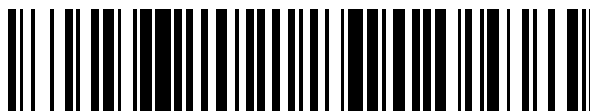


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 061**

51 Int. Cl.:

C04B 35/043 (2006.01)

C04B 35/101 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2014** **E 14174575 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.09.2016** **EP 2960221**

54 Título: **Producto cerámico resistente al fuego**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.02.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NILICA, ROLAND;
PLATZER, ALEXANDER y
PIRIBAUER, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 602 061 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

Producto cerámico resistente al fuego

5 La invención se refiere a un producto cerámico resistente al fuego.

El término "producto cerámico resistente al fuego" en el sentido de la invención designa en particular productos cerámicos con una temperatura de aplicación superior a 600 °C y preferentemente materiales resistentes al fuego de acuerdo con la norma DIN 51060, o sea materiales con un punto de caída de los conos > SK 17. La determinación del punto de caída de los conos puede realizarse en particular de acuerdo con la norma DIN EN 993-12.

Los productos cerámicos resistentes al fuego así como productos cerámicos se divulgan de manera extensa en el estado de la técnica. Por ejemplo divulga el documento JP H09 263446 A un producto resistente al fuego que se obtiene porque se añaden a ZrO_2 partículas de Al_2O_3 , sobre cuya superficie se ha generado $ZnAl_2O_4$ y la mezcla se moldea y se sinteriza a continuación. En el documento JP H03 205355 A se describe un producto resistente al fuego a base de Al_2O_3 , MgO y carbono, comprendiendo la matriz del producto granos de MgO, que presentan un revestimiento de Al_2O_3 . El documento US 5.573.987 A divulga una masa cerámica resistente al fuego, que comprende dos clases distintas de granos de MgO, pudiendo presentar una de estas clases de granos un revestimiento en forma de espinela de óxido de magnesio. En el documento US 5.854.157 A se describe un material compuesto cerámico, en el que se sinteriza óxido de perovskita revestido con MgO, $MgAl_2O_4$ o ZrO_2 junto con Al_2O_3 . En los documentos EP 0 261 068 y US 5.580.643 A se divulgan materiales compuestos cerámicos, en los que en una matriz de Al_2O_3 están incorporados componentes oxidicos o no oxidicos que pueden presentar distintos revestimientos.

25 Como la mayoría de productos cerámicos, se caracterizan también los productos cerámicos resistentes al fuego por regla general por una alta fragilidad. En caso de una sollicitación mecánica del producto, en particular en tanto que actúen también fuerzas de tracción sobre el producto, pueden producirse grietas en el producto, que finalmente pueden conducir a una rotura del producto.

30 Mediante una reducción de la fragilidad del producto cerámico resistente al fuego puede elevarse su tenacidad a la rotura y con ello su capacidad para resistir a una destrucción frágil.

Para la reducción de la fragilidad de un producto cerámico resistente al fuego se sabe integrar los denominados elastificantes o flexibilizantes en el producto, mediante los cuales se reduce la fragilidad del producto y se eleva su tenacidad a la rotura. Los elastificantes son por regla general materias primas minerales, resistentes al fuego, granulares, que por ejemplo se basan en materias base resistentes al fuego tales como óxido de magnesio (MgO), alúmina (Al_2O_3), espinela de óxido de magnesio ($MgOAl_2O_3$) o forsterita ($2 MgOSiO_4$). El modo de acción de estos elastificantes se basa en que éstos presentan un coeficiente de dilatación térmica distinto del componente principal del producto cerámico, de modo que durante la cochura cerámica del producto y su posterior enfriamiento se producen tensiones entre el elastificante y el componente principal. Mediante esto se forman microgrietas en el producto cerámico. En el caso de un ataque mecánico sobre el producto compensan estas microgrietas una parte de la energía de rotura, de manera que puede reducirse el riesgo de una rotura por fragilidad del producto.

Básicamente ha dado buen resultado el uso de tales elastificantes en productos cerámicos resistentes al fuego para reducir su fragilidad. Sin embargo, en algunos casos no pueden realizarse combinaciones de materiales deseadas de componente principal cerámico y flexibilizante, por ejemplo porque durante la cochura cerámica de un producto de este tipo se producen reacciones indeseadas entre el componente principal y elastificante, que se oponen a un uso del elastificante. Así es deseable por ejemplo el uso de alúmina (Al_2O_3) como flexibilizante en un producto cerámico resistente al fuego a base de óxido de magnesio (MgO), dado que la alúmina debido a su coeficiente de dilatación térmica distinto en comparación con el óxido de magnesio sería adecuada básicamente como elastificante para productos cerámicos resistentes al fuego a base de óxido de magnesio. Sin embargo, durante la cochura de un producto cerámico a base de óxido de magnesio con un flexibilizante en forma de alúmina puede llegarse a la formación de espinela de óxido de magnesio ($MgOAl_2O_3$) a partir de los componentes óxido de magnesio y alúmina. La espinela de óxido de magnesio presenta en comparación con la alúmina, sin embargo, una densidad más baja, de modo que la formación de espinela de óxido de magnesio va acompañada de un aumento de volumen. Debido a ello pueden establecerse tensiones mecánicas en el producto cerámico, que pueden conducir a un deterioro o también a una rotura del producto.

