

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 284**

51 Int. Cl.:

**C04B 35/043** (2006.01)

**C04B 35/443** (2006.01)

**C04B 35/581** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2012** **E 12192453 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2015** **EP 2730551**

54 Título: **Procedimiento para fabricar un material refractario a base de magnesia o magnesia-espinela, así como un material refractario a base de magnesia o magnesia-espinela**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.06.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HARMUTH, HARALD;  
GSCHIEL, SABINE;  
LENCES, ZOLTAN y  
SAJGALIK, PAVOL**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

**ES 2 537 284 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**

Procedimiento para fabricar un material refractario a base de magnesia o magnesia-espinela, así como un material refractario a base de magnesia o magnesia-espinela.

5 **Descripción**

La invención se refiere a un procedimiento para fabricar un material refractario a base de magnesia o magnesia-espinela así como a un material refractario a base de magnesia o magnesia-espinela.

10 Para los fines de la invención, el término "material refractario" denomina en particular productos cerámicos con una temperatura de utilización de más 600°C y preferentemente materiales refractarios según el documento DIN 51060, es decir, materiales con un cono pirométrico equivalente de más de SK 17 (cono de Seeger).

15 Los materiales refractarios son conocidos en forma de productos refractarios conformados, es decir, por ejemplo ladrillos y productos refractarios sin conformar, es decir, en particular hormigón refractario, composiciones refractarias así como morteros refractarios.

20 Los materiales refractarios se basan en particular en materias primas cerámicas, entre las cuales se incluyen en particular también magnesia (óxido de magnesio, MgO) y magnesia-espinela (aluminato de magnesio, MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

25 Los materiales refractarios que se basan en magnesia o magnesia-espinela se distinguen por sus buenas características refractarias. Sin embargo, para algunas aplicaciones, sería deseable proporcionar materiales refractarios a base de magnesia o magnesia-espinela con mejores propiedades refractarias. Por ejemplo, para un gran número de aplicaciones de materiales refractarios a base de magnesia o magnesia-espinela, sería deseable una mejor resistencia, una menor fragilidad, así como una mejor resistencia a la corrosión y una mejor resistencia a la oxidación e infiltración.

30 Por tanto, en el pasado ha habido muchos intentos de proporcionar materiales refractarios a base de magnesia o magnesia-espinela con mejores propiedades refractarias.

35 En este sentido, la patente US nº 4.557.884 describe, por ejemplo, un procedimiento para fabricar un material refractario a base de magnesia en el cual se forma una fase de enlace del politipo magnesio-SiAlON durante la cocción. Por el documento WO 92/22517, se conoce un procedimiento para fabricar un material refractario a base de magnesia con una fase de enlace de nitruro de aluminio.

40 El objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento que permite fabricar un material refractario a base de magnesia o magnesia-espinela con mejores características refractarias, en particular con excelente estabilidad, resistencia a la corrosión, resistencia a la oxidación y resistencia a la infiltración así como una baja fragilidad. Otro objetivo de la invención es proporcionar un material refractario a base de magnesia o magnesia-espinela con dichas propiedades.

45 Para conseguir el objetivo citado al inicio, según la invención, se proporciona un procedimiento para fabricar un material refractario a base de magnesia o magnesia-espinela con las etapas siguientes:

- proporcionar una mezcla, que comprende
  - 50 i. un primer componente constituido por al menos una de entre las siguientes sustancias: magnesia o magnesia-espinela;
  - ii. un segundo componente que comprende sustancias, mediante las cuales se puede formar una fase de enlace que comprende un politipoide de AlN cuando se aplica temperatura;
- 55 - aplicar temperatura a la mezcla en un intervalo de temperaturas en el que el segundo componente forma una fase de enlace que comprende un politipoide de AlN;
- aplicando presión a la mezcla durante la aplicación de temperatura en dicho intervalo de temperaturas.

60 La invención se basa en la idea de fabricar un material refractario a base de magnesia o magnesia-espinela uniendo o sinterizando partículas de magnesia o magnesia-espinela por medio de una fase de enlace que comprende por lo menos un politipoide de AlN.

65 Sorprendentemente, como parte de la invención, se ha hallado ahora que un gran número de propiedades de los materiales refractarios fabricados de forma adecuada pueden mejorarse de forma duradera si los materiales de partida se exponen a presión durante la cocción cerámica. Pueden mejorarse considerablemente en particular las

propiedades refractarias con relación a la estabilidad, la resistencia a la corrosión, la fragilidad, así como la resistencia a la oxidación y la resistencia a la infiltración de los materiales refractarios a base de magnesia o magnesia-espinela que presentan una fase de enlace que comprende un politipoide de AlN, si dichos materiales se exponen a presión durante la cocción cerámica.

5 Como "politipo" se denomina una sustancia que ocurre en varias modificaciones estructurales, cada una de las cuales está constituida por pilas de capas de estructura y composición prácticamente idénticas, distinguiéndose dichas modificaciones solamente con relación a su secuencia de pilas. Como "politipoide" se denomina una sustancia en forma de un politipo que no corresponde a dicha definición rigurosa; más bien, los politipoides incluyen también los minerales de la misma tipología o con una composición ligeramente distinta. Según la definición común, se habla de un politipo si con una desviación sólo pequeña en la composición química la secuencia de pilas de las capas no se distingue en más de 0,25 apfu (átomos por unidad de fórmula) de cualquier unidad de componentes. Si la secuencia de pilas se distingue en más de dichos 0,25 apfu, se habla de un politipoide (ver también [1] Nickel E.H., Girce J.D.: "The IMA Commission on New Minerals and Mineral Names: Procedures and guidelines on mineral nomenclature, 1998", The Canadian Mineralogist, Vol. 36 (1998); [2] Bailey S.W. *et al.*: "Report of the International Mineralogical Association (IMA) – International Union of Crystallography (IUCr) Joint Committee on Nomenclature", Canadian Mineralogist, Vol. 16, pp. 113-117 (1978)).

20 Según la invención, en el material refractario según la invención está previsto como politipoide de AlN uno de los siguientes dos politipoides de AlN, o el segundo componente comprende sustancias que, al aplicarse temperatura, permiten formar una fase de enlace que comprende uno de los siguientes politipoides de AlN: politipoide de AlN constituido por los elementos Mg, Al, O y N (a continuación, denominado como "fase de MgAlON", "politipoide de MgAlON-AlN" o "politipoide de MgAlON") o politipoide de AlN constituido por los elementos Mg, Si, Al, O y N (a continuación, denominado como "fase de MgSiAlON" o "politipoide de MgSiAlON-AlN" o "politipoide de MgSiAlON").

25 Al llevar a cabo el procedimiento según la invención, se procede en primer lugar a proporcionar una mezcla que comprende las materias primas o los componentes que representan los materiales de partida para fabricar el material refractario por medio del procedimiento según la invención.

30 Para mejorar la homogeneidad de la mezcla, puede estar previsto mezclar la misma, por ejemplo por medio de un molino por frotamiento, una mezcladora de rodillos o un mezclador de circulación forzada, por ejemplo un mezclador de circulación forzada de la empresa Gustav Eirich GmbH & Co KG, Hardheim, Alemania.

35 Si se desea fabricar un material refractario en forma de un producto conformado por medio del procedimiento según la invención, la mezcla puede conformarse en particular por prensado. Puede estar previsto adicionar a la mezcla un aglutinante, en particular un aglutinante temporal, tal como por ejemplo isopropanol. A continuación, la mezcla conformada para dar una pieza en verde puede secarse, por ejemplo a una temperatura comprendida entre 80 y 120°C.

40 A continuación, la mezcla, si se desea, conformada para dar una pieza en verde, se expone a temperatura. Según la invención, exponiendo la mezcla a una temperatura la expone también a una temperatura en un intervalo de temperaturas en el que las sustancias del segundo componente de la mezcla forman una fase de enlace que comprende un politipoide de AlN. La aplicación de temperatura en dicho intervalo se denomina normalmente, igual que aquí, como cocción cerámica. La fase de enlace que se forma durante la cocción cerámica una las sustancias del primer componente, es decir, el material granular en forma de magnesia y/o magnesia-espinela, o las sinteriza entre sí. El intervalo de temperaturas en el que las sustancias del segundo componente forman una fase de enlace que comprende el politipoide AlN durante la cocción cerámica depende de la composición particular de la mezcla y en particular de la composición particular del segundo componente de la mezcla. Según la invención, se ha hallado que las sustancias que, al aplicarse temperatura, permiten formar una fase de enlace que comprende un politipoide de AlN permiten formar una fase de enlace que comprende un politipoide de AlN en particular a temperaturas a partir de 1.200°C, con lo cual, según la invención, puede estar previsto en particular que la mezcla se expone a una temperatura de por lo menos 1.200°C, 1.300°C ó 1.400°C. Además, según la invención, puede estar previsto que la mezcla se expone a una temperatura no superior a 1.800°C, es decir, por ejemplo también no superior a 1.750°C, 1.700°C o 1.650°C. De forma particularmente preferida, la mezcla se expone a una temperatura en el intervalo de temperaturas de 1.400°C a 1.650°C, con el fin de formar a partir de las sustancias del segundo componente de la mezcla una fase de enlace que comprende un politipoide AlN.

