

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 321**

51 Int. Cl.:

C04B 38/00 (2006.01)

C04B 35/04 (2006.01)

C04B 35/043 (2006.01)

C04B 35/626 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2013 E 13171234 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2015 EP 2813481**

54 Título: **Mezcla para fabricar un producto cerámico refractario no conformado, procedimiento para fabricar un producto cerámico refractario cocido, producto cerámico refractario cocido y uso de un producto cerámico refractario no conformado**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.08.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ECKSTEIN, ING. WILFRIED

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 543 321 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

5 Mezcla para fabricar un producto cerámico refractario no conformado, procedimiento para fabricar un producto cerámico refractario cocido, producto cerámico refractario cocido y uso de un producto cerámico refractario no conformado.

10 La invención se refiere a una mezcla para fabricar un producto cerámico refractario no conformado, a un procedimiento para fabricar un producto cerámico refractario cocido, a un producto cerámico refractario cocido y al uso de un producto cerámico refractario no conformado.

15 Una mezcla designa notoriamente una composición de uno o varios componentes, mediante la cual puede fabricar un producto cerámico refractario cocido por medio de una cocción cerámica. El término “producto cerámico refractario” en el sentido de la invención designa, en particular, productos cerámicos con una temperatura de utilización de más de 600°C y, preferentemente, materiales refractarios según DIN 51060, es decir, materiales con un punto de caída de cono > SK17.

La determinación del punto de caída de cono puede realizarse, en particular, según DIN EN 993-12.

20 Los productos cerámicos refractarios son conocidos particularmente también en forma de productos cerámicos refractarios no conformados, es decir, las denominadas “masas refractarias”.

25 Los productos cerámicos refractarios no conformados o las masas refractarias se utilizan particularmente también como masas de reparación y mantenimiento. Una de estas utilidades es el uso de una masa refractaria como masa de inyección que sirve para reparar zonas del horno altamente solicitadas. Un uso adicional de una masa refractaria es su utilización como masa de artesa. Las masas de artesa sirven para revestir la artesa (es decir, la chuchara intermedia o el distribuidor de colada de acero) durante el vertido del acero.

Otras aplicaciones de masas refractarias residen en su utilización como masas de apisonado o relleno posterior.

30 Los requisitos que, por ejemplo, se imponen a las masas de inyección o de artesa con respecto a sus propiedades refractarias son elevados. Así, los productos fabricados a partir de masas de inyección forman una densa matriz frente a la erosión y la corrosión. Los revestimientos fabricados de masas de artesa presentan una elevada porosidad para lograr así un buen aislamiento y, por tanto, reducir pérdidas térmicas en la artesa. No obstante, simultáneamente, las masas de inyección y de artesa forman también una matriz aglutinante altamente refractaria, lo que en general sólo puede lograrse por medio de una composición de la mezcla apta para su sinterización. Son necesarias para ello elevadas cantidades de aglutinante u otros componentes de bajo punto de fusión en la mezcla. Sin embargo, estos componentes a las temperaturas de utilización reinantes de las masas, que están regularmente en el intervalo de alrededor de 1400 a 1700°C, disminuyen la refractariedad de las mismas.

40 El documento CN 101 481 250 A divulga una mezcla que contiene las siguientes materias primas en las respectivas proporciones en masa siguientes: crisolita: 56%; polvo de magnesita: 6%; magnesita: 15%; coque: 20%; almidón: 3%. El documento US nº 3.008.842 divulga una mezcla que contiene los componentes de magnesita muerta, olivina y perlita expandida.

45 La invención se basa en el problema de proporcionar una mezcla para fabricar un producto cerámico refractario no conformado, mediante la cual pueda fabricarse un producto cerámico refractario cocido, debiendo poder utilizarse la mezcla especialmente como masa de inyección, de artesa, de apisonado o de relleno posterior. Además, los productos cerámicos refractarios cocidos fabricables a partir de la mezcla deben poseer buenas propiedades de desgaste, en particular frente a la erosión y la corrosión, y, simultáneamente, una elevada refractariedad. Siempre que la mezcla deba utilizarse como masa de artesa, un producto fabricado a partir de ella debe presentar además una elevada porosidad.

55 Un problema adicional de la invención consiste en proporcionar un procedimiento para fabricar un producto cerámico refractario cocido de este tipo.

Un problema adicional de la invención consiste en proporcionar un producto cerámico refractario cocido con las propiedades citadas anteriormente.

60 Para solucionar el problema citado en primer lugar se proporciona según la invención una mezcla para fabricar un producto cerámico refractario no conformado que comprende:

- de 55 a 95% en masa de por lo menos una materia prima a base de magnesita,
- de 5 a 45% en masa de por lo menos una materia prima a base de magnesita en forma de magnesita bruta y
- menos de 10% en masa de componentes adicionales,

en cada caso, respecto a la masa total de la mezcla; en la que:

- el contenido total de carbonato de calcio de las materias primas a base de magnesita es inferior al 10% en masa;

respecto a la masa total de las materias primas a base de magnesita.

