

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 520 666**

51 Int. Cl.:

C04B 35/626 (2006.01)

C04B 35/043 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2012** **E 12172161 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.08.2014** **EP 2674407**

54 Título: **Mezcla cerámica refractaria y ladrillo formado a partir de la misma**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.11.2014

73 Titular/es:

**REFRACTORY INTELLECTUAL PROPERTY
GMBH & CO. KG (100.0%)
Wienerbergstrasse 11
1100 Wien, AT**

72 Inventor/es:

**HARMUTH, HARALD y
GSCHIEL, SABINE**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 520 666 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

Mezcla cerámica refractaria y ladrillo formado a partir de la misma.

5 La presente invención se refiere a una mezcla cerámica refractaria, así como a un ladrillo cerámico refractario formado a partir de la misma.

10 Los productos cerámicos refractarios pueden clasificarse en diferentes categorías, por ejemplo en productos básicos y no básicos. La invención se refiere sólo a productos básicos, y concretamente a una mezcla y a un ladrillo, cuyo material de base básico está compuesto por magnesia sinterizada y/o magnesia fundida.

15 El documento KR 2010 0101425 A divulga una mezcla refractaria para la producción de un artículo fijado a carbono, que comprende un 40-90% en masa de MgO, un 9-50% en masa de SiC y un 1-10% en masa de AlN; el SiC puede estar presente en un tamaño de grano < 1 mm y los demás componentes en un tamaño de grano > 1 mm. El documento CN 1 654 426 A divulga un material refractario, que comprende un 50-90% en masa de MgO, un 10-15% en masa de SiC y un 3-8% en masa de polvo de sílice; el MgO puede estar presente en un tamaño de grano de 4-10 µm así como en un tamaño de grano de 8-12 mm, y el SiC puede estar presente en un tamaño de grano de 2-120 µm así como en un tamaño de grano de 2-15 mm, pudiendo a este respecto estar presente el grano más grueso en porcentajes del 30-80% en masa y el grano más fino en porcentajes del 20-70% en masa. El documento EP 0 370 176 A2 divulga un producto refractario, que comprende MgO y SiC; el MgO está presente en un tamaño de grano de 0,5-100 µm y el SiC en un tamaño de grano < 1 µm. El documento WO 84/00158 A1 divulga un producto refractario, que presenta un 60-95% en masa de MgO, un 3-20% en masa de C y un 2-15% en masa de SiC; a este respecto el SiC puede estar presente al menos en un 85% en un tamaño de grano en el intervalo de 2-50 µm.

25 Por el documento DE 44 03 869 C2 y el documento DE 198 59 372 C1 se conocen mezclas y ladrillos genéricos. Además de por el material de base básico, los productos conocidos están compuestos por espinelas (hercinita, galaxita, jacobsita).

30 A este respecto se estableció que mediante la combinación del material de base básico con dichas espinelas podían conseguirse propiedades mecánicas ventajosas del producto cocido. En particular se mejora la ductilidad (se reduce la fragilidad) del cuerpo moldeado cocido, parcialmente también se mejora la resistencia en particular con respecto a un ataque por álcalis.

35 Se menciona que todavía no se han aclarado completamente los mecanismos de reacción y sinterización en caso de cocción de las piezas correspondientes, pero diferentes descubrimientos indican que no tiene lugar una sinterización estrecha y completa entre los componentes individuales de la mezcla, de modo que la pieza cocida también presente una cierta "elasticidad" (flexibilidad). En otras palabras: si bien los componentes de la mezcla experimentan durante la cocción una interacción fisicoquímica, el producto es menos frágil que los componentes individuales de la mezcla y se vuelve en general "más elástico".

40 Aunque los productos refractarios mencionados anteriormente han dado buen resultado en la industria desde hace muchos años y por ejemplo se utilizan para el revestimiento de hornos rotativos tubulares de cemento, existe el deseo de mejoras adicionales en particular en cuanto a la estabilidad térmica de los productos cocidos. Por ejemplo, el punto invariante en el sistema silicato de dicalcio-aluminato de calcio-espinela-periclasa asciende sólo a aproximadamente 1.325°C.

