

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 822 186**

51 Int. Cl.:

**C04B 35/043** (2006.01)

**C04B 35/626** (2006.01)

**C04B 35/628** (2006.01)

**C04B 35/634** (2006.01)

**C04B 35/64** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.08.2018** **E 18189903 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2020** **EP 3613716**

54 Título: **Producto refractario, una mezcla para la fabricación del producto, un procedimiento para la fabricación del producto así como un uso del producto**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**29.04.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LYNKER, ANDREAS;  
TELSER, HEINZ;  
NIEVOLL, JOSEF y  
GEITH, MARTIN**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 822 186 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

Producto refractario, una mezcla para la fabricación del producto, un procedimiento para la fabricación del producto así como un uso del producto

5 La invención se refiere a un producto refractario, a una mezcla para la fabricación del producto, a un procedimiento para la fabricación del producto así como un uso del producto.

10 El término "producto refractario" en el sentido de la invención hace referencia especialmente a productos refractarios con una temperatura de utilización por encima de 600 °C y preferentemente a materiales refractarios de acuerdo con la norma DIN 51060: 2006, es decir, materiales con un punto en la escala de Seger > SK17. 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, así, especialmente, mediante una cochura, por ejemplo en un horno, puede producirse un producto refractario. Un tratamiento con temperatura de este tipo puede realizarse en particular por medio de una cochura cerámica, de manera que a partir de la mezcla puede fabricarse un producto cerámico refractario sinterizado.

20 Los componentes para la fabricación de productos refractarios se encuentran regularmente en forma de materias primas que se basan en óxidos de metal. Una materia prima habitual para la fabricación de productos refractarios es magnesia, que se basa en el óxido de metal óxido de magnesio (MgO). Las materias primas en forma de magnesia pueden encontrarse, por ejemplo, en forma de magnesia sinterizada o magnesia fundida.

25 Tales productos refractarios, que se han fabricado a base de materias primas en forma de magnesia, se designan también como productos de magnesia o bien, en tanto que en el caso de estos productos se trate de productos moldeados, como rocas de magnesia.

30 Debido al alto punto de fusión de MgO presentan los productos de magnesia refractarios una alta resistencia al calor. Además, los productos de magnesia presentan, debido a su carácter básico, una buena estabilidad frente al ataque básico, o sea por ejemplo frente a escoria de fábrica de acero o clínker de cemento en el horno rotativo tubular de cemento.

35 Sin embargo, los productos de magnesia refractarios de este tipo presentan, debido a la alta dilatación térmica de MgO, una alta sensibilidad frente a tensiones térmicas. Esta sensibilidad frente a tensiones térmicas se manifiesta en una elasticidad de estructura proporcionalmente baja y un módulo de elasticidad (módulo E) correspondientemente alto de tales productos de magnesia refractarios.

40 Para la reducción de la sensibilidad de productos de magnesia refractarios frente a tensiones térmicas se conoce integrar determinados componentes en productos de magnesia refractarios, mediante los que puede mejorarse el módulo de elasticidad de productos de magnesia refractarios.

45 En particular, para la mejora del módulo de elasticidad de productos de magnesia refractarios se sabe que éstos comprenden una proporción de espinela de magnesio ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ). Mediante una proporción de este tipo de espinela de magnesio en productos de magnesia puede reducirse la sensibilidad de productos de magnesia frente a tensiones térmicas y mejorarse su elasticidad o bien elasticidad de estructura, lo que se manifiesta en particular en un módulo de elasticidad reducido.

50 Para facilitar en un producto de magnesia además de MgO también espinela de magnesia, puede añadirse a la mezcla para la fabricación del producto de magnesia o bien ya espinela de magnesia previamente sintetizada como materia prima. Como alternativa puede añadirse a la mezcla una materia prima a base de  $Al_2O_3$ , de modo que se forme espinela de magnesia durante la cochura de  $Al_2O_3$  y MgO. Este proceso se conoce también como la denominada "formación in-situ" de espinela de magnesia.

55 Mientras que la espinela de magnesia, tal como se ha mencionado anteriormente, repercute ventajosamente sobre la elasticidad de un producto refractario a base de magnesia, sin embargo, el  $Al_2O_3$  puede repercutir desventajosamente sobre la resistencia en caliente del producto refractario. Así, el  $Al_2O_3$  con CaO, que se alimenta al producto como parte constituyente secundaria de las materias primas de magnesia, puede formar fases de calcio-aluminato de bajo punto de fusión, mediante las cuales puede reducirse considerablemente la resistencia en caliente del producto. Además, con determinadas relaciones de las proporciones de  $Al_2O_3$ , CaO y  $SiO_2$  pueden formarse fases de calcio-aluminato-silicato que de bajo punto de fusión una con respecto a otra. Finalmente, con contenido creciente de  $Al_2O_3$  en un producto de magnesia refractario puede reducirse su estabilidad frente al ataque básico. Así, con contenidos más altos de  $Al_2O_3$  en un producto de magnesia refractario, por ejemplo, aumenta el riesgo de un ataque de masa fundida de clínker debido a una infiltración de masa fundida de clínker en un horno rotativo tubular de cemento.

65 En general puede constatarse con ello que si bien en un producto refractario a base de magnesia con contenido

creciente en  $Al_2O_3$  se mejora la elasticidad del producto, sin embargo se reduce su estabilidad frente a ataques básicos así como sus resistencia en caliente.

5 El documento AT 513 100 A2 divulga un ladrillo estable frente a la corrosión, que comprende un cuerpo principal y una capa de cubierta, estando formada la capa de cubierta sobre una superficie del cuerpo principal, siendo el cuerpo principal un ladrillo a base de Al-Mg, siendo la capa de cubierta un óxido terciario de Fe y cualquier componente del ladrillo a base de Al-Mg, y estando producida la capa de cubierta de una solución de espinela sólida con un punto de fusión de 1600 °C o más alto. El documento DD 275 664 A1 divulga un procedimiento para la fabricación de masas y  
10 piedras refractarias, realizándose una modificación de superficie del grano grueso de MgO por medio de un agente formador de espinela ( $Al_2O_3$ ).

La invención se basa en el objetivo de poner a disposición un producto refractario a base de magnesia, que presente tanto un buen comportamiento de elasticidad como también al mismo tiempo una alta resistencia en caliente.

15 La invención se basa, además, en el objetivo de poner a disposición un producto refractario a base de magnesia, que presente tanto un buen comportamiento de elasticidad como también al mismo tiempo una alta resistencia en caliente y estabilidad frente a ataques básicos.

20 Otro objetivo de la invención consiste en poner a disposición una mezcla para la fabricación de un producto refractario de este tipo.

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

25 De acuerdo con la invención se pone a disposición un producto refractario que comprende las siguientes características:

El producto presenta una composición química, según la cual se encuentran los siguientes óxidos en cada caso en las siguientes proporciones:

MgO:	al menos el 92 % en masa;
$Al_2O_3$ :	del 1,5 al 7 % en masa;
$Fe_2O_3$ :	por debajo del 3 % en masa;
CaO + $SiO_2$ :	del 1 al 3 % en masa;

30 el producto comprende granos revestidos, que comprenden las siguientes características:

35 Los granos revestidos presentan un tamaño de grano de al menos 2 mm; los granos revestidos están constituidos por magnesia, cuya superficie presenta al menos por secciones un revestimiento de espinela de magnesia.

40 Sorprendentemente ha resultado de acuerdo con la invención que puede ponerse a disposición un producto refractario a base de magnesia, mediante el cual pueden lograrse los objetivos mencionados previamente, en tanto que este producto presente la composición química mencionada previamente y al mismo tiempo comprenda los granos revestidos mencionados previamente.