60 Durante la aplicación de temperatura de la mezcla, la mezcla puede exponerse adicionalmente a un gas que comprende nitrógeno (N<sub>2</sub>) o la aplicación de temperatura de la mezcla puede llevarse a cabo en una atmósfera de nitrógeno. La aplicación de temperatura de la mezcla en una atmósfera de nitrógeno puede llevarse a cabo durante una parte o durante toda la duración durante la cual se expone la mezcla a temperatura. En particular, la aplicación de temperatura de la mezcla en una atmósfera de nitrógeno puede llevarse a cabo durante la duración en la que la mezcla se expone a temperatura en un intervalo de temperaturas en el que el segundo componente forma una fase de enlace que comprende un politipoide de AlN. Tal como se va a exponer con mayor detalle más adelante, la aplicación de temperatura de la mezcla en una atmósfera de nitrógeno puede ser necesaria en particular durante la cocción cerámica, con el fin de nitrurar la mezcla.

La aplicación de temperatura de la mezcla en un intervalo de temperaturas en el que las sustancias del segundo componente forman una fase de enlace que comprende un politipoide de AIN puede llevarse a cabo durante un periodo durante el cual las sustancias del segundo componente han formado una fase de enlace que comprende un politipoide de AIN en la medida deseada. Por ejemplo, la aplicación de temperatura de la mezcla en dicho intervalo de temperaturas puede llevarse a cabo durante un periodo de por lo menos 60 minutos, es decir, por ejemplo también durante un periodo de por lo menos 90 ó 120 minutos. Además, la aplicación de temperatura de la mezcla en dicho intervalo de temperaturas puede llevarse a cabo durante un periodo de 600 minutos, como máximo, es decir, por ejemplo también durante un periodo de 400, 300, 240, 210 o 180 minutos, como máximo. De forma particularmente preferida, la mezcla se expone a temperatura en un intervalo de temperaturas en el que las sustancias del segundo componente forman una fase de enlace que comprende un politipoide de AIN durante un periodo comprendido entre 60 y 180 minutos.

Tal como se ha expuesto anteriormente, según la invención, está previsto ahora que la mezcla se expone adicionalmente a presión durante la aplicación de temperatura en un intervalo de temperaturas en el que las sustancias del segundo componente forman una fase de enlace que comprende un politipoide de AIN.

Puede aplicarse presión a una mezcla durante una parte o durante todo el periodo durante el cual la mezcla se expone a temperatura en dicho intervalo de temperaturas. Dicho de otra manera: según la invención, la mezcla se expone a presión durante la cocción cerámica. La presión a la que se expone la mezcla durante la cocción cerámica se encuentra claramente por encima de la presión estándar, en particular preferentemente por encima de 1 MPa (megapascal). De forma particularmente preferida, la mezcla se expone a una presión de por lo menos 2, 4, 6, 8 ó 10 MPa durante la cocción cerámica. Además, puede estar previsto que la mezcla se expone a una presión de 50 MPa, como máximo, es decir, por ejemplo también a una presión de 40, 35 ó 30 MPa, como máximo. De forma particularmente preferida, según la invención, la mezcla se expone a una presión comprendida entre 10 y 30 MPa durante la cocción cerámica.

Después de que se haya aplicado de forma adecuada temperatura y presión a la mezcla, la mezcla cocida se enfría. Después del enfriamiento, la fabricación del material refractario a partir de la mezcla está terminada.

Del estado de la técnica, se conocen varias tecnologías que permiten exponer mezclas a presión durante una cocción cerámica. Dichas tecnologías pueden aplicarse también al llevarse a cabo el presente procedimiento, con el fin de exponer la mezcla a presión durante la cocción cerámica. Entre los ejemplos de tecnologías aptas, se incluye el prensado isostático o uniaxial en caliente. Un prensado en caliente de este tipo puede llevarse a cabo, por ejemplo, tal como es conocido del estado de la técnica, en un molde de grafito.

La mezcla comprende como componentes por lo menos un primer componente así como un segundo componente. Preferentemente, el primer componente está formado por una fracción gruesa y presenta por lo menos uno de los siguientes componentes, preferentemente en forma granular: magnesia o magnesia-espinela. Preferentemente, el segundo componente está formado por una fracción fina y está presente en forma de sustancias de tal tipo que a partir de ellas, al aplicarse temperatura, puede formarse una fase de enlace que comprende un politipoide de AIN.

El segundo componente comprende varias sustancias. La composición del segundo componente con relación a dichas sustancias es tal que el segundo componente permite formar una fase de enlace que comprende un politipoide de AIN cuando la mezcla se expone a temperatura. Por tanto, durante la cocción cerámica de la mezcla, el segundo componente forma una fase de enlace que comprende un politipoide de AIN.

En este sentido, la selección concreta de las sustancias que comprende el segundo componente es posible dentro de una amplia gama y puede ser realizada sin problemas por los expertos en la materia. El punto decisivo para el éxito de la invención radica en que el segundo componente comprende sustancias de tal tipo que forman una fase de enlace que comprende un politipoide de AIN durante la cocción cerámica.

Como es conocido, un politipoide de AIN en forma de un politipoide de MgAlON comprende los elementos magnesio (Mg), aluminio (Al), oxígeno (O) y nitrógeno (N). Según una forma de realización, está previsto que el segundo componente comprenda sustancias que cada una comprende por lo menos uno de los elementos citados anteriormente.

Por tanto, para formar un politipoide de AIN en forma de un politipoide de MgAlON en la fase de enlace durante la cocción cerámica al realizarse el procedimiento según la invención, el segundo componente puede comprender por ejemplo por lo menos una de entre las siguientes sustancias: MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al, AIN o AlON. Preferentemente, el segundo componente comprende como sustancia siempre AIN, puesto que, según la invención, se ha hallado que dicha sustancia presenta un efecto muy ventajoso sobre la formación de un politipoide MgAlON en la fase de enlace. Según una forma de realización preferida, el segundo componente comprende MgO (por ejemplo un 25 a un 98% en masa), AIN (por ejemplo un 1 a un 45% en masa) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (por ejemplo un 2 a un 40% en masa). Según otra forma de realización preferida, el segundo componente comprende MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (por ejemplo un 4 a un 95% en masa), AIN (por ejemplo un 1 a un 45% en masa) y MgO (por ejemplo un 1 a un 95% en masa). Los datos citados

anteriormente en % en masa se refieren cada uno a la proporción de la sustancia correspondiente en la masa total de la fase de enlace.

5 Como es conocido, un politipoide de AlN en forma de un politipoide de MgSiAlON comprende los elementos magnesio (Mg), silicio (Si), aluminio (Al), oxígeno (O) y nitrógeno (N). Según una forma de realización, está previsto que el segundo componente comprenda sustancias que cada una comprende por lo menos uno de los elementos citados anteriormente.

10 Por tanto, para formar un politipoide de MgSiAlON en la fase de enlace durante la cocción cerámica al realizarse el procedimiento según la invención, el segundo componente puede comprender por ejemplo por lo menos una de entre las siguientes sustancias: MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al, AlN, AlON, Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> o SiO<sub>2</sub>. Preferentemente, el segundo componente comprende como sustancia siempre AlN, puesto que, según la invención, se ha hallado que dicha sustancia presenta un efecto muy ventajoso sobre la formación de un politipoide MgSiAlON en la fase de enlace.

15 Según una forma de realización preferida, el segundo componente comprende las siguientes sustancias: MgO (por ejemplo un 20 a un 45% en masa), Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (por ejemplo un 10 a un 35% en masa), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (por ejemplo un 10 a un 40% en masa) y AlN (por ejemplo un 10 a un 40% en masa). Según otra forma de realización preferida, el segundo componente comprende las siguientes sustancias: MgO (por ejemplo un 20 a un 45% en masa), Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (por ejemplo un 3 a un 7% en masa), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (por ejemplo un 10 a un 40% en masa), AlN (por ejemplo un 10 a un 40% en masa) y Si (por ejemplo un 8 a un 20% en masa). Los datos citados anteriormente en % en masa se refieren cada uno a la proporción de la sustancia correspondiente en la masa total de la fase de enlace.

