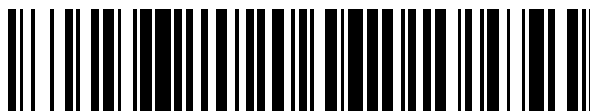


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 499**

51 Int. Cl.:

C04B 35/107 (2006.01)

C04B 35/109 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2015** **E 15154358 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2017** **EP 3053897**

54 Título: **Relleno para la fabricación de un producto refractario, procedimiento para la fabricación de un producto refractario, producto refractario así como uso de un producto refractario**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DJURICIC, BORO;
FREIBERGER, NORBERT;
MÜHLHÄUSSER, JÜRGEN y
BAUER, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 618 499 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

Relleno para la fabricación de un producto refractario, procedimiento para la fabricación de un producto refractario, producto refractario así como uso de un producto refractario

5 La invención se refiere a un relleno para la fabricación de un producto refractario, a un procedimiento para la fabricación de un producto refractario, a un producto refractario, así como al uso de un producto refractario.

10 En el sentido de la invención, la expresión "producto refractario" se refiere en especial a productos cerámicos refractarios con una temperatura de utilización superior a los 600 °C, y preferiblemente a materiales refractarios de acuerdo con la norma DIN 51060, es decir materiales con un punto de Seeger > SK-17. La determinación del punto de Seeger puede tener lugar en especial de acuerdo con la norma DIN EN 993-12.

15 Como es sabido, relleno designa una composición consistente en uno o varios componentes, mediante la que y por medio de un tratamiento térmico, es decir en especial mediante una cocción cerámica o mediante fusión es posible fabricar un producto refractario.

20 Los materiales refractarios clásicos destinados a la fabricación de un producto refractario se basen en especial en los óxidos metálicos Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , CaO , Cr_2O_3 y ZrO_2 . Para la fabricación de materiales cerámicos refractarios clásicos se preparan rellenos consistentes en componentes o bien materias primas, que en especial también comprenden estas sustancias consistentes en óxidos. En principio es posible producir materiales cerámicos refractarios con destacadas propiedades refractarias a base de estos óxidos.

25 Los desarrollos más recientes tienden a extender la utilización de productos refractarios a campos en los que no podían utilizarse productos refractarios clásicos, debido a sus propiedades refractarias. En este aspecto, los productos refractarios clásicos basados en óxidos metálicos están sometidos a límites en especial en cuanto a su tolerancia a los daños como también en cuanto a su resistencia a la corrosión. Sin embargo, una ampliación de estos límites de utilización es posible en la medida en que los materiales refractarios presenten, además de materias primas basadas en los óxidos metálicos anteriormente mencionados, adicionalmente materias primas no basadas en óxidos. En cuanto a tales materias primas no oxídicas puede tratarse en especial de materias primas no oxídicas en forma de carburos de metal, nitruros de metal, boruros de metal, oxcarburos de metal, oxinitruros de metal y oxicarbonitruros de metal. Mediante una combinación de materias primas basadas en óxidos por una parte como también no basadas en óxidos, por otra parte, es posible producir materiales refractarios con propiedades que los hacen aptos para ser utilizados por medio del campo de aplicaciones de materiales cerámicos refractarios clásicos basados en óxidos de metal.

40 En especial, es posible mejorar considerablemente las temperaturas de utilización, la tolerancia a los daños como también la resistencia la corrosión, de los materiales cerámicos refractarios basados en una combinación de materias primas basadas tanto en óxidos como también no basados en óxidos.

En cuanto a las materias primas de base no oxídica se trata por lo general de materias primas sintéticas. En especial, está difundida la utilización de materias primas no oxídicas basadas en alúmina y carbono. Para la producción de tales materias primas no oxídicas basadas en alúmina y carbono, por lo general se funden materias primas basadas en alúmina y carbono en un horno de arco eléctrico. La masa fundida, una vez enfriada, es seguidamente preparada a trozos y es puesto a disposición como materia prima para rellenos destinados a la producción de productos refractarios.

50 En principio, ha demostrado ser conveniente la fabricación de materias primas no oxídicas por medio del procedimiento de fusión por arco eléctrico. Sin embargo, durante la producción pueden presentarse en especial dos problemas si el contenido de carbono establecido presente en el material del relleno es excesivo. Por una parte, durante la producción de la materia prima pueden originarse proporciones elevadas de la fase de carburo de aluminio, Al_4C_3 , no deseada. El caso es que esta fase es sumamente sensible a la hidratación, por lo que un producto refractario que comprenda proporciones no irrelevantes de esta fase, será también sensible a la hidratación. Además, durante el proceso de fusión pueden formarse monóxido de carbono (CO), lo que debido a la toxicidad de este gas puede ser peligroso en especial para el personal de servicio situado en el entorno del horno de arco eléctrico.

60 El documento EP 2 221 286 A1 describe productos AZS, que además de una proporción de Al_2O_3 presentan proporciones considerables de SiO_2 y ZrO_2 . El documento CA 1 129 441 divulga un relleno refractario que comprende alúmina o silicato de aluminio, carbono, silicio y óxido de cromo.

El documento US 4.775.504 A describe placas ignífugas a base de óxido de aluminio/carbono, presentando el relleno de materia prima mullita de zirconio o corindón de zirconio.

65 La invención tiene el objetivo de proporcionar un relleno mediante el que sea posible producir un producto refractario, en especial un denominado producto refractario no oxídico, que se destaque por tener una proporción

sumamente reducida de fases sensibles a la hidratación basadas en alúmina-carbono, como en especial Al_4C_3 .

Otro objetivo de la invención consiste en proporcionar un relleno para la producción de un producto refractario, en especial de un producto refractario no oxidico, durante cuya fusión se origine solamente una proporción sumamente reducida de monóxido de carbono.

