



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 276 526**

⑤1 Int. Cl.:
C04B 35/66 (2006.01)
C04B 35/043 (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧6 Número de solicitud europea: **99939339 .0**
⑧6 Fecha de presentación : **15.06.1999**
⑧7 Número de publicación de la solicitud: **1097113**
⑧7 Fecha de publicación de la solicitud: **09.05.2001**

⑤4 Título: **Cuerpo hueco cerámico refractario básico de estructura monolítica.**

③0 Prioridad: **26.06.1998 DE 198 28 511**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2007

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2007

⑦3 Titular/es: **DIDIER-WERKE AG.**
Abraham-Lincoln-Strasse 1
65189 Wiesbaden, DE

⑦2 Inventor/es: **Lee, Steven;**
Masurat, Dirk;
Proudfoot, Ian y
McIntosh, Jim

⑦4 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

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

Cuerpo hueco cerámico refractario básico de estructura monolítica.

5 La presente invención se refiere a un cuerpo hueco cerámico básico refractario. La expresión “cuerpo hueco” comprende las piezas moldeadas refractarias que, dentro de sus dimensiones exteriores, no están constituidas exclusivamente por lo menos un material refractario. Por tanto, la invención no comprende piedras, bloques, placas o similares, sino en primer lugar los cuerpos huecos que están diseñados de tal forma que comprenden por lo menos un orificio, por lo menos una abertura o están diseñadas en forma de un tubo o a modo de un orificio de descarga. Entre
10 éstos, se incluyen en particular tubos reforzados, orificios de descarga de inmersión, orificios de descarga de artesas de colada, manguitos, los denominados tapones, etc.

A continuación, se describirán tanto el estado de la técnica como la invención haciendo referencia a un orificio de descarga de inmersión como representante de todos los tipos de cuerpos huecos citados anteriormente.

15 Por el documento WO-A-9634838, se conoce un orificio de descarga de inmersión constituido por entre el 30 y el 70% en peso de dolomita y por lo menos el 25% en peso de grafito. Con un contenido en MgO de la dolomita de aproximadamente el 41,5% en peso, se obtiene, como máximo, un contenido en MgO de la mezcla de componentes del 29% en peso. La porosidad especificada es del 16%, como máximo.

20 Por la Database CHEMABS WPI Accession Number 1983-744544, se conoce un orificio de descarga que contiene entre el 35 y el 70% en peso de MgO, entre el 5 y el 40% en peso de grafito y entre el 25 y el 35% en peso de componentes refractarios neutros. Dicho documento no contiene ninguna información acerca de la porosidad.

25 Por la práctica, se conocen orificios de descarga de inmersión a base de alúmina con un enlace de carbono. Debido a la mala estabilidad térmica a temperaturas alternantes de dicho material, también es conocido formar la parte de entrada de dicho orificio de descarga de inmersión con un material a base de MgO-C. A tal fin, los dos materiales se introdujeron por separado en un molde adecuado, y a continuación se prensaron juntos. Un procedimiento de preparación de este tipo es complicado y caro. Además, el área de transición de las zonas de materiales distintos da
30 lugar a problemas durante su aplicación, debido al comportamiento de expansión térmica distinto.

La resistencia a las escorias de orificios de descarga de inmersión de este tipo también es insatisfactoria en la mayoría de los casos, por lo cual se ha propuesto proteger la zona de escorias de los orificios de descarga de inmersión de este tipo con un manguito que es particularmente resistente a las escorias. Los materiales propuestos para un
35 manguito de este tipo eran los a base de ZrO_2 o ZrO_2 -C.

Esto es aplicable también al orificio de descarga de inmersión conocido por el documento EP 0 423 793 A2, el cual se compone por cierto de un material a base de nitrato de boro y dióxido de circonio así como de sustancias auxiliares de sinterizado.

40 Sin embargo, en este caso también hay que destacar que la utilización de materiales distintos y/o la formación de un manguito en la zona con la que hace contacto una escoria que flota sobre la masa de metal fundida durante la aplicación es complicada desde el punto de vista de preparación.

45 Por tanto, el objetivo de la invención es proporcionar un cuerpo hueco cerámico, refractario para aplicaciones metalúrgicas, que sea fácil de preparar, presente una buena estabilidad térmica a temperaturas alternantes, una buena resistencia a choques térmicos, un buen comportamiento de resistencia a las escorias metalúrgicas y pueda elaborarse a partir de tipos de materiales relativamente sencillos.

