

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 061**

51 Int. Cl.:

**C04B 35/04** (2006.01)

**C04B 35/10** (2006.01)

**C04B 35/443** (2006.01)

**C04B 35/45** (2006.01)

**C04B 35/66** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2013** **E 13160571 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015** **EP 2781494**

54 Título: **Mezcla cerámica refractaria y producto cerámico refractario**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.05.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GELBMANN, GERALD y  
KAHR, FRIEDRICH**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

ES 2 536 061 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 producto cerámico refractario.

5 **Descripción**

La invención se refiere a una mezcla cerámica refractaria así como a un producto cerámico refractario.

10 Los productos cerámicos refractarios pueden dividirse en distintas categorías, por ejemplo en productos básicos y no básicos. La invención se refiere solamente a los productos básicos, es decir, a una mezcla y a un producto fabricado a partir de la misma, cuya material de base básica está constituida por magnesia.

15 Por los documentos DE 44 03 869 C2 y DE 198 59 372 C1, se conocen mezclas para la fabricación de productos cerámicos refractarios básicos. Además del material base básico, los productos conocidos contienen también espinelas (hercinita, galaxita, jacobsita).

20 Como es conocido, con una mezcla cerámica refractaria se denomina una composición constituida por uno o varios componentes que puede utilizarse para fabricar un producto cerámico refractario por medio de una cocción cerámica. Para los fines de la invención, el término "producto cerámico refractario" denomina en particular los productos cerámicos que presentan una temperatura de aplicación de más de 600°C y preferentemente los materiales refractarios según el documento DIN 5106, es decir, los materiales que presentan un cono pirométrico equivalente de más de SK 17 (cono de Seeger).

25 Los productos cerámicos refractarios conformados son conocidos por ejemplo en forma de ladrillos refractarios.

Los ladrillos refractarios se utilizan en una amplia gama de aparatos, en particular por ejemplo en los aparatos de calefacción de las industrias de metal, vidrio o cemento.

30 En la industria de cemento, los ladrillos refractarios se utilizan por ejemplo en calidad de los denominados ladrillos para hornos giratorios de cemento para la alimentación de los hornos giratorios tubulares de cemento. Los ladrillos para hornos giratorios de cemento se fabrican en parte a partir de magnesia sinterizada con alto contenido en hierro y cal, el denominado "material sinterizado 6". Debido a los fuertes esfuerzos mecánicos a los que están sometidos los ladrillos para hornos giratorios de cemento durante su utilización en los hornos giratorios tubulares de cemento, los mismos requieren los denominados flexibilizantes seleccionados regularmente del grupo de espinelas, es decir, en particular por ejemplo espinela (espinela verdadera, espinela de magnesia-alúmina), hercinita (espinela de hierro) o galaxita (espinela de manganeso). Puesto que la interacción de dichas materias primas en el ladrillo para hornos giratorios de cemento conduce a resistencias relativamente bajas al fuego, por ejemplo con una temperatura  $T_0$  para el reblandecimiento bajo presión de menos de 1.400°C, se intenta reducir el contenido en alúmina ( $Al_2O_3$ ) en el ladrillo para hornos giratorios de cemento al mínimo posible. Esto puede conseguirse por ejemplo utilizando hercinita. La utilización de hercinita presenta la ventaja de que una adición de tan sólo un 5% de hercinita en el ladrillo ya permite mantener el contenido en alúmina en el producto a un nivel relativamente bajo.

45 Otra ventaja de la utilización de hercinita radica en que la utilización simultánea de hercinita y espinela puede conseguir también en particular una excelente resistencia a la corrosión del ladrillo así preparado, por ejemplo una buena resistencia del ladrillo a la corrosión causada por sulfato.

50 Contenidos más altos en hercinita y espinela serían muy ventajosos para su conformidad con la práctica. Sin embargo, los contenidos en hercinita de los ladrillos cerámicos refractarios que presentan un contenido relativamente alto en óxido de hierro ( $Fe_2O_3$ ) pueden ser de sólo aproximadamente un 5%, como máximo, si está previsto utilizarlos en las áreas de alto esfuerzo mecánico. Contenidos más altos en hercinita reducirían la temperatura para el reblandecimiento bajo presión en mayor grado, reduciendo las propiedades refractarias de dichos ladrillos hasta tal punto que no serían suficientes para su utilización en las áreas de alto esfuerzo mecánico.

55 El valor  $T_0$  para el reblandecimiento bajo presión denomina el punto invariante del sistema de fases de las fases presentes en el ladrillo refractario, es decir, la temperatura en el sistema de fases correspondiente de los ladrillos a la que se producen las primeras fases de fusión y la resistencia al fuego de los ladrillos disminuye de golpe como resultado de esto. En los ladrillos refractarios fabricados a base de magnesia con los componentes adicionales hercinita y espinela, el ladrillo presenta en particular las fases de magnesia, espinela, hercinita y silicato dicálcico, habiéndose introducido el  $CaO$  y  $SiO_2$  del silicato dicálcico en la mezcla y por consiguiente en los ladrillos fabricados a partir de la misma en particular a través de impurezas naturales o componentes secundarios de la magnesia. Además de estos, ferrita puede estar presente en el ladrillo refractario como fase adicional, habiéndose introducido el hierro de la ferrita en la mezcla y por consiguiente en los ladrillos fabricados a partir de la misma posiblemente también a través de impurezas de la magnesia que contienen hierro; aquí el término "ferrita" denomina, además de ferrita, también los cristales mixtos de ferrita.

65 El punto invariante del sistema magnesia-espinela-silicato dicálcico es de 1.417°C.

Si el CaO no puede ser saturado completamente con SiO<sub>2</sub>, aluminato cálcico estará presente en el ladrillo como fase adicional. El punto invariante en el sistema de fases entonces presente, magnesia-espínela-silicato dicálcico-aluminato cálcico, es de sólo 1.325°C.

Para acercar el punto invariante de un ladrillo fabricado a partir de los componentes magnesia, espínela y hercinita lo más cerca posible a la temperatura de 1.417°C, es conocido del estado de la técnica modificar la composición química de la mezcla con relación al contenido en SiO<sub>2</sub> por adición selectiva de SiO<sub>2</sub> de tal forma que el contenido en CaO en la mezcla viene a ser saturado completamente por medio de SiO<sub>2</sub> y que CaO y SiO<sub>2</sub> reaccionen entre sí lo más completo posible durante la cocción cerámica para dar silicato dicálcico. Una saturación completa del CaO por medio de SiO<sub>2</sub> es posible en particular cuando el contenido molar del CaO en la mezcla es el doble del contenido molar de SiO<sub>2</sub>.

Sin embargo, el punto invariante de 1.417°C en el sistema magnesia-espínela-silicato dicálcico puede disminuirse también por medio de óxido de hierro. En una mezcla a base de los componentes magnesia, espínela y hercinita, dicho óxido de hierro, que influye negativamente en el punto invariante del sistema magnesia-espínela-silicato dicálcico, en particular no procede del componente hercinita, sino de impurezas o de componentes secundarios del componente magnesia, puesto que la magnesia presenta regularmente contenidos de óxido de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). El contenido en óxido de hierro del componente hercinita normalmente no influye adversamente en las propiedades refractarias, puesto que el óxido de hierro es estable en la hercinita. En cuanto que el contenido en óxido de hierro introducido en la mezcla o en el ladrillo fabricado a partir de la mezcla por medio de magnesia no sobrepase un 3%, esto no conducirá normalmente a una disminución importante del punto invariante, puesto que el óxido de hierro es soluble en la magnesia en porcentajes de hasta aproximadamente un 3%. Sin embargo, tan pronto como el contenido en óxido de hierro procedente de magnesia sobrepasa el 3% en la mezcla o en el ladrillo preparado a partir de la misma, esto conduce a una disminución notable del punto invariante de un ladrillo refractario preparado a partir de una mezcla de este tipo. Generalmente, el punto invariante disminuye considerablemente en particular a partir de un porcentaje de aproximadamente un 6% de óxido de hierro.

Debido a la presencia de óxido de hierro, una disminución de este tipo del punto invariante tampoco puede impedirse ajustando la relación molar de CaO a SiO<sub>2</sub> en la mezcla en 2:1.

El documento GB 1 503 278 describe una mezcla con porcentajes de un 70% en peso de magnesia sinterizada y un 30% en peso de cromita; a dicha mezcla, se adiciona un 3% en peso de metafosfato sódico como aglutinante verde. Por Claude Allaire, *et. al.*: "Basic Phosphate-Bonded Castables from Dolomitic-Magnesite Clinkers", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, No. 9, Septiembre de 1989, p. 1698-1703, se conocen mezclas a base de materias primas dolomíticas-magnésicas a las que pueden adicionarse aglutinantes de metafosfato sódico y aditivos de sílice como componentes adicionales.