Otro objetivo más de la invención consiste en proporcionar un procedimiento mediante el que sea posible producir un producto refractario, en especial un producto refractario no oxidico, con una proporción sumamente reducida de fases sensibles a la hidratación, en especial de fases sensibles a la hidratación basadas en alúmina-carbono.

Otro objetivo de la invención consiste en proporcionar un procedimiento para la producción de un producto refractario, en especial de un producto refractario no oxidico, durante cuya producción solamente se originen proporciones sumamente reducidas de monóxido de carbono.

Otro objetivo de la invención consiste en proporcionar un producto refractario, en especial un producto refractario no oxidico, que presente una proporción sumamente reducida de fases sensibles a la hidratación, en especial de fases sensibles a la hidratación basadas en alúmina-carbono.

De acuerdo con la invención, para lograr los objetivos se pone a disposición un relleno para la producción de un producto refractario, que comprende los componentes de acuerdo con la reivindicación 1.

De manera sorprendente, de acuerdo con la invención se ha comprobado que mediante un relleno de este tipo es posible producir un producto refractario de base no oxidica, que presente solamente una proporción sumamente reducida de fases sensibles a la hidratación, en especial de la fase sensible a la hidratación en forma de Al_4C_3 .

Además y de manera sorprendente, se ha comprobado que durante la fusión de un relleno de este tipo, en especial durante su fusión en un horno de arco eléctrico, se origina solamente una proporción sumamente reducida de monóxido de carbono.

Una proporción esencial de estas propiedades ventajosas del relleno de acuerdo con la invención corresponde en especial al por lo menos un componente silicato en forma de por lo menos un silicato de aluminio o de por lo menos un silicato de circonio. En cuanto hasta qué punto esta acción ventajosa de estos silicatos para lograr los objetivos inventivos, esto no ha podido ser establecido todavía científicamente en detalle; sin embargo, existen indicios que señalan que la presencia de silicio reprime la formación de Al_4C_3 .

Por medio del relleno de acuerdo con la invención es posible producir un producto no oxidico refractario a base de alúmina-carbono. Al respecto, el relleno presenta un componente básico a base de alúmina (Al_2O_3). El componente básico puede consistir en uno o varios componentes o bien materias primas basadas en alúmina. La afirmación de que el componente básico "está basado" en alúmina, da a entender que dicho componente básico comprende uno o varios componentes o bien materias primas, cada uno de los cuales consiste en Al_2O_3 en por lo menos un 50 % en masa, referido al componente correspondiente. A respecto, el componente básico puede consistir en especial en uno o varios de los siguientes componentes: corindón de fusión, corindón de sinterización y arcilla de alúmina calcinada. Se prefiere especialmente que el componente básico se encuentre presente en forma de arcilla de alúmina calcinada. El componente básico se encuentra presente en una proporción de por lo menos el 50 % en masa en el relleno, es decir, por ejemplo, también en una proporción de por lo menos 55, 60, 65, 70, 75, 80, 82, 84, 86, 88, 90, 91, 92, 93, 94 o 95 % en masa. Además, el componente básico puede encontrarse presente en el relleno en una proporción de a lo sumo 99, 98, 97, 96, 95, 94, 93, 92, 91 o 90 % en masa.

Los datos o indicaciones, dados en la presente, de porcentaje de masa, se refieren de manera correspondiente a la masa total del relleno de acuerdo con la invención o bien del producto de acuerdo con la invención, a menos que específicamente se indique otra cosa en casos particulares.

El por lo menos un componente de silicato puede comprender uno o varios de los siguientes componentes o bien materias primas: por lo menos un componentes de silicato a base de silicato de aluminio o por lo menos un componente de silicato a base de silicato de circonio, en cada caso según la reivindicación 1. De acuerdo con una forma de realización preferida, el por lo menos un componente de silicato comprende por lo menos un componente de silicato a base de silicato de aluminio y por lo menos un componente de silicato a base de silicato de circonio (circonio mineralógico, ZrSiO_4).

En la presente, la expresión "silicato de aluminio" se refiere en términos completamente generales a silicatos basados en los óxidos fundamentales Al_2O_3 y SiO_2 . En este aspecto, el concepto "silicato de aluminio" abarca tanto alumosilicatos como también silicatos de aluminio. Los componentes de silicato basados en silicato de aluminio se encuentran presentes en especial en forma de uno o más de los siguientes componentes o bien materias primas basados en silicatos de aluminio: caolín, metacaolín, arcilla refractaria, pirofilita, bauxita calcinada, o mullita. En cuanto al caolín, se trata de una materia prima con el componente principal caolinita ($\text{Al}_4[(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}]$). En el caso de la pirofilita, ($\text{Al}_2[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]$), se trata de un silicato de presentación habitual frecuente, que por lo general se

encuentra disponible sin mayor complicación como materia prima natural. En cuanto a la bauxita, se trata de un mineral de aluminio, que en especial comprende diversos minerales de aluminio (en especial gibsita ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$), bohemita ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$), diásporo ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$), compuestos de hierro (hematita (Fe_2O_3) y goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$), caolinita y óxido de titanio (Anatas (TiO_2)). La mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) puede encontrarse en especial presente en forma de por lo menos uno de los siguientes componentes como silicato de aluminio en el relleno de acuerdo con la invención: mullita de fusión o mullita de sinterización.

Los componentes de silicato basados en silicato de aluminio pueden encontrarse presentes en el relleno por ejemplo en una proporción de por lo menos 0,5 % en masa y por ejemplo en una proporción de a lo sumo 25 % en masa, es decir por ejemplo también en una proporción de por lo menos 1, 2, 3 o 4 % en masa y por ejemplo también de una proporción de a lo sumo 20, 15, 12, 10, 9, 8, 7 o 6 % en masa.

Es preferible que los componentes de silicato basados en silicato de aluminio se encuentren presentes en la forma de por lo menos una de las siguientes materias primas: arcilla refractaria o caolín, o en la forma de las materias primas arcilla refractaria y caolín.

