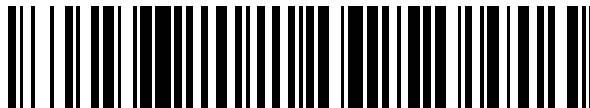


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 802 424**

51 Int. Cl.:

C04B 35/103 (2006.01)

B22D 41/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2017** E 17200546 (4)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020** EP 3483134

54 Título: **Placa refractaria para un cierre de deslizamiento, uso de una materia prima fundida como material en una placa de este tipo, así como un recipiente de fusión que presenta una placa de este tipo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.01.2021

73 Titular/es:
**REFRACTORY INTELLECTUAL PROPERTY
GMBH & CO. KG (100.0%)
Wienerbergstrasse 11
1100 Wien, AT**

72 Inventor/es:
**GRASSET-BOURDEL, RENAUD;
WIESEL, MARTIN;
MEURILLON, VINCENT y
TAFERNER, HARALD**

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 802 424 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

Placa refractaria para un cierre de deslizamiento, uso de una materia prima fundida como material en una placa de este tipo, así como un recipiente de fusión que presenta una placa de este tipo

La invención se refiere a una placa refractaria para un cierre de deslizamiento para la regulación de una cantidad de flujo de acero líquido, al uso de una materia prima fundida como material en una placa de este tipo así como a un recipiente de fusión para el alojamiento de acero líquido, que para la regulación de una cantidad de flujo de acero líquido desde el recipiente de fusión presenta una placa de este tipo.

Las placas refractarias en un cierre de deslizamiento sirven para la regulación de una cantidad de flujo de acero líquido procedente de un recipiente de fusión para el alojamiento de acero líquido o bien de una masa fundida de acero. En el caso de un recipiente de fusión de este tipo puede tratarse en particular de un caldero de colada ("ladle") o de un caldero intermedio ("tundish") en una instalación de colada continua para la colada de acero. Para colar una masa fundida de acero que se encuentra en un recipiente de fusión de este tipo en una unidad conectada posteriormente de manera técnica de producción a este recipiente de fusión, presentan tales recipientes de fusión una abertura que está dispuesta en particular en la base de tales recipientes de fusión. Para la regulación de una cantidad de flujo de acero líquido mediante una abertura de este tipo se usan placas refractarias en un cierre de deslizamiento. A este respecto presentan tales placas una abertura de acceso, a través de la cual puede conducirse acero líquido.

Un cierre de deslizamiento está dispuesto en la zona de la abertura del recipiente de fusión. Un cierre de deslizamiento de este tipo comprende varias placas refractarias para la regulación de la cantidad de flujo de acero líquido procedente de la abertura. En este sentido, un cierre de deslizamiento de este tipo comprende regularmente una o dos placas refractarias fijas, que presentan en cada caso una abertura de acceso, que se alinea con la abertura del recipiente de fusión. Otra placa refractaria, la denominada "placa de deslizamiento", está en contacto de manera plana con respecto a las placas fijas y está dispuesta de manera deslizable con respecto a estas placas fijas. A este respecto, la placa de deslizamiento puede deslizarse hacia una primera posición, en la que la abertura de acceso de la placa de deslizamiento se alinea con las aberturas de acceso de las placas fijas, de modo que el acero líquido puede fluir a través de la abertura del recipiente de fusión y las aberturas de acceso que se alinean entre sí de las placas desde el recipiente de fusión. Además, la placa de deslizamiento puede deslizarse hacia una segunda posición, en la que las aberturas de acceso de las placas fijas están cerradas por la placa de deslizamiento. Para el deslizamiento de la placa de deslizamiento puede estar previsto un accionamiento hidráulico o eléctrico.

Una placa refractaria fija, que está dispuesta por encima de una placa de deslizamiento, se designa también como "placa superior" o "placa de base". Con "placa" se designa en el presente documento tanto una "placa superior", como también una "placa de deslizamiento".

Las placas en un cierre de deslizamiento están constituidas por materiales cerámicos refractarios.

Durante la conducción del acero líquido a través de la abertura de acceso de la placa está expuesta ésta a oscilaciones de temperatura extremas, temperaturas extremas así como a un ataque extremo mecánico o bien corrosivo. Las oscilaciones de temperatura extremas resultan a este respecto no solo durante la apertura y el cierre del cierre de deslizamiento, sino también durante la conducción de la masa fundida de acero a través de la abertura de acceso debido a gradientes de temperatura dentro de la placa.

Para resistir estas cargas extremas, debe presentar el material cerámico refractario de la placa además de una alta refractariedad en particular también una alta estabilidad frente al choque térmico así como una alta estabilidad frente a la corrosión.

Como es sabido existe a este respecto, sin embargo, el dilema de que en el caso de los materiales cerámicos refractarios conocidos por el estado de la técnica para la fabricación de placas refractarias, una mejora de una de estas estabilidades tiene como consecuencia un empeoramiento de la otra estabilidad. En este sentido, por ejemplo, en el caso de los materiales refractarios conocidos por el estado de la técnica para la fabricación de placas, una mejora de la estabilidad frente a la corrosión puede tener como consecuencia un empeoramiento de la estabilidad frente al choque térmico.

Ante este hecho, la invención se basa en el objetivo de facilitar una placa refractaria para un cierre de deslizamiento para la regulación de una cantidad de flujo de acero líquido, que presente tanto una alta estabilidad frente al choque térmico como también una alta estabilidad frente a la corrosión. En particular, la presente invención se basa en el objetivo de facilitar una placa de este tipo para un cierre de deslizamiento de un caldero de colada o de un caldero intermedio en una instalación de colada continua para la colada de acero, que presente una alta estabilidad frente al choque térmico y una alta estabilidad frente a la corrosión, en particular una estabilidad frente al choque térmico y estabilidad frente a la corrosión más altas que los materiales cerámicos refractarios conocidos por el estado de la técnica para placas.

Otro objetivo de la invención consiste en facilitar un recipiente de fusión para el alojamiento de acero líquido, en el que el recipiente de fusión presenta al menos una placa de este tipo para la regulación de una cantidad de flujo de acero líquido desde el recipiente de fusión.