El objetivo de la presente invención es proporcionar una mezcla cerámica refractaria a base de magnesia y por lo menos un flexibilizante, en particular por lo menos un flexibilizante del grupo de espínelas, en la que está presente CaO en partes que no pueden saturarse completamente por medio del porcentaje de SiO<sub>2</sub> en la mezcla durante una cocción cerámica de la mezcla, siendo posible preparar a partir de dicha mezcla por cocción cerámica un producto cerámico refractario conformado que presenta mejores propiedades refractarias en comparación con los productos genéricos del estado de la técnica y en particular también cuando las partes de óxido de hierro de la mezcla no introducidas en la mezcla o en el ladrillo preparado a partir de la misma a través del flexibilizante son de más de un 3%.

Otro objetivo de la invención radica en proporcionar un producto cerámico refractario conformado que se ha preparado a partir de una mezcla de este tipo por cocción cerámica.

Para alcanzar dicho objetivo, según la invención, se proporciona una mezcla cerámica refractaria a base de magnesia que presenta las siguientes características:

- la mezcla comprende los siguientes componentes:

- magnesia,
  - por lo menos un flexibilizante, así como
  - por lo menos un componente que comprende fósforo;

- la mezcla contiene partes de CaO (óxido cálcico) y SiO<sub>2</sub> (dióxido de silicio), siendo la fracción molar de CaO en la mezcla más de dos veces tan elevada como la fracción molar de SiO<sub>2</sub> en la mezcla.

La invención se basa en el hallazgo sorprendente que las propiedades refractarias de un producto refractario conformado fabricado a base de una mezcla que comprende magnesia y por lo menos un flexibilizante y con una relación molar de CaO a SiO<sub>2</sub> en la mezcla de más de 2 se ven influenciadas favorablemente si la mezcla comprende fósforo. Puesto que la relación molar de CaO a SiO<sub>2</sub> en la mezcla es más de 2, en la mezcla se

encuentra CaO libre, es decir, CaO que no se satura con SiO<sub>2</sub> durante la cocción cerámica de la mezcla y reacciona con él para formar silicato dicálcico. Dicho CaO libre reacciona por lo menos con una parte del fósforo introducido en la mezcla a través del componente que comprende fósforo. En particular, durante la cocción cerámica de la mezcla, el fósforo reacciona con CaO para dar fosfato tricálcico y por lo demás fósforo, CaO y SiO<sub>2</sub> reaccionan para formar un cristal mixto de calcio-silicato-fosfato.

Sorprendentemente, según la invención, se ha hallado ahora que la presencia de fósforo en la mezcla, que está acompañada de la formación de las fases citadas anteriormente durante la cocción cerámica de la mezcla, puede influenciar ventajosamente en las propiedades refractarias de un producto refractario conformado formado a partir de la mezcla según la invención.

En particular, se ha hallado sorprendentemente que el punto invariante del sistema de fases de un producto cerámico fabricado a base de los componentes de la mezcla magnesia y por lo menos un flexibilizante y que presenta un porcentaje de hierro óxido no introducido en la mezcla o el producto fabricado a partir de la misma a través del flexibilizante, del que hay por lo menos uno, de más de un 3%, es más alto si la mezcla contiene adicionalmente fósforo.

No ha sido posible aclarar detalladamente a qué se debe este efecto. No obstante, se ha hallado que el sistema puede reaccionar sensiblemente a otros componentes, es decir, componentes presentes en la mezcla además de magnesia, flexibilizante y por lo menos un componente que comprende fósforo, por lo menos cuando dichos componentes están presentes en la mezcla en cantidades no despreciables.

Resulta también sorprendente en particular que la presencia del componente que comprende fósforo en la mezcla no sólo impide un descenso del punto invariante, en particular cuando la mezcla o el producto fabricado a partir de la misma presenta un porcentaje de óxido de hierro no introducido a través del flexibilizante, del que hay por lo menos uno, de más de un 3%, sino incluso puede conseguir un incremento del punto invariante.

Preferentemente, el componente que comprende fósforo está presente en la mezcla en cantidades tal que el fósforo y la parte de CaO que no puede ser saturada por SiO<sub>2</sub> en la mezcla reaccionan entre sí en su mayor parte o por completo, de modo que el producto cerámico preparado por una cocción de la mezcla según la invención no contiene ningún CaO o fósforo o sólo pequeñas partes de los mismos que no han reaccionado entre sí o con la parte de SiO<sub>2</sub> presente en la mezcla.

Básicamente, fosfato puede introducirse en la mezcla a través de cualquier componente o estar presente en la mezcla en cualquier forma. En este sentido, el componente que comprende fósforo puede ser básicamente cualquier sustancia que comprende fósforo.

El componente que comprende fósforo, del que hay por lo menos uno, puede ser un componente o se puede tratar de varios componentes que comprenden fósforo. El componente que comprende fósforo puede ser también fósforo elemental. Por ejemplo, el componente que comprende fósforo puede ser uno o varios de entre los siguientes componentes: fósforo, óxido fosfórico, ácido fosfórico o fosfato. En cuanto que el componente que comprende fósforo está presente en forma de óxido fosfórico, dicho componente puede estar presente en particular en forma de pentóxido de difósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). En cuanto que el componente que comprende fósforo está presente como ácido fosfórico, dicho ácido puede estar presente en particular en forma de ácido ortofosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). En cuanto que el componente que comprende fósforo está presente en forma de fosfato, dicho fosfato puede estar presente en particular en forma de por lo menos uno de los siguientes fosfatos: hexametáfosfato sódico o metáfosfato de aluminio.

Las partes de "fósforo" presentes en la mezcla según la invención o en el producto preparado a partir de la misma y citados aquí se entienden siempre como partes en forma de pentóxido de difósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Por cierto, los datos en % citados aquí son cada uno % en peso, relativo al peso total de la mezcla según la invención o al peso total del producto cerámico según la invención, a menos que no se indique otra cosa en un caso concreto.

Según la invención, puede estar previsto que el componente que comprende fósforo esté presente en la mezcla en unas partes tales que la parte de fósforo así como la parte de CaO en el producto cocido a partir de la mezcla según la invención, es decir, después de la cocción cerámica de la mezcla según la invención, que no han reaccionado entre sí o con la parte de SiO<sub>2</sub> en la mezcla, es cada una preferentemente no más de un 0,5%, es decir, por ejemplo también no más de un 0,4%, 0,3%, 0,2% ó 0,1%.

Para poder determinar la cantidad necesaria de fósforo, es decir, según la nomenclatura aquí seleccionada, la cantidad necesaria de pentóxido de difósforo en la mezcla según la invención necesaria para unir el CaO en la mezcla completamente al fósforo, es decir, en particular para formar con el mismo fosfato tricálcico o para reaccionar con el SiO<sub>2</sub> para dar cristales mixtos de calcio-silicato-fosfato, la cantidad ideal de fósforo en la mezcla necesaria para dicha reacción puede calcularse según la siguiente fórmula:

$$P_2O_5 \text{ ideal [\%]} = (\text{CaO libre}) \cdot \frac{b}{a} \quad (\text{I})$$

en la que CaO libre es la parte libre de CaO en la mezcla en % en peso según la siguiente fórmula:

$$\text{CaO libre} = x - \frac{2 \cdot y \cdot c}{s} \quad (\text{II})$$

con

- x = parte de CaO en la mezcla [%]
- y = contenido en SiO<sub>2</sub> en la mezcla [%]
- c = peso molecular de CaO [g/mol] = 56 g/mol
- s = peso molecular de SiO<sub>2</sub> [g/mol] = 60,1 g/mol
- a = parte de CaO en fosfato tricálcico [%] = 54,2%
- b = parte de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fosfato tricálcico [%] = 45,8%.

Según una forma de realización, está previsto que el porcentaje en peso de fósforo en la mezcla es de un 50%, como máximo, es decir, por ejemplo también de un 40%, 30%, 20% ó 10%, como máximo, superior o inferior al valor ideal para el porcentaje en peso de fósforo en la mezcla que resulta de la fórmula (I) citada anteriormente, refiriéndose los datos en % citados anteriormente cada uno al porcentaje ideal en fósforo en la mezcla que resulta de la fórmula (I).

