

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 837 360**

51 Int. Cl.:

C04B 35/106 (2006.01)

C04B 35/119 (2006.01)

C04B 35/626 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.11.2016 PCT/EP2016/076495**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.05.2017 WO17076941**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2016 E 16794245 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.09.2020 EP 3371129**

54 Título: **Compuesto de mullita de zirconio refractario sinterizado, procedimiento para su fabricación y su uso**

30 Prioridad:

05.11.2015 DE 102015119053

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.06.2021

73 Titular/es:

**IMERTECH SAS (100.0%)
43, Quai de Grenelle
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**BOUCHETOU, MARIE-LAURE;
JOUBERT, OLIVIER;
POIRIER, JACQUES y
WEISSENBACHER, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 837 360 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

Compuesto de mullita de zirconio refractario sinterizado, procedimiento para su fabricación y su uso

Objeto de la invención

5 La presente invención se refiere a un material composite de mullita de zirconio refractario sinterizado a base de silicato de aluminio, óxido de aluminio y arena de zirconio. También es objeto de la invención un procedimiento para preparar materiales composites de mullita de zirconio refractarios, sinterizados y cerámica fina sinterizada de mullita de zirconio, así como productos refractarios correspondientes, preparados a partir de los composites, fundidos o prensados.

Estado de la técnica

10 Los productos refractarios se utilizan ampliamente en la producción de hierro, acero, metales no ferrosos, cemento y vidrio, así como para incineradores, hornos de fundición de vidrio y dispositivos similares. Debido a sus excelentes propiedades, como alta resistencia al fuego, alta resistencia, alta tenacidad a la fractura, alta resistencia al desgaste, buena resistencia al choque térmico y resistencia a la corrosión, los composites de mullita de zirconio se utilizan como materias primas para productos refractarios. Generalmente, la materia prima para los productos refractarios de mullita de zirconio se fabrica industrialmente mediante un procedimiento de fusión mediante la fusión de una mezcla de arena de zirconio y alúmina en un horno de arco eléctrico. La mullita de zirconio se utiliza para productos especiales donde se requiere una alta resistencia a la corrosión y una baja expansión térmica. Las aplicaciones incluyen tuberías de colado hechas de cerámica y artículos moldeados refractarios que requieren una alta resistencia a la escoria fundida y al vidrio fundido.

20 La materia prima para los productos refractarios de mullita de zirconio comprende una fase mineralógica que consiste esencialmente en dióxido de zirconio y mullita, en cuyo caso los cristales de dióxido de zirconio están dispersos en una matriz de mullita. Normalmente, las partículas de cristal de dióxido de zirconio cristalino en los composites fundidos de mullita de zirconio tienen un tamaño de partículas de hasta 100 µm. Además, hay una fase vítrea en la materia prima de mullita de zirconio

25 Un material composite refractario de zirconio con una microestructura mejorada se describe en la patente de EE.UU. No. 2010-0298109 A1. La materia prima para los productos refractarios de mullita de zirconio comprende dióxido de zirconio cristalino y mullita como componentes primarios, mientras que el resto está presente como corindón y/o matriz de vidrio, en cuyo caso el dióxido de zirconio cristalino comprende cristales de dióxido de zirconio eutéctico con un tamaño de partícula de 1 µm y menos y el dióxido de zirconio cristalino tiene un tamaño de partícula máximo de 30 µm o menos.

30 La preparación y las propiedades de sinterización de otros composites de mullita de zirconio-corindón se describen en Trans. Nonferrous Met. Soc. China 20(10) 2331-2335. Los materiales composites se obtienen a partir de cenizas volantes, arena de zirconio y polvo de óxido de aluminio mediante un procedimiento de sinterización por reacción. Se obtienen materiales en los que las partículas de dióxido de zirconio con un tamaño de partícula de aproximadamente 5 µm se distribuyen homogéneamente en una matriz de mullita.

35 La patente de Estados Unidos No. 6,054,402 describe un componente termoaislante que se forma a partir de una composición que consiste en una mezcla de dióxido de zirconio en el intervalo de aproximadamente 5% en volumen a aproximadamente 25% en volumen y mullita en el intervalo de aproximadamente 75% en volumen a aproximadamente 95% en volumen, en cuyo caso la mezcla es una dispersión homogénea de dióxido de zirconio en mullita que se obtiene mediante mezcla química de mullita y dióxido de zirconio por medio de un procedimiento de sol-gel.

