

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 807**

51 Int. Cl.:

C04B 35/043 (2006.01)

C04B 35/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2014** **E 14185380 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2017** **EP 2998281**

54 Título: **Combinación cerámica refractaria así como producto cerámico refractario**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.09.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GELBMANN, GERALD;
GEITH, MARTIN y
KAHR, FRIEDRICH**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 633 807 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

Combinación cerámica refractaria así como producto cerámico refractario

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

Los productos cerámicos refractarios pueden clasificarse en diferentes categorías, por ejemplo en productos básicos y no básicos. La invención se refiere solamente a productos básicos, en concreto a una combinación y un producto producido a partir de la misma, cuyo material de base básico se compone de magnesia.

10 Por el documento DE 44 03 869 C2 y el documento DE 198 59 372 C1 se conocen combinaciones para la producción de productos refractarios cerámicos básicos. Además del material de base básico, los productos conocidos se componen de espinelas (hercinita, galaxita, jacobsita).

15 Con una combinación cerámica refractaria se designa de manera conocida una composición de uno o varios componentes, mediante la cual puede elaborarse, por medio de una cochura cerámica, un producto cerámico refractario. La expresión "producto cerámico refractario" en el sentido de la invención designa en particular productos cerámicos con una temperatura de cementación de por encima de 600 °C y preferentemente materiales refractarios según la norma DIN 5106, es decir, materiales con un punto de fusión del cono pirométrico superior a SK 17.

20 El documento EP 0 248 171 A1 divulga una masa de vibración tixotrópica refractaria que, además de magnesia sinterizada, comprende también polifosfato de sodio, ácido bórico e hidroxita de calcio. La combinación divulgada en el documento GB 1 503 278 A comprende magnesia sinterizada y metafosfato de sodio. Claude Allaire et al ("Basic Phosphate-Bonded Castables from Dolomitic-Magnesite Clinkers"), JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, vol. 72, n.º 9, 01/09/1989, páginas 1698 - 1703 describen masas fundidas unidas a fosfato de material de base dolomítico-magnesítico con aglutinantes de fosfato. En el documento GB 1 118 073 A se divulga un material de base refractario en forma de magnesia calcinada, que presenta además de porcentajes de magnesia, así mismo porcentajes de óxido de manganeso y fosfato.

30 Los productos cerámicos refractarios conformados se conocen por ejemplo en forma de ladrillos refractarios.

Los ladrillos refractarios se emplean en las más diversas unidades, en particular por ejemplo en unidades termotécnicas de la industria del metal, del vidrio o del cemento.

35 En la industria del cemento se emplean ladrillos refractarios por ejemplo como los denominados ladrillos de horno rotatorio para cemento para el revestimiento interior de hornos rotatorios para cemento. Los ladrillos de horno rotatorio para cemento se producen, en parte, a partir de sinterizado de hierro y sinterizado de magnesia rico en cal, el denominado "Sinter 6". Debido a las fuertes cargas mecánicas, a las que están expuestos los ladrillos de horno rotatorio para cemento durante el uso en un horno rotatorio para cemento, estos necesitan los denominados agentes flexibilizantes, que normalmente se seleccionan del grupo de las espinelas, es decir, en particular por ejemplo espinela (espinela real, magnesia-alúmina-espinela), hercinita (ferro-espinela) o galaxita (espinela de manganeso). Dado que la interacción de estas materias primas en el ladrillo de horno rotatorio para cemento lleva a refractariedades relativamente bajas, por ejemplo con una temperatura T_0 para la refractariedad bajo carga por debajo de 1.400 °C, se intenta mantener lo más bajo posible el contenido de alúmina (Al_2O_3) en el ladrillo de horno rotatorio para cemento. Esto se logra por ejemplo mediante el uso de hercinita. El uso de hercinita tiene la ventaja de que ya con una adición de un 5 % de hercinita en el ladrillo, puede mantenerse a un nivel relativamente bajo el contenido de alúmina en el producto.

50 En el uso de hercinita es así mismo ventajoso que mediante el uso simultáneo de hercinita y espinela puede conseguirse en particular también una excelente resistencia a la corrosión de un ladrillo producido a partir de ello, por ejemplo una resistencia adecuada del ladrillo contra la corrosión por sulfato.

55 Mayores contenidos de hercinita y espinela serían bastante ventajosos para la práctica de cumplimiento. Sin embargo, los ladrillos cerámicos, refractarios, que debido a sus materias primas presentan un porcentaje de óxido de hierro relativamente alto (Fe_2O_3), presentan solo porcentajes de hercinita de como máximo aproximadamente el 5 %, siempre que se empleen en zonas sometidas a altas cargas mecánicas. Mayores porcentajes de hercinita bajarían demasiado la temperatura para la refractariedad bajo carga de estos ladrillos, por lo que las propiedades refractarias de estos ladrillos no serían suficientes con ello para el uso en zonas sometidas a altas cargas mecánicas. Debido a este ámbito limitado, en el que pueden emplearse agentes flexibilizantes de acuerdo con el estado de la técnica en combinaciones, es con frecuencia deficiente la resistencia de los productos cerámicos refractarios que se han fabricado a partir de combinaciones de este tipo, frente a ataques sulfáticos.

65 El valor T_0 para la refractariedad bajo carga designa el punto invariable del sistema de fases de las fases existentes en el ladrillo refractario, es decir, la temperatura en el respectivo sistema de fases de los ladrillos, en el que aparecen las primeras fases de fusión y la refractariedad de los ladrillos disminuye por lo tanto bruscamente. En el caso de ladrillos refractarios elaborados a base de magnesia con los componentes adicionales hercinita y espinela,

están presentes en el ladrillo en particular las fases magnesia, espinela, hercinita y silicato de dicalcio, generándose el CaO y SiO₂ del silicato de dicalcio en particular a través de impurezas naturales o constituyentes secundarios de la magnesia en la combinación y con ello en los ladrillos producidos a partir de ello. Además, como fase adicional puede estar presente ferrita en el ladrillo refractario, pudiendo generarse el hierro de la ferrita en particular así mismo a través de impurezas que contienen hierro de la magnesia en la combinación y con ello en los ladrillos elaborados a partir de ello; el término "ferrita" designa en el presente documento además de ferrita también cristales mixtos ferríticos.

El punto invariable del sistema magnesia-espinela-silicato de dicalcio se encuentra en 1.417 °C.

Siempre que el CaO no pueda saturarse por completo con SiO₂, está presente como fase adicional aluminato de calcio en el ladrillo. El punto variable en el sistema de fases entonces presente magnesia-espinela-silicato de dicalcio-aluminato de calcio se encuentra en solo 1.325 °C.

Para llevar el punto invariable en un ladrillo producido a partir de los componentes magnesia, espinela y hercinita tan próximo como sea posible a la temperatura de 1.417 °C, se conoce por el estado de la técnica, influir la composición química de la combinación con respecto al porcentaje de SiO₂ mediante la adición dirigida de SiO₂ de tal manera que el porcentaje de CaO en la combinación se sature por completo por SiO₂ y CaO y SiO₂ durante la cochura cerámica reaccionen entre sí de la manera más completa posible para dar silicato de dicalcio. Una saturación completa del CaO mediante el SiO₂ es en particular posible cuando el porcentaje en moles de CaO en la combinación asciende al doble del porcentaje en moles de SiO₂.