La invención se basa en el objetivo de facilitar un producto cerámico resistente al fuego, cuya tenacidad a la rotura se eleve mediante un elastificante, ampliándose el espectro de los elastificantes que pueden usarse para el producto con respecto al estado de la técnica.

Para conseguir este objetivo, de acuerdo con la invención se facilita un producto cerámico resistente al fuego de acuerdo con la reivindicación 1.

65

El producto cerámico resistente al fuego de acuerdo con la invención parte en primer lugar de la base de los productos conocidos por el estado de la técnica, que presentan para el aumento de su tenacidad a la rotura un elastificante. En este sentido presenta la estructura del producto cerámico resistente al fuego de acuerdo con la invención en primer lugar una primera materia, que puede formar el al menos un componente principal del producto cerámico, preferentemente forma la proporción en masa más grande del producto y confiere al producto sus propiedades esenciales. Esta al menos una primera materia o este al menos un primer componente principal forma en el producto una matriz, en la que están incorporados granos de al menos una segunda materia. Esta segunda materia forma un elastificante para el producto, presentando la segunda materia un coeficiente de dilatación térmica distinto de la al menos una primera materia y en la coadura cerámica del producto debido a ello, tal como se conoce por el estado de la técnica, genera microgrietas en el producto cerámico resistente al fuego de acuerdo con la invención.

Una novedad esencial del producto cerámico resistente al fuego de acuerdo con la invención con respecto a aquellos productos con un elastificante según el estado de la técnica consiste ahora en que los granos formados de la segunda materia, o sea el elastificante, presentan en su superficie un revestimiento constituido por al menos una materia tal que sea estable en la aplicación del producto. Este revestimiento, que se designa en el presente documento como tercera materia, sirve debido a su estabilidad en la aplicación del producto con ello como barrera de difusión entre la primera y la segunda materia o entre el componente principal y el elastificante, de modo que ésta impida, en caso de una sollicitación con temperatura del producto, una reacción entre la primera y la segunda materia o al menos la suprima en gran parte.

Esta barrera de difusión, formada por la tercera materia, entre la primera y la segunda materia permite que el espectro de los elastificantes que pueden usarse para el producto sea más grande con respecto al estado de la técnica, dado que para el elastificante, o sea la segunda materia en el sentido de la invención, pueden usarse también aquellas materias que en la aplicación del producto contraerían una reacción indeseada con el componente principal, en tanto que el elastificante no presentara el revestimiento de acuerdo con la invención.

El producto de acuerdo con la invención puede presentar una o varias primeras materias, o sea uno o varios componentes principales. También puede presentar el producto de acuerdo con la invención una o varias segundas materias, o sea uno o varios elastificantes. Además el producto de acuerdo con la invención puede presentar una o varias terceras materias, o sea barreras de difusión en la superficie del elastificante. En tanto que la al menos una primera, segunda y tercera materia se designe en el presente documento por motivos lingüísticos sólo en singular con primera, segunda o tercera materia, se aplican las correspondientes realizaciones de la misma manera, en tanto que se encuentren varias primeras, segundas o terceras materias en el producto.

Las siguientes indicaciones en % en masa se refieren, en tanto que no se indiquen de otra manera en el caso particular, a la proporción en masa del respectivo componente, con respecto a la masa total del producto de acuerdo con la invención.

En caso del producto de acuerdo con la invención puede tratarse básicamente de un tipo discrecional de producto resistente al fuego, por ejemplo de un producto resistente al fuego moldeado (o sea una piedra resistente al fuego), un producto resistente al fuego no moldeado (por ejemplo una masa) o un producto funcional. Preferentemente se trata en el caso del producto de acuerdo con la invención de un producto resistente al fuego moldeado.

Además se trata en el caso del producto de acuerdo con la invención preferentemente de un producto sinterizado, o sea un producto resistente al fuego con una unión cerámica.

La primera materia puede encontrarse en forma de granos en el producto. A este respecto pueden encontrarse los granos de la primera materia en forma de granos sinterizados entre sí, de modo que la matriz de la estructura del producto de acuerdo con la invención, formada de la primera materia, forme una matriz de granos sinterizados entre sí de la primera materia.

Los granos de la primera materia pueden formar una matriz continua por todo el volumen del producto.

La segunda materia se encuentra en forma de granos en la estructura del producto de acuerdo con la invención, estando incorporados estos granos en la matriz formada de la primera materia. A este respecto pueden estar incorporados los granos de la segunda materia como islas aisladas de granos individuales o sinterizados entre sí en la matriz formada de la primera materia. Estas islas aisladas de granos individuales o sinterizados entre sí de la segunda materia pueden estar sinterizados al menos parcialmente por el revestimiento formado de la tercera materia con la matriz.

Los granos de la segunda materia presentan en su superficie al menos por secciones, preferentemente de manera completa un revestimiento constituido por al menos una tercera materia. De manera especialmente preferente presentan los granos de la segunda materia en promedio en al menos el 80 % de su superficie, de manera especialmente preferente en promedio en al menos el 85, 90 o también el 95 % de su superficie un revestimiento de la al menos una tercera materia. Mediante esto se garantiza que la tercera materia actúe en gran parte como barrera

de difusión entre la primera y la segunda materia, de modo que la primera y la segunda materia no reaccionen entre sí en gran parte en la aplicación del producto y con ello no generen productos de reacción indeseados en el producto.

