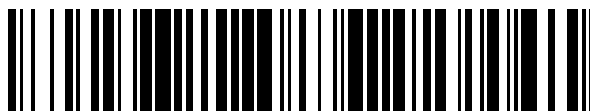


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 415**

51 Int. Cl.:  
**C04B 38/00** (2006.01)  
**C04B 35/443** (2006.01)  
**C04B 35/043** (2006.01)  
**C04B 35/66** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07786616 .8**  
96 Fecha de presentación: **08.08.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2057106**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.05.2009**

54 Título: **Producto refractario cocido**

30 Prioridad:  
**28.08.2006 DE 102006040270**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**21.09.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**21.09.2012**

73 Titular/es:  
**REFRACTORY INTELLECTUAL PROPERTY  
GMBH & CO. KG  
WIENERBERGSTRASSE 11  
1100 WIEN, AT**

72 Inventor/es:  
**LYNKER, Andreas**

74 Agente/Representante:  
**Curell Aguilá, Mireia**

ES 2 387 415 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 refractario cocido.

5 La invención se refiere a un producto cerámico refractario cocido. Según la invención, en dicho concepto genérico, se incluyen tanto productos conformados como productos sin conformar. Los productos conformados son los que presentan una conformación determinada, con lo cual su confección puede ser acabada por el fabricante. Entre los productos conformados, se incluyen: ladrillos (bricks), boquillas (nozzles), tubos (tubes), tapones (stoppers), placas (plates), etc. Entre el término productos sin conformar, se incluyen los que en la mayoría de los casos son preparados por el usuario a partir de una pasta adecuada. Entre éstos, se incluyen los fondos de unidades de hornos, coladas a partir de una pasta, pero también pastas de reparación, etc.

10 Los productos conformados pueden ser suministrados al usuario de forma cocida o no cocida. Tal como los productos no conformados, los productos conformados se cocerán también a más tardar durante su utilización, calentándolos por lo menos hasta una temperatura a la los componentes de mezcla quedan sinterizados.

15 En este contexto, el término material de mezcla refractario comprende tanto los materiales que ya presentan propiedades refractarias como los materiales que se vuelven refractarios sólo durante/después del tratamiento térmico (la cocción).

20 Los productos cerámicos refractarios del tipo citado son conocidos desde hace mucho tiempo en un gran número de formas de realización. Los requisitos de productos de este tipo dependen de la aplicación particular. Siempre se requiere una alta resistencia a la temperatura. Para el revestimiento de los hornos tubulares giratorios de cemento, a menudo son suficientes los productos que son resistentes a la temperatura hasta los 1.300°C. Los productos cerámicos refractarios para las aplicaciones metalúrgicas (revestimiento de recipientes de fusión, boquillas, tapones, ladrillos para purga de gases, placas deslizantes, etc.) presentan normalmente una resistencia a la temperatura comprendida por lo menos entre 1.400 y 1.700°C. La refractibilidad de los productos para el revestimiento de instalaciones de incineración de basuras está comprendida normalmente entre 1.300 y 1.500°C. Una resistencia a la temperatura de más de 1.700°C se requiere por ejemplo para las siguientes aplicaciones: cubetas para la fusión de vidrio, unidades para la preparación y tratamiento de masas fundidas metálicas.

Otras características esenciales son: la resistencia al choque térmico, el comportamiento frente a la corrosión, la elasticidad de la estructura, el reblandecimiento bajo presión, la permeabilidad a los gases, la resistencia a la presión en frío, en caso necesario también después de cambios de temperatura, la resistencia a la flexión en caliente.

30 También con relación a estas características, los requerimientos del producto específicos dependen de las aplicaciones específicas. Por ejemplo, aplicables a los productos para el revestimiento de las cubetas para la fusión de vidrio, son los siguientes criterios: normalmente, las cubetas de vidrio se revisten con ladrillos refractarios de largo formato (por ejemplo 1,0 x 0,5 x 0,5 m). Por tanto, para esta aplicación, se intenta conseguir una mejora (reducción) de la fragilidad, además de una baja tendencia a la corrosión.

