(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 724 006**

(51) Int. CI.:

C04B 35/043 (2006.01)
C04B 35/03 (2006.01)
C04B 35/101 (2006.01)
C04B 35/12 (2006.01)
C04B 35/18 (2006.01)
C04B 35/20 (2006.01)
C04B 35/44 (2006.01)
C04B 35/443 (2006.01)
C04B 35/48 (2006.01)
C04B 35/565 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2014 E 16200700 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 3159320**

(54) Título: **Uso de un producto refractario de cerámica gruesa**

(30) Prioridad:

10.12.2013 DE 102013020732

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.09.2019

(73) Titular/es:

REFRATECHNIK HOLDING GMBH (100.0%)
Adalperostrasse 82
85737 Ismaning, DE

(72) Inventor/es:

KLISCHAT, HANS-JÜRGEN;
VELLMER, CARSTEN y
WIRSING, HOLGER

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

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

Uso de un producto refractario de cerámica gruesa

La invención se refiere al uso de un producto refractario de cerámica gruesa como revestimiento refractario en el lado del fuego en una unidad industrial.

Los productos refractarios de cerámica gruesa según la invención son productos cocidos a modo de cerámica o conformados sin cocer, en particular prensados, fabricados en una fábrica de cerámica o productos monolíticos creados por el usuario que se emplean en unidades industriales de cocción o de fusión o en otras unidades industriales expuestas al fuego, p.ej. en un horno industrial de gran volumen para el revestimiento refractario del mismo.

El término “refractario” no va a limitarse en el marco de la invención a la definición según la ISO 836 o DIN 51060, que definen un punto en la escala de Seger de > 1500 °C. El término va a referirse más bien a productos que se emplean para la protección de las construcciones de unidades en unidades en las que predominan temperaturas entre 600 y 2000 °C, en particular entre 1000 y 1800 °C. De los materiales refractarios el experto en la materia conoce que se basan en seis óxidos básicos refractarios así como carbono y compuestos de carbono refractarios que p.ej. se mencionan y clasifican en “Gerald Routschka/Hartmut Wuthnow, manual práctico “Feuerfeste Werkstoffe”, 5ª edición, editorial Vulkan, (en los sucesivo solo denominado “manual práctico”), pág. 1-7”. Además en el mismo se indican principalmente usos de los productos fabricados a partir de los materiales refractarios.

La invención se ocupa de la fabricación como cerámica gruesa conocida per se de los productos refractarios de acuerdo con el manual práctico, pág. 15-20. En particular los productos refractarios conformados y en particular prensados, que se utilizan en el uso de acuerdo con la invención, van a presentar una resistencia a la compresión en frío adaptada al propósito de aplicación que, en particular, va a ser lo suficientemente alta también para su manejabilidad en y tras su fabricación y también todavía tras los cambios de temperatura. Por lo demás van a garantizar resistencia térmica en temperaturas de aplicación, resistencia a la corrosión, resistencia al choque térmico, buena elasticidad de estructura, ablandamiento por presión adaptado, baja permeabilidad a los gases y alta resistencia a la flexión en caliente.

Además productos, que se utilizan en el uso de acuerdo con la invención, son adecuados como revestimientos de trabajo, es decir revestimiento en el lado del fuego o en el lado del grupo y en este caso han de corresponder a los requisitos respectivos, pero además también presentan una conductibilidad térmica más baja en comparación en cada caso con los productos empleados para ello hasta el momento.

Por el documento DE 10 2006 040 269 B4 se conocen productos refractarios de cerámica gruesa de diferentes materiales refractarios en cada caso que posiblemente puedan emplearse como forro de trabajo, y debido a una elevada porosidad abierta sí que presentan también una conductibilidad térmica relativamente baja. Estos productos conocidos, como también la mayoría de los demás productos de forro de trabajo refractarios conocidos que se encuentran en el mercado con porosidad más baja tienen la propiedad de crecer en cuanto a volumen en el caso de un aumento de temperatura, y de disminuir por lo norma general de manera reversible con la bajada de temperatura siguiente, lo que se comprueba regularmente tras su fabricación y antes de su uso p.ej. según la DIN-EN 993-19. Esta propiedad se denomina también con el térmico “dilatación térmica reversible”. Este comportamiento se contrarresta mediante la instalación de las denominadas juntas de dilatación correspondientes en una mampostería refractaria o en un revestimiento monolítico refractario. (Monolítico significa en el marco de la invención que un revestimiento de una masa fresca que puede trabajarse, sin conformar, p.ej. una masa fresca de hormigón refractario se ha creado *in situ*).

El documento US3992213 divulga el uso de un producto refractario de cerámica gruesa a partir de al menos un material refractario granular.

Sin embargo, la mayoría de los productos refractarios de cerámica gruesa conocidos varían *in situ,* es decir en el empleo en la unidad expuesta al fuego en el caso de oscilaciones de temperatura, su volumen no sólo de manera reversible, sino también irreversible, al tener lugar una denominada contracción posterior irreversible. Esta contracción posterior se basa p.ej. en un sinterizado incompleto, transformaciones de fase o reacciones químicas en un producto conformado o sin conformar.

Mediante la contracción posterior, de la cual resulta una variación de volumen irreversible hasta ahora inevitable se abren las juntas entre los productos refractarios de un revestimiento de una unidad. Esto lleva a aflojamiento e inestabilidad de una mampostería de forro de trabajo o de un revestimiento interior de forro de trabajo o de revestimiento refractario, monolítico. La contracción posterior de productos refractarios se comprueba según la norma DIN-EN 993-10 al determinarse variaciones de longitud irreversibles.

Por el documento EP 1 260 289 A1 se conoce un producto refractario poroso de un material de espinela de aluminato de magnesio que presenta una porosidad del 15 - 22 % en volumen y una distribución de tamaños de

grano de 0 a 0,5 mm con del 30 al 37 % en peso.

El objetivo de la invención es disminuir al menos notablemente la contracción posterior de productos refractarios de cerámica gruesa, que tienden a la contracción posterior, adecuados para forro de trabajo y concretamente sin influencia intolerable de sus propiedades ajustadas en cada caso a la aplicación, como p.ej. la resistencia a la compresión en frío (mecánicamente) predeterminada, la solidez predeterminada *in situ* durante la solicitación térmica y mecánica (termomecánicamente), como la capacidad de resistencia *in situ* frente a un ataque químico (termoquímicamente). En este caso va a garantizarse en particular además una conductibilidad térmica más baja en comparación con revestimientos de forro de trabajo empleados habitualmente hasta el momento que presentan conductibilidad térmica relativamente alta.

Hasta el momento la disminución de la conductibilidad térmica de revestimientos interiores refractarios se realizaba mediante disposiciones de forro de varias capas de capas de trabajo y de aislamiento. Especialmente en unidades móviles como p.ej., hornos tubulares giratorios de cemento, los forros de varias capas son mecánicamente muy sensibles o propensos a la rotura. Además el montaje es laborioso. Con el fin de evitar en el funcionamiento las inseguridades dadas mediante los denominados forros de capas intermedias el montaje de forro de trabajo sin capa de aislamiento no es inusual. Unido a ello sin embargo están temperaturas superiores que cargan el material de un recubrimiento de unidad y perdidas de calor superiores.

Por lo tanto también se divulga crear productos refractarios de cerámica gruesa, conformados en particular mediante prensado, que se utilizan en el uso de acuerdo con la invención, con conductibilidad térmica reducida mediante una porosidad superior, que, tal como se indicó anteriormente son adecuados mecánicamente, termomecánicamente y termoquímicamente como forro de trabajo, y en este caso garantizan al menos propiedades necesarias comparables como productos refractarios de cerámica gruesa con porosidad más baja, estando reducida al menos al mismo tiempo también la contracción posterior.

El objetivo de acuerdo con la invención se consigue mediante las características de la reivindicación 1. Formas de realización ventajosas de la invención se indican en las reivindicaciones dependientes de esta reivindicación.

La divulgación pone a disposición productos refractarios, adecuados como forro de trabajo que, aunque porosos, sin embargo son de volumen más estable en cuanto a la contracción de cocción y contracción posterior que los que se conocían por el estado de la técnica para forros de trabajo. Los productos refractarios, que se utilizan en el uso de acuerdo con la invención, presentan en comparación con el estado de la técnica, p.ej. según el documento DE 10 2006 040 269 B4 porcentajes de grano grueso notablemente reducidos de > 0,5 mm, estando aumentado sin embargo el porcentaje de grano medio de la granulación de 0,1 a 0,5 mm y preferiblemente también el denominado porcentaje de grano en polvo situado por debajo de 0, 1 mm. En el marco de la invención por „grano grueso" deben entenderse intervalos de grano > 0,5 y hasta p.ej. 8, en particular hasta p.ej. 6 mm y por „grano medio" intervalos de grano entre 0,1 y 0,5 mm, siendo el porcentaje < 0,1 mm el porcentaje de grano en polvo o grano fino. Con la estructura de grano, además de las propiedades mencionadas mejoradas novedosas en cuanto a contracción de cocción, contracción posterior y porosidad también está relacionado un comportamiento de mecanización mejorado a partir de la misma de pastas fabricadas a partir de ello, que pueden prensarse o moldearse, que contienen al menos un aglutinante y/o al menos un agente aditivo y/o una sustancia aditiva y/o agua, a partir de las cuales se fabrican los productos refractarios sin cocer y/o cocidos.