45 Las indicaciones realizadas en este en el presente documento en % en masa, que caracterizan la composición química del producto de acuerdo con la invención, son en cada caso con respecto a la masa total del producto de acuerdo con la invención, en tanto que no se indique de otro modo en el caso particular.

50 Las proporciones de óxidos en el producto de acuerdo con la invención así como la pérdida por recocido (LOI) indicada en el presente documento, o sea la composición química del producto de acuerdo con la invención así como la pérdida por recocido, se determinan por medio de análisis de fluorescencia de rayos X (RFA) de acuerdo con la norma DIN EN ISO 12677:2013-02.

55 Un aspecto esencial de la invención consiste en que el producto de acuerdo con la invención comprende granos revestidos, que presentan un tamaño de grano de al menos 2 mm y están constituidos por magnesia, cuya superficie presenta al menos por secciones un revestimiento de espinela de magnesia. La previsión de granos revestidos de este tipo en el producto refractario de acuerdo con la invención se basa en varios conocimientos de acuerdo con la invención. De acuerdo con un conocimiento se determinó que los granos revestidos de este tipo, que están constituidos por magnesia, cuya superficie presenta al menos por secciones un revestimiento de espinela de magnesia, en cuanto a sus propiedades elasticantes en un producto refractario a base de magnesia desarrollan una acción elasticante de manera similar como un grano macizo de espinela de magnesia, o sea un grano que está constituido completamente por espinela de magnesio. Además se reconoció de acuerdo con la invención que mediante un grano

revestido de esta manera si bien puede conseguirse una acción elastificante, que corresponde esencialmente a la acción de un grano macizo de espinela de magnesia, sin embargo, un grano de magnesia revestido solo con espinela de magnesia ofrece la posibilidad de introducir una proporción esencialmente más baja de  $Al_2O_3$  en el producto que mediante un grano macizo de espinela de magnesia. En la extensión, en la que se reduce la entrada de  $Al_2O_3$  en el producto, se reducen sin embargo también las influencias negativas del  $Al_2O_3$  sobre la resistencia en caliente y la estabilidad del producto frente a ataques básicos.

Además han reconocido los inventores de manera sorprendente que las acciones ventajosas, mencionadas anteriormente de los granos revestidos en el producto se desarrollan en especial medida únicamente cuando los granos revestidos presentan un tamaño de grano de al menos 2 mm. En que se basa este efecto, no está aclarado en particular. Los inventores suponen que la acción elastificante de los granos revestidos se ajusta en especial medida solo a partir de un tamaño de grano de 2 mm. Además suponen los inventores que (con espesor constante del revestimiento de espinela de magnesia) a partir de un tamaño de grano de los granos revestidos de al menos 2 mm se desplaza la relación en masa de MgO con respecto a  $Al_2O_3$  de los granos revestidos a favor de la proporción en masa de MgO de manera que los granos revestidos solo a partir de un tamaño de grano de al menos 2 mm permiten llevar a cabo la proporción baja de acuerdo con la invención de  $Al_2O_3$  en el producto con una acción elastificante al mismo tiempo suficiente de los granos revestidos.

De acuerdo con la invención se determinó que los granos revestidos desarrollan su mejor acción elastificante con una entrada al mismo tiempo solo baja de  $Al_2O_3$  en el producto, cuando los granos revestidos presentan un tamaño de grano en el intervalo de 3 a 5 mm. Según una forma de realización de la invención está previsto por tanto que los granos revestidos presenten un tamaño de grano en el intervalo de 2 a 5 mm, y según una forma de realización especialmente preferente está previsto que los granos revestidos presenten un tamaño de grano en el intervalo de 3 a 5 mm.

Los granos revestidos están constituidos por magnesia, cuya superficie presenta al menos por secciones un revestimiento de espinela de magnesia.

En tanto que la magnesia de los granos revestidos presente el revestimiento de espinela de magnesia por secciones, puede estar revestida la magnesia de los granos revestidos total o parcialmente con espinela de magnesio. En tanto que la superficie de la magnesia de los granos revestidos presente completamente un revestimiento de espinela de magnesia, rodea la espinela de magnesia completamente la magnesia, o sea tal como una envoltura o cáscara, en la que la magnesia se encuentra dentro como un "núcleo". En tanto que la magnesia presente el revestimiento de espinela de magnesia solo por secciones, puede presentar el revestimiento de espinela de magnesia por ejemplo huecos o intersticios o bien puede estar revestida la magnesia de los granos revestidos por ejemplo también solo de manera parcial, o sea en forma de secciones o bien zonas separadas una de otra, con espinela de magnesio. Preferentemente presenta la superficie de la magnesia de los granos revestidos por al menos el 50 % del área de la superficie de la magnesia un revestimiento de espinela de magnesia. De manera especialmente preferente, la superficie de la magnesia de los granos revestidos presenta, sin embargo, de manera muy predominante o también completamente un revestimiento de espinela de magnesia. De acuerdo con la invención ha resultado que los granos de magnesia revestidos de este modo completamente con espinela de magnesia desarrollan una acción elastificante especialmente fuerte en el producto.

El revestimiento de espinela de magnesia presenta preferentemente un espesor en el intervalo de 10 a 500  $\mu m$ , y de manera especialmente preferente un espesor en el intervalo de 25 a 400  $\mu m$ . De acuerdo con la invención se determinó que mediante los granos revestidos, que presentan un revestimiento de espinela de magnesia en un espesor de este tipo, por un lado puede desarrollarse una acción elastificante buena en el producto de acuerdo con la invención y al mismo tiempo la relación en masa de MgO (de la magnesia revestida así como la proporción de MgO en el revestimiento de espinela de magnesia) con respecto a  $Al_2O_3$  (del revestimiento de espinela de magnesia) es tan alta que con una buena acción elastificante de los granos revestidos puede introducirse al mismo tiempo solo una proporción proporcionalmente baja de  $Al_2O_3$  en el producto de acuerdo con la invención.

El revestimiento de espinela de magnesia puede encontrarse en contacto directo con la magnesia revestida o puede estar separado, total o parcialmente, mediante un intersticio de ésta. Además, el revestimiento de espinela de magnesia puede estar estructurado en una o varias capas. En tanto que el revestimiento de espinela de magnesia esté estructurado en varias capas, pueden estar estas varias capas de espinela de magnesia por ejemplo total o por secciones separadas una de otra mediante un intersticio.

Como tamaño de grano de los granos revestidos es relevante de acuerdo con la definición habitual en el estado de la técnica el perímetro de grano exterior, o sea el perímetro a lo largo del límite de grano exterior de los granos revestidos. En el caso de un revestimiento de varias capas de espinela de magnesia es relevante con ello el perímetro exterior del revestimiento exterior. El tamaño de grano de los granos revestidos se ha determinado de acuerdo con la norma DIN EN ISO 13383-1:2016-11.

El núcleo de magnesia de los granos revestidos está constituido predominantemente por magnesia (MgO), pudiéndose encontrar, además de MgO, en la magnesia los óxidos secundarios e impurezas habituales, que se introducen

mediante las materias primas habitualmente en un producto refractario, o sea por ejemplo óxidos secundarios en forma de  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Éstos se encuentran por regla general, sin embargo, por debajo del 10 % en masa, con respecto a la masa de magnesia. El revestimiento de espinela de magnesia de los granos revestidos está constituido por espinela de magnesia, o sea auténtica espinela o bien espinela de magnesia-alúmina ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  o bien  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ).