35 El documento DE 100 54 125 A1 describe una mezcla para la preparación de un producto cerámico refractario. Los componentes principales contenidos en la mezcla son un formador de la fase fundida, que forma una masa fundida/fase de vidrio a las temperaturas de aplicación comprendidas entre 700 y 1.300°C. Dicha fase fundida tiene por objetivo el de llenar la porosidad abierto del producto lo más completo posible, con el fin de obtener el producto más denso posible después de la cocción.

40 El objetivo de la invención es ofrecer un producto cerámico refractario que sea apto también para las aplicaciones de alta temperatura (> 1.500°C, también > 1.700°C) y presente, además de su alta resistencia a la temperatura, también el número máximo posible acumulado de las siguientes propiedades: una buena resistencia al choque térmico, una alta resistencia a la presión en frío tras cambios de temperatura, una baja permeabilidad a los gases. Preferentemente, debería ser posible utilizarlo en unidades con una atmósfera reductora y/u oxidante.

45 Para alcanzar dichos objetivos, se han llevado a cabo experimentos extensivos. En los mismos, se han obtenido los siguientes conocimientos:

- Además de la composición química, en particular la estructura del producto cocido juega un papel decisivo.
- El valor absoluto de la porosidad abierta no es decisivo. Sin embargo, el tipo y formación de los poros afecta altamente a las propiedades del producto. La selección de componentes de mezcla específicos y tamaños de gránulo puede influenciar también de forma selectiva en la porosidad.
- 50 - Lo mismo es válido para la elasticidad de la estructura.
- Las propiedades requeridas pueden conseguirse por medio de una estructura que, además de partículas gruesas constituidas por MgO, contiene una matriz que resulta de los componentes de mezcla de partículas finas (< 100 µm) a base de espinela MA (MgO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), estando constituido el producto en su totalidad por > 98% en peso de gránulos gruesos de MgO más una matriz de espinela MA.

- La matriz debería constar de forma muy predominante, lo mejor completamente, de una espinela MA. A lo sumo, se admiten según la invención contenidos mínimos de partículas de MgO libres. El contenido de los mismos debería ser de < 1,0% en peso, lo mejor < 0,5% en peso o < 0,1% en peso, relativo a la matriz completa.
- 5 - La espinela MA de la matriz puede ser un componente presintetizado de la mezcla. Es ventajoso si el contenido de espinela se forme *in situ* durante la cocción del producto. En dicha cocción, la alúmina ( $Al_2O_3$ ) contenida en la mezcla reacciona con las partículas finas de MgO y/o en el área superficial con los gránulos gruesos de MgO. La formación de una fase nueva (formación *in situ* de espinela MA) está ligada a un aumento de volumen.
- 10 - La elongación y contracción térmicas distintas de MgO y espinela MA se aprovechan para formar cavidades entre las dos fases estructurales en forma de fisuras.
  - La porosidad abierta está determinada dentro de la matriz de partículas finas y por los poros en forma de fisuras alrededor de las partículas gruesas. Los poros terminan en las partículas de MgO gruesas (sustancialmente densas).
- 15 - La proporción de los gránulos gruesos de MgO debería situarse en más de un 50% en peso, por ejemplo entre un 52 y un 60% en peso. El resto está formado en su mayor parte por la matriz de espinela MA.
  - Las propiedades del producto pueden ser influenciadas por un hueco intergranular entre los gránulos gruesos de MgO y los componentes de partículas finas de la mezcla. Los gránulos gruesos de MgO pueden utilizarse en la mezcla en un tamaño de gránulo de > 0,5 mm, pero también > 1 mm. Los componentes a formar la matriz se utilizan en su mayor parte en tamaño de partícula ( $d_{90}$ ) de < 100  $\mu m$ , a menudo también < 50  $\mu m$ . El tamaño del gránulo apenas varía durante la cocción. Sin embargo, tendrá lugar un sinterizado y por tanto la unión de gránulos individuales más pequeños o la formación de puentes entre las partículas de la mezcla. Las partículas "crecen" ligeramente su tamaño por formación de espinela en la superficie de los gránulos.