Sorprendentemente, se ha constatado en el marco de la invención que puede fabricarse una masa de inyección, de artesa, de apisonado o de relleno posterior a partir de una mezcla a base de magnesita, presentando simultáneamente un producto cerámico refractario cocido fabricable a partir de la mezcla unas propiedades de desgaste sobresalientes, junto con una refractariedad simultáneamente sobresaliente, cuando la mezcla presenta una o varias materiales primas a base de magnesita en forma de magnesita bruta que tienen un contenido total especialmente reducido de carbonato de calcio.

Se sospecha que estas propiedades ventajosas de una masa de inyección, de artesa, de apisonado o de relleno posterior fabricada a partir de tal mezcla se basan en las siguientes circunstancias: Las materias primas a base de magnesita de la mezcla según la invención consisten principalmente en carbonato de magnesio ($MgCO_3$). A partir de una temperatura de utilización de aproximadamente $600^{\circ}C$, empleando la mezcla según la invención, se disocia el carbonato de magnesio de las materias primas a base de magnesita dando MgO y CO_2 . El MgO cáustico entonces obtenido se caracteriza por una reactividad extremadamente elevada. Debido a esta alta reactividad del MgO cáustico obtenido se forma un enlace directo $MgO-MgO$ en la estructura del producto cerámico refractario fabricado a partir de la mezcla, que provoca una elevada refractariedad del producto. A temperaturas de cocción que están por debajo aproximadamente de 1500° y que son típicas, por ejemplo, para las temperaturas de utilización y la cocción de masas de artesa entonces realizada, se origina, debido a la descomposición de las materias primas de magnesita en MgO y CO_2 , una porosidad elevada que lleva a un aislamiento sobresaliente durante el uso del producto cocido fabricado a partir de la masa. Simultáneamente, la sinterización a través del MgO cáustico obtenido lleva a una elevada sinterización del producto y a una densa matriz acompañante de éste que hace que el producto cocido sea resistente frente a ataques de escoria e infiltraciones. Por tanto, el producto cocido presenta una elevada resistencia frente a la erosión y la corrosión. En particular, un producto cocido fabricado a partir de la mezcla según la invención presenta una resistencia muy buena frente a escorias ácidas y altamente aluminatadas.

Es de importancia central para la invención el que el contenido total de carbonato de calcio de las materiales primas a base de magnesita sea especialmente reducido y, según la invención, se inferior al 10% en masa, respecto a la masa total de las materias primas a base de magnesita. En efecto, según la invención, se ha constatado que unos mayores contenidos de carbonato de calcio ($CaCO_3$) en las materias primas a base de magnesita pueden deteriorar las propiedades de erosión y corrosión de un producto fabricado a base de una mezcla de este tipo, así como su refractariedad.

Por consiguiente, según la invención, se ha previsto que el contenido total en carbonato de calcio de las materias primas a base de magnesita sea inferior al 10% en masa, es decir, por ejemplo también sea inferior al 9% en masa, 8% en masa, 7% en masa, 6% en masa, 5% en masa, 4% en masa, 3% en masa, 2% en masa, 2,5% en masa, 2,2% en masa, 2,0% en masa, 1,8% en masa, 1,6% en masa, 1,4% en masa, 1,2% en masa, 1,0% en masa o 0,8% en masa, respecto en cada caso a la masa total de las materias primas a base de magnesita en la mezcla según la invención. Estos contenidos de carbonato de calcio en las materias primas a base de magnesita se refieren al contenido total de carbonato de calcio en estas materias primas. Por tanto, siempre que la mezcla según la invención presente, por ejemplo, diferentes materias primas a base de magnesita, puede preverse, por ejemplo, que las materias primas a base de magnesita presenten diferentes contenidos de carbonato de calcio que, en algunas de estas materias primas, pueden estar, por ejemplo, también por encima de 10% en masa, respecto a esta materia prima, en tanto que sólo el contenido total de carbonato de calcio de las materias primas a base de magnesita sea inferior a las proporciones antes citadas.

La materia prima a base de magnesita se presenta en forma de magnesita bruta.

La proporción de las materias primas a base de magnesita en la mezcla puede estar en por lo menos 5% de masa, es decir, por ejemplo también en por lo menos 6, 8, 10, 12, 14, 16 o 18% en masa. Por ejemplo, la proporción de las materias primas a base de magnesita en la mezcla puede estar en como máximo 45% en masa, es decir, por ejemplo también en como máximo 43, 42, 40, 38, 36, 34, 32, 30, 28, 26, 24, 22 o 21% en masa.

Las proporciones en % en masa aquí formuladas se refieren respectivamente, salvo que se indique otra cosa, a la masa total de la mezcla según la invención o del producto cocido según la invención.

Las materias primas a base de magnesita se presentan preferentemente en un tamaño de grano pequeño, en particular en un tamaño de grano de < 3 mm, < 2 mm o < 1 mm. Por ejemplo, puede preverse que las materias primas a base de magnesita se presenten en la mezcla hasta por lo menos 50% en masa en un tamaño de grano < 1 mm, $< 0,5$ mm o bien $< 0,1$ mm (en cada caso, respecto a la masa total de las materias primas a base de

magnesita). Asimismo, puede preverse que las materias primas a base de magnesita se presentan en un tamaño de grano d_{90} (es decir, con un tamaño de grano en el que por lo menos el 90% en masa del correspondiente componente, respecto a la masa total del correspondiente componente, se presenta por debajo del tamaño de grano indicado) $< 1 \text{ mm}$, $< 0,5 \text{ mm}$ o $< 0,1 \text{ mm}$.

