificante según la invención, con una zona 1 rayada.

A continuación se ilustra la invención con los siguientes ejemplos de ejecución

Ejemplo 1

En un horno de arco eléctrico se funden a una temperatura de unos 3.000°C un 90 % de magnesia cáustica, 4,4 % de óxido de hierro y 5,6 % de óxido de aluminio (fig. 4). Después del proceso de fusión y posterior enfriamiento se divide el producto fundido en fracciones de 0 a 1 mm, de 1 a 2 mm, de 2 a 4 mm y de polvo. La mezcla de los materiales para la fabricación del artículo moldeado refractario se realiza con arreglo a una parábola (curva) de Fuller típica. El granulado conseguido con la adición de las fracciones se mezcla con la cantidad necesaria de sulfonato de

lignina y se prensa con una presión específica de 130 MPa para formar los artículos moldeados. Después del secado se someten los ladrillos a la cochura a una temperatura de sinterizado de aprox. 1.600°C. A título comparativo se prepara la misma mezcla con una magnesia, que también está fundida, pero que no contiene ningún añadido de óxido de hierro ni de óxido de aluminio. Se mide la propiedad elástica y la magnitud termomecánica $D_{m\acute{a}x}$ de estos ladrillos para poder formular la predicción del comportamiento elástico y plástico.

Las propiedades conseguidas se recogen en la siguiente tabla.

Tabla 1

	ladrillos de magnesia	ladrillos de magnesia con segregaciones pleonásticas
densidad aparente / g/cm^3	3,03	3,03
porosidad / %	15,12	15,05
módulo E / Gpa	98,3	34,5
módulo G / Gpa	43,2	16,8
resistencia a la presión en frío / Mpa	91,3	88,8
TWB según DIN 51068	4	> 20
DE : $D_{m\acute{a}x}$ según DIN 51063 / %	2,11	1,68

De esta tabla se desprende que los valores de las propiedades elásticas de un ladrillo de magnesia, formado a partir de un material refractario con segregaciones pleonásticas, se sitúan muy por debajo de los valores típicos de los ladrillos de magnesia pura. Al mismo tiempo, debido a la disminución plástica y sin fisuras de la tensión, el valor $D_{m\acute{a}x}$ se reducirá también de modo sorprendente en más del 20 %, con lo cual se reducirán también de modo significativo las tensiones mecánicas, que se forman en un agregado de tipo circular o por el aprisionado del revestimiento de ladrillos dentro de un marco mecánico, por ejemplo en el caso de un horno industrial estacionario.

Ejemplo 2

En un horno de arco eléctrico se calienta un 85 % de magnesia y un 15 % de óxido de aluminio a una temperatura de aprox. 3.000°C (figura 4). El producto de la fusión contiene segregaciones de espinela de magnesio y aluminio, representadas en la figura 2. Después del proceso de fusión se divide este material en fracciones de 0 a 1 mm, de 1 a 2 mm, de 2 a 4 mm y polvo. La mezcla de los materiales para la fabricación del artículo moldeado refractario se realiza con arreglo a una parábola de Fuller típica. Al granulado conseguido con la reunión de las distintas fracciones que cumplen la parábola de Fuller se le añade la cantidad habitual necesaria de sulfonato de lignina como ligante transitorio y se prensa con una presión específica de 130 MPa. Después del secado se someten los ladrillos a la cochura a una temperatura de sinterizado de 1.600°C. Como material comparativo se recurre a un artículo moldeado de magnesia pura, igual que en el ejemplo 1. Las magnitudes son similares a las del ejemplo 1. Las propiedades conseguidas se recogen en la siguiente tabla.

Tabla 2

	ladrillos de magnesia	ladrillos de magnesia con segregaciones pleonásticas
densidad aparente / g/cm^3	3,03	2,99
porosidad / %	15,12	15,23
módulo E / Gpa	98,3	16,7
módulo G / Gpa	43,2	7,5
resistencia a la presión en frío / Mpa	91,3	79,3
TWB según DIN 51068	4	> 20
DE : $D_{m\acute{a}x}$ según DIN 51063 / %	2,11	1,66

De esta tabla se desprende que los valores de las propiedades elásticas del material refractario que presenta segregaciones de espinela se sitúan muy por debajo de los valores típicos de los ladrillos de magnesia pura. Al mismo tiempo, debido a la disminución plástica y sin fisuras de la tensión, el valor $D_{m\acute{a}x}$ se reducirá también de modo significativo en más del 20 %, con lo cual se reducirán también las tensiones mecánicas del revestimiento de ladrillos refractario de un horno industrial.

