

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 800 155**

51 Int. Cl.:

C04B 35/01	(2006.01) C04B 35/465	(2006.01)
C04B 35/03	(2006.01) C04B 35/48	(2006.01)
C04B 35/043	(2006.01) C04B 35/66	(2006.01)
C04B 35/101	(2006.01)	
C04B 35/105	(2006.01)	
C04B 35/111	(2006.01)	
C04B 35/185	(2006.01)	
C04B 35/20	(2006.01)	
C04B 35/443	(2006.01)	
C04B 35/462	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2017** **E 17194673 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020** **EP 3466903**

54 Título: **Mezcla para la fabricación de un producto refractario, procedimiento para la fabricación de un producto refractario, un producto refractario así como el uso de una materia prima sintética**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.12.2020

73 Titular/es:
**REFRACTORY INTELLECTUAL PROPERTY
GMBH & CO. KG (100.0%)
Wienerbergstrasse 11
1100 Wien, AT**

72 Inventor/es:
**MAJCENOVIC, CHRISTIAN;
GEITH, MARTIN;
NILICA, ROLAND y
NIEVOLL, JOSEF**

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 800 155 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Mezcla para la fabricación de un producto refractario, procedimiento para la fabricación de un producto refractario, un producto refractario así como el uso de una materia prima sintética

5 La invención se refiere a una mezcla para la fabricación de un producto refractario, a un procedimiento para la fabricación de un producto refractario, a un producto refractario así como el uso de una materia prima sintética.

10 El término "producto refractario" en el sentido de la invención designa tanto productos refractarios cerámicos (o sea sinterizados) como también productos refractarios con enlace de carbono, en particular en cada caso con una temperatura de aplicación superior a 600 °C y preferentemente materiales refractarios de acuerdo con la norma DIN 51060:2000-6, o sea materiales con un punto de caída de los conos superior a SK 17. La determinación del punto de caída de los conos puede realizarse en particular de acuerdo con la norma DIN EN 993-12:1997-06.

15 Con una "mezcla" se designa como es sabido una composición de uno o varios componentes o bien materias primas, mediante las cuales por medio de un tratamiento con temperatura, o sea por ejemplo por medio de una cochura cerámica para la fabricación de un producto refractario sinterizado, puede producirse un producto refractario.

20 Tal como todos los productos cerámicos, presentan también los productos refractarios, en particular productos cerámicos refractarios, por regla general una alta fragilidad. Una alta fragilidad de productos refractarios puede conducir sin embargo a propiedades refractarias empeoradas de los productos, en particular por ejemplo a una estabilidad frente al cambio de temperatura reducida de los productos. Por el estado de la técnica se conocen, por tanto, tecnologías para reducir la fragilidad de un producto refractario, para mejorar mediante esto su estabilidad frente al cambio de temperatura. Así se conoce por ejemplo reducir la fragilidad de productos refractarios mediante los denominados agentes elastificadores, que se integran en la matriz del producto, y mejorar mediante esto la estabilidad frente al cambio de temperatura. El modo de acción de estos agentes elastificadores se basa en que éstos presentan otro comportamiento de dilatación térmica distinto del componente base del producto refractario, de modo que durante la cochura cerámica del producto y su enfriamiento posterior se producen tensiones entre el agente elastificador y el componente base. Mediante esto se forman microgrietas en el producto, que en el caso de una carga mecánica del producto compensan una parte de la energía de rotura, mediante lo cual puede reducirse el riesgo de una rotura por fragilidad del producto. Sin embargo, es desventajoso en el uso de los agentes elastificadores conocidos que la fragilidad del producto refractario no puede reducirse mediante esto con frecuencia en el alcance deseado. Es desventajoso además que se haya predeterminado la diferencia en el comportamiento de dilatación térmica entre el componente base por un lado y el agente elastificador por otro lado en particular debido al comportamiento de dilatación térmica dado del agente elastificador y por tanto no puedan ajustarse con frecuencia en el alcance deseado las tensiones necesarias para la formación de microgrietas entre el agente elastificador y el componente base.

40 El documento WO 2011/011470 A1 describe una mezcla a base de óxido de aluminio, que comprende fibras cerámicas, y que puede usarse como mortero o recubrimiento.

La invención se basa en el objetivo de facilitar una mezcla, mediante la cual pueda fabricarse un producto refractario con una baja fragilidad o bien con una alta estabilidad frente a cambio de temperatura. Además, la invención se basa en el objetivo de facilitar una mezcla de este tipo que presente un agente elastificador, mediante el cual pueda reducirse la fragilidad del producto refractario que puede fabricarse a partir de la mezcla o bien pueda elevarse su estabilidad frente al cambio de temperatura. Además, la invención se basa en el objetivo de facilitar una mezcla de este tipo que presente un agente elastificador de este tipo, mediante el cual pueda reducirse la fragilidad del producto refractario que puede fabricarse a partir de la mezcla en un alcance deseado o bien pueda elevarse su estabilidad frente al cambio de temperatura en un alcance deseado.

50 Otro objetivo de la invención consiste en facilitar un producto refractario con una fragilidad baja o bien una alta estabilidad frente al cambio de temperatura.

Otro objetivo de la invención consiste en facilitar un procedimiento para la fabricación de un producto refractario de este tipo.

55 De acuerdo con la invención se consigue el objetivo proporcionando una mezcla para la fabricación de un producto refractario, que comprende los siguientes componentes:

60 un componente base de al menos una materia prima cerámica refractaria, que está constituida en al menos el 50 % en masa por MgO; así como
al menos una materia prima sintética con las siguientes características:
la materia prima sintética está constituida por cuerpos, presentando los cuerpos las siguientes características:

65 Los cuerpos están constituidos por granos sinterizados entre sí de al menos una materia prima cerámica refractaria, presentando los cuerpos una proporción de minerales arcillosos inferior al 10 % en masa, con respecto a la masa total de los cuerpos;

los cuerpos presentan una relación de (espesor):(anchura):(longitud) de (1):(≥ 1 y $\leq$ longitud):(≥ 3).

Ha resultado sorprendente de acuerdo con la invención que tales cuerpos de granos sinterizados entre sí actúan en un producto refractario como agente elasticador, mediante los cuales puede reducirse significativamente la fragilidad en un producto refractario fabricado a partir de una mezcla de este tipo. Esta reducción de la fragilidad del producto refractario o bien la mejora de su estabilidad frente al cambio de temperatura se muestra en particular en un módulo de elasticidad significativamente reducido (módulo E) de un producto de este tipo. Así, un producto refractario que se ha fabricado a partir de una mezcla que comprende la materia prima sintética de acuerdo con la invención de cuerpos sinterizados presenta un módulo E significativamente reducido en comparación con un producto refractario de este tipo, que se ha fabricado a partir de una correspondiente mezcla, sin embargo sin una materia prima sintética de este tipo de cuerpos sinterizados.

El modo de acción exacto de los cuerpos como agente elasticador aún no está claro definitivamente. La parte inventora supone que debido a la geometría individual y la composición de los cuerpos durante la cocción de una mezcla que comprende cuerpos de este tipo se establecen campos de tensión locales alrededor de los cuerpos, que conducen a microgrietas en el producto refractario fabricado a este respecto, lo que reduce la fragilidad del producto.

Ante este hecho se obtiene como resultado otra ventaja esencial de la mezcla de acuerdo con la invención. Así puede ajustarse el alcance de las microgrietas formadas por los cuerpos en el producto refractario mediante el ajuste individual de la estructura así como de la geometría de los cuerpos. A diferencia del estado de la técnica, en la que se han formado agentes elasticadores por regla general de una materia con un comportamiento de dilatación térmica predeterminado, puede ajustarse el alcance de la acción de los cuerpos como agentes elasticadores en un producto fabricado a partir de la mezcla de acuerdo con la invención con ello individualmente mediante la geometría y/o composición de los cuerpos.

De acuerdo con la invención se determinó sin embargo también que pueden empeorarse las propiedades refractarias de un producto refractario fabricado a partir de una mezcla que comprende cuerpos sinterizados, en particular puede empeorarse la alta refractariedad de un producto de este tipo. Así se muestran en particular valores empeorados para el ablandamiento por presión de un producto de este tipo, cuando la composición de los cuerpos se encuentra en el sentido de que éstos forman fases de fusión ya a temperaturas de aplicación proporcionalmente bajas del producto. En este sentido se determinó de acuerdo con la invención que los cuerpos debían presentar una proporción de minerales arcillosos inferior al 10 % en masa, de modo que los cuerpos, a temperaturas proporcionalmente bajas, o sea en particular ya a temperaturas por debajo de 1.400 °C y aún más preferentemente 1.450 °C, no forman cantidades de fases de baja fusión, que alteran negativamente la estabilidad frente a la temperatura.