45 La invención se basa en el objetivo de ofrecer una mezcla cerámica refractaria básica, a partir de la cual pueden producirse piezas moldeadas refractarias, que además de una elasticidad de estructura ventajosa presentan una alta refractariedad, que se determina mediante un punto invariante superior a 1.400°C. Preferiblemente, el producto cocido debe presentar además una resistencia a la corrosión especialmente buena.

50 La invención abandona el camino trazado en el estado de la técnica de utilizar espinelas en combinación con un material de base de periclasa. Se estableció que el contenido en Al₂O₃ de las espinelas es fundamental para la reducción de la resistencia térmica de los productos cocidos. Esto es aplicable en particular en combinación con el componente de mezcla CaO. Si bien el contenido en CaO de la mezcla total puede reducirse mediante la utilización de materiales de base pobres en calcio, sigue existiendo el problema cuando durante la aplicación se suministra de nuevo óxido de calcio. Éste es el caso, por ejemplo, en hornos rotativos tubulares para la producción de clínker de cemento.

60 En ensayos extensos se estableció que estas desventajas pueden solucionarse mediante un componente de mezcla completamente diferente, concretamente un componente de mezcla del grupo: carburo de silicio, oxicarbonuro de silicio, oxicarbonitruro de silicio, nitruro de silicio.

65 Si a partir de la mezcla, tras la adición de un aglutinante habitual tal como sulfonato de lignina (por ejemplo en una cantidad de hasta el 4% en masa, con respecto a la mezcla total), se comprime un ladrillo y se cuece (en particular en el intervalo de temperatura de 1.400°C a 1.600°C), en el caso de un producto según la invención sólo se

5 producen puentes de sinterización parciales entre el material de base (MgO) básico y el aditivo granular, formándose en particular las siguientes fases minerales: $MgSiO_3$, Mg_2SiO_4 , SiO_2 . A este respecto se genera SiO_2 mediante la oxidación de SiC durante un proceso a altas temperaturas (oxidante). En la mayoría de los casos el SiO_2 reacciona con el MgO y forma enstatita. De manera adyacente a la misma se forma forsterita, que crea una unión directa con el material de base básico, dado que la enstatita no es estable junto al MgO.

10 En ensayos pudo observarse que como máximo la mitad de la superficie del aditivo granular se sinteriza con el material de base básico refractario circundante. A menudo, el aditivo granular está presente tras la cocción incluso suelto en la matriz básica, es decir, entre los granos de aditivo individuales y el material de matriz básico ni siquiera existen uniones firmes. En el entorno directo de los granos de aditivo puede aparecer además de MgO también forsterita. La magnitud de la sinterización del aditivo granular con el material de base básico refractario circundante pudo establecerse mediante un estudio microscópico de sección pulida; a este respecto se estableció que la periferia del grano se sinteriza como máximo la mitad de su longitud con el material de base básico circundante.

15 En este sentido, la estructura de un producto cerámico refractario según la invención se diferencia de la micrografía de un ladrillo según el estado de la técnica, que contiene espinela. Con el nuevo producto se alcanzan al menos los valores característicos de ductilidad que presentan los productos de espinela conocidos.

20 En relación con este estado de la técnica, el producto según la invención se caracteriza por un punto invariante claramente aumentado, que se encuentra regularmente al menos $100^\circ C$, con frecuencia más de $200^\circ C$ por encima del de los productos con hercinita y/o galaxita y/o jacobsita. La refractariedad es correspondientemente elevada.