Las partes CaO y/o SiO<sub>2</sub> pueden haberse introducido en la mezcla en particular como componentes secundarios o impurezas de los componentes principales de la mezcla según la invención, es decir, magnesia, espinela y hercinita. En particular, magnesia presenta regularmente CaO y SiO<sub>2</sub> como componente secundario o impureza, por lo cual CaO y SiO<sub>2</sub> pueden haberse introducido en la mezcla según la invención en particular a través del componente magnesia. Sin embargo, de forma cumulativa o alternativa, también es posible haber introducido CaO y/o SiO<sub>2</sub> en la mezcla según la invención no como componentes secundarios o impurezas de los componentes principales, sino de forma selectiva a través de componentes que contienen CaO o SiO<sub>2</sub>. En este sentido, CaO puede haberse introducido en la mezcla por ejemplo a través de piedra caliza y/o dolomita y SiO<sub>2</sub> por ejemplo a través de cuarzo o ácido silícico.

En cualquier caso, la fracción molar de CaO en la mezcla es más de dos veces tan elevada como la fracción molar de SiO<sub>2</sub> en la mezcla. En cuanto que se no encuentre ningún SiO<sub>2</sub> en la mezcla, el porcentaje de CaO será infinitamente más alto que la fracción molar de SiO<sub>2</sub> en la mezcla.

Según la invención, puede estar previsto que el porcentaje en peso de CaO, relativo al peso total de la mezcla, está comprendido entre un 0,2 y un 8% en peso.

En este sentido, puede estar previsto por ejemplo que el porcentaje en peso de CaO en la mezcla es de por lo menos un 0,2%, 0,3%, 0,4%, 0,5%, 0,6%, 0,7% ó 0,8%. Además, puede estar previsto por ejemplo que el porcentaje en peso de CaO en la mezcla es de un 8%, 7%, 6%, 5%, 4%, 3%, 2,8%, 2,5%, 2,4%, 2,3%, 2,2%, 2,1% ó 2,0%, como máximo.

Puede estar previsto que el porcentaje en peso de SiO<sub>2</sub> en la mezcla, relativo al peso total de la mezcla, está comprendido entre un 0,05 y un 3% en peso.

En este sentido, el porcentaje en peso de SiO<sub>2</sub> en la mezcla puede ser por ejemplo de por lo menos un 0,05%, 0,07%, 0,1%, 0,15%, 0,2%, 0,25%, 0,3%, 0,35% ó 0,4%. Además, puede estar previsto por ejemplo que el porcentaje en peso de SiO<sub>2</sub> en la mezcla es de un 3%, 2%, 1,8%, 1,5%, 1,4%, 1,3%, 1,2%, 1,1% ó 1,0%, como máximo.

La relación de las fracciones molares de CaO a SiO<sub>2</sub> en la mezcla, es decir, en particular también la relación de las fracciones molares de CaO a SiO<sub>2</sub> en el componente de magnesia de la mezcla, si CaO y SiO<sub>2</sub> se introducen en la mezcla como componentes secundarios o impurezas de la magnesia, puede estar comprendida en particular entre más de 2 y 10, por ejemplo también entre más de 2 y 6. Debido a dicho valor de las fracciones molares de CaO y SiO<sub>2</sub> entre sí y de los porcentajes en peso absolutos citados anteriormente de CaO y SiO<sub>2</sub> en la mezcla, el porcentaje en peso de fósforo en la mezcla, calculado como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, puede ser por ejemplo de un 5%, como máximo, es decir, por ejemplo también de un 4%, 3%, 2%, 1,8%, 1,7%, 1,6%, 1,5%, 1,4%, 1,3%, 1,2%, 1,1% ó 1%, como máximo. Por ejemplo, el porcentaje en peso de fósforo en la mezcla puede ser por ejemplo también de por lo menos un 0,1%, es decir, por ejemplo también de por lo menos un 0,2%, 0,3%, 0,4% o 0,5%.

Por tanto, el componente que comprende fósforo puede estar previsto en la mezcla en una partes tales en peso que el fósforo está presente en la mezcla en las partes citadas en la presente memoria.

El porcentaje de óxido de hierro en la mezcla, en particular el porcentaje en peso de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que no está presente en la mezcla en forma de o como componente de un flexibilizante que contiene hierro, en particular por ejemplo en

5 forma de un flexibilizante que contiene hierro del grupo de espinelas, por ejemplo como componente de hercinita o jacobsonita, puede ser preferentemente de más de un 3%, relativo al peso total de la mezcla. Por tanto, el porcentaje en peso de óxido de hierro en la mezcla que no está presente en la mezcla en forma de un flexibilizante que contiene hierro puede ser por ejemplo también de más de un 4%, 5%, 5,5%, 6%, 6,5% ó 7%. Por ejemplo, el porcentaje en peso de óxido de hierro, en particular otra vez en forma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que no está presente en la mezcla en forma de un flexibilizante que contiene hierro, puede estar presente en la mezcla en porcentajes de un 15%, como máximo, es decir, por ejemplo también en porcentajes de un 14%, 13%, 12%, 11%, 10%, 9%, 8,5% ó 8%, como máximo. De forma particularmente preferida, el porcentaje en peso de óxido de hierro que no está presente en la mezcla en forma de un flexibilizante que contiene hierro puede estar presente en la mezcla en porcentajes comprendidos entre un 3 y un 10%.

El componente de magnesia puede estar presente en la mezcla en forma de magnesia fundida o magnesia sinterizada, preferentemente en forma de magnesia sinterizada.

15 El componente de magnesia puede estar presente en la mezcla por ejemplo en porcentajes en peso comprendidos entre un 70 y un 97%, es decir, por ejemplo en porcentajes de por lo menos un 70%, 72%, 74%, 76%, 78%, 80%, 81%, 82%, 83%, 84% ó 85%. Por ejemplo, magnesia puede estar presente en la mezcla en porcentajes en peso de un 97%, como máximo, es decir, por ejemplo también en porcentajes de un 95%, 93%, 92%, 91% ó 90%, como máximo.

20 Puesto que por lo general magnesia contiene óxido de hierro, en particular  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , como componente secundario o impureza natural, el componente de magnesia puede ser en particular también un componente que contiene óxido de hierro, con lo cual un porcentaje de óxido de hierro de la mezcla según la invención que no se ha introducido en la mezcla a través de un flexibilizante, del que hay por lo menos uno, puede haberse introducido en la mezcla en particular a través de magnesia.

Debido al fenómeno especificado anteriormente, según el cual los porcentajes de óxido de hierro de más de un 3% que no están presentes en forma de un flexibilizante que contiene hierro, en particular de un flexibilizante que contiene hierro del grupo de espinelas, son capaces de bajar, en una mezcla del estado de la técnica, el punto invariante del sistema de fases de un ladrillo preparado a partir de la mezcla, con las mezclas del estado de la técnica se intenta minimizar el porcentaje de óxido de hierro en la mezcla o utilizar una magnesia con un contenido en óxido de hierro el más bajo posible. Después de que se haya hallado según la invención que la presencia de fósforo en las mezclas genéricas puede incluso aumentar el punto invariante si el óxido de hierro está presente en la mezcla al mismo tiempo, pero no en forma de un flexibilizante que contiene hierro, puede estar previsto según la invención de forma selectiva utilizar magnesia con un alto contenido en óxido de hierro como componente, por ejemplo magnesia con un porcentaje en peso de óxido de hierro comprendido entre un 3 y un 15% en peso, relativo al peso de magnesia. En este sentido, puede estar previsto por ejemplo también que en la mezcla según la invención está presente una magnesia con una porcentaje en peso de óxido de hierro, en cada caso relativo al peso de magnesio, de por lo menos un 3%, es decir, por ejemplo también de por lo menos un 3,5%, 4%, 4,5% ó 5%. Además, el porcentaje en peso del óxido de hierro en la magnesia, otra vez relativo al peso de magnesia, puede ser de un 15% en peso, como máximo, es decir, por ejemplo también de un 13%, 12%, 11%, 10%, 9%, 8%, 7% ó 6%, como máximo.

45 Según una forma de realización, está previsto prever en la mezcla varias magnesias distintas como componente de magnesia, en particular por ejemplo para alcanzar los porcentajes en peso citados anteriormente de óxido de hierro en la mezcla que no están presentes en la mezcla en forma de un flexibilizante que contiene hierro; por tanto, en total, las distintas magnesias pueden contener los porcentajes de óxido de hierro citados anteriormente. Por tanto, los datos citados anteriormente de los porcentajes en peso de magnesia en la mezcla, de los porcentajes de óxido de hierro en la mezcla introducidos en la mezcla a través de magnesia, así como los porcentajes de óxido de hierro en la magnesia son aplicables, si se utilizan varias magnesias distintas, al peso total de dichas distintas magnesias.