El silicato de circonio (es decir, ZrSiO_4 ; nombre del mineral: "circonio") puede encontrarse presente en especial en forma de materia prima natural.

El silicato de circonio puede encontrarse presente en el relleno por ejemplo en proporciones de por lo menos el 1 % en masa y por ejemplo en proporciones de a lo sumo 35 % en masa, es decir por ejemplo también en una proporción de por lo menos el 2, 3, 4, 5, 6 o 7 % en masa y por ejemplo también en una proporción de a lo sumo el 30, 25, 20, 15, 12, 11, 10 o 9 % en masa.

En conjunto, los componentes de silicato se encuentran presentes en el relleno por ejemplo en una proporción de por lo menos el 0,5 % en masa y por ejemplo en una proporción de a lo sumo el 35 % en masa, es decir por ejemplo, también en una proporción de por lo menos el 1, 2, 3 o 4 % en masa y por ejemplo también en una proporción de a lo sumo el 30, 25, 20, 15, 12, 11, 10 o 9 % en masa.

El componente de carbono comprende uno o más portadores de carbono, por ejemplo por lo menos uno de los siguientes portadores de carbono: grafito, hollín o coque de petróleo. Es preferible que el componente de carbono se encuentre presente en la forma de grafito.

El componente de carbono puede encontrarse presente en el relleno preferiblemente en una proporción de por lo menos el 0,5 % en masa y preferentemente en una proporción de a lo sumo el 8,5 % en masa, es decir por ejemplo también en una proporción de por lo menos el 1, 2, 3 o 4 % en masa y por ejemplo también en una proporción de sumo el 8, 7, 6 o 5 % en masa.

De acuerdo con la invención y de manera sorprendente se ha comprobado que la proporción de Al_4C_3 en un producto refractario producido a partir del relleno de acuerdo con la invención por medio de un proceso de fusión, puede ser reducida drásticamente, si la proporción de carbono en el relleno se regula de manera tal que la proporción de carbono en el producto producido a partir del relleno es inferior a 2,4 % en masa. De acuerdo con la invención se ha comprobado que este objetivo puede lograrse en especial si la proporción de carbono en el relleno se encuentra en especial por debajo del 8,5 % en masa. En este aspecto puede preverse que la proporción de carbono en el relleno sea en especial inferior al 8,5 % en masa, es decir por ejemplo también inferior al 8, 7, 6 o 5 % en masa. Además, puede preverse por ejemplo que la proporción de carbono presente en el relleno sea superior al 0,45 % en masa.

De acuerdo con la invención puede preverse que el relleno, además del componente básico (en especial en forma de arcilla de alúmina calcinada), de los componentes de silicato (en especial en forma de caolín, metacaolín, arcilla refractaria, pirofilita, bauxita calcinada y/o mullita como también en forma de circón), como también de los componentes carbono (en especial en forma de grafito), presente otros componentes, solamente en una proporción inferior al 2 % en masa, es decir por ejemplo también en una proporción inferior al 1 % en masa.

Es preferible que la totalidad de los componentes del relleno de acuerdo con la invención se encuentren presentes con la granulométrica más fina posible. Es preferible que la totalidad de los componentes del relleno presente una granulométrica media inferior 1 mm. Por ejemplo, puede preverse que por lo menos el 90 % en masa de los componentes del relleno, es decir por ejemplo también el 100 % en masa de los componentes del relleno, se encuentre presente con una granulométrica inferior a 1 mm, inferior a 0,8 mm, inferior a 0,6 mm, o también inferior a 0,5 mm.

Lo mismo que la mayoría de los rellenos destinados a la producción de materiales no-óxido-cerámicos, puede también el relleno de acuerdo con la invención reaccionar de manera sumamente sensible frente a determinados componentes. En este contexto, y de acuerdo con la invención puede preverse armonizar los componentes del relleno con exactitud entre sí, de manera tal que el relleno presente determinadas sustancias o bien óxidos no más allá de una amplitud determinada. En especial, puede preverse que el relleno presente los siguientes óxidos en las

siguientes proporciones, en donde las correspondientes proporciones pueden encontrarse presentes en el relleno individualmente o en una combinación arbitraria:

- 5 Al_2O_3 : por lo menos 60, 65, 70, 73, 76, 78, 80, 82, 84, 85, 86, 87, 88 u 89 % en masa; a lo sumo 98, 97, 96, 95, 94, 93 o 92 % en masa;
- SiO_2 : por lo menos 0,5 o 1 o 1,5 o 2 o 2,5 % en masa, a lo sumo 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4 o 3 % en masa;
- ZrO_2 : por lo menos 0,05 o 0,1 o 0,5 o 1, 2, 3 o % en masa; a lo sumo 25, 22, 20, 18, 16, 14, 12, 10, 9, 8, 7, 6 o 8 % en masa;
- 10 TiO_2 : menos de 2 o de 1 o de 0,5 % en masa;
- Fe_2O_3 : menos de 2 o de 1 o de 0,5 % en masa;
- $\text{Na}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$: menos de 2 o de 1 o de 0,5 % en masa.

- 15 Para la producción de un producto refractario a partir del relleno de acuerdo con la invención se somete el mismo a un tratamiento térmico, en especial se funde. Después del enfriamiento de una masa fundida obtenida a partir de un relleno de acuerdo con la invención de este tipo, se obtiene un producto refractario.

- 20 Es también objetivo de la invención un procedimiento para producir un producto refractario, que comprende las siguientes etapas:

puesta a disposición de un relleno de acuerdo con la invención;
fusión del relleno;
enfriamiento de la masa fundida.

- 25 La fusión del relleno mediante su tratamiento térmico tiene lugar en especial de manera tal que el relleno forme una masa fundida. La fusión del relleno puede tener lugar en especial en un horno de arco eléctrico. En especial, la fusión del relleno puede tener lugar a temperaturas superiores a los 2.000 °C.