25 En la forma de realización más general, la invención comprende una mezcla cerámica refractaria de siguiente composición:

- 25 - de 75 a 98% en masa de al menos un material de base básico del grupo: magnesia sinterizada, magnesia fundida,
- 30 - de 2 a 25% en masa de al menos un aditivo granular del grupo: carburo de silicio, nitruro de silicio, oxycarburo de silicio, oxycarbonitruro de silicio,
- como máximo un 5% en masa de otros componentes
- 35 - refiriéndose los datos de masa en cada caso a la mezcla total, y
- presentando la mezcla las características adicionales según la reivindicación 1.

40 Las propiedades mencionadas anteriormente pueden optimizarse mediante las siguientes variaciones, que pueden implementarse individualmente y en combinación entre sí, siempre que esto no se excluya expresamente:

- 40 - la utilización de un material de base básico con un porcentaje $> 35\%$ en masa (con respecto a la mezcla total) en una fracción granulométrica $> 1\text{ mm}$,
- 45 - la utilización del aditivo granular en un espectro de grano $> 0,5\text{ mm}$,
- la reducción del porcentaje del aditivo granular en la mezcla total hasta una cantidad de desde el 2 hasta el 10% en masa,
- 50 - la elección de un material de base básico, que en sí mismo está compuesto por al menos un 95% en masa de MgO, siendo este porcentaje preferiblemente aún mayor, por ejemplo superior al 97% en masa o superior al 98,5% en masa,
- 55 - la coordinación de los tamaños de grano del aditivo y del material de base básico de tal manera que el valor d_{90} del material de base granular básico (es decir material de base básico sin la fracción de harina $< 125\text{ }\mu\text{m}$) se encuentra por encima del valor d_{90} del aditivo granular,
- la utilización de un material de base básico con un contenido en hierro, medido como Fe_2O_3 , de menos del 0,6% en masa, con respecto al material de base básico, debiendo ser este porcentaje lo más pequeño posible, por ejemplo $< 0,3\%$ en masa,
- 60 - la elección del componente de base básico para que este no contenga o contenga sólo una pequeña cantidad de (en cada caso $< 0,3\%$ en masa) óxido de cromo y/o óxido de aluminio, con respecto a la mezcla total,

- también el aditivo debe ser lo más puro posible, para alcanzar los efectos deseados de manera óptima, siendo favorables componentes extraños del aditivo en particular hasta < 5% en masa, con respecto al porcentaje en masa del aditivo en la mezcla total.

5 Por tanto, la mezcla según la invención comprende en particular dos componentes de mezcla (material de base básico, aditivo granular) en diferentes fracciones de grano, habiéndose demostrado que es favorable que el material de base básico presente un porcentaje de una fracción de harina (< 125 μm), mientras que el aditivo granular debe estar presente en su gran mayoría (preferiblemente al menos el 90%) en una fracción granulométrica fuera (por encima, es decir en un tamaño de grano más grueso) de este intervalo de harina.

10 Aparte de pequeños porcentajes de impurezas, que están provocadas principalmente por los materiales de partida utilizados, el producto según la invención contiene (además del carburo y/o nitruro del aditivo) únicamente los óxidos CaO, MgO y SiO₂. La relación CaO/SiO₂ para el componente básico utilizado es correspondientemente alta y asciende preferiblemente a al menos 2, en particular > 3, > 4 o > 5. Con ello puede alcanzarse un punto invariante claramente superior a 1.700°C.

15 La unión de tipo carburo o de tipo nitruro del silicio es también responsable de la elevada relación CaO/SiO₂. Ésta presenta también ventajas en cuanto al sometimiento a esfuerzos de corrosión del producto cocido.

20 Con la utilización de un carburo de silicio, durante un proceso a altas temperaturas llevado a cabo de manera oxidante puede producirse una oxidación parcial del carburo de silicio, lo que lleva a una relación CaO/SiO₂ reducida. De esta manera se provocaría una sinterización reforzada, lo que en principio no es deseable, porque con ello se aumentaría la fragilidad.