40 Sin embargo, a menudo, la vida útil deseada no se consigue con los composites de mullita de zirconio conocidos o con los productos obtenidos a partir de los mismos debido a deficiente resistencia al choque térmico y a deficiente resistencia a la corrosión. En particular, el rendimiento de los productos refractarios de mullita de zirconio convencionales en términos de su vida útil es insuficiente para reemplazar productos refractarios de óxido de aluminio/óxido de cromo que provocan grandes problemas ambientales. Además, en la industria refractaria existe una constante demanda de composites mejorados y más favorables para productos refractarios. Por tanto, la invención se basa en el objetivo de proporcionar un material composite mejorado resistente a la corrosión y resistente a los choques térmicos para la fabricación de productos refractarios. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar productos refractarios equivalentes para la sustitución de productos refractarios de óxido de aluminio/ óxido de cromo.

50 Breve descripción de la invención

55 El objetivo se logra mediante un composite de mullita de zirconio refractario sinterizado, según la reivindicación, a base de silicato de aluminio, óxido de aluminio y arena de zirconio con una composición química que comprende 55% a 65% de Al_2O_3 , 15% a 25% de SiO_2 , 15% a 25% de ZrO_2 y menos de 3% de impurezas relacionadas con la materia prima, respectivamente expresada en % en peso. El composite refractario de mullita de zirconio tiene una composición mineralógica que comprende 65% en peso a 85% en peso, preferiblemente 65% en peso a 74% en peso, de mullita y

15% en peso a 35% en peso % de dióxido de zirconio, también expresada en % en peso. Como silicato de aluminio se utilizan andalucita, silimanita y/o cianita.

La invención se basa en la idea de preparar un composite de mullita de zirconio que consiste esencialmente en mullita y dióxido de zirconio para la producción de productos refractarios a partir de andalucita u otros silicatos de aluminio junto con óxido de aluminio y arena de zirconio para preparar.

La base de materia prima del material composite refractario comprende, por lo tanto, del 25% en peso al 35% en peso de andalucita, del 35% en peso al 45% en peso de óxido de aluminio y del 25% en peso al 35% en peso de arena de zirconio. En lugar de andalucita, sin embargo, también se pueden utilizar silimanita, cianita u otros silicatos de aluminio. También es posible utilizar las fracciones correspondientes a andalucita directamente como óxido de aluminio y óxido de silicio.

El material composite sinterizado tiene una microestructura que presenta partículas de dióxido de zirconio distribuidas de manera esencialmente homogénea en una matriz de mullita, en cuyo caso el diámetro medio de partícula de las partículas de dióxido de zirconio es preferiblemente inferior a 5 μm , de modo particularmente preferible inferior a 2 μm .

Debido a su buena resistencia al choque térmico y a la corrosión frente al material fundido de vidrio y escoria fundida, el composite según la invención es extraordinariamente adecuado como hormigón refractario para la fabricación de ladrillos refractarios y productos refractarios colados, en cuyo caso después de la sinterización, en un intervalo de temperatura entre 1000 °C y 1700 °C, el hormigón refractario tiene preferiblemente una resistencia a la flexión en frío (KBF), medida según EN 1402-5, de más de 80 MPa y una resistencia a la compresión en frío (KDF), medida según EN 1402-6, de más de 500 MPa.

Los productos refractarios preparados con el material composite según la invención son preferiblemente hormigón refractario de bajo contenido de cemento (LCC) con un contenido de cemento de aproximadamente el 5% en peso y de manera particularmente preferida hormigón refractario de cemento ultra-bajo (ULCC) con un contenido de cemento de menos de 2% en peso.

La preparación del composite de mullita de zirconio sinterizado de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo mediante diferentes procedimientos que se diferencian sólo en unas pocas etapas secundarias.

El procedimiento general para la preparación de un composite refractario de mullita de zirconio sinterizado comprende las etapas de mezclar uniformemente polvos de partida de grano fino, formar un cuerpo moldeado a partir de la mezcla homogénea de los polvos de partida, sinterizar el cuerpo moldeado en un intervalo de temperatura entre 1400 °C y 1700 °C y triturar el producto sinterizado para obtener la distribución granulométrica deseada.

En un procedimiento ventajoso para preparar el material composite de mullita de zirconio refractario sinterizado según la invención, las materias primas se homogeneizan en primer lugar mediante mezclado intensivo. Es importante que se utilicen materias primas de grano fino. Si es necesario, antes de su empleo, las materias primas deben molerse hasta una cierta finura. En el procedimiento húmedo, a la mezcla de materia prima obtenida de esta forma se le añade entre un 15% en peso y un 45% en peso de agua y del 0.1% en peso al 1.0% en peso de un dispersante, respectivamente referido al peso total de la mezcla de materias primas. La mezcla se homogeneiza para obtener una dispersión homogénea que luego se vierte en un molde. El material conformado se seca y luego el material secado después de la extracción del molde se sinteriza en un intervalo de temperatura entre 1400 °C y 1700 °C. A continuación, el producto sinterizado se tritura para obtener una distribución de tamaño de partículas deseada.