Los artículos moldeados fabricados según la invención pueden utilizarse en todos aquellos sectores, en los que se generan fuertes tensiones mecánicas y termomecánicas. A diferencia de los artículos moldeados conocidos hasta ahora, fabricados con gránulos de MgO que son frágiles por naturaleza, en especial gránulos fundidos, el material

refractario de la invención posee una mayor plasticidad y elasticidad. Para ello es ventajoso que la elasticidad y la plasticidad de los materiales refractarios fabricados según la invención se genere en los mismos gránulos.

- 5 Obviamente, el uso del material refractario fabricado según la invención no descarta la aplicación en artículos moldeados refractarios, que contengan otros elastificantes, por ejemplo espinela, hercinita, óxido de circonio o mineral de cromo. A ello hay que añadir los efectos positivos de los materiales refractarios con elastificación intrínseca y del elastificante añadido, con lo cual se logra una elasticidad y una plasticidad a temperaturas elevadas que es todavía mejor.

Tabla 3

	ladrillos de magnesia	ladrillos de magnesia con segregaciones de espinela	ladrillos de magnesia con segregaciones pleonásticas y un 15 % de espinela
densidad aparente / g/cm^3	3,03	2,99	2,99
porosidad / %	15,12	15,23	15,31
módulo E / GPa	98,3	16,7	15,6
módulo G / GPa	43,2	7,5	7,2
resistencia a la presión en frío / MPa	91,3	79,3	61,8
TWB según DIN 51068	4	> 20	> 30
DE : $D_{\text{máx}}$ según DIN 51063 / %	2,11	1,66	1,65

- 10 Por otro lado, obviamente, se puede utilizar también los materiales refractarios fabricados según la invención junto con otros materiales refractarios habituales para masas refractarias o para artículos moldeados.

REIVINDICACIONES

1. Gránulos de material refractario fraccionados y triturados a partir de magnesia fundida y solidificada como principal componente de MgO refractario para la fabricación de productos refractarios, en especial para la fabricación de artículos moldeados refractarios, dichos gránulos de material refractario presentan cristales del componente principal refractario de óxidos metálicos minerales y en cuyos cristales y en los confines de los gránulos se han formado deposiciones de espinela de un elastificante de la fórmula general $A^{2+}B^{3+}_2O_4$ de los elementos $A^{2+} = Fe, Mg$ y $B^{3+} = Al$ y dichos gránulos de material refractario contienen del 2 al 25 por ciento en peso del elastificante.
2. Gránulos de material refractario según la reivindicación 1, caracterizados porque el componente principal es la periclasa.
3. Gránulos de material refractario según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizados porque el elastificante es una espinela pleonástica de la fórmula general $(Fe, Mg)Al_2O_4$.
4. Gránulos de material refractario según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizados porque el elastificante es una espinela de MgAl.
5. Procedimiento para la fabricación de los gránulos de material refractario según una o varias de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado por los siguientes pasos de proceso:
- (a) la fusión conjunta de una mezcla del componente principal MgO óxido metálico refractario o una materia prima habitual del componente principal y una espinela de la fórmula $A^{2+}B^{3+}_2O_4$ de los óxidos formados con los elementos $A^{2+} = Fe, Mg$ y $B^{3+} = Al$ o un material de partida habitual de los óxidos, dicha mezcla contiene el formador de espinela que se ha añadido o dosificado en una cantidad tal que se supere su solubilidad en la mezcla y, al enfriar la masa fundida, se formen zonas de desagregación de las espinelas elastificantes de la fórmula general $A^{2+}B^{3+}_2O_4$, estas zonas están repartidas de modo puntual y relativamente homogéneo en los gránulos del material refractario,
- (b) la trituración y el fraccionamiento del producto de la masa fundida.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque como minerales formadores de espinelas se emplean los óxidos de los elementos Fe, Mg y Al.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizado porque como formadores de espinela se emplean óxidos metálicos, que en el material refractario forman una espinela pleonástica saturada de MgO de la fórmula general $(Fe, Mg)(Al)_2O_3$.