- 30 Es preferible que la fusión del relleno pueda tener lugar en una atmósfera productora. En función de los parámetros de procedimiento elegidos para el proceso de fusión y/o de los componentes del relleno también es posible que una atmósfera reductora tal se ajuste por sí misma durante la fusión del relleno de acuerdo con la invención.

- 35 Después del subsiguiente enfriamiento y solidificación de la masa fundida se obtiene un producto refractario, en especial en forma de un producto refractario no oxidico, por ejemplo también un producto refractario en forma de una masa fundida solidificada.

Es también objetivo de la invención un producto que se produce mediante un procedimiento de acuerdo con la invención, en especial un producto refractario en forma de una masa fundida solidificada.

- 40 A título de ejemplo, el relleno de acuerdo con la invención también puede ser fundido en un crisol de fusión por medio de un horno de arco eléctrico, y seguidamente se deja enfriar y solidificar en el crisol, de manera tal que se obtiene un producto refractario en forma de una masa fundida solidificada.

Un producto de acuerdo con la invención se caracteriza por fases y propiedades características.

- 45 Por lo tanto, el producto de acuerdo con la invención puede presentar en especial una densidad muy elevada, en especial una densidad superior a 3,3 g/cm³, es decir por ejemplo también una densidad en el intervalo 3,3 a 3,9 g/cm³, es decir por ejemplo también una densidad de por lo menos 3,4 o de 3,5 o de 3,55 o de 3,6 g/cm³, y por ejemplo también una densidad de a lo sumo 3,85 o de 3,8 o de 3,75 o de 3,70 g/cm³. Se prefiere especialmente una
- 50 densidad de aproximadamente 3,62 g/cm³.

- El producto de acuerdo con la invención puede presentar preferiblemente una porosidad abierta comparativamente reducida, por ejemplo una porosidad abierta inferior a 8 % en volumen, es decir por ejemplo también una porosidad abierta en el intervalo de 2 a 8 % en volumen, es decir por ejemplo también una porosidad abierta de a lo sumo 7, 6
- 55 o 5 % en volumen y por ejemplo también una porosidad abierta de por lo menos 3 o de 3,5 o de 4 o de 4,5 % en volumen. Se prefiere especialmente que la porosidad abierta sea de aproximadamente 4,85 % en volumen.

Las indicaciones dadas en la presente relacionadas con la densidad fueron determinadas de acuerdo con la norma British Standard BS 1902-3.16:1990 bajo una presión de mercurio de 0,52 psia (libra por pulgada cuadrada).

- 60 La indicaciones dadas en la presente relacionadas con la porosidad abierta fueron determinadas de acuerdo con la norma British Standard BS 1902-3.16:1990 bajo una presión de mercurio de 0,52 psia (libra por pulgada cuadrada) como también de 33.000 psia (Nota: para determinar la porosidad abierta de acuerdo con la British Standard BS 1902-3.16: 1990 se necesitan mediciones bajo dos presiones distintas).

65

Además, el producto de acuerdo con la invención puede presentar una reducida proporción de carbono, en especial una proporción de carbono inferior al 2,4 % en masa, es decir en especial también una proporción de carbono inferior a 2,2 o 2,0 o 1,8 o 1,6 o 1,4 o 1,2 o a 1,0 % en masa o también inferior a 0,9 % en masa. Además, puede la proporción de carbono presente en el producto de acuerdo con la invención presentar un valor de por lo menos 0,1 o de 0,2 o de 0,3 o de 0,4 o de 0,5 o de 0,6 o de 0,7 o de 0,8 % en masa.

Las indicaciones dadas en la presente con respecto a la proporción de carbono en el producto han sido determinadas de acuerdo con la norma DIN EN ISO 21068-2:2008-12.

En cuanto al producto de acuerdo con la invención, también es característico que el mismo puede presentar inclusiones de metales y aleaciones de metales. En cuanto a estos metales puede tratarse en especial de metales en forma de aluminio y de silicio metálicos, por cuanto el elemento aluminio se encuentra presente en el componente básico y elemento silicio se encuentra presente en el componente de silicio del relleno. En cuanto a las aleaciones metálicas puede tratarse en especial de aquellas que comprenden por lo menos uno de los metales aluminio y silicio y eventualmente uno como otros metales adicionales, que se encuentran presentes como elementos en los componentes del relleno, por ejemplo, titanio (Ti) o hierro (Fe) en forma de impurezas naturales en la bauxita. En este contexto, las inclusiones características en un producto de acuerdo con la invención pueden ser aluminio metálico y silicio metálico, como también eventualmente una o más aleaciones basadas en los metales aluminio y silicio como también de por lo menos uno de los metales titanio y hierro, por ejemplo, por lo menos una de las siguientes aleaciones: AlSi, AlSiFe, AlSiTi o AlSiTiFe.

Las inclusiones de aluminio o silicio metálicos o de las aleaciones metálicas anteriormente mencionadas pueden encontrarse presentes en el producto de acuerdo con la invención, por ejemplo, en proporciones de hasta 2 % en masa.

Una de las características de estas inclusiones de aluminio y silicio metálicos como también de las aleaciones metálicas, es en especial también el hecho de que las mismas están incluidas en el producto de acuerdo con la invención, en especial, por el hecho que el producto de acuerdo con la invención se encuentra presente en forma de una masa fundida solidificada. En especial, por el hecho que el producto de acuerdo con la invención se encuentra presente en forma de una masa fundida solidificada, el producto de acuerdo con la invención presenta una elevada densidad y solamente una reducida porosidad, por lo que estas inclusiones de estos metales y aleaciones de metales quedan protegidas contra la atmósfera circundante. En especial, y debido a estas circunstancias, el producto de acuerdo con la invención demuestra ser una materia prima excelente para un relleno destinado a la producción de un producto refractario ligado por carbono, en especial para la producción de un producto ligado por carbono en forma de un producto de alúmina-carbono (en especial en forma de una piedra de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$) o de un producto magnesita-carbono (en especial en forma de una piedra de MgO-C). Por lo tanto, las inclusiones metálicas y las aleaciones de metales permanecen estables también en caso de aplicaciones a elevada temperatura, por cuanto apenas entró en contacto con la atmósfera circundante. Recién cuando el producto refractario se haya desgastado o se presenten fisuras, surgen las inclusiones metálicas y las aleaciones metálicas a la superficie y actúan como agentes antioxidantes. Además, las fisuras originadas a través de las inclusiones metálicas y de las aleaciones metálicas pueden cerrarse, por el hecho de estas se oxidan al entrar en contacto con la atmósfera, se produce un incremento del volumen, y con ello las fisuras originadas se obturan. En este aspecto, el producto refractario puede reaccionar de manera autocurable frente al desgaste y a los daños. En este contexto, a un relleno destinado a la producción de un producto refractario ligado por carbono de este tipo, no debería añadirse ningún otro agente antioxidante además de una materia prima consistente en el producto de acuerdo con la invención.