Según la invención por tanto un producto refractario de cerámica gruesa conformado, utilizado en el uso de acuerdo con la invención, en particular prensado se caracteriza, independientemente de la composición en el lado del material por una porosidad abierta del 23 % en volumen al 45 % en volumen, en particular del 23 al 29 % en volumen, y una estructura de grano del material refractario creada p.ej. mediante tamizado correspondiente o, en el caso de varios materiales refractarios empleados mezclados, de la mezcla de materiales, en la que el porcentaje de grano medio con una granulación de entre 0,1 y 0,5 mm asciende a del 10 al 55, preferentemente a del 15 al 55, en particular a del 30 al 55, muy especialmente a del 35 al 50 % en peso, siendo el resto de la estructura de grano del producto un porcentaje de grano en polvo y/o un porcentaje de grano grueso. Preferentemente, una estructura de grano de acuerdo con la invención con repartición granulométrica normal del material o, en el caso de materiales refractarios empleados, de la mezcla de materiales tras un tamizado con tamices correspondientes se caracteriza como sigue:

hasta 0,1 mm:	20-61, en particular del 25 al 55 % en peso
0,1 - 0,5 mm: por encima de 0,5 mm hasta p.ej. 8 mm, en particular hasta 6 mm:	30 - 55, en particular del 35 al 50 % en peso 9 - 25, en particular del 10 al 25 % en peso

Los % en peso indicados (en los sucesivo también llamados % en masa) se refieren únicamente a la estructura de grano del material refractario o de la mezcla de materiales refractarios y no a las granulaciones adicionales de constituyentes habituales añadidos adicionalmente en cantidades inferiores de un productos refractario de acuerdo con la invención, como aglutinantes y/o agentes aditivos químicos o sustancias aditivas minerales, como p.ej. antioxidantes, que pueden estar presentes en total en cantidades de como máximo el 10 % en peso.

Los productos refractarios de cerámica gruesa conformados, en particular prensados, a pesar de la elevada porosidad, pueden emplearse como forro de trabajo en una unidad de horno industrial expuesta al fuego como reemplazo de los productos refractarlos habituales empleados hasta el momento, denominados prensados densamente, porque presentan las propiedades de forro de trabajo mecánicas, termomecánicas y termoquímicas necesarias.

Esto es sorprendente, ya que se conoce en general que la mayoría de los productos refractarios de cerámica gruesa habituales conformados y prensados solamente presentan porosidades abiertas de hasta aproximadamente el 21 % en volumen cuando deben garantizarse las propiedades deseadas ajustadas para su utilización (en cuanto a porosidad, véase el manual práctico, pág. 127, tabla 4.43, para porosidad de ladrillos de magnesia-espinela, de espinela, ladrillos de magnesia-circonia y magnesia-óxido de circonio). Estos productos refractarios de cerámica gruesa prensados, conformados habituales se denominan por lo tanto también productos refractarios compactos, en comparación con productos refractarlos aislantes de calor de porosidad más elevada que se denominan ladrillos ligeros refractarios o aislantes de calor y presentan porosidades totales superiores de al menos el 45 % en volumen (manual práctico, pág. 211-214). De manera conocida la porosidad tiene una influencia considerable en las propiedades mecánicas, termomecánicas y termoquímicas de los productos refractarios de cerámica gruesa conformados, Con la porosidad en aumento las propiedades varían normalmente drásticamente (manual práctico, pág. 307, imagen A17).

Es sorprendente que, en el caso de productos refractarlos de cerámica gruesa, conformados utilizados en el uso de acuerdo con la invención, este no sea el caso o no en esta dimensión drástica como se comprobará mediante los ejemplos descritos más adelante.

La estructura de grano que posibilita el ajuste de elevada porosidad abierta en el caso de productos refractarlos de cerámica gruesa conformados utilizados en el uso de acuerdo con la invención, de un relleno refractario mediante prensado en la conformación, garantiza de manera sorprendente también una reducción de la denominada contracción de cocción, que por regla general aparece de manera inevitable durante la cocción cerámica de un producto refractarlo verde conformado o bajo condiciones de cocción cerámicas en el caso de un producto refractario verde conformado de acuerdo con la invención o en el caso de producto monolítico verde sin conformar de acuerdo con la invención, en los que una solicitación de temperatura o la cocción cerámica tiene lugar solamente *in situ* en una unidad de horno industrial en el lado del fuego. Esta contracción de cocción no es la variación de volumen reversible que aparece en oscilaciones de temperatura o la contracción posterior irreversible.

Los productos de forro de trabajo refractarios habituales tienen por regla general una estructura de tamaño de grano típica continua que presenta entre el 20 y el 40 % en peso de la fracción de tamaño de grano de 0,1 a 1 mm (manual práctico, pág. 16, tabla 2,1), situándose la fracción de tamaño de grano según la invención relevante de 0,1 a 0,5 mm en el estado de la técnica por debajo del límite del 30 % en peso, ya que el porcentaje entre 0,5 y 1 mm asciende a más del 10 % en peso.

Para la fabricación de productos refractarios conformados, en particular prensados, que se utilizan en el uso de acuerdo con la invención, se preparan mezclas en intervalos de estructura de grano hallados en el marco de la invención a partir de al menos un material refractario y preferiblemente se mezcla con al menos un aglutinante adecuado para la fabricación para productos refractarios y/o al menos un agente aditivo habitual y/o al menos una sustancia aditiva habitual y/o agua. La masa se da en formas y se prensa, de modo que se forman cuerpos conformados. Las fuerzas de compresión se seleccionan de manera que se alcanza una porosidad que en el producto listo para el uso sin cocer o cocido listo para el uso asciende a al menos el 23 % en volumen, preferiblemente más del 23 % en volumen y hasta el 45 % en volumen. Se ha demostrado que son óptimas fuerzas de compresión de 10 hasta 60, en particular de 10 hasta 40 MPa, es decir fuerzas de compresión relativamente bajas en comparación con fuerzas de compresión de 60 hasta 150 MPa empleadas habitualmente. Aparentemente la repartición granulométrica de las mezclas de material en el intervalo de grano medio entre 0,1 y 0,5 mm, cuya repartición granulométrica de manera conveniente en este intervalo puede ajustarse p.ej. continuamente o p.ej. puede presentar una repartición granulométrica gaussiana, en combinación con los porcentajes de cantidades indicadas de este intervalo de tamaño de grano en la mezcla de estructura de grano global proporciona que pueda formarse en particular durante el prensado el volumen de poros de acuerdo con la invención y que los granos de este intervalo de tamaño de grano garanticen un armazón de apoyo en la estructura del producto de cerámica gruesa conformado de acuerdo con la invención que mediante un apoyo mutuo de los granos proporciona una disminución de la contracción de cocción y/o de la contracción posterior, o al menos contribuye a una disminución considerable de la contracción posterior.

Para los productos refractarios, que se utilizan en el uso de acuerdo con la invención, se emplean p.ej. materiales refractarios como magnesia, dolomía, espinela de aluminato de magnesio, hercinita, forsterita, pleonasto, mineral de cromo, circonia, aluminato de calcio, hexa-aluminato de calcio, materias de primas de alúmina y de aluminosilicato, SiC, arcilla ligadora, en cada caso solos o también en combinación conveniente al menos de dos materiales. De manera especialmente eficaz se logra la invención con materiales refractarios a base de al menos uno de los siguientes materiales: magnesia, dolomía, chamota, andalucita, forsterita, bauxita. De manera especialmente eficaz se logra la invención con al menos uno de los siguientes materiales a base de

magnesia con espinela de aluminato de magnesio
magnesia con hercinita
magnesia con forsterita
magnesia con pleonasto
magnesia con mineral de cromo.

Los productos refractarios de cerámica gruesa conformados se fabrican la mayoría de las veces bajo el uso de aglutinantes adecuados. Ejemplos para ello, indicados con cantidades adicionales habituales incluye la tabla 3.2 en las págs. 28, 29 en el manual práctico. Se ha mostrado en el marco de la invención que las estructuras que se pretenden se ajustan en particular entonces y en particular en el caso de los materiales empelados preferiblemente, cuando se emplea como aglutinante agua y/o al menos un aglutinante de resina sintética empleado habitualmente para productos refractarios, en particular termoendurecible como una resina fenol- formaldehído, o sulfonato de lignina, en cantidades del 3 al 9, en particular del 4 al 6 % en peso, con respecto a la sustancia seca de la mezcla inicial de materiales que van a prensarse para productos prensados conformados, de lo cual se produce una mejor compresibilidad para la fabricación de la estructura que se pretende según la invención con los volúmenes de poro que se pretenden y el armazón de apoyo para granos como soporte, que se reduce intensamente o que evita en particular la contracción posterior, que resulta de la fracción de tamaño de grano de 0,1 a 0,51. Para productos monolíticos estos aglutinantes se emplean de la misma manera con efecto favorable.

Un procedimiento especialmente adecuado para la fabricación de productos refractarios de cerámica gruesa, adecuados como forro de trabajo con contracción posterior muy disminuida, conductibilidad térmica más baja y porosidad más alta en comparación con productos de forro de trabajo compactos convencionales prevé, al menos el empleo de un material granulado en particular con la siguiente estructura de grano:

hasta 0,1 mm:	20-61, en particular del 25 al 55 % en peso
0,1 - 0,5 mm:	3 30 - 55, en particular del 35 al 50 % en peso
por encima de 0,5 mm hasta p.ej. 6 mm o hasta 8 mm:	9 - 25, en particular del 10 al 25 % en peso

El término “grano” o “granos” o “granulado” o “granulación” o “estructura de grano” significa en el marco de la presente invención que el producto se genera como habitualmente a partir de una trituración, p.ej. por molienda o quebrantamiento de mercancía de grano grueso y presenta una forma tridimensional irregular astillosa de los granos en oposición a los gránulos que se forman por la aglomeración de granos al menos de un material refractario en una unidad de granulación y presentan por ello formas tridimensionales redondas, p.ej. en forma de esfera.