5 La espinela de magnesia del revestimiento de espinela de magnesia se encuentra preferentemente en forma de una espinela de magnesia estequiométrica. Además de espinela de magnesia, el revestimiento puede presentar a su vez las impurezas y óxidos secundarios habituales, que se introducen mediante las materias primas usadas habitualmente en un producto refractario, o sea en particular  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

10 De acuerdo con la invención ha resultado que los granos revestidos pueden desarrollar su acción elastificante con una entrada al mismo tiempo baja de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el producto de manera especialmente ventajosa, cuando el producto comprende los granos revestidos en una proporción en el intervalo del 5 al 24 % en masa. Según un ejemplo de realización está previsto, por tanto, que el producto comprenda los granos revestidos en una proporción en el intervalo del 5 al 24 % en masa. De acuerdo con la invención se determinó que estas acciones ventajosas de los granos  
15 revestidos pueden mejorarse adicionalmente, cuando los granos revestidos se aproximan cada vez más a una proporción en el intervalo del 10 % en masa. Según otra forma de realización preferente está previsto, por tanto, que el producto comprenda los granos revestidos en una proporción en el intervalo del 3 al 20 % en masa, aún más preferentemente en una proporción en el intervalo del 5 al 15 % en masa y de manera muy especialmente preferente en una proporción en el intervalo del 7 al 15 % en masa. Estas proporciones de % en masa de los granos revestidos  
20 en el producto de acuerdo con la invención se refieren en cada caso a la masa total del producto de acuerdo con la invención.

El producto de acuerdo con la invención presenta una composición química, según la cual  $\text{MgO}$  se encuentra en una proporción en masa de al menos el 92 % en masa en el producto. De acuerdo con la invención se determinó que las propiedades del producto de acuerdo con la invención en cuanto a su elasticidad así como a su resistencia en caliente se mejoran cada vez más, en tanto que el producto de acuerdo con la invención presente una composición química, en la que la proporción de  $\text{MgO}$  se aproxima cada vez más a una proporción en el intervalo del 93,5 al 96 % en masa. Estas propiedades mejoradas en cuanto a la elasticidad están indicadas mediante un módulo de elasticidad cada vez más reducido, y las propiedades cada vez más mejoradas en cuanto a la resistencia en caliente están indicadas  
25 mediante un valor  $T_{0,5}$  cada vez más aumentado. En este sentido está previsto, según un ejemplo de realización preferente, que el producto de acuerdo con la invención presente una composición química con una proporción de  $\text{MgO}$  en el intervalo del 92 al 97,5 % en masa, aún más preferentemente con una proporción en el intervalo del 92 al 96 % en masa, aún más preferentemente con una proporción en el intervalo de más del 93 al 96 % en masa y aún más preferentemente con una proporción en el intervalo del 93,5 al 96 % en masa.  
30

El producto de acuerdo con la invención presenta una composición química con una proporción de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el intervalo del 1,5 al 7 % en masa. De acuerdo con la invención se determinó que las propiedades del producto de acuerdo con la invención en cuanto a su elasticidad (a su vez indicada mediante el módulo de elasticidad) así como su resistencia en caliente (indicada mediante el valor  $T_0$ ) se mejoran cada vez más, en tanto que el producto de acuerdo con la invención presente una composición química, en la que la proporción de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se aproxime cada vez más a una proporción en el intervalo del 2 al 3,5 % en masa. En este sentido está previsto, según una forma de realización preferente, que el producto de acuerdo con la invención presente una composición química con una proporción de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el intervalo del 1,5 al 5 % en masa, aún más preferentemente con una proporción en el intervalo del 1,5 al 3,5 % en masa y aún más preferentemente con una proporción en el intervalo del 2 al 3,5 % en masa.  
35

El producto de acuerdo con la invención presenta una composición química con una proporción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  inferior al 3 % en masa. De acuerdo con la invención se determinó que las propiedades del producto de acuerdo con la invención en cuanto a su resistencia en caliente (indicada mediante el valor  $T_0$ ) se mejoran cada vez más, en tanto que el producto de acuerdo con la invención presente una composición química, en la que la proporción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se aproxima cada vez más a una proporción por debajo del 1 % en masa, en particular una proporción en el intervalo del 0,1 a por debajo del 1 % en masa. En este sentido está previsto, según una forma de realización preferente, que el producto de acuerdo con la invención presente una composición química con una proporción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por debajo del 2 % en masa, aún más preferentemente con una proporción por debajo del 1 % en masa y aún más preferentemente con una proporción en el intervalo del 0,1 a por debajo del 1 % en masa.  
40

El producto de acuerdo con la invención presenta una composición química con una proporción de  $\text{CaO} + \text{SiO}_2$  (o sea una composición química con una proporción de una masa total de estos dos óxidos) en el intervalo del 1 al 3 % en masa. De acuerdo con la invención se determinó que las propiedades del producto de acuerdo con la invención en cuanto a su elasticidad (indicada mediante el módulo de elasticidad) así como su resistencia en caliente (indicada mediante el valor  $T_0$ ) se mejoran cada vez más, en tanto que el producto de acuerdo con la invención presente una composición química, en la que la proporción de  $\text{CaO} + \text{SiO}_2$  se aproxima cada vez más a una proporción en el intervalo del 2 al 3 % en masa. En este sentido está previsto, según una forma de realización preferente, que el producto de acuerdo con la invención presente una composición química con una proporción de  $\text{CaO} + \text{SiO}_2$  en el intervalo del 2 al 3 % en masa. De acuerdo con la invención se determinó que con tales proporciones de  $\text{CaO}$  y  $\text{SiO}_2$   
45 en el producto no se forman o se forman solo proporciones insignificantes de fases de calcio-aluminato-silicato de bajo punto de fusión, mediante las cuales podría empeorarse la resistencia en caliente del producto.  
50  
55  
60  
65

5 Para la mejora de la resistencia en caliente del producto puede estar previsto además preferentemente que la relación en masa de CaO con respecto a SiO<sub>2</sub> en el producto ascienda a al menos 2 y de manera especialmente preferente sea mayor de 2. Según una forma de realización preferente se encuentra la relación en masa de CaO con respecto a SiO<sub>2</sub> en el producto en más de 2 y como máximo 2,8.

Según una forma de realización preferente está previsto que el producto de acuerdo con la invención presente una composición química, según la cual se encuentran los siguientes óxidos en cada caso en las siguientes proporciones:

10 MgO: el 92 al 97,5 % en masa;  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: del 1,5 al 7 % en masa;  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: por debajo del 3 % en masa;  
CaO + SiO<sub>2</sub>: del 1 al 3 % en masa.

15 Según una forma de realización más preferente está previsto que el producto de acuerdo con la invención presente una composición química, según la cual se encuentran los siguientes óxidos en cada caso en las siguientes proporciones:

20 MgO: del 92 al 96 % en masa;  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: del 1,5 al 5 % en masa;  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: por debajo del 2 % en masa;  
CaO + SiO<sub>2</sub>: del 1 al 3 % en masa.

25 Según una forma de realización más preferente está previsto que el producto de acuerdo con la invención presente una composición química, según la cual se encuentran los siguientes óxidos en cada caso en las siguientes proporciones:

30 MgO: del 93 al 96 % en masa;  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: del 1,5 al 3,5 % en masa;  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: por debajo del 1 % en masa;  
CaO + SiO<sub>2</sub>: del 1 al 3 % en masa.