No obstante, el punto invariable de 1.417 °C en el sistema magnesia-espinela-silicato de dicalcio también puede bajarse mediante óxido de hierro. En el caso de una combinación compuesta a base de los componentes magnesia, espinela y hercinita, este óxido de hierro, que repercute negativamente en el punto invariable del sistema magnesia-espinela-silicato de dicalcio, no procede en particular del componente de hercinita, sino de impurezas o constituyentes secundarios del componente de magnesia, dado que la magnesia presenta normalmente porcentajes de óxido de hierro (Fe₂O₃). En este sentido, el porcentaje de óxido de hierro del componente de hercinita no repercute desventajosamente, por regla general, en las propiedades refractarias, dado que el óxido de hierro en la hercinita es estable. Siempre que el porcentaje de óxido de hierro generado por la magnesia en la combinación o el ladrillo refractario producido a partir de la misma no se encuentre por encima del 3 %, esto no lleva, por regla general, a una disminución esencial del punto invariable, dado que el óxido de hierro puede disolverse en porcentajes hasta aproximadamente el 3 % en la magnesia. Siempre que el porcentaje de óxido de hierro de la magnesia en la combinación o el ladrillo producido a partir de la misma supere sin embargo un porcentaje del 3 %, esto lleva a una disminución notable del punto invariable de un ladrillo refractario producido a partir de una combinación de este tipo. En particular, a partir de un porcentaje de aproximadamente el 6 % de óxido de hierro, el punto invariable cae considerablemente por regla general.

Tampoco mediante el ajuste de una relación molar de CaO con respecto a SiO₂ en la combinación de 2:1, puede impedirse una disminución de este tipo del punto invariable debido a la presencia de óxido de hierro.

Además, el porcentaje de CaO en la combinación, en particular también el porcentaje de CaO, que se ha introducido en la combinación para saturar mediante SiO₂, puede aumentar la sensibilidad a la hidratación de un producto cerámico refractario producido a partir de la combinación. De este modo, porcentajes de MgO y CaO de la combinación reaccionan con agua para dar hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂) e hidróxido de calcio (Ca(OH)₂), hidratándose CaO de manera esencialmente más rápida y pudiendo llevar porcentajes de CaO en el producto refractario por lo tanto a una resistencia a la hidratación solo baja del producto.

La presente invención se basa en el objetivo de proporcionar una combinación cerámica refractaria a base de magnesia en el que CaO está presente en porcentajes que, en el caso de una cochura cerámica de la combinación, no están saturados por completo por el porcentaje de SiO₂ en la combinación, pudiendo producirse a partir de esta combinación mediante una cochura cerámica, un producto cerámico conformado refractario con una resistencia a sulfato mejorada así como con una sensibilidad a la hidratación reducida, en comparación con productos genéricos del estado de la técnica, en concreto, en particular también cuando la combinación presenta porcentajes de óxido de hierro, que no se introducen a través del agente flexibilizante en la combinación o el ladrillo producido a partir de la misma, por encima del 3 %.

Un objetivo adicional de la invención consiste en proporcionar un producto cerámico refractario conformado que se ha producido a partir de una combinación de este tipo mediante una cochura cerámica.

Para la solución, se proporciona de acuerdo con la invención una combinación cerámica refractaria a base de magnesia con las características de acuerdo con la reivindicación 1:

La invención se basa en el conocimiento sorprendente de que la resistencia a sulfato de un producto refractario conformado, que se ha producido a base de una combinación que comprende magnesia, y en el que la relación molar de CaO con respecto a SiO₂ en la combinación es mayor que 2, se mejora, y la sensibilidad a la hidratación

del producto se reduce, cuando la combinación comprende fósforo y están presentes posibles porcentajes de agente flexibilizante en la combinación en un porcentaje por debajo del 2 % en masa en la combinación. Así mismo, se estableció de forma totalmente sorprendente que la resistencia de un producto cerámico refractario producido a partir de la combinación de acuerdo con la invención no se ve afectada o solo ligeramente mediante los porcentajes solo bajos de acuerdo con la invención o también mediante la ausencia de agente flexibilizante.

Por una "resistencia a sulfato mejorada" de un producto refractario conformado se entienden en el presente documento en particular la resistencia elevada del producto frente a ataques sulfáticos o la disminución de la velocidad de infiltración de sulfato en el producto.

Por una "sensibilidad a la hidratación reducida" de un producto refractario conformado, se entiende en el presente documento en particular la tendencia reducida del producto a la hidratación o la tendencia reducida del producto a la formación de hidróxidos a partir de componentes del producto.

Dado que la relación molar de CaO con respecto a SiO₂ en la combinación es mayor que 2, está presente CaO libre en la combinación, es decir CaO, que no se satura durante la cochura cerámica de la combinación por SiO₂ y reacciona con este para dar silicato de dicalcio. Este CaO libre reacciona durante la cochura cerámica de la combinación al menos con una parte del fósforo, que se ha introducido a través del componente que comprende fósforo en la combinación. En particular, durante la cochura cerámica de la combinación reaccionan el fósforo así como el CaO para dar fosfato de tricalcio y por lo demás fósforo, CaO y SiO₂ para dar cristal mixto de fosfato-silicato de calcio.

Sorprendentemente, se ha comprobado ahora de acuerdo con la invención que, mediante la presencia de fósforo en la combinación, que va acompañada con la formación de las fases mencionadas anteriormente durante la cochura cerámica de la combinación, se mejora la resistencia a sulfato de un producto conformado refractario formado partir de la combinación de acuerdo con la invención y se reduce su sensibilidad a la hidratación.

Los inventores suponen que los productos de reacción generados durante la cochura de la combinación ralentizan la infiltración de sulfato en el producto cerámico producido mediante la cochura y se mejora con ello la resistencia a sulfato del producto. En cuanto a la sensibilidad a la hidratación mejorada de un producto producido a partir de la combinación de acuerdo con la invención se supone que esta se manifiesta porque el CaO reacciona con fósforo y dado el caso componentes adicionales de la combinación durante la cochura, de modo que en el producto pueden hidroxilar porcentajes reducidos de CaO. En qué medida repercute, en ambos casos, el hecho positivamente sobre la resistencia a sulfato y la resistencia a la hidratación, de que el agente flexibilizante, en particular los agentes flexibilizantes, no esté presente o solo pequeñas cantidades por debajo del 2 % en masa en la combinación, no pudo aclararse aún en detalle.

Se ha comprobado sin embargo que el sistema puede reaccionar de manera sensible a otros componentes, es decir, componentes además de magnesia, agente flexibilizante por debajo del 2 % en masa y al menos un componente que comprende fósforo, que están presentes en la combinación, al menos en la medida en que estos no estén presentes en porcentajes insignificantes en la combinación.

Ha resultado en particular también sorprendente que mediante la presencia del componente que comprende fósforo en la combinación no solo puede evitarse una disminución del punto invariable, en particular cuando la combinación o el producto elaborado a partir de la misma presentan un porcentaje de óxido de hierro no introducido a través del al menos un agente flexibilizante por encima del 3 %, sino también puede conseguirse un aumento del punto invariable.

Preferentemente, el componente que comprende fósforo está presente en tales porcentajes en la combinación que el fósforo y el porcentaje de CaO no saturable por SiO₂ en la combinación reaccionan en gran medida o por completo entre sí, de modo que en el producto cerámico, que se ha producido por una cochura de la combinación de acuerdo con la invención, no está presente o solo están presentes bajos porcentajes de CaO o fósforo, que no han reaccionado entre sí o el porcentaje de SiO₂ en la combinación.