5 Por "aplicación" del producto se quiere decir de acuerdo con la invención el fin de uso pretendido del producto con las condiciones imperantes a este respecto, o sea las condiciones a las que está sometido el producto en el uso pretendido, en particular también la temperatura y atmósfera imperantes a este respecto. Dado que los productos cerámicos resistentes al fuego están sometidos por regla general para aplicaciones a altas temperaturas, en particular en el intervalo de temperatura de aproximadamente 600 a aproximadamente 2.000 °C, la tercera materia es, por ejemplo, también estable en tanto que el producto esté sometido a una temperatura de por ejemplo más de 10 600 °C, 800 °C, 1.000 °C, 1.200 °C, 1.300 °C, 1.400 °C o más de 1.500 °C.

15 Que la tercera materia en la aplicación del producto, o sea en particular por ejemplo en tanto que el producto se someta a las temperaturas citadas anteriormente, sea "estable", pone de manifiesto de acuerdo con la invención que la tercera materia representa en la aplicación del producto una barrera de difusión para la primera y la segunda materia. La tercera materia se encuentra en la aplicación del producto por lo tanto de manera que suprime completamente o impide en gran parte una reacción de la primera materia con la segunda materia, de modo que en la aplicación del producto no se produzca o no se produzca esencialmente ninguna reacción indeseada entre la primera y la segunda materia.

20 Además, la tercera materia está configurada de manera que en la aplicación del producto no se descomponga y no forme ninguna masa fundida. En este sentido puede preverse de acuerdo con la invención en particular que el punto invariante en los sistemas de materia constituidos por la primera y la tercera materia así como por la segunda y la tercera materia se encuentra en cada caso por encima de la temperatura de aplicación del producto.

25 La primera, segunda y tercera materia representan las fases, o sea las fases minerales que forman la estructura del producto.

30 La primera materia se encuentra a base de MgO.

Encontrándose una materia "a base" de un óxido mencionado en el presente documento o un compuesto, se pone de manifiesto de acuerdo con la invención que la materia está formada predominantemente del respectivo óxido o del compuesto, por ejemplo en una proporción de al menos el 80, 85 o el 90 % en masa, con respecto a la respectiva materia. Las proporciones en masa que quedan de la materia pueden estar formadas de componentes que se introdujeron en el producto por ejemplo como impurezas o partes constituyentes secundarias sobre las materias primas, a partir de las cuales se prepararon las respectivas materias. Puede haberse incorporado MgO por ejemplo a base de las materias primas óxido de magnesio sinterizado o óxido de magnesio fundido en el producto, de modo que además de MgO puedan encontrarse aún las típicas impurezas o partes constituyentes secundarias, que están presentes en el óxido de magnesio sinterizado o fundido junto a MgO. Por ejemplo pueden ser éstos en particular Fe_2O_3 , CaO , SiO_2 y Al_2O_3 .

La segunda materia se encuentra a base de Al_2O_3 .

45 Preferentemente se diferencian una de otra la primera y la segunda materia en cuanto a su composición, en particular su composición química, así como en cuanto a sus propiedades físicas.

Ha resultado de acuerdo con la invención especialmente ventajoso un revestimiento constituido por una tercera materia a base de gahnita.

50 La gahnita (espinela de cinc; ZnOAl_2O_3 ; ZnAl_2O_4) forma un revestimiento en granos a base de Al_2O_3 , que están incrustados en una matriz a base de un componente principal en forma de MgO, que es estable en la aplicación de un correspondiente producto y con ello actúa como barrera de difusión entre MgO y Al_2O_3 . Mediante esto no puede reaccionar el MgO en la aplicación del producto con el Al_2O_3 del flexibilizante para dar espinela de óxido de magnesio. Los granos a base de Al_2O_3 siguen siendo con ello estables en la matriz a base de MgO, de modo que los granos a base de Al_2O_3 , debido a su coeficiente de dilatación térmica distinto en relación a MgO, pueden desarrollar completamente su acción como elastificante y se suprime la formación de reacciones de fase mineral indeseadas entre MgO y Al_2O_3 . Además se encuentran los puntos invariantes en los respectivos sistemas de múltiples materias tan alto que éstos se encuentran por regla general por encima de las temperaturas que imperan en la aplicación del producto, de modo que un revestimiento, por ejemplo en forma de gahnita, forsterita o mullita, no forme ninguna fase fundida en la aplicación del producto.

65 La al menos una primera materia forma normalmente el componente principal del producto de acuerdo con la invención y puede encontrarse en este sentido por ejemplo en una proporción de al menos el 60 % en masa, o sea por ejemplo también en una proporción de al menos el 65, 70, 72, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83 o el 84 % en masa. Por ejemplo puede preverse además que la al menos una primera materia se encuentre en una proporción de cómo máximo el 97 % en masa en la mezcla, o sea por ejemplo también en una proporción de cómo máximo el 96,

95, 94, 93, 92, 91, 90, 89 o el 88 % en masa.

5 La al menos una segunda materia representa el elastificante del producto de acuerdo con la invención y puede encontrarse en este sentido, por ejemplo, en proporciones en las que se encuentran los correspondientes elastificantes normalmente en productos cerámicos resistentes al fuego. Por ejemplo puede encontrarse la al menos una segunda materia en una proporción de al menos el 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o el 10 % en masa en la mezcla. Por ejemplo puede encontrarse la al menos una segunda materia además en una proporción de como máximo el 30, 25, 24, 22, 20, 19, 18, 17, 16, 15, 14, 13, 12 o el 11 % en masa en la mezcla.