50 Un cuerpo hueco de este tipo está previsto en particular para las aplicaciones en las que una masa de metal fundida fluye por el cuerpo hueco o el cuerpo hueco hace por lo menos contacto con una masa de metal fundida o una escoria metalúrgica.

Sorprendentemente, se ha hallado que un cuerpo hueco de este tipo puede estar formado sin más por un solo
55 tipo de material de forma monolítica. Dicho de otra manera, el cuerpo hueco según la invención está constituido continuamente por el mismo material. Puede prescindirse tanto de materiales separados en la zona de entrada como en la de inmersión o en la zona de escoria, aunque los mismos pueden ser posibles (adicionalmente). El cuerpo hueco se prepara como un elemento estructural prensado isostáticamente, que presenta propiedades físicas, químicas y metalúrgicas, continuamente isotrópicas. Según la invención, el material que se va a utilizar para el cuerpo hueco se
60 basa en una mezcla de componentes constituida por entre el 10 y el 40% en peso de carbono (carbono elemental, en particular en forma de grafito), el 50 y el 89% en peso de MgO y/o dolomita y entre el 1 y el 35% en peso de otros componentes.

La selección de los componentes del material, en particular con relación a su granulometría y a la preparación
65 del cuerpo hueco, debe realizarse según la condición de que el cuerpo hueco acabado presente un volumen de poros abiertos comprendido entre el 5 y el 20% en volumen con un porcentaje de poros en el intervalo comprendido entre 0,1 y 15 μm , con la reserva de que, al trazar el diámetro de poros a escala logarítmica en función del porcentaje absoluto de los diámetros de poros correspondientes en el intervalo de tamaños de poros relevantes, deban obtenerse los mismos

valores. Por “los mismos valores” se entiende en el sentido técnico que por ejemplo el porcentaje de los poros con un diámetro comprendido entre 0,1 y 0,2 μm (o entre 1 y 2 μm) es sustancialmente idéntico al porcentaje de los poros con un diámetro comprendido entre 0,2 y 0,3 μm (o entre 2 y 3 μm), y sustancialmente idéntico al porcentaje de los poros con un diámetro comprendido entre 0,3 y 0,4 μm (o entre 3 y 4 μm), etc. En su totalidad, el trazado logarítmico de las fracciones granulométricas en el intervalo citado, comprendido entre 0,1 y 15 μm , (en función de la frecuencia de poros relativa en tanto por ciento en la ordenada), debe producir una distribución sin picos pronunciados, es decir, una curva más o menos “liso”, similar a la Figura 1, al contrario de la Figura 2, en la que la fracción granulométrica > 10 μm presenta un pico característico indeseable.

Sólo el porcentaje de poros con un diámetro medio de < 0,1 μm o de > 15 μm puede ser sujeto a mayores variaciones con relación a sus valores absolutos.

Debido a la utilización de un material con un contenido relativamente alto en carbono, el material citado da lugar a una reducción de la expansión térmica durante su aplicación y es corresponsable de la optimización de la distribución de microporos en el sentido citado anteriormente, del cual resulta un comportamiento óptimo con relación a los choques térmicos. La utilización de un material de la composición citada anteriormente produce, por ejemplo a 1.000°C, una dilatación térmica del 0,45%, mientras que los materiales que contienen por ejemplo sólo el 14% en peso de grafito, además del 80% en peso de MgO y de otros componentes, dan un valor de la dilatación térmica de un 0,65% a 1.000°C.

Según una forma de realización, la mezcla de componentes está constituida por entre el 20 y el 35% en peso de carbono, entre el 60 y el 75% en peso de MgO y entre el 1 y el 10% en peso de otros componentes.

Entre éstos últimos, se incluyen por ejemplo los denominados antioxidantes, tales como el silicio metálico y también carburos, tal como carburo de boro.

Entre los otros componentes, se incluyen también porcentajes bajos de óxidos metálicos refractarios, no básicos, tal como alúmina calcinada, cuyo porcentaje estará limitado, sin embargo, a valores de < 5% en peso.

El componente MgO de la mezcla de componentes puede ser reemplazado parcial o completamente por dolomita.

Las propiedades del cuerpo hueco cocido son el resultado del conocimiento de que, al fin de obtener dicho resultado, los componentes de la mezcla de componentes se mezclan antes del moldeado para dar una mezcla homogénea y se procesan en forma de granulado, es decir, de que la mezcla de componentes se compone de una mezcla de componentes procesada en forma de granulado, presentando los componentes del granulado un diámetro medio comprendido entre el 0,1 y el 2,5 mm.

Esto no sólo permite mejorar la procesabilidad y homogeneidad, sino también optimizar la composición estructural y, en particular, su distribución de poros en el sentido citado anteriormente.

