

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 777**

51 Int. Cl.:
C04B 35/484 (2006.01)
C04B 35/04 (2006.01)
C04B 35/043 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09732021 .2**
96 Fecha de presentación: **21.03.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2285751**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.02.2011**

54 Título: **PRODUCTO CERÁMICO REFRACTARIO Y PIEZA CONFORMADA CORRESPONDIENTE.**

30 Prioridad:
18.04.2008 DE 102008019529

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.02.2012

73 Titular/es:
Refractory Intellectual Property GmbH & Co. KG
Wienerbergstrasse 11
1100 Wien, AT

72 Inventor/es:
NILICA, Roland y
MÜLLER, Mira-Annika

74 Agente: **Curell Aguilá, Mireya**

ES 2 373 777 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

Producto cerámico refractario y pieza conformada correspondiente.

5 La presente invención se refiere a un producto cerámico refractario, así como a una pieza conformada fabricada mediante la utilización de dicho producto.

10 Los materiales cerámicos refractarios a base de óxido de magnesio (MgO) así como las masas y piezas conformadas fabricadas a partir de ellos son conocidos asimismo para el revestimiento de grupos de alta temperatura, por ejemplo hornos industriales de la industria del hierro y el acero, de la industria de los metales no ferrosos (industria no ferrosa) como para el revestimiento de hornos para la cocción de materias primas minerales.

15 La desventaja de los productos de MgO más o menos puros radica en la relativamente mala estabilidad térmica frente a temperaturas alternantes. En este contexto, se conocen varias medidas distintas para mejorar los valores de las propiedades mecánicas de piezas conformadas básicas, es decir de piezas conformadas de MgO. A ellos pertenecen los productos de MgO que contienen adiciones de espinela como hercinita (DE 4403869). Los productos correspondientes han dado fundamentalmente buenos resultados. De todos modos las resistencias al calor no son a veces suficientes.

20 Las adiciones de cromita a productos de MgO tiene la desventaja de que durante la utilización según las disposiciones del material refractario se puede producir la formación de cromato tóxico.

25 El documento CN 18377151 A describe ladrillos de MgO-CaO-ZrO₂ para hornos de cemento, los cuales contienen arena y magnesia sinterizada, con un 75 a 85 % en masa de MgO y un 2 a 6 % en masa de circonato de calcio. El documento DE 2 107 004 A da a conocer un grano de fusión con un 65 a 82 % en masa de periclase (MgO) y un 3 a 19 % de circonato de calcio.

30 El documento JP 06107451 da a conocer un material de base refractario el cual comprende de un 0,1 a un 30 % en masa de circonato de calcio, Resto: MgO.

La invención se plantea el problema de proporcionar un producto cerámico refractario a base de MgO con buenas propiedades mecánicas de rotura.

35 La invención se basa en la siguiente reflexión. En una pieza conformada cerámica refractaria a base de MgO, es decir con la fase principal de estructura periclase, se integra una segunda fase de estructura la cual posee, fundamentalmente, propiedades diferentes, para en caso de carga mecánica conseguir una ramificación de la grieta en la estructura, y con ello un aumento de la energía de rotura.

40 En ensayos sistemáticos, se encontró como una segunda fase adecuada de este tipo un producto cerámico refractario, el cual consiste en más del 95 % en masa de MgO y de circonato de calcio y que se obtuvo a partir de una masa fundida.

45 Para la fabricación de este producto se funden conjuntamente una materia prima de MgO (por ejemplo magnesia sinterizada o magnesia de fusión), un portador de calcio (por ejemplo cal viva) así como dióxido de circonio (ZrO₂) en un horno eléctrico (por ejemplo un horno eléctrico de arco voltaico). Las proporciones en masa de los componentes de materia prima se eligen de tal manera que tras la reacción en el proceso de fusión la periclase y el circonato de calcio están en equilibrio. Por ejemplo, las proporciones de MgO pueden ser del 50 al 60 % en masa, las del óxido de calcio del 10 al 18 % en masa y las de ZrO₂ del 25 al 35 % en masa.