Fosfato puede introducirse en principio a través de un componente cualquiera en la combinación o puede encontrarse en cualquier forma en la combinación. En este sentido, en el caso del componente que comprende fósforo se trata en principio de una sustancia cualquiera que comprende fósforo.

En el caso del al menos un componente que comprende fósforo, puede tratarse de un componente o componentes diferentes, que comprenden fósforo. En el caso del componente que comprende fósforo puede tratarse también de fósforo elemental. Por ejemplo, en el caso del componente que comprende fósforo puede tratarse de uno o varios de los siguientes componentes: fósforo, óxido de fósforo, ácido fosfórico o fosfato. Siempre que el componente que comprende fósforo esté presente como óxido de fósforo, este puede estar presente en particular en forma de pentóxido de difósforo (P₂O₅). Siempre que el componente que comprende fósforo esté presente como ácido fosfórico, este puede estar presente en particular en forma de ácido ortofosfórico (H₃PO₄). Siempre que el componente que comprende fósforo esté presente en forma de fosfato, este puede estar presente en particular en

forma de al menos uno de los siguientes fosfatos: hexametáfosfato de sodio o metafosfato de aluminio.

Los porcentajes indicados en el presente documento de "fósforo" en la combinación de acuerdo con la invención o el producto producido a partir de la misma están indicados siempre como porcentajes en forma de pentóxido de difósforo (P_2O_5).

Por lo demás, los datos de % dados en el presente documento, siempre que no se indique lo contrario en el caso individual, son en cada caso porcentajes de % en masa con respecto a la masa total de la combinación de acuerdo con la invención o la masa total del producto refractario de acuerdo con la invención.

De acuerdo con la invención puede estar previsto prever el componente que comprende fósforo en porcentajes tales que en la combinación que el porcentaje de fósforo así como el porcentaje de CaO en el producto cocido a partir de la combinación de acuerdo con la invención, es decir, después de la cochura cerámica de la combinación de acuerdo con la invención, que no han reaccionado entre sí o con el porcentaje de SiO_2 en la combinación, se encuentre en cada caso preferentemente no por encima del 0,5 %, es decir, por ejemplo también no por encima de un 0,4 %, 0,3 %, 0,2 % o un 0,1 %.

Para poder determinar la cantidad necesaria de fósforo – es decir según la nomenclatura seleccionada en el presente documento la cantidad necesaria de pentóxido de difósforo – en la combinación de acuerdo con la invención, que es necesaria para unir el CaO libre en la combinación por completo mediante fósforo, es decir, en particular reaccionar con este para dar fosfato de tricalcio o junto con el SiO_2 para dar cristal mixto de fosfato-silicato de calcio, puede determinarse la cantidad de fósforo ideal necesaria para ello en la combinación de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$P_2O_{5 \text{ ideal}} [\%] = (CaO_{\text{libre}}) \cdot \frac{b}{a} \quad (I),$$

en la que CaO_{libre} indica el porcentaje libre de CaO en la combinación en % en masa que puede determinarse de acuerdo con la siguiente fórmula:

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

con x = porcentaje de CaO en la combinación [%]

y = contenido de SiO_2 en la combinación [%]

c = peso molar de CaO [g/mol] = 56 g/mol

s = peso molar de SiO_2 [g/mol] = 60,1 g/mol

a = porcentaje de CaO en fosfato de tricalcio [%] = 54,2 %

b = porcentaje de P_2O_5 en fosfato de tricalcio [%] = 45,8 %.

Está previsto que el porcentaje en masa de fósforo en la combinación resulte a lo sumo un 30 %, es decir, por ejemplo también a lo sumo un 20 % o un 10 % por encima o por debajo del valor ideal que resulta de acuerdo con la fórmula (I) anterior para el porcentaje en masa de fósforo en la combinación, refiriéndose los datos de % mencionados anteriormente en cada caso al porcentaje ideal de fósforo en la combinación que resulta de acuerdo con la fórmula (I).

Los porcentajes de CaO y/o SiO_2 pueden estar introducidos en particular como constituyentes secundarios o impurezas de los componentes principales de la combinación de acuerdo con la invención, es decir, en particular magnesia, en la combinación. En particular, magnesia presenta normalmente CaO y SiO_2 como constituyente secundario o impureza, de modo que CaO y SiO_2 pueden estar introducidos en particular mediante el componente de magnesia en la combinación de acuerdo con la invención. De manera acumulativa o como alternativa CaO y/o SiO_2 pueden estar introducidos sin embargo también no como constituyentes secundarios o impurezas de los componentes principales, sino de manera dirigida, en particular a través de componentes que contienen CaO o SiO_2 en la combinación de acuerdo con la invención. En este sentido, CaO puede estar introducido por ejemplo a través de piedra caliza y/o dolomita y SiO_2 por ejemplo a través de cuarzo o ácido silícico en la combinación.

En cada caso, el porcentaje en moles de CaO en la combinación se encuentra más del doble de alto que el porcentaje en moles de SiO_2 en la combinación.

De acuerdo con la invención puede estar previsto que el porcentaje en masa de CaO, con respecto a la masa total de la combinación, se encuentre en el intervalo del 0,2 al 8 % en masa.

En este sentido, puede estar previsto por ejemplo que el porcentaje en masa de CaO en la combinación se encuentre en al menos un 0,2 %, 0,3 %, 0,4 %, 0,5 %, 0,6 %, 0,7 % o un 0,8 %. Así mismo, puede estar previsto por

ejemplo que el porcentaje en masa de CaO en la combinación se encuentre en a lo sumo un 8 %, 7 %, 6 %, 5 %, 4 %, 3 %, 2,8 %, 2,5 %, 2,4 %, 2,3 %, 2,2 %, 2,1 % o un 2,0 %.

5 Puede estar previsto que el porcentaje en masa de SiO₂ en la combinación, con respecto a la masa total de la combinación, se encuentre en el intervalo del 0,05 al 3 % en masa.

10 En este sentido, el porcentaje en masa de SiO₂ en la combinación puede encontrarse por ejemplo en al menos un 0,05 %, 0,07 %, 0,1 %, 0,15 %, 0,2 %, 0,25 %, 0,3 %, 0,35 % o un 0,4 %. Así mismo puede estar previsto por ejemplo que el porcentaje en masa de SiO₂ en la combinación se encuentre en a lo sumo un 3 %, 2 %, 1,8 %, 1,5 %, 1,4 %, 1,3 %, 1,2 %, 1,1 % o un 1,0 %.

15 La relación de los porcentajes moles de CaO con respecto a SiO₂ en la combinación, es decir, en particular, por ejemplo también la relación de los porcentajes en moles de CaO con respecto a SiO₂ en el componente de magnesia de la combinación, siempre que CaO y SiO₂ se introduzcan como constituyentes secundarios o impurezas de la magnesia en la combinación, puede encontrarse en particular en el intervalo de superior a de 2 a 10, por ejemplo también en el intervalo de superior a de 2 a 6. Debido a este valor de los porcentajes molares de CaO con respecto a SiO₂ entre sí y los porcentajes en masa absolutos, designados anteriormente de CaO y SiO₂ en la combinación, el porcentaje en masa de fósforo en la combinación, calculado como P₂O₅, puede encontrarse por ejemplo en a lo sumo un 5 %, es decir, por ejemplo también en a lo sumo un 4 %, 3 %, 2 %, 1,8 %, 1,7 %, 1,6 %, 20 1,5 %, 1,4 %, 1,3 %, 1,2 %, 1,1 % o 1 %. Por ejemplo, el porcentaje en masa de fósforo en la combinación puede ascender por ejemplo también al menos a un 0,1 %, es decir, por ejemplo también al menos a un 0,2 %, 0,3 %, 0,4 % o un 0,5 %.