Por minerales arcillosos se entienden en el presente documento en particular aluminosilicatos, en particular minerales arcillosos del grupo de caolín, en particular caolinita. Para no empeorar las propiedades refractarias de un producto refractario fabricado a partir de la mezcla de acuerdo con la invención en cuanto a su ablandamiento por presión, está previsto en este sentido que los cuerpos presenten una proporción de minerales de arcilla inferior al 10 % en masa y de manera especialmente preferente una proporción de minerales arcillosos que se encuentre lo más próxima posible a una proporción del 0 % en masa, o sea más preferentemente por debajo del 9, aún más preferentemente por debajo del 5 % en masa, aún más preferentemente por debajo del 3 % en masa, aún más preferentemente por debajo del 1 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de los cuerpos.

De acuerdo con la invención se determinó que se empeoran en particular las propiedades refractarias de un producto refractario fabricado a partir de la mezcla de acuerdo con la invención en cuanto a su ablandamiento por presión, cuando los cuerpos presentan una proporción del mineral arcilloso mullita. De acuerdo con la invención está previsto por tanto preferentemente que los cuerpos presenten una proporción de mullita por debajo del 7 % en masa, más preferentemente por debajo del 3 % en masa y aún más preferentemente por debajo del 1 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de los cuerpos.

Igualmente para mantener la proporción de fases de fusión formadas posiblemente en los cuerpos lo más baja posible, puede estar previsto que los cuerpos presenten una proporción de SiO₂ por debajo del 30 % en masa, con respecto a la masa total de los cuerpos, más preferentemente por debajo del 20, aún más preferentemente por debajo del 10 % en masa, aún más preferentemente por debajo del 5 % en masa, aún más preferentemente por debajo del 3 % en masa y aún más preferentemente el 1 % en masa.

Igualmente para mantener la proporción de fases de fusión en los cuerpos lo más baja posible, puede estar previsto que los cuerpos presenten una proporción de fases de vidrio por debajo del 10 % en masa, con respecto a la masa total de los cuerpos, aún más preferentemente por debajo del 5 % en masa, aún más preferentemente por debajo del 3 % en masa, aún más preferentemente por debajo del 2 y aún más preferentemente el 1 % en masa.

Finalmente puede estar previsto, igualmente para mantener la proporción de fases de fusión en los cuerpos lo más baja posible, que los cuerpos presenten una masa total de álcalis, en particular una masa total de Na₂O, K₂O y Li₂O, por debajo del 3 % en masa, con respecto a la masa total de los cuerpos, aún más preferentemente por debajo del 2 y aún más preferentemente por debajo del 1 % en masa.

Los cuerpos de la mezcla de acuerdo con la invención están constituidos por granos sinterizados entre sí de al menos una materia prima cerámica refractaria. Cada cuerpo representa con ello un cuerpo sinterizado independiente, que está formado en cada caso por granos sinterizados entre sí de una o varias materias primas cerámicas refractarias.

- 5 Estos cuerpos sinterizados representan una materia prima sintética, que presenta la mezcla de acuerdo con la invención para la reducción de la fragilidad de un producto refractario fabricado a partir de ésta.

Básicamente pueden estar formados los cuerpos de granos sinterizados entre sí de al menos una materia prima cerámica refractaria discrecional. Preferentemente, los cuerpos comprenden granos sinterizados entre sí de al menos una las siguientes materias primas cerámicas refractarias: magnesia, espinela, corindón, zirconia, forsterita, mena de cromo, corindón de zirconio, mullita de zirconio, titanato de aluminio, titanato de magnesio o titanato de calcio. Según una forma de realización, los cuerpos comprenden granos sinterizados entre sí de las materias primas cerámicas refractarias designadas previamente en al menos el 90 % en masa, más preferentemente en al menos el 95 o también en el 100 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de los cuerpos.

La magnesia (MgO) puede encontrarse en los cuerpos en forma al menos de una de las materias primas magnesia sinterizada o magnesia fundida. En el caso de la "espinela" se trata de al menos un mineral del grupo de las espinelas. En particular puede encontrarse la espinela en los cuerpos en forma al menos de uno de los minerales espinela de magnesia ($MgAl_2O_4$), herzinita ($FeAl_2O_4$), galaxita ($MnAl_2O_4$), cromita ($FeCr_2O_4$), pleonasto ($(Mg, Fe)(Al, Fe)_2O_4$), picrocromita ($MgCr_2O_4$), hausmannita (Mn_3O_4), magnetita (Fe_3O_4) o gahnita ($ZnAl_2O_4$). El corindón puede encontrarse en los cuerpos en forma al menos de una de las materias primas corindón fundido, corindón sinterizado u óxido de aluminio calcinado. La zirconia (ZrO_2) puede encontrarse en los cuerpos completa o parcialmente estabilizada, por ejemplo estabilizada mediante al menos uno de los óxidos CaO , MgO o Y_2O_3 .

En particular, los cuerpos pueden comprender granos sinterizados entre sí de al menos una las siguientes materias primas cerámicas refractarias: magnesia, espinela o corindón, preferentemente espinela de magnesia, herzinita o corindón, de manera especialmente preferente espinela de magnesia, herzinita o corindón sinterizado, y concretamente de manera preferente en cada caso en al menos el 90 % en masa, más preferentemente en al menos el 95 % en masa o también en el 100 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de los cuerpos.

De manera correspondiente a las materias primas designadas anteriormente, pueden comprender los cuerpos al menos una de las siguientes fases minerales: periclase (MgO), espinela de magnesia, herzinita, galaxita, cromita, pleonasto, picrocromita, hausmannita, magnetita o gahnita, corindón (Al_2O_3), zirconia, forsterita, corindón de zirconio, mullita de zirconio, titanato de aluminio, titanato de magnesio o titanato de calcio. En particular, los cuerpos pueden comprender las fases minerales designadas previamente en al menos el 90 % en masa, más preferentemente en al menos el 95 % en masa, aún más preferentemente en al menos el 98 % en masa y aún más preferentemente en al menos el 99 % en masa o también en el 100 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de los cuerpos.

Según una forma de realización preferente está previsto que los cuerpos comprendan al menos una de las fases minerales periclase, espinela de magnesia, herzinita o corindón, de manera especialmente preferente espinela de magnesia, herzinita o corindón, y concretamente de manera preferente en cada caso en al menos el 90 % en masa, más preferentemente en al menos el 95 % en masa y por ejemplo también en el 100 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de los cuerpos.

Los cuerpos presentan una relación de (espesor):(anchura):(longitud) de (1):(≥ 1 y $\leq$ longitud):(≥ 3). Con otras palabras: La anchura del cuerpo es mayor o igual al espesor del cuerpo e inferior o igual a la longitud del cuerpo; además es la longitud del cuerpo mayor o igual al triple del espesor del cuerpo.

Los cuerpos presentan con ello esencialmente una geometría en forma de pasador o una geometría en forma de placa. Si los cuerpos presentan esencialmente una geometría en forma de pasador o una geometría en forma de placa de este tipo, depende de la relación de la anchura con respecto al espesor y la longitud de los cuerpos. Si la anchura es igual o sólo insignificantlymente mayor que el espesor del cuerpo, el cuerpo presenta esencialmente una forma de pasador. Si la anchura es, por el contrario, mayor y en particular sólo insignificantlymente menor o igual a la longitud del cuerpo, el cuerpo presenta esencialmente una forma de placa.

Según una forma de realización preferente, los cuerpos presentan una relación de (espesor):(anchura):(longitud) de (1):(1 a 5):(3 a 5), siendo la anchura, como se explicó anteriormente, menor o igual a la longitud del cuerpo.

De acuerdo con la invención ha resultado que los cuerpos, con la relación de acuerdo con la invención de espesor con respecto a anchura con respecto a longitud desarrollan de manera especialmente eficaz su acción elastificadora en particular a partir de una longitud de 1 mm. Los inventores suponen que los cuerpos forman, sólo a partir de aproximadamente esta longitud, un campo de tensión suficiente alrededor de los cuerpos, que conduce a microgrietas en el producto refractario. Además se estableció de acuerdo con la invención que los cuerpos a partir de esta longitud pueden puentear macrogrietas en el producto, que podrían conducir al daño o incluso a la destrucción del producto, de manera eficaz a partir de una longitud de aproximadamente 1 mm. En este sentido, los cuerpos pueden inhibir o incluso impedir una extensión de grietas en el producto, que podrían conducir al daño del mismo. Además ha resultado

de acuerdo con la invención que los cuerpos, a partir de una longitud de aproximadamente 30 mm en la fabricación de un producto refractario con el uso de los cuerpos, se rompen fácilmente, de modo que los cuerpos ya no se encuentran con una longitud definida en la mezcla así como el producto refractario fabricado a partir de ésta. Ante este hecho, los cuerpos según una forma de realización preferente presentan una longitud en el intervalo de 1 a 30 mm. En este sentido pueden presentar los cuerpos preferentemente una longitud de como máximo 30 mm, más preferentemente de como máximo 25 mm, aún más preferentemente de como máximo 20 mm y aún más preferentemente de como máximo 15 mm. Además, los cuerpos pueden presentar preferentemente una longitud de al menos 1 mm, más preferentemente una longitud de al menos 2 mm, aún más preferentemente de al menos 3 mm, aún más preferentemente de al menos 5 mm, aún más preferentemente de al menos 8 mm y aún más preferentemente de al menos 10 mm. De manera especialmente preferente, los cuerpos presentan una longitud en el intervalo de 3 a 15 mm y de manera muy especialmente preferente una longitud en el intervalo de 5 a 15 mm.