20

De forma cumulativa, las composiciones citadas en las formas de realización ejemplificativas citadas anteriormente pueden comprender MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para el segundo componente (por ejemplo en proporciones comprendidas entre un 1 y un 50% en masa, con respecto a la masa total del segundo componente). La ventaja de un segundo componente que comprende MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> radica en particular en que la presencia de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en el segundo componente puede suprimir la formación no deseada de forsterita en la fase de enlace durante la aplicación de temperatura. Las proporciones % en masa citadas anteriormente se refieren a las proporciones de cada sustancia en la masa total del segundo componente.

25

30 Según una forma de realización, está previsto nitrurar la mezcla durante la aplicación de temperatura, en particular durante la cocción cerámica. Dicha nitruración puede llevarse a cabo en particular exponiendo la mezcla durante la aplicación de temperatura adicionalmente a un gas que comprende nitrógeno (N<sub>2</sub>). Puesto que una nitruración apreciable de aluminio (Al) o de una sustancia del segundo componente que comprende aluminio se produce a partir de 950°C (formación de AlN) y en particular a partir de 1.200°C (formación del politipoide de AlN), puede estar previsto según la invención en particular nitrurar la mezcla durante una aplicación de temperatura por encima de 950°C y en particular por encima de 1.200°C. Los procedimientos para nitrurar mezclas con el fin de fabricar materiales refractarios son conocidos del estado de la técnica, con lo cual es posible recurrir a dichos procedimientos (con relación a esto, ver también [1] Wang X., Wang H., Zhang B., Hong Y., Sun J.: "Synthesis mechanism of MgAlON in nitridation reaction process", Rare Metal Materials and Engineering, Vol. 34 [1], pp. 42-45 (2005) Wang X.T.; [2] Wang H.Z., Zhang W.J., Sun J., Hong Y.R.: "Synthesis of MgAlON from Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO by Reaction Sintering", Key Engineering Materials, Vol. 224-226, pp. 373-378 (2002); [3] Wang X., Zhang W., Wang H.: "Nitridation reaction sintering behaviour of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO system", Naihao Cailiao, Vol. 35 [6], pp. 317-319 (2001)).

35

40

Una nitruración de este tipo de la mezcla puede estar prevista en particular cuando las sustancias del segundo componente no comprenden sustancias con nitrógeno o las sustancias de la segunda mezcla no proporcionan nitrógeno en una cantidad deseada para la formación de un politipoide de MgSiAlON o politipoide de MgAlON en la fase de enlace.

45

Preferentemente, el segundo componente comprende exclusivamente o por lo menos principalmente las sustancias citadas anteriormente. Según una forma de realización, está previsto que el segundo componente comprenda, además de las sustancias citadas anteriormente, otras sustancias en una proporción inferior a un 10% en masa, es decir, por ejemplo también en una proporción inferior a 5 o a 2 o inferior a 1% en masa, cada uno con respecto a la masa total del segundo componente.

50

Según una forma de realización particularmente preferida, el segundo componente comprende en la mezcla proporcionada, es decir, antes de la aplicación de temperatura y en particular antes de realizar la cocción cerámica, ningún politipoide de AlN, es decir, ningún politipoide de MgAlON y ningún politipoide de MgSiAlON. Más bien, según la invención, puede estar previsto que el politipoide de MgAlON o el politipoide de MgSiAlON se forme exclusivamente durante la aplicación de temperatura in situ por medio del segundo componente en la fase de enlace. Según la invención, se ha hallado que una formación in situ de este tipo del politipoide de MgAlON o del politipoide de MgSiAlON durante la cocción cerámica permite formar un material refractario con mejores propiedades refractarias frente a un material refractario en el que la mezcla comprende un politipoide de MgAlON o politipoide de MgSiAlON ya antes de realizarse la cocción cerámica. Otra ventaja de la formación in situ del politipoide de MgAlON o del politipoide de MgSiAlON durante la cocción cerámica radica en que esto ahorra energía, puesto que el politipoide de MgAlON o el politipoide de MgSiAlON no debe fabricarse antes en un proceso de cocción separado.

55

60

65

Según una forma de realización alternativa, el segundo componente ya comprende en la mezcla proporcionada, es decir, antes de la aplicación de temperatura y en particular antes de realizarse la cocción cerámica, el politipoide de MgAlON o politipoide de MgSiAlON.

5 Es esencial para el éxito de la invención que el primer componente y el segundo componente estén presentes en la mezcla en una granulometría distinta, formando el primer componente una fracción gruesa y el segundo componente una fracción fina. En este sentido, el primer componente está presente en una granulometría más gruesa que el segundo componente o la granulometría media del primer componente es mayor que la granulometría media del segundo componente.

10 Según una forma de realización ejemplificativa, puede estar previsto que por lo menos un 90% en masa, es decir, por ejemplo también por lo menos un 95, 98 o 99% en masa o también un 100% en masa, del segundo componente presente una granulometría inferior a 63  $\mu\text{m}$ , cada uno con respecto a la masa total del segundo componente. Puede estar previsto que el valor  $D_{50}$  del segundo componente esté comprendido entre 0,1 y 15  $\mu\text{m}$ . Si el segundo componente comprende una sustancia en forma de silicio (polvo de silicio) para formar un politipoide de MgSiAlON en la fase de enlace, puede estar previsto que el valor  $D_{50}$  para las sustancias del segundo componente con la excepción de silicio esté comprendido entre 0,1 y 4  $\mu\text{m}$ ; el valor  $D_{50}$  para silicio puede estar comprendido por ejemplo entre 5 y 20  $\mu\text{m}$ .

20 Puede estar previsto por ejemplo que por lo menos un 90% en masa, es decir, por ejemplo también por lo menos un 95, 98 o 99% en masa o también un 100% en masa, del primer componente presente una granulometría de no menos de 63  $\mu\text{m}$ . Según otro aspecto de la invención, puede estar previsto que por lo menos un 30% en masa, es decir, por ejemplo también por lo menos un 35, 40, 50, 60, 70, 80, 90% o también un 100% en masa, del primer componente esté presente en una granulometría no inferior a 1  $\mu\text{m}$ . Los datos citados anteriormente en % en masa se refieren cada uno a la masa total del primer componente.

30 Si el segundo componente comprende sustancias que, al aplicarse temperatura, permiten formar una fase de enlace que comprende un politipoide de MgAlON, el primer componente puede estar presente en granulometrías comprendidas entre 0,063 y 1 mm, 1 y 3 mm y 3 y 5 mm en el intervalo de las siguientes proporciones en masa, cada una con respecto a la masa total del primer componente:

- > 3 – 5 mm: por lo menos un 10% en masa, como máximo, un 30 o un 40% en masa;
- > 1 – 3 mm: por lo menos un 20% en masa, como máximo, un 70 o un 80% en masa;
- 0,063 – 1 mm: 0 o por lo menos un 1% en masa, como máximo, un 55% en masa.

35 Si el segundo componente comprende sustancias que, al aplicarse temperatura, permiten formar una fase de enlace que comprende un politipoide de MgSiAlON, el primer componente puede estar presente en granulometrías comprendidas entre 0,063 y 0,1 mm, 0,1 y 1 mm, 1 y 3 mm y 3 y 5 mm en el intervalo de las siguientes proporciones en masa, cada una con respecto a la masa total del primer componente:

- > 3 – 5 mm: por lo menos un 14 o un 18% en masa, como máximo, un 50 o un 60% en masa;
- > 1 – 3 mm: por lo menos un 5% en masa, como máximo, un 70 o un 80% en masa;
- 0,1 – 1 mm: 0 o por lo menos un 1% en masa, como máximo, un 52 o un 55% en masa;
- 0,063 – 1 mm: 0 o por lo menos un 1% en masa, como máximo, un 30 o un 35% en masa.

45 Por lo general, si el segundo componente comprende sustancias que, al aplicarse la temperatura, permiten formar una fase de enlace que comprende un politipoide de MgSiAlON, el primer componente puede estar presente en una granulometría comprendida entre 0,063 y 1 mm en el intervalo de las siguientes proporciones en masa, con respecto a la masa total del primer componente:

- 0,063 – 1 mm: 0 o por lo menos un 1% en masa, como máximo, un 52, 55, 57 o un 60% en masa. Para la granulometría en el intervalo > 1 mm, pueden aplicarse los valores citados anteriormente.

55 El primer componente comprende las sustancias magnesia (óxido de magnesio, MgO) o magnesia-espinela ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) o mezclas de las mismas. Magnesia puede estar presente por ejemplo en forma de magnesia fundida, magnesia sinterizada o mezclas de las mismas. Preferentemente, magnesia está presente en el primer componente en forma de magnesia sinterizada.