En la mezcla según la invención, magnesia puede ser en particular también el componente a través del cual se introduce en la mezcla  $\text{CaO}$  y  $\text{SiO}_2$ , puesto que magnesia comprende regularmente también  $\text{CaO}$  y  $\text{SiO}_2$  como componentes secundarios o impurezas. En este sentido, la mezcla puede contener preferentemente una magnesia en la que las fracciones molares de  $\text{CaO}$  a  $\text{SiO}_2$  son más de 2. Por ejemplo, en la mezcla pueden estar presentes también por su parte magnesias distintas con porcentajes distintos o relaciones distintas de  $\text{CaO}$  a  $\text{SiO}_2$ . La relación molar de  $\text{CaO}$  a  $\text{SiO}_2$  en el componente de magnesia es preferentemente de más de 2, es decir, por ejemplo también más de 2,2, más de 2,4, más de 2,6, más de 2,8 o más de 3. La relación molar de  $\text{CaO}$  a  $\text{SiO}_2$  en el componente de magnesia puede ser por ejemplo de 10, como máximo, es decir, por ejemplo de 9, 8, 7, 6, 5 ó 4, como máximo. Si en la mezcla están presentes varias magnesias distintas, estos valores son aplicables al peso total de las distintas magnesias.

El porcentaje en peso de  $\text{CaO}$  en la magnesia puede ser por ejemplo de por lo menos un 0,5% en peso, relativo al peso total de magnesia, es decir, por ejemplo también de por lo menos un 1%, 2% ó 3%. Por ejemplo, el porcentaje de  $\text{CaO}$  en la magnesia, relativo al peso total de la magnesia, puede ser de un 10%, como máximo, es decir, por ejemplo también de un 9%, 8%, 7%, 6%, 5% ó 4%, como máximo.

- El porcentaje en peso de SiO<sub>2</sub> en la magnesia puede ser por ejemplo de por lo menos un 0,1% en peso, relativo al peso total de magnesia, es decir, por ejemplo también de por lo menos un 0,2%, 0,3%, 0,4%, 0,5%, 0,6% ó 0,7%. Por ejemplo, el porcentaje en peso de SiO<sub>2</sub> en la magnesia, relativo al peso total de magnesia, puede ser de un 3% en peso, como máximo, es decir, por ejemplo también de un 2,5%, 2,3%, 2%, 1,8% ó 1,5%, como máximo. En caso de utilizar otra vez varias magnesias distintas, los porcentajes en peso de CaO y SiO<sub>2</sub> citados anteriormente son aplicables otra vez al peso total de las distintas magnesias.
- El componente o los componentes en forma de un flexibilizante, del que hay por lo menos uno, es/son uno o más flexibilizantes distintos. Un flexibilizante es, tal como se ha expuesto anteriormente, una sustancia que permite reducir la fragilidad de los productos refractarios a base de magnesia o aumentar su flexibilidad. Las sustancias adecuadas son conocidas del estado de la técnica en particular en forma de minerales o componentes del grupo de espinelas.
- Según la invención, puede estar previsto que el flexibilizante, del que hay por lo menos uno, comprende por lo menos uno de los siguientes componentes: uno o más minerales del grupo de espinelas, alúmina o materias primas que contienen alúmina.
- Los flexibilizantes en forma de alúmina o materias primas que contienen alúmina pueden ser por ejemplo por lo menos uno de los siguientes componentes: corindón, mullita, andalucita, silaminita o quianita.
- Los flexibilizantes están presentes en forma de uno o varios de entre los siguientes componentes: espinela, hercinita, galaxita o jacobsita.
- El/los flexibilizante/s pueden estar presentes en la mezcla en porcentajes comprendidos entre un 2 y un 30%.
- Un flexibilizante en forma de una espinela es una espinela verdadera, es decir, una espinela de magnesia (MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Por ejemplo, la espinela puede estar presente en la mezcla en porcentajes en peso comprendidos entre un 1 y un 20%, es decir, por ejemplo también en porcentajes de por lo menos 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8% ó 9%. Además, la espinela puede estar presente en la mezcla en porcentajes en peso de un 20%, como máximo, es decir, por ejemplo también en porcentajes de un 19%, 18%, 17%, 16%, 15%, 14%, 13%, 12% ó 11%, como máximo.
- La hercinita, que puede estar presente en la mezcla según la invención como componente en forma de un flexibilizante, es una espinela de hierro (FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).
- Jacobsita, que también puede estar presente en la mezcla según la invención como componente en forma de un flexibilizante, es una espinela ferrítica (Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mg)(Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.
- Galaxita, que también puede estar presente en la mezcla según la invención como componente en forma de un flexibilizante, es una espinela de manganeso (MnO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).
- Hercinita, galaxita y jacobsita pueden estar presentes en la mezcla cada una en porcentajes en peso comprendidos entre un 1 y un 10%, relativo al peso total de la mezcla. Por tanto, dichas sustancias pueden estar presentes en la mezcla por ejemplo cada una en porcentajes en peso de por lo menos un 1%, 2%, 3%, 3,5%, 4% ó 4,5%. Por ejemplo, dichas sustancias pueden estar presentes en la mezcla cada una en porcentajes en peso de un 10%, como máximo, así por ejemplo también cada una en porcentajes en peso de un 9%, 8%, 7%, 6,5%, 6% ó 5,5%, como máximo.
- Preferentemente, está previsto que el peso total de hercinita, galaxita y jacobsita en la mezcla está comprendido entre un 1 y un 15%, de forma particularmente preferida entre un 1 y un 10%.
- Según una forma de realización particularmente preferida, la mezcla comprende exclusivamente flexibilizantes en forma de espinela y hercinita.
- La mezcla según la invención comprende magnesia (MgO) preferentemente como componente con el porcentaje en peso más alto de todos los componentes en la mezcla. Preferentemente, flexibilizantes en forma de espinela como componente con el segundo porcentaje en peso más alto, es decir, con un porcentaje en peso que es más bajo que el del componente magnesia, pero más alto que el de los flexibilizantes en forma de hercinita, galaxita o jacobsita, y flexibilizantes en forma de hercinita, galaxita o jacobsita (peso total de los mismos) con el tercer porcentaje en peso más alto en la mezcla.
- Los componentes de la mezcla según la invención, en particular magnesia y flexibilizantes, pueden estar presentes en la mezcla con una granulometría de 10 mm, como máximo, de forma particularmente preferida con una granulometría de 9 mm, 8 mm, 7 mm, 6 mm ó 5 mm, como máximo.

Por ejemplo, el componente de magnesia puede presentar los siguientes porcentajes en peso con las siguientes granulometrías, cada una relativa al peso total de magnesia en la mezcla:

- 5 - > 3 mm a 10 mm o > 3 mm a 5 mm: 6 a 13%,
- > 1 mm a 3 mm: 20 a 35%,
- > 0 mm a 1 mm: 40 a 80%, en particular 50 a 70%.

10 Según una forma de realización, está previsto que la mezcla contiene, además de los componentes magnesia, flexibilizante y un componente que contiene fósforo, ningún porcentaje o sólo un porcentaje pequeño de componentes adicionales, puesto que la mezcla, tal como se ha expuesto anteriormente, puede reaccionar sensiblemente a componentes adicionales. Según una forma de realización, está previsto que la mezcla contiene, además de los componentes magnesia, flexibilizante y un componente que contiene fósforo, componentes adicionales en un porcentaje en peso de menos de un 10%, es decir, por ejemplo también de menos de un 8%, 6%, 5%, 4%, 3%, 2% o menos de un 1%, cada uno relativo al peso total de la mezcla.

15 Por ejemplo, puede estar previsto que la mezcla contiene en calidad de componente adicional un componente que comprende SiO<sub>2</sub>, por ejemplo cuarzo u otro portador de SiO<sub>2</sub>, para ajustar la relación de las fracciones molares de CaO a SiO<sub>2</sub> en la mezcla. Por ejemplo, un componente de este tipo que comprende SiO<sub>2</sub> puede estar presente en la mezcla en porcentajes en peso de hasta un 3%, es decir, por ejemplo también en porcentajes en peso de hasta un 2% o hasta un 1%.

Además, pueden estar presentes en la mezcla por ejemplo los siguientes componentes adicionales en los porcentajes en peso citados a continuación, como máximo, cada uno relativo al peso total de la mezcla:

- 25 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en caso de no estar presente en forma de espinela o en forma de MgO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 5%, 4%, 3%, 2%, 1%, 0,5%, como máximo,
- Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3%, 2%, 1%, 0,5%, como máximo,
- 30 - TiO<sub>2</sub>: 3%, 2%, 1%, 0,5%, como máximo,
- ZrO<sub>2</sub>: 3%, 2%, 1%, 0,5%, como máximo,
- MnO: 3%, 2%, 1%, 0,5%, como máximo,
- C: 3%, 2%, 1%, 0,5%, como máximo,
- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1%, 0,5%, como máximo,
- 35 - Na<sub>2</sub>O: 1%, 0,5%, como máximo,
- K<sub>2</sub>O: 1%, 0,5%, como máximo.