- 5 Para conseguir estos objetivos se facilita de acuerdo con la invención una placa refractaria para un cierre de deslizamiento para la regulación de una cantidad de flujo de acero líquido, que comprende una materia prima fundida, en donde esta materia prima fundida presenta los siguientes elementos en cada caso en una proporción en el intervalo de las siguientes proporciones en masa:

aluminio: 46-55 % en masa;
 oxígeno: 42-49 % en masa;
 carbono: 0,1-3 % en masa;
 silicio: 0,1-4 % en masa.

- 10 Sorprendentemente ha resultado en el contexto de la invención que puede facilitarse una placa refractaria para un cierre de deslizamiento, que consigue los objetivos citados anteriormente, cuando ésta presenta un material refractario en forma de la materia prima fundida citada anteriormente con los elementos indicados en las proporciones de masa indicadas. En particular se determinó de acuerdo con la invención que mediante una placa,
 15 que presenta una materia prima fundida de este tipo, puede facilitarse una placa que presenta al mismo tiempo tanto una alta estabilidad frente al choque térmico como también una alta estabilidad frente a la corrosión.

- Con "placa" se designa en el presente documento una placa superior, placa de base o placa de deslizamiento para un cierre de deslizamiento, y concretamente tanto una placa no calcinada (en particular unida a resina) como
 20 también una placa calcinada (en particular unida a carbono).

- En el caso de la "materia prima fundida" de la placa de acuerdo con la invención, que se designa en el presente documento también como "materia prima fundida de acuerdo con la invención", se trata de una materia prima que se obtuvo a partir de una masa fundida enfriada, solidificada. Las materias primas fundidas de acuerdo con el estado de
 25 la técnica se conocen por ejemplo en forma de corindón fundido o magnesia fundida.

- Los inventores suponen que la buena estabilidad frente al choque térmico y la buena estabilidad frente a la corrosión de la placa de acuerdo con la invención pueden deberse a las fases en la materia prima fundida de acuerdo con la invención, que se desarrollan con las proporciones de acuerdo la invención de los elementos citados anteriormente
 30 en la materia prima fundida de acuerdo con la invención.

- Las proporciones en masa divulgadas en el presente documento de los elementos en la materia prima fundida de acuerdo con la invención se refieren en cada caso a la masa total de la materia prima fundida de acuerdo con la invención en la placa de acuerdo con la invención.
 35

- La proporción en masa de los elementos en la materia prima fundida de acuerdo con la invención se ha determinado de acuerdo con ASTM E 1508-98 (aprobada de nuevo en 2003).

- La proporción en masa de aluminio en la materia prima fundida de acuerdo con la invención se encuentra en el intervalo del 46 al 55 % en masa. De acuerdo con la invención se determinó que se mejoran de manera creciente las propiedades refractarias de la placa de acuerdo con la invención, en particular su estabilidad frente al choque térmico y estabilidad frente a la corrosión, en tanto que la proporción de aluminio en la materia prima fundida de acuerdo con la invención se aproxime de manera creciente a una proporción del 49,6 % en masa. En este sentido puede estar prevista más preferentemente una proporción de aluminio en la materia prima fundida de acuerdo con la
 40 invención en el intervalo del 47 al 53 % en masa y aún más preferentemente en el intervalo del 48 al 52 % en masa.

- La proporción en masa de oxígeno en la materia prima fundida de acuerdo con la invención se encuentra en el intervalo del 42 al 49 % en masa. De acuerdo con la invención se determinó que se mejoran de manera creciente las propiedades refractarias de la placa de acuerdo con la invención, en particular su estabilidad frente al choque térmico y estabilidad frente a la corrosión, en tanto que la proporción de oxígeno en la materia prima fundida de acuerdo con la invención se aproxime de manera creciente a una proporción del 45,8 % en masa. En este sentido puede estar prevista más preferentemente una proporción de oxígeno en la materia prima fundida de acuerdo con la invención en el intervalo del 43 al 49 % en masa y aún más preferentemente en el intervalo del 44 al 49 % en masa.
 50

- La proporción en masa de carbono en la materia prima fundida de acuerdo con la invención se encuentra en el intervalo del 0,1 al 3 % en masa. De acuerdo con la invención se determinó que se mejoran de manera creciente las propiedades refractarias de la placa de acuerdo con la invención, en particular su estabilidad frente al choque térmico y estabilidad frente a la corrosión, en tanto que la proporción de carbono en la materia prima fundida de acuerdo con la invención se aproxime de manera creciente a una proporción del 0,5 % en masa. En este sentido puede estar prevista más preferentemente una proporción de carbono en la materia prima fundida de acuerdo con la invención en el intervalo del 0,2 al 2,0 % en masa y aún más preferentemente en el intervalo del 0,3 al 1,0 % en masa.
 55
 60