Cuando se emplean varios materiales de estructura de granos diferentes se mezclan p.ej. durante 2 a 4 minutos en seco, correspondiéndose después la mezcla a la estructura de grano anterior de acuerdo con la invención.

En el marco de la invención se emplean materiales o mezclas de materiales que también podrían emplearse para la fabricación de productos de forro de trabajo refractarios compactos habituales para el mismo fin.

Al material o la mezcla de materiales se añade de manera conveniente al menos un aglutinante, p.ej. agua y/o alquitrán y/o brea y/o preferiblemente al menos un aglutinante de resina sintética empleado habitualmente para productos refractarios, p.ej. una resina de fenol-formaldehído o resina de furano o novolaca, y/o sulfonato de lignina, en cada caso en cantidades de p.ej., del 3 al 9, en particular del 4 al 6 % en peso con respecto a la sustancia seca de la mezcla inicial de materiales que van a prensarse para productos prensados conformados. Después para la distribución óptima del o de los aglutinantes se mezclan p.ej. durante 3 a 10 minutos. La cantidad de aglutinante y el tipo de mezcla o el mezclador se seleccionan preferiblemente de manera que se aparece un denominado granulado de mezclador a partir de gránulos con diámetros de gránulo p.ej. entre 0,1 y 5 mm, en particular entre 0,5 y 4 mm. Es conveniente añadir a la mezcla durante la granulación agua y/o aglutinante adicional, p.ej., mediante toberas.

Preferiblemente a continuación de esta granulación de mezclador o suprimiendo la granulación de mezclador y únicamente después de una mezcla sencilla con materiales que van a granularse dados en el mezclador se lleva a cabo una denominada granulación de estructura p.ej. en un mezclador de granulación o un tambor granulador o sobre un plato granulador p.ej. durante 3 a 6 minutos, generándose gránulos de estructura con diámetros de gránulo entre 2 y 15 mm, en particular entre 3 y 6 mm.

Los gránulos de la granulación de mezclador o de la granulación se alimentan a un molde para el prensado de una prensa y se prensan con fuerzas de compresión entre 10 y 60, en particular entre 20 y 40 MPa, para dar lugar a cuerpos conformados de manera que se generan cuerpos conformados verdes con densidades aparentes entre 1,80 y 2,80, en particular entre 2,00 y 2,70 g/cm^3, con resistencias a la compresión entre 1,5 y 7, en particular entre 2 y 4 MPa. Preferiblemente se lleva a cabo un secado entre 60 y 200, en particular entre 90 y 140 °C, hasta una humedad residual entre el 0,1 y el 0,6, en particular entre el 0,2 y el 0,5 % en peso, según lo cual pueden ajustarse las resistencias a la compresión indicadas también solamente tras el secado. Estos verdes, en particular ladrillos verdes secados pueden manejarse sin problemas, p.ej. apilarse y tabicarse sin problemas en una unidad industrial que va a exponerse al fuego, p.ej. en un horno industrial de gran volumen. La porosidad que puede ajustarse de manera

controlada mediante la fuerza de compresión se sitúa entre el 23 y el 45 %, en particular entre el 23 y el 29 % en volumen.

La cocción cerámica se realiza entonces *in situ* tras el tabicado en la unidad expuesta al fuego inicialmente en una zona de superficie refractaria y se desplaza paulatinamente hacia el interior tras lo cual se ajustan las propiedades deseadas según la invención en particular en cuanto a contracción y conductibilidad térmica en las zonas cocidas.

Preferiblemente los ladrillos prensados verdes se someten a cocción a modo de cerámica en un horno de cocción cerámica, p.ej. un horno túnel, entre 1200 y 1800, en particular entre 1400 y 1700 °C. En este caso la porosidad no varía o solo de manera irrelevante y puede garantizarse por sello la baja conductibilidad térmica deseada de acuerdo con la invención. La conductibilidad térmica se sitúa p.ej. entre el 10 y el 50, en particular entre el 15 y el 35 % más baja que en los ladrillos de forro de trabajo compactos empleados habitualmente de las mismas composiciones de material con hasta el 21 % en volumen de porosidad abierta. La resistencia a la compresión en frío se sitúa entre 30 y 100, en particular entre 45 y 80 MPa.

Mediante los siguientes ejemplos se aclara en particular la superioridad de los productos de cerámica gruesa que se utilizan en el uso de acuerdo con la invención frente a los productos según el estado de la técnica más cercano según el documento DE 10 2006 040 269 B4 y frente a productos compactos conocidos.

Ejemplo 1

Se fabricaron ladrillos a base de los mismos materiales y la misma composición mineralógica (84 % en peso de magnesia, 16 % en peso de espinela fundida) con el mismo aglutinante en cada caso, concretamente resina fenólica y agua con en cada caso la misma cantidad de aglutinante del 6 % en peso con respecto a la cantidad seca, y en cada caso los mismos parámetros de fabricación que

a) según el documento DE 10 2006 040 289 B4 presentan un porcentaje bajo de granulación > 0,5 mm del 11 % en peso, porcentajes de granulación bajos en el intervalo 0,1 a 0,5 mm del 4 % en peso, así como el 85 % en peso < 0,1 mm y se compactaron con una fuerza de compresión de 40 MPa

b) según la presente invención presentan un porcentaje bajo de granulación > 0,5 mm del 11 % en peso, porcentajes de granulación elevados en el intervalo de 0,1 a 0,5 mm del 37 % en peso, así como el 52 % en peso < 0, 1 mm y se compactaron con una fuerza de compresión de 40 MPa

c) según ladrillos refractarios compactos según el estado de la técnica aplicado la mayoría de las veces presentan un elevado porcentaje de granulación > 0,5 mm del 54 % en peso; porcentajes de granulación en el intervalo de 0,1 a 0,5 mm del 9 % en peso, así como el 37 % en peso < 0,1 mm y se compactaron con una fuerza de compresión de 100 MPa.

Todos los ladrillos se cocieron de manera oxidante a 1600 °C en un horno túnel durante 50 horas. Se determinaron la repartición granulométrica de las mezclas según la norma DIN 66165-1, la contracción de cocción mediante medición, la densidad aparente de acabado mediante medición y pesaje, la porosidad abierta según la norma DIN EN 993-1, la resistencia a la compresión en frío según la norma DIN EN 993-5, la resistencia a la flexión en frío según la norma DIN EN 993- 6, la permeabilidad a los gases según la norma DIN EN 993-4, la variación de longitud irreversible según la norma DIN EN 993-10 durante más de 12 horas a 1400 °C, 1500 °C y 1600 °C. La raíz del cociente de permeabilidad a los gases y porosidad abierta es una medida para la sensibilidad a infiltraciones,

La resistencia al cambio de temperatura se determinó según la norma DIN EN 993-1 1 en aire en el caso de una temperatura de prueba elevada de 1 100 °C. Además los ladrillos se sometieron a una cocción múltiple con el fin de valorar la estabilidad de volumen en el caso de temperaturas de utilización elevadas, al cocerse tras la cocción de fabricación el producto en este caso de manera múltiple en la temperatura de cocción de fabricación y después de cada cocción se determinó el volumen mediante medición.

La figura 1 muestra la repartición granulométrica en el ejemplo 1 para a), b) y c) como curva de acumulaciones.

La siguiente tabla 1 muestra los resultados del ejemplo 1.

Tabla 1: valores de propiedad de ladrillos según a), b) y c)

Denominación:		a)	b)	c)
Compactación	MPa	40	40	90-150
Temperatura de cocción	°C	1600	1600	1600
Densidad aparente de acabado	g/cm^3	2,64	2,63	2,90
Resistencia a la compresión en frío	MPa	72,5	65,3	68,3
Resistencia a la flexión en frío	MPa	6,3	5,2	5,1

(continuación)

Denominación:		a)	b)	c)
Porosidad abierta	% en volumen	25,7	24,6	17,0
Permeabilidad a los gases	nPm	1,6	5,3	3,5
Sensibilidad a infiltraciones	10^{-6} m	2,5	4,6	4,5
Resistencia al cambio de temperatura/aire	ciclos	17	>30	>30
Contracción de cocción	% lin	1,79	0,64	0,30
Variación de longitud irrev. 1400 °C	% lin	-0,23	-0,07	0,00
Variación de longitud irrev. 1500 °C	% lin	-0,35	-0,18	-0,05
Variación de longitud irrev. 1600 °C	% lin	-0,50	-0,32	-0,10

Las características de ladrillo en comparación con los ladrillos compactos convencionales según c) varían en el caso de a), en el que todos los porcentajes de granulación disminuyeron a favor del porcentaje en polvo en la mezcla y la fuerza de compresión en la conformación se rebajó claramente en el sentido de que tras el prensado la densidad aparente de acabado está ajustada de manera significativamente reducida y la porosidad abierta está intensamente elevada. La resistencia a la compresión en frío de estos ladrillos está ligeramente aumentada con respecto a la de los ladrillos compactos, la resistencia a la flexión en frío es más alta. La permeabilidad a los gases y la sensibilidad a infiltraciones están rebajadas. Además de estas variaciones que van a valorarse positivamente la contracción de cocción es claramente alta y también la contracción posterior de la prueba de contracción posterior de los ladrillos es más del doble y se sitúa ya en 1400 °C. Estas variaciones muestran la estabilidad de volumen problemática o insuficiente de los productos según a) en la cocción de fabricación y en la utilización. La resistencia al cambio de temperatura disminuye con respecto a los ladrillos según c) notablemente. La pieza de ensayo se rompe tras 17 ciclos de enfriamiento brusco.