En otro procedimiento ventajoso, el procedimiento en seco, las materias primas se muelen en un molino de bolas para obtener una mezcla de polvo de grano fino, respectivamente con un tamaño de partícula de menos de 5 μm . El polvo de grano fino se mezcla homogéneamente y la mezcla de polvo obtenida se compacta a presiones de hasta 300 MPa para obtener comprimidos. Opcionalmente, antes de compactar el polvo puede humedecerse. Opcionalmente, a continuación, los comprimidos obtenidos durante la compactación se secan primero y luego se sinterizan en un intervalo de temperatura entre 1400 °C y 1700 °C. Sin embargo, los polvos preferiblemente se compactan en seco y luego se sinterizan directamente. El producto sinterizado se tritura para obtener la distribución granulométrica deseada.

La andalucita, el óxido de aluminio y la arena de zirconio se utilizan preferiblemente como materias primas para preparar una mezcla con un 25% en peso a un 35% en peso de andalucita, un 35% en peso a un 45% en peso de óxido de aluminio y un 25% en peso a un 35% en peso de arena de zirconio, que luego se sigue tratando de modo correspondiente. No hace falta decir que también se pueden utilizar otras materias primas como, por ejemplo, la silimanita o la cianita; sin embargo, la andalucita está contaminada con óxido de sodio y óxido de potasio los cuales catalizan la conversión de la arena de zirconio en óxido de zirconio durante las primeras horas del tratamiento térmico.

Breve descripción de las figuras

La presente invención se explica adicionalmente utilizando las siguientes figuras:

La figura 1 muestra una representación gráfica de la resistencia a la compresión a altas temperaturas,

La figura 2 muestra una representación gráfica de la resistencia al choque térmico de los ladrillos refractarios,

La figura 3 muestra una representación gráfica de la resistencia al choque térmico de un material composite según la invención, y

La figura 4 muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido de una micrografía ampliada 1500 veces.

5 Descripción detallada de la invención

A continuación, la invención se explica con más detalle por medio de ejemplos, sin que esto se considere una restricción.

Ejemplo 1

10 Al principio, se mezclaron de manera homogénea 28.47% en peso de andalucita (m-KF), 39.37% en peso de óxido de aluminio (CT 3000) y 32.16% en peso de arena de zirconio. A la mezcla de polvos se le añadió 43% en peso de agua destilada y 0.6% en peso de agente de dispersión (Darvan C) y la dispersión así obtenida se homogeneizó durante 24 horas con ayuda de un agitador. La dispersión homogeneizada se vertió en un molde, se secó y luego se sinterizó el sólido obtenido. Se ejecutó un programa de sinterización durante la sinterización, en cuyo caso el cuerpo sólido se
15 calentó inicialmente a 150 °C en 30 minutos, se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos y luego se calentó adicionalmente a 1600 °C en 180 minutos. El producto se sinterizó a 1600 °C durante 24 horas y luego se llevó a temperatura ambiente en 2 horas.

20 Durante la sinterización, la mullita se forma de diferentes formas. La formación primaria de mullita resulta de la descomposición de la andalucita ($\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) en mullita ($2\text{SiO}_2\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) y óxido de silicio (SiO_2). La formación secundaria de mullita ocurre por reacción del óxido de aluminio (Al_2O_3) con el óxido de silicio (SiO_2) a partir de la arena de zirconio (ZrSiO_4) y el exceso de óxido de silicio (SiO_2) de la andalucita ($\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$).

La ecuación general es:



Los ejemplos 2 y 3 se prepararon de forma análoga.

La composición química y mineralógica de los ejemplos mencionados se recopilan en la Tabla 1:

25 Tabla 1

Composición química (% en peso)	Ejemplos		
	1	2	3
Al_2O_3	58.00	58.10	56.50
Fe_2O_3	0.36	0.30	0.42
SiO_2	21.10	21.50	20.20
$\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$	20.17	19.85	22.47
Composición mineralógica (% en peso)			
Mullita	72	69	72
Baddeleyita	19	19	19
ZrO_2 (tetr. + cub.)	1	1	1
Corindón	6	6	0
Arena de zirconio	0	0	0
Fases amorfas	2	5	8

30 Durante el tratamiento térmico, la arena de zirconio se convierte en pequeñas partículas de dióxido de zirconio con un tamaño medio de partículas de menos de 5 μm . La mullita actúa como aglutinante y al mismo tiempo forma la matriz del composite. La conversión es catalizada por la presencia de óxidos alcalinos durante las primeras horas del tratamiento térmico.