25 El componente que comprende fósforo puede estar previsto por consiguiente en porcentajes en masa en la combinación tales que el fósforo esté presente en los porcentajes realizados en el presente documento en la combinación.

30 El porcentaje en masa de óxido de hierro en la combinación, en particular el porcentaje en masa de Fe₂O₃, que no está presente en forma de o como constituyente de un agente flexibilizante que contiene hierro en la combinación - en particular por ejemplo en forma de un agente flexibilizante que contiene hierro del grupo de las espinelas, por ejemplo como constituyente de hercinita o jacobsita - puede encontrarse preferentemente en por encima del 3 %, con respecto a la masa total de la combinación. Por consiguiente, el porcentaje en masa de óxido de hierro en la combinación, que no está presente en forma de un agente flexibilizante que contiene hierro en la combinación, puede encontrarse por ejemplo también por encima de un 4 %, 5 %, 5,5 %, 6 %, 6,5 % o un 7 %. Por ejemplo, el porcentaje en masa de óxido de hierro, en particular a su vez en forma de Fe₂O₃, que no está presente en forma de un agente flexibilizante que contiene hierro en la combinación, puede estar presente a lo sumo en porcentajes de un 15 % en la combinación, es decir, por ejemplo también en porcentajes de a lo sumo un 14 %, 13 %, 12 %, 11 %, 35 10 %, 9 %, 8,5 % o un 8 %. De manera especialmente preferente, el porcentaje en masa de óxido de hierro, que no está presente en forma de un agente flexibilizante que contiene hierro en la combinación, puede estar presente en porcentajes entre un 3 y un 10 % en la combinación.

El componente de magnesia está presente en forma de magnesia fundida o magnesia sinterizada en la combinación, preferentemente en forma de magnesia sinterizada.

45 El componente de magnesia puede estar presente por ejemplo en porcentajes en masa en el intervalo del 70 al 97 % en la combinación. El componente de magnesia está presente en porcentajes de al menos un 70 % en la combinación, es decir por ejemplo también en porcentajes de al menos un 72 %, 74 %, 76 %, 78 %, 80 %, 81 %, 82 %, 83 %, 84 % o un 85 %. Por ejemplo, magnesia puede estar presente en porcentajes en masa de a lo sumo el 97 % en la combinación, es decir por ejemplo también en porcentajes de a lo sumo un 95 %, 93 %, 92 %, 91 % o un 50 90 %.

55 Dado que la magnesia comprende normalmente óxido de hierro, en particular Fe₂O₃, como constituyente secundario o impureza natural, el componente de magnesia puede ser en particular también un componente que comprende óxido de hierro, de modo que un porcentaje de óxido de hierro de la combinación de acuerdo con la invención, que no está incorporado a través del al menos un agente flexibilizante en la combinación, puede estar incorporado en particular a través de la magnesia en la combinación.

60 Debido al fenómeno antes designado, según el cual porcentajes de óxido de hierro por encima del 3 %, que no están presentes en forma de un agente flexibilizante que contiene hierro, en particular de un agente flexibilizante que contiene hierro del grupo de las espinelas, puede reducir en una combinación según el estado de la técnica el punto invariable del sistema de fases del ladrillo producido a partir de la combinación, en las combinaciones según el estado de la técnica se pretende mantener el porcentaje de óxido de hierro en la combinación lo más bajo posible o usar magnesia lo más pobre en hierro posible. De acuerdo con la invención se estableció que mediante la presencia de fósforo en combinaciones genéricas, puede incluso aumentarse el punto invariable mediante la presencia 65 simultánea de óxido de hierro en la combinación, que no está presente en forma de un agente flexibilizante que contiene hierro, puede estar previsto de manera controlada de acuerdo con la invención emplear magnesia rica en

óxido de hierro como componente, por ejemplo magnesia con un porcentaje en masa de óxido de hierro en el intervalo del 3 al 15 % en masa, con respecto a la masa de la magnesia. En este sentido puede estar previsto por ejemplo también que en la combinación de acuerdo con la invención esté presente una magnesia con un porcentaje en masa de óxido de hierro, en cada caso con respecto a la masa de la magnesia, de al menos el 3 %, es decir, por ejemplo también de al menos un 3,5 %, 4 %, 4,5 % o un 5 %. Así mismo, el porcentaje en masa de óxido de hierro en la magnesia, a su vez con respecto a la masa de la magnesia, puede ascender a lo sumo a un 15 % en masa, es decir, por ejemplo también a lo sumo un 13 %, 12 %, 11 %, 10 %, 9 %, 8 %, 7 % o un 6 %.

De acuerdo con una forma de realización está previsto prever varias magnesias diferentes en la combinación como componente de magnesia, en particular por ejemplo, para alcanzar los porcentajes en masa mencionados anteriormente de óxido de hierro en la combinación, que no están presentes en forma de un agente flexibilizante que contiene hierro en la combinación, en total, las diferentes magnesias pueden presentar por lo tanto los porcentajes de óxido de hierro mencionados anteriormente. Los datos anteriores sobre los porcentajes en masa de magnesia en la combinación, los porcentajes de óxido de hierro en la combinación, que se introducen mediante la magnesia en la combinación, así como los porcentajes de óxido de hierro en la magnesia sirven por lo tanto en el caso de varias magnesias diferentes para la masa total de estas magnesias diferentes.

La magnesia puede ser en la combinación de acuerdo con la invención en particular también el componente a través del que se introducen el CaO y SiO₂ en la combinación, dado que la magnesia comprende normalmente también CaO y SiO₂ como constituyentes secundarios o impurezas. En este sentido, en la combinación puede estar presente preferentemente una magnesia, en la que los porcentajes molares de CaO con respecto a SiO₂ son superiores a 2. Por ejemplo, pueden estar presentes también a su vez diferentes magnesias con diferentes porcentajes o relaciones de CaO con respecto a SiO₂ en la combinación, de modo que estos presenten en total a su vez un porcentaje en moles de CaO con respecto a SiO₂ superior a 2. La relación molar de CaO con respecto a SiO₂ en el componente de magnesia de la combinación se encuentra preferentemente por encima de 2, es decir, por ejemplo también por encima de 2,2, por encima de 2,4, por encima de 2,6, por encima de 2,8 o por encima de 3. La relación molar de CaO con respecto a SiO₂ en el componente de magnesia puede encontrarse por ejemplo en a lo sumo 10, es decir, por ejemplo en a lo sumo 9, 8, 7, 6, 5 o a lo sumo 4. Siempre que estén presentes varias magnesias diferentes en la combinación, estos valores son válidos para la masa total de las diferentes magnesias.

El porcentaje en masa de CaO en la magnesia puede encontrarse por ejemplo en al menos el 0,5 % en masa, con respecto a la masa total de la magnesia, es decir, por ejemplo también en al menos un 1 %, 2 % o un 3 %. Por ejemplo, el porcentaje de CaO en la magnesia, con respecto a la masa total de la magnesia, puede encontrarse en a lo sumo el 10 % en masa, es decir, por ejemplo también en a lo sumo un 9 %, 8 %, 7 %, 6 %, 5 % o un 4 %.