En cuanto que en la presente memoria se hace referencia al "peso total de la mezcla", se hace referencia al peso total de la mezcla sin tratar, es decir, de la mezcla según la invención que no ha sido tratada con un aglutinante.

40 La invención se refiere también a un producto cerámico refractario conformado, fabricado preferentemente a partir de la mezcla según la invención por cocción cerámica.

El producto cerámico refractario conformado según la invención puede ser en particular un producto cerámico refractario conformado en forma de un ladrillo refractario.

45 Para la preparación de un producto cerámico refractario conformado a partir de la mezcla según la invención, los expertos en la materia pueden recurrir a los procedimientos conocidos del estado de la técnica para la fabricación de productos de este tipo a partir de mezclas genéricas, puesto que un producto cerámico refractario conformado puede prepararse a partir de la mezcla según la invención – a pesar del componente que comprende fósforo – de la misma manera que a partir de las mezclas genéricas sin la presencia de un componente de este tipo que comprende fósforo.

50 En este sentido, los expertos en la materia pueden recurrir a los procedimientos y tecnologías conocidos del estado de la técnica para la fabricación de un producto cerámico refractario conformado a partir de la mezcla según la invención.

55 Por ejemplo, para la preparación de un producto cerámico refractario conformado (de aquí en adelante también denominado "ladrillo refractario") a partir de la mezcla según la invención, puede procederse de tal forma que en primer lugar se proporciona una mezcla según la invención.

60 La mezcla según la invención puede mezclarse para producir una mezcla homogénea, por ejemplo por medio de un aparato de mezclado apropiado. Por ejemplo, también puede estar previsto que la mezcla se formula por lo menos en parte sólo durante su mezclado a partir de los componentes.

65 A la mezcla, puede adicionarse un aglutinante en particular por ejemplo durante el mezclado. A tal fin, puede utilizarse cualquier aglutinante para mezclas genéricas conocido del estado de la técnica, en particular por ejemplo



aglutinantes orgánicos, por ejemplo un ácido de frutas, por ejemplo ácido cítrico.

A la mezcla, puede adicionarse por ejemplo un aglutinante en porcentajes en peso comprendidos entre un 3 y un 10% en peso, relativo a un 100% del peso de la mezcla.

5 La mezcla preparada con un aglutinante puede conformarse para dar una pieza en verde por medio de cualquier tecnología conocida del estado de la técnica, en particular por prensado.

10 A continuación, la pieza en verde, si es necesario, después de ser secada en una unidad de secado, puede ser cocido por cocción cerámica para dar un ladrillo refractario. La cocción cerámica se lleva a cabo a temperaturas a las que los componentes de la mezcla se sinterizan entre sí, formando un producto cerámico refractario conformado. Por ejemplo, la mezcla puede cocerse a temperaturas alrededor de por lo menos 1.450°C o por lo menos 1.500°C y a temperaturas de 1.600°C, como máximo, ó 1.560°C, como máximo.

15 Después de la cocción cerámica, se obtiene un producto cerámico refractario conformado.

El producto cerámico refractario conformado según la invención puede presentar en particular un valor  $T_0$  de más de 1.325°C, es decir, un valor para el comportamiento de reblandecimiento bajo presión (reblandecimiento bajo presión)  $T_0$  de más de 1.325°C. El valor para el reblandecimiento bajo presión puede haberse determinado en particular según el documento DIN EN ISO 1893: 2008-09.

20 En particular, el producto según la invención puede presentar también un valor  $T_0$  de este tipo de más de 1.350°C, 1.380°C, 1.400°C, 1.420°C o incluso de más de 1.440°C. El valor  $T_{0,5}$  para el reblandecimiento bajo presión, que puede haberse determinado en particular según el documento DIN EN ISO 1893: 2008-09, puede ser por ejemplo de más de 1.500°C, 1.530°C, 1.550°C, 1.570°C, 1.590°C o también más de 1.600°C.

El producto cerámico refractario conformado según la invención presenta también una elasticidad estructural suficiente para su utilización, pudiendo estar caracterizada la misma por lo menos por uno de los siguientes valores de propiedad típicos:

- 30
- módulo de elasticidad: < 70 GPa, < 60 GPa, < 50 GPa o < 40 GPa
  - resistencia nominal a la tracción con probetas entalladas: < 10 MPa, < 9 MPa, < 8 MPa o < 7 MPa

35 El módulo de elasticidad (módulo E) puede determinarse a temperatura ambiente según los datos en la siguiente referencia: 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, p. 4511-4515 (1997).

40 La resistencia nominal a la tracción con probetas entalladas puede determinarse a 1.100°C según los datos en la siguiente referencia: 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, No. 9, p. E80 – E 86 (2007).

45 El producto según la invención presenta por lo menos en particular las siguientes fases minerales:

- magnesia,
  - por lo menos una fase mineral que se ha formado a partir de un flexibilizante, del que hay por lo menos uno, así como
  - por lo menos una de las siguientes fases: fosfato tricálcico o cristal mixto de calcio-silicato-fosfato.
- 50

Además de éstas, el producto según la invención puede presentar adicionalmente por lo menos una de las siguientes fases: ferrita o silicato dicálcico.

55 Los porcentajes en peso de las fases minerales en el producto según la invención formadas a partir del/de los flexibilizante/s pueden coincidir con los porcentajes en peso en la mezcla según la invención. En cuanto que en la mezcla han estado presentes flexibilizantes en forma de minerales del grupo de espinelas, los mismos están presentes por lo general como la fase mineral correspondiente en el producto preparado de la misma, puesto que dichas fases normalmente no experimentan prácticamente ninguna conversión durante la cocción cerámica. En este sentido, por ejemplo los flexibilizantes en forma de espinela, hercinita, galaxita o jacobsita están presentes en el producto cocido como las fases minerales correspondientes.

65 El porcentaje en peso de silicato dicálcico en el producto, relativo al peso total del producto, puede estar comprendido por ejemplo entre un 0,5 y un 8% en peso, situándose por ejemplo por lo menos en un 0,5%, 0,8%, 1% ó 1,5% y en un 8%, 7%, 6%, 5%, 4%, 3% ó 2,5%, como máximo.

El porcentaje en peso de fosfato tricálcico en el producto, relativo al peso total del producto, puede estar comprendido por ejemplo entre un 0,5 y un 6% en peso, situándose por ejemplo en por lo menos un 0,5%, 0,8%, 1% ó 1,2% y en un 6%, 5%, 4%, 3%, 2,5% ó 2%, como máximo.

5 El porcentaje en peso del cristal mixto de calcio-silicato-fosfato en el producto, relativo al peso total del producto, puede estar comprendido por ejemplo entre un 0,5 y un 8% en peso, situándose por ejemplo en por lo menos un 0,5%, 0,8%, 1% ó 1,5% y en un 8%, 7%, 6%, 5%, 4%, 3% ó 2,5%, como máximo.

10 Los porcentajes en peso de la fase de magnesia en el producto según la invención pueden situarse, si se desea, ligeramente por debajo de los porcentajes en peso de magnesia en la mezcla, puesto que los porcentajes de CaO y SiO<sub>2</sub> del componente de mezcla magnesia pueden haber reaccionado entre sí así como con el fósforo del componente que comprende fósforo durante la cocción cerámica de la mezcla y haber formado en particular las fases minerales de CaO, SiO<sub>2</sub> y fosfato citadas anteriormente. Además, los componentes de óxido de hierro de la magnesia pueden haber formado ferrita. Por tanto, por ejemplo el porcentaje en peso de la fase de magnesia en el producto según la invención puede estar comprendido entre un 1,5 y un 10%, es decir, situándose por ejemplo un 3% por debajo de los porcentajes en peso citados anteriormente de magnesia en la mezcla. Por ejemplo, la magnesia en el producto puede estar presente en la mezcla en porcentajes en peso comprendidos entre un 68 y un 94%, relativo al peso total del producto, es decir, por ejemplo en porcentajes de por lo menos un 68%, 70%, 72%, 74%, 76%, 78%, 80%, 81% ó 82% y por ejemplo de un 94%, 92%, 90% ó 88%, como máximo.

15 Ferrita puede estar presente en el producto por ejemplo en porcentajes en peso, relativo al peso total del producto, comprendidos entre un 1 y un 6%, por ejemplo en porcentajes de por lo menos un 1%, 1,2% ó 1,5% y por ejemplo en porcentajes de un 6%, 5%, 4%, 3% ó 2,5%, como máximo.