25 Sin embargo, en este sentido, la mezcla según la invención permite el ajuste de una determinada ductilidad del producto cocido mediante el ajuste de la atmósfera del horno durante la cocción.

Finalmente, la invención permite una impregnación de los productos cocidos con carbono, por ejemplo brea. Esto no es posible en los productos según el estado de la técnica (con adiciones de espinelas en forma de hercinita, jacobsita o galaxita), porque las espinelas contienen óxidos de hierro o de manganeso, que a las temperaturas de aplicación se reducirían por el material de impregnación. De este modo se oxidaría el material de impregnación y con ello se volvería al menos parcialmente ineficaz. Por el contrario, el producto según la invención es compatible con una impregnación con carbono de este tipo, sobre todo porque en formas de realización esenciales ya contiene una sustancia de carburo (el aditivo granular).

30 Para la producción de la pieza moldeada cerámica según la invención se añade a la mezcla un aglutinante. El aglutinante puede añadirse a la mezcla por ejemplo en porcentajes en el intervalo de desde el 1 hasta el 4% en masa, en particular también en porcentajes en el intervalo de desde el 2 hasta el 3% en masa, en cada caso con respecto al 100% en masa de la mezcla total (por tanto los porcentajes de aglutinante se suman al 100% en masa de la mezcla).

La pieza moldeada cerámica refractaria según la invención se caracteriza en su forma de realización más general por las siguientes características, en cada caso determinadas a temperatura ambiente:

- 45 - se produce a partir de una mezcla del tipo mencionado,
- compresión posterior para dar una pieza moldeada,
- 50 - cocción posterior a temperaturas comprendidas entre 1.400°C y 1.600°C,
- sinterizándose el aditivo granular como máximo a la mitad con el material de base básico circundante.

El ladrillo puede presentar entonces las siguientes características de propiedad:

- 55 - módulo de elasticidad: < 60 GPa
- energía de rotura: > 200 Nm
- resistencia a la tracción bajo efecto de la entalladura nominal: < 9 MPa
- 60 - longitud característica: > 250 mm
- punto invariante: > 1.700°C.

65 El módulo de elasticidad (módulo E) puede determinarse en particular según las indicaciones en el siguiente documento de la bibliografía: G. Robben, B. Bollen, A. Brebels, J van Humbeeck, O. van der Biest: "Impulse

excitation apparatus to measure resonant frequencies, elastic module and internal friction at room and high temperature”, Review of Scientific Instruments, vol. 68, págs. 4511-4515 (1997).

5 La energía de rotura, la resistencia a la tracción bajo efecto de la entalladura nominal así como la longitud característica pueden determinarse en particular según las indicaciones en el siguiente documento de la bibliografía: Harmuth H., Manhart Ch., Auer Th., Gruber D.: “Fracture Mechanical Characterisation of Refractories and Application for Assessment and Simulation of the Thermal Shock Behaviour”, CFI Ceramic Forum International, vol. 84, n.º 9, págs. E80 - E86 (2007).

10 El punto invariante puede determinarse en particular a partir del sistema de fases de las fases minerales presentes en el ladrillo.

15 Los ladrillos pueden utilizarse preferiblemente en hornos industriales tales como hornos rotativos tubulares para la producción de clínker de cemento, pero también en la industria del acero.

Características adicionales de la invención resultan de las características de las reivindicaciones dependientes así como de los demás documentos de la solicitud.

20 A continuación se explica la invención más detalladamente mediante diferentes ejemplos de realización.

25 En la tabla 1 siguiente se indican cuatro mezclas cerámicas refractarias diferentes, siendo las mezclas S-1, S-2 y S-3 ejemplos de realización de mezclas según la invención e indicando la mezcla S-0 la composición de una mezcla comparativa no según la invención. A este respecto, todos los datos sobre los porcentajes de las mezclas de los respectivos componentes son en % en masa (% en masa), con respecto al 100% en masa de la respectiva mezcla total.

