

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 770**

51 Int. Cl.:

C04B 38/00 (2006.01)

C04B 111/28 (2006.01)

C04B 35/101 (2006.01)

C04B 35/107 (2006.01)

C04B 35/043 (2006.01)

C04B 35/103 (2006.01)

C04B 35/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2014 E 15175463 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017 EP 3029006**

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.07.2017

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 2 623 770 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, un producto refractario así como un uso del producto

5 La invención se refiere a un producto refractario, a un relleno para la fabricación del producto, a un procedimiento para la fabricación del producto, como también a una utilización del producto refractario.

10 Dentro de los alcances de la invención, la expresión "producto refractario" se refiere en especial a productos cerámicos refractarios con una temperatura de utilización superior a 600 °C, y preferiblemente a materiales refractarios de acuerdo con la norma DIN 51060, es decir materiales con un Punto de Caída de Cono > SK-17. La determinación del punto de caída de cono puede tener lugar en especial de acuerdo con la norma DIN EN 993-12: 1997.

15 Como es sabido, el término "relleno (Versatz)" designa en especial una composición consistente en uno o varios componentes, mediante la que y por medio de un tratamiento térmico, es decir en especial mediante un proceso de cocción o n proceso de fusión es posible fabricar un producto refractario.

20 Durante su utilización los productos refractarios son frecuentemente expuestos a líquidos y gases a elevadas temperaturas, por ejemplo escorias como también vidrios o metales fundidos. Los mismos pueden infiltrarse en el producto cerámico a través de fisuras y poros, lo que puede conducir a una corrosión del producto. Por ello, y a efectos de mejorar la resistencia de los productos refractarios contra la corrosión, frecuentemente se desea poner a disposición productos lo más libres posible de fisuras con poros lo menos numerosos y lo más pequeños posibles. Sin embargo, debido a su fragilidad tales productos refractarios, de elevado peso específico y predominantemente
25 libres de fisuras, presentan frecuentemente una resistencia comparativamente reducida frente a los shocks térmicos.

Por ello, en el estado de la técnica se conocen tecnologías para reducir la fragilidad del producto refractario, o bien para mejorar su resistencia a los shocks térmicos y la elasticidad de su estructura interna.

30 Así por ejemplo, ya se conoce reducir la fragilidad de los productos refractarios basados en corindón (Al_2O_3), magnesia (MgO) y/o espinela de magnesia ($MgO \cdot Al_2O_3$) denominados "elastificantes", que son incorporados en la matriz del producto, y que de esta manera mejoran la resistencia del producto contra los shocks térmicos. La acción de estos elastificantes se basa en que presentan un coeficiente de dilatación térmica que es distinto del coeficiente de dilatación del componente principal del producto refractario, por lo que durante el tratamiento térmico del producto
35 y su subsiguiente enfriamiento se originan tensiones entre el elastificante y el componente principal. De esta manera se forman microfisuras en el producto, que en el caso de un ataque mecánico sobre el producto compensan una parte de la energía de rotura, con lo cual es posible reducir el peligro de una rotura del producto por fragilidad. Sin embargo, la utilización de tales elastificantes tiene la desventaja de que la resistencia del producto contra la corrosión puede reducirse debido a las microfisuras generadas.

40 Además se conoce mejorar la flexibilidad de la estructura interna de los productos refractarios basados en magnesia o corindón mediante la adición de carbono. Sin embargo, en el caso de tales piedras de Mg-O-C o de tales piedras de Al_2O_3 -C, es problemática la reducida estabilidad térmica del carbono a elevadas temperaturas, en especial en una atmósfera oxidante.

45 La invención tiene el objetivo de poner a disposición un producto refractario a base de corindón (Al_2O_3), que presenta una elevada resistencia a los shocks térmicos. Otro objetivo consiste en poner a disposición un producto refractario a base de corindón con una elevada elasticidad de su estructura interna. Otro objetivo consiste en poner a disposición un producto refractario a base de corindón con una reducida fragilidad. En especial, uno de los objetivos
50 de la invención consiste en poner a disposición un producto refractario a base de corindón, que presente una resistencia a la corrosión superior a la de los productos refractarios conocidos en el estado de la técnica basados en Al_2O_3 , que para mejorar su resistencia a los shocks térmicos, la elasticidad de su estructura interna y su fragilidad, presentan un elastificante.

55 Otro objetivo de la invención consiste en poner a disposición un producto refractario a base de corindón, que junto con solamente una porosidad reducida presente una elevada resistencia a los shocks térmicos, una estructura interna de elevada elasticidad, como también una fragilidad reducida.

60 Otro objetivo de la invención consiste en poner a disposición un producto refractario a base de corindón, que también bajo elevadas temperaturas en atmósferas oxidantes presente una elevada estabilidad térmica, en especial una estabilidad térmica mejorada con respecto a los productos Al_2O_3 -C, a elevadas temperaturas bajo atmósferas oxidantes.

65 Otro objetivo de la invención consiste en poner a disposición un relleno para la fabricación de un producto de este tipo. Otro objetivo de la invención consiste en poner a disposición un relleno de la manera más económica posible.

De acuerdo con la invención, para lograr los objetivos relacionados con el producto, se pone a disposición una combinación según la reivindicación 1.

Dentro de los alcances de la invención se ha comprobado de manera sorprendente que es posible producir un producto refractario a base de Al_2O_3 que satisface los objetivos anteriores mediante una combinación según la reivindicación 1.

De manera conocida, mediante la expresión "fases-MAX" se designa una clase de materiales de carburos y nitruros formadores de capas, que presentan una estructura estratificada similar a la del grafito, y que corresponden a la siguiente fórmula general: $M_{n+1}AX_n$, en donde:

$n = 1, 2 \text{ ó } 3$;

M = un metal de transición en la forma de Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf o Ta;

A = un elemento del Grupo A en la forma de Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, In, Sn, Tl o Pb; y

X = C y/o N.

Esta clase de materiales de las fases MAX ha sido sintetizada por primera vez, y sus propiedades han sido descritas, en los años 1990. De acuerdo con ello, las fases MAX asocian propiedades ventajosas de los materiales cerámicos y metálicos, por ejemplo una elevada elasticidad, una buena conductividad térmica y eléctrica, una elevada resistencia contra la corrosión por agentes químicos, un reducido coeficiente de dilatación térmica, así como también una elevada resistencia a los shocks térmicos y tolerancia a los daños. Las fases MAX policristalinas con una dureza Vickers se encuentran por lo general en el intervalo de 2 a 8 GPa; en este aspecto, las fases MAX son más blandas que la mayoría de los cerámicos moldeados, pero más duras que la mayoría de los metales [April 2013, American Ceramic Society Bulletin, Vol. 92, No. 3, Miladin Radovic and Michel W. Barsoum]. Además, la mayoría de las fases MAX son sumamente resistentes a la oxidación. Además, a elevadas temperaturas las fases MAX experimentan una transición de un comportamiento más frágil a un comportamiento más plástico („brittle-to-plastic transition", BPT), en el que en especial también presentan un comportamiento plástico a la flexión. Asimismo, una característica distintiva especial de las fases MAX consiste en que estos son sumamente tolerantes a los daños y resistentes al shock térmico, y que por lo general también pueden trabajarse sin mayor maquinado. La tenacidad de las fases MAX a la rotura a temperatura ambiente (K_{IC}) se encuentra por lo general en el intervalo de 5 a 20 $MPa\sqrt{m}$ y con ello presenta un valor relativamente elevado en comparación con la tenacidad de otras cerámicas a la rotura. Los elevados valores de la tenacidad a la rotura (K_{IC}) y el comportamiento de las curvas R encuentran su causa en la formación de ligamentos-puente plásticos deformables y en las propiedades inhibitorias de las fisuras, de los límites de pandeo. Otra propiedad importante de las fases MAX es su extraordinaria resistencia a los shocks térmicos. A diferencia de las cerámicas típicas, las fases MAX no se desintegran bajo carga, sino que en algunos casos aumenta su resistencia residual a la flexión también después de una exposición a temperaturas de por ejemplo 1.200 °C y de un subsiguiente templado en agua a temperatura ambiente.