- 5 La proporción en masa de silicio en la materia prima fundida de acuerdo con la invención se encuentra en el intervalo del 0,1 al 4 % en masa. De acuerdo con la invención se determinó que se mejoran de manera creciente las propiedades refractarias de la placa de acuerdo con la invención, en particular su estabilidad frente al choque térmico y estabilidad frente a la corrosión, en tanto que la proporción de silicio en la materia prima fundida de acuerdo con la invención se aproxime de manera creciente a una proporción del 1,1 % en masa. En este sentido puede estar prevista más preferentemente una proporción de silicio en la materia prima fundida de acuerdo con la invención en el intervalo del 0,5 al 3 % en masa y aún más preferentemente en el intervalo del 0,5 al 2 % en masa.
- 10 De acuerdo con la invención se determinó además que pueden mejorarse adicionalmente las propiedades refractarias de la placa de acuerdo con la invención, en particular su estabilidad frente al choque térmico y estabilidad frente a la corrosión, en tanto que la materia prima fundida de acuerdo con la invención presente además nitrógeno, preferentemente en una proporción en masa en el intervalo del 0,01 al 0,3 % en masa.
- 15 De acuerdo con la invención se determinó que pueden empeorarse las propiedades refractarias de la placa de acuerdo con la invención, cuando la materia prima fundida de acuerdo con la invención comprende además de los elementos aluminio, silicio, oxígeno, carbono y nitrógeno, en particular en las proporciones designadas anteriormente, proporciones de otros elementos. Según una forma de realización preferente está previsto por tanto que la materia prima fundida de acuerdo con la invención de la placa de acuerdo con la invención presente los
- 20 elementos aluminio, oxígeno, carbono, silicio y nitrógeno en una proporción total de al menos el 98 % en masa, aún más preferentemente en una proporción total de al menos el 99 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de la materia prima fundida.
- 25 De manera correspondiente puede estar previsto que la materia prima fundida de acuerdo con la invención presente además de los elementos aluminio, oxígeno, carbono, silicio y nitrógeno, otros elementos en una proporción total inferior al 2 % en masa, aún más preferentemente en una proporción total inferior al 1 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de la materia prima fundida de acuerdo con la invención.
- 30 Según una forma de realización preferente está previsto que la materia prima fundida de acuerdo con la invención presente el elemento silicio total o parcialmente en forma de SiC (carburo de silicio). Preferentemente está previsto que la materia prima fundida de acuerdo con la invención presente silicio predominantemente en forma de SiC. Según una forma de realización está previsto que la materia prima fundida de acuerdo con la invención presente una proporción de SiC en el intervalo del 0,1 al 3 % en masa.
- 35 Sorprendentemente se determinó en el contexto de la invención que la placa de acuerdo con la invención en particular presenta una estabilidad frente al choque térmico y estabilidad frente a la corrosión excelente cuando la materia prima fundida de acuerdo con la invención en la placa de acuerdo con la invención comprende la fase $Al_{28}C_6N_6O_{21}$. Según una forma de realización preferente está previsto que la materia prima fundida de acuerdo con la invención de la placa de acuerdo con la invención presente la fase $Al_{28}C_6N_6O_{21}$ en una proporción en el intervalo
- 40 del 0,05 al 10 % en masa.
- 45 Según una forma de realización preferente está previsto que la materia prima fundida de acuerdo con la invención presente las fases SiC y $Al_{28}C_6N_6O_{21}$ en una masa total en el intervalo del 0,15 al 11,5 % en masa, aún más preferentemente en una masa total en el intervalo del 0,5 al 11,5 % en masa.
- 50 Preferentemente está previsto de acuerdo con la invención que la materia prima fundida de acuerdo con la invención comprenda la fase corindón (Al_2O_3), preferentemente como fase principal, de manera especialmente preferente en una proporción de al menos el 50 % en masa, con respecto a la masa total de la materia prima fundida de acuerdo con la invención. Según una forma de realización preferente, la materia prima fundida de acuerdo con la invención presenta la fase corindón en una proporción en el intervalo del 80 al 98 % en masa, aún más preferentemente en una proporción en el intervalo del 85 al 98 % en masa.
- 55 Como otras fases, la materia prima fundida de acuerdo con la invención puede presentar al menos una de las siguientes fases: silicio metálico, aluminio metálico o Al_4O_4C , preferentemente en una masa total inferior al 3 % en masa.
- 60 Las indicaciones anteriores con respecto a la proporción en masa de SiC, $Al_{28}C_6N_6O_{21}$, corindón, fases metálicas así como Al_4O_4C en la materia prima fundida de acuerdo con la invención se refieren en cada caso a la masa total de la materia prima fundida de acuerdo con la invención.
- 65 De acuerdo con la invención se determinó que el tamaño de grano de la materia prima fundida de acuerdo con la invención tiene una influencia sobre la estabilidad frente al choque térmico y estabilidad frente a la corrosión de la placa de acuerdo con la invención. En este sentido se determinó que la estabilidad frente al choque térmico y estabilidad frente a la corrosión de la placa de acuerdo con la invención es especialmente alta cuando la materia prima fundida de acuerdo con la invención comprende granos con una fracción de grano gruesa, o sea granos con un tamaño de grano promedio grande. En este sentido está previsto según una forma de realización preferente que

la materia prima fundida de acuerdo con la invención comprenda granos con un tamaño de grano promedio por encima de 0,5 mm. De manera especialmente preferente está previsto que al menos el 45 % en masa de la materia prima fundida de acuerdo con la invención se encuentre en la placa de acuerdo con la invención en un tamaño de grano promedio de al menos 0,5 mm. Según un perfeccionamiento está previsto que al menos el 45 % de la materia prima fundida de acuerdo con la invención se encuentre en un tamaño de grano promedio en el intervalo de 0,5 a 5 mm y de manera especialmente preferente en un tamaño de grano promedio en el intervalo de 0,5 a 3 mm. Según una forma de realización está previsto que como máximo el 55 % en masa de la materia prima fundida de acuerdo con la invención se encuentre en un tamaño de grano promedio por debajo de 0,5 mm. Las indicaciones realizadas anteriormente con respecto al tamaño de grano en % en masa se refieren en cada caso a la masa total de la materia prima fundida de acuerdo con la invención. El tamaño de grano se ha determinado de acuerdo con la norma DIN EN 933-2:1996-01.

Para la preparación de la materia prima fundida de acuerdo con la invención de la placa de acuerdo con la invención se facilita en primer lugar una mezcla de materias primas, se funde esta mezcla para dar una masa fundida y a continuación se enfría la masa fundida. La masa fundida enfriada, solidificada representa a continuación una materia prima fundida de acuerdo con la invención, tal como se usa ésta en la placa de acuerdo con la invención. Para facilitar la materia prima fundida de acuerdo con la invención como materia prima para la fabricación de la placa de acuerdo con la invención, puede procesarse en trozos la masa fundida enfriada, solidificada, o sea por ejemplo puede triturarse hasta obtener el tamaño de grano deseado, en particular hasta obtener un tamaño de grano tal como se ha indicado anteriormente.