De acuerdo con la invención ha resultado que la acción de los cuerpos como agente elastificador puede depender en particular de la relación de su longitud con respecto al diámetro de grano de los granos de las materias primas del componente base. De acuerdo con la invención ha resultado a este respecto que los cuerpos desarrollan su acción como agentes formadores de microgrietas y con ello como agente elastificador en particular de manera especialmente ventajosa cuando el componente base de al menos una materia prima cerámica refractaria se encuentra en forma de grano y los cuerpos presentan una longitud que corresponde al menos a la longitud del diámetro de grano promedio de los granos más grandes del componente base. Con otras palabras: Los cuerpos presentan al menos la longitud del diámetro de grano promedio de los granos más grandes del componente base.

El diámetro de grano promedio de los granos más grandes del componente base puede determinarse en particular de acuerdo con la norma DIN EN ISO 13383-1:2016-11.

De acuerdo con la invención ha resultado que los cuerpos desarrollan su acción como agente elastificador en particular de manera ventajosa en un producto refractario cuando éstos se encuentran en una proporción en volumen específica en la mezcla o bien el producto fabricado a partir de la misma. En este sentido puede estar previsto que los cuerpos se encuentren en la mezcla en una proporción en el intervalo del 0,5 al 30 % en volumen, con respecto al peso total de la mezcla. En este sentido puede estar previsto que los cuerpos se encuentren en la mezcla en una proporción en volumen de al menos el 0,5 % en volumen, con respecto al volumen total de la mezcla, más preferentemente en una proporción en volumen de al menos el 1 % en volumen, aún más preferentemente de al menos el 1,5 % en volumen y aún más preferentemente en una proporción en volumen de al menos el 2 % en volumen. Además puede estar previsto que los cuerpos se encuentren en la mezcla en una proporción en volumen de como máximo 30 % en volumen, con respecto al volumen total de la mezcla, más preferentemente en una proporción en volumen de como máximo el 25 % en volumen, aún más preferentemente de como máximo el 20 % en volumen y aún más preferentemente en una proporción en volumen de como máximo el 15 % en volumen. En este sentido, los cuerpos pueden encontrarse en la mezcla preferentemente en una proporción en el intervalo del 1 al 20 % en volumen, más preferentemente en una proporción en volumen en el intervalo del 1 al 15 % en volumen y aún más preferentemente en una proporción en volumen en el intervalo del 2 al 15 % en volumen, en cada caso con respecto al volumen total de la mezcla. De acuerdo con la invención ha resultado que los cuerpos no pueden desarrollar su acción como agente elastificador o sólo en extensión insignificante cuando éstos se encuentran por debajo de las proporciones en masa designadas anteriormente en la mezcla o bien el producto fabricado a partir de ésta. Además ha resultado de acuerdo con la invención que la formación de microgrietas mediante los cuerpos en el producto puede llegar a ser extensa cuando los cuerpos se encuentran en la mezcla por encima de las proporciones designadas anteriormente. Mediante una formación de microgrietas demasiado extensa puede empeorarse, sin embargo, la resistencia del producto.

En tanto que las indicaciones realizadas en el presente documento en % en volumen se refieran al volumen total de la mezcla, es el volumen total de la mezcla el volumen aparente de la mezcla.

El componente base puede encontrarse en la mezcla en una proporción en volumen en el intervalo del 70 al 99,5 % en volumen, con respecto al volumen total de la mezcla. En este sentido, el componente base puede encontrarse en la mezcla por ejemplo en un volumen de como máximo el 99,5 % en volumen, con respecto a la masa total de la mezcla, más preferentemente en una proporción en masa de como máximo el 99 % en volumen, aún más preferentemente en una proporción en volumen de como máximo el 98,5 % en volumen y aún más preferentemente en una proporción en volumen de como máximo el 98 % en volumen. Preferentemente, el componente base puede encontrarse en la mezcla en una proporción en volumen en el intervalo del 80 al 99 % en volumen, más preferentemente en una proporción en volumen en el intervalo del 85 al 99 % en volumen y aún más preferentemente en una proporción en volumen en el intervalo del 85 al 98 % en volumen, en cada caso con respecto al volumen total de la mezcla.

En el caso concreto, siempre que no se indique lo contrario, las indicaciones realizadas en el presente documento con respecto a las proporciones en volumen o proporciones en masa de un componente, que se refieren al volumen total o la masa total de la mezcla, se refieren al volumen total o bien a la masa total de la mezcla sin posible proporción en volumen o en masa de carbono libre, que puede presentar la mezcla igualmente. El carbono libre puede encontrarse como es sabido en particular en forma de grafito, hollín o soportes de carbono similares.

Puede estar previsto que los cuerpos y el componente base sumen el 100 % en masa, o sea la masa total de la mezcla. En esta forma de realización, la mezcla además del componente base y los cuerpos con ello - además de posibles proporciones de carbono libre - no presenta ningún otro componente.

- 5 Según una forma de realización está previsto que la mezcla además del componente base y los cuerpos presente otros componentes en una proporción en volumen por debajo del 10 % en volumen, con respecto al volumen total de la mezcla, más preferentemente por debajo del 9 % en volumen, aún más preferentemente por debajo del 5 % en volumen y aún más preferentemente por debajo del 1 % en volumen.
- 10 En tanto que la mezcla sirva para la fabricación de un producto cerámico refractario sinterizado, puede estar previsto en particular que la mezcla presente proporciones de carbono libre por debajo del 10 % en masa, con respecto a la masa total de la mezcla sin el carbono libre, más preferentemente por debajo del 5 % en masa y aún más preferentemente por debajo del 1 % en masa.
- 15 En tanto que la mezcla sirva para la fabricación de un producto cerámico refractario sinterizado, puede estar previsto de manera correspondiente que los cuerpos y el componente base sumen hasta al menos el 90 % en masa, más preferentemente hasta el 95 % en masa y aún más preferentemente hasta al menos el 99 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de la mezcla.
- 20 En tanto que la mezcla sirva para la fabricación de un producto refractario unido a carbono o para la fabricación de un producto refractario con una unión mixta (o sea con unión cerámica y unión de carbono), puede estar previsto en particular que la mezcla presente proporciones de carbono libre hasta como máximo el 30 % en masa, con respecto a la masa total de la mezcla sin el carbono libre, preferentemente una proporción en el intervalo del 1 al 30 % en masa, más preferentemente en una proporción en el intervalo del 3 al 30 % en masa.
- 25 En tanto que la mezcla sirva para la fabricación de un producto refractario unido a carbono o para la fabricación de un producto refractario con una unión mixta, puede estar previsto que los cuerpos, el componente base y el carbono libre sumen hasta al menos el 90 % en masa, más preferentemente hasta el 95 % en masa y aún más preferentemente hasta al menos el 99 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de la mezcla.
- 30 De acuerdo con la invención, el componente base puede comprender al menos una de las siguientes materias primas cerámicas refractarias: magnesita, dolomita, espinela (en particular espinela de magnesita), corindón, forsterita, cromita, corindón de cromo, magnesita-cromita o mullita, y concretamente de manera preferente en al menos el 90 % en masa, más preferentemente en al menos el 95, aún más preferentemente en al menos el 99 % en masa o también en el 100 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total del componente base.
- 35 Preferentemente puede estar previsto en particular que el componente base comprenda aquéllas materias primas debido a las cuales es altamente refractario un producto cerámico refractario fabricado a partir de la mezcla de acuerdo con la invención. En este sentido puede estar previsto en particular que el componente base no comprenda las materias primas forsterita y/o mullita o sólo en bajo alcance. En este sentido, el componente base puede comprender preferentemente también al menos una de las siguientes materias primas cerámicas refractarias: magnesita, dolomita, espinela (en particular espinela de magnesita), corindón, cromita, corindón de cromo o magnesita-cromita, más preferentemente magnesita, dolomita, espinela de magnesita o corindón, más preferentemente magnesita y aún más preferentemente magnesita sinterizada, y concretamente de manera preferente en cada caso en al menos el 90 % en masa, aún más preferentemente en al menos el 95 % en masa, aún más preferentemente en al menos el 98 % en masa y aún más preferentemente en al menos el 99 % en masa o también en el 100 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total del componente base.
- 40 En tanto que el componente base se encuentre en forma de magnesita, puede encontrarse ésta en forma al menos de una de las materias primas magnesita sinterizada o magnesita fundida. En tanto que el componente base se encuentre en forma de dolomita, puede encontrarse ésta por ejemplo en forma al menos de una de las materias primas dolomita sinterizada o dolomita fundida. En tanto que el componente base se encuentre en forma de corindón, puede encontrarse éste en forma al menos de una de las materias primas corindón fundido, corindón sinterizado u óxido de aluminio calcinado.
- 50 Puede estar previsto que el componente base esté constituido exclusivamente por materias primas básicas, o sea por materias primas a base de MgO, o sea en particular por al menos una de las siguientes materias primas cerámicas refractarias: magnesita, dolomita, espinela (en particular espinela de magnesita) o forsterita.
- 55 El componente base está constituido en al menos el 50 % en masa, con respecto a la masa total del componente base, por MgO, más preferentemente en al menos el 60, aún más preferentemente en al menos el 70 % en masa, aún más preferentemente en al menos el 80 % en masa y aún más preferentemente en al menos el 90 % en masa.
- 60 El componente base o bien las materias primas del componente base se encuentran preferentemente en forma granular, o sea en forma de granos. En el caso de estos granos se trata en particular de granos individuales, o sea no sinterizados entre sí.
- 65