En el caso de acuerdo con la invención de b), en el que partes significativas de los porcentajes de grano grueso y medio disminuidos se desplazaron al intervalo de 0,1 a 0,5 mm, la disminución de la densidad aparente de acabado y el aumento de la porosidad abierta puede compararse a a). Frente a a) la permeabilidad a los gases y la sensibilidad a infiltraciones aumentan, permaneciendo esta última en el intervalo de los productos compactos de acuerdo con c).

La contracción de cocción por el contrario está reducida a más de la mitad frente a a) y la disminución de la contracción posterior es sorprendentemente alta. Frente a c) la resistencia a la compresión en frío y la resistencia a la flexión en frío permanecen además de manera segura en el intervalo típico para ladrillos compactos. La resistencia al cambio de temperatura está con > 30 ciclos de enfriamiento brusco sin rotura al mismo nivel alto que como en el caso de los productos compactos según c).

Un procedimiento de prueba que muestra la estabilidad de volumen de productos refractarios es la determinación del comportamiento de cocción múltiple a 1600 °C. En este caso tras la cocción de fabricación el producto se cuece de manera múltiple repetidamente en la unidad de cocción y determina en cada caso el volumen.

La figura 2 muestra la variación de volumen en la cocción múltiple de ladrillos a), b) y c).

En el caso de ladrillos compactos según c) la variación de volumen con respecto al volumen inicial de los ladrillos tras siete ciclos de cocido adicionales es casi 0 %. Para ladrillos según a) la variación de volumen tras siete ciclos de cocido adicionales asciende ya a más del 4 %. Aparte de que se pierde la elevada porosidad ajustada en los ladrillos en a) y se ajusta de nuevo una conductibilidad térmica más alta no puede alcanzarse una precisión de ajuste de larga duración de revestimientos interiores refractarios a partir de ladrillos refractarios. En el caso de ladrillos de acuerdo con b) la variación de volumen con respecto al volumen inicial de los ladrillos con 1,5 % es notablemente más baja que en el caso de los ladrillos según a), de modo que la ventaja de la baja conductibilidad térmica se mantiene.

Determinación de la conductibilidad térmica en ladrillos según b) y c)

Para confirmar la disminución de la conductibilidad térmica que se pretende en ladrillos más porosos según b) con la estructura de grano de acuerdo con la invención y en ladrillos según c), que se corresponden con los denominados ladrillos de tubo giratorio habituales compactos según el estado de la técnica se llevaron a cabo las determinaciones de conductibilidad térmica según el procedimiento de hilo caliente DIN 993-15 con el siguiente resultado en la tabla 2:

Tabla 2: Resultados de determinaciones de conductibilidad térmica según el procedimiento de hilo caliente en ladrillos según b) y c)

	b)	c)
Conductibilidad térmica a 300 °C [W/(mK)]	5,6	6,7
Conductibilidad térmica a 700 °C [W/(mK)]	3,7	5,1
Conductibilidad térmica a 1000 °C [W/(mK)l	3,0	4,0

Las mediciones se llevaron a cabo a 300 °C, 700 °C y 1000 °C, tabla 2. Los resultados muestran para los ladrillos de acuerdo con la invención según b) valores de conductibilidad térmica notablemente disminuidos. Con respecto a la conductibilidad térmica de c) la conductibilidad térmica de b) a 300 °C está reducida a 16 %, a 700 °C en 27 % y a 1000 C en 25%.

Ejemplo 2

El ejemplo 2 muestra la característica de valores límite de la estructura de granos frente a porcentajes de grano grueso más altos

Como en el primer ejemplo se fabricaron ladrillos a base de 84 % de magnesia y 16 % de espinela fundida que

b) de acuerdo con la invención presentan un porcentaje bajo de granulación > 0,5 mm del 11 % en peso, porcentajes de granulación elevados en el intervalo de 0,1-0,5 mm del 37 % en peso así como el 52 % en peso < 0,1 mm y se compactaron con una fuerza de compresión de 40 MPa (del ejemplo 1), y

d) mediante la variación de la repartición granulométrica de la estructura de grano en los mismos parámetros de fabricación se sitúan fuera del intervalo deseado. La diferencia en la repartición granulométrica se caracteriza por un desplazamiento de porcentajes de grano del intervalo 0,1-0,5 mm al siguiente intervalo de granulación más grueso 0,5-1 mm, de modo que los porcentajes 0,1-0,5 mm con aproximadamente 28 % en peso se sitúan ligeramente por debajo del valor mínimo preferido del 35 % en peso hallado en la invención para esta granulación y por que los porcentajes más gruesos se sitúan con aproximadamente 30 % ligeramente por encima del porcentaje máximo.

Todos los ladrillos se cocieron a 1600 °C y se sometieron a prueba según los ladrillos del primer ejemplo.

La figura 3 muestra la repartición granulométrica para b) y d) representada como curva de acumulaciones.

La siguiente tabla 3 muestra los resultados del ejemplo 2.

Tabla 3: Valores de propiedad de ladrillos según b) y d)

Denominación:		b)	d)
Compactación	MPa	40	40
Temperatura de cocción	°C	1600	1600
Densidad aparente de acabado	g/cm^3	2,63	2,78
Resistencia a la compresión en frío	MPa	65,3	72,4
Resistencia a la flexión en frío	MPa	5,2	5,1
Porosidad abierta	% en volumen	24,6	20,5
Permeabilidad a los gases	nPm	5,3	3,5
Sensibilidad a infiltraciones	10^{-6} m	4,6	4,7
Resistencia al cambio de temperatura/aire	ciclos	>30	>30
Contracción de cocción	% lin	0,64	0,72
Variación de longitud irrev. 1400 °C	% lin	-0,07	0,00
Variación de longitud irrev. 1500 °C	% lin	-0,18	-0,08
Variación de longitud irrev. 1600 °C	% lin	-0,32	-0,31

La densidad aparente de acabado de d) es claramente alta condicionada por las diferencias en la repartición granulométrica frente a b). La porosidad abierta baja a 20,5 % en volumen y se sitúa por tanto en el intervalo de productos compactos según el estado de la técnica y por debajo del intervalo exigido para la porosidad abierta, tabla 3. La sensibilidad a infiltraciones, a pesar de un ligero aumento, es comparable con la de los productos compactos en el caso c) del ejemplo 1. También las resistencias se ajustan a de nuevo a las de los productos refractarios compactos habituales, siendo la contracción de cocción elevada frente a los ladrillos compactos según c) del ejemplo 1 y ligeramente elevada frente a ladrillos de acuerdo con la invención de acuerdo con b). La contracción posterior de

d) se sitúa como en otros productos compactos solamente a temperaturas superiores, pero en el caso de una porosidad abierta notablemente más baja, a 1600 °C es comparable a la contracción posterior de b). La resistencia al cambio de temperatura es buena.

El comportamiento de los ladrillos según la invención con porosidad superior y optimizados en cuanto a su estabilidad de volumen según b) en la prueba de cocción múltiple es comparable con el de los productos más compactos según d) la figura 4.

Ejemplo 3

El ejemplo 3 muestra resultados en el caso de una porosidad adicionalmente aumentada y la variación de la estructura de grano entre la del diámetro de grano inferior de 0,1 mm así como la del diámetro de grano superior de 0,5 mm del porcentaje de grano medio.

Se fabricaron ladrillos a base de las mismas materias primas y de la misma composición mineralógica con 84 % magnesia y 16 % de espinela fundida, que

a1) según el documento DE 10 2006 040 269 B4 presentan un porcentaje bajo de granulación > 0,5 mm del 11 % en peso, porcentajes de granulación bajos en el intervalo de 0,1 -0,5 mm del 4 % en peso así como el 85 % en peso < 0,1 mm y se compactaron con una fuerza de compresión de solamente 10 MPa, con el fin de ajustar una porosidad superior en el producto acabado, y

e) de acuerdo con la invención presentan un porcentaje bajo de granulación > 0,5 mm del 11 % en peso, porcentajes de granulación elevados en el intervalo de 0,1 -0,5 mm del 48 % en peso, situados en este caso principalmente entre 0,1 -0,2 mm. El porcentaje < 0,1 mm es del 35 % en peso. Estos ladrillos se compactaron además con una fuerza de compresión de 40 MPa, y

f) de acuerdo con la invención presentan un porcentaje bajo de granulación > 0,5 mm del 11 % en peso, porcentajes de granulación elevados en el intervalo de 0,1-0,5 mm del 50 % en peso, situados en este caso principalmente entre 0,3 -0,5 mm. El porcentaje < 0,1 mm es del 34 % en peso. También estos ladrillos se compactaron con una fuerza de compresión de 40 MPa.

Todos los ladrillos se cocieron a 600 °C y se sometieron a prueba de acuerdo con los ladrillos del primer ejemplo.

La figura 5 muestra la repartición granulométrica para a1), e) y f) representada como curva de acumulaciones.