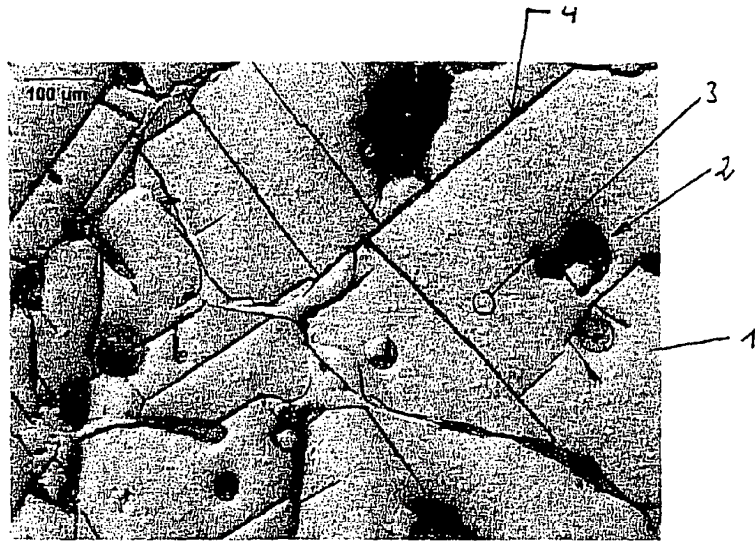


FIG. 1

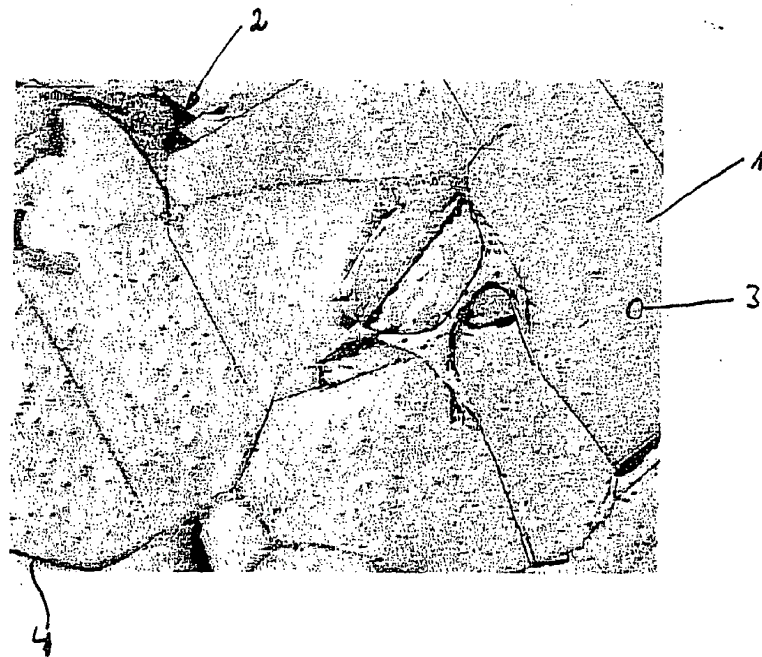


FIG. 2