Preferentemente está previsto que los granos del componente base presenten un diámetro de grano máximo, o sea granos con un diámetro de grano promedio de como máximo 10 mm. El diámetro de grano promedio de los granos más grandes de las materias primas, por las que está constituido el componente base, asciende según una forma de realización a como máximo 10 mm, más preferentemente como máximo 8 mm, aún más preferentemente como máximo 6 mm y aún más preferentemente como máximo 5 mm. El diámetro de grano promedio de los granos más grandes se ha determinado de acuerdo con la norma DIN EN 623-3:2003.

Como cada producto refractario, los cuerpos de la mezcla de acuerdo con la invención presentan también una determinada estructura.

Además forma también el componente base de la mezcla de acuerdo con la invención - mediante una cochura de la mezcla de acuerdo con la invención - una determinada estructura.

De acuerdo con la invención se entiende por el término "estructura" en el sentido de la definición habitual de este término en el sector de la cerámica tanto el tipo y cantidad de las fases como también su tamaño, forma, orientación y distribución en el producto cerámico.

Preferentemente está previsto de acuerdo con la invención que el componente base así como los cuerpos se encuentren en la mezcla de manera que en un producto refractario fabricado a partir de la mezcla mediante una cochura la zona del producto formada por el componente base por un lado y las zonas del producto formadas por los cuerpos por otro lado se diferencian en cuanto a su respectiva estructura. Con otras palabras: En un producto refractario fabricado mediante una cochura de la mezcla de acuerdo con la invención presenta la zona formada por el componente base una estructura distinta de las zonas formadas por los cuerpos.

De acuerdo con la invención se determinó que no sólo la geometría de los cuerpos puede tener una influencia sobre su actividad como agente elastificador, sino también su estructura. A este respecto se determinó que los cuerpos en un producto refractario fabricado a partir de la mezcla de acuerdo con la invención formaban microgrietas tanto más intensas, o sea actuaban tanto más intensamente como agente elastificador, cuanto más intensamente se diferenciaba la estructura de los cuerpos de la estructura de la zona formada por el componente base. Por este motivo puede estar previsto que los cuerpos presenten una estructura distinta de una estructura que se forma por el componente base tras una cochura de la mezcla de acuerdo con la invención en un producto refractario fabricado a partir de la misma. Para conseguir este objetivo, están a disposición para el experto numerosas posibilidades por el estado de la técnica. En particular, el experto sabe que se forma la estructura de un producto refractario dependiendo del tipo y la naturaleza de las materias primas usadas para la formación de la estructura, o sea en particular del tipo de las materias primas usadas, su respectiva proporción en masa así como su respectivo tamaño de grano.

El objeto de la invención es también un procedimiento para la fabricación de un producto refractario, que comprende las siguientes características:

- facilitación de una mezcla de acuerdo con la invención;
- cochura de la mezcla para dar un producto refractario.

La mezcla de acuerdo con la invención, facilitada para el procedimiento de acuerdo con la invención puede mezclarse, por ejemplo en un dispositivo de mezclado, por ejemplo en una mezcladora de circulación forzada. Mediante esto es posible un mezclado profundo de los cuerpos así como de las materias primas del componente base, de modo que los cuerpos estén distribuidos de manera irregular y de manera uniforme por el volumen de la mezcla y con ello también por el volumen del producto refractario que puede fabricarse a partir de la mezcla. Antes y/o durante el mezclado de la mezcla puede añadirse a esta un aglutinante habitual, en particular un aglutinante verde, por ejemplo sulfonato de lignina. Este aglutinante verde puede servir en particular para conferir a un cuerpo verde moldeado a partir de la mezcla una resistencia verde.

La mezcla, dado el caso mezclada, puede moldearse por ejemplo mediante prensado para dar un cuerpo moldeado, un denominado cuerpo verde.

El cuerpo verde puede secarse, por ejemplo en una unidad de secado, por ejemplo en un horno de secado.

La mezcla, dado el caso moldeada para dar un cuerpo verde y dado el caso secada, puede someterse a cochura a continuación para dar un producto refractario. La cochura puede realizarse en particular en un horno.

En tanto que la mezcla de acuerdo con la invención sirva para la fabricación de un producto cerámico refractario, se realiza la cochura como cochura de sinterización, en la que se sinterizan entre sí los componentes de la mezcla. La cochura de la mezcla puede realizarse a las temperaturas adecuadas para una sinterización de los componentes de la mezcla. Éstas se seleccionan dependiendo del tipo y la naturaleza de los componentes de la mezcla. Por ejemplo puede realizarse la cochura a temperaturas en el intervalo entre 1.400 y 1.600 °C.

En tanto que la mezcla de acuerdo con la invención sirva para la fabricación de un producto unido a carbono refractario, se realiza la cochura de manera que el carbono de la mezcla forma una unión de carbono, que une entre sí los componentes de la mezcla. La cochura de la mezcla puede realizarse a las temperaturas adecuadas para la formación de una unión de carbono. Éstas se seleccionan dependiendo del tipo y la naturaleza de los componentes de la mezcla.

5 Por ejemplo puede realizarse la cochura a temperaturas en el intervalo entre 1.400 y 1.600 °C en atmósfera reductora.

Tras la cochura de la mezcla puede enfriarse ésta. Tras el enfriamiento se obtiene un producto refractario.

10 El objeto de la invención es también un producto refractario, que puede estar fabricado en particular mediante un procedimiento de acuerdo con la invención, y que comprende las siguientes características:

una primera zona de granos unidos entre sí de al menos una materia prima cerámica refractaria, comprendiendo la primera zona periclasa; así como
segundas zonas, presentando las segundas zonas las siguientes características:

15 las segundas zonas están constituidas por granos sinterizados entre sí de al menos una materia prima cerámica refractaria, en el que las segundas zonas presentan una proporción de minerales arcillosos inferior al 10 % en masa, con respecto a la masa total de las segundas zonas;
las segundas zonas presentan una relación de (espesor):(anchura):(longitud) de (1):(> 1 y < longitud):(>3); las
20 segundas zonas están dispuestas sin orden en la primera zona;
la primera zona por un lado y las segundas zonas por otro lado se diferencian en cuanto a su respectiva estructura.

25 En tanto que el producto refractario de acuerdo con la invención se haya fabricado a partir de una mezcla de acuerdo con la invención mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, está formada la primera zona mediante la cochura del componente base así como las segundas zonas mediante la cochura de los cuerpos.

30 En tanto que el producto se encuentre como producto cerámico refractario, están los granos de la primera zona unidos entre sí a través de una unión de sinterización o bien se encuentra la primera zona de granos sinterizados entre sí de al menos una materia prima cerámica refractaria. En tanto que el producto se encuentre como producto unido a carbono refractario, están los granos de la primera zona unidos entre sí a través de una unión de carbono o bien se encuentra la primera zona de granos unidos a través de una unión de carbono de al menos una materia prima cerámica refractaria.