Propiedades mecánicas

Para probar las propiedades mecánicas del composite de mullita de zirconio se elaboraron barras para determinar la resistencia a la flexión en frío (KBF) y muestras para determinar la resistencia a la compresión en frío (KDF). Además, se determinaron la densidad real y la porosidad abierta del material sinterizado. Las propiedades mecánicas se muestran en la siguiente tabla 2:

5

Tabla 2

Ejemplo	Densidad real (g/cm ³)	Porosidad abierta (%)	KBF (MPa)	KDF (MPa)
1	3.32	< 1	88	569
2	3.31	< 1	76	481
3	3.51	< 1	86	292

Prueba como hormigón refractario estándar

El composite de mullita de zirconio refractario sinterizado según el ejemplo 1 (SZM) también se ensayó como hormigón refractario estándar en comparación con mullita de zirconio fundida (FZM). La formulación para el hormigón refractario estándar se muestra en la Tabla 3.

10

Con el hormigón refractario se elaboraron especímenes de prueba para otras investigaciones físicas. Los correspondientes especímenes de prueba se secaron a 110 °C durante 24 horas y se sinterizaron respectivamente durante 3 horas a 1000 °C y 1500 °C. Los ciclos de sinterización están registrados en la Tabla 4. Las propiedades físicas de los cuerpos de prueba se recopilan en la Tabla 5.

15

Tabla 3

Componente de formulación	Propiedades	Fracciones (% en peso)
Mullita de zirconio	3-5 mm	16
SZM (Ejemplo 1)	1-3 mm	20
FZM (Comparación)	0-1 mm	24
	0-0.09 mm	20
Alúmina calcinada	CT 9 FG	5
Microsílice	971 U	5
Óxido de aluminio reactivo	RG 4000	5
Cemento	Secar 71	5
Suma		100
Agente de dispersión	STPP	0.15

Tabla 4

Intervalo de temperaturas	Velocidad de calentamiento	Intervalo de temperaturas	Velocidad de calentamiento
TA -750°C	300 °C/h	RT -1250 °C	300 °C/h
750°C -950°C	120 °C/h	1250 °C -1450 °C	120 °C/h
950°C -1000°C	60 °C/h	1450 °C -1500 °C	60 °C/h
1000°C -1000°C	3h	1500 °C -1500 °C	3h

1000°C -RT	720 °C/h	1500 °C -RT	720 °C/h
------------	----------	-------------	----------

Como puede verse a partir de los resultados de la Tabla 5 a continuación, el material composite de mullita de zirconio sinterizado (SZM) de acuerdo con la invención y la mullita de zirconio fundida (FZM) convencional tienen propiedades comparables. Solo la resistencia a la compresión en frío de SZM a 1500 °C mostró un valor significativamente más alto. Esta desviación llamativa es objeto de otras investigaciones.

5

Tabla 5

Propiedades físicas		Composite de mullita de zirconio	
		SZM	FZM
Demanda de agua (H ₂ O) (% en peso)		5.5	5.3
Fluidez (%)		70	75
KBF (MPa)	110°C	15.8	14.3
	1000°C	31.7	26.2
	1500°C	37.4	21.9
KDF (MPa)	110°C	120	143
	1000°C	195	205
	1500°C	186	179
Densidad aparente (g/cm ³)	110°C	2.76	2.83
	1000°C	2.80	2.97
	1500°C	2.81	3.02
Porosidad abierta (%)	110°C	12.4	11.5
	1000°C	15.5	16.8
	1500°C	16.6	14.6
Variación irreversible de longitud (%)	1000°C	-0.29	-0.32
	1500°C	-0.79	-0.55

Propiedades térmicas

Para tener una idea de las propiedades térmicas de los materiales composites (SZM) según la invención, se determinó el reblandecimiento por presión a una carga de presión constante en comparación con la mullita de zirconio fundida (FZM). Los resultados se muestran en la figura 1, a partir de la cual se puede ver que el material fundido convencional y el material sinterizado según la invención se comportan de manera comparable.

10

Resistencia al choque térmico (ladrillos refractarios)

La resistencia al choque térmico del composite de mullita de zirconio según la invención (SZM / Ejemplo 1) se ensayó en comparación con composites de mullita de zirconio fundida (FZM) disponibles comercialmente y con composites de mullita de zirconio sinterizados disponibles comercialmente (estándar) y se muestra gráficamente en la figura 2. Se aprecian claras diferencias entre el material composite según la invención y los materiales disponibles comercialmente, que pueden explicarse por las diferentes composiciones químicas y mineralógicas.

15

El material composite de acuerdo con la invención se caracteriza por altos contenidos de mullita, mientras que los dos composites de mullita de zirconio disponibles comercialmente tienen contenidos significativamente más bajos de mullita. La distribución de fases de los composites individuales se muestra en la Tabla 6:

20

Tabla 6

Fase mineralógica	Composite de mullita de zirconio		
	SZM	FZM	Estándar
Mullita	74	54	61
Baddeleyita	19	30	33
ZrO ₂ (cub. + tetr.)	Trazas	1	1
Corindón	1	0	1
amorfa	6	15	4

La formulación para la fabricación de ladrillos refractarios para las pruebas de resistencia al choque térmico se resume en la Tabla 7.