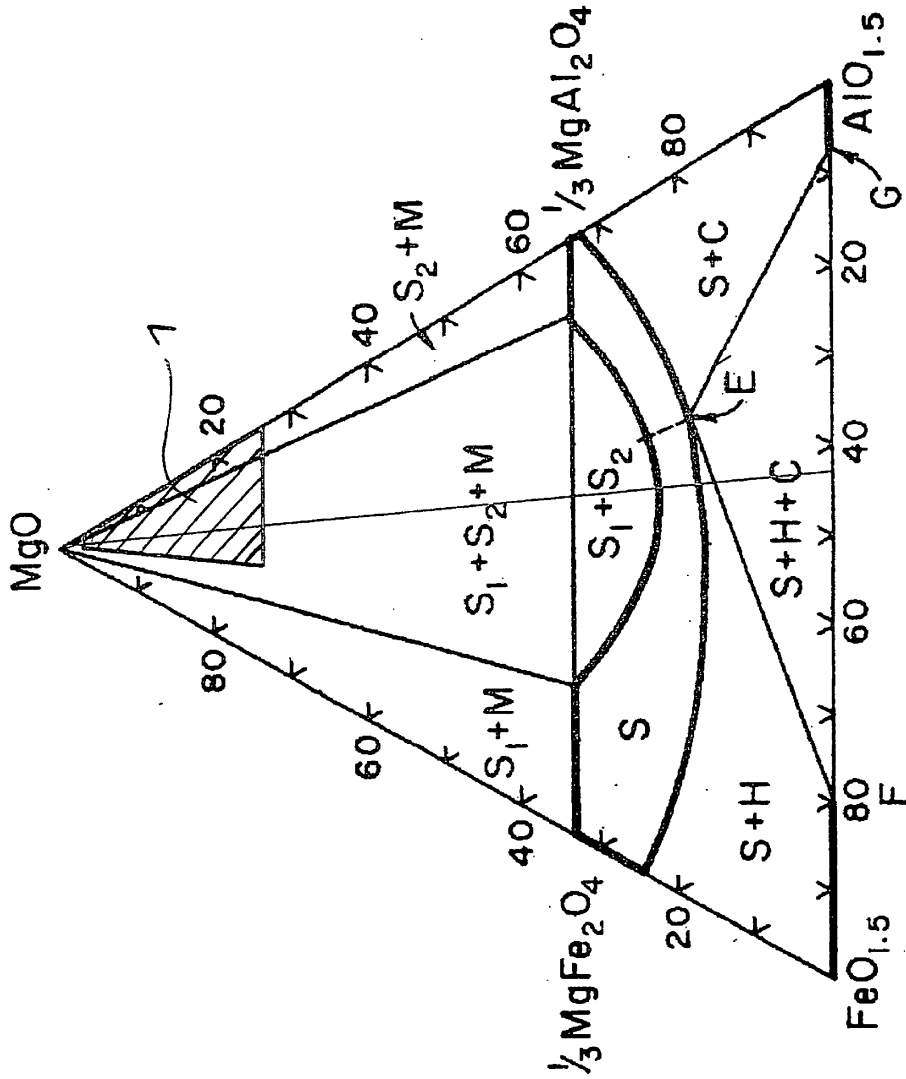


Fig. 3

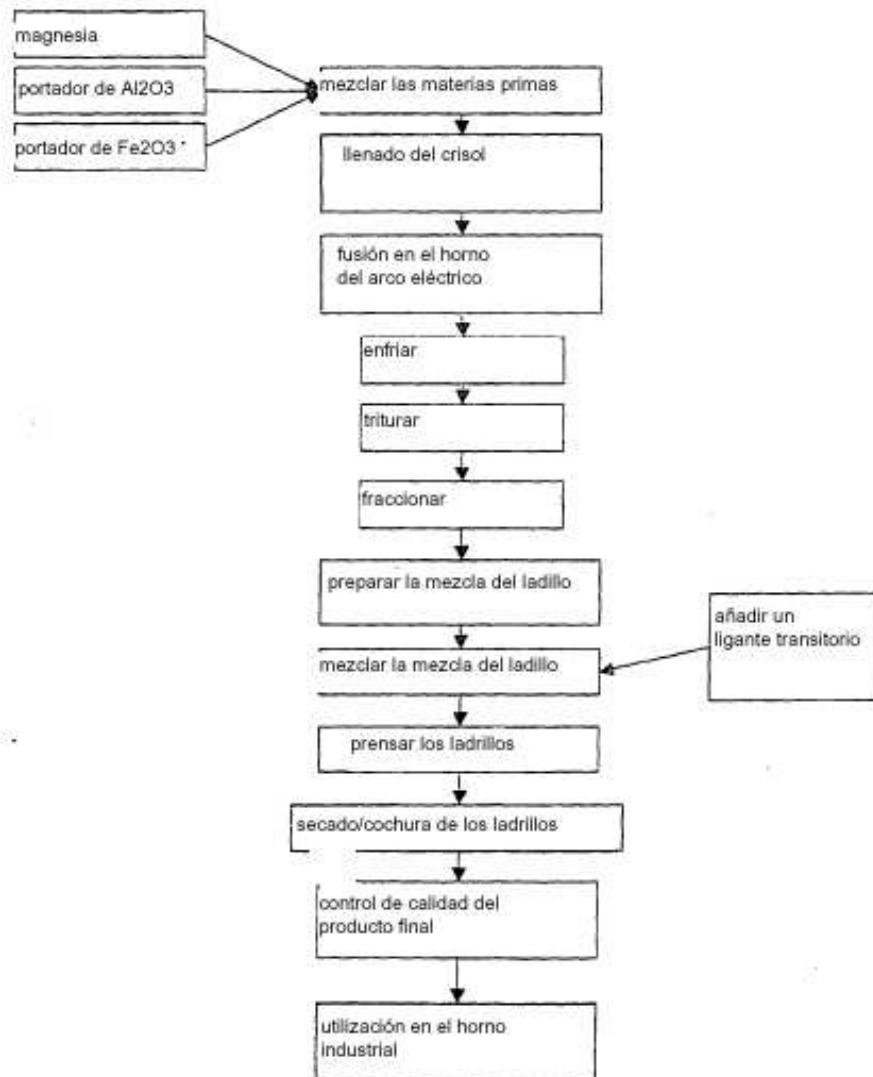


Fig.4