5 La materia prima a base de magnesia puede presentarse, por ejemplo, en forma de por lo menos uno de las siguientes materias primas: magnesia sinterizada u olivina ($(\text{Mg}, \text{Fe})_2 \text{SiO}_4$).

10 Al igual que materias primas a base de magnesita, las materias primas a base de magnesia pueden presentarse también en un tamaño de grano relativamente reducido, por ejemplo en un tamaño de grano $< 3 \text{ mm}$, $< 2 \text{ mm}$ o $< 1 \text{ mm}$. Por ejemplo, las materias primas a base de magnesia pueden presentarse con un tamaño de grano $d_{90} < 1 \text{ mm}$. En particular, en caso de que la mezcla deba utilizarse como masa de artesa, puede preverse que las materias primas a base de magnesia se presenten con un tamaño de grano $d_{90} < 1 \text{ mm}$, $< 0,5 \text{ mm}$ o $< 0,3 \text{ mm}$.

15 Las materias primas a base de magnesia se presentan en la mezcla en una proporción de por lo menos 55% en masa, es decir, por ejemplo también en una proporción de por lo menos 56, 58, 60, 62, 64, 66, 68, 70, 72, 74, 76, 78 o 79% en masa. Por ejemplo, las materias primas a base de magnesia pueden presentarse en una proporción de como máximo 95% en masa en la mezcla, es decir, por ejemplo también en una proporción de como máximo 92, 90, 88, 86, 84, 82 u 81% en masa.

20 Como se ha explicado anteriormente, se ha constatado según la invención que unas mayores proporciones de carbonato de calcio en las materias primas a base de magnesita pueden repercutir negativamente en las propiedades de un producto fabricado a partir de la mezcla. Por consiguiente, puede preverse que el contenido de óxido de calcio sea relativamente reducido también en las materias primas a base de magnesia. Por ejemplo, puede preverse que el contenido total de óxido de calcio en las materias primas a base de magnesia sea inferior a 5% en masa, es decir, por ejemplo también inferior a 4, 3, 2 o 1% en masa, respecto en cada caso a la masa total de las materias primas a base de magnesia en la mezcla.

25 Con respecto a la mezcla total, puede preverse que el contenido de CaO en la mezcla sea inferior a 5% en masa, es decir, por ejemplo también inferior 4% en masa, 3% en masa, 2% en masa, 1,8% en masa, 1,6% en masa, 1,4% en masa, 1,2% en masa, 1% en masa, 0,8% en masa, 0,6% en masa, 0,4% en masa, 0,2% en masa o 0,1% en masa.

30 Para mantener lo más pequeñas posible las proporciones de carbonato de calcio o CaO en la mezcla según la invención, puede preverse que la mezcla según la invención no presenta ninguna proporción o sólo una proporción reducida de piedra caliza y dolomita. Por ejemplo, puede preverse que la mezcla total de estas materias primas en la mezcla sea inferior a 5% en masa, es decir, por ejemplo también inferior a 4, 3, 2 o 1% en masa.

35 Puede preverse que la mezcla según la invención comprenda como componente adicional uno o varios plastificantes, por ejemplo por lo menos uno de los siguientes plastificantes: arcilla o bentonita. La mezcla puede presentar plastificantes en proporciones de por lo menos 0,5% en masa, es decir, por ejemplo también en proporciones de por lo menos 1% en masa o 1,3% en masa. Por ejemplo, la mezcla puede presentar proporciones de plastificante de como máximo 4% en masa, es decir, por ejemplo también de como máximo 3% en masa, 2% en masa o 1,7% en masa.

40 La mezcla puede presentar como componente adicional, por ejemplo, un medio auxiliar de sinterización, por ejemplo ácido bórico. La mezcla puede presentar unos medios auxiliares de sinterización, por ejemplo, en proporciones de por lo menos 0,2% en masa, es decir, por ejemplo también en proporciones de por lo menos 0,3 o 0,4% en masa. Por ejemplo, la mezcla puede presentar medios auxiliares de sinterización en proporciones de como máximo 1,5% en masa, es decir, por ejemplo también en proporciones de como máximo 1,3% en masa, 1% en masa o 0,7% en masa.

45 Como componente adicional, la mezcla puede presentar por lo menos un aglutinante, por ejemplo por lo menos uno de los siguientes aglutinantes: vidrio soluble o hexametáfosfato de sodio. Por ejemplo, la mezcla puede presentar aglutinantes en proporciones de por lo menos 0,5% en masa, es decir, por ejemplo también en proporciones de por lo menos 1% en masa, 1,3% en masa o 1,5% en masa. Por ejemplo, la mezcla puede presentar componentes de aglutinantes de como máximo 5% en masa, es decir, por ejemplo también de por lo menos 4 o 3,5% en masa.

50 Como componente adicional, la mezcla puede presentar fibras de papel o celulosa, en particular como agentes porógenos y mejoradores de adherencia. La mezcla puede presentar fibras de papel y/o celulosa, por ejemplo, en proporciones de por lo menos 0,2% en masa, es decir, por ejemplo también en proporciones de por lo menos 0,3% en masa, 0,4% en masa, 0,5% en masa, 0,7% en masa o 0,9% en masa. Por ejemplo, la mezcla puede presentar proporciones de fibras de papel y/o celulosa en cantidades de como máximo 2,0% en masa, es decir, por ejemplo también en cantidades de como máximo 1,5% o 1,2% en masa.