60 Si tanto el primer componente como el segundo componente comprenden magnesia y/o magnesia-espinela, dichas sustancias se atribuyen al primer componente, si están presentes en una granulometría de 63  $\mu\text{m}$  y más y al segundo componente, si están presentes en una granulometría inferior a 63  $\mu\text{m}$ .

65 Con respecto a la masa total de la mezcla, el primer componente puede estar presente en la mezcla por ejemplo en una proporción en masa de por lo menos un 50% en masa. Además, el primer componente puede estar presente en la mezcla en una proporción en masa de un 95% en masa, como máximo.

Otra vez con respecto a la masa total de la mezcla, el segundo componente puede estar presente en la mezcla por ejemplo en una proporción en masa de por lo menos un 5% en masa. Además, el segundo componente puede estar presente en la mezcla en una proporción en masa de un 50% en masa, como máximo.

5 Si el segundo componente comprende sustancias que, al aplicarse temperatura, permiten formar una fase de enlace que comprende un politipoide de MgSiAlON, el segundo componente puede estar presente en la mezcla en proporciones en masa de por lo menos un 5, 8, 10, 12 o 14% en masa. Además, en dicha forma de realización de la invención, el segundo componente puede estar presente en la mezcla por ejemplo en proporciones en masa de un 50, 40, 30, 20, 18 o 16% en masa, como máximo. Los datos citados anteriormente se refieren otra vez a la masa  
10 total de la mezcla.

Si el segundo componente comprende sustancias que, al aplicarse temperatura, permiten formar una fase de enlace que comprende un politipoide de MgSiAlON, el segundo componente puede estar presente en la mezcla en proporciones en masa de por lo menos un 5, 10, 15, 20 o 23% en masa. Además, en dicha forma de realización de la invención, el segundo componente puede estar presente en la mezcla por ejemplo en proporciones en masa de un 50, 40, 30 o 27% en masa, como máximo. Los datos citados anteriormente se refieren otra vez a la masa total de la mezcla.  
15

Además del primer componente y del segundo componente, la mezcla puede presentar componentes adicionales. Dichos componentes adicionales pueden ser por ejemplo sustancias que están contenidas en las sustancias del primer y segundo componente como impurezas y se introducen a la mezcla a través de las mismas. Hasta un cierto punto, la presencia de dichos componentes adicionales no es perjudicial para el éxito de la presente invención. Así, por ejemplo, puede estar previsto que dichos componentes adicionales estén presentes en la mezcla en proporciones de hasta un 10% en masa, es decir, por ejemplo también en proporciones de hasta un 7, 5, 3, 2 o 1%  
20 en masa. Sin embargo, con relación a algunas sustancias, resulta que las mismas son perjudiciales para el éxito de la invención, en particular por ejemplo componentes que contienen calcio, en particular CaO, y componentes que contienen cloro. Así, por ejemplo, CaO, que puede ser introducida en la mezcla a través de una impureza de magnesia o magnesia-espinela, puede ser responsable de la formación de fases secundarias en la fase de enlace, por ejemplo fases secundarias no deseadas en forma de una fase vítrea o de mayenita (Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>). Si, además de CaO, en la mezcla están presentes también sustancias que contienen cloro como componentes adicionales, otra fase secundaria adicional no deseada que puede formarse es brearleyita (Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>).  
25  
30

Para mantener el contenido de fases secundarias no deseadas en la fase de enlace al nivel más bajo posible, según la invención, puede estar previsto preferentemente que el contenido de CaO en la mezcla sea de menos de un 5% en masa, es decir, por ejemplo también de menos de un 3, 2, 1 o menos de un 0,75% en masa, cada uno con respecto a la masa total de la mezcla.  
35

Con relación al contenido de cloro, puede estar previsto que dicho contenido en la mezcla sea de menos de un 3% en masa, es decir, por ejemplo también de menos de un 2 o menos de un 1,5% en masa, cada uno otra vez con respecto a la masa total de la mezcla.  
40

Otras sustancias no deseadas en la mezcla son óxido de cromo así como óxido de hierro. Según la invención, puede estar previsto que el contenido de óxido de cromo en la mezcla (indicado como Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) sea de menos de un 1% en masa, es decir, por ejemplo también de menos de un 0,5 o de menos de un 0,3% en masa. El contenido de óxido de hierro en la mezcla (indicado como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) puede ser por ejemplo de menos de un 2%, es decir, por ejemplo también de menos de un 1,5 o menos de un 1 o menos de un 0,6% en masa. Los datos citados anteriormente se refieren otra vez a la masa total de la mezcla.  
45

Según la invención, la mezcla de la presente invención se ha preparado de tal manera que el segundo componente comprende sustancias que, al aplicarse temperatura, permiten formar una fase de enlace que comprende un politipoide de AlN. Dicha fase de enlace forma una matriz en la que están incorporadas las sustancias del primer componente o que rodea las sustancias del primer componente.  
50

Por tanto, el material refractario fabricado por medio del procedimiento según la invención forma una estructura constituida por granos o un grano grueso constituido por al menos una de entre las siguientes sustancias: magnesia o magnesia-espinela, estando rodeados dichos granos de una fase de enlace que comprende un politipoide de AlN.  
55

Respecto al material refractario, la proporción granos puede estar comprendida por ejemplo entre 95 y 50% en masa y la proporción de la fase de enlace puede estar comprendida entre 5 y 50% en masa.  
60

Si la fase de enlace en el material refractario fabricado por medio del procedimiento según la invención comprende un politipoide de MgSiAlON, la proporción de la fase de enlace en el material refractario puede ser por ejemplo de por lo menos un 5% en masa, es decir, por ejemplo también de por lo menos un 8, 10, 12 o 14% en masa. Además, la proporción de la fase de enlace en el material refractario puede ser por ejemplo de un 50% en masa, como máximo, es decir, por ejemplo también de un 40, 30, 20, 18 o 16% en masa, como máximo. Los datos citados anteriormente se refieren cada uno a la masa total del material refractario.  
65

Si la fase de enlace en el material refractario fabricado por medio del procedimiento según la invención comprende un politipoide de MgAlON, la proporción de la fase de enlace en el material refractario puede ser por ejemplo de por lo menos un 5% en masa, es decir, por ejemplo también de por lo menos un 10, 15, 20 o 23% en masa. Además, la proporción de la fase de enlace de este tipo en el material refractario puede ser por ejemplo de un 50% en masa, como máximo, es decir, por ejemplo también de un 40, 30 o 27% en masa, como máximo. Los datos citados anteriormente se refieren cada uno a la masa total del material refractario.

La invención se refiere también a un material refractario que puede haberse fabricado según el procedimiento según la invención descrito aquí y que presenta las propiedades descritas aquí.

Si la fase de enlace en el material refractario comprende un politipoide de MgSiAlON, la proporción del politipoide de MgSiAlON en la fase de enlace puede estar comprendida por ejemplo entre un 30 y un 100% en masa. De forma particularmente preferida, la proporción del politipoide de MgSiAlON en la fase de enlace está comprendida entre un 60 y un 95% en masa. Los datos citados anteriormente se refieren cada uno a la masa total de la fase de enlace.

Si la fase de enlace en el material refractario comprende un politipoide de MgAlON, la proporción del politipoide de MgAlON en la fase de enlace puede estar comprendida por ejemplo entre un 10 y un 100% en masa. De forma particularmente preferida, la proporción del politipoide de MgAlON en la fase de enlace está comprendida entre un 25 y un 80% en masa. Los datos citados anteriormente se refieren cada uno a la masa total de la fase de enlace.

Además del politipoide de AlN en forma de un politipoide de MgSiAlON o de un politipoide de MgAlON, la fase de enlace del material refractario puede comprender en particular por lo menos una de entre las siguientes sustancias o fases adicionales: magnesia, magnesia-espinela, fase vítrea, mayenita o brearleyita. Puede estar previsto que la fase de enlace presente, además del politipoide de AlN y, si se desea, una o más de las sustancias citadas anteriormente, ningunas sustancias adicionales o dichas sustancias adicionales como máximo en proporciones en masa de menos de un 10% en masa, preferentemente de menos de un 5, 3, 2 o 1% en masa, cada uno con respecto a la masa total de la fase de enlace. Preferentemente, la proporción de la fase vítrea en la fase de enlace es de menos de un 3% en masa, de forma particularmente preferida, de menos de un 2% en masa o de menos de un 1% en masa. Preferentemente, las proporciones de mayenita y brearleyita son cada una de menos de un 3% en masa, de forma particularmente preferida, de menos de un 2 o de menos de un 1% en masa. Los datos citados anteriormente se refieren cada uno a la masa total de la fase de enlace.