25 El producto cerámico refractario conformado según la invención puede utilizarse en particular en todas las aplicaciones en las que deben utilizarse productos cerámicos refractarios conformados con alta elasticidad estructural. Preferentemente, el producto según la invención puede utilizarse por ejemplo en los hornos de la industria del cemento (en particular en hornos giratorios tubulares), en la industria del vidrio (en particular para ser utilizado como ladrillos para colmenas en los regeneradores), en la metalurgia del acero (en particular por ejemplo para ser utilizado en una cuchara o como revestimiento duradero) o por ejemplo en la industria no férrea (por ejemplo para ser utilizado en los hornos eléctricos de fundición para aleaciones de níquel-cobre).

30 Todas las características de la invención aquí descritas pueden haberse combinado individualmente o en combinación.

35 A continuación, se indicará una forma de realización ejemplificativa de una composición de una magnesia que puede ser utilizada en una mezcla según la invención. El componente de magnesia está compuesto por dos magnesias sinterizadas distintas, denominadas a continuación como "magnesia 1" y "magnesia 2". De acuerdo con esto, las magnesias distintas contienen cada una los porcentajes en peso citados a continuación de componentes óxicos principales así como componentes secundarios, cada uno relativo al peso total de la magnesia correspondiente utilizada:

Componente	Magnesia 1 porcentaje [%]	Magnesia 2 porcentaje [%]
MgO	90,2	97,0
CaO	2,3	1,9
SiO <sub>2</sub>	0,8	0,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,0	0,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4	0,0
Componentes secundarios	0,3	0,2

Tabla 1

45 Según una forma de realización ejemplificativa de una mezcla según la invención, dicha mezcla presenta los siguientes componentes en los siguientes porcentajes en peso, cada uno relativo al peso total de la mezcla:

Componente	Porcentaje [%]
Magnesia 1	70,0
Magnesia 2	14,43
Espinela (flexibilizante)	10
Hercinita (flexibilizante)	5
Componente que comprende fosfato	0,57

Tabla 2

50

La magnesia utilizada corresponde a la magnesia según la Tabla 1.

Los componentes magnesia, espinela y hercinita están presentes cada uno en una granulometría comprendida entre > 0 y 5 mm.

5 El componente que comprende fosfato es un metafosfato de aluminio. Esto da un porcentaje real de un 0,44% en peso de fósforo, calculado como  $P_2O_5$ , en la mezcla.

De acuerdo con esto, según la Tabla 2, se obtiene una relación molar de CaO a  $SiO_2$  en la mezcla de 3,1.

10 Por tanto, según la fórmula (II) citada anteriormente, un 0,6% en peso de CaO libre está presente en la mezcla. Por tanto, el porcentaje ideal de fósforo en la mezcla, calculado como  $P_2O_5$ , según la fórmula (I) es un 0,5% en peso, con lo cual el porcentaje real de fósforo es sólo un 0,06% por debajo del porcentaje ideal y sólo un 13,6% por debajo del valor para el porcentaje ideal, relativo al valor ideal.

15 Según una forma de realización ejemplificativa de un procedimiento para la fabricación de un producto cerámico refractario conformado a partir de la mezcla según la Tabla 2, dicha mezcla se mezcla en primer lugar en una mezcladora. Al mismo tiempo, se adiciona a la mezcla un aglutinante en forma de ácido cítrico al 6% en un peso de un 2%, relativo al peso del 100% de la mezcla. Después del mezclado, la mezcla se conforma por prensado para dar una pieza en verde, que a continuación se seca a 95°C en una secadora. Finalmente, después del secado, la pieza en verde se cuece a 1.530°C para dar un producto cerámico.

20 El producto obtenido a continuación presenta una temperatura para el reblandecimiento bajo presión  $T_0$  de 1444°C y  $T_{0,5}$  de 1649°C y se utiliza como ladrillo para hornos giratorios tubulares.

25 En las figuras adjuntas,

la Figura 1 muestra una micrografía electrónica de barrido de un área de sección de un ladrillo refractario según el estado de la técnica y la

30 las Figuras 2 a 5 muestran micrografías electrónicas de barrido de áreas de sección de productos según la invención.

35 En las Figuras 1 a 5, las barras blancas en la parte inferior del centro de la imagen corresponden cada una a una longitud de 10  $\mu m$ .

40 El área de sección del ladrillo refractario según la Figura 1 se ha formado a partir de una mezcla que contiene los componentes magnesia, espinela y hercinita. En la Figura 1, pueden apreciarse las fases de silicato dicálcico 2 y ferrita 3.

Al contrario del ladrillo refractario según la Figura 1, los productos según las Figuras 2 a 5 se han producido a base de una mezcla que adicionalmente contiene un componente que comprende fósforo. En este sentido, los ladrillos según las Figuras 2 a 5 comprenden, además de las fases de magnesia, espinela, hercinita, silicato dicálcico 2 y ferrita 3, un cristal mixto de calcio-silicato-fosfato marcado con la referencia 1 como fase adicional.

**REIVINDICACIONES**

1. Mezcla cerámica refractaria a base de magnesia con las siguientes características:

- 5           1.1 la mezcla comprende los siguientes componentes:
- 1.1.1 por lo menos un 70% en peso de magnesia en forma de magnesia fundida o magnesia sinterizada,
- 10           1.1.2 por lo menos un flexibilizante en forma de uno o varios de entre los siguientes componentes: magnesia-alúmina, espinela, hercinita, galaxita o jacobsita, así como
- 1.1.3 por lo menos un componente que comprende fósforo;
- 15           1.2 la mezcla presenta unas partes de CaO y SiO<sub>2</sub>, siendo la fracción molar de CaO en la mezcla más de dos veces tan elevada como la fracción molar de SiO<sub>2</sub> en la mezcla.

2. Mezcla según la reivindicación 1, en la que el porcentaje en peso de fósforo en la mezcla, calculado como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, es como máximo un 50% superior o inferior al porcentaje en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, calculado según la siguiente fórmula (I):

20 
$$P_{2O_5 \text{ ideal}} [\%] = (\text{CaO}_{\text{ libre}}) \cdot \frac{b}{a} \quad (I)$$

en la que CaO <sub>libre</sub> es la parte libre de CaO en la mezcla en % en peso según la siguiente fórmula (II):

25 
$$\text{CaO}_{\text{ libre}} = x - \frac{2 \cdot y \cdot c}{s} \quad (II)$$

- con
- x = parte de CaO en la mezcla [%]
- y = contenido en SiO<sub>2</sub> en la mezcla [%]
- 30 c = peso molecular de CaO [g/mol] = 56 g/mol
- s = peso molecular de SiO<sub>2</sub> [g/mol] = 60,1 g/mol
- a = parte de CaO en fosfato tricálcico [%] = 54,2%
- b = parte de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fosfato tricálcico [%] = 45,8%.

35 3. Mezcla según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente que comprende fósforo está presente en la mezcla en unos porcentajes en peso tales que el fósforo, calculado como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, está presente en la mezcla en unos porcentajes en peso comprendidos entre un 0,1 y un 5%, relativo al peso total de la mezcla.

40 4. Mezcla según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el porcentaje en peso de CaO, relativo al peso total de la mezcla, está comprendido entre un 0,2 y 8% en peso.

5. Mezcla según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el porcentaje en peso de SiO<sub>2</sub>, relativo al peso total de la mezcla, está comprendido entre un 0,05 y un 3% en peso.

45 6. Mezcla según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el porcentaje en peso de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que no está presente en la mezcla en forma de un flexibilizante es de más de un 3% en peso, relativo al peso total de la mezcla.

50 7. Mezcla según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el porcentaje en peso de magnesia está comprendido entre un 70 y un 97% en peso, relativo al peso total de la mezcla.

8. Mezcla según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el porcentaje en peso de flexibilizante está comprendido entre un 2 y un 30% en peso, relativo al peso total de la mezcla.