65 Según la invención, se ha previsto que la mezcla según la invención, aparte de materias primas a base de magnesia y magnesita, particularmente en forma de magnesia sinterizada, olivina y magnesita bruta, presente proporciones de

componentes adicionales por debajo de 10% en masa, es decir, por ejemplo también en proporciones por debajo de 9, 8, 7, 6 o 5% en masa. Según un perfeccionamiento de esta idea de la invención, puede preverse que la masa según la invención, aparte de materias primas en forma de magnesia sinterizada, olivina y magnesita bruta, así como los componentes adicionales vidrio soluble, hexametafosfato de sodio, arcilla y bentonita, presente proporciones de componentes adicionales por debajo de 5% en masa, es decir, por ejemplo también en proporciones por debajo de 4 o 3% en masa.

Según la invención, puede preverse que la mezcla presente un aglutinante orgánico, en particular un aglutinante temporal, siempre que la mezcla deba emplearse como masa de artesa en forma de una masa fluvente de artesa. Por ejemplo, la mezcla puede presentar por lo menos uno de los siguientes aglutinantes orgánicos: resina fenólica, glucosa o ácido cítrico. Por ejemplo, la mezcla puede presentar aglutinantes orgánicos en proporciones de por lo menos 1% en masa, es decir, por ejemplo también en proporciones de por lo menos 2 o 2,5% en masa. Por ejemplo, puede preverse que la mezcla presente proporciones de aglutinantes orgánicos de como máximo 5% en masa, es decir, por ejemplo también de como máximo 4 o 3,5% en masa.

Según la invención, se ha comprobado que unas proporciones elevadas de óxido de hierro (Fe_2O_3) y alúmina (Al_2O_3) en la mezcla pueden influir negativamente sobre las propiedades de un producto fabricado a partir de la mezcla. Por consiguiente, puede preverse que las proporciones de Fe_2O_3 en la mezcla estén por debajo de 3,5% en masa, es decir, por ejemplo también por debajo del 3% en masa, 2,5% en masa, 2% en masa, 1,5% en masa o 1,0% en masa. Por ejemplo, puede preverse que las proporciones de Al_2O_3 en la mezcla estén por debajo de 5% en masa, es decir, por ejemplo también por debajo de 4% en masa, 3% en masa, 2,5% en masa, 2% en masa, 1,5% en masa o 1,0% en masa.

Las indicaciones anteriormente realizadas con respecto a los contenidos de Fe_2O_3 y Al_2O_3 en la mezcla, así como las indicaciones arriba realizadas con respecto al contenido de CaO en la masa se aplican de manera correspondiente a los contenidos de estos óxidos en el producto según la invención.

Puede preverse que la mezcla presente adicionalmente agua como componente adicional. Para ello, la mezcla según la invención puede mezclarse con las proporciones de agua conocidas por el estado de la técnica para conferirle una consistencia adecuada para el respectivo uso. Para usar la mezcla como masa de inyección se puede inyectar agua en dicha mezcla tan solo inmediatamente antes de su aplicación, por ejemplo como es sabido por el estado de la técnica. Siempre que la mezcla deba utilizarse, por ejemplo, como masa de artesa en forma de una masa de inyección de fango de artesa, la mezcla puede mezclarse con agua, por ejemplo antes de rociarla sobre el forro de la artesa. En caso de que la mezcla deba utilizarse, por ejemplo, como masa fluvente de artesa, la mezcla puede amasarse, por ejemplo, sin agua o sólo con cantidades reducidas de agua (por ejemplo, por debajo de 3% en masa) y, por ejemplo, puede presentar solamente aglutinantes orgánicos temporales, como se ha indicado anteriormente.

Es también objeto de la invención un procedimiento para fabricar un producto cerámico refractario cocido que comprenden las etapas siguientes:

- proporcionar una mezcla según la invención;
- aplicar la mezcla sobre el lugar de utilización deseado;
- cocer la mezcla aplicada para obtener un producto cerámico refractario cocido.

Antes o durante la aplicación de la mezcla sobre el lugar de utilización deseado, la mezcla puede amasarse también eventualmente con agua, tal como se ha descrito anteriormente.

Por ejemplo, puede preverse también que se mezcle la mezcla amasada con agua, por ejemplo en caso de que la mezcla deba utilizarse como masa de artesa en forma de una masa de inyección de fango de artesa.

La mezcla – eventualmente amasada con agua – puede utilizarse de manera correspondiente a continuación para su fin deseado, por ejemplo como masa de inyección, de artesa, de apisonado o de relleno posterior. Para ello, la mezcla se aplica sobre el lugar de utilización deseado, es decir, por ejemplo sobre una zona del horno a reparar, siempre que la mezcla se utilice como masa de inyección, o sobre un forro de artesa, siempre que la mezcla se utilice como masa de artesa.

Es también objeto de la invención el uso de la mezcla según la invención como masa de inyección, masa de artesa, masa de apisonado o masa de relleno posterior.