35 Según una forma de realización aún más preferente está previsto que el producto de acuerdo con la invención presente una composición química, según la cual se encuentran los siguientes óxidos en cada caso en las siguientes proporciones:

40 MgO: del 93,5 al 96 % en masa;  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: del 2 al 3,5 % en masa;  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: por debajo del 1 % en masa;  
CaO + SiO<sub>2</sub>: del 1 al 3 % en masa.

45 De acuerdo con la invención se determinó que la presencia de otros óxidos, que se encuentran junto a los óxidos MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaO + SiO<sub>2</sub> en el producto refractario de acuerdo con la invención, puede ejercer negativamente sobre la elasticidad y resistencia en caliente del producto. En este sentido está previsto, según una forma de realización preferente, que el producto refractario de acuerdo con la invención presente una composición química, según la cual los óxidos MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaO + SiO<sub>2</sub> se encuentran en una proporción en una masa total de al menos el 99 % en masa en el producto de acuerdo con la invención, y aún más preferentemente en una proporción en una masa total de al menos el 99,5 % en masa.

50 Además de los óxidos MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaO + SiO<sub>2</sub> puede presentar el producto de acuerdo con la invención otros óxidos que se han introducido en particular como óxidos extraños o bien impurezas a través de las materias primas en el producto refractario, por ejemplos los óxidos MnO, Na<sub>2</sub>O o K<sub>2</sub>O.

55 En este sentido puede presentar el producto refractario de acuerdo con la invención una composición química, según la cual se encuentran en el producto otros óxidos, que se encuentran junto a los óxidos MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaO + SiO<sub>2</sub> en el producto, en una proporción en una cantidad total en el intervalo del 0 al 1 % en masa, y aún más preferentemente en una proporción en una masa total en el intervalo del 0 al 0,5 % en masa.

60 De acuerdo con la invención se determinó que las propiedades del producto de acuerdo con la invención en cuanto tanto a su elasticidad como también su resistencia en caliente pueden depender de la relación en masa de los óxidos uno con respecto a otro.

65 Así se determinó que las propiedades del producto de acuerdo con la invención en cuanto a su elasticidad así como en su resistencia en caliente pueden mejorarse, cuando el producto de acuerdo con la invención presenta una composición química, según la cual la relación en masa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con respecto a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> asciende a más de 1, más preferentemente asciende a más de 2 y aún más preferentemente asciende a más de 3. De manera especialmente

preferente se encuentra la relación en masa de los óxidos  $Al_2O_3$  con respecto a  $Fe_2O_3$  en el intervalo de 3 a 8, aún más preferentemente en el intervalo de 4 a 8.

5 Con respecto a la composición mineralógica del producto refractario de acuerdo con la invención, el óxido  $Al_2O_3$  se encuentra preferentemente de manera predominante como espinela de magnesia ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ). Además, el  $MgO$  del producto refractario de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente de manera predominante en forma de periclasa ( $MgO$ ) y espinela de magnesia ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ).

10 Preferentemente, el producto de acuerdo con la invención presenta una composición mineralógica, según la cual se encuentra periclasa en una proporción en el intervalo del 89 al 97 % en masa y espinela de magnesia en una proporción en el intervalo del 2 al 10 % en masa. Aún más preferentemente, el producto de acuerdo con la invención presenta una composición mineralógica, según la cual se encuentra periclasa en una proporción en el intervalo del 92 al 97 % en masa y espinela de magnesia en una proporción en el intervalo del 2 al 7 % en masa, aún más preferentemente según la cual se encuentra periclasa en una proporción en el intervalo del 94 al 97 % en masa y espinela de magnesia en una proporción en el intervalo del 2 al 5 % en masa y aún más preferentemente según la cual se encuentra periclasa en una proporción en el intervalo del 94 al 96 % en masa y espinela de magnesia en una proporción en el intervalo del 3 al 5 % en masa. Más preferentemente, el producto de acuerdo con la invención presenta una composición mineralógica, según la cual la fase mineral silicato de dicalcio se encuentra en una proporción en el intervalo del 0,5 al 2 % en masa, en particular en combinación con las proporciones mencionadas anteriormente de las fases minerales periclasa y espinela de magnesia. Las indicaciones realizadas previamente en % en masa se refieren en cada caso a la masa total del producto de acuerdo con la invención. La composición mineralógica se ha determinado de manera cualitativa por medio de difracción de rayos X de acuerdo con la norma DIN EN 13925-2:2003-07, calculándose las proporciones cuantitativas a continuación basándose en la composición química determinada del producto.

25 Preferentemente, el producto de acuerdo con la invención presenta una masa total de periclasa y espinela de magnesia de al menos el 94 % en masa y aún más preferentemente de al menos el 96 % en masa. Más preferentemente, el producto de acuerdo con la invención presenta una masa total de periclasa, espinela de magnesia y silicato de dicalcio de al menos el 95 % en masa y aún más preferentemente de al menos el 97 % en masa. Las indicaciones realizadas previamente en % en masa se refieren en cada caso a la masa total del producto de acuerdo con la invención.

30 Con respecto a la estructura del producto refractario de acuerdo con la invención está previsto preferentemente que el producto comprenda los granos revestidos, como se explicó anteriormente, en una proporción en el intervalo del 5 al 24 % en masa y junto a los granos revestidos se encuentra magnesia solo en gran parte o también de manera completa. En este sentido está previsto, según una forma de realización preferente de la invención, que el producto refractario de acuerdo con la invención comprenda los granos revestidos en una proporción en el intervalo del 5 al 24 % en masa y por lo demás (o sea junto a los granos revestidos) magnesia en una proporción en el intervalo del 76 al 95 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total del producto de acuerdo con la invención. Según una forma de realización aún más preferente está previsto que el producto comprenda los granos revestidos en una proporción en el intervalo del 5 al 20 % en masa y por lo demás magnesia en una proporción en el intervalo del 80 al 95 % en masa, aún más preferentemente comprenda los granos revestidos en una proporción en el intervalo del 5 al 15 % en masa y por lo demás magnesia en una proporción en el intervalo del 85 al 95 % en masa y aún más preferentemente comprenda los granos revestidos en una proporción del 7 al 15 % en masa y por lo demás magnesia en una proporción en el intervalo del 85 al 93 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total del producto de acuerdo con la invención.

45 La magnesia existente junto a los granos revestidos en el producto de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente en forma de granos sinterizados de magnesia. Estos granos de magnesia, que se encuentran junto a los granos revestidos en el producto, no presentan el revestimiento de acuerdo con la invención y se designan a continuación también como "granos no revestidos de magnesia". El tamaño de grano de los granos no revestidos de magnesia en el producto de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente por debajo de 8 mm, de manera especialmente preferente por debajo de 5 mm, determinado de acuerdo con la norma DIN EN ISO 13383-1:2016-11.

50 De acuerdo con la invención se determinó que los granos revestidos desarrollan una acción elasticante especialmente ventajosa en el producto (indicada mediante un bajo módulo de elasticidad), cuando los granos de magnesia no revestidos se encuentran al menos parcialmente con un tamaño de grano, que se encuentra en el intervalo del tamaño de grano de los granos revestidos. En este sentido está previsto, según una forma de realización preferente, que los granos de magnesia no revestidos se encuentren en una proporción de al menos el 5 % en masa en un tamaño de grano de al menos 2 mm. Según una forma de realización aún más preferente, al menos el 5 % en masa de los granos de magnesia no revestidos se encuentra en un tamaño de grano de al menos 3 mm. Según una forma de realización aún más preferente se encuentra del 5 al 20 % en masa de los granos de magnesia no revestidos en un tamaño de grano en el intervalo de 3 a 5 mm y del 80 al 95 % en masa de los granos de magnesia no revestidos en un tamaño de grano por debajo de 3 mm. Las indicaciones realizadas previamente en % en masa se refieren en cada caso a la masa total de los granos de magnesia no revestidos. El tamaño de grano se ha determinado de acuerdo con la norma DIN EN ISO 13383-1:2016-11.

