



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 301 862**

51 Int. Cl.:
C04B 35/043 (2006.01)
F27B 7/00 (2006.01)
F27D 1/00 (2006.01)
B22D 41/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03785758 .8**
86 Fecha de presentación : **06.12.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1575879**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **21.09.2005**

54 Título: **Mezcla para la producción de un cuerpo moldeado cerámico refractario, cuerpo moldeado producido a partir de dicha mezcla y su utilización.**

30 Prioridad: **17.01.2003 DE 103 01 881**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2008

73 Titular/es:
Refractory Intellectual Property GmbH & Co. KG.
Wienerbergstrasse 11
1100 Wien, AT

72 Inventor/es: **Eder, Johann y**
Neuböck, Rainer

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 301 862 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).

ES 2 301 862 T3

DESCRIPCIÓN

Mezcla para la producción de un cuerpo moldeado cerámico refractario, cuerpo moldeado producido a partir de dicha mezcla y su utilización.

La presente invención se refiere a una mezcla para la producción de un cuerpo moldeado cerámico refractario un cuerpo moldeado no cocido o cocido formado con la mezcla así como a una posibilidad de utilización.

Los productos cerámicos refractarios se subdividen, por ejemplo, en productos básicos y no básicos. Entre los productos básicos se cuentan los que se basan en MgO (magnesia), tales como productos de magnesia o de magnesia-cromita.

Las variedades de este tipo, especialmente magnésicas, presentan una buena resistencia al desgaste si bien, con frecuencia, un comportamiento de infiltración insatisfactorio con respecto a las escorias metalúrgicas como las que son típicas, por ejemplo, en procedimientos para la producción de acero fino. Los procedimientos de este tipo se conocen como AOD (= procedimiento-argon-oxygen-decarb) o VOD (procedimiento-vacuum-oxygen-decarburization). El comportamiento de desprendimiento es también insatisfactorio.

Junto a estas variedades puramente magnésicas se conocen ladrillos cocidos (también enlazados con carbono) los cuales contienen por lo menos una proporción notable de dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] en forma cocida. El contenido en MgO o respectivamente en CaO de la dolomita varía dependiendo del yacimiento. Está en un orden de magnitud del 60% en peso de CaO y el 40% en peso de MgO. Como componentes secundarios se encuentran SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO (<3% en peso) en forma de sus compuestos de calcio. De Routschka "Feuerfeste Werkstoffe" (ISBN 3-8027-3144-1), sección 4.2.6.1 se puede obtener un contenido en SiO_2 típico del 0,5 al 1,5% en peso, un contenido típico de Fe_2O_3 del 0,5 al 1,0% en peso y un contenido típico de Al_2O_3 del 0,2 al 0,8% en peso.

Dependiendo de si las mezclas constan exclusivamente de dolomita o principalmente de dolomita (además de adiciones de magnesia), las piezas moldeadas formadas con ellos son designadas como productos de dolomita o productos Magdol. La dolomita como componente de la mezcla significa en cada caso dolomita cocida o dolomita sinterizada, es decir componentes de contienen CaO + MgO.

El desgaste de un ladrillo de dolomita o Magdol es claramente mayor que en un ladrillo de magnesia puro. Estas piezas moldeadas que contienen CaO + MgO presentan, sin embargo, una tendencia a la infiltración claramente menor y se desprenden menos.

El documento GB 897 357 A da a conocer un horno con un revestimiento refractario, el cual contiene dolomita. Una mezcla concreta para ello contiene una fracción basta de dolomita calcinada a fondo y una fracción fina de MgO calcinado a fondo además de un 4,5% en peso de alquitrán mineral. La mezcla se mezcla mediante calentamiento. Los ladrillos no cocidos, los cuales se producen con la mezcla, son calentados en el horno hasta >1800°F.

El documento US-A-3210205 describe un producto refractario compuesto con carbono, el cual es formado a partir de una mezcla la cual contiene óxido de hierro en forma reducida.

En el documento GB 688 187 A se describe un procedimiento para la consolidación de materiales refractarios y ello mediante la adición de componentes no refractarios. La mezcla contiene un 2% en peso de sílice.

En el documento DE 100 10918 A1 se da a conocer una mezcla para la producción de un cuerpo moldeado cerámico refractario, el cual comprende los siguientes componentes autónomos:

- a) de 80 a 97% en peso de magnesita sinterizada, magnesita sinterizada o mezclas de ellas con un contenido en MgO >93% en peso y un tamaño de grano <8 mm,
- b) del 3 al 20% en peso de CaO con una fracción granulométrica <1 mm.