Para facilitar una materia prima fundida de acuerdo con la invención con las proporciones citadas anteriormente de aluminio, silicio y oxígeno, la mezcla facilitada para la preparación de la materia prima fundida de acuerdo con la invención comprende por un lado preferentemente al menos una materia prima a base de óxido de aluminio (Al_2O_3) así como por otro lado al menos una de las siguientes materias primas: una materia prima a base de dióxido de silicio (SiO_2) o una materia prima a base de dióxido de silicio y óxido de aluminio. De manera especialmente preferente, la mezcla facilitada para la preparación de la materia prima fundida de acuerdo con la invención comprende por un lado una materia prima a base de óxido de aluminio así como por otro lado al menos una materia prima a base de dióxido de silicio y óxido de aluminio.

Una materia prima a base de óxido de aluminio puede encontrarse preferentemente en forma al menos de una de las siguientes materias primas: óxido de aluminio calcinado, corindón fundido o corindón sinterizado. De manera especialmente preferente se encuentra como materia prima a base de óxido de aluminio una materia prima en forma de óxido de aluminio calcinado.

Una materia prima a base de dióxido de silicio y óxido de aluminio puede encontrarse preferentemente en forma al menos de una de las materias primas siguientes: caolín, metacaolín o chamota.

Una materia prima a base de dióxido de silicio puede encontrarse preferentemente en forma de microsílíce.

Para facilitar las proporciones de carbono en la materia prima fundida de acuerdo con la invención, la mezcla facilitada para la preparación de la materia prima fundida de acuerdo con la invención comprende preferentemente al menos un soporte de carbono, o sea una materia prima, que es soporte de carbono libre. Preferentemente se encuentra grafito como soporte de carbono.

Para facilitar las proporciones de nitrógeno en la materia prima fundida de acuerdo con la invención puede estar previsto preferentemente que la mezcla se funda en una atmósfera que comprende nitrógeno, por ejemplo del aire. El nitrógeno se une en este sentido durante la fundición desde la atmósfera circundante hacia la materia prima fundida.

Las materias primas de la mezcla para la preparación de la materia prima fundida de acuerdo con la invención se combinan de manera que la materia prima fundida presenta tras la fundición y enfriamiento de la mezcla la composición mencionada en el presente documento. En este sentido se determinó de acuerdo con la invención que partes del carbono (en particular en forma de CO_2) así como partes del dióxido de silicio de la mezcla se transforman durante la fundición en la fase gaseosa, se evaporan de manera correspondiente y por tanto ya no están a disposición para la materia prima fundida. Por tanto contiene la mezcla, a partir de la cual se funde la materia prima fundida de acuerdo con la invención, regularmente proporciones más altas de silicio y carbono que la materia prima fundida de acuerdo con la invención.

La mezcla facilitada para la preparación de la materia prima fundida de acuerdo con la invención puede presentar preferentemente las siguientes proporciones de una materia prima a base de óxido de aluminio, de una materia prima a base de óxido de aluminio y dióxido de silicio así como de un soporte de carbono: materia prima a base de óxido de aluminio: 87-95 % en masa, más preferentemente 87-91 % en masa; materia prima a base de óxido de aluminio y dióxido de silicio: 1-12 % en masa, más preferentemente 7-9 % en masa; soporte de carbono: 1-4 % en masa, más preferentemente 2-4 % en masa.

Las indicaciones realizadas previamente en % en masa se refieren en cada caso a la masa total de la mezcla.

5 Preferentemente está previsto que la mezcla que va a fundirse presente las materias primas designadas previamente en una proporción total de al menos el 99 %, aún más preferentemente en el 100 %, con respecto a la masa total de la mezcla que va a fundirse.

10 La fundición de la mezcla puede realizarse de acuerdo con las tecnologías conocidas por el estado de la técnica para la fundición de las mezclas para la preparación de materias primas fundidas refractarias, en particular preferentemente en un horno de arco eléctrico. Preferentemente, la fundición se realiza bajo atmósfera reductora. Tras la fundición de la mezcla se enfría la masa fundida hasta temperatura ambiente, solidificándose la masa fundida y obteniéndose una materia prima fundida de acuerdo con la invención. A continuación puede triturarse la masa fundida, tal como se ha expuesto anteriormente.

15 Básicamente se determinó de acuerdo con la invención que la estabilidad frente al choque térmico y estabilidad frente a la corrosión de una placa de acuerdo con la invención puede mejorarse ya mediante la materia prima fundida de acuerdo con la invención, cuando la placa comprende la materia prima fundida en proporciones muy bajas, por ejemplo en una proporción de al menos el 1 % en masa. De acuerdo con la invención se determinó que se ajusta una mejora considerable de la estabilidad frente al choque térmico y estabilidad frente a la corrosión de la placa, cuando ésta comprende la materia prima fundida en una proporción de al menos el 3 % en masa. Además se determinó de acuerdo con la invención que la estabilidad frente al choque térmico y estabilidad frente a la corrosión de una placa de acuerdo con la invención apenas puede mejorarse adicionalmente o incluso puede empeorarse de nuevo (la fragilidad de la placa puede aumentar), cuando la proporción de la materia prima fundida de acuerdo con la invención en la placa es muy alta, en particular a partir de una proporción por encima del 70 % en masa. De acuerdo con la invención se determinó que una placa de acuerdo con la invención presenta los mejores valores de una estabilidad frente al choque térmico y estabilidad frente a la corrosión, cuando ésta presenta la materia prima fundida de acuerdo con la invención en una proporción de aproximadamente el 50 % en masa. En este sentido está previsto según una forma de realización preferente que la placa de acuerdo con la invención presenta la materia prima fundida de acuerdo con la invención en una proporción en el intervalo del 3 al 70 % en masa, aún más preferentemente en una proporción en el intervalo del 20 al 60 % en masa, aún más preferentemente en una proporción en el intervalo del 30 al 60 % en masa y de manera especialmente preferente en una proporción del 50 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de la placa.

35 La placa de acuerdo con la invención se encuentra en forma de un producto refractario no calcinado o calcinado, que comprende la materia prima fundida de acuerdo con la invención.