65 La estructura del producto de acuerdo con la invención está caracterizada, en este sentido preferentemente, por una

matriz de granos sinterizados de magnesia, en la que están incrustados los granos revestidos de acuerdo con la invención.

5 El producto de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente en forma de un producto cerámico refractario sometido a cochura, de manera especialmente preferente en forma de un producto cerámico refractario sometido a cochura y moldeado.

10 Como es sabido, un producto "cerámico" está caracterizado por que presenta una estructura de granos sinterizados entre sí. La estructura del producto de acuerdo con la invención está formada preferentemente de granos sinterizados entre sí en forma de granos de magnesia así como de los granos revestidos.

15 En este sentido, el producto de acuerdo con la invención se encuentra en forma de un producto "sometido a cochura", expresándose mediante esto como es sabido que el producto de acuerdo con la invención se ha fabricado mediante una cochura, habiéndose sometido a cochura componentes o bien materias primas de una mezcla de manera que éstas hayan sinterizado entre sí y mediante esto hayan formado un producto cerámico refractario de acuerdo con la invención.

20 Un producto cerámico refractario sometido a cochura "moldeado" se caracteriza como es sabido porque éste se ha moldeado antes de su cochura cerámica, por tanto se le ha conferido a la mezcla mediante un moldeado una forma geométrica definida, por ejemplo en forma de una piedra o de otro producto moldeado. En este sentido se diferencian productos cerámicos refractarios sometidos a cochura y moldeados de los productos refractarios sometidos a cochura no moldeados, habiéndose fabricado estos últimos a base de un material cerámico refractario no moldeado, o sea una denominada "masa".

25 Mediante la facilitación del producto de acuerdo con la invención es posible poner a disposición un producto refractario con propiedades físicas excelentes, en particular con propiedades físicas excelentes en cuanto a las elasticidad y resistencia en caliente del producto.

30 Las propiedades de elasticidad excelentes del producto de acuerdo con la invención se indican mediante un bajo módulo de elasticidad (módulo E). Según una forma de realización preferente, el producto de acuerdo con la invención presenta un módulo de elasticidad dinámico por debajo de 40 GPa, de manera especialmente preferente un módulo de elasticidad dinámico por debajo de 30 GPa. El módulo de elasticidad dinámico se ha determinado de acuerdo con la norma DIN EN ISO 12680-1: 2007-05.

35 La buena resistencia en caliente del producto de acuerdo con la invención está indicada mediante una temperatura  $T_{0,5}$  muy alta para el ablandamiento con presión. Así se encuentra la temperatura  $T_{0,5}$  para el ablandamiento con presión del producto refractario de acuerdo con la invención preferentemente por encima de 1.700 °C. La temperatura  $T_{0,5}$  para el ablandamiento con presión se ha determinado de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1893:2008-09.

40 De acuerdo con la invención se determinó que la composición química del producto así como los granos revestidos en el producto repercuten muy ventajosamente sobre la resistencia del producto. Así puede caracterizarse un producto de acuerdo con la invención por una resistencia a la presión en frío muy buena y una resistencia a la flexión muy buena a temperatura ambiente.

45 La resistencia a la presión en frío del producto de acuerdo con la invención puede ascender en particular a al menos 70 MPa, determinada de acuerdo con la norma DIN EN 993-5: 1998-12.

50 La resistencia a la flexión a temperatura ambiente del producto de acuerdo con la invención puede ascender en particular a al menos 4 MPa, determinada de acuerdo con la norma DIN EN 993-6: 1995-04.

Los productos de acuerdo con la invención se usan de manera especialmente preferente para el revestimiento interior con mampostería o bien revestimiento interior con ladrillos refractarios de hornos rotativos tubulares de cemento, o sea hornos rotativos tubulares para la cochura de clínker de cemento.

55 El objetivo de la invención es en este sentido también el uso del producto de acuerdo con la invención para el revestimiento interior con mampostería de hornos rotativos tubulares de cemento. Es objeto de la invención además un horno rotativo tubular de cemento, que está revestido interiormente con mampostería o está revestido interiormente con ladrillos refractarios al menos parcialmente con productos de acuerdo con la invención.

60 Es objeto de la invención además una mezcla para la fabricación del producto de acuerdo con la invención, comprendiendo la mezcla los siguientes componentes:

- un primer componente de materia prima, que está constituido por granos de magnesia;
- un segundo componente de materia prima, que está constituido por granos revestidos que comprenden las siguientes características:

los granos revestidos presentan un tamaño de grano de al menos 2 mm;  
 los granos revestidos están constituidos por magnesia, cuya superficie presenta al menos por secciones un revestimiento de alúmina.

5 El primer componente de materia prima, que comprende la mezcla de acuerdo con la invención, está constituido por granos de magnesia. El primer componente de materia prima está constituido preferentemente por granos de al menos una de las siguientes magnesias: magnesia sinterizada o magnesia fundida. De manera especialmente preferente, el primer componente de materia prima está constituido por granos de magnesia sinterizada.

10 Según una forma de realización preferente, los granos de magnesia del primer componente de materia prima presentan un tamaño de grano por debajo de 8 mm, aún más preferentemente un tamaño de grano por debajo de 5 mm y aún más preferentemente un tamaño de grano en el intervalo de más de 0 a 5 mm. El tamaño de grano de los granos de magnesia se ha determinado de acuerdo con la norma DIN 66165-2:2016-08.

15 El segundo componente de materia prima de la mezcla de acuerdo con la invención está constituido por granos revestidos, que presentan un tamaño de grano de al menos 2 mm y están constituidos por magnesia, cuya superficie presenta al menos por secciones un revestimiento de alúmina.

20 Con alúmina se designa de acuerdo con la nomenclatura habitual una materia prima a base de óxido de aluminio o bien  $Al_2O_3$ . Tras una forma de realización preferente están constituidos granos revestidos por magnesia sinterizada, cuya superficie presenta al menos por secciones un revestimiento de alúmina.

25 Los granos revestidos de la mezcla de acuerdo con la invención presentan preferentemente un tamaño de grano, que corresponde al tamaño de grano de los granos revestidos del producto de acuerdo con la invención. En este sentido, los granos revestidos de la mezcla de acuerdo con la invención, como se explicó anteriormente, presentan un tamaño de grano de al menos 2 mm, más preferentemente un tamaño de grano en el intervalo de 2 a 5 mm y aún más preferentemente un tamaño de grano en el intervalo de 3 a 5 mm. El tamaño de grano de los granos revestidos se ha determinado de acuerdo con la norma DIN 66165-2:2016-08.

30 El primer componente de materia prima y el segundo componente de materia prima se han seleccionado de manera que la mezcla forma mediante una cochura un producto refractario de acuerdo con la invención. En este sentido, la proporción en masa y la composición química del primer componente de materia prima y del segundo componente de materia prima en la mezcla de acuerdo con la invención se seleccionan de manera que la mezcla forma un producto de acuerdo con la invención tras una cochura.

35 Con respecto a la composición química de la mezcla de acuerdo con la invención se aplican de manera correspondiente con ello las realizaciones mencionadas anteriormente para la composición química del producto de acuerdo con la invención.