La estabilidad térmica a temperaturas alternas puede mejorarse aún más por adición de nitruros, en particular de nitruro de silicio, en particular en cantidades comprendidas entre el 1 y el 5% en peso.

La ventaja particular del cuerpo hueco radica en su estructura monolítica y en el hecho de que el cuerpo hueco, debido a la adaptación entre la selección de materiales por un lado y el volumen de poros y la distribución de poros por otro lado, presenta una alta estabilidad térmica a temperaturas alternas y, en particular, también una buena resistencia a las escorias metalúrgicas sin la necesidad de zonas de protección adicionales, en particular modificadas con relación al material.

A continuación, la invención se ilustrará con mayor detalle haciendo referencia a una forma de realización ejemplificativa.

En dicha forma de realización ejemplificativa, se contrastan los valores según la invención a los del estado de la técnica, los cuales se han colocado en cada caso en paréntesis detrás de los valores según la invención.

Con el fin de preparar un orificio de descarga de inmersión, se procesa una mezcla de componentes constituida por un 27 (14)% en peso de grafito, un 65 (82,5)% en peso de MgO, un 4 (0)% en peso de Al_2O_3 y un 4 (3,5)% en peso de silicio metálico por mezclado (homogeneización).

A continuación, la mezcla de componentes según la invención se procesa en un plato de granulación para dar un granulado con un diámetro medio comprendido entre 0,5 y 2,0 mm, mientras que la mezcla de componentes de comparación se mantuvo sin cambios.

A continuación, ambas mezclas de componentes se prensaron de la misma manera isostáticamente dando un orificio de descarga de inmersión. Se obtuvo un peso específico de 2,4 (2,5) g/cm^3 y una porosidad abierta de 13,5 (16,5)% en volumen según la norma EN 993-1.

ES 2 276 526 T3

La dilatación térmica a 1.000°C era de un 0,45 (0,60)% y a 1.500°C de un 0,9 (1,1)% (determinada según la norma DIN 51045).

5 La distribución de poros para el orificio de descarga de inmersión según la invención cocido a 1.000°C puede apreciarse por la Figura 1 y la distribución de poros para el cuerpo de comparación por la Figura 2.

10 La comparación de las dos figuras demuestra que la distribución de poros del cuerpo hueco 7 según la invención es mucho más uniforme (casi constante) que la del cuerpo de comparación, el cual muestra un pico prominente a 10 μm . La distribución de poros “constante” en el ejemplo según la Figura 1 en el intervalo entre 0,1 y 15 μm da lugar a una mejor estabilidad térmica a temperaturas alternas evitando la “acumulación de poros” que produce una distribución de poros desfavorable, variable con relación al objetivo de la invención en el intervalo citado.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Cuerpo hueco cerámico refractario básico de estructura monolítica para aplicaciones metalúrgicas, obtenido a partir de una mezcla de componentes de materiales constituida por entre el 10 y el 40% en peso de carbono, entre el 50 y el 89% en peso de MgO y/o dolomita, así como entre el 1 y el 35% en peso de otros componentes, que se ha procesado para proporcionar un granulado con un diámetro medio comprendido entre 0,1 y 2,5 mm y se ha prensado isostáticamente y cocido con la formación de un volumen de poros abiertos comprendido entre el 5 y el 20% en volumen con un porcentaje sustancialmente constante de poros en el intervalo comprendido entre 0,1 y 15 μm .

2. Cuerpo hueco según la reivindicación 1, en el que la mezcla de componentes está constituida por entre el 20 y el 35% en peso de carbono, entre el 60 y el 75% en peso de MgO y entre el 1 y el 10% en peso de otros componentes.

3. Cuerpo hueco según la reivindicación 1, en el que los otros componentes de la mezcla de componentes comprenden antioxidantes, en particular silicio metálico.

4. Cuerpo hueco según la reivindicación 1, en el que los otros componentes de la mezcla de componentes comprenden entre el 1 y el 5% en peso de óxidos metálicos no básicos, refractarios.

5. Cuerpo hueco según la reivindicación 1, en el que los otros componentes de la mezcla de componentes comprenden entre 1 y el 5% en peso de nitruros, en particular nitruro de silicio.

6. Cuerpo hueco según la reivindicación 1, que presenta una dilatación térmica según la norma DIN 51045 a 1.000°C de < 0,5% y/o a 1.500°C de < 1,0%.

7. Cuerpo hueco según la reivindicación 1, que presenta un volumen de poros abiertos comprendido entre el 5 y el 15% en volumen (según la norma EN 993-1).