En el producto de acuerdo con la invención, además de las fases arriba mencionadas pueden hallarse presentes también una o más de las siguientes fases: carburos de metal, oxicarburos de metal, oxicarbonitruros de metal, oxinitruros de metal o nitruros de metal. En cuanto a estas fases puede tratarse por ejemplo de una o más de las siguientes fases: SiC, $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, SiAlON, SiCAION o oxinitruro de Al.

En este aspecto, un producto de acuerdo con la invención puede presentar las siguientes fases en las siguientes proporciones en masa, en cada caso individualmente o en combinación:

Corindón (Al_2O_3): por lo menos 64, 68, 70, 72, 74, 76, 78, 80, 82, 84, 86, 88, 90, 91 o 92 % en masa, a lo sumo 99,5 o 99, 98, 97, 96 o 95 % en masa;

Masa total de las fases $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, SiC, SiAlON, SiCAION, oxinitruro de Al: por lo menos 0,5 o 1 o 1,5 o 2 o 2,5 o 3 o 3,5 % en masa, a lo sumo 36, 33, 35, 30, 25, 20, 18, 16, 14, 12, 10, 9, 8, 7, 6, 5 o 4 % en masa;

Masa total de Al y Si metálicos como también de las aleaciones metálicas AlSi, AlSiFe, AlSiTi, AlSiTiFe: a lo sumo 2 o 1,5 o 1 % en masa; por ejemplo también por lo menos 0,1 o 0,5 % en masa.

Al_4C_3 : a lo sumo 2 o 1,5 o 1 o 0,5 % en masa.

La masa total de las fases $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, SiC , SiAlON , SiCAION , oxinitruro de Al puede determinarse ampliamente o en parte considerable por medio de la proporción en masa de $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, en donde la proporción masa de $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ en la masa total de las fases $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, SiC , SiAlON , SiCAION , oxinitruro de Al puede estar situada por ejemplo en el intervalo de 0 a 100 %, referido a la masa total de las fases $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, SiC , SiAlON , SiCAION , oxinitruro de Al. Como se indica más abajo, una proporción de las demás fases no oxidicas, en especial de las fases SiC , SiAlON y SiCAION , en el producto, puede ser ventajosa, de manera tal que la proporción de masa de $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ en la masa total de las fases $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, SiC , SiAlON , SiCAION , oxinitruro de Al, referida a la masa total de las fases $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, SiC , SiAlON , SiCAION y oxinitruro de Al, puede estar situada por ejemplo también en a lo sumo 90, 80, 70 o 60 % en masa y por ejemplo también en por lo menos 10, 20, 30 o 40 % en masa. En este aspecto, del producto de acuerdo con la invención de la masa total de $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ puede representar: por lo menos 0,25 o 0,5 o 1 o 1,5 o 2 o 2,5 o 3 o 3,5 % en masa, a lo sumo 36, 33, 30, 27, 25, 20, 18, 16, 14, 12, 10, 9, 8, 7, 6, 5 o 4 % en masa.

Además, en el producto de acuerdo con atención la masa total de SiC , SiAlON y SiCAION puede representar: por lo menos 0,25 o 0,5 o 1 o 1,5 o 2 o 2,5 o 3 o 3,5 % en masa, a lo sumo 30, 25, 20, 18, 16, 14, 12, 10, 9, 8, 7, 6, 5 o 4 % en masa.

Además de las fases anteriormente mencionadas, puede el producto de acuerdo con la invención presentar otras fases, en especial en una proporción de a lo sumo 2 o 1,5 o 1 % en masa.

De acuerdo con la invención se ha comprobado que la delimitación de la proporción de $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ en el producto de acuerdo con la invención en cuanto a las proporciones arriba mencionadas está acompañada por ventajas considerables para el producto. Así, se ha comprobado que a temperaturas suficientemente elevadas y bajo una proporción suficientemente elevada en oxígeno, el $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ puede reaccionar de manera que se obtiene Al_2O_3 , el que, sin embargo, en comparación con el $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ adopta un volumen que es un aproximadamente 25,9 % menor, lo que puede conducir a un aumento de la porosidad del producto. Sin embargo, un aumento de la porosidad puede conducir a un empeoramiento de la filtración de escorias en el producto y con ello a un empeoramiento de la resistencia del producto frente a la corrosión. En cambio, de acuerdo con la invención se ha comprobado que la delimitación de la proporción de $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ en el producto a las proporciones arriba mencionadas no conduce a ningún empeoramiento esencial de la resistencia del producto frente a la corrosión, y que al mismo tiempo pueden lograrse los objetivos arriba mencionados de la invención.