35 La primera zona forma durante la cochura en este sentido una matriz, en la que están incrustados los cuerpos como segundas zonas del producto refractario. En particular están incrustadas las segundas zonas a modo de isla en la matriz formada por el componente base, o sea en forma de zonas pequeñas, aisladas una de otra.

40 A este respecto desarrollan las segundas zonas en el producto refractario su acción explicada anteriormente como agente elastificador, lo que está indicado mediante un módulo de elasticidad significativamente bajo del producto refractario.

45 De acuerdo con la invención se determinó sin embargo también que pueden empeorarse las propiedades refractarias de un producto cerámico refractario, que comprende segundas zonas de este tipo con otra estructura, en particular puede empeorarse la alta refractariedad de un producto de este tipo. Así se muestran en particular valores empeorados para el ablandamiento por presión de un producto de este tipo, cuando la composición de las zonas se encuentra en el sentido de que éstas forman fases de fusión ya a temperaturas de aplicación proporcionalmente bajas del producto. En este sentido se determinó de acuerdo con la invención que las segundas zonas debían presentar una proporción de minerales arcillosos inferior al 10 % en masa, de modo que las segundas zonas, a temperaturas proporcionalmente
50 bajas, o sea en particular ya a temperaturas por debajo de 1.400 °C o más preferentemente por debajo de 1.450 °C, no forman tales cantidades de fases de baja fusión, que alteren negativamente la estabilidad frente a la temperatura del producto.

55 El producto cerámico refractario de acuerdo con la invención presenta preferentemente valores para un ablandamiento por presión $T_{0,5}$ de >1.400 °C, más preferentemente de >1.450 °C y aún más preferentemente >1.500 °C. El valor para el ablandamiento por presión se determina de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1893:2008-09.

60 Por minerales arcillosos se entienden en el presente documento en particular aluminosilicatos, en particular minerales arcillosos del grupo de caolín, en particular caolinita. Para no empeorar las propiedades refractarias de un producto cerámico refractario de acuerdo con la invención en cuanto a su ablandamiento por presión, está previsto en este sentido que las segundas zonas presenten una proporción de minerales de arcilla inferior al 10 % en masa y de manera especialmente preferente presenten una proporción de minerales arcillosos que se encuentre lo más próxima posible a una proporción del 0 % en masa, o sea más preferentemente por debajo del 9, aún más preferentemente por debajo del 5 % en masa, aún más preferentemente por debajo del 3 % en masa, aún más preferentemente por debajo del 2
65 % en masa y aún más preferentemente por debajo del 1 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de las segundas zonas.

- De acuerdo con la invención se determinó que se empeoran en particular las propiedades refractarias de un producto cerámico refractario de acuerdo con la invención en cuanto a su ablandamiento por presión, cuando las segundas zonas presentan una proporción del mineral arcilloso mullita. De acuerdo con la invención está previsto por tanto
- 5 preferentemente que las segundas zonas presenten una proporción de mullita por debajo del 7 % en masa, más preferentemente por debajo del 3 % en masa y aún más preferentemente por debajo del 1 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de las segundas zonas.
- 10 Igualmente para mantener la proporción de fases de fusión formadas posiblemente en las segundas zonas lo más baja posible, puede estar previsto que las segundas zonas presenten en cada caso una proporción de SiO_2 por debajo del 30 % en masa, con respecto a la masa total de las segundas zonas, en particular también por debajo del 20, más preferentemente por debajo del 10 % en masa, aún más preferentemente por debajo del 5 % en masa, aún más preferentemente por debajo del 3 % en masa y aún más preferentemente por debajo del 1 % en masa.
- 15 Igualmente para mantener la proporción de fases de fusión en las segundas zonas lo más baja posible, puede estar previsto que las segundas zonas presenten una proporción de fases de vidrio por debajo del 10 % en masa, con respecto a la masa total de las segundas zonas, más preferentemente por debajo del 5 % en masa, aún más preferentemente por debajo del 3 % en masa y aún más preferentemente por debajo del 1 % en masa.
- 20 Finalmente puede estar previsto, igualmente para mantener la proporción de fases de fusión en las segundas zonas lo más baja posible, que las segundas zonas presenten una masa total de álcalis, en particular una masa total de Na_2O , K_2O y Li_2O , por debajo del 3 % en masa, con respecto a la masa total de las segundas zonas, más preferentemente por debajo del 2 % en masa y aún más preferentemente por debajo del 1 % en masa.
- 25 Las segundas zonas del producto de acuerdo con la invención están constituidas por granos sinterizados entre sí de al menos una materia prima cerámica refractaria.
- Básicamente pueden estar formadas las segundas zonas de granos sinterizados entre sí de al menos una materia prima cerámica refractaria discrecional. Preferentemente, las segundas zonas están constituidas por al menos una las
- 30 siguientes materias primas cerámicas refractarias: magnesia, espinela, corindón, zirconia, forsterita, mena de cromo, corindón de zirconio, mullita de zirconio, titanato de aluminio, titanato de magnesio o titanato de calcio, y concretamente de manera preferente en al menos el 90 % en masa, más preferentemente en al menos el 95 % en masa o también en el 100 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de las segundas zonas.
- 35 La magnesia (MgO) puede encontrarse en las segundas zonas en forma al menos de una de las materias primas magnesia sinterizada o magnesia fundida. En el caso de la "espinela" se trata de al menos un mineral del grupo de las espinelas. En particular puede encontrarse la espinela en forma al menos de uno de los minerales espinela de magnesia (MgAl_2O_4), hercinita (FeAl_2O_4), galaxita (MnAl_2O_4), cromita (FeCr_2O_4), pleonasto ($(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$), picrocromita (MgCr_2O_4), hausmannita (Mn_3O_4), magnetita (Fe_3O_4) o gahnita (ZnAl_2O_4). El corindón puede encontrarse
- 40 en forma al menos de una de las materias primas corindón fundido, corindón sinterizado u óxido de aluminio calcinado. La zirconia (ZrO_2) puede encontrarse de manera completa o parcialmente estabilizada, por ejemplo estabilizada mediante al menos uno de los óxidos CaO , MgO o Y_2O_3 .
- 45 En particular, las segundas zonas pueden estar constituidas por granos sinterizados entre sí de al menos una las siguientes materias primas cerámicas refractarias: magnesia, espinela o corindón, preferentemente espinela de magnesia, hercinita o corindón, de manera especialmente preferente espinela de magnesia, hercinita o corindón sinterizado, y concretamente de manera preferente en cada caso en al menos el 90 % en masa, más preferentemente en al menos el 95 % en masa o también en el 100 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de las segundas zonas.
- 50 De manera correspondiente a las materias primas designadas anteriormente, pueden comprender las segundas zonas al menos una de las siguientes fases minerales: periclasa (MgO), espinela de magnesia, hercinita, galaxita, cromita, pleonasto, picrocromita, hausmannita, magnetita o gahnita, corindón (Al_2O_3), zirconia, forsterita, corindón de zirconio, mullita de zirconio, titanato de aluminio, titanato de magnesio o titanato de calcio. En particular, las segundas zonas
- 55 pueden comprender las fases minerales designadas previamente en al menos el 90 % en masa, más preferentemente en al menos el 95 % en masa, aún más preferentemente en al menos el 98 % en masa y aún más preferentemente en al menos el 99 % en masa o también en el 100 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de las segundas zonas.
- 60 Según una forma de realización preferente está previsto que las segundas zonas comprendan al menos una de las fases minerales periclasa, espinela de magnesia, hercinita o corindón, de manera especialmente preferente espinela de magnesia, hercinita o corindón, y concretamente de manera preferente en cada caso en al menos el 90 % en masa, más preferentemente en al menos el 95 % en masa y por ejemplo también en el 100 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de las segundas zonas.
- 65 Las segundas zonas presentan una relación de (espesor):(anchura):(longitud) de $(1):(\geq 1 \text{ y } \leq \text{longitud}):(\geq 3)$; Con otras

palabras: La anchura de las segundas zonas es mayor o igual al espesor de las segundas zonas e inferior o igual a la longitud de las segundas zonas; además es la longitud de las segundas zonas mayor o igual al triple del espesor de las segundas zonas.

- 5 Las segundas zonas presentan con ello esencialmente una geometría en forma de pasador o una geometría en forma de placa. Si las segundas zonas presentan esencialmente una geometría en forma de pasador o una geometría en forma de placa de este tipo, depende de la relación de la anchura con respecto al espesor y la longitud de las segundas zonas. Si la anchura es igual o sólo insignificamente mayor que el espesor de la respectiva segunda zona, la segunda zona presenta esencialmente una forma de pasador. Si la anchura es, por el contrario, mayor y en particular
10 sólo insignificamente menor o igual a la longitud de la segunda zona, la segunda zona presenta esencialmente una forma de placa.