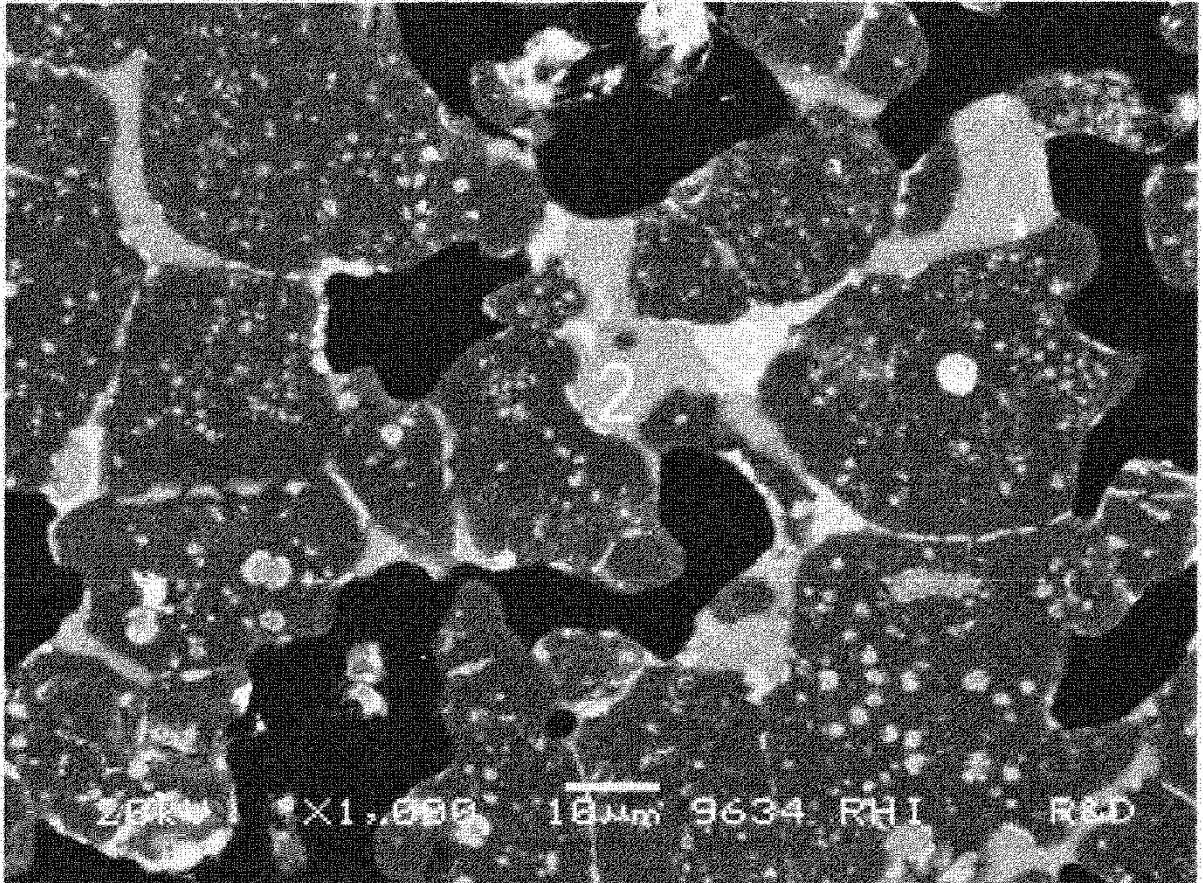
55 9. Producto cerámico refractario conformado que ha sido fabricado a partir de una mezcla según una de las reivindicaciones anteriores y que presenta las siguientes fases:

- magnesia,
- 60 - por lo menos una fase mineral, que se ha formada a partir de dicho por lo menos un flexibilizante, así como
- por lo menos una de las siguientes fases: fosfato tricálcico o cristal mixto de calcio-silicato-fosfato.

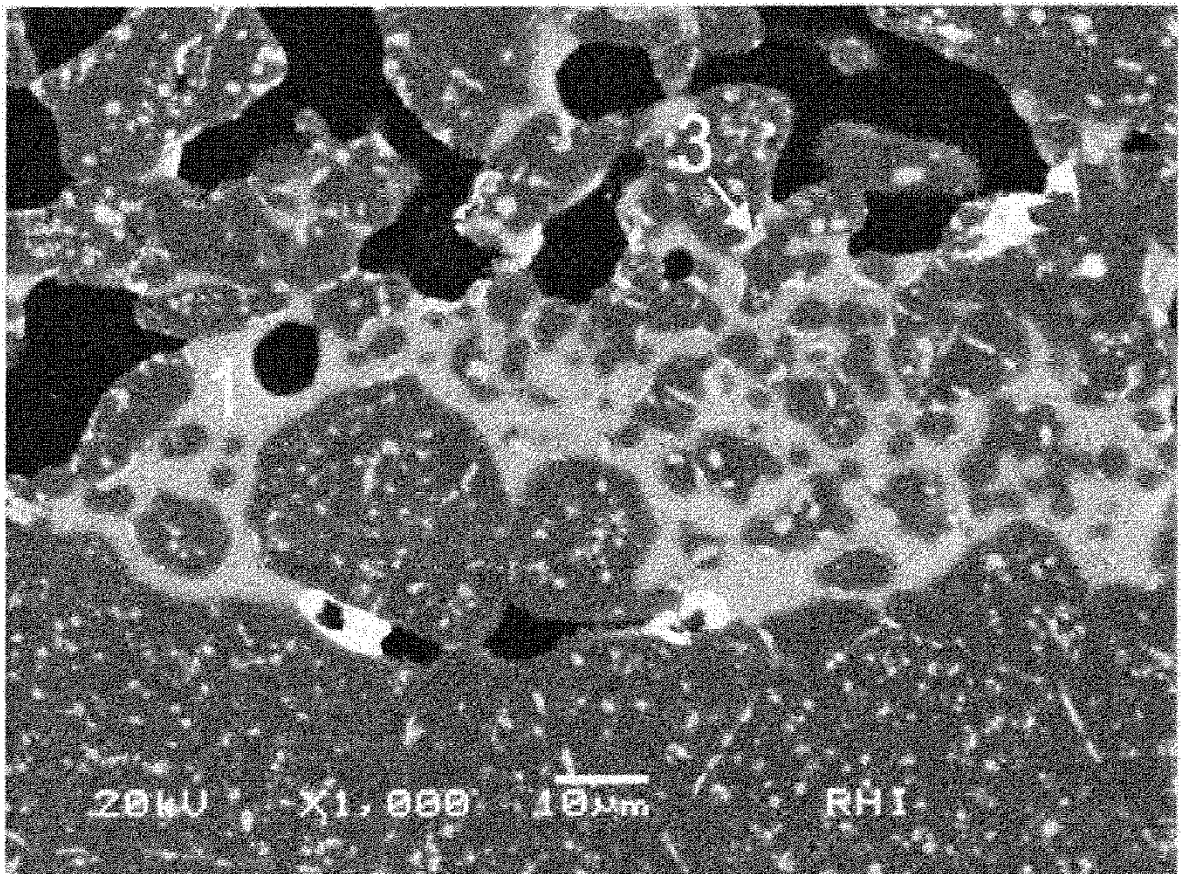
65 10. Producto según la reivindicación 9, en el que el porcentaje en peso de fosfato tricálcico, relativo al peso total del producto, está comprendido entre un 0,5 y un 6% en peso.

## ES 2 536 061 T3

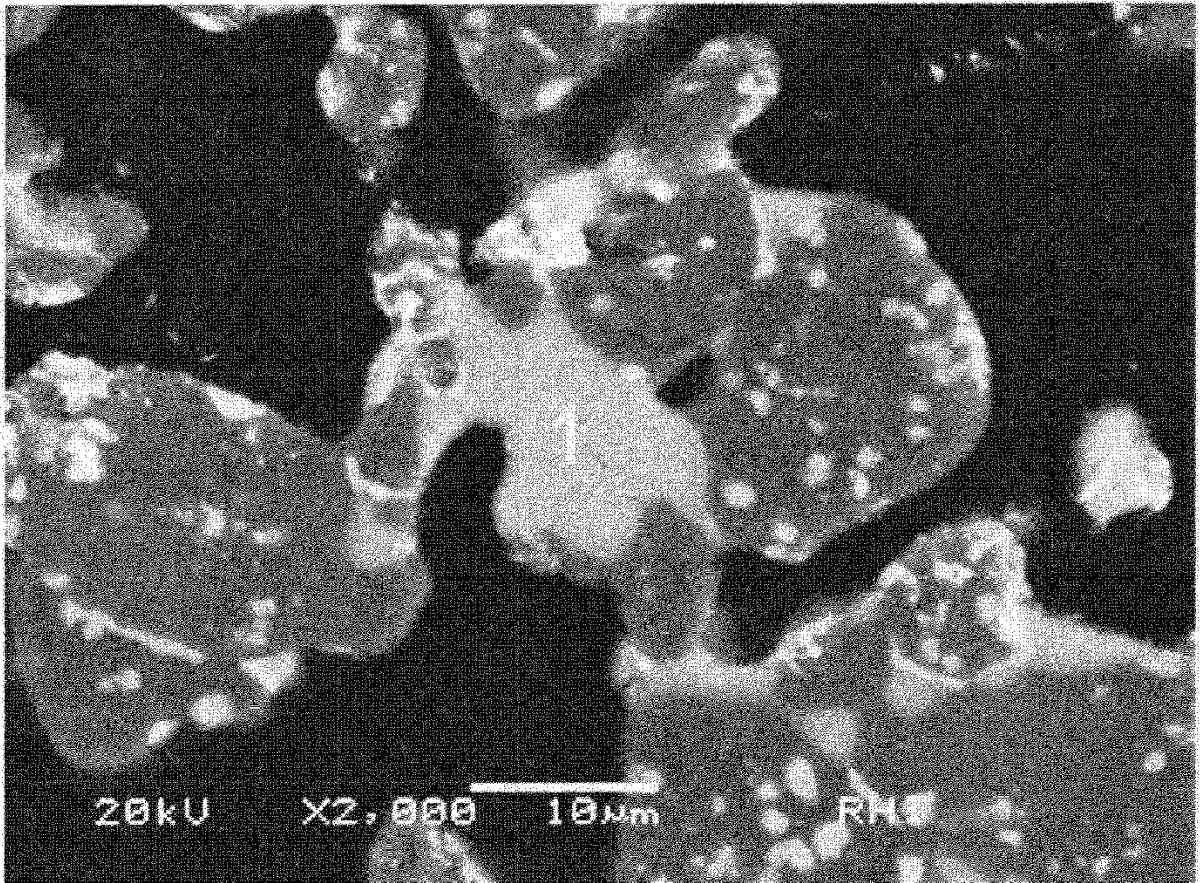
11. Producto según la reivindicación 9, en el que el porcentaje en peso del cristal mixto de calcio-silicato-fosfato, relativo al peso total del producto, está comprendido entre un 0,5 y un 8% en peso.
- 5 12. Producto según la reivindicación 9 con un valor  $T_0$  superior a 1325°C.
13. Producto según la reivindicación 9 con por lo menos una de las siguientes propiedades físicas:
- 10 - módulo de elasticidad: < 70 GPa, < 60 GPa, < 50 GPa o < 40 GPa,  
- resistencia nominal a la tracción con probetas entalladas: < 10 MPa, < 9 MPa, < 8 MPa o < 7 MPa.