Siempre que la mezcla según la invención se utilice como masa de inyección, esta masa de inyección puede utilizarse para los siguientes grupos: horno de arco eléctrico, convertidor, cuchara de colada de acero, cuchara de arrabio, instalación RH o grupos de la industria no siderometalúrgica.

Siempre que la mezcla según la invención se utilice como masa de artesa, la masa de artesa puede utilizarse particularmente como masa de forro de desgaste en el distribuidor de colada de acero (artesa).

5 La cocción de la mezcla aplicada hasta conseguir un producto cerámico refractario cocido, es decir, una masa refractaria sinterizada, como se conoce en el estado de la técnica, se realiza antes o bien únicamente durante la aplicación de la masa.

10 Por ejemplo, la cocción cerámica de la masa en su utilización como masa de inyección o masa fluente de artesa se realiza solamente durante la aplicación de la masa. Una mezcla utilizada como masa de artesa en forma de una masa de inyección de fango de artesa puede, por ejemplo, secarse, preferentemente a menos de 600°C, solamente antes de su aplicación, como se conoce por el estado de la técnica, y a continuación puede cocerse aproximadamente a 1000°C antes de que se utilice la artesa revestida con la masa.

15 Gracias a la cocción de la mezcla se logra un producto cerámico refractario cocido, es decir, un producto sinterizado refractario.

Es también objeto de la invención un producto cerámico refractario cocido de este tipo que se ha fabricado por medio de un procedimiento según la invención.

20 Siempre que la mezcla se utilice como masa de artesa, el revestimiento sinterizado refractario de la artesa, obtenido a partir de dicha masa de artesa tras la cocción de la misma, representa un producto cerámico refractario cocido de este tipo. Siempre que la mezcla se utilice como masa de inyección, el revestimiento sinterizado refractario del horno, obtenido a partir de dicha masa de inyección tras la cocción de la misma, representa un producto cerámico refractario cocido de este tipo.

25 La cocción de la mezcla para llegar a un producto cerámico refractario cocido puede realizarse a las temperaturas regularmente reinantes durante la aplicación del producto, es decir, por ejemplo a temperaturas en el intervalo de 1350°C a 1700°C, o sea, por ejemplo de aproximadamente 1400°C, siempre que se haya fabricado una masa de artesa a partir de la mezcla. Siempre que se haya fabricado una masa de inyección a partir de la mezcla, ésta puede cocerse, por ejemplo, a temperaturas en el intervalo de 1550°C a 1700°C, por ejemplo a temperaturas de aproximadamente 1600°C.

35 La estructura de un producto cocido según la invención se distingue por unas fases características. Así, debido al reducido contenido de carbonato de calcio de las materias primas a base de magnesita, la proporción de fases ricas en calcio es relativamente pequeña. Así, las masas que se han fabricado a partir de mezclas usuales ricas en carbonato de calcio presentan, por ejemplo regularmente, proporciones de merwinita ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$) de más de 0,5% en masa, parcialmente también de más de 10% en masa. Sin embargo, un producto según la invención presenta regularmente proporciones de merwinita de < 0,5% en masa, regularmente también de < 0,1% en masa.

40 Además, en contraposición a los productos genéricos del estado de la técnica que se hayan fabricado a su vez a base de materias primas ricas en carbonato de calcio, un producto cocido según la invención se caracteriza por una elevada proporción de forsterita ($\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$). Por ejemplo, la proporción de forsterita en el producto según la invención puede ser > 5% en masa, por ejemplo también > 8% en masa. Los productos genéricos según el estado de la técnica no presentan regularmente proporciones de forsterita o éstas son solamente muy reducidas.

45 La proporción de silicato de las fases antes indicadas del producto cocido según la invención procede, por ejemplo, de impurezas naturales de las materias primas, olivina o magnesita bruta utilizadas o bien de otros componentes de la mezcla, en particular aglutinante en forma de vidrio soluble o plastificante en forma de arcilla o betonita.

50 Un producto cocido según la invención se caracteriza por unas excelentes propiedades físicas en comparación con las propiedades físicas para tales productos que se hayan fabricado a base de una mezcla no acorde con la invención.

55 Así, los productos cocidos presentan una matriz aglutinante altamente refractaria. Siempre que se utilice la mezcla como masa de inyección y se la haya cocido a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 1550 a 1700°C, el producto obtenido presenta una densa matriz. Siempre que la mezcla se utilice como masa de artesa y se la haya cocido a temperaturas en el rango de aproximadamente 1400°C, el producto obtenido presenta una elevada porosidad.

60 En la tabla 1 siguiente se indican dos ejemplos de realización para mezclas según la invención, designada con V2 y V4. Las mezclas designadas con V1 y V3 son ejemplos comparativos para mezclas que tienen una composición según el estado de la técnica. Las mezclas V1 y V2 son mezclas que emplean como masas de inyección. Las mezclas V3 y V4 se utilizan respectivamente como masas fluentes de artesa.