Además, de acuerdo con la invención se ha comprobado que la delimitación de la proporción de $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ en el producto de acuerdo con la invención conduce a que los cristales de $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ presentes en el producto se distribuyan de manera esencialmente uniforme, en especial en la forma de islas, a través del volumen del producto. El producto de acuerdo con la invención puede destacarse en especial por cristales de $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ distribuidos de manera isótropa, en especial en forma de islas, a través del volumen del producto. En especial, se ha comprobado que los cristales de $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ presentes en el producto de acuerdo con la invención se encuentran presentes predominantemente en la región de los límites granulométricos de los granos de Al_2O_3 . En los ensayos efectuados, se comprobó que, en el caso de proporciones de Al_2O_3 en el producto superiores a las proporciones de acuerdo con la invención, los cristales de $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ se disponen predominantemente en forma de capas, es decir que se distribuyen en especial de manera anisótropa a través del producto. Sin embargo, esto tiene la desventaja que una capa de cristales de $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ de este tipo puede llegar a estar situada en el lado exterior del producto, y que con ello puede entrar en contacto con oxígeno, lo que es desventajoso desde el punto de vista de la resistencia contra la oxidación. Por otra parte, entre tales cristales de $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ presentes en forma de capas por un lado y el Al_2O_3 por otro lado pueden presentarse tensiones térmicas considerables debido a los distintos coeficientes de dilatación térmica de estas sustancias, que podrían ser descompuestas de una manera esencialmente mejor en caso de una distribución isótropa de los cristales de $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$.

Además, de acuerdo con la invención se ha comprobado que las fases no oxidicas, que contienen silicio SiC , SiAlON y SiCAION presentes en el producto de acuerdo con la invención en las proporciones arriba mencionadas, están acompañadas de ventajas esenciales para el producto. Así, se ha comprobado que en el caso de temperaturas suficientemente elevadas y con una proporción suficientemente elevada de oxígeno, estas fases reaccionan formándose entre otros SiO_2 . Sin embargo, la presencia de una proporción determinada de SiO_2 en el producto puede conducir a su vez a la formación de fases de bajo punto de fusión, que pueden contrarrestar un aumento de la porosidad. Sin embargo, al mismo tiempo pueden empeorarse las propiedades del producto en cuanto a su resistencia mecánica a elevadas temperaturas. En cambio, de acuerdo con la invención se ha comprobado que la delimitación de la proporción de SiC , SiAlON y SiCAION en el producto a la proporción anteriormente mencionada no conduce a ningún empeoramiento esencial de las propiedades del producto en cuanto a su resistencia mecánica a elevadas temperaturas, y que al mismo tiempo es posible mejorar más aún la resistencia del producto contra la corrosión.

Los cristales, presentes en el producto de acuerdo con la invención, de las fases Al_2O_3 , $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, SiC y SiCAION pueden presentar en especial los siguientes tamaños promedio, en donde los correspondientes cristales pueden hallarse presentes en especial en por lo menos un 90 % en masa, es decir en especial hasta por lo menos 95 a 100 % en masa, referido a la proporción de los cristales correspondientes de una de las fases anteriormente mencionadas referida a la masa total de esta fase presente en el producto, en los tamaños indicados:

Al₂O₃: por debajo de 500 µm, es decir, también por ejemplo por debajo de 400, 300 o por debajo de 200 µm;

Al₄O₄C: por debajo de 100 µm, es decir, también por ejemplo por debajo de 80, 60, 40 o por debajo de 20 µm;

5 SiC: por debajo de 20 µm, es decir, también por ejemplo por debajo de 15, 10 o por debajo de 5 µm;

SiCAION: por debajo de 20 µm, es decir, también por ejemplo por debajo de 15, 10 o por debajo de 5 µm.

10 Calculado de manera correspondiente en forma oxidica, puede el producto comprender los siguientes óxidos en las siguientes correspondientes proporciones en masa, en donde los óxidos pueden estar presentes en el producto, cada uno de ellos, individualmente o en combinación en las correspondientes proporciones en masa:

Al₂O₃: por lo menos 64, 68, 70, 72, 74, 76, 78, 80, 82, 84, 86, 88, 90, 91 o 92 % en masa, a lo sumo 99,5 o 99, 98, 97, 96 o 95 % en masa;

15 SiO₂: por lo menos 0,5 o 1 o 1,5 o 2 o 2,5 % en masa, a lo sumo 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4 o 3 % en masa;

ZrO₂: a lo sumo 30, 25, 22, 20, 18, 16, 14, 12, 10, 9, 8, 7, 6 o 5 % en masa; por ejemplo también por lo menos 0,05 o 0,1 o 0,5 o 1, 2, 3 o 4 % en masa,

TiO₂: por debajo de 2 o 1 o 0,5 % en masa;

20 Fe₂O₃: por debajo de 2 o 1 o 0,5 % en masa;

25 Como ya se señaló con anterioridad, el producto de acuerdo con la invención es especialmente adecuado como materia prima para la producción de un producto refractario, en especial de un producto ligado por carbono. Por lo tanto, otro objetivo de la invención es también la utilización de un producto refractario de acuerdo con la invención como materia prima para la producción de un producto refractario, en especial de un producto ligado por carbono, en especial un producto refractario de alúmina-carbono o de magnesia-carbono.

30 La utilización del producto refractario de acuerdo con la invención puede tener lugar bajo la condición que el producto de acuerdo con la invención, en especial en forma de una masa fundida solidificada, es triturado o molido, en especial de manera que se obtenga un material granular y seguidamente se pone a disposición como materia prima para la producción de un producto ligado por carbono refractario de este tipo.

Otras características de la invención resultan de las reivindicaciones como también del siguiente ejemplo de realización de la invención.

35 La totalidad de las características de la invención pueden combinarse individualmente o en combinaciones arbitrarias.

40 En el ejemplo de realización se describe una realización a modo de ejemplo de un relleno de acuerdo con la invención.

Primero se puso a disposición un relleno que presentaba los siguientes componentes en las siguientes proporciones en masa:

45 arcilla con alúmina calcinada: 90 % en masa;
grafito: 5 % en masa;
caolín: 5 % en masa.