En tanto que la placa de acuerdo con la invención se encuentre no calcinada, se encuentra ésta preferentemente como cuerpo verde, en particular como placa no calcinada (en particular maleabilizada) unida a resina, que comprende la materia prima fundida de acuerdo con la invención.

40 En tanto que la placa de acuerdo con la invención se encuentre calcinada, se encuentra ésta preferentemente como placa unida a carbono, que comprende la materia prima fundida de acuerdo con la invención.

45 De manera especialmente preferente se encuentra la placa de acuerdo con la invención en forma de un producto refractario a base de alúmina y carbono (o sea como el denominado "producto de alúmina-carbono" refractario).

50 Tales placas en forma de un producto de alúmina-carbono a base de alúmina y carbono se conocen por el estado de la técnica. Tales placas de acuerdo con el estado de la técnica se basan en materias primas de alúmina, en particular corindón fundido, y dado el caso también otras materias primas, en particular en forma de óxido de zirconio, así como posibles aditivos (por ejemplo elastificadores en forma de mullita de zirconio) y antioxidantes (por ejemplo metales o carburos de metal).

Durante la cochura de tales placas forman las proporciones de carbono de la placa un enlace de carbono, de modo que la placa calcinada se encuentra como producto refractario unido a carbono.

55 La placa de acuerdo con la invención puede estar estructurada de manera correspondiente a tales placas en forma de productos de alúmina-carbono de acuerdo con el estado de la técnica, con la diferencia de que las materias primas de alúmina se encuentran total o parcialmente en forma de la materia prima fundida de acuerdo con la invención. Para la fabricación de la placa de acuerdo con la invención puede recurrirse de manera correspondiente a las tecnologías conocidas por el estado de la técnica para la preparación de tales placas en forma de productos de alúmina-carbono.

65 Además de la materia prima fundida de acuerdo con la invención, la placa de acuerdo con la invención comprende una o varias otras materias primas refractarias, en particular una o varias otras materias primas refractarias que presentan placas refractarias, conocidas por el estado de la técnica para cierres de deslizamiento. En particular, la placa de acuerdo con la invención puede comprender, además de la materia prima fundida de acuerdo con la

invención descrita en el presente documento, una o varias materias primas refractarias a base de al menos una de las siguientes materias primas: óxido de aluminio, zirconia o mullita de zirconio.

Según una forma de realización preferente, la placa de acuerdo con la invención presenta - además de la materia prima fundida de acuerdo con la invención - una o varias otras materias primas a base de al menos una de las materias primas óxido de aluminio, zirconia o mullita de zirconio en una proporción total del 30 al 95 % en masa, aún más preferentemente en una proporción total en el intervalo del 40 al 80 % en masa, aún preferentemente en una proporción total en el intervalo del 40 al 70 % en masa y aún más preferentemente en una proporción total del 40 al 50 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de la placa.

De manera especialmente preferente, la placa de acuerdo con la invención comprende, además de la materia prima fundida descrita en el presente documento y una o varias materias primas a base de óxido de aluminio, zirconia o mullita de zirconio, la otra materia prima carbono (en particular en forma de grafito), preferentemente en una proporción en el intervalo del 1 al 10 % en masa, de manera especialmente preferente en una proporción en el intervalo del 2 al 9 % en masa, con respecto a la masa total de la placa.

Para la fabricación de la placa de acuerdo con la invención pueden mezclarse entre sí la materia prima fundida de acuerdo con la invención y las otras materias primas para la preparación de la placa y de acuerdo con el estado de la técnica pueden procesarse para dar placas, en particular en forma de placas unidas con carbono.

En este sentido pueden mezclarse la materia prima fundida de acuerdo con la invención y las otras materias primas para la fabricación de una placa unida a carbono en primer lugar entre sí, en particular con adición de un aglutinante que puede coquizarse. En este sentido puede recurrirse a los aglutinantes que pueden coquizarse conocidos por el estado de la técnica para la preparación de productos cerámicos refractarios unidos a carbono, por ejemplo aglutinantes coquizables en forma de resina sintética o pez.

Las materias primas existentes además de la materia prima fundida de acuerdo con la invención en la mezcla para la fabricación de la placa de acuerdo con la invención pueden ser una o varias materias primas a base de óxido de aluminio, zirconia o mullita de zirconio. Como otras materias primas pueden encontrarse en la mezcla uno o varios soportes de carbono así como antioxidantes y elastificantes.

Las materias primas mezcladas entre sí de la mezcla para la fabricación de la placa de acuerdo con la invención pueden moldearse con los procedimientos conocidos por el estado de la técnica en primer lugar mediante prensado para dar un cuerpo verde. Este cuerpo verde representa ya una forma de realización de la placa de acuerdo con la invención, concretamente una forma de realización en forma de una placa no calcinada. El cuerpo verde o bien la placa de acuerdo con la invención no calcinada puede calcinarse a continuación, en particular en condiciones reductoras. Durante la cochura forma el carbono de la mezcla o bien del cuerpo verde un enlace de carbono, de modo que el cuerpo verde calcinado se encuentra a continuación como producto refractario en forma de una placa calcinada de acuerdo con la invención, concretamente en forma de una placa refractaria unida a carbono, calcinada.

A partir de la placa no calcinada de acuerdo con la invención puede fabricarse una placa calcinada de acuerdo con la invención con propiedades refractarias excelentes. Así puede presentar la placa calcinada de acuerdo con la invención las siguientes propiedades.