Las características de ladrillo en comparación con los ladrillos según a) varían en el caso de a1), en el que la fuerza de compresión bajó a 10 MPa en el sentido de que la densidad aparente de acabado se reduce a 2,45 g/cm^3 y la porosidad abierta sube a 29,2 % en volumen, tabla 4. La sensibilidad a infiltraciones de a1) se aumenta con respecto a los ladrillos según a) del ejemplo 1. Durante la cocción de fabricación los ladrillos están contraídos en aproximadamente 1,9 %. La resistencia a la compresión en frío de estos ladrillos con aproximadamente 45 MPa, la resistencia a la flexión en frío ha disminuido solo ligeramente a 5,2 MPa. En el caso de pruebas de crecimiento posterior/contracción posterior a 1400 °C, 1500 °C y 1600 °C aparecen variaciones de longitud irreversibles permanentes de -0,12 % lin -0,36 % lin y -0,67 % lin e indican con respecto a a) una estabilidad de volumen del producto disminuida adicionalmente. También la resistencia al cambio de temperatura se reduce visiblemente a 8 ciclos de enfriamiento brusco hasta la rotura.

En el caso de acuerdo con la invención de e), en el que partes significativas de los porcentajes de grano grueso disminuidos se desplazan al intervalo de 0,1 -0,5 mm y en la parte predominante se representan mediante granos entre 0,1 -0,2 mm, aparece en el caso de una fuerza de compresión invariable de 40 MPa una disminución de la densidad aparente de acabado en 2,50 g/cm^3 y la porosidad abierta elevada del 28,5 % es comparable con la de a1). La sensibilidad a infiltraciones empieza a aumentar. La contracción de cocción no se aumenta de manera diferente a a1) con 0,56 %. La estabilidad de volumen es claramente alta frente a a1), lo cual se indica mediante una aparición de la contracción posterior solamente a temperatura más elevada y valores de contracción posterior más bajos en el caso de variación de longitud irreversible. En la determinación de la resistencia al cambio de temperatura no aparece en este caso ninguna rotura hasta > 30 ciclos de enfriamiento brusco.

Tabla. 4: Valores de propiedad de ladrillos según a1), e) y f).

Denominación:		a1)	e)	f)
Compactación	MPa	10	40	40
Temperatura de cocción	°C	1600	1600	1600
Densidad aparente de acabado	g/cm^3	2,45	2,50	2,64
Resistencia a la compresión en frío	MPa	44,7	52,8	54,4
Resistencia a la flexión en frío	MPa	5,2	5,8	5,3
Porosidad abierta	% en volumen	29,2	28,5	23,8
Permeabilidad a los gases	nPm	4,9	11,6	20,5
Sensibilidad a infiltraciones	10^{-6} m	4,1	6,4	9,3
Resistencia al cambio de temperatura/aire	ciclos	8	>30	>30
Contracción de cocción	% lin	1,94	0,56	0,29
Variación de longitud irrev. 1400 °C	% lin	-0,12	-0,00	0,00
Variación de longitud irrev. 1500 °C	% lin	-0,36	-0,13	-0,09
Variación de longitud irrev. 1600 °C	% lin	-0,67	-0,25	-0,15

En el caso adicional de acuerdo con la invención de f), en el que partes significativas de los porcentajes de grano grueso y medio disminuidos se desplazaron al intervalo de 0,1 -0,5 mm y en este caso se representan en la parte predominante mediante granos entre 0,3-0,5 mm aparece en el caso de una fuerza de compresión invariable de 40 MPa una disminución de la densidad aparente de acabado en 2,64 g/cm^3 y el aumento de la porosidad abierta en 23,8 % es más bajo que a1) y e). Sin embargo se sitúa notablemente más alto que en los productos compactos y por tanto en el intervalo de acuerdo con la invención. La sensibilidad a infiltraciones en los ladrillos según f) es alta. La contracción de cocción baja a 0,29 % lin. La variación de longitud irreversible de este producto más poroso disminuye otra vez y es comparable con la de productos compactos según c) del ejemplo 1. Lo mismo se aplica para la resistencia al cambio de temperatura.

La figura 6 muestra la variación de volumen en el caso de cocción múltiple de ladrillos según a1), e) y f).

La variación de volumen en la cocción múltiple en el caso de los ladrillos porosos ajenos a la invención según a1) está marcada por una intensa contracción. Con respecto al volumen inicial del producto acabado tras 7 ciclos de cocido adicionales se pierde aproximadamente el 5 % en volumen, la figura 6. En el caso de porosidad abierta comparable en el estado de producto acabado de e) este producto pierde solamente porcentajes de volumen bajos y tras 7 ciclos de cocido adicionales está contraído solamente en aproximadamente el 1,6 % en volumen. También los ladrillos más porosos según la invención según f) muestran la estabilidad de volumen ventajosa y tras 7 ciclos de cocido adicionales pierden incluso solo aproximadamente el 0,6 % en volumen.

Ejemplo 4

En los primeros ejemplos 1 a 3 se explicaron las ventajas de la estructura de grano de acuerdo con la invención para ladrillos de magnesia-espinela. Para comprobar la eficacia de la invención en productos de otros materiales refractarios se fabricaron por ejemplo ladrillos a base de 84 % en masa magnesia sinterizada rica en hierro en combinación con 16 % en masa de pleonasto fundido y ladrillos a base de chamota y a base de andalucita. En la fabricación de los dos últimos a añadió a la mezcla arcilla ligadora (5 %), tal como es habitual en ladrillos.

Los ladrillos de los diferentes materiales refractarios fueron provistos como en el ejemplo 1 en cada caso con reparticiones granulométricas a), b) y c), la figura 1 del ejemplo 1. En este caso

a) según el documento DE 10 2006 040 269 B4 fueron provistos de un bajo porcentaje de granulación > 0,5 mm del 11 % en peso, con bajos porcentajes de granulación en el intervalo de 0,1 a 0,5 mm del 4 % en peso, así como el 85% en peso <0,1 mm y se compactaron con una fuerza de compresión de 40 MPa,

b) según la presente invención fueron provistos de un bajo porcentaje de granulación > 0,5 mm del 11 % en peso, elevados porcentajes de granulación en el intervalo de 0,1 a 0,5 mm del 37 % en peso, así como el 52 % en peso <0,1 mm y se compactaron también con una fuerza de compresión de 40 MPa,

c) según ladrillos refractarios compactos según el estado de la técnica aplicado la mayoría de las veces fueron provistos de un elevado porcentaje de granulación > 0,5 mm del 54 % en peso; porcentajes de granulación en el intervalo de 0,1 a 0,5 mm del 9 % en peso, así como el 37 % en peso < 0,1 mm y se compactaron en cada caso con fuerza de compresión típica del producto.

En la tabla 5 están indicadas fuerzas de compresión y temperaturas de cocción así como los resultados de las determinaciones de la densidad aparente de acabado mediante medición y pesaje, de la porosidad abierta según la norma DIN EN 993-1, de la resistencia a la compresión en frío según la norma DIN EN 993-5, la resistencia a la flexión en frío según la norma DIN EN 993-6, la permeabilidad a los gases según la norma DIN EN 993-4, la variación de longitud irreversible según la norma DIN EN 993-10 durante más de 12 horas a 1300° C, 1400° C y 1500° C la resistencia al cambio de temperatura según la norma DIN EN 993-11 en aire en el caso de una temperatura de prueba elevada de 1200 °C y la raíz del cociente de permeabilidad a los gases y porosidad abierta como medida para la sensibilidad a infiltraciones.

Tab. 5: Propiedades de ladrillos de magnesia-pleonasto a base de magnesia sinterizada rica en hierro', ladrillos de chamota y andalucita, en cada caso según a), b) y c)

Denominación		Magnesia sinterizada con pleonasto rica en hierro			Chamota con 5% de arcilla ligadora			Andalucita con 5% de arcilla ligadora		
		a)	b)	c)	a)	b)	c)	a)	b)	c)
Compactación	MPa	40	40	150	40	40	90	40	40	115
Temperatura de cocción	°C	1450	1450	1450	1400 °C	1400	1400	1450	1450	1450
Densidad aparente de acabado	g/m^3	2,23	2,40	3,09	1,95	2,04	2,21	2,13	2,21	2,57
Resistencia a la compresión en frío	MPa	33,9	39,9	97,3	33,3	39,7	53,7	100,4	90,2	111,8
Resistencia a la flexión en frío	MPa	4,2	3,5	5,5	4,5	5,5	6,1	14,4	12,8	15,8
Porosidad abierta	% en volumen	32,1	27,6	14,5	29,3	26,6	17,3	26,6	24,5	12,4
Permeabilidad da los gases	nPm	4,1	3,9	3,9	1,9	2,3	1,9	1,7	2,1	2,4
Sensibilidad a infiltraciones	10^{-6} m	3,6	3,8	5,2	2,6	2,9	3,3	2,3	2,9	4,4
Resistencia al cambio de temperatura /aire	ciclos	5	>30	>30	>30	>30	>30	4	>30	>30
Contracción de cocción	% lin	0,62	0,30	0,21	1,80	1,10	0,78	0,20	-0,09	-0,08
Variación de longitud irreversible 1300 °C	% lin	0,00	0,02	-0,03	-0,04	-0,04	-0,03	0,00	0,00	0,03
Variación de longitud irreversible "1400 °C	% lin	-0,04	-0,02	-0,05	-1,47	-0,62	-0,12	-0,07	-0,02	0,00
Variación de longitud irreversible 1500 °C	% lin	-0,63	-0,16	-0,10	-3,60	-1,83	-1,30	-0,85	-0,31	-0,09

ES 2 724 006 T3

Ladrillos de magnesia-pleonasto a base de magnesia sinterizada rica en hierro;

Los ladrillos según a) según el documento DE 10 2006 040 269 B4 se diferencian de los ladrillos compactos según c) por una densidad aparente de acabado de 2,23 g/cm^3 más baja y una porosidad abierta aumentada en 32,1 % en volumen. La resistencia a la compresión en frío baja a 38,9 MPa y la resistencia a la flexión en frío a 4., MPa, La sensibilidad a infiltraciones se reduce a 3,6 μm. Unido con el aumento de la porosidad abierta la contracción de cocción se triplica a 0,62 % lin. La variación de longitud irreversible se caracteriza por una contracción posterior a partir de 1500 °C de temperatura de prueba, que asciende a 6 veces frente a c). La resistencia al cambio de temperatura está intensamente reducida a 5 ciclos de enfriamiento brusco hasta la rotura de la pieza de ensayo. Estos ladrillos no son resistentes a los cambios de temperatura.