50 La arcilla con alúmina calcinada, que en el ejemplo de realización representa el componente básico a base de alúmina, está presente con alta pureza con una proporción de Al₂O₃ del 99,4 % en masa, respecto a la masa de la arcilla con alúmina calcinada. El valor de d₉₀ de granulometría era de 95 µm.

El grafito representa en el ejemplo de realización el componente de carbono. La proporción de carbono era del 94,61 % en masa, respecto a la masa del grafito. El valor de d₉₀ de la granulometría era de 500 µm.

55 Finalmente, el caolín en el ejemplo de realización representaba el componente de silicato a base de silicato de aluminio, en donde la proporción total de Al₂O₃ y SiO₂ era del 97,6 % en masa, respecto a la masa del caolín. El valor de d₉₀ de la granulometría era de 17,6 µm.

60 La composición química del relleno era la siguiente:

65 Al₂O₃: 91,66 % en masa;
C: 4,73 % en masa;
SiO₂: 2,96 % en masa;
Óxidos alcalinos: 0,24 % en masa;
TiO₂: 0,03 % en masa;

Fe ₂ O ₃ :	0,13 % en masa;
Otros:	0,25 % en masa.

5 Los componentes de relleno se mezclaron y se fundieron en un crisol en un horno de arco electrovoltaico a una temperatura de más de 2.000 °C durante aproximadamente 5 horas.

Luego se dejó enfriar la masa fundida en el crisol y se dejó solidificar, tras lo cual se obtuvo un producto refractario en forma de una masa fundida solidificada.

10 El producto presentaba las siguientes fases en las siguientes proporciones:

	corindón (Al ₂ O ₃):	95 % en masa;
	Al ₄ O ₄ C:	2 % en masa;
	SiC+SiCAION:	1,8 % en masa;
15	otras fases:	1,2 % en masa.

La proporción de carbono en el producto era del 0,78 % en masa.

20 La densidad del producto era de 3,62 g/cm³.

La porosidad abierta del producto era del 4,85 % en volumen.

25 La densidad se determinó de acuerdo con la norma British Standard BS 1902-3.16:1990 con una presión de mercurio en las mediciones de 0,52 psia. La porosidad abierta se determinó de acuerdo con la norma British Standard BS 1902-3.16:1990 a una presión de mercurio en las mediciones de 0,52 psia, así como 33.000 psia. La proporción de carbono en el producto se determinó de acuerdo con la norma DIN EN ISO 21068-2:2008-12.

30 A partir de este producto se prepararon secciones pulidas y se confeccionaron imágenes ampliadas con microscopio electrónico de vistas sobre estas muestras que están representadas en las Figuras 1 a 3.

35 En la Figura 1, las barras blancas a la derecha abajo corresponden en el cuadro a un largo de 200 µm. La fase identificada con el número de referencia 1 corresponde a Al₂O₃. Con el número de referencia 2, se indican las fases no oxídicas especialmente en forma de SiC, Al₄O₄C, SiAlON, SiCAION y oxinitruro de Al. Puede reconocerse claramente la distribución isótropa de las fases no oxídicas. Finalmente, con el número de referencia 3 se indican los poros en la estructura del producto.

40 En la imagen según la Figura 2, las barras blancas abajo en el centro corresponden a un largo de 5 µm. Con la referencia 1, se indica la fase principal en forma de corindón. Las fases identificadas con los números de referencia 4, 5 y 6 son en cada caso las fases no oxídicas. En este caso, con el número de referencia 4 se identifica una fase en forma de SiCAION, con el número de referencia 5, una fase en forma de SiC y con el número de referencia 6, una fase mixta no oxídica.

45 En la imagen según la Figura 3, la barra blanca a la derecha abajo corresponde en la imagen a un largo de 50 µm. Con la referencia 1, se identifica la fase principal en forma de corindón, mientras que, con el número de referencia 4, nuevamente se identifica una fase no oxídica en forma de SiCAION y con el número de referencia 7, una fase en forma de silicio metálico.

REIVINDICACIONES

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

- 5 1.1 al menos el 50 % en masa de un componente básico a base de alúmina en forma de uno o varios de los siguientes componentes: corindón de fusión, corindón de sinterización y arcilla de alúmina calcinada;
1.2 al menos el 0,5 % en masa de al menos uno de los siguientes componentes de silicato: caolín, metacaolín, arcilla refractaria, pirofilita, bauxita calcinada, mullita o zirconio;
1.3 un componente de carbono.

10

2. Relleno de acuerdo con la reivindicación 1 con un componente de carbono en forma de grafito.

3. Procedimiento para la fabricación de un producto refractario, que comprende las siguientes etapas:

15

3.1 puesta a disposición de un relleno que comprende los siguientes componentes:

3.1.1 al menos el 50 % en masa de un componente básico a base de alúmina en forma de uno o varios de los siguientes componentes: corindón de fusión, corindón de sinterización y arcilla de alúmina calcinada;

20

3.1.2 al menos el 0,5 % en masa de al menos uno de los siguientes componentes de silicato: al menos un componente de silicato a base de silicato de aluminio o al menos un componente de silicato a base de silicato de zirconio;

3.1.3 un componente de carbono;

3.2 fundición del relleno;

25

3.3 enfriamiento de la masa fundida.

4. Producto refractario que comprende las siguientes fases en las siguientes proporciones:

4.1 corindón: del 64 al 99,5 % en masa; y

30

4.2 masa total de SiC, Al₄O₄C, SiAlON, SiCAION, oxinitruro de Al: del 0,5 al 36 % en masa.

5. Producto refractario de acuerdo con la reivindicación 4 con una proporción de carbono en el producto inferior al 2,4 % en masa.

35

6. Producto refractario de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 4 o 5 en forma de una masa fundida solidificada.

7. Uso de un producto refractario de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 4 a 6 como materia prima para la fabricación de un producto refractario.