**Fig. 1**

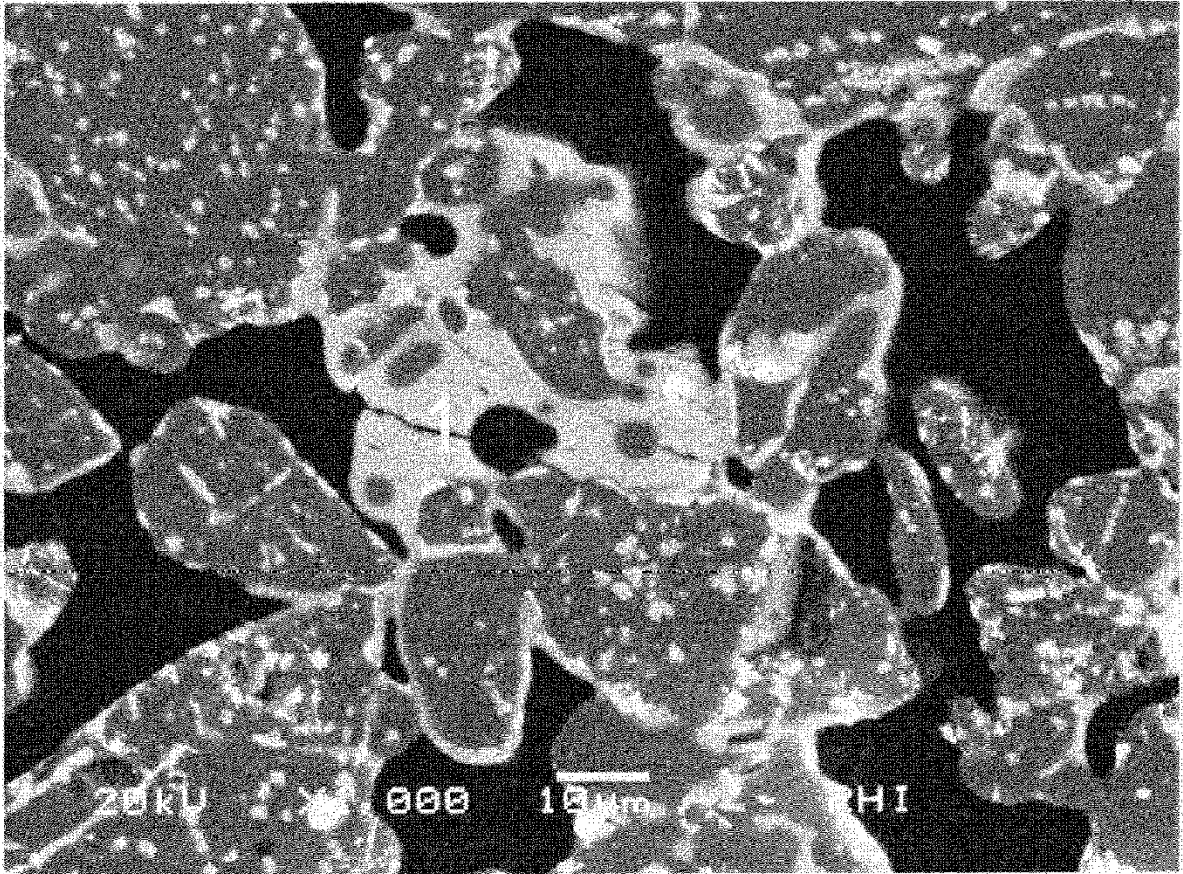


**Fig. 2**

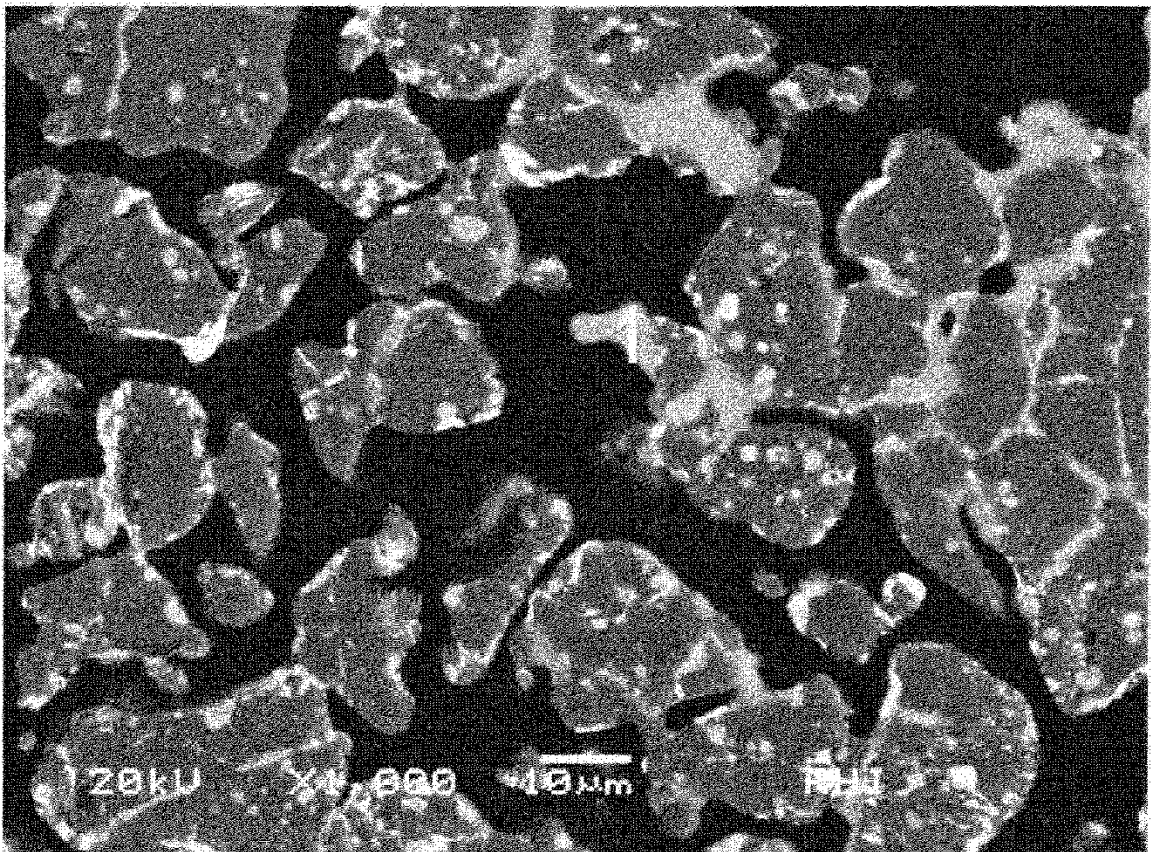


**Fig. 3**





**Fig. 4**



**Fig. 5**