Según una forma de realización preferente, las segundas zonas presentan una relación de (espesor):(anchura):(longitud) de (1):(1 a 5):(3 a 5), siendo la anchura, como se explicó anteriormente, menor o igual
15 a la longitud de la segunda zona.

Tal como se ha expuesto de manera correspondiente anteriormente en cuanto a los cuerpos de la mezcla, ha resultado que las segundas zonas pueden ejercer su acción elastificadora así como su acción para la inhibición de una extensión de grietas en el producto a partir de una longitud de aproximadamente 1 mm de manera especialmente eficaz. Además
20 ha resultado de acuerdo con la invención que las segundas zonas pueden romperse fácilmente a partir de una longitud de aproximadamente 30 mm. Ante este hecho, las segundas zonas según una forma de realización preferente presentan una longitud en el intervalo de 1 a 30 mm. En este sentido pueden presentar las segundas zonas preferentemente una longitud de como máximo 30 mm, más preferentemente de como máximo 25 mm, aún más preferentemente de como máximo 20 mm y aún más preferentemente de como máximo 15 mm. Además, las segundas
25 zonas pueden presentar preferentemente una longitud de al menos 1 mm, más preferentemente una longitud de al menos 2 mm, aún más preferentemente de al menos 3 mm, aún más preferentemente de al menos 5 mm, aún más preferentemente de al menos 8 mm y aún más preferentemente de al menos 10 mm. De manera especialmente preferente, las segundas zonas presentan una longitud en el intervalo de 3 a 15 mm y aún más preferentemente una longitud en el intervalo de 5 a 15 mm.

De acuerdo con la invención ha resultado que la acción de las segundas zonas como agente elastificador puede depender en particular de la relación de su longitud con respecto al diámetro de grano de los granos de las materias primas de la primera zona. De acuerdo con la invención ha resultado a este respecto que las segundas zonas desarrollan su acción como agentes formadores de microgrietas y con ello como agente elastificador en particular de
35 manera especialmente ventajosa cuando la primera zona de al menos una materia prima cerámica refractaria se encuentra en forma de granos sinterizados entre sí y las segundas zonas presentan una longitud que corresponde al menos a la longitud del diámetro de grano promedio de los granos más grandes de la primera zona. Con otras palabras: Las segundas zonas presentan en cada caso al menos la longitud del diámetro de grano promedio de los granos más grandes de la primera zona.

El diámetro de grano promedio de los granos más grandes de la primera zona puede determinarse en particular de acuerdo con la norma DIN EN 623-3:2003.

De acuerdo con la invención ha resultado que las segundas zonas desarrollan su acción como agente elastificador en particular de manera ventajosa en un producto refractario cuando éstas se encuentran en una proporción en volumen específica en el producto. En este sentido puede estar previsto que las segundas zonas se encuentren en el producto en un volumen en el intervalo del 0,5 al 30 % en volumen, con respecto al volumen total del producto. En este sentido puede estar previsto que las segundas zonas se encuentren en la mezcla en una proporción en volumen de al menos el 0,5 % en volumen, con respecto al volumen total del producto, más preferentemente en una proporción en volumen de al menos el 1 % en volumen, aún más preferentemente de al menos el 1,5 % en volumen y aún más preferentemente de al menos el 2 % en volumen. Además puede estar previsto que las segundas zonas se encuentren en el producto en una proporción en volumen de como máximo el 30 % en volumen, con respecto al volumen total del producto, más preferentemente en una proporción en volumen de como máximo el 25 % en volumen, aún más preferentemente de como máximo el 20 % en volumen y aún más preferentemente en una proporción en volumen de como máximo el 15 % en volumen. En este sentido, las segundas zonas pueden encontrarse en el producto preferentemente en una proporción en el intervalo del 1 al 20 % en volumen, más preferentemente en una proporción en volumen en el intervalo del 1 al 15 % en volumen y aún más preferentemente en una proporción en volumen en el intervalo del 2 al 15 % en volumen, en cada caso con respecto al volumen total del producto. De acuerdo con la invención ha resultado que las segundas zonas no pueden desarrollar su acción como agente elastificador o sólo en extensión insignificante cuando éstas se encuentran en una proporción en volumen designada anteriormente en el producto refractario. Además ha resultado de acuerdo con la invención que la formación de microgrietas mediante las segundas zonas en el producto puede llegar a ser extensa cuando las segundas zonas se encuentran en el producto por encima de las proporciones designadas anteriormente. Mediante una formación de microgrietas demasiado extensa puede empeorarse, sin embargo, la resistencia del producto.

La primera zona puede encontrarse en el producto cerámico refractario en una proporción en volumen en el intervalo

del 70 al 99,5 % en volumen, con respecto al volumen total del producto refractario. En este sentido, la primera zona puede encontrarse en el producto cerámico refractario por ejemplo en una proporción en masa de como máximo el 99,5 % en volumen, con respecto al volumen total del producto cerámico refractario, más preferentemente en una proporción en volumen de como máximo el 99 % en volumen, aún más preferentemente en una proporción en volumen de como máximo el 98,5 % en volumen y aún más preferentemente en una proporción en volumen de como máximo el 98 % en volumen. Preferentemente, la primera zona puede encontrarse en el producto cerámico refractario en una proporción en volumen en el intervalo del 80 al 99 % en volumen, más preferentemente en una proporción en volumen en el intervalo del 85 al 99 % en volumen y aún más preferentemente en una proporción en volumen en el intervalo del 85 al 98 % en volumen, en cada caso con respecto al volumen total del producto cerámico refractario.

En el caso concreto, siempre que no se indique lo contrario, las indicaciones realizadas en el presente documento con respecto a las proporciones en volumen o proporciones en masa de una zona o bien de una fase, que se refieren al volumen total o la masa total del producto, se refieren al volumen total o bien a la masa total del producto sin posibles proporciones en volumen o en masa de carbono libre, que en particular puede presentar igualmente un producto de acuerdo con la invención en forma de un producto unido a carbono. El carbono libre en el sentido designado previamente comprende carbono coquizado así como carbono que se encuentra unido a través de una unión de carbono.

Puede estar previsto que la primera zona y las segundas zonas sumen el 100 % en masa, o sea la masa total del producto cerámico refractario. En esta forma de realización, el producto cerámico refractario además de la primera zona y las segundas zonas - además de posibles proporciones de carbono libre - no presenta con ello otras zonas o bien fases.

Según una forma de realización está previsto que el producto cerámico refractario presente, además de la primera zona y las segundas zonas otras zonas o bien fases en una proporción en volumen por debajo del 10 % en volumen, con respecto al volumen total del producto cerámico refractario, más preferentemente por debajo del 9 % en volumen, aún más preferentemente por debajo del 5 % en volumen y aún más preferentemente por debajo del 1 % en volumen.

En tanto que el producto refractario se encuentre en forma de un producto cerámico refractario sinterizado, puede estar previsto en particular que el producto cerámico refractario presente proporciones de carbono libre por debajo del 10 % en masa, con respecto a la masa total del producto cerámico refractario sin el carbono libre, más preferentemente el 5 % en masa y aún más preferentemente por debajo del 1 % en masa.

En tanto que el producto refractario se encuentre en forma de un producto refractario unido a carbono o en forma de un producto refractario con una unión mixta (o sea con unión cerámica y unión de carbono), puede estar previsto en particular que la mezcla presente proporciones de carbono libre hasta como máximo el 30 % en masa, con respecto a la masa total del producto sin el carbono libre, preferentemente una proporción en el intervalo del 1 al 30 % en masa, más preferentemente en una proporción en el intervalo del 3 al 30 % en masa.

Preferentemente, la primera zona comprende granos sinterizados entre sí de al menos una las siguientes materias primas cerámicas refractarias: magnesia, dolomía, espinela (en particular espinela de magnesia), corindón, forsterita, cromita, corindón de cromo, magnesia-cromita o mullita, y concretamente de manera preferente en al menos el 90 % en masa, más preferentemente en al menos el 95, aún más preferentemente en al menos el 99 % en masa o también en el 100 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de la primera zona.

Preferentemente puede estar previsto en particular que la primera zona comprenda granos sinterizados entre sí de tales materias primas, debido a las que un producto cerámico refractario de acuerdo con la invención es altamente refractario. En este sentido puede estar previsto en particular que la primera zona no comprenda granos sinterizados entre sí de las materias primas forsterita y/o mullita o sólo en bajo alcance. En este sentido, la primera zona puede comprender preferentemente también granos sinterizados entre sí de al menos una de las siguientes materias primas cerámicas refractarias: magnesia, dolomía, espinela (en particular espinela de magnesia), corindón, cromita, corindón de cromo o magnesia-cromita, de manera especialmente preferente de magnesia, dolomía, espinela de magnesia o corindón, más especialmente preferente de magnesia y de manera muy especialmente preferente de magnesia sinterizada, y concretamente de manera preferente en cada caso en al menos el 90 % en masa, más preferentemente en al menos el 95, aún más preferentemente en al menos el 98 % en masa, aún más preferentemente en al menos el 99 % en masa o también en el 100 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de la primera zona.