L. F. Liu et al ("Microstructure and properties of Al_2O_3 -TiC- Ti_3SiC_2 composites fabricated by spark plasma sintering", Advances in Applied Ceramics: Structural, functional and bioceramics, Maney publishing, GB, tomo 109, N.º 7, 01 de octubre de 2010, páginas 394-398) describen la producción de materiales compuestos de Al_2O_3 -TiC- Ti_3SiC_2 altamente compactados a base de una combinación de polvos de Al_2O_3 , TiC y Ti_3SiC_2 . Y. M. Luo et al ("Effect of Composition on Properties of Alumina/Titanium Silicon Carbide Composites", J. Am. Ceram. Soc., tomo 85, N.º 12, 08 de agosto 2002, páginas 3099-3101) describen la producción de Al_2O_3 - Ti_3SiC_2 mediante sinterización de Al_2O_3 y Ti_3SiC_2 , planteándose en la publicación la hipótesis según la cual podrían haber reaccionado partes del Ti_3SiC_2 en presencia de carbono hasta dar TiC y Si. C. Racault et al ("Solid-state synthesis and characterization of the ternary phase Ti_3SiC_2 ", Journal of Materials Science, tomo 29, 19 de enero de 1994, páginas 3384-3392) suponen que el Si posiblemente formado en ese caso seguirá reaccionando con carbono hasta dar SiC.

De manera sorprendente, dentro de los alcances de la invención se ha comprobado que debido a estas propiedades las fases MAX pueden mejorar considerablemente las propiedades de los productos refractarios basados en Al_2O_3 , y que en especial pueden contribuir a poner a disposición productos refractarios basados en Al_2O_3 mediante los que es posible lograr los objetivos anteriormente mencionados. Al respecto, la invención se basa también en especial sobre el sorprendente reconocimiento de la invención, de que por lo menos una parte de las ventajosas propiedades anteriormente mencionadas de las fases MAX son transferidas a productos refractario basados en Al_2O_3 , siempre y cuando dichos productos comprendan por lo menos una fase MAX. Al respecto, de acuerdo con la invención se ha comprobado que en especial las buenas propiedades de las fases MAX referidas a su resistencia a los shocks térmicos pueden ser transferidas a los productos refractarios basados en Al_2O_3 . Al respecto, y de acuerdo con la invención se ha comprobado que la resistencia a los shocks térmicos, de los productos cerámicos basados en Al_2O_3 , aumenta al aumentar la proporción o presencia de las fases MAX.

En este aspecto, los productos refractarios basados en Al_2O_3 , que de acuerdo con la invención comprenden por lo menos una fase MAX, presentan una elevada resistencia a los shocks térmicos y una estructura interna de gran elasticidad.

Además, los productos refractarios basados en Al_2O_3 , que de acuerdo con la invención comprenden por lo menos

una fase MAX, presentan, también a elevadas temperaturas y bajo condiciones oxidantes, una elevada estabilidad térmica, debida a la resistencia de las fases MAX contra la oxidación.

5 Además de ello, los productos refractarios basados en Al_2O_3 , que de acuerdo con la invención comprenden por lo menos una fase MAX, demuestran, debido a la elevada resistencia de las fases MAX contra los ataques químicos, ser sumamente resistente contra la corrosión.

10 En especial, los productos refractarios basados en Al_2O_3 , siempre y cuando presenten por lo menos una fase MAX, pueden presentar un elevado peso específico y una reducida porosidad, sin embargo junto con sin embargo una estructura interna de elevada elasticidad. En este aspecto, los productos de acuerdo con la invención pueden presentar por ejemplo un peso específico en el intervalo de 3,6 a 4,0 g/cm^3 , por ejemplo también un peso específico de por lo menos 3,65 g/cm^3 , 3,7 g/cm^3 o de por lo menos 3,75 g/cm^3 ; además, el peso específico también puede ser de a lo sumo 3,95 g/cm^3 , 3,9 g/cm^3 o como máximo de 3,85 g/cm^3 . En cuanto a la porosidad abierta de los productos de acuerdo con la invención, puede tener valores por ejemplo en el intervalo de 2 a 4 % en volumen, por lo tanto 15 también puede tener por ejemplo valores de por lo menos 2,2 o de 2,3 o de 2,4 o de 2,5 o de 2,55 % en volumen y por ejemplo también de a lo sumo 3,8 o 3,6 o de 3,4 o de 3,2 o de 3,0 o de 2,9 o de 2,8 o de 2,7 o de 2,65 % en volumen.

20 De acuerdo con la invención se ha comprobado que las propiedades de un producto refractario a base de Al_2O_3 , pueden mejorarse en especial cuando en el mismo se halle presente por lo menos una fase MAX en una proporción de por lo menos 0,5% en masa. En este aspecto, de acuerdo con la invención puede preverse que el producto de acuerdo con la invención presente una proporción de fases MAX de por lo menos 0,5% en masa, por lo tanto por ejemplo también de por lo menos 0,6 o 0,8 o 1 o de 1,2 o de 1,4 o de 1,6 o de 1,8 o de 2,0 o de por lo menos 2,5 % en masa.

25 Además, de acuerdo con la invención se ha comprobado que las propiedades refractarias de los productos refractarios basados Al_2O_3 también pueden también experimentar una influencia desfavorable debido a una proporción excesiva de las fases MAX. A título de ejemplo, es posible influir de manera desfavorable sobre la resistencia de los productos debido a la dureza comparativamente menor de las fases MAX causado por una proporción excesiva de las fases MAX en el producto.

30 Además, de acuerdo con la invención se ha comprobado que proporciones de las fases MAX en producto de acuerdo con la invención pueden oxidarse en el caso en que el producto de acuerdo con la invención esté expuesto a temperaturas de utilización suficientemente elevadas de una atmósfera oxidante, por ejemplo, aire. Sin embargo, en este caso pueden formarse seguidamente fases de bajo punto de fusión en el producto, que influyen negativamente sobre las propiedades refractarias del producto, en especial y por ejemplo sus propiedades de resistencia, en especial de su propiedad de resistencia en caliente. En este aspecto, de acuerdo con la invención ha demostrado ser ventajoso delimitar la proporción de fases MAX en el producto de acuerdo con la invención, específicamente a una proporción de a lo sumo 40% en masa del producto. De acuerdo con ello puede preverse que las fases MAX se hallen presentes en el producto en una proporción de a lo sumo un 40% en masa. En muchos 40 casos, en especial en caso ser el producto de acuerdo con la invención solicitado por cargas mecánicas y temperatura en una atmósfera oxidante, es posible mejorar más aun las propiedades del producto, siempre y cuando la proporción de las fases MAX sea inferior al 40% en masa, sin embargo debiendo la proporción fases MAX también presentar un valor mínimo de 0,5 % en masa. En este aspecto, puede el producto presentar por ejemplo una proporción en fases MAX de a lo sumo 40, 35, 30, 25, 20, 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5 o 4 % en masa.

45 Las indicaciones provistas en la presente relacionadas con el porcentaje en masa están referidas, en cada caso, a la masa total del producto de acuerdo con la invención o bien del relleno, a menos que se indique otra cosa en caso individual. Las indicaciones aquí provistas en % en volumen, están referidas, cada una de ellas, al volumen total del producto de acuerdo con la invención o bien del relleno de acuerdo con la invención, a menos que en casos 50 individuales se indique otra cosa.

El producto de acuerdo con la invención está a base de Al_2O_3 . El Al_2O_3 , es decir el corindón, en especial en forma de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y/o de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, forma por lo tanto la fase principal del producto de acuerdo con la invención, y se encuentra por lo tanto presente en la mayor proporción en masa, es decir, una proporción en masa superior a las otras fases 55 del producto, presentes en el producto.