40 Para poder facilitar los granos revestidos de la mezcla de acuerdo con la invención, pueden revestirse granos de magnesia, en particular granos de magnesia sinterizada, con alúmina. Preferentemente pueden revestirse granos de magnesia en una mezcladora o en un dispositivo de granulación, por ejemplo un disco granulador, con alúmina. Preferentemente, la alúmina se encuentra en el revestimiento como polvo, en el que para la mejor adherencia de la alúmina sobre la superficie de los granos de magnesia puede prepararse la alúmina con una proporción de aglutinante, por ejemplo un aglutinante orgánico (por ejemplo poli(alcohol vinílico)) o también agua. Preferentemente se revisten los granos de magnesia con alúmina en forma de óxido de aluminio calcinado, de modo que, según una forma de realización especialmente preferente, en la mezcla de acuerdo con la invención se encuentran los granos revestidos en forma de granos de magnesia sinterizada, cuya superficie presenta al menos por secciones un revestimiento de óxido de aluminio calcinado. Los granos de magnesia pueden presentar preferentemente un revestimiento de alúmina con un espesor en el intervalo de 10 a 500  $\mu m$ . Para revestir los granos de magnesia con alúmina en un espesor de este tipo, se mezclan entre sí los granos de magnesia y alúmina para una duración de este tipo, hasta que la magnesia esté revestida en un espesor de este tipo con alúmina.

55 La proporción en masa del primer componente de materia prima en la mezcla puede corresponderse preferentemente con la proporción en masa de magnesia, que se encuentra junto a los granos revestidos en el producto de acuerdo con la invención. Además, el segundo componente de materia prima puede corresponderse preferentemente con la proporción en masa de los granos revestidos en el producto de acuerdo con la invención. Según una forma de realización preferente, la mezcla de acuerdo con la invención comprende el primer componente de materia prima en una proporción en masa en el intervalo del 76 al 95 % en masa y el segundo componente de materia prima en una proporción en masa en el intervalo del 5 al 24 % en masa, aún más preferentemente el primer componente de materia prima en una proporción en masa en el intervalo del 80 al 95 % en masa y el segundo componente de materia prima en una proporción en masa en el intervalo del 5 al 20 % en masa, aún más preferentemente el primer componente de materia prima en una proporción en masa en el intervalo del 85 al 95 % y el segundo componente de materia prima en una proporción en masa en el intervalo del 5 al 15 % en masa y aún más preferentemente el primer componente de materia prima en una proporción en masa del 85 al 93 % en masa y el segundo componente de materia prima en una proporción en masa en el intervalo del 7 al 15 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de la mezcla

de acuerdo con la invención.

5 Mediante la cochura de la mezcla de acuerdo con la invención puede fabricarse un producto refractario de acuerdo con la invención. Durante la cochura, el revestimiento de alúmina a este respecto con la magnesia de los granos revestidos, y parcialmente también con la magnesia del primer componente de materia prima, forma in-situ espinela de magnesia. Esta espinela de magnesia formada in-situ durante la cochura forma el revestimiento de espinela de magnesia, que presentan los granos revestidos del producto de acuerdo con la invención. Además, los granos del primer componente de materia prima y del segundo componente de materia prima de la mezcla de acuerdo con la invención se sinterizan entre sí durante la cochura, de modo que tras la cochura se encuentra un producto de acuerdo con la invención en forma de un producto cerámico refractario sometido a cochura.

Es objetivo de la invención también un procedimiento para la fabricación del producto refractario de acuerdo con la invención, que comprende las siguientes etapas.

15 Poner a disposición una mezcla de acuerdo con la invención;  
moldear la mezcla para dar un producto refractario, no sometido a cochura y moldeado;  
someter a cochura el producto refractario, no sometido a cochura y moldeado para dar un producto cerámico refractario sometido a cochura y moldeado.

20 La mezcla facilitada para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención puede mezclarse preferentemente antes de su moldeo, en particular en una mezcladora, por ejemplo en una mezcladora Eirich.

La mezcla facilitada para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención puede dotarse preferentemente de un aglutinante, preferentemente durante el mezclado de la mezcla. Como aglutinante puede usarse preferentemente un aglutinante habitual, conocido por el estado de la técnica para mezclas cerámicas refractarias, preferentemente un aglutinante temporal, por ejemplo un aglutinante orgánico, en particular por ejemplo sulfonato de lignina. El aglutinante puede añadirse en las proporciones necesarias, en particular en proporciones tales que la mezcla, en particular durante el mezclado, presente una consistencia granulada húmeda. Por ejemplo, un aglutinante, en particular por ejemplo un aglutinante temporal, puede añadirse en proporciones en el intervalo del 1 al 3 %, con respecto a la masa total de la mezcla sin el aglutinante.

35 Para el moldeo de la mezcla puede pensarse en particular la mezcla, dado el caso mezclada. Tras el moldeo de la mezcla se obtiene un producto refractario no sometido a cochura y moldeado, o sea un denominado cuerpo verde o pieza en verde.

El producto refractario no sometido a cochura y moldeado dado el caso puede secarse aún antes de la cochura, por ejemplo en un horno de secado. El producto no sometido a cochura y moldeado puede secarse por ejemplo a temperaturas en el intervalo de 100 a 300 °C.

40 El producto refractario no sometido a cochura y moldeado, dado el caso secado se somete a cochura a continuación. A este respecto se somete a cochura el producto refractario no sometido a cochura y moldeado a temperaturas tales que tras la cochura se obtenga un producto cerámico refractario sometido a cochura y moldeado. Mediante la cochura se sinterizan entre sí los componentes de la mezcla, de modo que el producto sometido a cochura se encuentra como producto cerámico, o sea como producto refractario sinterizado.

45 Preferentemente está previsto someter a cochura el producto refractario no sometido a cochura y moldeado a temperaturas en el intervalo de 1.500 a 1.700 °C, de manera especialmente preferente a temperaturas en el intervalo de 1.550 a 1.650 °C.

50 La cochura puede realizarse preferentemente durante una duración en el intervalo de 4 a 8 horas a las temperaturas de cochura especificadas anteriormente.

Otras características de la invención resultan de las reivindicaciones.

55 Todas las características de la invención, solas o en combinación, pueden estar combinadas entre sí a voluntad.

A continuación se describen en más detalle ejemplos de realización de la invención, determinándose los valores de medición físicos, químicos y mineralógicos indicados en los ejemplos de realización de acuerdo con las normas indicadas anteriormente.

60 **Primer ejemplo de realización**

De acuerdo con un primer ejemplo de realización se facilitó en primer lugar una mezcla que contenía un primer componente de materia prima de granos de magnesia sinterizada y un segundo componente de materia prima de granos revestidos, que estaban constituidos por granos de magnesia sinterizada revestidos con óxido de aluminio calcinado. Con respecto a la masa total de la mezcla se encontraba el primer componente de materia prima en una

proporción del 85 % en masa y el segundo componente de materia prima en una proporción del 15 % en masa.

Los granos de magnesia sinterizada del primer componente de materia prima se encontraban con un tamaño de grano en el intervalo de > 0 a 5 mm y presentaban la siguiente distribución de tamaño de grano, con respecto a la masa total de la mezcla:

5

de 3 a 5 mm: 9 % en masa;  
de 1 a < 3 mm: 27 % en masa;  
de 0,1 a < 1 mm: 21 % en masa; y  
de > 0 a < 0,1 mm: 28 % en masa.