La primera zona comprende periclase, y concretamente de manera preferente en al menos el 90 % en masa, más preferentemente en al menos el 95, aún más preferentemente en al menos el 98 % en masa, aún más preferentemente en al menos el 99 % en masa o también en el 100 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de la primera zona.

Preferentemente está previsto que los granos de la primera zona presentan un diámetro de grano máximo de 10 mm. El diámetro de grano máximo de los granos sinterizados más grandes de las materias primas, de las cuales se forma la primera zona, asciende según una forma de realización a como máximo 10 mm, más preferentemente como máximo 8 mm, aún más preferentemente como máximo 6 mm y aún más preferentemente como máximo 5 mm. El diámetro

de grano promedio de los granos más grandes se ha determinado de acuerdo con la norma DIN EN 623-3:2003.

De acuerdo con la invención está previsto que se diferencien la primera zona por un lado y las segundas zonas por otro lado en cuanto a su respectiva estructura una de otra. Con otras palabras: En el producto cerámico refractario presenta la primera zona una estructura distinta de las segundas zonas.

De acuerdo con la invención se determinó que es especialmente importante para la actividad de las segundas zonas en el producto su disposición en el producto. Así se determinó que las segundas zonas pueden reducir la fragilidad del producto en particular de manera especialmente eficaz, Cuando éstas están dispuestas sin orden en la matriz formada por la primera zona. Las segundas zonas están distribuidas según esto sin orden, o sea de manera irregular o bien sin orientación unitaria a través del volumen del producto, ya que en este caso pueden establecer éstas de manera uniforme por el volumen del producto campos de tensión y con ello pueden generar microgrietas, mediante las cuales se reduce la fragilidad del producto y se eleva su elasticidad. De acuerdo con la invención se determinó en este sentido que las segundas zonas no deben encontrarse en el producto en ningún caso orientadas en gran parte o completamente de manera unitaria, o sea por ejemplo orientadas predominantemente en la misma dirección, dado que pueden establecerse en este caso campos de tensión en el producto, que pueden conducir a un daño o incluso a una destrucción del producto.

En tanto que se fabrique el producto mediante una mezcla de acuerdo con la invención, puede mejorarse la irregularidad de las segundas zonas en el producto en particular debido a que los componentes de la mezcla se mezclan entre sí en la fabricación del producto, en particular se mezclan entre sí profundamente.

El objeto de la invención es además el uso de una materia prima sintética descrita tal como anteriormente de cuerpos en una mezcla para la fabricación de un producto refractario para la reducción del módulo de elasticidad de un producto refractario que puede fabricarse a partir de la mezcla.

El uso puede realizarse a este respecto en particular con las condiciones de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención.

Otras características de la invención resultan de las reivindicaciones así como del ejemplo de realización de la invención descrito a continuación.

Todas las características de la invención divulgadas en el presente documento pueden combinarse entre sí de manera discrecional, solas o en combinación.

Ejemplo de realización

Se prepararon cuatro mezclas de acuerdo con la invención, que presentaban en cada caso un componente base de una materia prima cerámica refractaria en forma de magnesia sinterizada así como una materia prima sintética.

La magnesia sinterizada del componente base se encontraba en la siguiente distribución de tamaño de grano, con respecto a la magnesia sinterizada:

de 1 a 5 mm:	50 % en masa
de 0,1 a <1 mm:	20 % en masa
< 0,1 mm:	30 % en masa

Además presentaba la magnesia sinterizada la siguiente composición química, con respecto a la magnesia sinterizada:

MgO:	96,4 % en masa
CaO:	2,0 % en masa
SiO ₂ :	0,7 % en masa
Fe ₂ O ₃ :	0,1 % en masa
Resto:	0,8 % en masa

La materia prima sintética estaba constituida o bien por cuerpos en forma de plaquitas o cuerpos en forma de pasador, que estaban formados en cada caso por granos sinterizados entre sí de corindón sinterizado. La proporción de la fase mineral corindón (Al₂O₃) en los cuerpos en forma de plaquitas y cuerpos en forma de pasador ascendía en cada caso a > 99,8 % en masa. Los cuerpos en forma de plaquitas presentaban una longitud y anchura en cada caso en el intervalo de aproximadamente 3 a 10 mm y un espesor de aproximadamente 1 mm. Los cuerpos en forma de pasador presentaban un espesor y una anchura de en cada caso aproximadamente 1 mm y una longitud de aproximadamente 8 mm.

A partir de estos componentes se prepararon las cuatro mezclas designadas en la siguiente tabla 1 con V1 a V4, cuya respectiva composición está indicada en la tabla 1.

Para fines de comparación se prepararon dos mezclas adicionales no de acuerdo con la invención. Estas mezclas presentaban por un lado igualmente la magnesia sinterizada, que presentaban también las mezclas de acuerdo con la invención de los ejemplos de realización. Sin embargo, las mezclas no de acuerdo con la invención no presentaban una de las materias primas sintéticas de las mezclas de acuerdo con la invención, sino otra materia prima en forma de corindón especial con un tamaño de grano en el intervalo de 0,5 a 1 mm y una proporción de Al_2O_3 del 99,8 % en masa, con respecto al corindón especial. La composición de estas mezclas no de acuerdo con la invención, que están designada en la tabla 1 con V5 y V6, está indicada igualmente en la tabla 1.

Tabla 1

Componente	V1	V2	V3	V4	V5	V6
Magnesia sinterizada	96	96	98	98	96	99
Corindón especial					4	1
Cuerpos en forma de plaquitas	4		2			
Cuerpos en forma de pasador		4		2		

Las indicaciones con respecto a los ejemplos de mezcla V1 a V6 en la tabla 1 son en cada caso indicaciones en % en volumen, con respecto al volumen total de la respectiva mezcla.

Las mezclas V1 a V6 se trataron de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención. Para ello se mezclaron las mezclas V1 a V6 en primer lugar en una mezcladora. Durante el mezclado se mezclaron las mezclas V1 a V6 en cada caso con un aglutinante verde en forma de sulfonato de lignina. A este respecto se añadió el aglutinante a las mezclas V1 a V6 en cada caso en una proporción en masa del 3,9 %, con respecto a la masa total de la mezcla sin el aglutinante.

A continuación se moldearon las mezclas V1 a V6 en una prensa con una presión de compresión de 130 MPa para dar cuerpos verdes y a continuación se secaron a una temperatura de 120 °C durante 24 horas en una secadora.

Los cuerpos verdes secados se sometieron a cochura finalmente para dar productos cerámicos refractarios. La cochura se realizó en un horno a una temperatura de 1.600 °C durante una duración de 6 horas. A este respecto se sinterizaron los componentes de las mezclas V1 a V6 en cada caso para dar un producto cerámico refractario.

Los productos cerámicos refractarios, sinterizados obtenidos mediante la cochura de las mezclas V1 a V4 presentaban en cada caso una primera zona de los granos sinterizados entre sí de la magnesia sinterizada del componente base. Además presentaban los productos fabricados a partir de las mezclas V1 y V3 en cada caso segundas zonas, que estaban formadas por los cuerpos en forma de plaquitas de la respectiva mezcla V1 y V3. De manera correspondiente presentaban los productos fabricados a partir de las mezclas V2 y V4 en cada caso segundas zonas, que estaban formadas por los cuerpos en forma de pasador de la respectiva mezcla V2 y V4. A este respecto formaba la primera zona de la magnesia de sinterización sinterizada en cada caso una matriz del producto, en la que estaban incrustadas las segundas zonas en cada caso a modo de isla. La estructura de las segundas zonas estaba formada de una zona en cada caso interna de granos sinterizados entre sí de corindón de fusión y una zona de borde de espinela de magnesia, que rodeaba la zona interna de los granos de corindón de fusión. Esta zona de borde de espinela de magnesia de las segundas zonas se había formado durante la cochura del corindón de fusión de los cuerpos en forma de plaquitas y en forma de pasador por un lado y de la magnesia sinterizada del componente base por otro lado. La geometría de las segundas zonas en los productos de las mezclas V1 y V3 correspondía a la geometría de los cuerpos en forma de plaquitas y la geometría de las segundas zonas en los productos de las mezclas V2 y V4 correspondía a la geometría de los cuerpos en forma de pasador.