El porcentaje en masa de SiO₂ en la magnesia pueden encontrarse por ejemplo en al menos el 0,1 % en masa, con respecto a la masa total de la magnesia, es decir, por ejemplo también en al menos un 0,2 %, 0,3 %, 0,4 %, 0,5 %, 0,6 % o un 0,7 %. Por ejemplo, el porcentaje en masa de SiO₂ en la magnesia, con respecto a la masa total de la magnesia, en a lo sumo un 3 % en masa, es decir, por ejemplo también en a lo sumo un 2,5 %, 2,3 %, 2 %, 1,8 % o un 1,5 %. Siempre que, a su vez, se empleen varias magnesias diferentes, los porcentajes en masa mencionados anteriormente de CaO y SiO₂ son válidos a su vez para la masa total de las diferentes magnesias.

En el caso del componente o los componentes en forma del al menos un agente flexibilizante, se trata de uno o varios agentes flexibilizantes distintos. En el caso de un agente flexibilizante se trata, tal como se expuso anteriormente, de una sustancia mediante la que puede reducirse la fragilidad de productos refractarios a base de magnesia o puede aumentarse su flexibilidad. Sustancias correspondientes se conocen por el estado de la técnica en particular en forma de minerales o componentes del grupo de las espinelas.

El o los agente(s) flexibilizante(s) está(n) presente(s) exclusivamente en forma de componentes del grupo de las espinelas, en concreto en forma de uno o varios de los siguientes componentes: espinela, hercinita, galaxita o jacobsita.

El o los agente(s) flexibilizante(s) en forma de espinela, hercinita, galaxita o jacobsita está(n) presente(s) en porcentajes por debajo del 2 % en masa en la combinación, es decir, por ejemplo también en porcentajes por debajo del 1,8 % en masa, 1,6 % en masa, 1,4 % en masa, 1,2 % en masa, 1,0 % en masa, 0,8 % en masa, 0,7 % en masa, 0,6 % en masa o por debajo del 0,5 % en masa. Los porcentajes de agente flexibilizante puede encontrarse por encima del 0,1 % en masa, es decir, por ejemplo también por encima del 0,2 % en masa, 0,3 % en masa o por encima del 0,4 % en masa.

En el caso de un agente flexibilizante en forma de espinela se trata de una espinela real, es decir una espinela de magnesia (MgO·Al₂O₃, MgAl₂O₄). Por ejemplo, la espinela puede estar presente en porcentajes en masa en el intervalo del 0,1 a por debajo del 2 % en la combinación, es decir, por ejemplo en porcentajes de al menos un 0,2 %, 0,3 %, 0,4 %, 0,5 %, 0,6 %, 0,7 %, 0,8 % o un 0,9 %. Así mismo, la espinela puede estar presente por ejemplo en porcentajes en masa de a lo sumo un 2 % en la combinación, es decir, por ejemplo también en porcentajes de a lo sumo un 1,9 %, 1,8 %, 1,7 %, 1,6 %, 1,5 %, 1,4 %, 1,3 %, 1,2 % o un 1,1 %.

En el caso de hercinita, que puede estar presente como componente en forma de un agente flexibilizante en la combinación de acuerdo con la invención, se trata de una ferro-espinela ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, FeAl_2O_4).

5 En el caso de jacobsita, que puede estar presente así mismo como componente en forma de un agente flexibilizante en la combinación de acuerdo con la invención, se trata de una espinela de ferrita (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+})(Fe^{3+} , Mn^{3+}) $_2\text{O}_4$.

La galaxita, que puede estar presente así mismo como componente en forma de un agente flexibilizante en la combinación de acuerdo con la invención, es una espinela de manganeso ($\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, MnAl_2O_4).

10 Hercinita, galaxita y jacobsita pueden estar presentes por ejemplo en cada caso en porcentajes en masa en el intervalo del 0,1 a por debajo del 2 % en la combinación, con respecto a la masa total de la combinación. Por consiguiente, estas sustancias pueden estar presentes por ejemplo en cada caso en porcentajes en masa de al menos un 0,1 %, 0,2 %, 0,3 %, 0,4 % o un 0,5 % en la combinación. Por ejemplo, estas sustancias pueden estar presentes en cada caso en porcentajes en masa de a lo sumo un 2 % en la combinación, de este modo por ejemplo
15 también en cada caso en porcentajes en masa de a lo sumo un 1,9 %, 1,8 %, 1,7 %, 1,5 %, 1,6 % o un 1,5 %.

De acuerdo con una forma de realización especialmente preferida la combinación comprende exclusivamente agente flexibilizante en forma de espinela y hercinita.

20 Los componentes de la combinación de acuerdo con la invención, en particular magnesia y agente flexibilizante, pueden encontrarse con un tamaño de grano de a lo sumo 10 mm en la combinación, de manera especialmente preferente con un tamaño de grano de a lo sumo 9 mm, 8 mm, 7 mm, 6 mm o 5 mm.

Por ejemplo, el componente de magnesia puede presentar los siguientes porcentajes en masa en el intervalo de los
25 siguientes tamaños de grano, en cada caso con respecto a la masa total de magnesia en la combinación:

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

30 De acuerdo con una forma de realización está previsto que la combinación, además de los componentes magnesia, agente flexibilizante y un componente que comprende fósforo no presente ningún o solo un bajo porcentaje de componentes adicionales, dado que la combinación, tal como se expuso anteriormente, puede reaccionar de forma sensible a componentes adicionales. De acuerdo con una forma de realización está previsto que la combinación,
35 además de los componentes magnesia, agente flexibilizante y un componente que comprende fósforo, presente componentes adicionales en un porcentaje en masa inferior al 10 %, es decir, por ejemplo también inferior a un 8 %, 6 %, 5 %, 4 %, 3 %, 2 % o por debajo de un 1 %, en cada caso con respecto a la masa total de la combinación.

40 Por ejemplo puede estar previsto que la combinación presente como componente adicional un componente que comprende SiO_2 , por ejemplo cuarzo u otro soporte de SiO_2 , para el ajuste de la relación de los porcentajes molares de CaO con respecto a SiO_2 en la combinación. Por ejemplo, un componente que comprende SiO_2 de este tipo, puede estar presente en porcentajes en masa de hasta el 3 %, es decir, por ejemplo también en porcentajes en masa de hasta el 2 % o hasta el 1 % en la combinación.

45 Así mismo, pueden estar presentes por ejemplo los siguientes componentes adicionales en los porcentajes en masa indicados tal como sigue como máximo en la combinación, en cada caso con respecto a la masa total de la combinación:

- Al_2O_3 , siempre que no esté presente como espinela o en forma de $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$: como máximo un 5 %, 4 %, 3 %, 2 %, 1 %, 0,5 %,
- Cr_2O_3 : como máximo un 3 %, 2 %, 1 %, 0,5 %,
- TiO_2 : como máximo un 3 %, 2 %, 1 %, 0,5 %,
- ZrO_2 : como máximo un 3 %, 2 %, 1 %, 0,5 %,
- MnO : como máximo un 3 %, 2 %, 1 %, 0,5 %,
- 55 - C: como máximo un 3 %, 2 %, 1 %, 0,5 %,
- B_2O_3 : como máximo un 1 %, 0,5 %,
- Na_2O : como máximo un 1 %, 0,5 %,
- K_2O : como máximo un 1 %, 0,5 %.

60 Siempre que en el presente documento se haga referencia a la "masa total de la combinación" esto se refiere a la masa total del no amasado, es decir de la combinación de acuerdo con la invención, que no se ha amasado con un aglutinante.