40

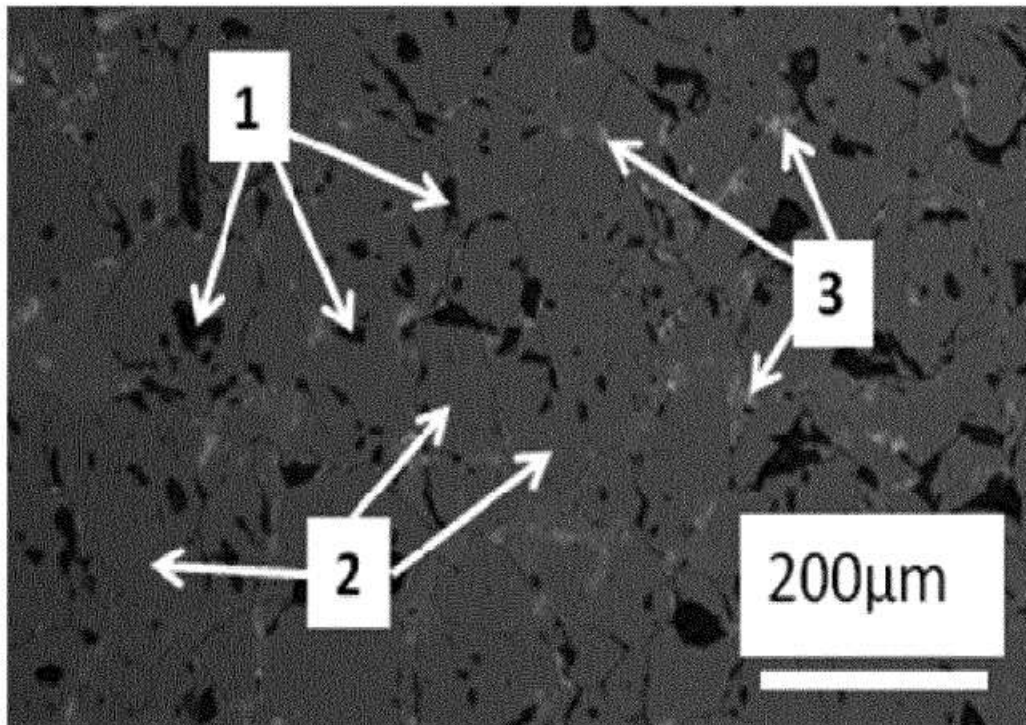


Fig. 1

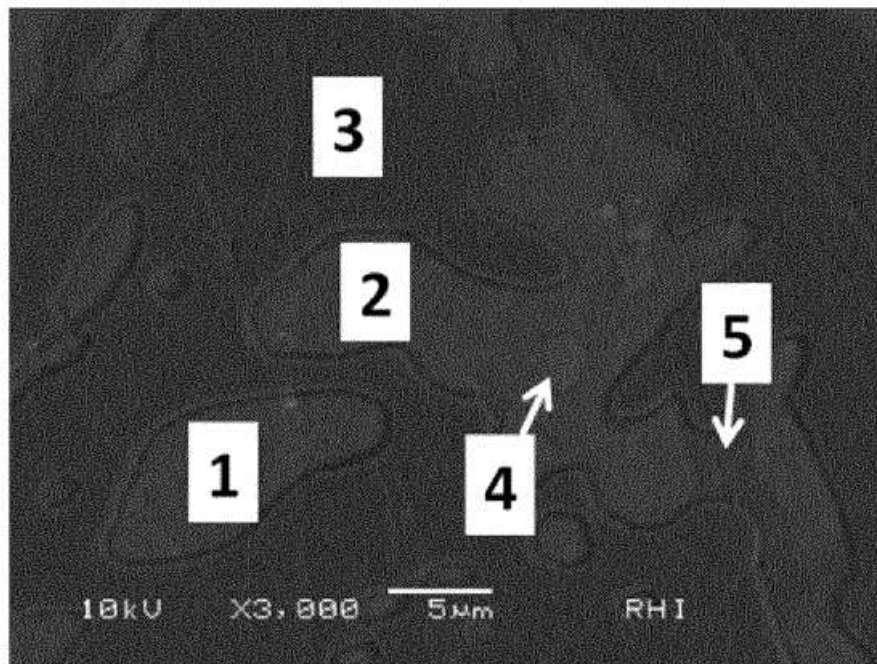


Fig. 2

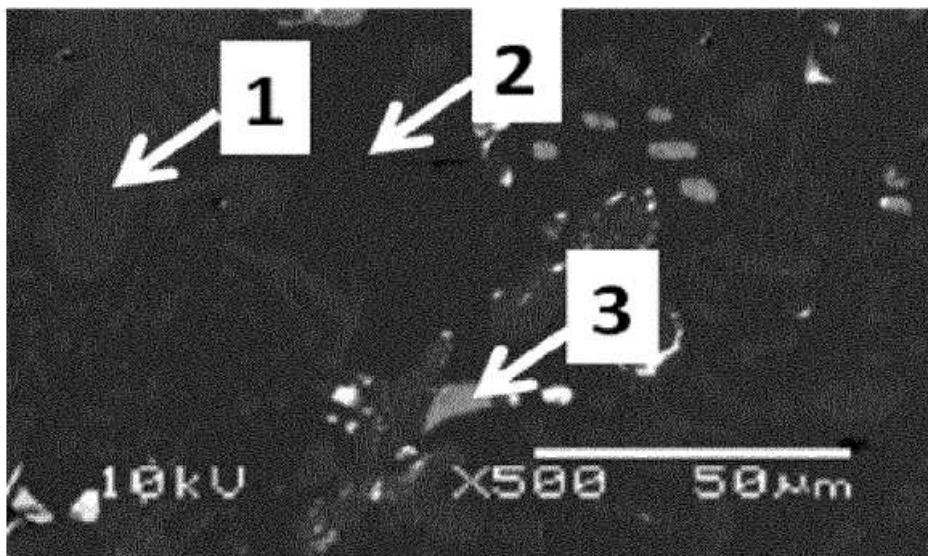


Fig. 3