25 En su forma de realización más general, la invención se refiere a un producto refractario cocido con las características de la reivindicación 1.

30 Los poros (distancia entre los gránulos gruesos y la matriz de espinela circundante) deberían extenderse, según una forma de realización, sobre más de un 50% de la superficie de gránulos gruesos correspondiente. Dicho valor puede aumentarse a un 60%, 70%, 75%, 80%, 90%. Concretamente, esto significa que los gránulos gruesos de MgO con una superficie X estarán en contacto con el material de matriz circundante a 0,5 X como máximo. Los poros en forma de fisuras, que se extienden a lo largo de la superficie de los gránulos gruesos de MgO, representan, según una forma de realización, 1/20, como máximo, de la proporción en volumen de los gránulos gruesos de MgO. El valor puede reducirse a 1/30, 1/50, 1/70 o 1/100, pudiendo situarse los valores mínimos en 1/100, 1/80, 1/60, 1/40 o 1/25.

35 Con la excepción de "impurezas", debido a causas técnicas, el producto se compone de por lo menos un 98, mejor > un 99 % en peso de gránulos gruesos de MgO más la matriz de espinela MA. De forma óptima, el contenido en  $SiO_2$  es de > 1,5% en peso o > 0,5% en peso. Esto impide sustancialmente la formación de silicatos de magnesio-aluminio.

40 Un producto de este tipo puede prepararse a partir de una mezcla que contiene, además de gránulos gruesos de MgO con un tamaño de gránulo  $d_{90}$  de > 300  $\mu m$ , por lo menos un componente de partículas finas con un tamaño de gránulo  $d_{90}$  de < 100  $\mu m$  seleccionado de entre el grupo constituido por  $Al_2O_3$  (o  $Al_2O_3 + MgO$ ) y/o espinela MA presintetizada.

45 Resulta favorable si el contenido en espinela secundario, es decir, la espinela que sólo se forma al cocerse el producto, es de por lo menos un 10% en peso, relativo al producto total. Esto quiere decir que la mezcla correspondiente contiene, además de una espinela MA presintetizada (como parte del componente de partículas finas)  $Al_2O_3$ , que puede reaccionar con MgO (por ejemplo, el MgO de los gránulos gruesos de MgO), o que se utiliza una mezcla de partículas finas de  $Al_2O_3$  y MgO (proporcionalmente) para la formación *in situ* directa de espinela MA.

Las proporciones de gránulos finos de  $Al_2O_3$  libre en la mezcla presentan la ventaja adicional de que cualesquiera proporciones no deseadas de MgO libre, en particular dentro del componente de partículas finas, se convierten en espinela MA durante la cocción.

50 En este sentido, la invención intenta conseguir un producto cocido que, con la excepción de los gránulos gruesos de MgO - es libre a escala industrial de MgO libre. En cualquier caso, la proporción correspondiente dentro de la matriz de partículas finas debería estar limitada tal que se sitúe en < 1,0% en peso, relativo al producto total.

Alúmina libre en la estructura del producto cocido debería evitarse también en la medida posible.