En particular puede presentar la placa calcinada (no empapada con pez) de acuerdo con la invención al menos uno de los siguientes valores físicos:

- coeficiente de dilatación térmica $< 9,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$;
- módulo de elasticidad dinámica (módulo E) a 1.400 °C en condiciones reductoras (medición del tiempo de recorrido del sonido) $< 65 \text{ GPa}$; resistencia a la flexión en frío $> 15 \text{ MPa}$;
- resistencia a la flexión en caliente a 1.400 °C en atmósfera reductora $> 13 \text{ MPa}$; trabajo de rotura Gf a 1.400 °C en atmósfera reductora > 250 , en particular $> 300 \text{ J/m}^2$;
- resistencia a la tracción en probeta entallada nominal σ_{NT} a 1.400 °C en atmósfera reductora $> 5 \text{ MPa}$;
- parámetro de choque térmico R según Kingery a 1.400 °C $> 10 \text{ K}$;
- parámetro de choque térmico R_{st} según Hasselmann a 1.400 °C $> 5,5 \text{ K} \cdot \text{m}^{1/2}$

Preferentemente, la placa de acuerdo con la invención presenta todos los valores físicos citados anteriormente.

Además se determinó sorprendentemente de acuerdo con la invención que la resistencia a la flexión en caliente de la placa calcinada de acuerdo con la invención mediante un empapamiento de la placa calcinada en pez, tal como se conoce éste por el estado de la técnica, puede aumentar de manera muy considerable, y de hecho regularmente de manera sobreproporcionada en comparación con el aumento de la resistencia a la flexión en caliente en el caso de placas genéricas de acuerdo con el estado de la técnica mediante un empapamiento con pez. Así puede presentar una placa calcinada de acuerdo con la invención, después de que se empapó ésta en el estado calcinado en pez, una resistencia a la flexión en caliente a 1.400 °C en atmósfera reductora de más de 20 MPa, en particular también de más de 30 MPa.

La dilatación térmica se ha determinado de acuerdo con la norma DIN 51045-4:2007-01.

El módulo de elasticidad dinámico se ha determinado de acuerdo con la norma DIN 51942:2002.

5

La resistencia a la flexión en frío se ha determinado de acuerdo con la norma DIN EN 993-6:1995-04.

La resistencia a la flexión en caliente se ha determinado de acuerdo con la norma DIN EN 993-7:1998.

10 El trabajo de rotura así como la resistencia a la tracción en probeta entallada nominal se han determinado de acuerdo con las indicaciones en la cita bibliográfica siguiente, realizándose las mediciones a 1.400 °C Harmuth H., Manhart Ch., Auer Th., Gruber D.: "Fracture Mechanical Characterisation of Refractories and Application for Assessment and Simulation of the Thermal Shock Behaviour", CFI Ceramic Forum International, vol. 84, n.º 9, pág. E80 - E86 (2007).

15

El parámetro de choque térmico R según Kingery se determinó de acuerdo con las indicaciones en la siguiente cita bibliográfica: "Factors Affecting Thermal Stress Resistance of Ceramics Materials", J. Am. Ceram. Soc. 1955; 38 (1): 3-15. Después se calcula el parámetro de choque térmico R de acuerdo con $R = \text{resistencia a la tracción en probeta entallada nominal} / (\text{coeficiente de dilatación térmica} * \text{módulo E})$

20

El parámetro de choque térmico R_{st} según Hasselmann se determinó de acuerdo con las indicaciones en la siguiente cita bibliográfica: Hasselmann DPH: "Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 1969; 52 (11): 600-04. Después se calcula el parámetro de choque térmico R_{st} de acuerdo con $R_{st} = \text{raíz de } [G_f / (2 * \text{coeficiente de dilatación térmica}^2 * \text{módulo E})]$.

25

Además se caracteriza la placa de acuerdo con la invención por una excelente estabilidad frente a la corrosión, los que puede detectarse por ejemplo mediante un ensayo ITO (véase a continuación).

30

Es también objeto de la invención el uso de la materia prima fundida de acuerdo con la invención como materia prima en una placa.

35

Es también objeto de la invención un recipiente de fusión para el alojamiento de acero líquido, en el que el recipiente de fusión presenta al menos una placa de acuerdo con la invención para la regulación de una cantidad de flujo de acero líquido del recipiente de fusión.

40

En el caso del recipiente de fusión puede tratarse en particular de un recipiente de fusión en una instalación de colada continua para la colada de acero, en particular de un caldero de colada o de un caldero intermedio.

Otras características de la invención resultan de las reivindicaciones así como de la siguiente descripción de un ejemplo de realización de la invención.

45

Todas las características de la invención pueden estar combinadas entre sí de manera discrecional, individualmente o en combinación.

Un ejemplo de realización de la invención se explica a continuación en más detalle.

50

Es objeto del ejemplo de realización de la invención una placa refractaria en forma de una placa de deslizamiento refractaria unida a carbono a base de las materias primas óxido de aluminio, mullita de zirconio así como de la materia prima fundida de acuerdo con la invención.

Para la fabricación de la placa de deslizamiento se facilitó una mezcla, que presentaba las materias primas en las proporciones de acuerdo con la siguiente tabla 1, en cada caso con respecto a la masa total de la mezcla:

Tabla 1

Materia prima	Proporción en masa [% en masa]
Materia prima fundida > 1,0 a 3,0 mm	21,1
Materia prima fundida > 0,5 a 1,0 mm	10,6
Materia prima fundida > 0,0 a 0,5 mm	17,3
Óxido de aluminio < 125 µm	21,8
Mullita de zirconio < 3,0 mm	16,1
Grafito	3,0
Antioxidantes (silicio y SiC)	5,5
Hexametilentetraamina	0,5
Resina sintética (novolaca)	4,1

55

La materia prima fundida para la mezcla de acuerdo con la tabla 1 se preparó tal como sigue.

5 En primer lugar se facilitó una mezcla que estaba compuesta por el 89 % en masa de óxido de aluminio calcinado, el 8 % en masa de chamota y el 3 % en masa de grafito. Esta mezcla se fundió en un horno de arco eléctrico para dar una masa fundida. La masa fundida se enfrió a continuación hasta temperatura ambiente, solidificándose la masa fundida. La masa fundida solidificada se encontraba en forma de una materia prima fundida de acuerdo con la invención. Para facilitar esta materia prima fundida en la granulación de acuerdo con la mezcla según la tabla 1, se trituró la materia prima fundida y se facilitó mediante tamizado en el tamaño de grano de acuerdo con la tabla 1.