5

Tabla 7

Componente de formulación	Propiedades	Fracciones (%)
Arcilla		3.0
Alúmina reactiva		8.5
Arena de zirconio		5.5
Mullita de zirconio	0 -0.09 mm	13.0
• SZM	0 -1 mm	40.0
• FZM		
• Estándar	1 -3 mm	30.0
Suma		100
H ₂ O		4.5
Auxiliar de compresión		1.0

Se preparó una suspensión a partir de los materiales de partida y se prensó en ladrillos refractarios con la ayuda de una prensa hidráulica. A continuación, los ladrillos se sinterizaron durante 5 horas a 1600 °C. Luego se midieron la densidad aparente y la porosidad abierta de los ladrillos. El programa de sinterización se muestra en la Tabla 8. Los datos físicos de los ladrillos se recopilan en la Tabla 9.

10

Tabla 8

Intervalo de temperaturas	Velocidad de calentamiento
TA -1450 °C	300 °C/h
1450 °C -1550 °C	120 °C/h
1550 °C -1600 °C	60 °C/h
1600 °C -1600 °C	5 h
1600 °C-TA	720 °C/h

Tabla 9

Muestra	Densidad aparente (g/cm ³)	Porosidad abierta (%)
SZM	2.81	16.0
FZM	3.06	16.3
Estándar	3.05	17.7

La resistencia al choque térmico de los ladrillos se ensayó calentando la muestra a 950 °C y luego enfriándola a temperatura ambiente (TA) con la ayuda de aire comprimido. Los efectos del choque térmico se probaron con la ayuda de la tecnología de transmisión ultrasónica, en cuyo caso se tomó el valor medio de tres muestras en cada caso.

En la figura 2 se muestra gráficamente el curso del módulo de elasticidad. El composite según la invención muestra una gran disminución del módulo de elasticidad de los ladrillos refractarios después del primer choque térmico y luego permanece constante en un nivel alto, mientras que los ejemplos comparativos muestran una disminución menor al principio, aunque el módulo de elasticidad es constantemente menor que en el composite según la invención.

Resistencia al choque térmico (composite)

La figura 3 muestra el módulo de elasticidad del material composite según la invención en comparación con la cordierita y el óxido de aluminio. La resistencia al choque térmico del material composite se ensayó calentando lentamente las muestras a 1200 °C y luego enfriándolas a temperatura ambiente (TA) con la ayuda de aire comprimido. Los efectos del choque térmico se probaron utilizando tecnología de transmisión ultrasónica. La resistencia al choque térmico del composite según la invención aumenta en el primer y segundo ciclo de temperatura y permanece constante a partir de entonces, mientras que la resistencia al choque térmico de la cordierita se colapsa después del segundo ciclo y la del óxido de aluminio cae en el primer y segundo ciclo y luego permanece constante a un nivel bajo.

Resistencia a la corrosión

Además, se ensayó de nuevo la resistencia a la corrosión de un vidrio fundido en comparación con mullita de zirconio fundida y sinterizada comercialmente disponible, para lo cual también se elaboraron ladrillos refractarios de acuerdo con la formulación descrita en la Tabla 7 y el procedimiento descrito anteriormente. Se perforó un agujero de dos centímetros de profundidad con un diámetro de un centímetro en cada una de los ladrillos elaborados y se llenó con vidrio finamente molido. Los ladrillos llenos de vidrio se atemperaron en un horno a 1350 °C durante 10 horas. Después de enfriar, los ladrillos se abrieron con una sección longitudinal a través del centro del orificio y se examinaron con un microscopio electrónico de barrido para determinar la infiltración del ladrillo. Se encontró que la masa fundida de vidrio penetraba del modo más profundo en el ladrillo refractario hecho de mullita de zirconio fundida, mientras que con los dos ladrillos hechos de mullita de zirconio sinterizado se midió una profundidad de penetración muy baja comparable y, por lo tanto, una alta resistencia a la corrosión, en cuyo caso la piedra hecha de mullita de zirconio según la invención presentaba ligeras ventajas frente al estándar.

La figura 4 muestra una estructura típica del material composite según la invención, en la que los cristales de dióxido de zirconio 1 de color claro están incrustados en una matriz de mullita 2 (zona gris). Los sitios oscuros son los poros 3. El material composite sinterizado tiene habitualmente una microestructura que presenta cristales de dióxido de zirconio 1 distribuidos de forma esencialmente homogénea en una matriz de mullita 2, en cuyo caso el diámetro medio de partícula de los cristales de dióxido de zirconio 1 es preferiblemente inferior a 5 µm, con especial preferencia inferior a 2 µm. En pruebas adicionales dentro del alcance del presente trabajo se encontró que triturando y tratando cuidadosamente las materias primas, se pueden lograr estructuras significativamente más finas y homogéneas con menos poros.