Materia prima	V1	V2	V3	V4
Magnesia sinterizada 1-3 mm	25	17		
Magnesia sinterizada >0,2-1 mm	42	34	36	21
Magnesia sinterizada harina >0-0,2 mm	25	25	30	25
Olivina >0-0,5 mm			30	30
Magnesita bruta >1-3 mm		10		
Magnesita bruta >0-1 mm		10		20
Vidrio soluble			2	2
Fosfato de sodio	5	2,5		
Arcilla	3	1,5	1	1
Fibras de celulosa			1	1

Tabla 1

5 La magnesia sinterizada empleada presenta una elevada pureza de aproximadamente 95% en masa de MgO, respecto a la magnesia sinterizada. La magnesia bruta utilizada presenta una proporción de aproximadamente 1,5% en masa de carbonato de calcio, respecto a la magnesita primaria.

10 Las masas de inyección V1 y V2 se utilizaron para la reparación de hornos y se sometieron a una cocción cerámica por efecto de las temperaturas reinantes de 1600°C durante la aplicación, de modo que, a partir de estas masas, se obtuvo un producto cerámico refractario cocido. Las mezclas V3 y V4 se utilizaron para el revestimiento de una respectiva artesa. Para ello, las masas V3 y V4 se amasaron con agua y, a continuación, se pulverizaron sobre el forro de la artesa, seguidamente se secaron a alrededor de 500°C y, finalmente, se calentaron a aproximadamente 1000°C. La cocción cerámica definitiva se realizó a continuación durante el uso de la artesa a aproximadamente 1400°C.

15 En la tabla 2, se contrastan las propiedades físicas de los productos cerámicos refractarios cocidos fabricados a partir de las mezclas según V1 a V4, estando identificados con E1 el producto fabricado a partir de la mezcla V1, con E2 el producto fabricado a partir de la mezcla V2, con E3 el producto fabricado a partir de la mezcla V3 y con E4 el producto fabricado a partir de la mezcla V4.

Propiedad	E1	E2	E3	E4
Resistencia a la presión en frío [N/mm ²]	83,0	101,0	6,3	5,0
Densidad aparente [g/cm ³]	2,8	2,9	1,8	1,6
Porosidad [% en vol.]	18,5	16,5	44,5	54,3

Tabla 2

25 La resistencia a la presión en frío, la densidad aparente y la porosidad se determinaron según DIN EN ISO 1927-6: 2012.

Las figuras adjuntas son vistas de micrografías de productos cerámicos refractarios cocidos.

30 Las figuras 1 y 2 muestran masas de inyección cocidas a 1600°C, en donde la mezcla que sirve de base a la masa de inyección según la figura 1 está compuesta sin materia prima a base de magnesita y la mezcla que sirve de base a la masa de inyección según la figura 2 está compuesta según la invención y presenta una proporción de 20% en masa de magnesita bruta. Con el número de referencia 1 se ha identificado la magnesia y con el número de referencia 2 se han identificado poros en la estructura.

35 Puede apreciarse bien que el producto cocido según la figura 2 presenta una estructura más densa y más uniforme que el producto según la figura 1.

40 Las figuras 3 y 4 muestran masas de artesa cocidas a 1400°C. En este caso, la mezcla que sirve de base a la masa de artesa según la figura 3 está compuesta de conformidad con el estado de la técnica, mientras que la mezcla que sirve de base a la masa de artesa según la figura 4 está compuesta según la invención y presenta una proporción de 20% en masa de magnesita bruta. Con el número de referencia 1 se ha identificado aquí de nuevo la magnesia y con el número de referencia 2 se han identificado los poros; además, la olivina reconocible en la estructura se ha identificado con el número de referencia 3.

45 Puede apreciarse, en la presente memoria, la estructura claramente más porosa del producto según la figura 4 en comparación con el producto según la figura 3.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla para fabricar un producto cerámico refractario no conformado, que comprende:
- 5 1.1 de 55 a 95% en masa de por lo menos una materia prima a base de magnesita,
1.2 de 5 a 45% en masa de por lo menos una materia prima a base de magnesita en forma de magnesita bruta, y
10 1.3 menos de 10% en masa de componentes adicionales, en cada caso, respecto a la masa total de la mezcla;
en la que
1.4 el contenido total de carbonato de calcio de las materias primas a base de magnesita es inferior a 10% en
masa, respecto a la masa total de las materias primas a base de magnesita.
- 15 2. Mezcla según la reivindicación 1, con materias primas a base de magnesita en forma de por lo menos una de las
siguientes materias primas: magnesita sinterizada u olivina.
3. Mezcla según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que por lo menos uno de los siguientes
óxidos presenta como máximo la proporción indicada en cada caso:
- 20 CaO < 5% en masa;
Fe₂O₃ < 3,5% en masa;
25 Al₂O₃ < 3,0% en masa;
en cada caso; respecto a la masa total de la mezcla.
- 30 4. Procedimiento para fabricar un producto cerámico refractario cocido, que comprende las etapas siguientes:
4.1 proporcionar una mezcla según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores;
4.2 aplicar la mezcla al lugar de utilización deseado;
- 35 4.3 cocer la mezcla aplicada para lograr un producto cerámico refractario cocido.
5. Producto fabricado mediante un procedimiento según la reivindicación 4, que presenta por lo menos una de las
siguientes fases en las proporciones indicadas en cada caso:
- 40 forsterita: > 5% en masa;
merwinita: < 0,5% en masa;
en cada caso, respecto a la masa total del producto.
- 45 6. Producto fabricado mediante un procedimiento según la reivindicación 4, o según la reivindicación 5, en el que por
lo menos uno de los siguientes óxidos presenta como máximo la proporción indicada en cada caso:
- 50 CaO < 5% en masa;
Fe₂O₃ < 3,5% en masa;
Al₂O₃ < 3,0% en masa;
- 55 en cada caso, respecto a la masa total del producto.
7. Uso de la mezcla según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 3 como masa de inyección, masa de artesa,
masa de apisonado o masa de relleno posterior.