Debido al mezclado de las mezclas V1 a V4 estaban distribuidos los cuerpos en forma de plaquitas y en forma de pasador en cada caso de manera uniforme y de manera irregular por el volumen de las mezclas V1 a V4, con lo que las segundas zonas estaban dispuestas en cada caso de manera uniforme y sin orden en la matriz formada por la primera zona en el respectivo producto cerámico refractario.

La primera zona formaba en los productos en cada caso una estructura de granos sinterizados entre sí de magnesia sinterizada. La primera zona estaba constituida en cada caso predominantemente por la fase mineral periclasa. Con ello se diferencian la estructura de la primera zona y la estructura de las segundas zonas en cada caso claramente una de otra, y concretamente en particular en cuanto a las respectiva fase mineral periclasa o bien corindón/espinela magnesia.

Debido a su geometría especial así como su estructura distinta de la primera zona actuaban las segundas zonas en los productos en cada caso como agentes elasticadores. Esta acción elasticadora pudo detectarse por medio de un módulo de elasticidad significativamente reducido de los productos cerámicos refractarios.

Los productos cerámicos refractarios, sinterizados obtenidos mediante la cochura de las mezclas V5 a V6 presentaban en cada caso una primera zona de los granos sinterizados entre sí de la magnesia sinterizada, en la que estaban introducidas zonas de espinela de magnesia. Esta espinela de magnesia se había formado durante la cochura cerámica de la magnesia sinterizada y del corindón especial. Esta espinela de magnesia actuaba en los productos como un agente elastificador conocido por el estado de la técnica.

Para poder determinar la fragilidad de los productos cerámicos refractarios fabricados a partir de las mezclas V1 a V6, se determinó el módulo de elasticidad (módulo E) de los productos cerámicos refractarios fabricados a partir de las mezclas V1 a V6. El módulo E se determinó a este respecto a partir de la duración de recorrido del sonido de acuerdo con ASTM C 1419-99a (reaprobado 2009).

En la siguiente tabla 2 están indicados los resultados obtenidos según esto de estas mediciones, estando designados los productos cerámicos refractarios fabricados a partir de las mezclas de acuerdo con la invención V1 a V4 con V1 a V4 y los productos cerámicos refractarios fabricados a partir de las mezclas V5 y V6 de acuerdo con el estado de la técnica con V5 y V6.

Tabla 2

Producto	Módulo E [kN/mm ²]
V1	17
V2	26
V3	33
V4	35
V5	52
V6	65

Tal como resulta de los valores indicados en la tabla 2, pudo reducirse el módulo E mediante el uso de acuerdo con la invención de la materia prima sintética de cuerpos de granos sinterizados de corindón en las mezclas V1 a V4 en los productos cerámicos refractarios fabricados a partir de éstas significativamente en comparación con el módulo E en aquellos productos que se habían fabricado a partir de mezclas que se diferenciaban sólo debido a ello de las mezclas V1 a V4, cuando éstas presentaban corindón especial en lugar de los cuerpos.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla para la fabricación de un producto refractario, que comprende los siguientes componentes:

- 5 1.1 un componente base de al menos una materia prima cerámica refractaria, que está constituida en al menos el 50 % en masa por MgO; así como
 1.2 al menos una materia prima sintética con las siguientes características:

10 1.2.1 la materia prima sintética está constituida por cuerpos, presentando los cuerpos las siguientes características:

- 15 1.2.1.1 los cuerpos están constituidos por granos sinterizados entre sí de al menos una materia prima cerámica refractaria, en donde
 1.2.1.2 los cuerpos presentan una proporción de minerales arcillosos por debajo del 10 % en masa, con respecto a la masa total de los cuerpos;

1.2.2 los cuerpos presentan una relación de (espesor):(anchura):(longitud) de (1):(≥ 1 y $\leq$ longitud):(≥ 3).

20 2. Mezcla según la reivindicación 1, en la que los cuerpos comprenden granos sinterizados entre sí de al menos una de las siguientes materias primas cerámicas refractarias: magnesia, espinela, corindón, zirconia, forsterita, mena de cromo, corindón de zirconio, mullita de zirconio, titanato de aluminio, titanato de magnesio o titanato de calcio.

25 3. Mezcla según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que los cuerpos presentan una longitud en el intervalo de 1 a 30 mm.

4. Mezcla según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que la al menos una materia prima cerámica refractaria del componente base se encuentra en forma de granos y en donde los cuerpos presentan una longitud que corresponde al menos a la longitud del diámetro de grano promedio de los granos más grandes del componente base.

30 5. Mezcla según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que los cuerpos se encuentran en la mezcla en un volumen en el intervalo del 0,5 al 30 % en volumen, con respecto al volumen total de la mezcla.

35 6. Mezcla según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente base se encuentra en la mezcla en una proporción en volumen en el intervalo del 70 al 99,5 % en volumen, con respecto al volumen total de la mezcla.

40 7. Mezcla según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente base comprende al menos una de las siguientes materias primas cerámicas refractarias: magnesia, dolomía, espinela, corindón, forsterita, cromita o mullita.

45 8. Mezcla según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente base así como los cuerpos se encuentran en la mezcla de manera que en un producto refractario fabricado a partir de la mezcla mediante una cochura cerámica la zona del producto formada por el componente base, por un lado, y las zonas del producto formadas por los cuerpos, por otro lado, se diferencian en cuanto a su respectiva estructura.

9. Procedimiento para la fabricación de un producto refractario, que comprende las siguientes características:

- 50 9.1 facilitación de una mezcla según al menos una de las reivindicaciones anteriores;
 9.2 cochura de la mezcla para dar un producto refractario.

10. Producto refractario, que comprende las siguientes características:

- 55 10.1 una primera zona de granos unidos entre sí de al menos una materia prima cerámica refractaria, comprendiendo la primera zona periclase; así como
 10.2 segundas zonas, presentando las segundas zonas las siguientes características:

- 60 10.2.1 las segundas zonas están constituidas por granos sinterizados entre sí de al menos una materia prima cerámica refractaria, en donde
 10.2.2 las segundas zonas presentan una proporción de minerales arcillosos por debajo del 10 % en masa, con respecto a la masa total de las segundas zonas;
 10.2.3 las segundas zonas presentan una relación de (espesor):(anchura):(longitud) de (1):(≥ 1 y $\leq$ longitud):(≥ 3);

- 65 10.3 las segundas zonas están dispuestas sin orden en la primera zona;
 10.4 la primera zona, por un lado, y las segundas zonas, por otro lado, se diferencian en cuanto a su respectiva estructura.

- 5 11. Producto según la reivindicación 10, en el que las segundas zonas comprenden granos sinterizados entre sí de al menos una las siguientes materias primas cerámicas refractarias: magnesia, espinela, corindón, zirconia, forsterita, mena de cromo, corindón de zirconio, mullita de zirconio, titanato de aluminio, titanato de magnesio o titanato de calcio.
12. Producto según al menos una de las reivindicaciones 10 a 11, en el que las segundas zonas presentan una longitud en el intervalo de 1 a 30 mm.
- 10 13. Producto según al menos una de las reivindicaciones 10 a 12, en el que las segundas zonas presentan una longitud que corresponde al menos a la longitud del diámetro de grano promedio de los granos más grandes de la primera zona.
- 15 14. Producto según al menos una de las reivindicaciones 10 a 13, en el que las segundas zonas se encuentran en el producto en una proporción en volumen en el intervalo del 0,5 al 30 % en volumen, con respecto al volumen total del producto.
- 20 15. Producto según al menos una de las reivindicaciones 10 a 14, en el que la primera zona se encuentra en el producto en una proporción en volumen en el intervalo del 70 al 99,5 % en volumen, con respecto al volumen total del producto.
- 25 16. Producto según al menos una de las reivindicaciones 10 a 15, en el que la primera zona comprende granos sinterizados entre sí de al menos una las siguientes materias primas cerámicas refractarias: magnesia, dolomía, espinela, corindón, forsterita, cromita o mullita.
17. Uso de una materia prima sintética con las siguientes características:
- 17.1 la materia prima sintética está constituida por cuerpos, presentando los cuerpos las siguientes características:
- 30 17.1.1 los cuerpos están constituidos por granos sinterizados entre sí de al menos una materia prima cerámica refractaria, en donde
- 17.1.2 los cuerpos presentan una proporción de minerales arcillosos por debajo del 10 % en masa, con respecto a la masa total de los cuerpos;
- 17.1.3 los cuerpos presentan una relación de (espesor):(anchura):(longitud) de (1):(≥ 1 y $\leq$ longitud):(≥ 3);
- 35 17.2 la materia prima sintética se usa en una mezcla para la fabricación de un producto refractario para la reducción del módulo de elasticidad de un producto cerámico refractario que puede fabricarse a partir de la mezcla.