Un aspecto esencial es que el óxido de cal se añade como componente autónomo del componente principal magnésico.

Las piezas moldeadas formadas a partir de esta mezcla representan casi un compromiso entre los productos de magnesia y Magdol conocidos. Durante la utilización de los productos correspondientes se consigue la mejora esperada de la resistencia al desgaste y la menor tendencia a la infiltración; sin embargo se pueden producir desprendimientos.

La invención se plantea el problema de mejorar los cuerpos moldeados conocidos por el documento DE 100 10918 A1 en lo que respecta a su tendencia al desprendimiento, sin tener que renunciar a las buenas propiedades de desgaste y corrosión (como en cuerpos moldeados puramente magnésicos) y a la resistencia al desgaste.

Al mismo tiempo, la invención parte de la siguiente reflexión: el lado orientado hacia el fuego (la masa fundida) de una pieza moldeada cerámica refractaria está en una medida especial en peligro de desprendimiento. Este lado está sometido a las temperaturas más altas (en parte superiores a 1.700°C). El objetivo del desarrollo fue mejorar las

ES 2 301 862 T3

propiedades del producto en relación con su ablandamiento bajo presión (según DIN-EN 993-8, 1997) y hacer que la estructura sea más flexible. Esto se consigue con las siguientes medidas. Se permiten proporciones pequeñas de fases de fusión, sin influir de forma desfavorable sobre la resistencia al fuego. De esta manera se puede compensar la dilatación térmica en especial del MgO. Se evitan tensiones termomecánicas. Se pueden impedir o por lo menos reducir los desprendimientos (así llamados "spalling").

La invención se aparta de la enseñanza del documento DE 100 10 918 A1 de añadir a la mezcla CaO como componente autónomo de gran pureza. Más bien se introduce en la mezcla selectivamente un componente que contiene CaO, el cual puede introducir diferentes óxidos extraños en la mezcla, por ejemplo Fe_2O_3 . De esta manera, durante la cocción de una pieza moldeada producida a partir de la mezcla, se forma como fase secundaria, entre otras cosas, ferrita dicálcica. La ferrita dicálcica confiere a la pieza moldeada, a temperaturas más elevadas (temperatura de utilización), una cierta elasticidad de la estructura, de manera que las tensiones pueden ser absorbidas o eliminadas mejor. El óxido de hierro actúa además como mineralizador durante la cocción del ladrillo.

El contenido en óxido de hierro (en la mezcla) está situado según la invención entre el 1 y el 8% en peso.

La invención se aparta, por lo tanto, conscientemente de las especificaciones del estado de la técnica, de tener en cuenta a ser posible poco Fe_2O_3 , en cualquier caso $<1,0\%$ en peso, en la mezcla.

Una posibilidad de ajustar el contenido en Fe_2O_3 es, por ejemplo, la utilización de dolomita rica en óxido de hierro. De este modo, se introduce al mismo tiempo una proporción de MgO en la mezcla. Otra proporción de MgO se suministra mediante un componente puramente magnésico, por ejemplo magnesia sinterizada o magnesia sinterizada.

Otro criterio de diferenciación esencial respecto de la mezcla según DE 100 10918 A1 está en la elección de los tamaños de grano para los componentes individuales. Mientras que en el estado de la técnica hay que utilizar el componente que contiene CaO con una fracción granulométrica <1 mm, en la invención pueden existir en la mezcla tanto componentes que contienen MgO como también que contienen CaO con un tamaño de grano <8 mm. El componente que contiene CaO puede presentar, según una forma de realización, un tamaño de grano >2 mm y/o <5 mm. Esto no excluye que se utilice también un componente que contiene CaO o fracción de CaO con una proporción de grano fino <1 mm o incluso $<0,3$ mm. Ésta puede ser parte integrante de la mezcla independientemente del componente basto (>2 mm).

Para el componente que contiene MgO, en la medida en que no se haya recogido ya como dolomita, los tamaños de grano están sobre todo en el margen <4 mm. Por ejemplo, $1/5$ a $1/2$ de este componente de MgO puede ser $<0,3$ mm, el resto $>0,3$ mm.