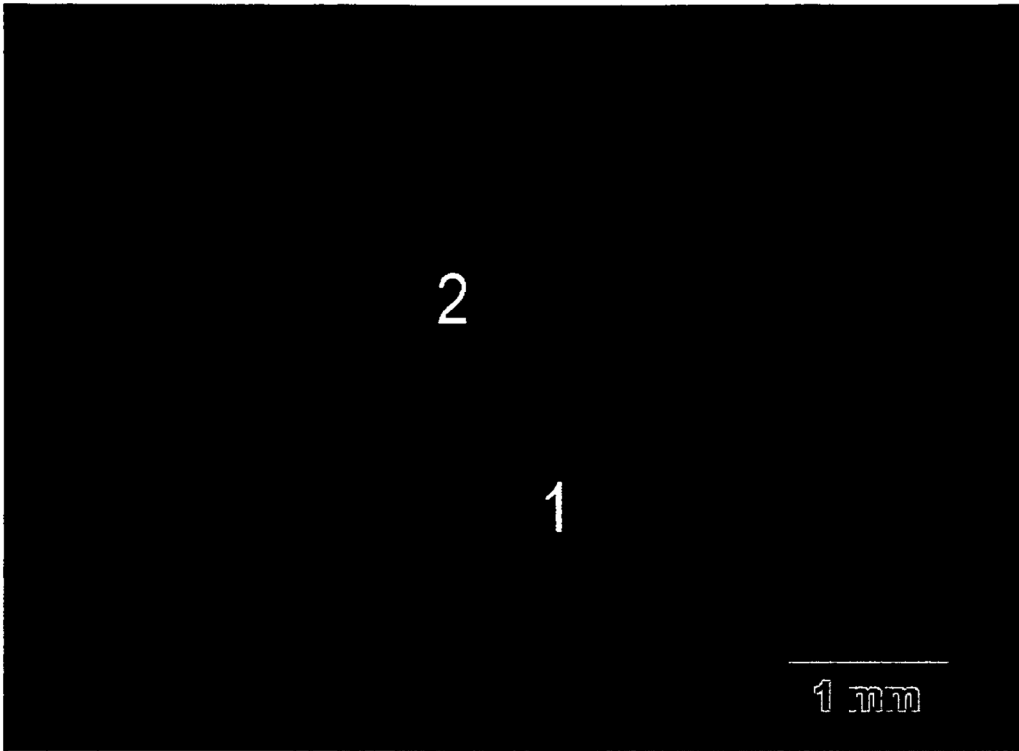


Fig. 1

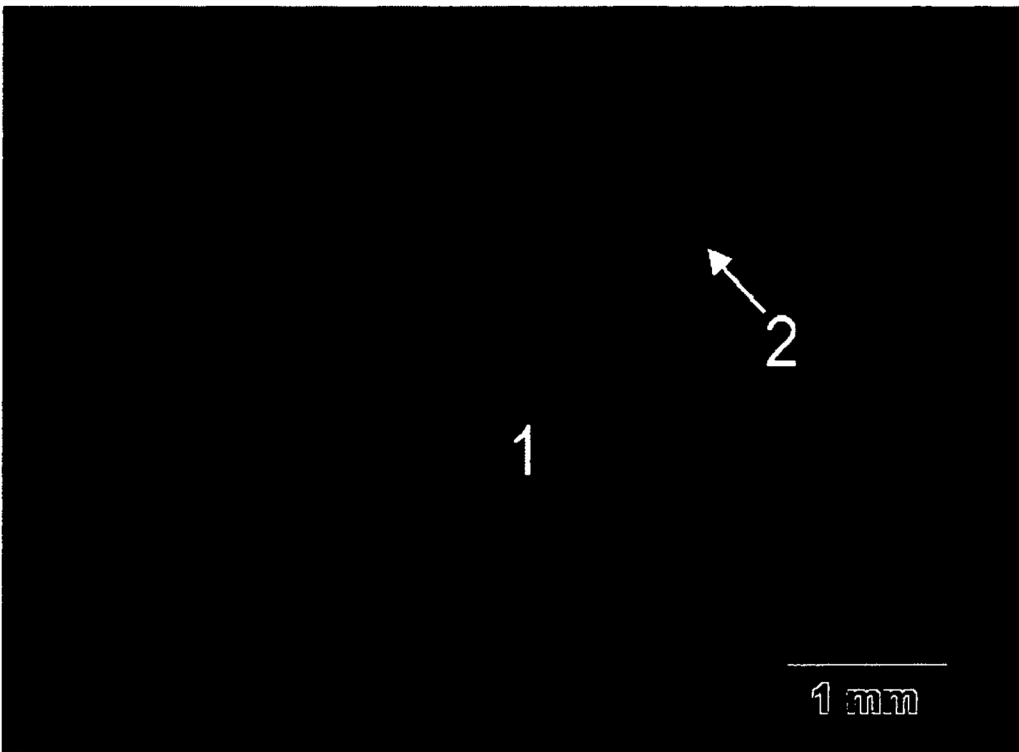


Fig. 2