65 Es así mismo es objeto de la invención un producto cerámico refractario conformado, que se ha producido preferentemente a partir de la combinación de acuerdo con la invención mediante una cochura cerámica.

En el caso del producto cerámico refractario conformado de acuerdo con la invención puede tratarse en particular de un producto cerámico refractario conformado en forma de un ladrillo refractario.

5 Para la producción de un producto cerámico refractario conformado a partir de la combinación de acuerdo con la invención, el experto puede recurrir a los procedimientos conocidos para ello por el estado de la técnica para la producción de productos de este tipo a partir de combinaciones genéricas, dado que a partir de la combinación de acuerdo con la invención – a pesar del componente que comprende fósforo – puede producirse de la misma manera que a partir de combinaciones genéricas sin un componente que comprende fósforo de este tipo, un producto cerámico refractario conformado.

10 El experto puede recurrir en este sentido a los procedimientos y tecnologías conocidos por el estado de la técnica para la producción de un producto cerámico refractario conformado a partir de la combinación de acuerdo con la invención.

15 Por ejemplo, para la producción de un producto cerámico refractario conformado (en adelante denominado también “ladrillo refractario”) a partir de la combinación de acuerdo con la invención se proporciona en primer lugar una combinación de acuerdo con la invención.

20 La combinación de acuerdo con la invención puede mezclarse para generar una mezcla homogénea, por ejemplo mediante un dispositivo de mezclado adecuado. Por ejemplo puede estar previsto también que la combinación se formule al menos en parte durante el mezclado de los componentes.

25 A la combinación puede añadirse, en particular por ejemplo durante el mezclado, un aglutinante. Para ello puede usarse en principio cualquier aglutinante conocido por el estado de la técnica para combinaciones genéricas, en particular por ejemplo aglutinantes orgánicos, por ejemplo un ácido de frutas, por ejemplo ácido cítrico.

A la combinación puede añadirse por ejemplo aglutinante en porcentajes en masa en el intervalo del 3 al 10 % en masa, con respecto al 100 % de la masa de la combinación.

30 La combinación mezclada con un aglutinante puede conformarse mediante la tecnología conocida por el estado de la técnica para dar un ladrillo crudo, en particular mediante prensado.

35 El ladrillo crudo puede cocerse a continuación, dado el caso después de un secado en un equipo de secado, mediante una cochura cerámica para dar un ladrillo refractario. La cochura cerámica se realiza a temperaturas a las que los componentes de la combinación se sinterizan entre sí y con ello forman un producto cerámico refractario conformado. Por ejemplo, la combinación puede cocerse a temperaturas en el intervalo de al menos 1.450 °C o al menos 1.500 °C y a temperaturas de a lo sumo 1.600 °C o a lo sumo 1.560 °C.

Después de la cochura cerámica se obtiene un producto cerámico refractario conformado.

40 El producto cerámico refractario conformado de acuerdo con la invención puede presentar en particular un valor T_0 por encima de 1.325 °C, es decir un valor para el comportamiento de reblandecimiento bajo presión (refractoriedad bajo carga) T_0 de por encima de 1.325 °C. El valor para la refractoriedad bajo carga puede determinarse en particular según la norma DIN EN ISO 1893: 2008-09.

45 En particular, el producto de acuerdo con la invención puede presentar también un T_0 tal por encima de 1.350 °C, 1.380 °C, 1.400 °C, 1.420 °C o también por encima de 1.440 °C. El valor $T_{0,5}$ para la refractoriedad bajo carga, que puede determinarse en particular así mismo según la norma DIN EN ISO 1893: 2008-09, puede encontrarse por ejemplo por encima de 1.500 °C, 1.530 °C, 1.550 °C, 1.570 °C, 1.590 °C o también por encima de 1.600 °C.

50 El producto cerámico refractario conformado de acuerdo con la invención presenta también una elasticidad estructural suficiente para el uso, pudiendo caracterizarse este por al menos uno de los siguientes valores de propiedades típicos:

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

60 El módulo de elasticidad (módulo E) puede determinarse a temperatura ambiente de acuerdo con las indicaciones de la siguiente cita bibliográfica: 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, volumen 68, páginas 4511-4515 (1997).

65 La resistencia a la tracción de probetas entalladas nominal puede determinarse a 1.100 °C de acuerdo con las indicaciones en la siguiente cita bibliográfica: 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, volumen 84, n.º 9, páginas E80 - E86 (2007).

El producto de acuerdo con la invención presenta al menos en particular las siguientes fases de mineral:

- magnesia, así como
- al menos una de las siguientes fases: fosfato de tricalcio o cristal mixto de fosfato-silicato de calcio.

5 Además, el producto de acuerdo con la invención puede presentar al menos una de las siguientes fases: ferrita, silicato de dicalcio o al menos una fase de mineral que se ha formado a partir de uno o varios agente(s) flexibilizante(s).

10 Los porcentajes en masa en las fases de mineral en el producto de acuerdo con la invención, que se han formado a partir del o de los agente(s) flexibilizante(s), pueden corresponder a los porcentajes en masa en la combinación de acuerdo con la invención. Siempre que los agentes flexibilizantes estuvieran presentes en forma de minerales del grupo de las espinelas en la combinación, estos están presentes normalmente como fase de mineral correspondiente en el producto elaborado a partir de la misma, dado que estos no experimentan por regla general
15 prácticamente transformación alguna durante la cochura cerámica. En este sentido, por ejemplo los agentes flexibilizantes están presentes en forma de espinela, hercinita, galaxita o jacobsita como fases de mineral correspondientes en el producto cocido.

20 El porcentaje en masa de silicato de dicalcio en el producto, con respecto a la masa total del producto, puede encontrarse por ejemplo en el intervalo del 0,5 al 8 % en masa, por ejemplo en al menos un 0,5 %, 0,8 %, 1 % o 1,5 % y en a lo sumo un 8 %, 7 %, 6 %, 5 %, 4 % 3 % o un 2,5 %.

25 El porcentaje en masa de fosfato de tricalcio en el producto, con respecto a la masa total del producto, puede encontrarse por ejemplo en el intervalo del 0,5 al 6 % en masa, por ejemplo en al menos un 0,5 %, 0,8 %, 1 % o un 1,2 % y en a lo sumo un 6 %, 5 %, 4 % 3 %, 2,5 % o un 2 %.

30 El porcentaje en masa de cristal mixto de fosfato-silicato de calcio en el producto, con respecto a la masa total del producto, puede encontrarse por ejemplo en el intervalo del 0,5 al 8 % en masa, por ejemplo en al menos un 0,5 %, 0,8 %, 1 % o un 1,5 % y en a lo sumo un 8 %, 7 %, 6 %, 5 %, 4 % 3 % o un 2,5 %.

35 Los porcentajes en masa en la fase magnesia en el producto de acuerdo con la invención pueden encontrarse dado el caso ligeramente por debajo de los porcentajes en masa de magnesia en la combinación, dado que porcentajes de CaO y SiO₂ procedentes del componente de la combinación magnesia pueden haber reaccionado entre sí así como con el fósforo del componente que comprende fósforo durante la cochura cerámica de la combinación y, a este respecto, pueden haber formado en particular las fases de mineral designadas anteriormente de CaO, SiO₂ y fosfato. Así mismo, constituyentes oxidicos de hierro de la magnesia pueden haber formado ferrita. Por ejemplo, el porcentaje en masa de la magnesia en el producto de acuerdo con la invención puede encontrarse por lo tanto en el intervalo del 1,5 al 10 %, es decir, por ejemplo un 3 % por debajo de los porcentajes en masa designados anteriormente de magnesia en la combinación. Por ejemplo, magnesia puede estar presente en el producto en
40 porcentajes en masa en el intervalo del 68 a 94 % en la combinación, con respecto a la masa total del producto, es decir, por ejemplo en porcentajes de al menos un 68 %, 70 %, 72 %, 74 %, 76 %, 78 %, 80 %, 81 % o un 82 % y por ejemplo de a lo sumo un 94 %, 92 %, 90 % o un 88 %.