Los ladrillos con estructura de grano de acuerdo con la invención según b) poseen una densidad aparente de acabado de 2,40 g/cm^3, frente a c) su porosidad abierta se ha duplicado. La resistencia a la compresión en frío es de 39,9 MPa y la resistencia a la flexión en frío 3,5 MPa. La sensibilidad a infiltraciones se reduce en este caso a 3,8 μm. Condicionado por la estructura de grano de acuerdo con la invención se aumenta la contracción de cocción solo ligeramente en 0,3 % lin y también la variación de longitud irreversible muestra con -0,16 % lin un aumento notablemente más débil de la contracción posterior que los ladrillos según a). En la determinación de la resistencia al cambio de temperatura no aparecía ninguna rotura en hasta 30 ciclos de enfriamiento brusco.

Ladrillos de chamota:

En comparación con los valores de propiedad de c) los ladrillos de chamota tiene según a) una densidad aparente de acabado disminuida de 1,95 g/cm^3, la porosidad abierta está aumentada en 29,3 % en volumen. La resistencia a la compresión en frío baja a 33,3 MPa y la resistencia a la flexión en frío a 4,5 MPa. La sensibilidad a infiltraciones se reduce a 2,6 μm. Unido con el aumento de la porosidad abierta se aumenta la contracción de cocción en 1,8 % lin. La variación de longitud irreversible se caracteriza por una notable contracción posterior a partir de 1400 °C de temperatura de prueba con -1,47 % lin, en la siguiente temperatura de prueba de 1500 °C más alta se aumenta la contracción posterior intensamente a -3,6 % lin. En la determinación de la resistencia al cambio de temperatura no aparecía ninguna rotura en hasta 30 ciclos de enfriamiento brusco.

Los ladrillos de chamota con estructura de grano de acuerdo con la invención según b) poseen una densidad aparente de acabado de 2,04 g/cm^3, frente a c) su porosidad abierta es elevada y asciende a 26,6 % en volumen. La resistencia a la compresión en frío es de 39,7 MPa y la resistencia a la flexión en frío de 5,5 MPa. La sensibilidad a infiltraciones se reduce en este caso a 2,9 μm. Condicionado por la estructura de grano de acuerdo con la invención la contracción de cocción es solo 1,1 % lin y la variación de longitud irreversible muestra con -0,62 % lin una contracción posterior más ventajosa que los ladrillos según a). A 1500 °C se aumenta la variación de longitud irreversible a -1,88 % y permanece con ello notablemente más baja que en el caso de ladrillos según a). En la determinación de resistencia al cambio de temperatura no aparecía ninguna rotura hasta 30 ciclos de enfriamiento brusco.

Ladrillos de andalucita:

Las propiedades de ladrillos de andalucita reflejan la transformación de fase mineralógica de la materia prima principal. Condicionado por la formación de mullita de la andalucita la contracción de cocción de los ladrillos compactos según c) es negativa, los ladrillos compactos crecen 0,8 % lin. En el caso de los ladrillos según a) el crecimiento resultante de la transformación de fase se compensa en exceso mediante un sinterizado más intenso del material que contiene grano fino, los ladrillos se contraen en 0,2 % lin. La densidad aparente de acabado se reduce a 2,13 g/cm^3 y la porosidad abierta sube a 26,6 % en volumen. La resistencia a la compresión en frío es de 100,4 MPa y la resistencia a la flexión en frío es de 14,4 MPa. La sensibilidad a infiltraciones se reduce a 2,5 μm. Una contracción posterior significativa aparece a partir de 1500 °C con un valor en la variación de longitud irreversible de -0,85 lin.- %. La resistencia al cambio de temperatura con 4 ciclos de enfriamiento brusco hasta la rotura es mala.

Los ladrillos de andalucita de acuerdo con la invención según b) permanecen en el intervalo de la dilatación de cocción, su densidad aparente de acabado se reduce a 2,21 g/cm^3 y la porosidad abierta sube a 24,5 % en volumen. La resistencia a la compresión en frío es de 90,2 MPa y la resistencia a la flexión en frío es de 12,8 MPa. La contracción posterior aparece a partir de 1500 °C con un valor en la variación de longitud irreversible de -0,31 % lin que está reducido notablemente frente a a). La sensibilidad a infiltraciones se reduce a 2,9 μm. En la determinación de la resistencia al cambio de temperatura no aparece una rotura hasta 30 ciclos de enfriamiento brusco.

Todos los ladrillos de acuerdo con la invención según b) muestran independientemente de la selección de material las características de porosidad abierta superior notablemente frente a los productos compactos según c) y sensibilidad a infiltraciones invariable o reducida, modificándose las contracciones de cocción y variaciones de longitud irreversibles que aparecen en una medida notablemente más reducida que en el caso de ladrillos más porosos según a). Las pérdidas drásticas en el caso de la resistencia al cambio de temperatura como en los ladrillos

según a) no aparecen en el caso de los ladrillos de acuerdo con la invención según b). Las resistencias permanecen para los ladrillos de magnesia fundida-pleonasto, ladrillos de chamota y los ladrillos de andalucita, como también para los ladrillos de magnesia-espinela mencionados en los ejemplos 1 a 3, en el intervalo de valores típicos de producto.

Los 4 ejemplos no limitan la invención a los materiales indicados, sino que indican que la invención se logra independientemente del material refractario.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un producto refractario de cerámica gruesa de al menos un material refractario granulado, en donde el producto es un producto monolítico cerámico, cocido o sin cocer, conformado, en particular prensado, fabricado en una fábrica de cerámica o creado por el usuario,
y en donde el producto presenta una porosidad abierta de entre el 23 y el 45 % en volumen, en particular de entre el 23 y el 29 % en volumen, y una estructura de grano del material refractario en la que el porcentaje de grano medio con tamaños de grano de entre 0,1 y 0,5 mm asciende a del 10 al 55 % en peso, especialmente a del 35 al 50 % en peso, siendo el resto de la estructura de grano un porcentaje de grano en polvo con tamaños de grano de hasta 0,1 mm y un porcentaje de grano grueso con tamaños de grano por encima de 0,5 mm,
en una unidad industrial, por ejemplo en un horno industrial de gran volumen, como revestimiento refractario en el lado del fuego del mismo.

2. Uso según la reivindicación 1,
caracterizado por que el producto contiene al menos un aglutinante conocido *per se* para productos refractarios, en particular en cantidades de hasta el 9 % en peso, preferiblemente de hasta el 6 % en peso, y/o al menos un agente aditivo conocido *per se* para productos refractarios, en particular en cantidades de hasta el 10 % en peso, preferiblemente de hasta el 6 % en peso, y/o al menos una sustancia aditiva conocida *per se* para productos refractarios, en particular en cantidades de hasta el 10 % en peso, preferiblemente de hasta el 6 % en peso.

3. Uso según la reivindicación 2,
caracterizado por que
el producto contiene como aglutinante agua y/o alquitrán y/o brea y/o preferiblemente al menos un aglutinante de resina sintética empleado habitualmente para productos refractarios, p.ej. una resina fenol-formaldehído o de furano o de novolaca, y/o sulfonato de lignina.

4. Uso según una o varias de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado por que
el producto está cocido a modo de cerámica o sin cocer o recocido y sin cocer.

5. Uso según una o varias de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado por que
el producto está presente en forma de un cuerpo conformado sin cocer, verde, prensado y
presenta densidades aparentes de entre 1,80 y 2,80, en particular de entre 2,00 y 2,70 g/cm^3, así como resistencias a la compresión de entre 1,5 y 7, en particular de entre 2 y 4 MPa, y p.ej. una humedad residual de entre el 0,1 y el 0,6, en particular de entre el 0,2 y el 0,5 % en peso.

6. Uso según una o varias de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado por que
el producto está cocido a modo de cerámica y presenta una resistencia a la compresión en frío de entre 30 y 100, en particular de entre 45 y 80 MPa.

7. Uso según una o varias de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado por que
el material del producto al menos es un material del siguiente grupo:

magnesia, dolomía, espinela de aluminato de magnesio, hercinita, forsterita, pleonasto, mineral de cromo, circonia, aluminato de calcio, hexa-aluminato de calcio, materia prima de alúmina y/o de aluminosilicato, SiC, arcilla ligadora, en particular del siguiente grupo de magnesia, dolomía, chamota, andalucita, forsterita, bauxita, de manera muy particular del siguiente grupo
magnesia con espinela de aluminato de magnesio
magnesia con hercinita
magnesia con forsterita
magnesia con pleonasto
magnesia con mineral de cromo.