En su forma de realización más general la invención se refiere a un cuerpo moldeado cerámico cocido con las características de la reivindicación 1 así como a un procedimiento de producción correspondiente según la reivindicación 5.

La suma de los componentes de la mezcla a) hasta d) debe dar el 100% en peso. Un posible aglutinante, agua, etc., se calcula por separado.

Las piezas moldeadas formadas a partir de esta mezcla se pueden clasificar como productos de magnesia, los cuales comprenden adiciones de CaO y de Fe_2O_3 de la mezcla, confiriendo estas adiciones propiedades al producto cocido las cuales hasta ahora se podían conseguir únicamente con productos con un elevado contenido en CaO. Además, con las piezas moldeadas a partir de esta mezcla se pueden conseguir propiedades de corrosión que sobresalen como en ladrillos de magnesia puros. Estas propiedades están relacionadas con una buena resistencia a la infiltración así como con una elasticidad de la estructura mejorada, como eran conocidas hasta el momento en el caso de cuerpos moldeados puramente dolomíticos. Los cuerpos moldeados son todos piezas moldeadas como ladrillos, placas, anillos, etc.

La imagen adjunta es una probeta pulida de un ladrillo según la invención con una ampliación indicada.

La estructura del ladrillo está determinada por granos (1) dolomíticos bastos con un contenido en Fe_2O_3 de aproximadamente el 3% en peso. Entre estos granos bastos (en la probeta pulida: oscuros) se pueden reconocer los granos de MgO (2) en comparación menores, entre los cuales se pueden reconocer adiciones de fusión MgO-CaO (3).

El producto representado, el cual fue cocido a 1.550°C , presenta los siguientes valores de propiedad:

| | | | |
|--------------------------------------|--------------------|------------------|------|
| Densidad aparente | DIN-EN 993-1: 1995 | g/cm^3 | 3,05 |
| Porosidad abierta | DIN-EN 993-1: 1995 | % en vol. | 13 |
| Permeabilidad al gas | DIN-EN 993-4: 1995 | nPm | 4 |
| Resistencia a la compresión en frío | DIN-EN 993-5: 1998 | MPa | 70 |
| Ablandamiento bajo presión $T_{0,5}$ | DIN-EN 993-8: 1997 | $^\circ\text{C}$ | 1650 |

ES 2 301 862 T3

Un ejemplo de mezcla es:

| | | |
|---|---|-------------|
| | Magnesia sinterizada ¹⁾ (0,3 - 4 mm) | 33% en peso |
| 5 | Magnesia sinterizada ¹⁾ (< 0,3 mm) | 12% en peso |
| | Material sinterizado CaO+MgO ²⁾ (2 a 5 mm) | 35% en peso |
| | Material de fusión CaO+MgO (< 0,3 mm) | 20% en peso |

¹⁾ con 96% en peso de MgO

²⁾ con 41% en peso de CaO y 3,8% en peso de Fe₂O₃

15 El contenido total de MgO es de aproximadamente el 71% en peso, el contenido total de CaO de aproximadamente el 26% en peso, el contenido total de Fe₂O₃ de aproximadamente el 1,6% en peso.

20 Los ladrillos de esta mezcla de materiales de trabajo (mezcla) cocidos a 1.400°C presentan un valor T_{0,5} de 1.520°C y una buena resistencia al desprendimiento.

25 Como se ha indicado anteriormente, el componente que contiene MgO puede comprender, por ejemplo, magnesia sinterizada con una fracción granulométrica <5 mm. Una parte del MgO se suministra mediante un grano basto de una dolomita sinterizada con una fracción de 2 a 8 mm.

La proporción de MgO y de CaO se puede introducir también a través de un denominado material de fusión MgO + CaO (co-smelter) en la mezcla [(3) en la imagen de probeta pulida].

30 En la medida en que no se disponga de dolomitas sinterizadas, para alcanzar la proporción de Fe₂O₃ necesaria en la mezcla, se puede mezclar el óxido de hierro mediante componentes ajenas, por ejemplo en forma de cascarilla.

35 El contenido en óxido de hierro será, por regla general, >1,4% en peso, por ejemplo 1,5 a 2% en peso, aunque puede ser ajustado también a valores >2% en peso, por ejemplo 2 a 4% en peso, siendo suficiente con frecuencia un límite superior del 3% en peso para conseguir la elasticidad deseada de la estructura. La elasticidad de la estructura se puede caracterizar también de la manera siguiente:

La comprobación de ablandecimiento bajo presión según DIN EN 993-8 (1997) da valores T_{0,5} entre 1.400°C y 1.700°C, siendo favorables valores entre 1.500°C y 1.650°C.