50 Mediante la fusión conjunta de los componentes de materia prima y la posterior cristalización se forman fases de estructura de MgO y de circonato de calcio, las cuales están unidas, lo que significa que se rodean de manera tridimensional al menos parcialmente entre si. Esta estructura de textura caracteriza una estructura de penetración (en inglés: myrmekitic intergrowths; penetration textures) cuya especificación más detallada resulta del libro técnico del Dr. Paul Ramdohr "The Ore Minerals And Their Intergrowth", Pergamon Press, Akademie-Verlag GmbH, Nueva York, 1969, 109-127. Aquí se incorpora la explicación correspondiente.

55 Este producto puede ser procesado, tras una preparación (trituración) adicional como componente de relleno (granulación) con magnesia sinterizada o de fusión con una granulación correspondiente así como adiciones usuales como un aglutinante temporal para dar una pieza conformada cerámica refractaria.

60 El producto cerámico refractario (denominado más adelante grano de fusión), formado a partir de una masa fundida solidificada, consiste por lo tanto en ≥ 95 % en masa de los componentes MgO y circonato de calcio. La pieza conformada resistente al fuego sobre la base de MgO contiene una proporción de este producto comprendida entre el 3 y el 30 % en masa.

65 Según una forma de realización el grano de fusión presenta una proporción de MgO > 15 % en masa. Según otra

forma de realización la proporción en masa de circonato de calcio es > 30 % en el producto.

De acuerdo con ensayos previos, ha resultado favorable una proporción de MgO en el gramo de fusión comprendida entre el 45 y el 65 % en masa así como una proporción de circonato de calcio comprendida entre el 35 y el 55 % en masa.

Es importante mantener tan bajos como sea posible componentes secundarios (indicados y calculados como óxidos) tales como Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ ó Fe₂O₃, en cualquier caso en la suma ≤ 5 % en masa, debiendo ser el contenido en óxido de aluminio, según una forma de realización, < 2 % en masa y el contenido en SiO₂, según otra forma de realización, < 1 % en masa, para no poner en peligro el elevado punto de fusión y con el la resistencia en caliente favorable del grano de fusión.

Debido a la fabricación de esta aditivo a partir de una masa fundida éste presenta una porosidad abierta relativamente pequeña la cual es < 8 % en volumen según una forma de realización.

La proporción de la fase de estructura en la pieza conformada cerámica refractaria formada por el grano de fusión puede ser limitada, dentro de los valores límite (3 a 30 % en masa) mencionados, a valores > 5 o < 20 % en masa.

Mediante la matriz de estructura de MgO la pieza conformada consta, según una forma de realización, en por lo menos el 95 % en masa de las fases de estructura de periclase y circonato de calcio.

También en la pieza conformada cerámica refractaria se cumple que las fases de estructura individuales del material de fusión se unen de manera tridimensional entre sí, es decir que se encierran mutuamente (rodean). Esto tiene consecuencias esenciales en relación a las propiedades mecánicas de rotura de la pieza conformada. Si un grano de fusión es abarcado por una grieta, la grieta discurre de forma característica a través de grano. La grieta discurre al mismo tiempo, siguiendo la disgregabilidad del MgO, a lo largo de la superficie límite con el circonato de calcio y abandona el circonato de calcio en otra dirección. Cuando vuelve a impactar sobre el MgO la grieta es desviada de nuevo en la dirección de la disgregabilidad del MgO. De esta manera se forman con frecuencia flancos de rotura formados escalonados y dentados.

Los elevados puntos de fusión del MgO (periclase) y el circonato de calcio conducen a un punto invariante alto que está claramente por encima de 2.000°, es decir a buenos valores para la resistencia en caliente.

Los ejemplos que vienen a continuación muestran los datos mecánicos de rotura de productos según la invención en comparación con una pieza conformada de MgO convencional (ladrillo). En este caso, se trata de ensayos concretos los cuales permiten reconocer la tendencia fundamental, de como se pueden mejorar las propiedades mecánicas de rotura de una pieza conformada cerámica refractario con una proporción según la invención del grano de fusión en comparación con productos de MgO puros.