10 La proporción en masa de la al menos una tercera materia en el producto puede depender normalmente de la proporción en masa de la al menos una segunda materia en el producto de acuerdo con la invención. Dado que la al menos una tercera materia se encuentra como revestimiento sobre los granos en la al menos una segunda materia, es la proporción en masa de la al menos una tercera materia tanto más alta, cuanto más alta sea la proporción en masa de la al menos una segunda materia en el producto. Por ejemplo puede encontrarse la proporción en masa de la al menos una tercera materia en el intervalo del 8 % al 75 % en masa en relación a la proporción en masa de la al menos una segunda materia en el producto, o sea por ejemplo también en al menos el 12, 16, 20 y por ejemplo también en como máximo el 50, 35 o el 30 % en masa en relación a la proporción en masa de la al menos una segunda materia en el producto. Por ejemplo puede encontrarse la proporción de la al menos una tercera materia en el producto en al menos el 0,4 % en masa, o sea por ejemplo también en al menos el 0,6 % en masa, el 0,8 % en masa, el 1,0 % en masa, el 1,2 % en masa, el 1,4 % en masa, el 1,6 % en masa, el 1,8 % en masa, el 2,2 % en masa, el 2,4 % en masa, el 2,5 % en masa, el 2,6 % en masa o el 2,7 % en masa. Además puede encontrarse la proporción de la al menos una tercera materia en el producto por ejemplo en como máximo el 20 % en masa, o sea por ejemplo también en como máximo el 15 % en masa, el 12 % en masa, el 10 % en masa, el 9 % en masa, el 8 % en masa, el 7 % en masa, el 6 % en masa, el 5 % en masa, el 4,5 % en masa, el 4 % en masa, el 3,5 % en masa, el 3,3 % en masa, el 3,2 % en masa, el 3,1 % en masa, el 3,0 % en masa o el 2,9 % en masa.

30 La al menos una primera, segunda y tercera materia se encuentran a base de los óxidos designados anteriormente en el producto. Además pueden encontrarse la al menos una primera, segunda y tercera materia en forma de las materias indicadas en la siguiente tabla 1. A este respecto está indicado en la tabla 1 con el número de producto 1 un producto con la primera, segunda y tercera materia indicada en la siguiente columna con el respectivo punto de fusión así como los puntos invariantes de los respectivos sistemas de materia:

Tabla 1

Producto	Primera materia (temperatura de fusión en °C)	Punto invariante entre la primera y la tercera materia	Tercera materia (temperatura de fusión en °C)	Punto invariante entre la segunda y la tercera materia	Segunda materia (temperatura de fusión en °C)
1	MgO (2.820 °C)	aprox. 1.800 °C	ZnAl ₂ O ₄ (1.950 °C)	aprox. 1720 °C	Al ₂ O ₃ (2.053 °C)

35 Para poder servir como elastificante para la matriz del producto de acuerdo con la invención, formada de la al menos una primera materia, presenta la al menos una segunda materia un coeficiente de dilatación térmica distinto de la al menos una primera materia. De acuerdo con la invención puede preverse en particular que el coeficiente de dilatación térmica de la segunda materia sea al menos un 10 % mayor o menor que el coeficiente de dilatación térmica de la primera materia, con respecto al coeficiente de dilatación térmica de la primera materia. Según esto puede ser el coeficiente de dilatación térmica de la segunda materia, por ejemplo, también al menos un 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 o un 50 % mayor o menor que el coeficiente de dilatación térmica de la primera materia. Preferentemente es el coeficiente de dilatación térmica de la segunda materia en el intervalo mencionado anteriormente menor que el coeficiente de dilatación térmica de la primera materia.

45 El coeficiente de dilatación térmica se define en el presente documento como coeficiente de dilatación longitudinal α de la respectiva materia, o sea como la constante de proporcionalidad entre la modificación de la temperatura y la modificación de la longitud relativa que acompaña a esto.

50 El coeficiente de dilatación térmica α en [10⁻⁶ K] de la segunda materia puede ser al menos por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5 [10⁻⁶ K] mayor o menor, en particular menor que el coeficiente de dilatación térmica de la primera materia.

55 En tanto que el producto presente varias primeras y/o segundas materias, se aplican las realizaciones realizadas anteriormente en cuanto al distinto coeficiente de dilatación térmica entre las primeras y segundas materias para al menos una de las combinaciones de primera y segunda materia, preferentemente sin embargo para todas las combinaciones de primeras y segundas materias.

Preferentemente está previsto que el tamaño de grano de los granos de la segunda materia se encuentre en el

intervalo de grano medio, con respecto al tamaño de grano de los granos de la primera materia. Por ejemplo puede preverse que el tamaño de grano de los granos de la segunda materia se encuentre entre el tamaño de grano de los granos más pequeños y de los granos más grandes de la primera materia. Por ejemplo pueden presentar al menos el 10 o el 20 % en masa de los granos de la primera materia (con respecto a la masa total de la primera materia) un tamaño de grano más pequeño que al menos el 95 % en masa de los granos de la segunda materia (con respecto a la masa total de la segunda materia). Por ejemplo pueden presentar además al menos el 10 o el 20 % en masa de los granos de la primera materia (con respecto a la masa total de la primera materia) un tamaño de grano que es mayor que el 95 % en masa de los granos de la segunda materia (con respecto a la masa total de la segunda materia).