45 La ferrita puede estar presente en el producto por ejemplo en porcentajes en masa, con respecto a la masa total del producto, en el intervalo del 1 al 6 %, por ejemplo en porcentajes de al menos un 1 %, 1,2 % o 1,5 % y por ejemplo en porcentajes de a lo sumo un 6 %, 5 %, 4 %, 3 % o un 2,5 %.

50 El producto cerámico refractario conformado de acuerdo con la invención puede usarse en particular allí donde deben emplearse productos cerámicos refractarios conformados con una alta resistencia a sulfato. Preferentemente, el producto de acuerdo con la invención pueden usarse por ejemplo en hornos en la industria del cemento (en particular en hornos rotatorios), en la industria del vidrio (en particular para su uso como ladrillo de celosía en regeneradores), en la siderurgia (en particular por ejemplo para su uso en una caldera o como revestimiento duradero) o por ejemplo en la industria de metales no ferrosos (por ejemplo para el uso en hornos eléctricos de fundición para aleaciones de níquel-cobre).

55 Así mismo, el producto cerámico refractario conformado de acuerdo con la invención puede usarse en particular allí donde deben emplearse productos cerámicos refractarios conformados con una alta resistencia a la hidratación, por ejemplo en un horno de cuba, en cuyo funcionamiento puede llevarse a la formación de vapor de agua.

60 Todas las características de la invención divulgadas en el presente documento pueden combinarse individualmente o en combinación, aleatoriamente entre sí. A continuación se indica un ejemplo de realización para una composición de una magnesia, que puede usarse en una combinación de acuerdo con la invención. El componente de magnesia se compone de magnesia sinterizada. Esta comprende los porcentajes en masa indicados a continuación en cada caso de constituyentes principales oxidicos así como de constituyentes secundarios, en cada caso con respecto a la
65 masa total de la magnesia:

Tabla 1

Constituyente	Magnesia 1 Porcentaje [%]
MgO	96,39
CaO	2,10
SiO ₂	0,58
Fe ₂ O ₃	0,24
Al ₂ O ₃	0,17
Constituyentes secundarios	0,52

- 5 En la siguiente Tabla 2 están indicados con V1, V2 y V3 tres ejemplos de realización para una combinación de acuerdo con la invención. Con S1, S2 y S3 están indicadas tres combinaciones de acuerdo con el estado de la técnica. Las combinaciones presentan los siguientes componentes en los siguientes porcentajes en masa, en cada caso con respecto a la masa total de la combinación:

Tabla 2

Componente	S1	V1	S2	V2	S3	V3
Magnesia	100,0	98,92	99,5	98,42	98,5	97,42
Espinela (agente flexibilizante)	0,0	0,0	0,5	0,5	1,5	1,5
Componente que comprende fosfato	0,0	1,08	0,0	1,08	0,0	1,08

- 10 La magnesia usada corresponde a la magnesia según la Tabla 1.

Los componentes magnesia y espinela están presentes en cada caso en un tamaño de grano en el intervalo de > 0 a 5 mm.

- 15 En el caso del componente que comprende fosfato se trata de metafosfato de aluminio.

La composición química que resulta después de las combinaciones V1, V2, V3, S1, S2 y S3 se analizó y está indicada en la Tabla 3. Los datos son en cada caso porcentajes en masa, con respecto a la combinación respectiva:

20

Tabla 3

Óxido	S1	V1	S2	V2	S3	V3
MgO	96,39	95,54	96,02	95,23	95,34	94,62
Al ₂ O ₃	0,17	0,14	0,51	0,49	1,22	1,20
SiO ₂	0,58	0,56	0,58	0,55	0,55	0,53
P ₂ O ₅	0,00	0,85	0,00	0,86	0,00	0,85
CaO	2,10	2,07	2,11	2,05	2,08	2,05
Fe ₂ O ₃	0,24	0,23	0,22	0,25	0,23	0,21
Otros	0,52	0,61	0,56	0,57	0,58	0,54

Con ello resultan los siguientes porcentajes de fósforo reales, calculados como P₂O₅, en las combinaciones de acuerdo con la invención: V1: 0,85 % en masa; V2: 0,86 % en masa; V3: 0,85 % en masa.

- 25 Así mismo, en las combinaciones de acuerdo con la invención V1, V2 y V3 resulta según las Tablas 2 y 3 en cada

caso una relación molar de CaO con respecto a SiO₂ de 3,8. De acuerdo con la fórmula (I) indicada anteriormente, están presentes por lo tanto los siguientes porcentajes en masa de CaO libre en las combinaciones de acuerdo con la invención: V1 y V2: 1,03 % en masa; V3: 1,06 % en masa. El porcentaje de fósforo ideal en las combinaciones de acuerdo con la invención, calculado como P₂O₅ de acuerdo con la fórmula (II), se encuentra por lo tanto en un 0,87 % en masa en V1 y V2 así como en un 0,90 en V3. Por lo tanto, el porcentaje de fósforo real se encuentra en cada caso solo un 0,02 % por debajo del porcentaje ideal en V1 y solo un 0,01 % o un 0,05 % por debajo del porcentaje ideal en V2 y V3. De manera absoluta, el porcentaje de fósforo ideal se encuentra por lo tanto solo un 2,0 % en masa por debajo del valor para el porcentaje ideal en V1 y solo un 0,71 % en masa o un 5,31 % en masa por debajo del valor ideal en V2 y V3.

Así mismo, en las combinaciones S1, S2 y S3 según las Tablas 2 y 3 resulta una relación molar de CaO con respecto a SiO₂ de 3,9 para S1 y S2 y de 3,8 para S3.

De acuerdo con un ejemplo de realización de un procedimiento para la producción de un producto cerámico refractario conformado a partir de las combinaciones V1, V2 y V3 así como S1, S2 y S3 según las Tablas 2 y 3 se mezclan estas combinaciones en primer lugar en una mezcladora. Al mismo tiempo se añade a las combinaciones aglutinante en forma de ácido cítrico al 6 % en una masa del 2 %, con respecto a una masa del 100 % de la combinación respectiva. Después del mezclado se conforman las combinaciones mediante prensado para dar respectivamente un ladrillo crudo y a continuación se seca en una secadora a 95 °C. Por último se cuecen los ladrillos crudo tras un secado a 1.530 °C para dar respectivamente un producto cerámico.

Los productos obtenidos después se usan como ladrillos para el revestimiento interior de hornos de cuba para calcinar.