- El producto cocido descrito convierte los gránulos gruesos de MgO en el componente más importante con relación a la ductilidad mejorada del producto, cuya resistencia a la presión en frío (según EN 993-5) puede ser de > 50 MPa. Esto es al revés que los ladrillos de espinela MA convencionales, en los que los gránulos de espinela son la causa de la flexibilidad propiamente dicha de la estructura. Los gránulos gruesos de MgO repercuten también de forma
- 5 positiva en el procesamiento de la mezcla. Por ejemplo, el desgaste de los moldes de prensado utilizados para la mezcla según la invención es mucho más bajo en comparación con las mezclas que contienen gránulos gruesos de espinela MA duras.
- Al contrario de la enseñanza del documento DE 100 54 125 A1, los poros no se llenan según la invención con contenidos incrementados de la fase fundida. Al contrario, los poros en forma de fisuras entre las dos fases
- 10 estructurales son absolutamente esenciales para las propiedades del producto. A 1.500°C, los productos según la invención deben formar < un 5% de fase fundida.
- Los gránulos de MgO presentes en una matriz de espinela hacen la estructura tan flexible que los productos correspondientes, tales como ladrillos, pueden utilizarse también en hornos giratorios, tales como se utilizan por ejemplo para la preparación de cemento.
- 15 Otras posibles utilizaciones son:
- Ladrillos para el revestimiento de cubetas para la fusión de vidrio
  - Ladrillos (tales como las esteatitas) para ser utilizados en los regeneradores de cubetas de vidrio, en particular en la zona de condensación de sulfato de regeneradores de este tipo, en particular en condiciones reductoras.
- 20 La porosidad abierta total del producto cocido es normalmente < un 20% en volumen, frecuentemente < un 17% en volumen, pero puede ser también de un 15% en volumen (determinada según EN 993 1ª Parte).
- Los poros en forma de fisuras esenciales para la estructura de un producto según la invención definen un espacio de poros/círculo de poros alrededor de los gránulos gruesos de MgO, aunque no por completo, pero sobre una gran parte de la superficie de gránulos gruesos respectiva.
- 25 La sustancia básica de MgO utilizada puede ser, por ejemplo, una magnesia sinterizada sintética, pero también magnesia fundida o MgO cocido a partir de magnesita natural. Los gránulos gruesos de MgO (las partículas de la segunda fase estructural) presentan regularmente un tamaño de gránulo de < 8 mm, mayoritariamente < 6 mm, frecuentemente también < 4 mm.
- El producto cocido debería ser caracterizado sustancialmente a través de las dos fases estructurales y de los poros que se encuentran entre las mismas. Conforme a esto, si la mezcla contiene componentes adicionales, los mismos debería estar presentes en contenidos muy bajos, normalmente < un 3% en peso.
- 30 La mezcla se procesa de forma convencional, por ejemplo utilizando un aglutinante temporal (tal como una solución de lignosulfonato). A continuación, la mezcla se prensa para dar ladrillos, que se secan y se cuecen, por ejemplo, a una temperatura comprendida entre 1.500 y 1.600°C.
- 35 Una micrografía típica de un producto según la invención se ha representado en la figura 1, que muestra también la ampliación de detalle marcada (figura 1a).
- Con 1 (o m) se ha caracterizada la fase estructural 1, es decir, la matriz de espinela MA, con 2 (o k) los gránulos gruesos de MgO (= 2ª fase estructural). La matriz de espinela se ha formado a partir de los componentes de mezcla de partículas finas durante la cocción. La estructura contiene aproximadamente un 10% en peso de una espinela
- 40 secundaria, sólo formada durante la cocción.
- Los gránulos gruesos de MgO están separados de la matriz circundante sobre grandes áreas de su superficie por medio de poros tridimensionales en forma de fisuras (p). Dichos poros se forman durante la cocción del producto debido al comportamiento de elongación distinto de las fases estructurales y la forma *in situ* de la espinela. La figura 1 muestra también el principio del método aplicado para la determinación de los contenidos estructurales por medio
- 45 de un microscopio de luz incidente. El método descrito en Radex-Rundschau 1988, número 4, páginas 172-182 permite determinar las proporciones en volumen de varias fases estructurales mediante el método de interceptación. En la figura 1, se ha trazado una línea de este tipo, que muestra que en casi todas las superficies de los gránulos gruesos de MgO se encuentran poros de este tipo (p). La evaluación concreta se realiza de la siguiente manera: Líneas de medición seleccionadas aleatoriamente se superponen sobre la micrografía. A lo largo de dichas líneas,
- 50 se miden las longitudes de cuerda de las fases interceptadas, el gránulo (k), los poros/círculo de poros (p) y la matriz (m). La proporción en volumen de una fase corresponde a la proporción de las líneas de medición dentro de una fase, relativa a la línea de medición total, ver también la ecuación [1]:

$$V_x = (\Sigma(L_x)/L_{ges}) \quad [1]$$

$V_x$  ...Proporción en volumen de la fase x en [% en volumen]