El tamaño de grano absoluto de los granos de la primera y segunda materia es básicamente discrecional y puede seleccionarse de acuerdo con los tamaños de grano conocidos por el estado de la técnica para granos que forman una matriz de un componente principal con granos de un elastificante incrustados en el mismo. Por ejemplo puede preverse que los granos de la primera materia presenten en el 100 % en masa o también en al menos el 90 % en masa (con respecto a la masa total de la primera materia) un tamaño de grano en el intervalo de > 0-10 mm o en el intervalo de > 0-9 mm, > 0-8 mm, > 0-7 mm, > 0-6 mm o > 0-5 mm.

En cuanto a los granos de la segunda materia puede preverse que éstos presenten, por ejemplo, completamente o en al menos el 90 % en masa (con respecto a la masa de la segunda materia) un tamaño de grano en el intervalo de 0,5-7 mm, o sea por ejemplo también en el intervalo de 0,5-6 mm, 0,5-5 mm, 0,5-4 mm, 0,5-3 mm, 1-7 mm, 1-6 mm, 1-5 mm, 1-4 mm o 1-3 mm.

De acuerdo con la invención ha resultado que es ventajoso para la actividad de la segunda materia como elastificante cuando el revestimiento de la tercera materia se encuentra sobre los granos de la segunda materia en un espesor a ser posible bajo. Al mismo tiempo debía encontrarse el revestimiento de la tercera materia sobre la segunda materia, sin embargo, en un espesor tal que pudiera suprimirse completamente o en gran parte una reacción entre la primera y la segunda materia. En este sentido ha resultado ventajoso cuando el espesor del revestimiento de la tercera materia sobre la segunda materia asciende en promedio a como máximo el 20 % del diámetro promedio de los granos de la segunda materia (incluyendo el revestimiento) y por ejemplo también como máximo en promedio al 15, 10 o 5 % del diámetro promedio de los granos de la segunda materia. Además, el espesor del revestimiento de la tercera materia sobre la segunda materia puede ascender en promedio al menos al 1, 2 o 3 % del diámetro promedio de los granos de la segunda materia (incluyendo el revestimiento).

El diámetro de grano promedio de los granos de la segunda materia puede determinarse, por ejemplo, de acuerdo con la norma DIN EN 933-1 : 2012.

Por ejemplo, el espesor del revestimiento de la tercera materia sobre los granos en la segunda materia puede ascender en promedio al menos a 5 µm, o sea por ejemplo en promedio también al menos a 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 o 100 µm. Además, el espesor del revestimiento de la tercera materia sobre los granos en la segunda materia puede ascender en promedio como máximo a 1000 µm, o sea por ejemplo en promedio también como máximo a 900, 800, 700, 600, 500, 400 o 300 µm.

Para la fabricación del producto de acuerdo con la invención puede recurrirse esencialmente a las tecnologías conocidas por el estado de la técnica para la fabricación de un producto cerámico resistente al fuego a partir de un componente principal que forma una matriz con un elastificante incorporado en el mismo. La diferencia entre estas tecnologías conocidas por el estado de la técnica para la fabricación de un producto cerámico resistente al fuego y la tecnología que puede usarse para la fabricación de un producto de acuerdo con la invención puede consistir en que en caso de la tecnología para la fabricación de un producto de acuerdo con la invención puede formarse sobre los granos del elastificante, o sea de la segunda materia, un revestimiento en forma de la al menos una tercera materia en el sentido de la invención.

De acuerdo con el estado de la técnica puede facilitarse para la fabricación de un producto de acuerdo con la invención en primer lugar una mezcla que comprende granos de la al menos una primera materia así como granos de la al menos una segunda materia. Los granos de la segunda materia pueden presentar un revestimiento que representa ya la al menos una tercera materia o a partir del cual se forma la tercera materia en la cochura cerámica de la mezcla para dar un producto cerámico de acuerdo con la invención.

La mezcla puede presentar, tal como se conoce por el estado de la técnica, un aglutinante en verde para conferir a un cuerpo no sometido a cochura, moldeado a partir de la mezcla, un denominado cuerpo en verde, una estabilidad verde. El cuerpo en verde puede someterse, eventualmente tras un secado anterior, a una cochura cerámica, de modo que se forme mediante la cochura cerámica y tras enfriamiento posterior un producto cerámico resistente al fuego. La cochura se realiza en particular a temperaturas tales que los granos de la mezcla sinterizan entre sí y mediante esto forman un cuerpo cerámico resistente al fuego, sinterizado.

En tanto que los granos de la segunda materia se encuentren ya en la mezcla en una forma tal que presenten un revestimiento, que representa ya la tercera materia, pueden prepararse estos granos por ejemplo en una etapa de procedimiento separada. Para ello pueden dotarse los granos de la segunda materia por ejemplo de un revestimiento, en el que se forma durante una cochura un revestimiento en forma de la tercera materia. Para ello
5 pueden someterse los granos revestidos de manera correspondiente por ejemplo a una cochura, de modo que se forme sobre los granos de la segunda materia el revestimiento constituido por la tercera materia. Los granos de la segunda materia, revestidos de manera correspondiente con la tercera materia, pueden introducirse a continuación en la mezcla prevista para la fabricación del producto de acuerdo con la invención.

10 Como alternativa puede preverse, por ejemplo, que los granos de la segunda materia se doten de un revestimiento, a partir del cual se forme el revestimiento constituido por la tercera materia, no sometidos a cochura sin embargo los granos revestidos de manera correspondiente antes de que éstos se introduzca en la mezcla para la fabricación del producto de acuerdo con la invención. El revestimiento en forma de la tercera materia sobre los granos de la segunda materia se forma en este caso sólo durante la cochura cerámica del producto de acuerdo con la invención.