Los demás óxidos extraños como Al₂O₃, MnO pueden ser ajustados a valores en cada caso <2 ó <1% en peso.

40 El componente que contiene MgO, en la medida en que sea introducido como componente magnesítico puro, debería presentar un grado de pureza de >90% en peso, en especial >95% en peso.

45 El tamaño de grano medio (d₅₀) del componente que contiene CaO se puede seleccionar mayor que el tamaño de grano medio (d₅₀) del componente que contiene MgO, pensándose en el componente que contiene MgO con un grado de pureza >90% en peso, en especial >95% en peso.

La relación mencionada con anterioridad es válida, según una forma de realización, también haciendo referencia a un tamaño de grano de en cada caso "d₉₅".

50 En el análisis de óxidos indicado se pueden producir, con la utilización de los componentes que contienen MgO y CaO mencionados, cuerpos moldeados cerámicos no cocidos, siendo añadido por regla general un aglutinante a la mezcla. El aglutinante puede ser, por ejemplo, un aglutinante temporal que contiene carbono, como la parafina.

55 A partir de este producto no cocido, se puede producir directamente un cuerpo moldeado cocido, teniendo lugar el proceso de cocción en un horno convencional a temperaturas superiores a 1.400°C.

60 Los componentes de la mezcla, su tamaño de grano así como la temperatura de cocción se pueden elegir de tal manera que el cuerpo moldeado cocido presente una densidad aparente >3 g/cm³. A partir de la densidad aparente resulta una porosidad abierta relativamente pequeña la cual, según una forma de realización, se indica con <14% en vol., aspirándose a valores <13,5 ó <13% en vol.

65 La porosidad y la densidad aparente son responsables de la necesaria resistencia a la infiltración. Los productos poseen una buena resistencia al desprendimiento y una gran resistencia a la corrosión. Son adecuados para los campos de aplicación difíciles durante la producción de acero así como en hornos giratorios tubulares, por ejemplo para la producción de cemento. Al mismo tiempo el contenido en Fe₂O₃ puede ser también superior al 4% en peso, por ejemplo el 6 ó el 8% en peso, con lo cual a temperaturas de utilización inferiores se aumenta aún más la flexibilidad de la estructura.

ES 2 301 862 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Cuerpo moldeado cerámico cocido, producido a partir de una mezcla, que comprende por lo menos un componente puramente magnesítico y por lo menos un componente que contiene CaO, en cada caso con un tamaño de grano <8 mm, y que presenta el siguiente análisis de óxidos:
- 10 a) de 50 a 90% en peso de MgO,
 - b) de 8 a 40% en peso de CaO,
 - c) de 1 a 8% en peso de Fe₂O₃,
 - 15 d) hasta un 10% en peso de otros, de los cuales SiO₂ <1% en peso, siendo la suma de a) a d) el 100% en peso, el cual tras una cocción a una temperatura >1.400°C presenta un valor de comprobación T_{0,5} según DIN-EN 993-8 (1997) comprendido entre 1.400 y 1.700°C y que contiene ferrita dicálcica.
- 20 2. Cuerpo moldeado según la reivindicación 1 que presenta una densidad aparente >3 g/cm³.
3. Cuerpo moldeado según la reivindicación 1 que presenta una porosidad abierta <14% en vol.
4. Cuerpo moldeado según la reivindicación 1, en el que el componente puramente magnesítico presenta un grado de pureza de >90% en peso de MgO.
- 25 5. Procedimiento para la producción de un cuerpo moldeado cocido, cerámico, que contiene Fe₂O₃, que presenta un valor de comprobación T_{0,5} según DIN-EN 993-8 (1997) comprendido entre 1.400 y 1.700°C, en el que una mezcla, que comprende por lo menos un componente puramente magnesítico y por lo menos un componente que contiene CaO, en cada caso con un tamaño de grano <8 mm y que presenta el siguiente análisis de óxidos:
- 30 a) de 50 a 90% en peso de MgO,
 - b) de 8 a 40% en peso de CaO,
 - c) de 1 a 8% en peso de Fe₂O₃,
 - 35 d) hasta un 10% en peso de otros, de los cuales SiO₂ <1% en peso, siendo la suma de a) a d) el 100% en peso, que es elaborado para dar un cuerpo moldeado y cocido a temperaturas >1.400°C, con la formación de ferrita dicálcica como fase secundaria.
- 40 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que por lo menos un componente que contiene CaO de la mezcla presenta un tamaño de grano >2 mm.
7. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que por lo menos un componente que contiene CaO de la mezcla presenta un tamaño de grano <5 mm.
- 45 8. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el componente de la mezcla que contiene MgO con un grado de pureza >90% en peso presenta un tamaño de grano <5 mm.
9. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el componente de la mezcla que contiene MgO con un grado de pureza >90% en peso presenta una fracción granulométrica <2 mm.
- 50 10. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el componente de la mezcla que contiene MgO con un grado de pureza >90% en peso presenta una fracción granulométrica <0,3 mm.
- 55 11. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el tamaño de grano medio (d₅₀) del componente de la mezcla que contiene CaO es mayor que el tamaño de grano medio (d₅₀) del componente de la mezcla que contiene MgO con un grado de pureza >90% en peso.
- 60 12. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el tamaño de grano (d₉₅) del componente de la mezcla que contiene CaO es mayor que el tamaño de grano (d₉₅) del componente de la mezcla que contiene MgO con un grado de pureza >90% en peso.
13. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que por lo menos un componente de la mezcla que contiene CaO presenta un tamaño de grano <1 mm.
- 65 14. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que por lo menos un componente de la mezcla que contiene CaO presenta un tamaño de grano <0,3 mm.