Los materiales refractarios fabricados según la presente invención se distinguen por sus excelentes propiedades refractarias. Esto se debe en particular también al hecho de que las partículas del primer componente están unidas a la fase de enlace mucho más firmemente o están sinterizadas más firmemente entre sí a través de la fase de enlace que en un material del estado de la técnica sinterizado sin presión. Así, en los materiales refractarios según la presente invención, están presentes progresivamente, a medida que aumenta la presión, menos grietas o distancias en el área de contacto entre la fase de enlace y las partículas del primer componente, hasta que desaparecen prácticamente por completo, por ejemplo a una presión de alrededor de 30 MPa. A partir de una presión de aproximadamente 10 MPa, en las áreas de contacto, las partículas del primer componente están mayoritariamente y, a medida que aumenta la presión, prácticamente por toda la superficie en contacto con la fase de enlace. La buena integración de las partículas del primer componente en la fase de enlace se debe en particular al hecho de que se aplica presión al material durante su cocción.

Las comparaciones del material refractario según la invención con materiales refractarios cuya fase de enlace comprende también un politipoide de AlN y a los que, sin embargo, no se ha aplicado presión durante su cocción han demostrado que las propiedades de estos últimos no son satisfactorias. Así, los granos gruesos no están integrados en la matriz de la fase de enlace de ningún modo o escasamente. No existe ningún sinterizado apreciable de los granos gruesos a través de la fase de enlace, dando lugar a grietas o distancias amplias en el área de contacto entre la fase de enlace y los granos gruesos.

Frente a dichos materiales refractarios del estado de la técnica, los materiales refractarios fabricados según la invención se distinguen por sus propiedades característicamente mejoradas.

Así, la resistencia a la compresión en frío de un material refractario según la invención puede ser muy elevada en combinación con un módulo de elasticidad relativamente bajo. Esto da lugar a excelentes propiedades de resistencia en combinación con una fragilidad muy baja. En los materiales refractarios según el estado de la técnica a base de magnesia, en particular magnesia sinterizada, o magnesia-espinela, el nivel de la resistencia a la compresión en frío está correlacionado regularmente con el nivel del módulo de elasticidad, con lo cual dichos materiales refractarios con una alta resistencia a la compresión en frío también presentan simultáneamente una elevada fragilidad, debido a su alto módulo de elasticidad. Sin embargo, la resistencia a la compresión en frío del material refractario según la invención es muy elevada y es de más 40 MPa, es decir, por ejemplo también de más de 80 MPa, 120 MPa o más de 150 MPa. No obstante, el módulo de elasticidad de un material refractario según la presente invención puede ser relativamente bajo y puede ser de menos de 80 GPa, es decir, por ejemplo también de menos de 70 o de menos de 60 GPa. En particular, los materiales refractarios según la presente invención pueden presentar los valores citados



anteriormente para la resistencia a la compresión en frío y el módulo de elasticidad simultáneamente.

Lo característico de los materiales refractarios fabricados según el procedimiento según la invención así como de los materiales refractarios según la invención a base de magnesia o magnesia-espinela con una fase de enlace que comprende un politipoide de AlN es en particular su valor relativamente alto para la resistencia a la compresión en frío y su baja porosidad. Así, los valores para la resistencia a la compresión en frío para los materiales refractarios según la invención se encuentran regularmente claramente por encima de los valores correspondientes de los materiales refractarios sinterizados según el estado de la técnica sin presión, mientras que los valores para la porosidad de los materiales refractarios según la invención se encuentran regularmente por debajo de los valores para la porosidad de los materiales refractarios sinterizados según el estado de la técnica sin presión. Así, la resistencia a la compresión en frío de los materiales refractarios a base de magnesia o magnesia-espinela con una fase de enlace que comprende un politipoide de AlN, sinterizados según el estado de la técnica sin presión, es regularmente tan baja que dichos materiales pueden utilizarse sólo en medida muy limitada. Regularmente, la resistencia a la compresión en frío para los materiales refractarios de este tipo según el estado de la técnica es de menos de 40 MPa y en particular regularmente también de menos de 20 MPa. Al contrario, la resistencia a la compresión en frío para los materiales refractarios fabricados según el procedimiento según la invención es, tal como se ha expuesto anteriormente, por encima de 40 MPa. Además, la porosidad para los materiales refractarios de este tipo según el estado de la técnica es siempre de más de un 13% y regularmente también de más de un 15%. Al contrario, la porosidad para los materiales refractarios fabricados según el procedimiento según la invención es siempre de menos de un 15% y regularmente también de menos de un 13%.

Además, debido a la buena sinterización y/o buena integración de los granos del primer componente en la fase de enlace, los materiales refractarios según la presente invención presentan una elevada densidad y la baja porosidad citada anteriormente, de las cuales resultan un buen comportamiento anticorrosivo y en particular una buena resistencia a la oxidación e infiltración. Su buena resistencia a la oxidación se aumenta también por medio de la formación de una capa protectora contra la oxidación en los productos según la invención, mientras que su resistencia a la infiltración se aumenta debido a la baja humectabilidad del nitrógeno presente. La capa protectora contra la oxidación se forma sobre el material refractario según la invención mientras éste se expone a una atmósfera oxidante durante la aplicación de temperatura. Dicha capa protectora contra la oxidación impide o ralentiza una oxidación adicional del material. En la fase de enlace que comprende un politipoide de MgAlON, la capa protectora contra la oxidación está constituida por espinela y mayenita (o brearleyita) y en la fase de enlace que comprende un politipoide de MgSiAlON dicha capa está constituida por espinela, monticellita así como, en particular bajo la superficie de la capa protectora, por fosterita.

Así, la densidad aparente de los materiales refractarios según la invención puede ser en particular de más de 2,8 g/cm<sup>3</sup>, es decir, por ejemplo también de más de 2,9 ó 2,95 ó 3,0 g/cm<sup>3</sup>.

Además, la porosidad de los materiales refractarios según la invención puede ser de menos de un 15%, es decir, por ejemplo también de menos de un 14 ó 13%.

La resistencia a la compresión en frío puede haberse determinado en particular según la norma austríaca ÖNORM EN 993-5:1998.

El módulo de elasticidad puede haberse determinado en particular según los datos especificados en la siguiente referencia: G. Robben, B. Bollen, A. Brebels, J. van Humbeeck, O. van der Biest: "Impulse excitation apparatus to measure resonant frequencies, elastic module and internal friction at room and high temperature", Review of Scientific Instruments, Vol. 68, p. 4511-4515 (1997).

La densidad aparente puede haberse determinado en particular según la norma austríaca ÖNORM EN 993-2:1995+A1:2003.

La porosidad puede haberse determinado en particular según la norma austríaca ÖNORM EN 993-1:1995.

Básicamente, los materiales refractarios de la presente invención pueden utilizarse para todas las aplicaciones previstas en las que se necesitan materiales refractarios con buenas propiedades refractarias a base de magnesia o magnesia-espinela. Por ejemplo, los materiales refractarios de la presente invención puedan utilizarse en la producción de acero, en instalaciones de colada continua o en hornos industriales.

A continuación, se explicarán los procedimientos según la invención así como los materiales refractarios según la invención con mayor detalle, haciendo referencia a formas de realización ejemplificativas.

#### **Ejemplo 1:**

Según una primera forma de realización ejemplificativa, se realizó un procedimiento según la invención, en el que el segundo componente comprendía sustancias que, al aplicarse a temperatura, permiten formar una fase de enlace que comprende un politipoide de MgSiAlON.

El primer componente de la mezcla comprendía magnesia sinterizada con una granulometría comprendida entre 63  $\mu\text{m}$  y 5 mm. La magnesia utilizada presentaba una pureza de un 98,4% en masa. Como impureza, la magnesia utilizada contenía, entre otros, CaO con una proporción en masa de un 0,75% en masa, con respecto a la magnesia utilizada.

El segundo componente comprendía sustancias que, al aplicarse una temperatura a partir de aproximadamente 1.400°C, permiten formar una fase de enlace que comprende un politipoide de MgSiAlON. Dicho segundo componente comprendía las siguientes sustancias: magnesia-espinela,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Si así como MgO. Las sustancias del segundo componente estaban presentes exclusivamente en una granulometría por debajo de 63  $\mu\text{m}$ .