15 La tecnología descrita anteriormente puede aplicarse, por ejemplo, para el revestimiento de granos de una segunda materia a base de Al_2O_3 con una tercera materia en forma de gahnita o forsterita. Los granos revestidos de manera correspondiente pueden usarse como elastificante para un componente principal en forma de granos a base de MgO .

20 Como alternativa pueden dotarse los granos de la segunda materia de un revestimiento, a partir del cual se forma el revestimiento en forma de la tercera materia como producto de reacción del revestimiento y los granos de la segunda materia durante una cochura. Por ejemplo pueden revestirse granos de una segunda materia a base de Al_2O_3 con óxido de cinc (ZnO), de modo que se forme durante una cochura de los granos revestidos de manera correspondiente sobre su superficie un revestimiento en forma de una tercera materia en forma de gahnita. La
25 cochura de los granos puede realizarse antes de que se añadan los granos revestidos a una mezcla para la fabricación de un producto de acuerdo con la invención. El revestimiento en forma de una tercera materia en forma de gahnita puede formarse sin embargo, por ejemplo, también encontrándose en la mezcla los granos, revestidos con óxido de cinc, a base de Al_2O_3 no sometidos a cochura y formándose la capa de gahnita sólo durante la cochura de la mezcla. Además de los granos revestidos con óxido de cinc a base de Al_2O_3 presenta la mezcla granos a base de MgO como componente principal o primera materia.

30 Como alternativa puede preverse, por ejemplo, que los granos de la segunda materia presenten un revestimiento que forme durante la cochura cerámica del producto con la primera materia un producto de reacción, que forme la tercera materia.

35 Para la aplicación del revestimiento sobre los granos de la segunda materia puede recurrir el experto a los procedimientos para esto conocidos por el estado de la técnica, por ejemplo una aplicación a través de la fase gaseosa (por ejemplo CVD o PVD), una aplicación por pulverización, una aplicación por granulación o una aplicación a través de una solución (por ejemplo a través de un procedimiento sol-gel).

40 Las temperaturas de cochura para la cochura cerámica del producto de acuerdo con la invención pueden seleccionarse de acuerdo con las temperaturas conocidas por el estado de la técnica para la sinterización de un cuerpo cerámico. Las temperaturas correspondientes las conoce el experto. Por ejemplo pueden encontrarse las
45 temperaturas de cochura en el intervalo de 1.300 a 1.500 °C.

Un ejemplo de realización de la invención se explica en más detalle a continuación.

50 Para la fabricación del producto de acuerdo con la invención se facilita en primer lugar una mezcla con granos de óxido de magnesio sinterizado (con una proporción de MgO > 90 % en masa, con respecto a la masa total de los granos de óxido de magnesio sinterizado) como componente principal con una proporción del 87 % en masa, con respecto a la masa total de la mezcla. Los granos de óxido de magnesio sinterizado se encuentran en un tamaño de grano en el intervalo de > 0-10 mm.

55 Además de los granos de óxido de magnesio sinterizado se encuentran en la mezcla granos de corindón sinterizado (con una proporción de Al_2O_3 > 90 % en masa, con respecto a la masa total de los granos de corindón sinterizado), que están revestidos con óxido de cinc (ZnO). Los granos revestidos de manera correspondiente se encuentran en una proporción en masa del 13 % en masa, con respecto a la masa total de la mezcla. En los granos revestidos asciende la proporción en masa del revestimiento de óxido de cinc al 3 % en masa, con respecto a la masa total de
60 la mezcla. Los granos revestidos presentan un tamaño de grano en el intervalo de 1-3 mm. Los granos de corindón sinterizado forman en el producto los granos de la segunda materia, mientras que a partir del revestimiento sobre los granos de corindón sinterizado durante la cochura cerámica del producto se forma un revestimiento en forma de la tercera materia.

65 A la mezcla se añade un aglutinante en verde, a continuación se mezcla la mezcla y finalmente se prensa para dar cuerpos en verde. Los cuerpos en verde se secan a continuación y finalmente durante aproximadamente cinco horas

se someten a una cochura cerámica, sometiéndose una parte de los cuerpos en verde a una temperatura de aproximadamente 1.400 °C y otra parte a una temperatura de aproximadamente 1.500 °C. Tras la cochura se obtienen productos de acuerdo con la invención.

5 Durante la cochura cerámica forman los granos de óxido de magnesio sinterizado una matriz de granos sinterizados a base de MgO. Los granos de corindón sinterizado forman la segunda materia en forma de granos a base de Al₂O₃. Además reacciona el revestimiento de óxido de cinc con el Al₂O₃ de los granos de corindón sinterizado y forma mediante esto sobre estos granos un revestimiento en forma de gahnita. Este revestimiento en forma de gahnita representa un revestimiento en forma de la tercera materia. Este revestimiento en forma de gahnita impide que el
10 MgO de los granos de la primera materia reaccione con el Al₂O₃ de los granos de la segunda materia para dar espinela de óxido de magnesio. Los granos a base de Al₂O₃ pueden actuar con ello de manera eficaz como elastificante en el producto, dado que el Al₂O₃ de estos granos no reacciona o reacciona sólo en proporciones insignificantes con el MgO de los granos a base de MgO para dar espinela de óxido de magnesio.