10 La materia prima fundida presentaba los siguientes elementos en las proporciones de acuerdo con la siguiente tabla 2, en cada caso con respecto a la masa total de la materia prima fundida:

Tabla 2

Elemento	Proporción en masa [% en masa]
Aluminio	51,70
Oxígeno	46,70
Carbono	0,79
Silicio	0,69
Nitrógeno	0,12
Otros	< 0,10

15 La materia prima fundida presentaba como fase principal mineralógica corindón (Al_2O_3) en una proporción superior al 95,4 % en masa y además las fases $Al_{28}C_6N_6O_{21}$ en una proporción del 2,0 % en masa y SiC en una proporción del 1,6 % en masa. Otras fases, entre otras silicio metálico y trazas de Al_4O_4C , se encontraban en una masa total del 1,0 % en masa. Las indicaciones en % en masa se refieren en cada caso con respecto a la masa total de la materia prima fundida.

20 En la mezcla de acuerdo con la tabla 1 se encontraban, además de la materia prima fundida de acuerdo con la invención, como otras materias primas principales las materias primas óxido de aluminio y mullita de zirconio.

25 Como componente de carbono se encontraba grafito.

Como antioxidantes se encontraban silicio metálico y carburo de silicio.

30 Como aglutinante que puede coquizarse se encontraba resina sintética (junto con hexametilentetraamina como agente endurecedor) en la mezcla.

Los componentes de la mezcla de acuerdo con la tabla 1 se mezclaron entre sí de manera minuciosa en una mezcladora y a continuación se prensaron en una prensa para dar un cuerpo verde de una placa de deslizamiento. En el caso de esta placa de deslizamiento se trataba de una forma de realización de una placa no calcinada, de acuerdo con la invención en forma de una placa de deslizamiento.

35 El cuerpo verde se maleabilizó a continuación en primer lugar a 250 °C, evaporándose las partes constituyentes volátiles del aglutinante.

40 A continuación se calentó el cuerpo verde maleabilizado bajo atmósfera reductora hasta 1.200 °C y se mantuvo hasta esta temperatura durante una duración de tres horas bajo atmósfera reductora. Durante este proceso de cochura, las proporciones de carbono del grafito y del aglutinante formaron una unión de carbono.

45 Tras el enfriamiento, una forma de realización de una placa de acuerdo con la invención se encontraba en forma de una placa de deslizamiento refractaria unida a carbono, calcinada.

50 Para poder comparar las propiedades de este ejemplo de realización de una placa de deslizamiento calcinada de acuerdo con la invención con las propiedades de una placa de deslizamiento genérica según el estado de la técnica, se fabricó una placa de deslizamiento calcinada, genérica de acuerdo con el estado de la técnica. Esta placa de deslizamiento según el estado de la técnica se fabricó de acuerdo con el ejemplo de realización citado anteriormente, sin embargo con la única diferencia, según la cual en lugar de la materia prima fundida de acuerdo con la invención se usó corindón fundido de acuerdo con el estado de la técnica.

55 A continuación se determinaron las propiedades físicas de las dos placas de deslizamiento. En la siguiente tabla 3 están indicadas las propiedades físicas determinadas a este respecto, designándose la placa de deslizamiento de acuerdo con la invención de acuerdo con el ejemplo de realización con "E" y la placa de deslizamiento de acuerdo con el estado de la técnica con "S".

Tabla 3

Valor físico	S	E
Coefficiente de dilatación térmica [K ⁻¹]	8,6 * 10 ⁻⁶	8,8 * 10 ⁻⁶
Módulo de elasticidad [GPa]	58,4	62,5
Resistencia a la flexión en frío [MPa]	13	16,1
Resistencia a la flexión en caliente [MPa]	11,1	15,1
Trabajo de rotura [J/m ²]	249	346
Resistencia a la tracción en probeta entallada [MPa]	3,6	6,8
Parámetro de choque térmico R según Kingery [K]	7,2	12,5
Parámetro de choque térmico R _{st} según Hasselmann [K*m ^{1/2}]	5,4	6,0

El módulo de elasticidad es el módulo de elasticidad dinámico, que se midió mediante medición del tiempo de recorrido del sonido a 1.400 °C en condiciones reductoras.

5

La resistencia a la flexión en caliente se midió a 1.400 °C en condiciones reductoras.

El trabajo de rotura es el trabajo de rotura G_f, que se midió igualmente a 1.400 °C en condiciones reductoras.

10 La resistencia a la tracción en probeta entallada nominal es la resistencia a la tracción en probeta entallada nominal σ_{NT} a 1.400 °C en condiciones reductoras.

El parámetro de choque térmico R según Kingery y R_{st} según Hasselmann se calcularon en cada caso basándose en los parámetros que se midieron a 1.400 °C en condiciones reductoras.

15

Todos los valores se midieron o bien se determinaron a este respecto de acuerdo con las normas o bien citas bibliográficas indicadas anteriormente.

20 Tal como resulta de la tabla 3, la placa de deslizamiento de acuerdo con la invención resultó superior a este respecto en cuanto a prácticamente cada uno de estos valores (con excepción del módulo de elasticidad) que la placa de deslizamiento genérica según el estado de la técnica.

25 Además se fabricaron en cada caso una placa de deslizamiento de acuerdo con la invención así como una placa de deslizamiento según el estado de la técnica de acuerdo con el ejemplo de realización citado anteriormente, sin embargo con la diferencia de que las dos placas de deslizamiento se empaparon con pez tras la cochura. Después, la forma de realización de la placa de deslizamiento de acuerdo con la invención calcinada presentaba una resistencia a la flexión en caliente de 34,2 MPa y la placa de deslizamiento calcinada según el estado de la técnica presentaba una resistencia a la flexión en caliente de 14,4 MPa.