En especial, el Al_2O_3 puede hallarse presente en el producto de acuerdo con la invención por ejemplo en proporciones de por lo menos 50 % en masa, por lo tanto y por ejemplo también en proporciones de por lo menos 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98 o 99 % en masa. Además, el producto puede presentar por ejemplo una proporción de Al_2O_3 de a lo sumo 99,5 % en masa, por lo tanto por ejemplo también de a lo sumo 60 99, 98, 96, 95, 92, 90, 88, 85, 80, 75, 70 o 60 % en masa.

Por lo menos una fase MAX en el producto de acuerdo con la invención se encuentra presente en forma de Ti_3SiC_2 .

De acuerdo con la invención se ha comprobado que en especial es posible influir de manera favorable sobre las propiedades de un producto refractario a base de Al_2O_3 mediante por lo menos una de estas Fases MAX.

5 Además de las fases en forma de corindón y por lo menos una Fase MAX, puede el producto de acuerdo con la invención también presentar por lo menos una de las siguientes fases: aluminio metálico, silicio metálico, titanio metálico, hierro metálico, por lo menos un carburo, por lo menos un oxicarbonitruro, por lo menos un SiCAION o por lo menos una aleación de los metales aluminio, silicio, titanio o hierro.

10 Gracias a la presencia de aluminio metálico, silicio metálico, titanio metálico o hierro metálico, como también de sus aleaciones, en el producto, es posible mejorar más aún la resistencia del producto contra la corrosión, en especial en el caso en que durante la utilización del producto lleguen a originarse fisuras o áreas de rotura dentro o en el producto. Tales fisuras o áreas de rotura dentro o en el producto pueden originarse por ejemplo por un ataque mecánico sobre el producto, mediante tensiones termomecánicas en el producto, mediante un ataque altamente corrosivo sobre el producto, o en caso de elevadas temperaturas. A lo largo de estas fisuras o áreas originadas quedan ahora expuestos el aluminio, silicio, titanio o hierro metálico, o sus aleaciones, que hasta ahora estaban protegidos dentro del interior del producto con respecto a la atmósfera rodeante, con lo cual quedan ahora expuestos a la atmósfera circundante. En consecuencia, en el caso de una atmósfera oxidante el aluminio, silicio, titanio o hierro metálicos, o sus aleaciones, se oxidan, lo que se acompaña de un aumento de volumen. Con ello pueden las fisuras y las áreas de roturas originados llegar a cerrarse, con lo cual puede impedirse una penetración de medios corrosivos, en especial escoria o material fundidos, en el interior del producto. Debido a este efecto de autocuración es posible mejorar más aun la resistencia del producto contra la corrosión.

25 Es preferible que el producto presente proporciones de aluminio, silicio, titanio o hierro, metálicos, o sus aleaciones, en el intervalo de 0,1 a 1% en masa.

Los carburos pueden estar presentes en el producto de acuerdo con la invención por ejemplo en forma de por lo menos uno de los siguientes: carburos, carburo de titanio (TiC) o carburo de silicio (SiC), por ejemplo en proporciones referidas a una masa total en el intervalo de 0,1 a 5% en masa, por lo tanto por ejemplo también en proporciones de por lo menos 0,5 o de 1,5 o de 1,8% en masa y por ejemplo también en proporciones de a lo sumo 4,5 o 4 o de 3,5 o de 3 o de 2,5 o de 2,2 % en masa.

Los oxicarbonitruros pueden estar presentes en el producto de acuerdo con la invención en forma de oxicarbonitruros de aluminio, por ejemplo en forma de $Al_{28}C_6N_6O_{21}$, por ejemplo en proporciones de 0,1 a 1%.

35 En cuanto al SiCAION, se trata de manera conocida de cristales mixtos basados en los elementos Si, C, Al, O y N. Se originan en especial sobre la base de SiC, en el que los átomos de silicio y de carbono han sido reemplazados parcialmente por átomos de aluminio, oxígeno y nitrógeno. Los SiCAION pueden encontrarse presentes en el producto en proporciones de 0,1 a 1 % en masa.

40 De acuerdo con la invención se ha comprobado que la resistencia del producto de acuerdo con la invención contra la corrosión puede ser mejorada más aún, haciendo que dicho producto presente por lo menos un carburo, por lo menos un oxicarbonitruro o por lo menos un SiCAION, en especial en una de las proporciones anteriormente indicadas

45 De acuerdo con la invención se ha comprobado que las ventajosas propiedades del producto de acuerdo con la invención, es decir en especial su muy elevada resistencia contra los shocks térmicos, la elasticidad muy elevada de su estructura interna, su reducida fragilidad, como también su elevada resistencia contra la corrupción, pueden deteriorarse cuando además de las fases anteriormente indicadas se encuentran presentes otras fases, por cuanto el producto de acuerdo con la invención puede reaccionar de manera muy sensible a dichas fases adicionales.

50 En este aspecto, de acuerdo con la invención puede preverse que el producto de acuerdo con la invención, además de las fases anteriormente indicadas, es decir Al_2O_3 , Fases MAX, aluminio metálico, silicio metálico, titanio metálico, hierro metálico, las aleaciones de los metales arriba mencionados, carburos, oxicarbonitruros y SiCAION no presente ninguna otra fase, o que en todo caso tales fases adicionales estén presentes en cantidades reducidas, en especial en una proporción inferior al 2% en masa, es decir por ejemplo también en una proporción inferior a 1 o 0,5% en masa.

60 De acuerdo con la invención se comprobó que es posible influir negativamente sobre las propiedades del producto de acuerdo con la invención, en especial mediante la presencia de elementos del Grupo IA como también del Grupo VIIA del Sistema Periódico de Elementos, aun cuando dichos elementos sólo se encuentren presentes en reducidas proporciones en el producto. En este aspecto puede preverse en especial que la masa total de litio, sodio y potasio en el producto sea inferior al 2% en masa, es decir por ejemplo también inferior al 1 o 0,5% en masa. En cuanto a los elementos flúor y cloro puede preverse que la masa total de estos elementos en el producto sea inferior a 0,1% en masa, es decir por ejemplo también inferior a 0,05 ó 0,01% en masa.

65

La estructura interna del producto de acuerdo con la invención está formada de una matriz de Al_2O_3 , en la que se halla incluida por lo menos una Fase MAX.

5 En su conjunto, en la matriz de Al_2O_3 , además del por lo menos una Fase MAX pueden estar incluida la totalidad de las otras fases del producto.

10 Las fases del producto, incluidas en la matriz de Al_2O_3 , están incluidas, como "islas" aisladas entre sí, en la matriz de Al_2O_3 . Con ello la matriz de Al_2O_3 forma en el producto de acuerdo con la invención una fase continua que atraviesa la totalidad del producto, y en la que se hallan incluidas las otras fases separadas entre sí.

15 Es preferible que el producto presente una estructura interna esencialmente isotrópica. En este aspecto, las fases del producto están distribuidas de manera esencialmente uniforme a través del volumen del producto. Con ello y en especial las fases del producto no están distribuidas de manera anisótropa, por ejemplo en forma de capas, a través del volumen del producto.

Gracias a esta distribución uniforme, relativamente isotrópica, de las fases presentes además del Al_2O_3 en el producto, el mismo presenta propiedades relativamente uniformes en la totalidad de su volumen.

20 De esta manera se asegura que el producto presente sus ventajosas propiedades de manera uniforme sobre la totalidad de su volumen, aún con reducidas proporciones de Fases MAX y demás fases.