Otras características de la invención resultan de las características de las reivindicaciones subordinadas así como de la restante documentación de solicitud. A ello pertenecen la elección adecuado de granulaciones para el grano de fusión, por ejemplo de 0,3 hasta 3 mm, en especial de 0,5 hasta 2 mm, y el componente de matriz de MgO (< 5mm, también < 3 mm con una proporción de grano fino < 100 µm). La proporción de MgO + circonato de calcio puede ser también ≥ 97 % en masa. La pieza conformada puede presentar además una porosidad abierta < 20 % en volumen, también < 15 % en volumen.

En los ejemplos que vienen a continuación se utilizó un producto cerámico (gramo de fusión) formado a partir de una masa fundida solidificada, la cual contiene aprox. un 52 % en masa y aprox. un 46 % en masa de circonato de calcio, Resto impurezas como Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, Fe₂O₃.

	Ejemplo comparativo (V)	Ejemplo 1 (1)	Ejemplo 2 (2)
Magnesia sinterizada < 3 mm, con una proporción de grano fino < 100 µm de aprox. 1/3	100,0	88,0	94,8
Grano de fusión 0,5 – 1,0 mm	0	6,0	5,2
Grano de fusión 1,0 – 2,0 mm	0	6,0	
Densidad aparente (g/cm ³) 1)	3,10	3,12	3,12
Porosidad abierta (% en volumen) 2)	13,7	13,9	12,8
Resistencia a la flexión en caliente (Mpa) a 1600 °C 3)	14,4	10,8	14,3
Test de separación mediante cuña 1400 °C (J/m ²) 4)	780	2595	1312

Para la fabricación de las piezas conformadas correspondientes se añadió en cada caso alcohol de polivinilo (solución al 20 %) en una cantidad de 2,5 % en masa, referida a el 100 % en masa del componente de matriz de MgO, se comprimió para dar piezas conformadas y se coció a 1750 °C.

Los resultados del test de separación mediante cuña (expresados como energía de rotura en J/m²) están

representados gráficamente en la Figura 1, habiéndose representado el desplazamiento vertical σ_v [mm] frente a la carga vertical F_v [N]. Las cifras en las gráficas corresponde a la nomenclatura de los ejemplos de la tabla superior. A partir de ello puede reconocerse que la energía de rotura específica del ladrillo se aumenta de manera significativa mediante la adición del grano de fusión.

5

1) Determinado según DIN EN 993-1

2) Determinado según DIN EN 993-1

10

3) Determinado según DIN EN 993-7

4) Determinado según W02005/085155 A1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Pieza conformada cerámica refractaria con una matriz a base de MgO y una proporción comprendida entre un 3 y un 30 % en masa de un producto cerámico refractario, formado a partir de una masa fundida solidificada, consistiendo el producto en ≥ 95 % en masa de MgO y circonato de calcio.
2. Pieza conformada según la reivindicación 1 con una proporción del producto comprendida entre un 5 y un 20 % en masa del producto.
- 10 3. Pieza conformada según la reivindicación 1, que consiste en el 95 % en masa de las fases de estructura de periclasa y circonato de calcio.
- 15 4. Pieza conformada según la reivindicación 1, que consiste en el 97 % en masa de las fases de estructura de periclasa y circonato de calcio.
5. Pieza conformada según la reivindicación 1, en la que el producto presenta una estructura de penetración.
6. Pieza conformada según la reivindicación 1 con una porosidad abierta < 20 % en volumen.
- 20 7. Pieza conformada según la reivindicación 1, cuyo producto consiste en ≥ 97 % en masa de MgO y circonato de calcio.
8. Pieza conformada según la reivindicación 1 con una proporción de MgO > 15 % en masa en el producto.
- 25 9. Pieza conformada según la reivindicación 1 con una proporción de circonato de calcio > 30 % en masa en el producto.
- 30 10. Pieza conformada según la reivindicación 1 con una proporción de MgO comprendida entre un 45 y un 65 % en masa y una proporción de circonato de calcio comprendida entre un 35 y un 55 % en masa, referidas, en cada caso, al producto.
11. Pieza conformada según la reivindicación 1 con un contenido en $\text{Al}_2\text{O}_3 < 2$ % en masa en el producto.
- 35 12. Pieza conformada según la reivindicación 1 con un contenido en $\text{SiO}_2 < 1$ % en masa en el producto.
13. Pieza conformada según la reivindicación 1 con una porosidad abierta < 8 % en volumen en el producto.