Las proporciones en masa de las sustancias individuales del primer y segundo componente en la mezcla así como las fracciones granulométricas del primer componente se han recopilado en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1

| Sustancia          |                                  | Porcentaje [% en masa]<br>(con respecto a la masa total de la mezcla) |
|--------------------|----------------------------------|---|
| Primer componente  | MgO > 3 - 5 mm                   | 19,6  |
|                    | MgO > 1 - 3 mm                   | 25,8  |
|                    | MgO > 0,1 - 1 mm                 | 35,6  |
|                    | MgO 63 - 100 $\mu\text{m}$       | 4,9   |
| Segundo componente | MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 4,9   |
|                    | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>   | 0,4   |
|                    | AlN                              | 2,2   |
|                    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 1,8   |
|                    | Si                               | 1,0   |
|                    | MgO                              | 3,8   |

A la mezcla anterior, se adicionó un aglutinante temporal en forma de isopropanol, y la mezcla resultante se mezcló. A continuación, la mezcla se conformó por prensado para dar piezas en verde. A continuación, las piezas en verde se secaron a una temperatura de aproximadamente 100°C. Las piezas en verde secadas se introdujeron cada una en un molde de grafito apto para un prensado uniaxial en caliente.

A continuación, las piezas en verde se calentaron a una temperatura de aproximadamente 1.620°C en un horno de grafito en una atmósfera de nitrógeno y se mantuvieron a dicha temperatura durante aproximadamente 60 minutos. Mientras que las piezas en verde se mantenían a dicha temperatura, las sustancias del segundo componente formaron una fase de enlace que comprende un politipoide de MgSiAlON. Al mismo tiempo, las piezas en verde, mientras que se expusieron a dicha temperatura, se expusieron a una presión de 10 ó 30 MPa en el molde por medio de prensado uniaxial en caliente.

Después del secado, se obtuvieron materiales refractarios en forma de productos conformados con las fases citadas en la Tabla 2.

Tabla 2

| Fase           | Porcentaje [% en masa]<br>(con respecto a la masa total del material refractario) |      |
|----------------|---|------|
| Grano grueso   | MgO   | 86,9 |
| Fase de enlace | Fase vítrea   | 1,7  |
|                | MgSiAlON  | 7,7  |
|                | Magnesia-espinela   | 3,7  |

Los materiales presentan propiedades físicas, tal como se han recopilado en la siguiente Tabla 3. W0 denomina un material comparativo fabricado según la forma de realización ejemplificativa 1, con la excepción de que según la invención no se le aplicó presión durante la aplicación de temperatura. Con W1 y W2, se han denominado materiales refractarios fabricados según la forma de realización ejemplificativa descrita anteriormente, de los cuales a W1 se le aplicó una presión de 10 MPa durante la aplicación de temperatura, mientras que al material que corresponde a W2 se le aplicó una presión de 30 MPa.

Tabla 3

| Propiedad                                 | W0    | W1    | W2     |
|---|-------|-------|--------|
| Resistencia a la compresión en frío [MPa] | 11,45 | 48,13 | 193,95 |
| Módulo de elasticidad [GPa]               | 1,7   | 18,82 | 42,77  |
| Porosidad [%]                             | 21,06 | 12,25 | 4,96   |
| Densidad aparente [g · cm <sup>-3</sup> ] | 2,72  | 3,04  | 3,30   |

**Ejemplo 2:**

5 Según una segunda forma de realización ejemplificativa, se realizó un procedimiento según la invención, en el que el segundo componente comprendía sustancias que, al aplicarse temperatura, permiten formar una fase de enlace que comprende un politipoide de MgAlON.

10 El primer componente de la mezcla comprendía magnesia sinterizada con una granulometría comprendida entre 63 µm y 5 mm. Químicamente, la magnesia utilizada correspondió a la magnesia según la forma de realización ejemplificativa 1.

15 El segundo componente comprendía sustancias que, al aplicarse una temperatura a partir de aproximadamente 1.400°C, permiten formar una fase de enlace que comprende un politipoide de MgAlON. Dicho segundo componente comprendía las siguientes sustancias: MgO, AlN así como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las sustancias del segundo componente estaban presentes exclusivamente en una granulometría por debajo de 63 µm.

20 Las proporciones en masa de las sustancias individuales del primer y segundo componente en la mezcla así como las fracciones granulométricas del primer componente se han recopilado en la siguiente Tabla 4.

Tabla 4

| Sustancia          |                                | Porcentaje [% en masa]<br>(con respecto a la masa total de la mezcla) |
|--------------------|--------------------------------|---|
| Primer componente  | MgO > 3 - 5 mm                 | 15,0  |
|                    | MgO > 1 - 3 mm                 | 35,7  |
|                    | MgO 0,063 – 1 mm               | 26,3  |
| Segundo componente | AlN                            | 3,5   |
|                    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 9,0   |
|                    | MgO                            | 10,5  |

25 El procedimiento para fabricar un material refractario a partir de la mezcla según la Tabla 4 correspondió a la forma de realización ejemplificativa 1 descrita anteriormente, con la excepción de que las piezas en verde se mantuvieron a una temperatura de 1.650°C durante 60 minutos, mientras que se formó la fase de enlace que comprende un politipoide de MgAlON y se expuso a presión durante este periodo.

30 Después del secado, se obtuvieron materiales refractarios en forma de productos conformados con las fases recopiladas en la Tabla 5.

Tabla 5

| Fase           | Porcentaje [% en masa]<br>(con respecto a la masa total del material refractario) |      |
|----------------|---|------|
| Grano grueso   | MgO   | 71,4 |
|                | MgAlON  | 7,1  |
| Fase de enlace | Magnesia-espinela   | 13,3 |
|                | MgO   | 6,8  |
|                | Mayenita  | 1,4  |

35 Los materiales presentan propiedades físicas, tal como se han recopilado en la siguiente Tabla 6. W0 denomina otra vez un material comparativo, mientras que al material W3 se le aplicó según la invención una presión de 10 MPa durante la aplicación de temperatura y el material W4 según la invención a una presión de 30 MPa.

Tabla 6

| Propiedad   | W0    | W3    | W4     |
|---|-------|-------|--------|
| Resistencia a la compresión en frío [MPa]             | 11,45 | 138,7 | 321,28 |
| Módulo de elasticidad [GPa]                           | 1,7   | 33,9  | 56,09  |
| Porosidad [%]   | 21,06 | 10,11 | 3,28   |
| Densidad aparente [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ] | 2,72  | 3,14  | 3,38   |

5 La figura 1 muestra una micrografía electrónica de barrido de un detalle de un material refractario fabricado según el procedimiento según la invención, en el que la fase de enlace comprende un politipoide de MgSiAlON.

La figura 2 muestra una micrografía electrónica de barrido de un detalle de un material refractario fabricado según el procedimiento según la invención, en el que la fase de enlace comprende un politipoide de MgAlON.

10 La barra negra por la parte inferior derecha en las micrografías según las figuras 1 y 2 corresponde a una longitud de 100  $\mu\text{m}$ .

15 En las micrografías, pueden apreciarse los granos más oscuros de magnesia encajados en la fase de enlace más clara. Puede apreciarse claramente que los granos están en contacto con la fase de enlace sin distancia y están firmemente sinterizados entre sí a través de la misma. Los materiales refractarios según las figuras 1 y 2 se sinterizaron a una presión de aproximadamente 30 MPa.

20 La figura 3 es una micrografía electrónica de barrido de un detalle de un material refractario fabricado según el procedimiento según la invención, cuya fase de enlace comprende un politipoide de MgSiAlON y que fue sinterizado según la invención a una presión de aproximadamente 10 MPa. Los granos más oscuros de magnesia están otra vez encajados en la fase de enlace más clara, en la que se puede apreciar todavía en algunos sitios muy pocos espacios de poros alrededor de los granos. La barra negra por la parte inferior derecha en la micrografía corresponde a una longitud de 100  $\mu\text{m}$ .

25 La figura 4 muestra un diagrama de fases del politipoide de MgSiAlON para las fases MgO, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> y Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Los politipoides de MgSiAlON se han marcado con líneas gruesas negras.