La magnesia sinterizada del primer componente de materia prima presentaba la siguiente composición química, con respecto a la masa total de la magnesia del primer componente de materia prima:

10

MgO: 98,50 % en masa;  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0,06 % en masa;  
CaO: 0,72 % en masa;  
SiO<sub>2</sub>: 0,14 % en masa;  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0,52 % en masa; y  
otros: 0,06 % en masa.

Los granos revestidos del segundo componente de materia prima presentaban un tamaño de grano en el intervalo de 3 a 5 mm. La magnesia de los granos revestidos del segundo componente de materia prima estaba formada de la magnesia sinterizada, por la que estaban constituidos también los granos de magnesia sinterizada del primer componente de materia prima, de modo que la magnesia sinterizada de los granos revestidos del segundo componente de materia prima presentaba la composición química de la magnesia sinterizada de los granos del primer componente de materia prima.

15

El óxido de aluminio calcinado, con el que estaba revestida la magnesia de los granos revestidos del segundo componente de materia prima, presentaba una composición química con una proporción de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de más del 99 % en masa, con respecto a la masa total de la alúmina calcinada.

20

Los granos revestidos del segundo componente de materia prima se obtuvieron mediante el mezclado de granos de magnesia sinterizada con un polvo de óxido de aluminio calcinado en un disco granulador. A este respecto, la relación en masa de magnesia sinterizada con respecto a óxido de aluminio calcinado ascendía a 4:1, de modo que también los granos revestidos del segundo componente de materia prima presentaban una proporción en masa de magnesia del 80 % en masa y una proporción en masa de óxido de aluminio calcinado del 20 % en masa, con respecto a la masa total de los granos revestidos. A la mezcla de magnesia sinterizada y óxido de aluminio calcinado se añadió en el plato granulador un aglutinante en forma de poli(alcohol vinílico) en una proporción en masa del 1,5 % en masa, con respecto a la masa total de magnesia sinterizada y óxido de aluminio calcinado sin el poli(alcohol vinílico), para mejorar la adherencia del óxido de aluminio calcinado sobre la magnesia sinterizada.

25

30

Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se mezcló la mezcla de acuerdo con el ejemplo de realización descrito anteriormente en una mezcladora Eirich con adición del 3 % en masa de sulfonato de lignina, con respecto a la masa total de la mezcla sin el sulfonato de lignina.

35

La mezcla se moldeó a continuación mediante prensado para dar un producto refractario no sometido a cochura y moldeado, un denominado cuerpo verde.

El producto refractario no sometido a cochura y moldeado se sometió a cochura a continuación en un horno a 1.590 °C durante 6 horas. Tras el enfriamiento se obtuvo una forma de realización de un producto de acuerdo con la invención en forma de un producto cerámico refractario sometido a cochura.

40

El producto sometido a cochura, obtenido de acuerdo con el ejemplo de realización presentaba una composición química, según la cual los óxidos siguientes se encontraban en cada caso en las siguientes proporciones:

45

MgO: 94,30 % en masa;  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3,44 % en masa;  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0,58 % en masa,  
CaO: 0,99 % en masa;  
SiO<sub>2</sub>: 0,42 % en masa;

(continuación)

MnO: 0,10 % en masa; y  
 pérdida por  
 recocido (LOI): 0,17 % en masa.

El producto refractario presentaba una estructura de granos sinterizados entre sí en forma de granos de magnesia así como granos revestidos, en el que los granos revestidos presentaban un tamaño de grano en el intervalo de 3 a 5 mm y estaban constituidos por magnesia, cuya superficie presentaba un revestimiento de espinela de magnesia.

5 La proporción en masa de los granos de magnesia ascendía al 85 % en masa y la proporción de los granos revestidos al 15 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total del producto.

El revestimiento de espinela de magnesia presentaba un espesor de aproximadamente 230 µm.

10 Con medición de la composición mineralógica del producto refractario se obtuvieron como resultado proporciones de periclase en el intervalo del 94 al 95 % en masa, de espinela de magnesia en el intervalo del 4 al 5 % en masa y de silicato de dicalcio en el intervalo del 0,5 al 1,5 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total del producto. La espinela de magnesia se encontraba como espinela de magnesia estequiométrica.

15 Los valores físicos del producto eran tal como sigue:

módulo de elasticidad dinámico: 26,6 GPa;  
 temperatura  $T_{0,5}$  para el ablandamiento con presión: > 1.700 °C;  
 20 resistencia a la compresión en frío: 84 MPa; y  
 resistencia a la flexión a temperatura ambiente: 6,4 MPa.

### Segundo ejemplo de realización

25 El segundo ejemplo de realización se correspondía con el primer ejemplo de realización, sin embargo con las siguientes modificaciones.

30 Con respecto a la masa total de la mezcla se encontraba el primer componente de materia prima en una proporción del 90 % en masa y el segundo componente de materia prima en una proporción del 10 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de la mezcla.

Los granos de magnesia sinterizada del primer componente de materia prima se encontraban con un tamaño de grano en el intervalo de > 0 a 5 mm y presentaban la siguiente distribución de tamaño de grano, con respecto a la masa total de la mezcla:

35

de 3 a 5 mm:	10 % en masa;
de 1 a < 3 mm:	29 % en masa;
de 0,1 a < 1 mm:	22 % en masa; y
de > 0 a < 0,1 mm:	29 % en masa

40 La relación en masa de magnesia sinterizada con respecto a óxido de aluminio calcinado de los granos revestidos de la mezcla ascendía a 7:3, de modo que los granos revestidos del segundo componente de materia prima presentaban una proporción en masa de magnesia del 70 % en masa y una proporción en masa de óxido de aluminio calcinado del 30 % en masa, con respecto a la masa total de los granos revestidos.

El producto sometido a cochura, obtenido de acuerdo con el segundo ejemplo de realización presentaba una composición química, según la cual los óxidos siguientes se encontraban en cada caso en las siguientes proporciones:

MgO:	94,00 % en masa;
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	2,90 % en masa;
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0,39 % en masa,
CaO:	1,86 % en masa;
SiO <sub>2</sub> :	0,69 % en masa;
MnO:	0,03 % en masa; y
pérdida por recocido (LOI):	0,13 % en masa.

45 La proporción en masa de los granos de magnesia en el producto ascendía al 90 % en masa y la proporción de los granos revestidos al 10 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total del producto.

El revestimiento de espinela de magnesita presentaba un espesor de aproximadamente 380 µm.

5 Con medición de la composición mineralógica del producto refractario se obtuvieron como resultado proporciones de periclasa en el intervalo del 94 al 95 % en masa, de espinela de magnesita en el intervalo del 3,5 al 4,5 % en masa y de silicato de dicalcio en el intervalo del 1 al 2 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total del producto. La espinela de magnesita se encontraba como espinela de magnesita estequiométrica.

10 Los valores físicos del producto eran tal como sigue:

módulo de elasticidad dinámico: 27,9 GPa;  
 temperatura  $T_{0,5}$  para el ablandamiento con presión: > 1.700 °C;  
 resistencia a la compresión en frío: 72 MPa; y  
 resistencia a la flexión a temperatura ambiente: 4,6 MPa.

15 **Primer ejemplo de comparación**

Para fines de comparación se fabricó un producto que no representaba ningún ejemplo de realización de la invención.

20 El producto fabricado de acuerdo con el primer ejemplo de comparación se fabricó de acuerdo con el segundo ejemplo de realización, sin embargo con la única diferencia de que los granos revestidos del segundo componente de materia prima de la mezcla presentaban un tamaño de grano en el intervalo de 0,5 a 1 mm.