Componente de mezcla	S-0	S-1	S-2	S-3
magnesia sinterizada (fracción granulométrica de 3 a 5 mm)	15,0	15,0	15,0	15,0
magnesia sinterizada (fracción granulométrica de 1 a < 3 mm)	40,0	37,0	36,0	34,0
magnesia sinterizada (fracción granulométrica de 0,125 a < 1 mm)	15,7	13,9	13,1	12,2
magnesia sinterizada (fracción de harina < 125 µm)	29,3	29,1	28,9	28,8
carburo de silicio (fracción granulométrica de 0,5 a 1,7 mm)	0	5	7	10

Tabla 1

30 El procedimiento de producción para la producción de un ladrillo según la invención con los componentes de mezcla según la tabla 1 fue en cada caso tal como sigue:

- mezclar los componentes de mezcla con el aglutinante, concretamente un 2,5% en masa de sulfonato de lignina líquido, con respecto al 100% en masa de la mezcla total,
- comprimir ladrillos normales (230 x 85 x 114 mm) con una presión de compresión de 140 MPa,
- cocer los ladrillos a 1.400°C con aire durante 8 horas.

40 Los datos y las características de propiedad de los ladrillos fabricados a partir de las mezclas según la tabla 1 se reproducen en la tabla 2. A este respecto, los ladrillos elaborados a partir de las mezclas se indican en cada caso con las denominaciones (S-0, S-1, S-2, S-3) de las mezclas correspondientes.

45 Además, en la tabla 2 se exponen con fines comparativos los datos y las características de propiedad de cuatro ladrillos refractarios adicionales a base de un material de base básico, que en cada caso no se han elaborado con una mezcla según la invención. Concretamente, en el caso de los ladrillos A-D se trata de los siguientes tipos de ladrillo:

- A: ladrillo de magnesia cocido a base de magnesia sinterizada con un 94% en masa de MgO y un 6% en masa de Fe₂O₃.
- B: ladrillo de magnesia cocido a base de magnesia sinterizada con un 97% en masa de MgO, un 2% en masa de SiO₂, un 0,6% en masa de CaO y un 0,4% en masa de Al₂O₃ + Fe₂O₃ + MnO.
- 55 C: ladrillo de magnesia-espinela cocido a base de magnesia sinterizada con un 89,5% en masa de MgO y un 10,5% en masa de Al₂O₃.

ES 2 520 666 T3

D: ladrillo de magnesia-hercinita cocido a base de magnesia sinterizada con un 91,8% en masa de MgO, un 3,4% en masa de Al₂O₃, un 3,8% en masa de Fe₂O₃, un 0,7% en masa de CaO y un 0,3% en masa de SiO₂.

Propiedad	S-0	S-1 ^{*1}	S-1 ^{*2}	S-2	S-3	A	B	C	D
Módulo de elasticidad E [GPa]	74,8	22,5	57,2	14,5	24,5	105	110	33,8	33,7
Energía de rotura G _f [N·m ⁻¹]	188,8	247,0	268,6	205,0	266,6	106	129	117	143
Resistencia a la tracción bajo efecto de la entalladura nominal σ_{NT} [MPa]	9,2	4,3	8,0	2,4	3,6	11,8	9,97	3,91	3,41
Longitud característica ($G_f E / \sigma_{NT}^2$) [mm]	166,1	298,2	239,7	508,1	492,4	80,2	143	258	415

*1: cocción a 1.400°C; *2: cocción a 1.500°C

5

Tabla 2

La magnesia sinterizada utilizada en los ladrillos S-0, S-1, S-2 y S-3 presentaba un contenido en MgO de > 97% en masa El carburo de silicio utilizado presentaba un grado de pureza de aproximadamente el 95% en masa

10

Los valores de propiedad mencionados en la tabla se determinaron según los siguientes métodos:

- módulo de elasticidad: según las indicaciones en el documento de la bibliografía indicado anteriormente en "Review of Scientific Instruments" (1997). En el ejemplo de realización se determinó el módulo de elasticidad a este respecto con ayuda de un RFDA (*Resonant Frequency and Damping Analyser*) de la empresa IMCE n.v., Slingerweg 52, B-3600 Genk.
- energía de rotura, resistencia a la tracción bajo efecto de la entalladura nominal y longitud característica: determinadas mediante la realización y evaluación de una prueba de espacio en forma de cuña según el documento de la bibliografía indicado anteriormente en "CFI Ceramic Forum International" (2007).