25 En especial, el producto de acuerdo con la invención presenta proporciones de los elementos aluminio, carbono, silicio, titanio, nitrógeno y oxígeno. Como se señaló en lo que precede, además pueden encontrarse presentes proporciones de los elementos aluminio, silicio y titanio, también en forma elemental. Por lo demás, tales elementos como también los demás elementos no se encuentran presentes predominantemente en forma elemental en el producto, sino en forma de compuestos. Las proporciones de los elementos aluminio, carbono, silicio, titanio, nitrógeno y oxígeno presentes en el producto, pueden ser por ejemplo como sigue, en donde la cantidad de uno de estos depende fundamentalmente de la proporción de los demás elementos:

30 Aluminio: de 10 a 60 % en masa, por lo tanto por ejemplo por lo menos 20, 30, 40, 42, 44, 46, 47, 48 o 49 % en masa y también por ejemplo a lo sumo 58, 56, 55, 54, 53, 52 ó 51 % en masa;
 Carbono: de 0,5 a 10 % en masa, por lo tanto por ejemplo por lo menos 0,8 ó 1 % en masa y también por ejemplo a lo sumo 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3 ó 2,5 ó 2 o 1,7 ó 1,5 ó 1,3 ó 1,2 % en masa;
 35 Silicio: de 0,5 a 10 % en masa, por lo tanto por ejemplo por lo menos 1 ó 1,2 % en masa y también por ejemplo a lo sumo 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3 ó 2,5 ó 2 o 1,8 ó 1,6 ó 1,4 % en masa;
 Titanio: de 1 a 30 % en masa, por lo tanto por ejemplo por lo menos 1,5 ó 2,5 ó 3 ó 3,5 % en masa y también por ejemplo a lo sumo 20, 15, 10, 8, 6 ó 5 ó 4 ó 3,5 % en masa;
 Nitrógeno: de 0,01 a 0,5 % en masa, por lo tanto por ejemplo por lo menos 0,02 ó 0,04 ó 0,05 ó 0,06 ó 0,07 ó 0,08 % en masa y también por ejemplo a lo sumo 0,4 ó 0,3 ó 0,2 ó 0,15 % en masa;
 40 Oxígeno: de 30 a 60 % en masa, por lo tanto por ejemplo por lo menos 35, 40 ó 42,5 o 43 o 43,3 % en masa y también por ejemplo a lo sumo 55, 50, 48, 46 ó 45 ó 44,5 ó 44 ó 43,7 % en masa.

45 De acuerdo con la invención puede preverse que además de los elementos aluminio, carbono, silicio, titanio, hierro, nitrógeno y oxígeno se encuentren presentes otros elementos en el producto, en una cantidad inferior al 2% en masa, y por lo tanto por ejemplo también inferior al 1,5 ó 1 ó 0,5% en masa.

Para la fabricación del producto inventivo descrito en la presente, se pone a disposición un relleno con las siguientes características:

50 el relleno comprende uno o varios componentes, que comprenden aluminio, carbono, silicio y titanio; las proporciones de aluminio, carbono, silicio y titanio en el relleno, que son aportados por los componentes en el relleno, se encuentran en los siguientes intervalos, en cada caso referidos a la masa total del relleno:

55 Aluminio, calculado como Al_2O_3 : de 10 a 97 % en masa, por lo tanto por ejemplo por lo menos 20, 30, 40, 50, 55, 60, 65, 70 ó 75 % en masa y también por ejemplo a lo sumo 95, 92, 90, 88, 86, 84, 82 ó 80 % en masa;
 Carbono: de 1 a 30 % en masa por lo tanto por ejemplo por lo menos 2, 3, 4, 5 ó 6 % en masa y también por ejemplo a lo sumo 25, 20, 15, 13, 12, 11, 10, 9 ó 8 % en masa;
 Silicio, calculado como SiO_2 : de 1 a 20 % en masa por lo tanto por ejemplo por lo menos 2, 3, 4, 5, 6, 7 ó 8 % en masa y también por ejemplo a lo sumo 18, 16, 15, 14, 13, 12, 11, 10 ó 9 % en masa;
 60 Titanio, calculado como TiO_2 : de 1 a 50 % en masa. por lo tanto por ejemplo por lo menos 1,5 ó 2 ó 2,5 ó 3 ó 3, 5 ó 4 % en masa y también por ejemplo a lo sumo 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 14, 13, 12, 10, 9, 8, 7 ó 6 % en masa.

65 En el caso de los componentes, es decir de las materias primas del relleno, puede tratarse de uno o varios componentes o bien materias primas, que pueden ser puestos a disposición por medio de las proporciones en aluminio, carbono, silicio y titanio para la fabricación del producto de acuerdo con la invención. Al respecto, por

5 medio de por ejemplo un componente también es posible poner a disposición uno o varios de los elementos aluminio, carbono, o titanio. Por ejemplo, por medio de un componente en forma de mullita es posible poner a disposición aluminio, silicio y oxígeno. En la medida en que el producto fabricado a partir del relleno presente además de los elementos carbono, aluminio, carbón o titanio, también los otros elementos hidrógeno y oxígeno, se trata en especial de productos de reacción de los componentes de relleno con hidrógeno y oxígeno del aire o bien atmósfera durante la aplicación de la temperatura al relleno para fabricar el producto.

10 De acuerdo con la invención se comprobó con sorpresa, que mediante un relleno con las características de acuerdo con la invención es posible fabricar un producto de acuerdo con la invención, que además de cualesquiera otras fases también presente otras fases en especial también fases MAX en forma por lo menos una de las siguientes fases MAX: Ti_3SiC_2 , o por lo menos una fase MAX para la que rige:

15 M= Cr, Zr, Nb, Ti o V
A= Al, Si o Sn
X= C o N.

20 El por lo menos un componente que comprende aluminio, del relleno puede estar presente en especial en forma de por lo menos uno de los siguientes componentes: corindón sinterizado, corindón de fusión, arcilla de aluminio calcinada, arcilla de aluminio tabular, o bauxita. Es preferible que el componente que comprende aluminio se encuentre presente en forma de arcilla de aluminio calcinada.

25 El componente que comprende aluminio puede presentar el aluminio fundamentalmente en una forma arbitraria, pero preferiblemente en forma de Al_2O_3 . Es preferible que el componente que comprende aluminio presente una proporción de Al_2O_3 de más del 50 % en masa, referido al componente que comprende aluminio, es decir por ejemplo también de más de 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 92, 94, 95, 96, 97, 98 ó 99 % en masa.

El componente que comprende aluminio presenta preferiblemente una granulometría d90 de a lo sumo 500 μm .

30 El componente que comprende aluminio se halla preferiblemente presente en proporciones el intervalo de 10 a 98 % en masa en el relleno, es decir por ejemplo también en proporciones de por lo menos 20, 30, 40, 50, 55, 60, 65, 68, 70 ó 71 % en masa y por ejemplo también en proporciones de lo sumo 95, 90, 85, 80, 75 ó 73 % en masa.

35 El componente que comprende por lo menos un carbono, del relleno, se halla preferiblemente presente en la forma de por lo menos uno de los siguientes componentes: grafito (grafito natural o sintético), antracita, hollín, coque de petróleo o resina, por ejemplo resina de silicona o resina fenólica. Se prefiere especialmente que el componente que comprende carbono se halle presente en forma de grafito.

40 La proporción de carbono del componente que contiene carbono representa preferiblemente más de 92% en masa, referido a la masa del componente que comprende carbono, es decir por ejemplo también de más de 94, 95 ó 96% en masa.

El componente que comprende carbono presenta preferiblemente una granulometría d90 inferior a 1 mm.

45 El componente que contiene carbono se encuentra presente en proporciones en el intervalo de 1 a 30% en masa en el relleno, es decir por ejemplo también en proporciones de por lo menos 2, 3, 4, 5, 6 ó 7 en masa y preferiblemente también en proporciones de lo sumo 25, 20, 15, 14, 13, 12, 11, 10 y 9% en masa.

50 El por lo menos un componente que comprende silicio, del relleno, puede encontrarse presente en especial en forma de uno de los siguientes componentes: caolín, chamota, por lo menos una arcilla refractaria (en especial aquellas con la fase principal caolinita), por lo menos una materia prima mullita (en especial mullita sinterizada, mullita de fusión, o materias primas mullitizadas), cuarcita, arenas cuarcítica circón (silicato de circonio). Se prefiere especialmente que el componente que comprende silicio se encuentre presente en forma de caolín.