x ...Fase: gránulo k, círculo de poros p, matriz m

$L_x$  ...Longitud de cuerda dentro de la fase x

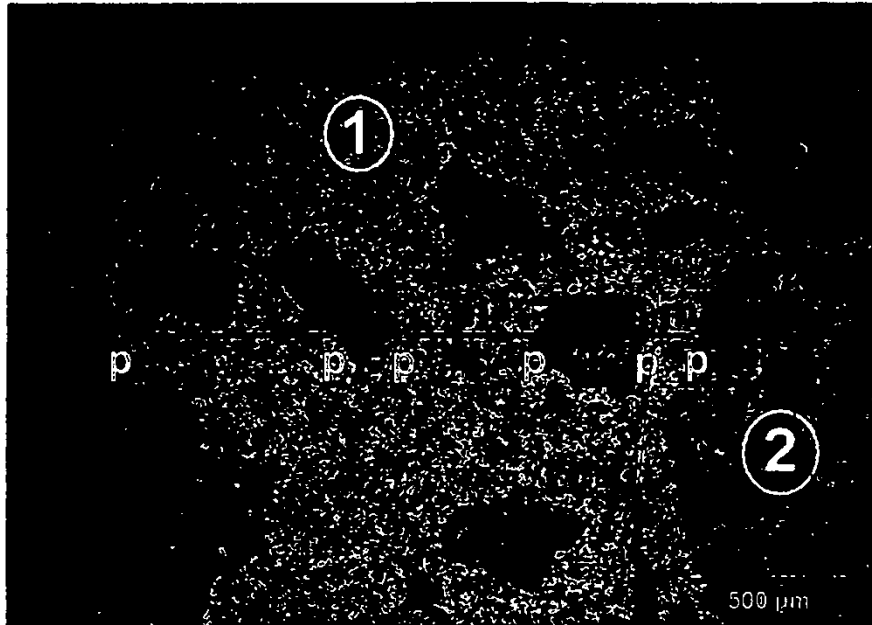
$L_{ges}$  ...Longitud total de la línea de medición

5 Para una evaluación representativa y reproducible, deberían evaluarse de 50 a 100 líneas por micrografía, recorriendo las líneas en direcciones distintas. Además de esto, la evaluación debería basarse en por lo menos tres micrografías en tres direcciones distintas del sistema de coordenadas. Las proporciones en volumen de las fases estructurales y de los poros se obtienen del cálculo del valor promedio de los datos individuales obtenidos de este modo.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Producto refractario cocido que a temperaturas de utilización de hasta 1.500°C forma menos de un 5% en peso de una fase fundida, cuya estructura está constituida por una matriz de espinela MA (1ª fase estructural), en la que están presentes gránulos gruesos de MgO con un tamaño de partícula  $d_{90} > 300 \mu\text{m}$  (2ª fase estructural), consistiendo el producto en > 98% en peso de gránulos gruesos de MgO más la matriz de espinela MA y estando formados entre las dos fases estructurales unos poros tridimensionales en forma de fisuras.
2. Producto según la reivindicación 1, en el que los poros en forma de fisuras se extienden sobre más de un 50% de la superficie de los gránulos gruesos de MgO.
- 10 3. Producto según la reivindicación 1, en el que los poros en forma de fisuras comprenden, como máximo, 1/20 de la proporción en volumen de los gránulos gruesos de MgO.
4. Producto según la reivindicación 1, con una porosidad abierta de hasta un 20% en volumen.
5. Producto según la reivindicación 1, con una resistencia a la presión en frío  $\geq 50 \text{ MPa}$ .
- 15 6. Producto según la reivindicación 1, en el que la proporción de los gránulos gruesos de MgO es de más de un 50% en peso.
7. Producto según la reivindicación 1, en el que la proporción de los gránulos gruesos de MgO está comprendida entre un 60 y un 80% en peso.
8. Producto según la reivindicación 1, con un tamaño de partícula  $d_{90}$  de los gránulos gruesos de MgO de  $>500 \mu\text{m}$ .

**Fig. 1**



**Fig. 1a**