30 Para la determinación de la estabilidad frente a la corrosión de las placas de deslizamiento (no empapadas con pez) se realizó además un denominado ensayo ITO. A este respecto, de la placa de deslizamiento E de acuerdo con la invención así como de la placa de deslizamiento S de acuerdo con el estado de la técnica se cortaron segmentos de piedra y se usaron como parte de un revestimiento de ladrillos refractarios del horno, en el que se realizó un ensayo de corrosión de acuerdo con el denominado "ensayo de horno de crisol por inducción" (ensayo ITO) tal como sigue:

35 En primer lugar se erigió un horno, cuyo revestimiento de ladrillos refractarios estaba formado en el lado de la pared por segmentos de piedra. En la zona de escoria posterior estaba formado el revestimiento de ladrillos refractarios parcialmente de los segmentos de piedra anteriormente designados de las placas de deslizamiento E y S. El revestimiento de ladrillos refractarios encerraba un espacio de horno cilíndrico circular, en el que se colocó una carga de metal cilíndrica circular, adecuada (60 kg de acero). La carga metálica se calentó mediante bobinas, que estaban guiadas en forma de anillo por fuera alrededor del revestimiento de ladrillos refractarios, hasta 1.600 °C y se fundió. Sobre la masa fundida de acero se cargó un polvo de escoria (3 kg) con la composición química de acuerdo con la siguiente tabla 4 (proporciones indicadas en relación a la masa total del polvo de escoria), que fundió y formó una zona de escoria con una escoria corrosiva. La escoria reaccionó en la zona de escoria con los segmentos de piedra de las placas de deslizamiento E y S y mediante esto dañó éstas de manera corrosiva. Los segmentos de

45 piedra estuvieron expuestos a la corrosión en total durante aproximadamente cinco horas mediante la escoria, renovándose regularmente la escoria. A continuación se desmontó el revestimiento de ladrillos refractarios y se sometió a ensayo el grado de corrosión en los segmentos de piedra, concretamente la superficie de desgaste.

Tabla 4

Parte constituyente de la escoria	Proporción en masa [% en masa]
Al ₂ O ₃	10,0
SiO ₂	10,1
Fe ₃ O ₄	26,1
CaO	37,6
MnO	11,1
MgO	4,2

50

(continuación)

Parte constituyente de la escoria	Proporción en masa [% en masa]
F	0,5
S	0,4

5 Para la determinación del desgaste se fijó la superficie de desgaste de los segmentos de piedra de la placa de deslizamiento S de acuerdo con el estado de la técnica normalizada con el 100% y se relacionó con el valor correspondiente para los segmentos de piedra de la placa de deslizamiento E de acuerdo con la invención. La superficie de desgaste es a este respecto la superficie de sección transversal máxima de las zonas corroídas de los segmentos de piedra. Después de esto, el desgaste de los segmentos de piedra de la placa de deslizamiento E de acuerdo con la invención ascendía en promedio solo al 82 % de la superficie de desgaste de los segmentos de piedra de la placa de deslizamiento S según el estado de la técnica.

10

REIVINDICACIONES

1. Placa refractaria para un cierre de deslizamiento para la regulación de una cantidad de flujo de acero líquido, que comprende una materia prima fundida, en donde la materia prima fundida comprende los siguientes elementos en cada caso en una proporción en el intervalo de las siguientes proporciones en masa:
- 5
- | | |
|-----------|-------------------------|
| aluminio: | del 46 al 55 % en masa; |
| oxígeno: | del 42 al 49 % en masa; |
| carbono: | del 0,1 al 3 % en masa; |
| silicio: | del 0,1 al 4 % en masa. |
2. Placa según la reivindicación 1, en donde la materia prima fundida comprende la fase $Al_{28}C_6N_6O_{21}$.
- 10 3. Placa según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde la materia prima fundida presenta la fase $Al_{28}C_6N_6O_{21}$ en una proporción en el intervalo del 0,05 al 10 % en masa.
4. Placa según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde la materia prima fundida comprende el elemento nitrógeno.
- 15 5. Placa según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde la materia prima fundida presenta el elemento nitrógeno en una proporción de como máximo el 0,3 % en masa.
6. Placa según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde la materia prima fundida presenta los elementos aluminio, oxígeno, carbono, silicio y nitrógeno en una proporción total de al menos el 98 % en masa.
- 20 7. Placa según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde la materia prima fundida comprende silicio metálico.
- 25 8. Placa según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde la materia prima fundida comprende la fase SiC.
9. Placa según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde la materia prima fundida comprende la fase corindón.
- 30 10. Placa según al menos una de las reivindicaciones anteriores, que presenta la materia prima fundida en una proporción en el intervalo del 3 al 70 % en masa.
- 35 11. Placa según al menos una de las reivindicaciones anteriores en forma de un producto no calcinado o calcinado unido a carbono.
12. Placa según al menos una de las reivindicaciones anteriores, que presenta al menos uno de los siguientes valores físicos:
- 40 coeficiente de dilatación térmica $< 9,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$;
- módulo de elasticidad dinámica (módulo E) a 1.400 °C en atmósfera reductora (medición del tiempo de recorrido del sonido) $< 65 GPa$;
- resistencia a la flexión en frío $> 15 MPa$;
- resistencia a la flexión en caliente a 1.400 °C en atmósfera reductora $> 13 MPa$;
- 45 trabajo de rotura G_f a 1.400 °C en atmósfera reductora > 250 , en particular $> 300 J/m^2$;
- resistencia a la tracción en probeta entallada nominal σ_{NT} a 1.400 °C en atmósfera reductora $> 5 MPa$;
- parámetro de choque térmico R según Kingery a 1.400 °C $> 10 K$;
- parámetro de choque térmico R_{st} según Hasselmann a 1.400 °C $> 5,5 K \cdot m^{1/2}$.
- 50 13. Uso de una materia prima fundida de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores como materia prima en una placa para un cierre de deslizamiento.
14. Recipiente de fusión para el alojamiento de acero líquido, en donde el recipiente de fusión presenta al menos una placa de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores para la regulación de una cantidad de flujo de acero líquido desde el recipiente de fusión.
- 55 15. Recipiente de fusión según la reivindicación 14 en forma de un caldero de colada o de un caldero intermedio en una instalación de colada continua para la colada de acero.