55 El componente que comprende silicio puede presentar silicio fundamentalmente en una forma arbitraria, pero de manera especialmente preferida en forma de por lo menos uno de los componentes caolín o chamota. De acuerdo con una forma de realización especialmente preferida, el componente que comprende silicio se halla presente en forma de caolín, en especial por ejemplo en forma calcinada, lo que tiene la ventaja que durante el tratamiento térmico de un relleno, que comprenda dicho caolín calcinado, no puede presentarse ninguna volatilización de los componentes acuosos del caolín.

60 La granulometría del componente que comprende silicio puede estar presente por ejemplo en una granulometría d90 inferior a 50 μm , por lo tanto por ejemplo también en una granulometría d90 inferior a 40 μm , 30 μm , 20 μm o inferior a 10 μm .

65 El por lo menos un componente que comprende silicio, en especial caolín, puede hallarse preferiblemente presente en proporciones en el intervalo de 1 a 40 % en masa en el relleno, es decir por ejemplo también en proporciones de

por lo menos 2, 4, 6, 8, 10, 12, 13 ó 14 % en masa y por ejemplo también en proporciones de a lo sumo 35, 30, 28, 26, 24, 22, 20, 18, 17 ó 16 % en masa.

5 El por lo menos un componente que comprende titanio, del relleno, puede estar presente en especial en forma de una de las siguientes materias primas: rutilo o titanato de aluminio. Es preferible que el componente que comprende titanio se encuentre presente en la forma de rutilo, preferentemente en forma de arena de rutilo natural.

10 El componente que comprende titanio puede fundamentalmente presentar titanio en cualquier forma arbitraria, pero preferiblemente en forma de TiO_2 . Es preferible que el componente que comprende titanio presente una proporción de superior a 95% en masa, referido al componente que comprende titanio, es decir por ejemplo también de más de 96, 97,98 ó 99% en masa.

15 Es preferible que el componente que comprende titanio se encuentre presente con una granulometría d_{90} de 200 μm o inferior.

20 El por lo menos un componente que comprende titanio puede estar presente por ejemplo en las siguientes proporciones en el intervalo de 1 a 50 % en masa en relleno, por lo tanto por ejemplo también en una proporción de por lo menos 1,5 ó 2 ó 2,5 ó 3 ó 3,5 ó 4 ó 4,5 % en masa y por ejemplo también en una proporción de a lo sumo 40, 30, 20, 15, 12, 10,9, 8 ó 7 ó 6,5 ó 6 ó 5,5 % en masa.

25 Si bien en este aspecto el relleno puede presentar las proporciones de aluminio, silicio y titanio en cualquier forma arbitraria, en lo que sigue se indican sus proporciones en el relleno en forma de sus óxidos, como es usual en la técnica de los materiales refractarios.

De manera completamente sorprendente, dentro de los alcances de la invención se ha comprobado que mediante un relleno de acuerdo con la invención, en especial en la medida en que el mismo presente los componentes o bien materias primas anteriormente mencionados, es posible configurar un producto refractario a base de Al_2O_3 , que por lo menos abarca una de las siguientes fases MAX: Ti_3SC_2 o por lo menos una fase MAX para la que rige:

30 M= Cr, Zr, Nb, Ti o V
A= Al, Si o Sn
X= C o N.

35 Este es tanto más sorprendente si se examina el estado de la técnica, ya que hasta ahora para la fabricación de fases MAX era normalmente necesario utilizar materias primas o bien precursores muy costosos. Mediante la utilización del relleno de acuerdo con la invención se dispone ahora de una nueva tecnología que permite sintetizar fases MAX mediante materias primas fundamentalmente más favorables. En especial, gracias a la invención se dispone ahora de una tecnología para poner a disposición fases MAX para utilizaciones refractarias, de una manera económica y conveniente. En cambio, hasta ahora, debido a los costosos precursores no era posible utilizar las fases MAX para aplicaciones refractarias, por más que el potencial técnico de las fases MAX para aplicaciones refractarias ya era conocido.

40 Por otra parte, de acuerdo con la invención se ha comprobado de manera sorprendente, que gracias a un relleno de acuerdo con la invención es posible fabricar un producto refractario a base de Al_2O_3 , que además de las fases MAX también presenta las otras fases preferidas del producto de acuerdo con la invención, es decir y en especial por lo menos una de las siguientes fases: aluminio metálico, silicio metálico, titanio metálico, hierro metálico, por lo menos un carburo, por lo menos un oxicarbonitruro, por lo menos un SiCAION, o por lo menos una aleación de los metales aluminio, silicio, titanio o hierro.

45 De acuerdo con la invención se ha comprobado que el relleno de acuerdo con la invención puede reaccionar de manera muy sensible a otros componentes o bien materias primas, presentados por el relleno además de los componentes anteriormente mencionados. En este aspecto, los por ejemplo componentes adicionales a los componentes anteriormente mencionados pueden hacer que las fases MAX se formen solamente en una amplitud reducida en el producto. En este aspecto y de acuerdo con la invención puede preverse que el relleno de acuerdo con la invención presente, además de los componentes anteriormente mencionados, otros componentes en una proporción inferior al 2% en masa, es decir por ejemplo también en una proporción inferior al 1,5 ó 1 ó 0,5 % en masa.

50 En especial, puede preverse que el relleno de acuerdo con la invención presente proporciones de elementos del Grupo IA como también del Grupo VIIA del Sistema Periódico de Elementos, solamente en proporciones muy reducidas. En este aspecto y en especial puede preverse que la masa total de litio (calculado como óxido de litio), de sodio (calculado como óxido de sodio) y de potasio (calculada como óxido de potasio) se encuentra presente en el relleno en una cantidad inferior a 2% en masa, es decir por ejemplo también inferior a 1 ó 0,5% en masa. En cuanto a los elementos flúor y cloro puede preverse que la masa total de estos elementos presentes en el relleno sea inferior al 0,1% en masa, es decir por ejemplo también inferior a 0,05 ó 0,01% en masa.

Otro objeto de la invención es también un procedimiento para la fabricación del producto refractario de acuerdo con la invención, que comprende las siguientes etapas:

- 5 poner a disposición un relleno de acuerdo con la invención;
 aplicar una temperatura al relleno;
 enfriar el relleno que ha sido tratado a temperatura.

10 Para el mezclado uniforme de los componentes del relleno es posible mezclar éstos antes de la aplicación de la temperatura. Por ejemplo, puede preverse granular el relleno durante el mezclado. Es posible añadir agua al relleno. En el caso en que se mezcle el relleno de manera de obtener gránulos, es posible facilitar la formación de los gránulos mediante esta proporción de agua.

15 El relleno refractario eventualmente mezclado es seguidamente sometido a temperatura. En especial, el relleno es expuesto a una temperatura tal que los componentes del relleno configuran por lo menos una fase MAX, en especial por lo menos una de las siguientes fases MAX: Ti_3SiC_2 o por lo menos una fase MAX para la que rige:

- 20 M= Cr, Zr, Nb, Ti o V
 A= Al, Si o Sn
 X= C o N.

Además, es preferible que al relleno se le aplique una temperatura tal, que los componentes del relleno configuren, además de las fases MAX anteriormente mencionadas, por lo menos una de las otras fases, que el producto de acuerdo con la invención presente preferiblemente además de las fases MAX, es decir y en especial por lo menos una de las siguientes fases: aluminio metálico, silicio metálico, titanio metálico, y hierro metálico, por lo menos un carburo, por lo menos un oxicarbonitruro, por lo menos un SiCaON, o por lo menos un aleación de los metales aluminio, silicio, titanio o hierro.

25 Es preferible que al relleno se le aplique una temperatura superior a los 2.000 °C. Es preferible que el relleno se funda a temperaturas superiores a los 2.000 °C.

30 La duración de tiempo necesario para aplicar temperatura al relleno, a efectos de fundirlo, depende en especial de la magnitud de la carga a ser fundida. En el caso en que carga a ser fundida represente por ejemplo 10 a 30 t, puede bastar por ejemplo una duración de la fusión en el intervalo de 12 a 24 horas, para fundir el relleno por completo.