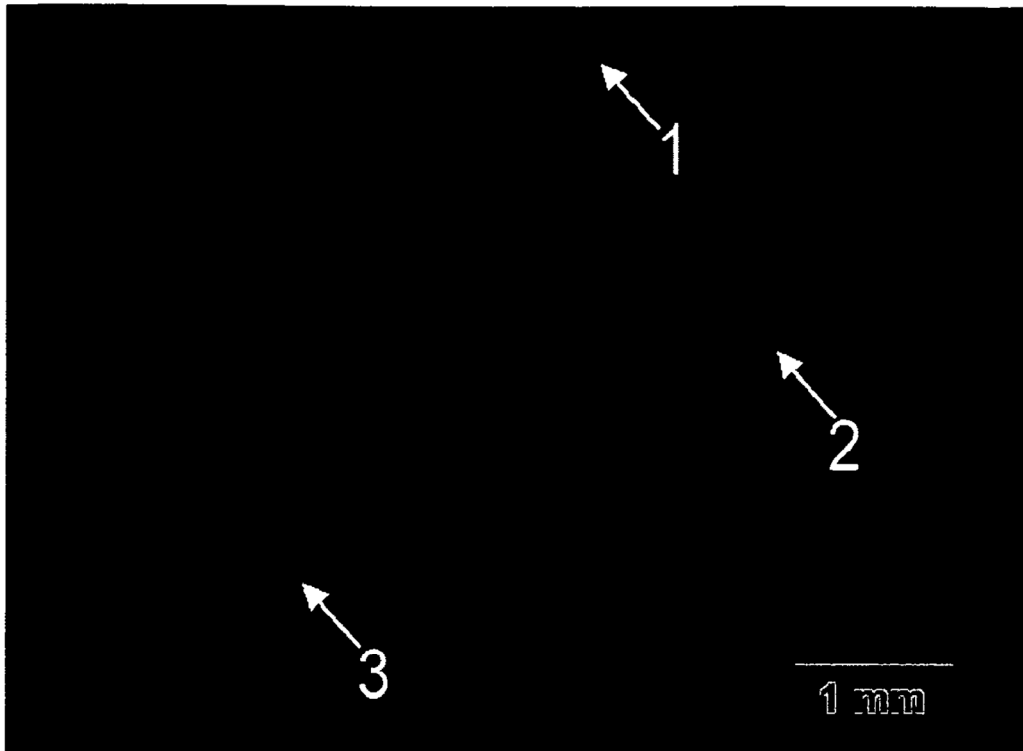


Fig. 3

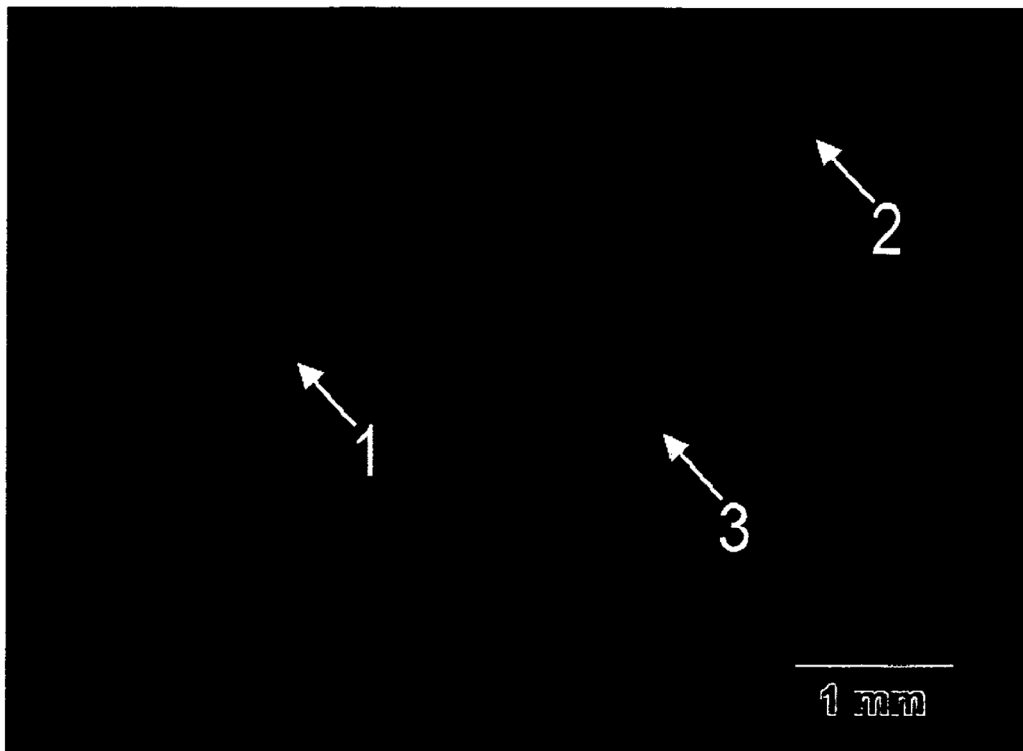


Fig. 4