15 En cuanto a la temperatura de cochura se estableció que la cantidad de la gahnita formada y el espesor del revestimiento formado a partir de esto sobre los granos de corindón sinterizado en los productos, que se sometieron a cochura a 1.500 °C, era mayor que en los productos que se sometieron a cochura a 1.300 °C.

20 Las figuras 1 a 3 muestran vistas ampliadas sobre probetas metalográficas pulidas de los productos fabricados de acuerdo con los ejemplos de realización citados anteriormente. A este respecto muestra la figura 1 una sección de un producto sometido a cochura a 1.300 °C y las figuras 2 y 3 muestran secciones de un producto sometido a cochura a 1.500 °C.

25 La figura 1 muestra una sección de aproximadamente 1,27 x 0,95 mm. La barra blanca debajo en el centro de la imagen corresponde a una longitud de 100 µm. Puede distinguirse la matriz 3 formada de la primera materia en forma de óxido de magnesio sinterizado, que aparece en negro en la figura 1. En esta matriz 3 están incorporados los granos 1 de la segunda materia en forma de corindón, que aparecen en gris oscuro. El revestimiento 2 existente sobre la superficie de los granos 1 en forma de la tercera materia de gahnita aparece en la figura 1 como franja gris claro que rodea los granos 1. El revestimiento 2 presenta un espesor en el intervalo de aproximadamente 10 a 30
30 µm; en promedio se encuentra el espesor del revestimiento 2 en aproximadamente 20 µm.

35 En la figura 2 está representada una sección del producto en las mismas medidas de acuerdo con la figura 1. A su vez la matriz de óxido de magnesio sinterizado está caracterizada con el número de referencia 3. En el grano 1 grueso de corindón, incorporado en la matriz 3, puede distinguirse especialmente bien el revestimiento 2 de gahnita. Debido a las temperaturas de cochura superiores presenta el revestimiento 2 de gahnita un espesor superior, concretamente en el intervalo de aproximadamente 50 a 150 µm; en promedio se encuentra el espesor del revestimiento 2 en aproximadamente 100 µm.

40 En la figura 3 está representada una sección muy ampliada del producto de acuerdo con la figura 2. La sección representada reproduce un tamaño de aproximadamente 270 x 200 µm. Puede distinguirse una sección de la zona de borde de un grano de corindón 1 con el revestimiento 2 de gahnita. En su lado dirigido a la matriz de óxido de magnesio 3 presenta el revestimiento 2 además de gahnita también zonas con proporciones de óxido de magnesio y en su lado dirigido al grano de corindón 1 zonas con proporciones de corindón. Así, las proporciones en masa de ZnO con respecto a Al₂O₃ en el interior del revestimiento 2 se encuentran en aproximadamente 44,4 con respecto a
45 55,6 y corresponden con ello aproximadamente a la proporción estequiométrica de estos óxidos uno con respecto al otro en gahnita. En comparación con esto se encuentran, por ejemplo, las proporciones en masa de ZnO con respecto a Al₂O₃ en la zona 4 del revestimiento 2 en aproximadamente 21 con respecto a 79.

REIVINDICACIONES

1. Producto cerámico resistente al fuego, cuya estructura presenta las siguientes características:
 - 5 una matriz de al menos una primera materia a base de MgO;
en la matriz están incorporados granos de al menos una segunda materia a base de Al₂O₃;
 - los granos de la segunda materia presentan en su superficie al menos por secciones un revestimiento de al
menos una tercera materia a base de gahnita;
 - 10 la primera y la segunda materias presentan un coeficiente de dilatación térmica distinto;
 - la tercera materia es estable en la aplicación del producto.
2. Producto según la reivindicación 1 en forma de un producto sinterizado.
3. Producto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que el espesor del revestimiento se
15 encuentra en el intervalo de 5 a 300 µm.
4. Producto según al menos una de las reivindicaciones anteriores con una primera materia en forma de granos
sinterizados entre sí.
- 20 5. Producto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que el coeficiente de dilatación térmica de
la segunda materia es al menos un 10 % mayor o menor que el coeficiente de dilatación térmica de la primera
materia, con respecto al coeficiente de dilatación térmica de la primera materia.
- 25 6. Producto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que el tamaño de grano de los granos de la
segunda materia se encuentra entre el tamaño de grano de los granos más pequeños y de los granos más grandes
de la primera materia.