35 Se prefiere especialmente fundir el relleno, es decir someterlo a una temperatura tal que a partir del relleno se forme una masa fundida. Fundamentalmente, el relleno puede ser fundido mediante cualquier instalación conocida en el estado la técnica, por ejemplo mediante un horno de arco eléctrico

40 Desde el punto de vista teórico es posible, si bien no preferible de acuerdo con la invención, someter el relleno de acuerdo con la invención a una cocción cerámica, y no fundirlo. En este caso es posible conformar previamente y a título adicional el relleno, eventualmente mezclado y granulado, de manera de obtener una preforma, es decir, un cuerpo de molde refractario no quemado, por ejemplo mediante prensado, y seguidamente se lo somete a una cocción cerámica.

45 Seguidamente se deja enfriar el relleno tratado térmicamente, o bien la masa fundida.

Después del enfriamiento se obtiene un producto refractario a base de Al_2O_3 , que abarca fases MAX.

50 El producto así obtenido puede ser seguidamente objeto de un tratamiento ulterior, por ejemplo, se lo tritura y por ejemplo se lo somete a un tratamiento final para obtener una granulometría o bien distribución granulométrica deseadas.

El producto triturado puede utilizarse en especial como materia prima para la fabricación de productos refractarios.

55 Con ello un objeto de la invención es también la utilización del producto de acuerdo con la invención o bien de los productos fabricables mediante el relleno de acuerdo con la invención como también el producto fabricable mediante el procedimiento de acuerdo con la invención como materia prima para la fabricación de productos refractarios.

60 Se prefiere especialmente que la utilización de acuerdo con la invención tenga lugar con el requisito que se utilice el producto como una materia prima para la fabricación de productos refractarios en forma de piedras de magnesia-carbono (piedras de Mg-O-C), de piedras que contienen carbono, no básicas (en especial piedras de alúmina-carbono, piedras de Al_2O_3 -C), o piedras de alúmina-magnesia-carbono (piedras AMC). En este aspecto, puede añadirse el relleno para la fabricación de piedras de magnesia-carbono, piedras de alúmina-carbono, o piedras de alúmina-magnesia-carbono, por ejemplo, como otros componentes del producto de acuerdo con la invención.

65

Otro objeto de la invención es además un producto refractario, que ha sido fabricado a partir del relleno de acuerdo con la invención, y/o que ha sido fabricado mediante un procedimiento de acuerdo con la invención.

5 En este aspecto, el producto fabricable o bien fabricado mediante el relleno o bien el producto fabricado mediante el procedimiento con la detención presenta las propiedades del producto refractario de acuerdo con la invención.

10 La utilización del producto de acuerdo con la invención como materia prima para la fabricación de un producto refractario puede tener lugar de acuerdo con una forma de realización preferida con la condición que el producto refractario sea añadido al relleno para la fabricación de un producto refractario junto con otras materias primas.

15 Por lo demás, de acuerdo con la invención se comprueba que el producto de acuerdo con la invención es adecuado como material para el trabajado de los metales. Por lo tanto, otro objeto de la invención es también la utilización del producto de acuerdo con la invención o bien del producto fabricable mediante el relleno de acuerdo con la invención como también fabricado mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, como material para trabajar los metales, en especial, como material para herramientas de corte o de cepillado para trabajar los metales, en especial para herramientas de cepillado en forma de herramienta de fresado, de perforación, de rotación o de amolado en el trabajado de los metales

20 Otras características de la invención resultan de las reivindicaciones secundarias, de las figuras como también de la siguiente descripción de las figuras

La totalidad de las características de la invención pueden combinarse arbitrariamente entre sí, individualmente o en forma de una combinación.

25 Seguidamente se explica con mayor detenimiento un ejemplo de realización de la invención.

Ejemplo

30 Para la fabricación de un producto refractario de acuerdo con la invención se puso en primer lugar a disposición un relleno de acuerdo con la invención, que presentaba un componente que comprende aluminio en forma de arcilla de aluminio calcinada, un componente que contiene carbono en forma de grafito natural, un componente que contiene silicio en forma de caolín como también un componente que comprende titanio en forma de arena de rutilo natural. El relleno presentaba una masa total de aproximadamente 400 kilos.

35 La arcilla de aluminio calcinada presentaba una proporción de Al_2O_3 de más de 99 % en masa y una proporción de Na_2O inferior a 0,4 % en masa, en cada caso referida a la masa total de la arcilla de aluminio calcinada. La arcilla de aluminio calcinada presentaba una granulometría d90 inferior a 100 μm . La proporción de la arcilla de aluminio calcinada referida a la masa total de relleno era de 72 % en masa.

40 El grafito natural presentaba una proporción de carbono de más del 94,5 % en masa y una proporción de minerales de arcilla inferior al 5% en masa, en cada caso referido a la masa total del grafito. El grafito tenía una granulometría d90 inferior a 500 μm . La proporción del grafito referida a la masa total del relleno era de 8 % en masa.

45 El caolín mostró una proporción de caolinita y de otros minerales de arcilla de más de 97 % y una proporción de Fe_2O_3 , Na_2O y K_2O inferior al 1,6 %, en cada caso referido a la masa total del caolín. El caolín presentaba una granulometría d90 inferior a 20 μm . La proporción de caolín referido a la masa total del relleno era de 15 % en masa.

50 El portador de TiO_2 presentaba una proporción de TiO_2 de más del 98 % en masa, referido a la masa total del portador de TiO_2 . La granulometría d90 del portador de dióxido de titanio era inferior a 150 μm . La proporción del portador de TiO_2 referida a la masa total del relleno era del 5 % en masa.

Las proporciones de aluminio, carbono, silicio, titanio en el relleno se hallaban en los siguientes intervalos:

55	Aluminio, calculado como Al_2O_3 :	78 % en masa;
	Carbono:	7,6 % en masa;
	Silicio, calculado como SiO_2 :	8,61 % en masa;
	Titanio, calculado como TiO_2 :	5 % en masa;
	Fe_2O_3 :	0,17 % en masa;
	$Na_2O + K_2O$:	0,43 % en masa;
60	Resto:	0,19 % en masa.

Seguidamente se procedió a mezclar el relleno.

65 El relleno correspondientemente preparado fue seguidamente sometido durante aproximadamente 6 horas bajo atmósfera reductora en un horno de arco eléctrico, al arco eléctrico, con lo cual se calentó el relleno a temperaturas un tanto superiores a los 2.000 °C, y a partir del relleno se formó una masa fundida.

La masa fundida fue seguidamente enfriada, con lo cual se obtuvo un producto de acuerdo con la invención en la forma de un bloque de fusión.

5 Como fase principal, este producto mostró corindón (Al_2O_3). Como otras fases, el producto de acuerdo con la invención presentó una fase MAX en forma de Ti_3SiC_2 en una proporción de 2% en masa como también las fases adicionales carburo de titanio (TiC) en una proporción inferior al 2% en masa y carburo de silicio (SiC) en una proporción inferior al 1% en masa. Otras fases en forma de fases de nitruro y de carburo, en especial también fases de SiCalON, se encontraban presentes en una proporción inferior al 1% en masa como también aluminio metálico, silicio metálico, titanio metálico, hierro metálico así como sus aleaciones en una proporción conjunta inferior al 1% en masa. Además se encontraban presentes otras fases en una proporción total inferior al 2% en masa.

10 El producto presentó un peso específico de $3,8 \text{ g/cm}^3$ y una porosidad abierta de 2,6% en volumen.

15 La totalidad de las indicaciones dadas en la presente relacionadas con peso específico y porosidad abierta fueron determinadas de acuerdo con la norma británica British Standard BS 1902-3.16:1990. Al respecto, se determinó el peso específico bajo una presión de mercurio de 0,52 psia (libra por Pulgada cuadrada). La porosidad abierta fue regulada bajo 0,52 psia y 33.000 psia.

20 En el producto, el corindón formaba una matriz continua, en la que estaban incluidas las otras fases en forma de islas aisladas entre sí. En su conjunto el producto presentaba una estructura interna esencialmente isótropa, en la que las fases estaban distribuidas esencialmente de manera uniforme sobre la totalidad del volumen del producto.