20

REIVINDICACIONES

1. Mezcla cerámica refractaria con la siguiente composición:
- 5 a) de 75 a 98% en masa de al menos un material de base básico del grupo: magnesia sinterizada, magnesia fundida,
- b) de 2 a 25% en masa de al menos un aditivo granular del grupo: carburo de silicio, nitruro de silicio, oxycarburo de silicio, oxicarbonitruro de silicio,
- 10 c) como máximo, un 5% en masa de otros componentes,
- en cada caso, con respecto a la mezcla total,
- 15 d) estando presente el material de base básico en > 10 a $< 40\%$ en masa en una fracción de harina $< 125 \mu\text{m}$, con respecto a la mezcla total y
- e) estando presente el aditivo granular en una fracción granulométrica $> 125 \mu\text{m}$ y $< 2 \text{ mm}$.
- 20 2. Mezcla cerámica refractaria según la reivindicación 1, cuyo material de base básico está presente en $> 35\%$ en masa en una fracción granulométrica $> 1 \text{ mm}$, con respecto a la mezcla total.
3. Mezcla cerámica refractaria según la reivindicación 1, cuyo aditivo granular está presente en una fracción granulométrica $> 0,5 \text{ mm}$ y $< 2 \text{ mm}$.
- 25 4. Mezcla cerámica refractaria según la reivindicación 1, cuyo aditivo granular está presente en una cantidad de 2 a 10% en masa, con respecto a la mezcla total.
5. Mezcla cerámica refractaria según la reivindicación 1, cuyo material de base básico está compuesto por al menos un 95% en masa de MgO.
- 30 6. Mezcla cerámica refractaria según la reivindicación 1, en la que el valor d_{90} del material de base granular básico sin la fracción de harina se encuentra por encima del valor d_{90} del aditivo granular.
- 35 7. Mezcla cerámica refractaria según la reivindicación 1, cuyo material de base básico presenta un contenido en hierro, medido como Fe_2O_3 , de menos del 0,6% en masa, con respecto al material de base básico.
8. Mezcla cerámica refractaria según la reivindicación 1, que contiene menos del 0,3% en masa de óxido de aluminio, con respecto a la mezcla total.
- 40 9. Mezcla cerámica refractaria según la reivindicación 1, que contiene menos del 0,3% en masa de óxido de cromo, con respecto a la mezcla total.
10. Mezcla cerámica refractaria según la reivindicación 1, cuyo aditivo granular contiene como máximo un 5% en masa de otros componentes, con respecto al porcentaje en masa del aditivo en la mezcla total.
- 45 11. Ladrillo cerámico refractario, fabricado a partir de una mezcla según la reivindicación 1, tras la compresión y cocción a temperaturas comprendidas entre 1400°C y 1600°C , en el que el aditivo granular es sinterizado como máximo a la mitad con el material de base básico circundante.
- 50 12. Ladrillo cerámico refractario según la reivindicación 11, con al menos uno de los siguientes valores de propiedad:
- a) módulo de elasticidad: $< 60 \text{ GPa}$
- 55 b) energía de rotura: $> 200 \text{ N/m}$
- c) resistencia a la tracción bajo efecto de la entalladura nominal: $< 9 \text{ MPa}$
- d) longitud característica: $> 250 \text{ mm}$
- 60 e) punto invariante: $> 1700^\circ\text{C}$.