En resumen, se puede afirmar que a partir de andalucita u otros materiales comparables, como la silimanita o la cianita, como materias primas económicas, es posible obtener un excelente material composite para la elaboración de productos refractarios, en cuyo caso el material composite se caracteriza en particular por una alta resistencia al choque térmico y una excelente resistencia a la corrosión.

REIVINDICACIONES

1. Un material composite refractario de mullita de zirconio a base de aluminosilicato, alúmina y arena de zirconio, que tiene la siguiente composición química, en porcentaje en peso:
 - 55% a 65% de Al_2O_3 ;
 - 5 - 15% a 25% de SiO_2 ;
 - 15% a 25% de ZrO_2 ; y
 - menos de 3% de impurezas causadas por la materia prima,
 caracterizado porque
- 10 el material composite refractario de mullita de zirconio tiene una composición mineralógica que comprende 65 % en peso a 85 % en peso de mullita y 15 % en peso a 35 % en peso de zirconio, en el que
 - el aluminosilicato comprende andalucita, cianita, y/o sillimanita, y en el cual
 - la base de la materia prima del composite comprende
 - 25 % en peso a 35 % en peso de andalucita;
 - 35 % en peso a 45 % en peso de alúmina; y
 - 15 - 25 % en peso a 35 % en peso de arena de zirconio.
2. Un composite según la reivindicación 1,
 - caracterizado porque
 - 20 el composite tiene una microestructura que tiene partículas de zirconio distribuidas de modo homogéneo en una matriz de mullita y el diámetro de partícula promedio de las partículas de zirconio es de menos de 5 μm , preferiblemente de menos de 2 μm .
3. Un concreto refractario para elaborar ladrillos refractarios o piezas de molde refractarias, elaboradas por medio de un composite refractario según una de las reivindicaciones 1 a 2,
 - caracterizado porque
 - 25 el concreto refractario sinterizado en un intervalo de temperatura entre 1000°C y 1700°C tiene un Módulo Frío de Ruptura (CMOR, por Cold Module of Rupture), medido según la norma EN 1402 5, de más de 80 MPa y una Resistencia a Trituración en Frío (CCS, por Cold Crushing Strength), medida según la norma EN 1402 6, de más de 500 MPa.
4. Un concreto refractario que puede moldearse según la reivindicación 3,
 - caracterizado porque
 - 30 el concreto refractario es un concreto refractario de bajo contenido de cemento (LCC, por low cement castable) que tiene un contenido de cemento de 5 % en peso o un concreto de ultra-bajo contenido de cemento (ULCC, por ultra-low cement castable) que tiene un contenido de cemento de menos de 2 % en peso.
5. Un procedimiento para elaborar un composite refractario de mullita de zirconio de una de las reivindicaciones 1 a 2, y el procedimiento comprende las etapas de:
 - 35 - mezclar de modo homogéneo polvos de materia prima finamente molida;
 - conformar un cuerpo moldeado a partir de la mezcla homogénea de los polvos de materia prima,
 - sinterizar el cuerpo moldeado en un intervalo de temperaturas entre 1400°C y 1700°C, y
 - triturar el producto sinterizado para obtener una distribución de tamaño de partícula deseada, en donde
 - la conformación del cuerpo moldeado comprende las etapas de:
 - 40 - agregar 15 % en peso a 50 % en peso de agua y 0.1 % en peso a 1.0 % en peso de un agente de dispersión, respectivamente basado en el peso total de la mezcla de materia prima;
 - homogeneizar la mezcla para obtener una dispersión homogénea de polvos de materia prima finamente molida;

- fundir la dispersión homogénea en un molde; y
- secar y luego sinterizar el material moldeado.

6. Un procedimiento para elaborar un composite refractario de mullita de zirconio de las reivindicaciones 1 a 2 y el procedimiento comprende las etapas de:

- 5
- mezclar de modo homogéneo polvos de materia prima finamente molida;
 - conformar un cuerpo moldeado a partir de la mezcla homogénea de los polvos de materia prima,
 - sinterizar el cuerpo moldeado en un intervalo de temperaturas entre 1400°C y 1700°C, y
 - triturar el producto sinterizado para obtener una distribución de tamaños de partícula deseada, en donde la conformación del cuerpo moldeado comprende las etapas de:

- 10
- compactar la mezcla de polvos a presiones hasta de 300 MPa para obtener comprimidos, para lo cual se agregan opcionalmente pequeñas cantidades de agua;
 - opcionalmente secar los comprimidos obtenidos; y
 - sinterizar los comprimidos.

7. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 6,

- 15
- caracterizado porque

los polvos de materia prima finamente molida comprenden 25 % en peso a 35 % en peso de andalucita, 35 % en peso a 45 % en peso de alúmina, y 25 % en peso a 35 % en peso de arena de zirconio, y cada uno tiene un tamaño de partícula de menos de 5 µm.

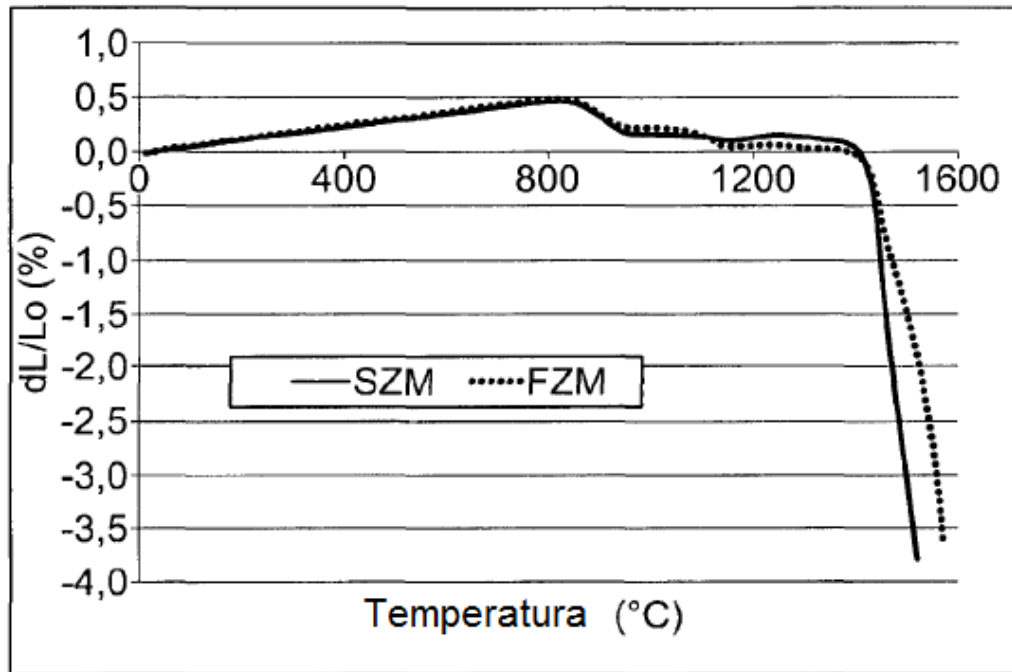


Fig. 1

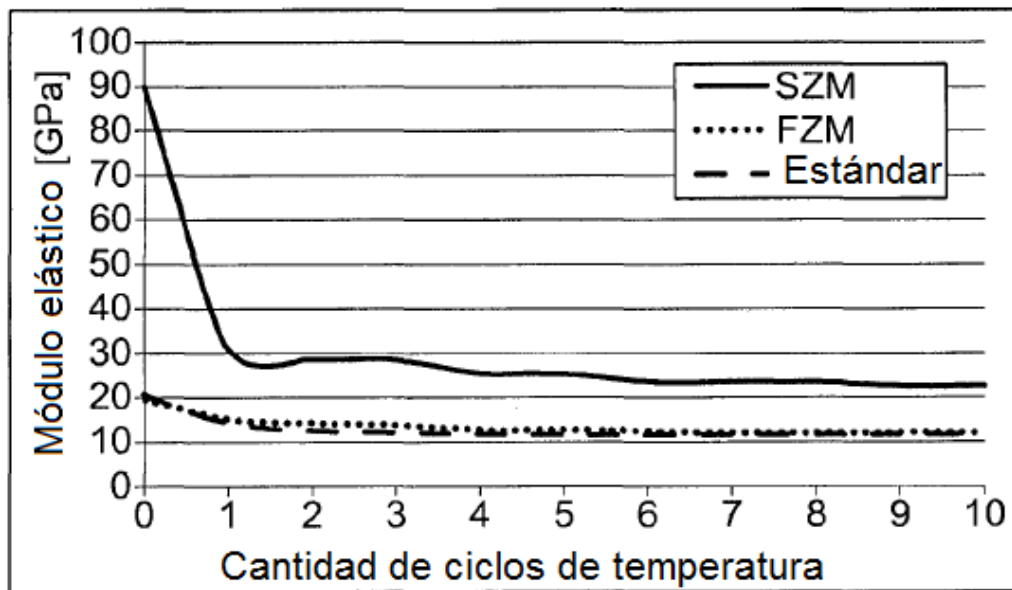


Fig. 2

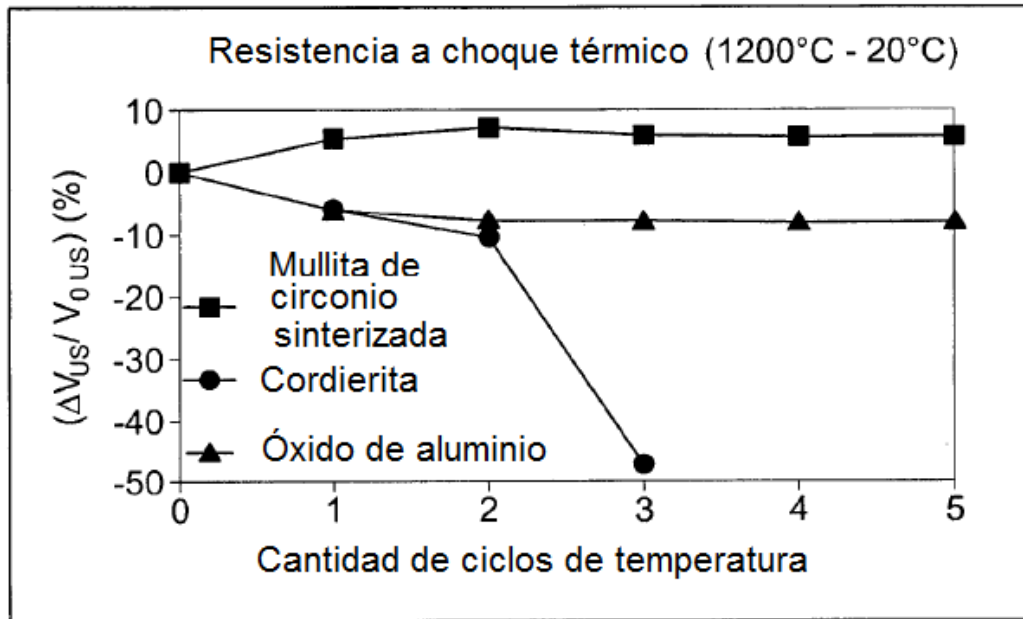


Fig. 3

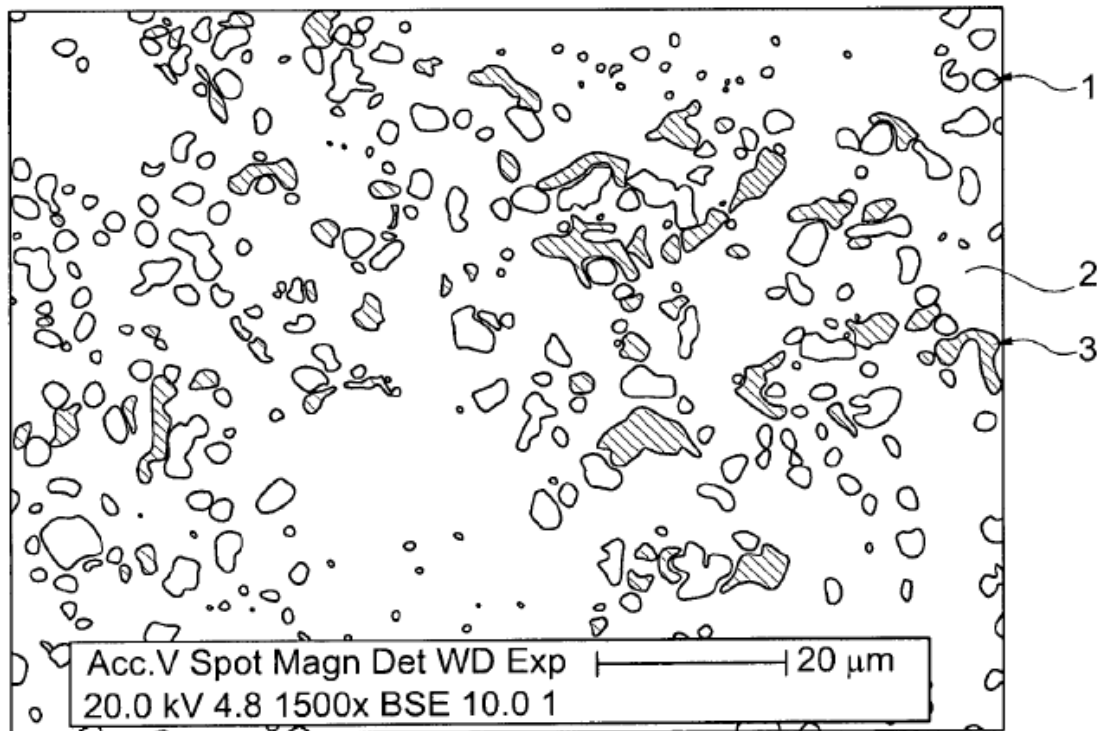


Fig. 4