En las figuras adjuntas se muestran vistas ampliadas sobre recortes efectuados en el producto.

25 En la Figura 1 se muestra un corte con una superficie de aproximadamente $1,2 \text{ mm} \times 0,9 \text{ mm}$. La tira en la parte inferior derecha corresponde a una longitud de $200 \mu\text{m}$. En la Figura 1 puede reconocerse la matriz oscura 1 de corindón, en la que se hallan embebidas las otras fases representadas en la Figura 1 en forma de fases más claras, como islas. En la Figura 1 una primera isla lleva la designación A y una segunda isla la designación B.

30 El recorte representado con A en la Figura 1 ha sido representado en forma ampliada en la Figura 2. El recorte de la Figura 2 corresponde a un tamaño de aproximadamente $130 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$. La tira blanca en la parte inferior, en el centro de la imagen, corresponde a una longitud de $10 \mu\text{m}$. Puede reconocerse la matriz oscura 1 de corindón que lleva el número de referencia 1. La fase MAX gris claro en forma de Ti_3SiC_2 lleva el número de referencia 2, mientras que la fase en forma de TiC, que en comparación con la fase MAX 2 presenta un color gris un tanto más oscuro, ha sido caracterizado con el número de referencia 3.

35 Otro recorte de la vista de acuerdo con la Figura 1 ha sido representado en la Figura 3. El recorte corresponde a un tamaño de aproximadamente $65 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$. La tira blanca representada abajo en el centro de la Figura corresponde a una longitud de $10 \mu\text{m}$. En la Figura 3 puede reconocerse la matriz de unión 1, nuevamente oscura, en forma de corindón, en la que se hallan embebidas las fases más claras a modo de islas. La isla representada en la Figura 3 presenta una fase MAX caracterizada con el número de referencia 2, en forma de Ti_3SiC_2 , con el aluminio, silicio y titanio metálicos, caracterizados con el número de referencia 4, como también el carburo de silicio que lleva el número de referencia 5. Como isla propia, el oxicarbonitruro de aluminio ($\text{Al}_{28}\text{C}_6\text{N}_6\text{O}_{21}$) incluido en la matriz 1 de corindón, ha sido caracterizado con el número de referencia 6.

45 Para la utilización del producto refractario fabricado de acuerdo con el ejemplo de realización, como materia prima para la producción de un producto refractario, se procede a granularlo, es decir, se lo prepara de manera tener un material granular. A tal efecto, el producto presente en forma de bloque de fusión es triturado en primera instancia mediante medios que son conocidos en el estado de la técnica, de manera de obtener un material granular y seguidamente se lo pone a disposición como materia prima fabricar un producto refractario.

50 Dado que durante la trituración los poros del producto ofician como lugares teóricos de rotura, el peso específico y la porosidad abierta del material granular son distintos de los del bloque de fusión. Al respecto, el peso específico del material nodular tiende a ser más grande que el peso específico del bloque de fusión, y la porosidad abierta del material granular tiende a ser más pequeña que la porosidad abierta del bloque de fusión.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Relleno para fabricar un producto refractario a basa de Al_2O_3 , que comprende por lo menos una fase MAX en forma de Ti_3SiC_2 , con las siguientes características:
- 1.1 el relleno comprende uno o varios componentes, que comprenden aluminio, carbono, silicio y titanio;
1.2 las proporciones de aluminio, carbono, silicio y titanio en el relleno, que por medio de los componentes han sido aportados en el relleno, se hallan en los siguientes intervalos, en cada caso referido a la masa total del relleno:
- 10 1.2.1 aluminio, calculado como Al_2O_3 : del 10 al 97 % en masa;
1.2.2 carbono: del 1 al 30 % en masa;
1.2.3 silicio, calculado como SiO_2 : del 1 al 20 % en masa;
1.2.4 titanio, calculado como TiO_2 : del 1 al 50 % en masa.
- 15 2. Relleno de acuerdo con la reivindicación 1, con un componente que comprende aluminio en forma de por lo menos uno de los siguientes componentes: corindón sinterizado, corindón de fusión, arcilla de aluminio calcinada, arcilla de aluminio tabular o bauxita.
- 20 3. Relleno de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, con un componente que comprende carbono en forma de por lo menos uno de los siguientes componentes: grafito, antracita, coque de petróleo u hollín.
4. Relleno de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, con un componente que comprende silicio en forma de por lo menos uno de los siguientes componentes: caolín, chamota, por lo menos una arcilla refractaria, por lo menos una materia prima que comprende mullita, cuarcita, arena cuarcítica o circón.
- 25 5. Relleno de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, con un componente que comprende titanio, en forma de rutilo.
- 30 6. Procedimiento para fabricar un producto refractario a base de Al_2O_3 , que comprende por lo menos una fase MAX en forma de Ti_3SiC_2 , que comprende las siguientes etapas:
- 6.1 poner a disposición un relleno de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones anteriores;
6.2 someter el relleno a una temperatura;
35 6.3 enfriar el relleno que ha sido tratado con temperatura.
7. Producto refractario a base de Al_2O_3 , que comprende por lo menos una fase MAX en forma de Ti_3SiC_2 , que ha sido fabricado mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 y que presenta al menos una de las siguientes fases en una masa total en el intervalo del 0,1 al 1 % en masa: aluminio metálico, silicio metálico, titanio metálico, hierro metálico o al menos una aleación de al menos dos de estos metales.
- 40 8. Producto según la reivindicación 7, que presenta al menos una de las siguientes fases: al menos un carburo, al menos un oxcarburo, al menos un oxicarbonitruro o al menos un SiCAION.
- 45 9. Producto según al menos una de las reivindicaciones 7 a 8, en el que la microestructura está formada por una matriz de Al_2O_3 , en la que está incluida al menos una fase MAX.
10. Utilización del producto refractario de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 7 a 9, como materia prima para fabricar un producto refractario.