30 La figura 5 muestra un diagrama de fases del politipoide de MgAlON para las fases MgO, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, AlN y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En el mismo, se ha indicado la posición de los politipoides de MgAlON.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para fabricar un material refractario a base de magnesia o magnesia-espinela, que comprende las etapas siguientes:
  - 1.1 proporcionar una mezcla, que comprende
    - 1.1.1 un primer componente constituido por al menos una de entre las siguientes sustancias: magnesia o magnesia-espinela;
    - 1.1.2 un segundo componente que comprende sustancias, mediante las cuales se puede formar una fase de enlace que comprende un politipoide de AlN, cuando se aplica temperatura;
  - 1.2 aplicar temperatura a la mezcla en un intervalo de temperaturas, en el que el segundo componente forma una fase de enlace que comprende un politipoide de AlN;
  - 1.3 aplicando presión a la mezcla durante la aplicación de temperatura en dicho intervalo de temperaturas.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se aplica a la mezcla una presión superior a 1 MPa.
3. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que se aplica a la mezcla una temperatura de por lo menos 1.200°C.
4. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que el segundo componente comprende unas sustancias, mediante las cuales se puede formar, cuando se aplica temperatura, una fase de enlace que presenta uno de entre los siguientes politipoides de AlN: politipoide de MgAlON o politipoide de MgSiAlON.
5. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que los componentes de la mezcla presentan las siguientes proporciones en masa, con respecto a la masa total de la mezcla:
  - primer componente: de 95 a 50% en masa;
  - segundo componente: de 5 a 50% en masa.
6. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que la granulometría media del primer componente es más elevada que la granulometría media del segundo componente.
7. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que por lo menos un 90% en masa del segundo componente presenta una granulometría inferior a 63 µm.
8. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que por lo menos un 90% en masa del primer componente presenta una granulometría superior a 63 µm.
9. Material refractario, fabricado mediante un procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, estando su estructura formada por unas partículas de entre por lo menos una de las siguientes sustancias: magnesia o magnesia-espinela, estando dichas partículas rodeadas por una fase de enlace, que comprende un politipoide de AlN y con una resistencia a la compresión en frío de por lo menos 40 MPa.
10. Material refractario según la reivindicación 9 con unas proporciones en masa de partículas en el intervalo comprendido entre 95 y 50% en masa y una proporción de la fase de enlace en el intervalo comprendido entre 5 y 50% en masa, con respecto al material en cada caso.
11. Material refractario según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores con una proporción del politipoide de MgSiAlON en la fase de enlace en el intervalo comprendido entre un 30 y un 100% en masa o con una proporción del politipoide de MgAlON en la fase de enlace en el intervalo comprendido entre 10 y 100% en masa, con respecto a la fase de enlace en cada caso.
12. Material refractario según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores con un módulo de elasticidad no superior a 80 GPa.
13. Material refractario según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores con una densidad aparente de por lo menos 2,80 g/cm<sup>3</sup>.
14. Material refractario según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores con una porosidad abierta no superior a un 20%.

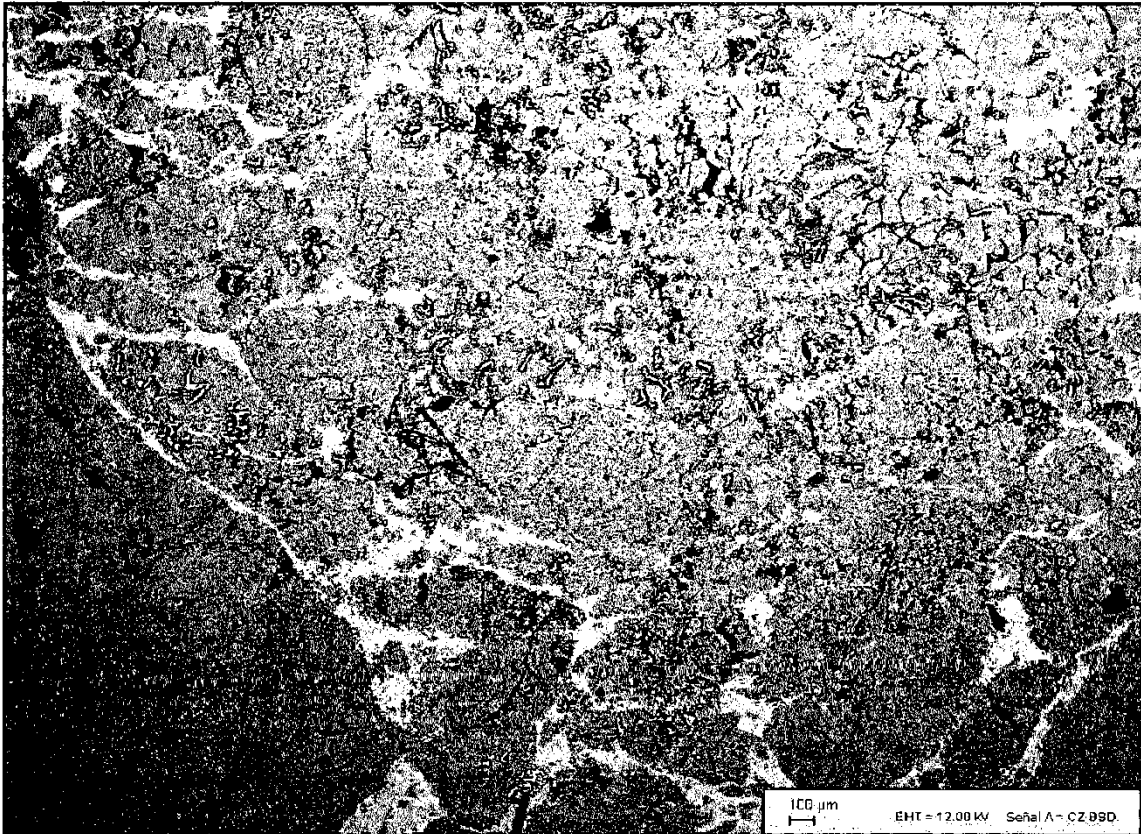


Fig. 1

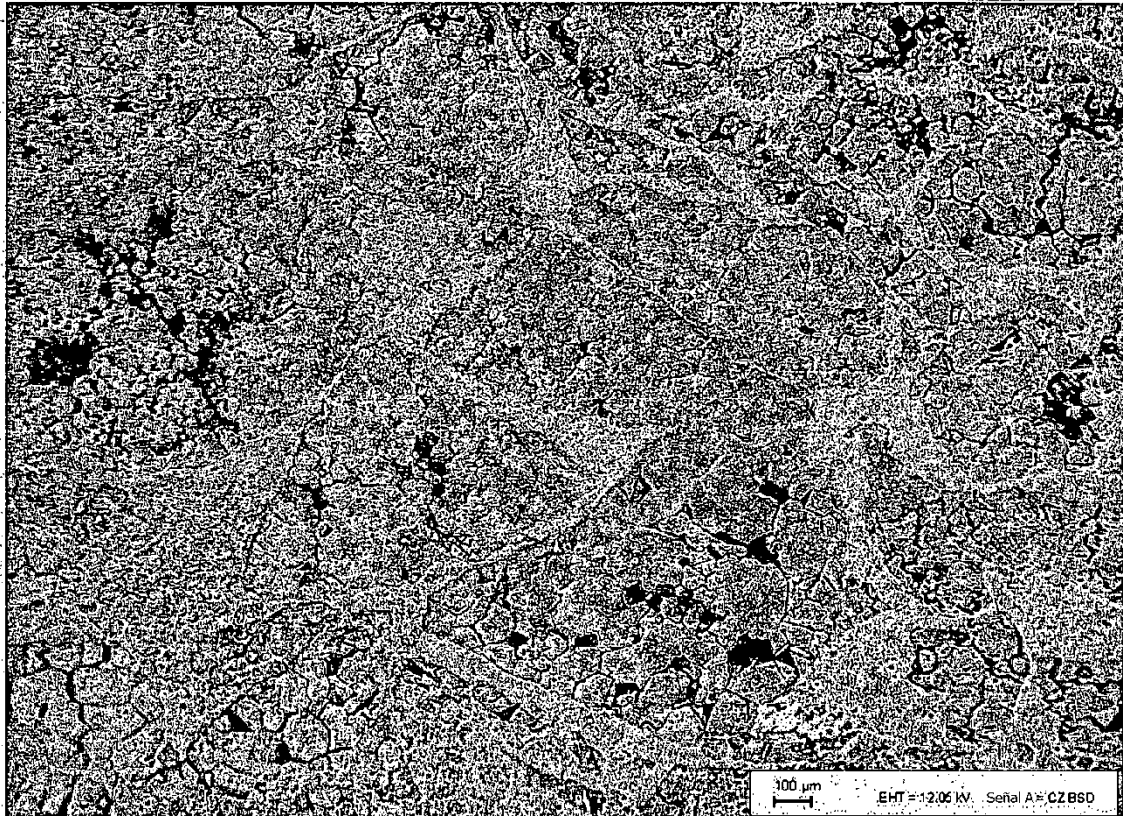
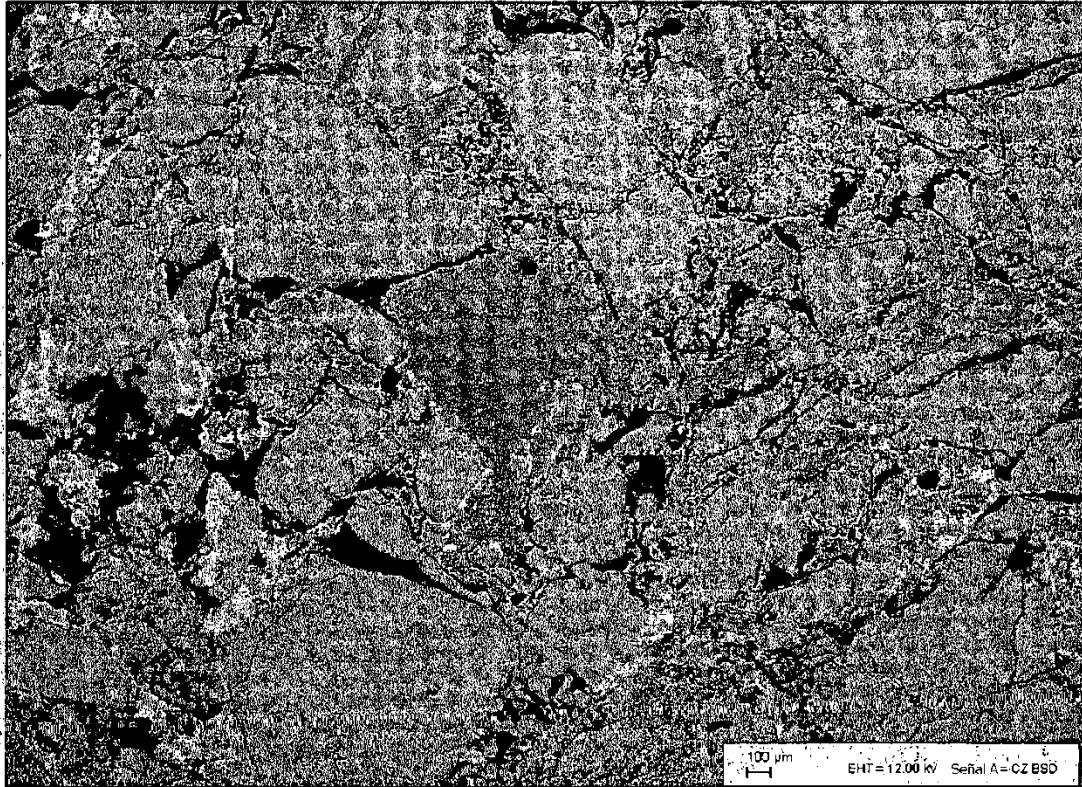