Para medir la resistencia a sulfato se llevó a cabo la siguiente prueba. En primer lugar se sometieron probetas de los productos en un horno en total a 96 ciclos de temperatura entre 800 °C y 1.100 °C, dado que los sulfatos alcalinos condensan dentro de este intervalo de temperatura en productos cerámicos refractarios. Tanto el tiempo de calentamiento como el tiempo de enfriamiento duraron en cada caso 30 minutos. El calentamiento tuvo lugar a través de un quemador de gas. Como medio de corrosión se introdujeron a través del quemador durante cada ciclo de calentamiento 250 g de KHSO₄ como sólido y 500 g de SO₂ como gas en el horno. Esto corresponde aritméticamente a una relación molar de K₂O con respecto a SO₃ de aproximadamente 0,24 y por lo tanto a un ataque ácido sobre el producto, que está presente en una relación de K₂O con respecto a SO₃ por debajo de 1. A continuación se analizó la composición química de los productos obtenidos. El producto de este análisis químico está indicado en la siguiente Tabla 4, en la que están designadas con V1, V2 y V3 las muestras del producto obtenido a partir de las combinaciones de acuerdo con la invención V1, V2 y V3 y con S1, S2 y S3 las muestras del producto obtenido a partir de las combinaciones S1, S2 y S3 de acuerdo con el estado de la técnica. Los datos son a su vez porcentajes en masa, con respecto al producto respectivo:

Tabla 4

Óxido	S1	V1	S2	V2	S3	V3
MgO	88,51	88,99	88,55	88,97	87,61	88,17
Al ₂ O ₃	0,16	0,13	0,47	0,46	1,12	1,12
SiO ₂	0,53	0,52	0,53	0,51	0,51	0,49
P ₂ O ₅	0,00	0,76	0,00	0,80	0,00	0,79
CaO	1,93	1,93	1,95	1,92	1,91	1,91
Fe ₂ O ₃	0,22	0,21	0,20	0,23	0,21	0,20
K ₂ O	2,75	2,29	2,59	2,04	2,78	2,11
SO ₃	5,47	4,50	5,21	4,39	5,42	4,57
Otros	0,43	0,67	0,50	0,68	0,44	0,64

Claramente se ha mostrado en este sentido que el sulfato en los productos de acuerdo con la invención V1, V2 y V3 está introducido en una medida esencialmente menor que en los productos S1, S2 y S3 de acuerdo con el estado de la técnica.

Así mismo se examinaron los productos V1 y S1 en cuanto a su resistencia a la hidratación. Para ello se cortaron de

5 los ladrillos dos probetas KDF (cilindros con 50 mm de diámetro y 50 mm de altura) y se sometieron a una prueba de Angenot. A este respecto se colocaron las probetas sobre un emparrillado aproximadamente 20 cm por encima de agua hirviendo y se expusieron a vapor. A continuación se examinaron dos veces al día las probetas visualmente para detectar la formación de grietas. A este respecto se diferencia entre grietas de distinto grosor que están designadas con las cifras 0 a 5 y representan lo siguiente:

- 0 = sin grietas
- 1 = grietas finas
- 2 = grietas grandes
- 10 3 = descompuesto en fragmentos
- 4 = descompuesto en granos
- 5 = descompuesto en forma de polvo

15 En la siguiente Tabla 5 está indicado en la fila 1 el tiempo durante el que las muestras se expusieron a vapor de agua. A este respecto, la muestra tomada del producto V1 de acuerdo con la invención se designa con "V1" y la muestra tomada del producto S1 de acuerdo con el estado de la técnica se designa con "S1":

Tabla 5

Duración:	0 h	7 h	10 h	24 h	34 h	48 h	58 h	82 h
V1	0	0	0	0	1	2	3	4
S1	0	0	0	2	3	4	4	4

20 La sensibilidad a la hidratación de un producto de acuerdo con la invención V1 está por lo tanto esencialmente mejorada con respecto a un producto S1 de acuerdo con el estado de la técnica. A este respecto, hasta una exposición a vapor de agua después de 10 h no se muestra ninguna diferencia esencial entre un producto de acuerdo con la invención y un producto de acuerdo con el estado de la técnica. No obstante, en el caso de un producto de acuerdo con el estado de la técnica se muestran ya después de 24 h grietas grandes, mientras que en el caso de un producto de acuerdo con la invención solo después de 34 h se muestran grietas finas y después de 48 h grietas grandes.

25

REIVINDICACIONES

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

5 1.1 la combinación comprende los siguientes componentes:

1.1.1 al menos un 70 % en masa de magnesia en forma de magnesia fundida o magnesia sinterizada,

1.1.2 agente flexibilizante en forma de uno o varios de los siguientes componentes: magnesia-espinela, hercinita, galaxita o jacobsita en un porcentaje por debajo del 2 % en masa, así como

10 1.1.3 al menos un componente que comprende fósforo;

1.2 la combinación presenta porcentajes de CaO y de SiO₂, siendo el porcentaje en moles de CaO en la combinación más del doble que el porcentaje en moles de SiO₂ en la combinación; en donde

15 1.3 el porcentaje en masa de fósforo en la combinación, calculado como P₂O₅, se encuentra a lo sumo un 30 % por encima o por debajo del valor para un porcentaje en masa de P₂O₅, calculado según la siguiente fórmula (I):

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

20 en la que CaO_{libre} es el porcentaje libre de CaO en la combinación en % en masa de acuerdo con la siguiente fórmula (II):

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

con

25

x = porcentaje de CaO en la combinación [%],

y = contenido de SiO₂ en la combinación [%],

c = peso molar de CaO [g/mol] = 56 g/mol,

s = peso molar de SiO₂ [g/mol] = 60,1 g/mol,

30 a = porcentaje de CaO en fosfato de tricalcio [%] = 54,2 % y

b = porcentaje de P₂O₅ en fosfato de tricalcio [%] = 45,8.

35 2. Combinación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente que comprende fósforo está presente en porcentajes en masa en la combinación tales que el fósforo, calculado como P₂O₅, está presente en el intervalo del 0,1 al 5 % en la combinación, con respecto a la masa total de la combinación.

3. Combinación de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el porcentaje en masa de CaO, con respecto a la masa total de la combinación, se encuentra en el intervalo del 0,2 al 8 % en masa.

40 4. Combinación de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el porcentaje en masa de SiO₂, con respecto a la masa total de la combinación, se encuentra en el intervalo del 0,05 al 3 % en masa.

45 5. Combinación de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el porcentaje en masa de Fe₂O₃, que no está presente en forma de un agente flexibilizante en la combinación, con respecto a la masa total de la combinación, se encuentra por encima del 3 % en masa.

6. Combinación de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el porcentaje en masa de magnesia, con respecto a la masa total de la combinación, se encuentra en el intervalo del 70 al 97 % en masa.

50 7. Combinación de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el porcentaje en masa de agente flexibilizante, con respecto a la masa total de la combinación, se encuentra en el intervalo del 0,1 hasta por debajo del 2 % en masa.

55 8. Producto cerámico refractario conformado, que está fabricado a partir de una combinación de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores mediante una cochura cerámica y que presenta las siguientes fases:

- magnesia, así como

- al menos una de las siguientes fases: fosfato de tricalcio o cristal mixto de fosfato-silicato de calcio.

60 9. Producto de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el porcentaje en masa de fosfato de tricalcio, con respecto a la masa total del producto, se encuentra en el intervalo del 0,5 al 6 % en masa.

ES 2 633 807 T3

10. Producto de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el porcentaje en masa de cristal mixto de fosfato-silicato de calcio, con respecto a la masa total del producto, se encuentra en el intervalo del 0,5 al 8 % en masa.

11. Producto de acuerdo con la reivindicación 8, con un valor T_0 por encima de 1325 °C.

5

12. Producto de acuerdo con la reivindicación 8, con al menos una de las siguientes propiedades físicas:

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