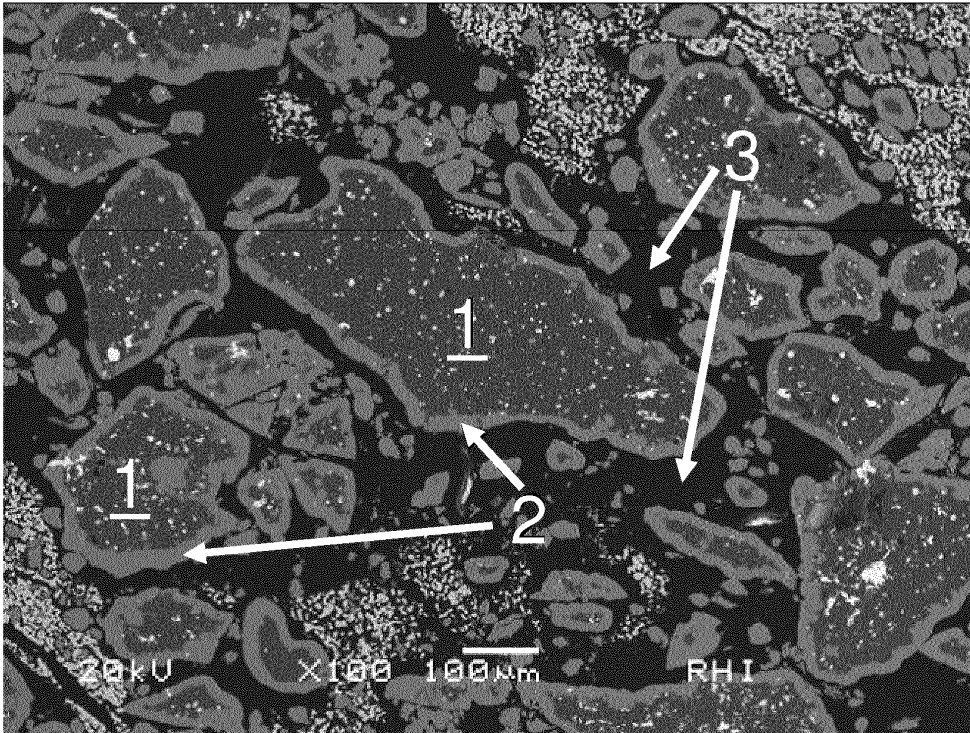


Fig.1

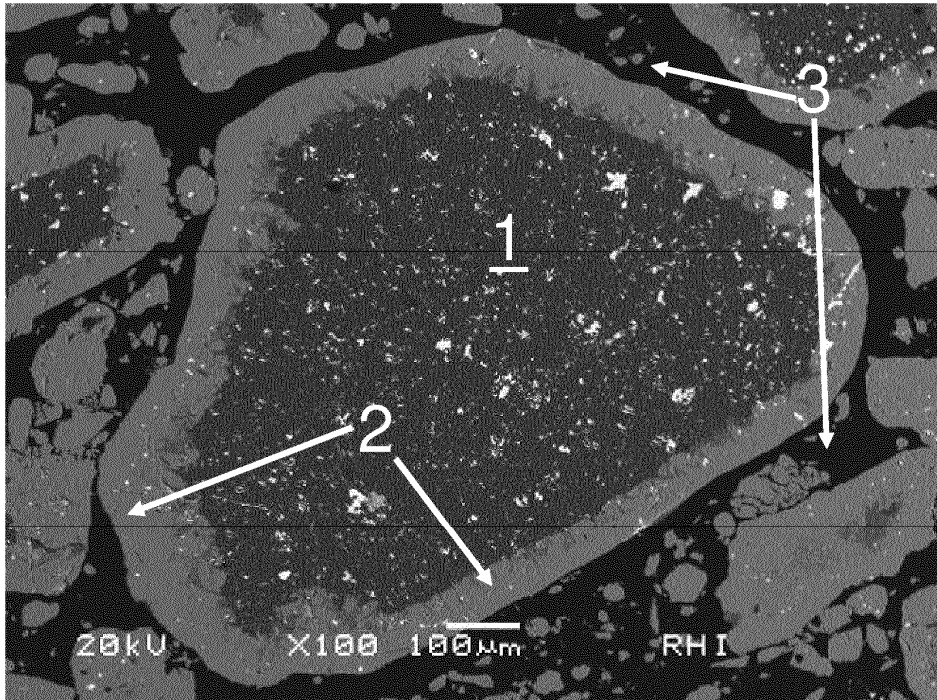


Fig. 2

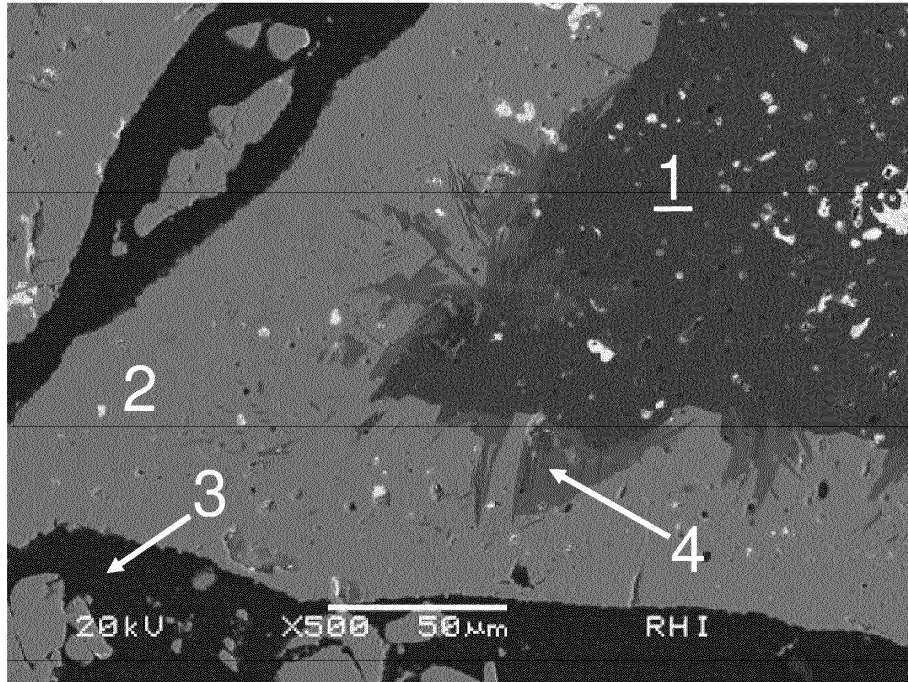


Fig. 3