Fig. 2



**Fig. 3**



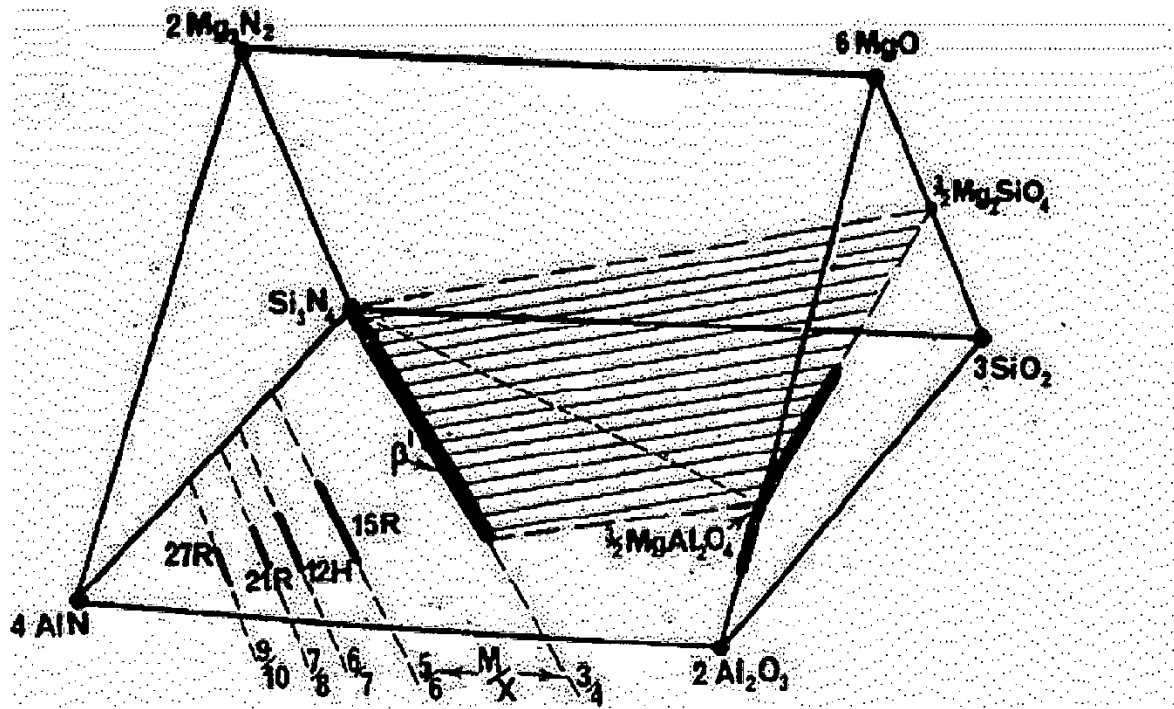


Fig. 4

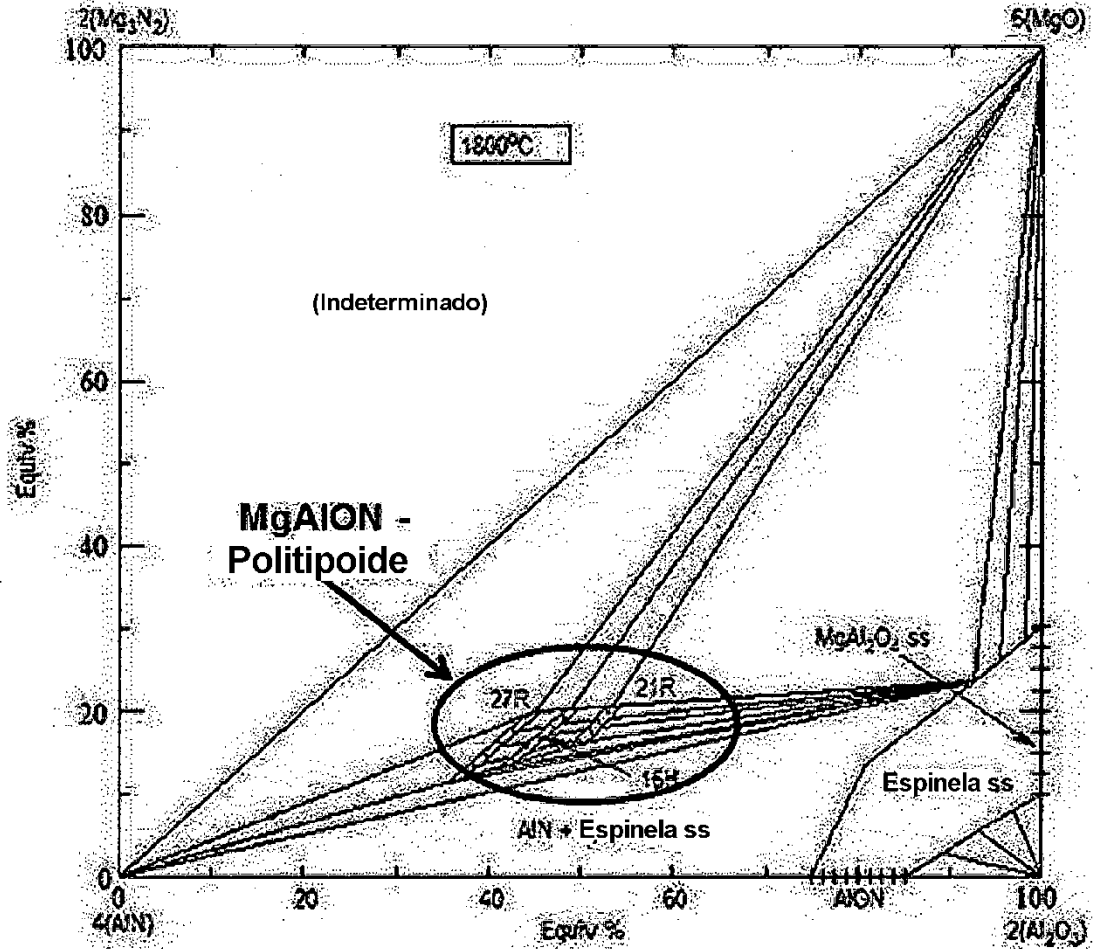


Fig. 5