ES 2 301 862 T3

15. Procedimiento según la reivindicación 5, que presenta un contenido en Fe_2O_3 de la mezcla $>1,5\%$ en peso.

16. Procedimiento según la reivindicación 5, que presenta un contenido en Fe_2O_3 de la mezcla $>2\%$ en peso.

5 17. Procedimiento según la reivindicación 5, que presenta una proporción de un componente de grano fundido de MgO-CaO en la mezcla.

10 18. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el análisis de óxidos de la mezcla presenta por lo menos uno de los siguientes óxidos: MnO, TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 .

19. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el componente puramente magnésico presenta un grado de pureza de $>90\%$ en peso de MgO.

15 20. Utilización de un cuerpo moldeado según la reivindicación 1 para el revestimiento de un horno giratorio tubular.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

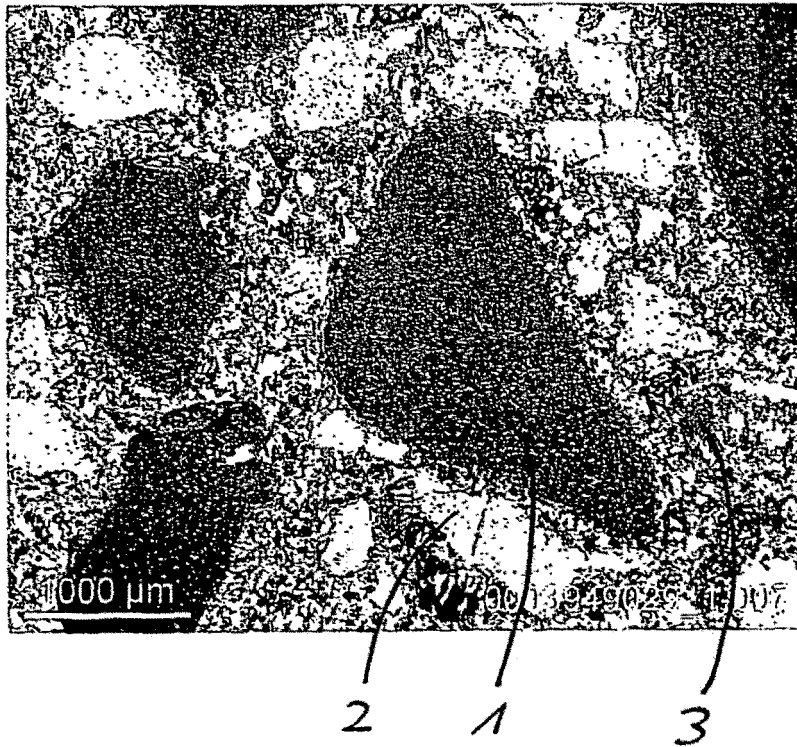


FIG. 1