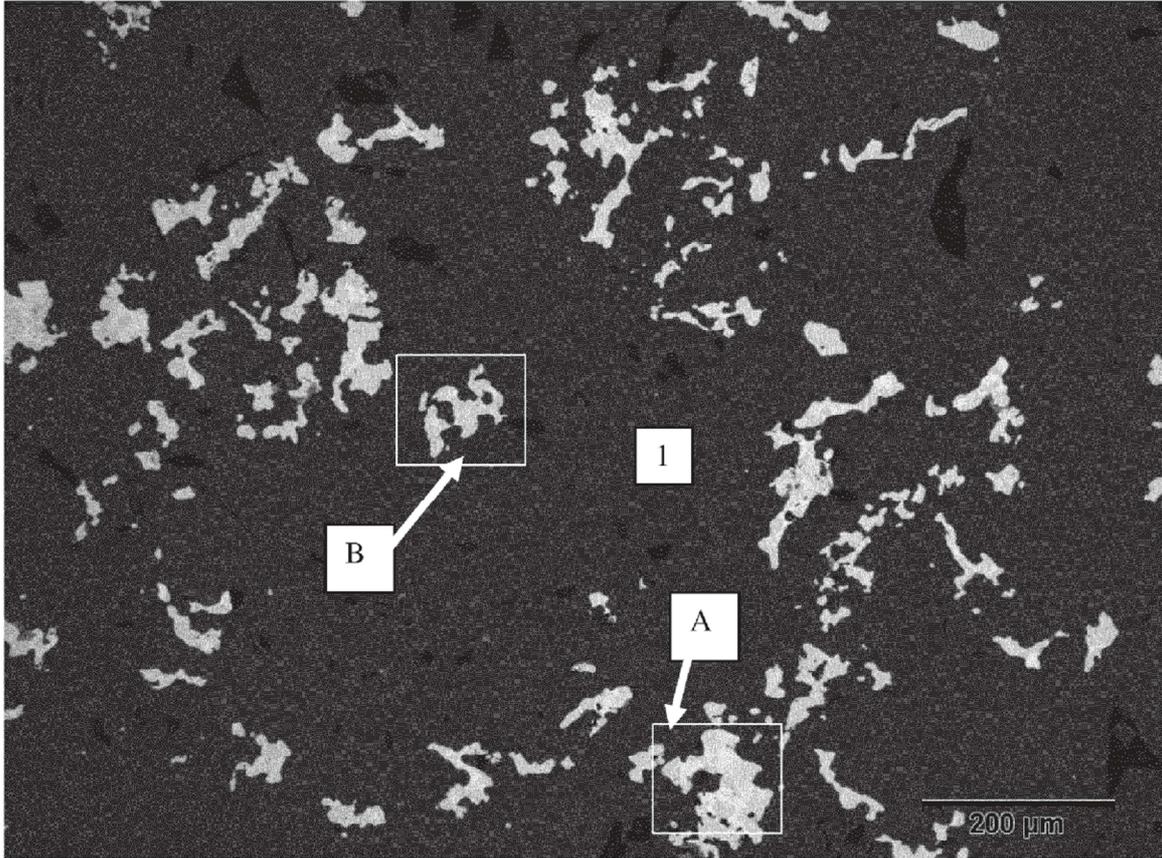


Fig. 1

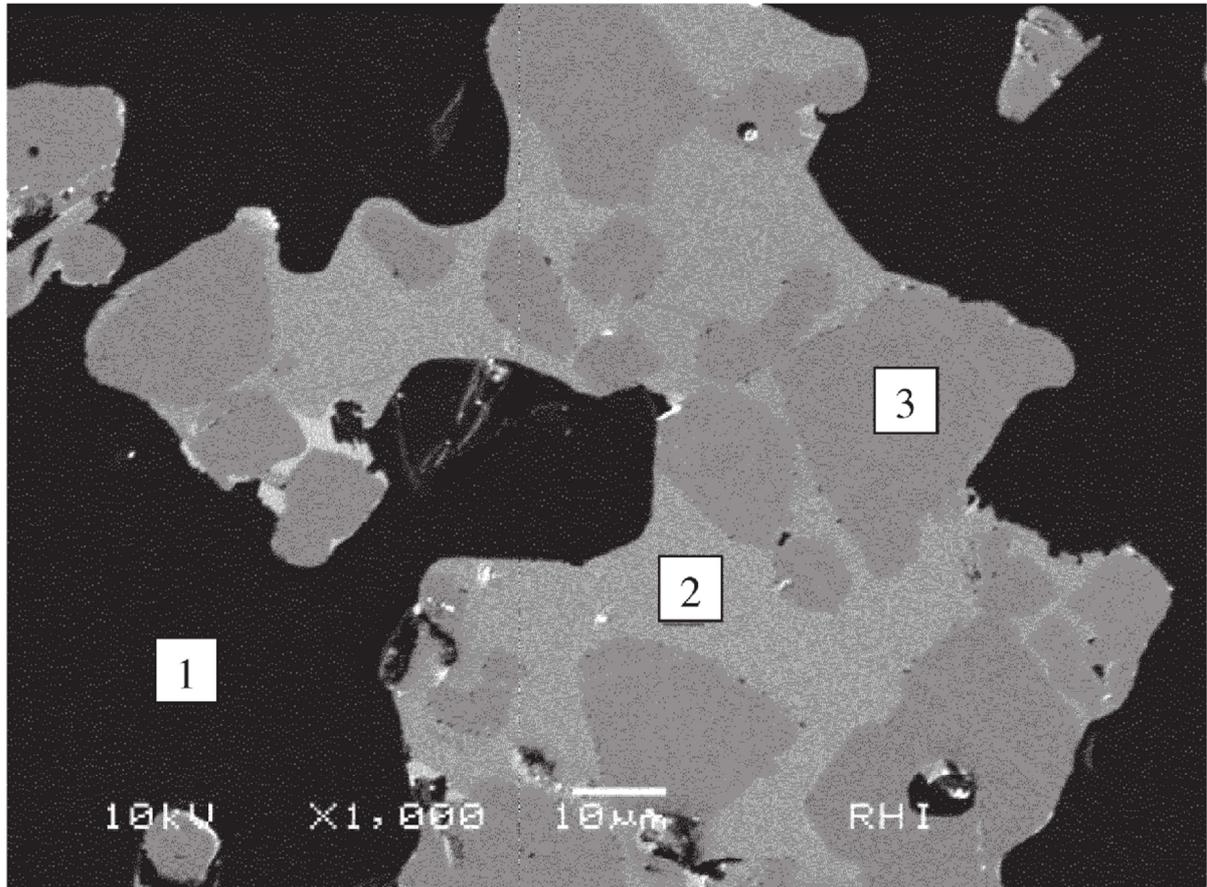


Fig. 2

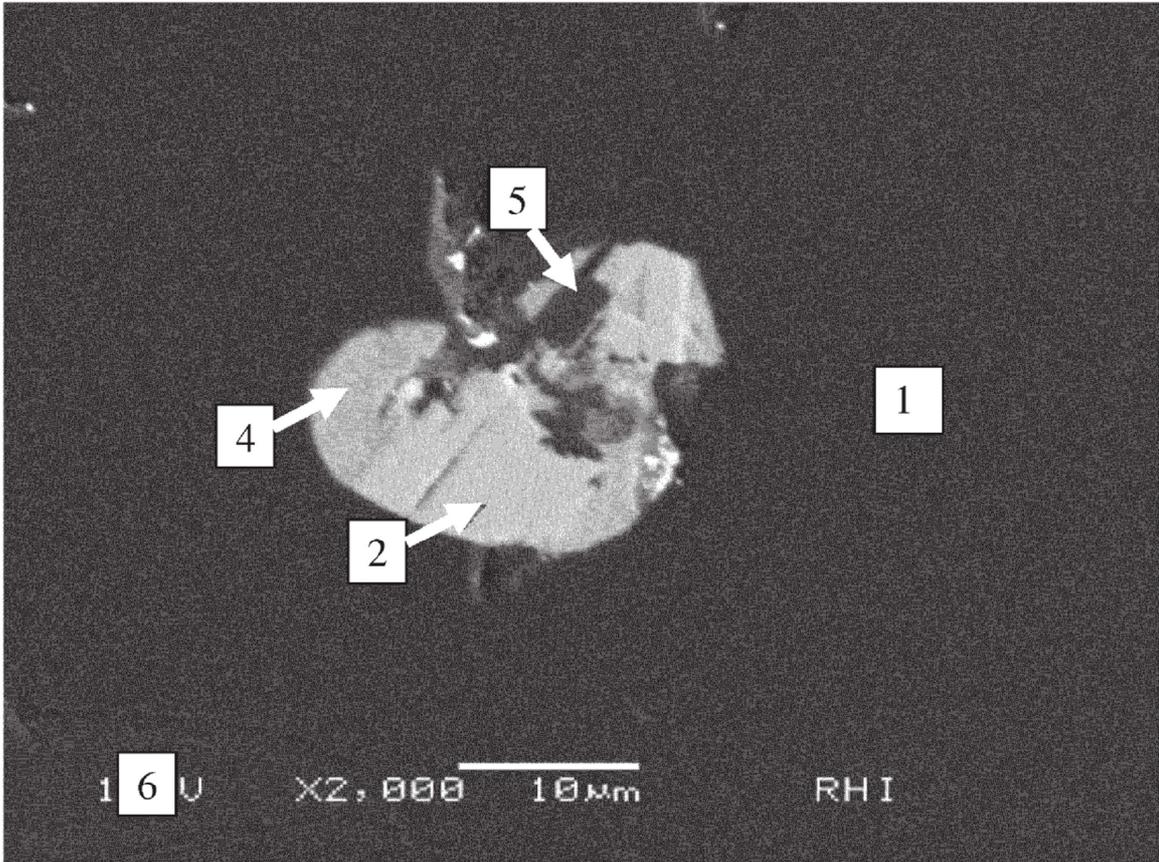


Fig. 3