25 El producto sometido a cocción, obtenido de acuerdo con el primer ejemplo de comparación presentaba una composición química, según la cual los óxidos siguientes se encontraban en cada caso en las siguientes proporciones:

MgO:	93,90 % en masa;
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	3,03 % en masa;
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0,33 % en masa,
CaO:	1,82 % en masa;
SiO <sub>2</sub> :	0,69 % en masa;
MnO:	0,03 % en masa; y
pérdida por recocido (LOI):	0,20 % en masa.

30 El producto presentaba una estructura de granos sinterizados entre sí en forma de granos de magnesita así como granos revestidos, en el que los granos revestidos presentaban un tamaño de grano en el intervalo de 0,5 a 1 mm y estaban constituidos por magnesita, cuya superficie presentaba un revestimiento de espinela de magnesita.

El revestimiento de espinela de magnesita presentaba un espesor de aproximadamente 80 µm.

35 Los valores físicos del producto eran tal como sigue:

módulo de elasticidad dinámico: 69,3 GPa;  
 temperatura  $T_{0,5}$  para el ablandamiento con presión: > 1.700 °C;  
 resistencia a la compresión en frío: 96 MPa; y  
 resistencia a la flexión a temperatura ambiente: 12,8 MPa.

40 **Segundo ejemplo de comparación**

Para fines de comparación se fabricó otro producto que no representaba ningún ejemplo de realización de la invención.

45 El producto fabricado de acuerdo con este segundo ejemplo de comparación se fabricó de acuerdo con el segundo ejemplo de realización, sin embargo con la única diferencia de que el primer componente de materia prima se encontraba en una proporción del 95 % en masa y el segundo componente de materia prima en una proporción de solo el 5 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de la mezcla.

50 El producto sometido a cocción, obtenido de acuerdo con el segundo ejemplo de comparación presentaba una composición química, según la cual los óxidos siguientes se encontraban en cada caso en las siguientes proporciones:

MgO:	95,30 % en masa;
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	1,43 % en masa;
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0,39 % en masa,

(continuación)

CaO:	1,93 % en masa;
SiO <sub>2</sub> :	0,71 % en masa;
MnO:	0,03 % en masa; y
pérdida por recocido (LOI):	0,21 % en masa.

El revestimiento de espinela de magnesia presentaba un espesor de aproximadamente 130 µm.

Los valores físicos del producto eran tal como sigue:

- 5 módulo de elasticidad dinámico: 48,8 GPa;
- temperatura T<sub>0,5</sub> para el ablandamiento con presión: > 1.700 °C;
- resistencia a la compresión en frío: 73 MPa; y
- 10 resistencia a la flexión a temperatura ambiente: 6,2 MPa.

### 10 **Discusión de los resultados de ensayo**

- 15 Los productos fabricados de acuerdo con el primer y segundo ejemplo de realización presentaban en cada caso una flexibilidad de estructura muy alta, indicada mediante un módulo de elasticidad muy bajo de en cada caso por debajo de 30 GPa, concretamente de 26,6 GPa o bien 27,9 GPa. Al mismo tiempo presentaban los productos buenos valores para el ablandamiento con presión, la resistencia a la presión en frío y la resistencia a la flexión a temperatura ambiente.

- 20 El producto fabricado de acuerdo con el primer ejemplo de comparación si bien presentaba una composición química que se correspondía con una composición química de un producto de acuerdo con la invención, sin embargo se encontraba el tamaño de grano de los granos revestidos con de 0,5 a 1 mm por debajo del tamaño de grano de los granos revestidos de un producto de acuerdo con la invención. El producto de acuerdo con el primer ejemplo de comparación presentaba en comparación con los productos de acuerdo con el primer y segundo ejemplo de realización una flexibilidad de estructura claramente peor, indicada mediante un alto módulo de elasticidad de 69,3 GPa.

- 25 El producto fabricado de acuerdo con el segundo ejemplo de comparación si bien presentaba un tamaño de grano de los granos revestidos que se correspondía con un tamaño de grano de un producto de acuerdo con la invención, sin embargo se encontraba (condicionada por la baja proporción de granos revestidos en el producto) la proporción de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de acuerdo con la composición química del producto por debajo de la proporción de un producto de acuerdo con la invención. El producto de acuerdo con el segundo ejemplo de comparación presentaba en comparación con los productos de acuerdo con el primer y segundo ejemplo de realización una flexibilidad de estructura claramente peor, indicada mediante un alto módulo de elasticidad de 48,8 GPa.
- 30

**REIVINDICACIONES**

1. Producto refractario, que comprende las siguientes características:

5 1.1 el producto presenta una composición química, según la cual se encuentran los siguientes óxidos, cada de ellos en las siguientes proporciones:

1.1.1	MgO:	al menos el 92 % en masa
1.1.2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	del 1,5 al 7 % en masa;
1.1.3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	por debajo del 3 % en masa;
1.1.4	CaO + SiO <sub>2</sub> :	del 1 al 3 % en masa;

10 1.2 el producto comprende granos revestidos, que comprenden las siguientes características:

- 1.2.1 los granos revestidos presentan un tamaño de grano de al menos 2 mm;
- 1.2.2 los granos revestidos están constituidos por magnesia, cuya superficie presenta al menos por secciones un revestimiento de espinela de magnesia.

15 2. Producto según la reivindicación 1, que presenta una composición química con una proporción de MgO en el intervalo del 92 al 96 % en masa.

3. Producto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, que presenta una composición química con una proporción de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el intervalo del 2 al 3,5 % en masa.

20 4. Producto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, que presenta una composición química con una proporción de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por debajo del 1 % en masa.

25 5. Producto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, que presenta un módulo de elasticidad dinámico por debajo de 40 GPa.

6. Producto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, que presenta una temperatura T<sub>0,5</sub> para el ablandamiento con presión por encima de 1.700 °C.

30 7. Producto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que el revestimiento de espinela de magnesia presenta un espesor en el intervalo de 10 a 500 µm.

8. Producto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que los granos revestidos presentan un tamaño de grano en el intervalo de 3 a 5 mm.

35 9. Producto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, que presenta los granos revestidos en una proporción en el intervalo del 5 al 24 % en masa.

40 10. Producto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, que comprende los granos revestidos en una proporción en el intervalo del 5 al 24 % en masa y por lo demás magnesia en una proporción en el intervalo del 76 al 95 % en masa.

11. Producto según al menos una de las reivindicaciones anteriores en forma de un producto cerámico refractario sometido a cochura y moldeado.

45 12. Mezcla para la fabricación del producto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, que comprende los siguientes componentes:

- 12.1 un primer componente de materia prima, que está constituido por granos de magnesia;
- 12.2 un segundo componente de materia prima, que está constituido por granos revestidos que comprenden las siguientes características:

- 12.2.1 los granos revestidos presentan un tamaño de grano de al menos 2 mm;
- 12.2.2 los granos revestidos están constituidos por magnesia, cuya superficie presenta al menos por secciones un revestimiento de alúmina.

55 13. Mezcla según la reivindicación 12, en la que los granos revestidos presentan un tamaño de grano en el intervalo de 3 a 5 mm.

14. Procedimiento para la fabricación del producto según la reivindicación 11, que comprende las siguientes etapas:

14.1 facilitar una mezcla según al menos una de las reivindicaciones 12 o 13;

14.2 moldear la mezcla para dar un producto refractario, no sometido a cochura y moldeado;

5 14.3 someter a cochura el producto refractario, no sometido a cochura y moldeado para dar un producto cerámico refractario sometido a cochura y moldeado.

15. Uso de un producto según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11 para el revestimiento interior con mampostería de hornos rotativos tubulares de cemento.