8. Uso según una o varias de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado por que
para la fabricación del producto al menos un material refractarlo granulado, que presenta un porcentaje de grano medio según la reivindicación 1, grano en polvo residual y grano grueso se mezclan en un mezclador con un aglutinante conocido *per se* para productos refractarios y a partir de ello se forma, mediante un proceso de granulación, un granulado de mezclador formado por gránulos,
y los gránulos se alimentan a un molde para el prensado de una prensa y se prensan con fuerzas de compresión de entre 10 y 60, en particular de entre 20 y 40 MPa, en una prensa para dar lugar a cuerpos conformados que presentan densidades aparentes de entre 1,80 y 2,80, en particular de entre 2,00 y 2,70 g/cm^3, y resistencias a la compresión de entre 1,5 y 7, en particular de entre 2 y 4 MPa.

9. Uso según la reivindicación 8,
caracterizado por que
se generan gránulos de mezclador con diámetros de entre 0,1 y 5, en particular de entre 0,5 y 4 mm.

10. Uso según las reivindicaciones 8 y/o 9,
caracterizado por que
a partir de los gránulos del granulado de mezclador, o directamente a partir del al menos un material refractarlo sin previa granulación de mezclador, se genera mediante una granulación de estructura un granulado de estructura formado por gránulos con diámetros de entre 2 y 15, en particular de entre 3 y 6 mm.

11. Uso según una o varias de las reivindicaciones 8 a 10,
caracterizado por que
se emplea al menos un aglutinante según la reivindicación 3.

12. Uso según una o varias de las reivindicaciones 8 a 11,
caracterizado por que
antes o durante la granulación
se añade al menos un agente aditivo conocido *per se* para productos refractarios, en particular en una cantidad de hasta el 10, preferiblemente de hasta el 6 % en peso, y/o al menos una sustancia aditiva conocida *per se* para productos refractarios, en particular en una cantidad de hasta el 10, preferiblemente de hasta el 6 % en peso.

13. Uso según una o varias de las reivindicaciones 8 a 12,
caracterizado por que
los cuerpos conformados se secan, en particular se someten a recocido a entre 60 y 200 °C, en particular a entre 90 y 140 °C, hasta una humedad de < 0,6 % en peso, en particular de entre el 0,2 y el 0,5 % en peso.

14. Uso según una o varias de las reivindicaciones 8 a 13,
caracterizado por que
para el producto al menos se emplea un material refractario del siguiente grupo:

magnesia, dolomía, espinela de aluminato de magnesio, hercinita, forsterita, pleonasto, mineral de cromo, circonia, aluminato de calcio, hexa-aluminato de calcio, materia prima de alúmina y/o de aluminosilicato, SiC, arcilla ligadora, en particular del siguiente grupo de magnesia, dolomía, chamota, andalucita, forsterita, bauxita, de manera muy particular del grupo
magnesia con espinela de aluminato de magnesio
magnesia con hercinita
magnesia con forsterita
magnesia con pleonasto
magnesia con mineral de cromo.

15. Uso según una o varias de las reivindicaciones 8 a 14,
caracterizado por que
los cuerpos conformados se someten a cocción a modo de cerámica en el intervalo de temperatura de entre 1200 °C y 1800 °C, en particular de entre 1400 °C y 1700 °C.

16. Uso según una o varias de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado por que
el producto se usa como revestimiento refractario en el lado del fuego en una instalación de horno de cemento, un horno de cuba para calcinar o un horno tubular giratorio para calcinar, un horno de calentamiento o un horno para generar energía.

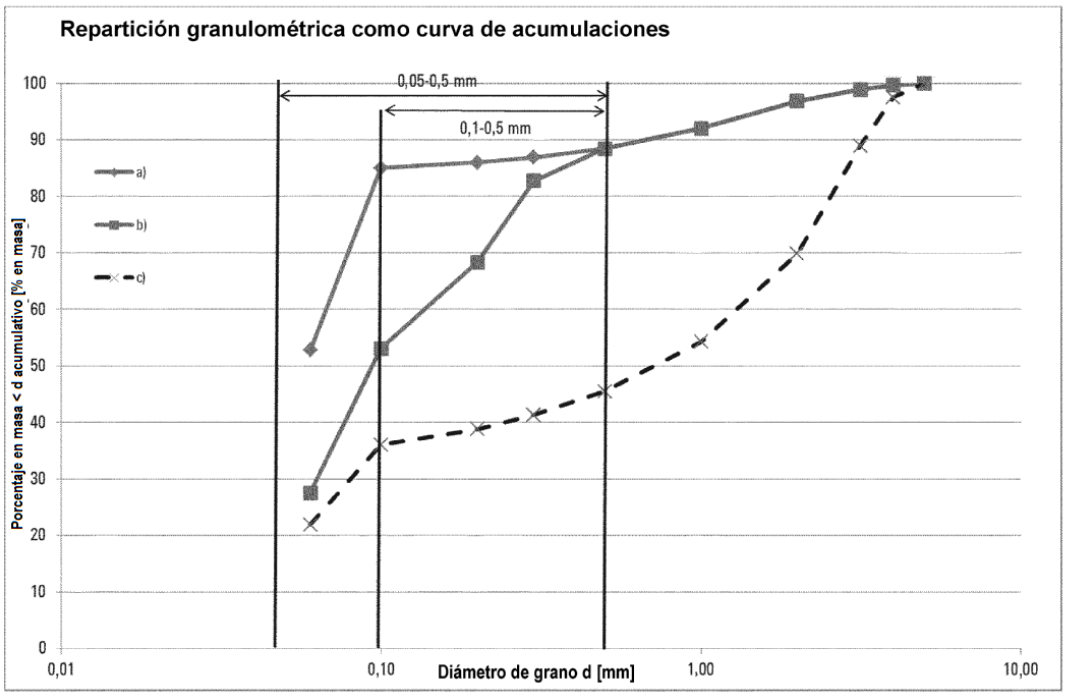
Repartición granulométrica como curva de acumulaciones
0,05-0,5 mm
0,1-0,5 mm
a)
b)
c)
Porcentaje en masa < d acumulativo [% en masa]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0,01
0,10
1,00
10,00
Diámetro de grano d [mm]

Fig. 1

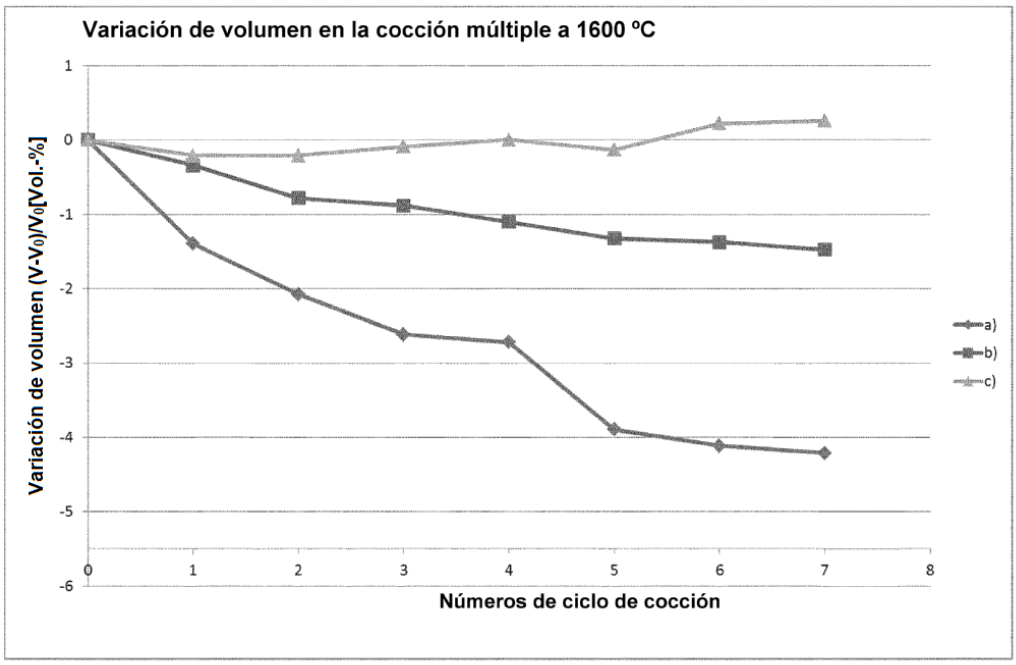
Variación de volumen en la cocción múltiple a 1600 ºC
Variación de volumen (V-V0)/V0[Vol.-%]
1
0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
0
1
2
3
4
5
6
7
8
Números de ciclo de cocción
a)
b)
c)

Fig. 2

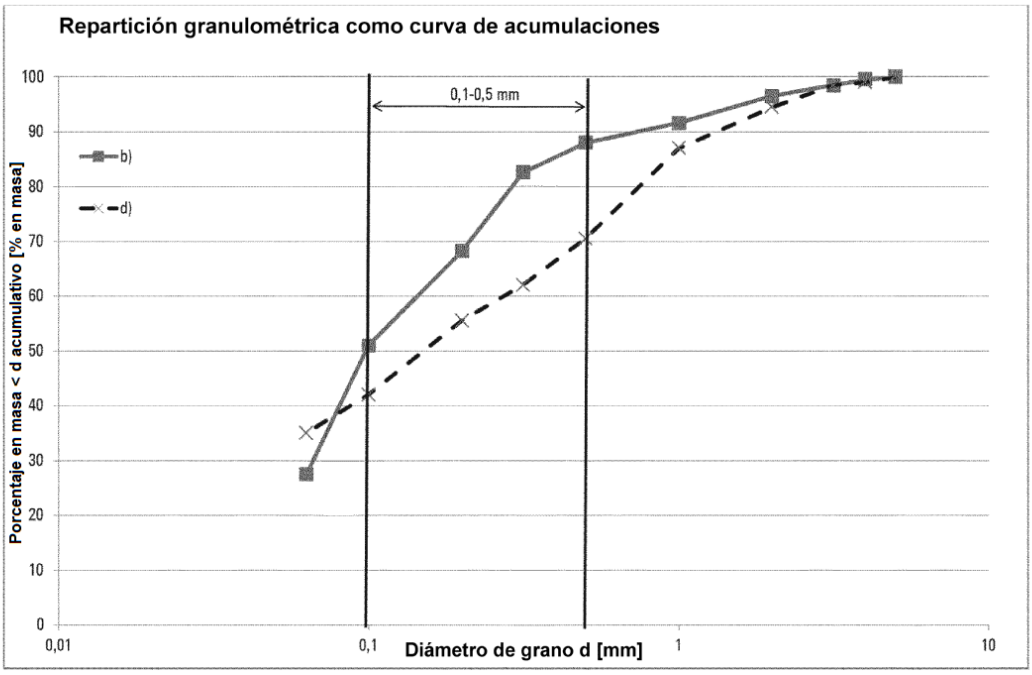
Repartición granulométrica como curva de acumulaciones
Porcentaje en masa < d acumulativo [% en masa]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0,1-0,5 mm
b)
d)
0,01
0,1
1
10
Diámetro de grano d [mm]

Fig. 3

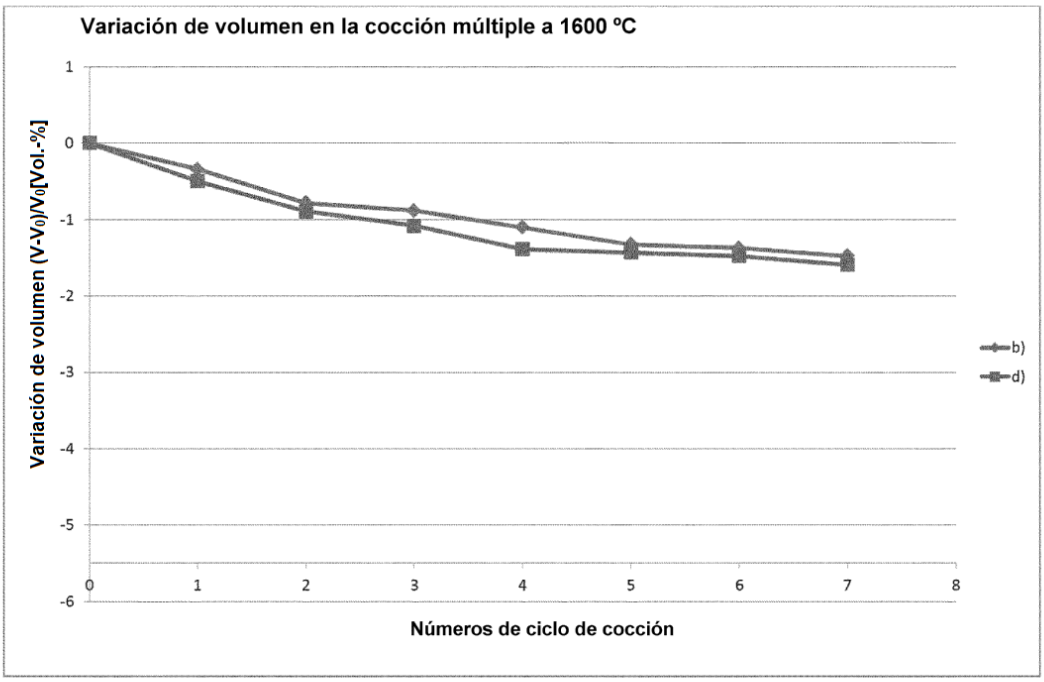
Variación de volumen en la cocción múltiple a 1600 °C
Variación de volumen (V-V0)/V0[Vol.-%]
1
0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
0
1
2
3
4
5
6
7
8
b)
d)
Números de ciclo de cocción

Fig. 4

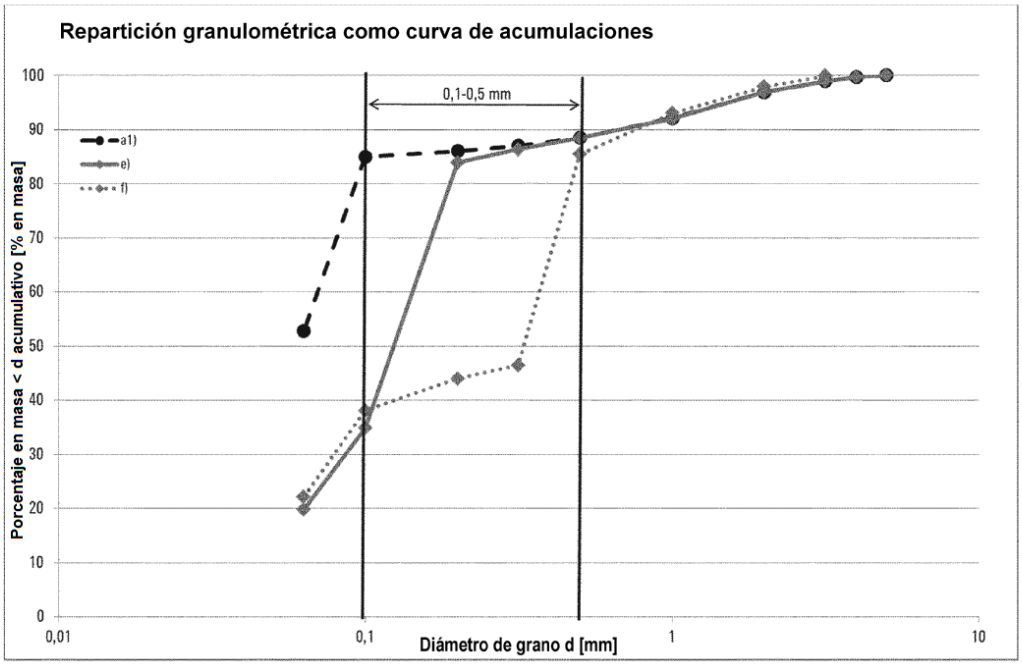
Repartición granulométrica como curva de acumulaciones
Porcentaje en masa < d acumulativo [% en masa]
Diámetro de grano d [mm]
0,1-0,5 mm
a1)
e)
f)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0,01
0,1
1
10

Fig. 5

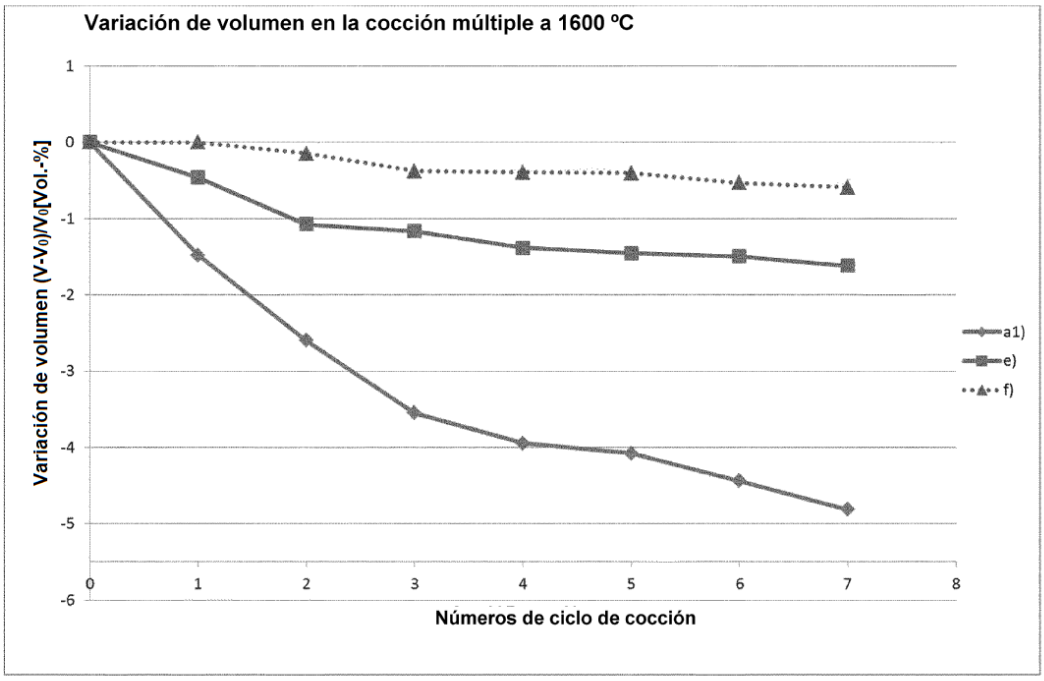
Variación de volumen en la cocción múltiple a 1600 ºC
Variación de volumen (V-V0)/V0[Vol.-%]
Números de ciclo de cocción
a1)
e)
f)
1
0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
0
1
2
3
4
5
6
7
8

Fig. 6