

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 017 683**

51 Int. Cl.:

C04B 35/043 (2006.01)

C04B 35/01 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.01.2014** **PCT/JP2014/050491**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.07.2014** **WO14112493**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2014** **E 14740937 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2025** **EP 2947060**

54 Título: **Ladrillo de magnesia-carbono**

30 Prioridad:

16.01.2013 JP 2013005609
06.03.2013 JP 2013044450

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.05.2025

73 Titular/es:

KROSAKIHARIMA CORPORATION (100.00%)
1-1, Higashihama-machi Yahatanishi-ku
Kitakyushu-shi Fukuoka 806-8586, JP

72 Inventor/es:

TANAKA, MASATO;
SHIOHAMA, MICHIHARU;
MATSUO, YOSHINORI y
YOSHITOMI, JOUKI

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 3 017 683 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

Ladrillo de magnesia-carbono

Campo técnico

La presente invención se refiere a un ladrillo de magnesia-carbono para ser utilizado convenientemente como material de revestimiento de un horno para cubrir la totalidad del transporte, almacenamiento, purificación y similares de un metal fundido.

Técnica anterior

El ladrillo de magnesia-carbono (en lo sucesivo, "ladrillo MgO-C") es un ladrillo que contiene magnesia y grafito como agregados principales y que tiene una excelente resistencia a la corrosión y a termofractura, por lo que se utiliza ampliamente como material de revestimiento de todo el horno, incluido el convertidor.

Dado que el funcionamiento de una nave de fundición es cada vez más severo en los últimos años, se ha requerido un ladrillo de Mg-O que tenga una mayor durabilidad. Como barómetro de la durabilidad del ladrillo de Mg-O, cabe mencionar la resistencia a la oxidación y la resistencia a la corrosión. Para mejorar estas características, es eficaz hacer más denso el ladrillo de Mg-O, reduciendo así la permeabilidad con el aire exterior y suprimiendo la penetración de escoria y hierro fundido. En el pasado, con el fin de hacer más densa la estructura de ladrillo de MgO-C, se han realizado intentos que incluyen la mejora de la receta de mezcla de los mismos y la introducción de una máquina de moldeo al vacío de gran volumen, con lo que se ha logrado una porosidad significativamente baja de los mismos; y al mismo tiempo, se confirmó que la durabilidad de los mismos podría mejorarse, contribuyendo así significativamente a la reducción de los consumos unitarios de los materiales refractarios.

Por otra parte, se ha mejorado la tecnología de evaluación del ladrillo MgO-C. En el pasado, las características se evaluaban principalmente después del secado del ladrillo de MgO-C, mientras que recientemente las características se evalúan después de su cocción reductora. Según esto, aunque la porosidad aparente sea del 3% o menos después del secado, puede alcanzar ocasionalmente el 10%, o incluso más después de la cocción reductora a 1400°C durante 3 horas, con lo que se puede obtener el valor aproximado al del ladrillo después de usado. Es decir, el estado que se aproxima más al estado de uso real de la muestra puede obtenerse si la muestra se cuece reductivamente por adelantado en comparación con lo contrario, de modo que esto puede juzgarse efectivo como índice de mejora del material.

Además, con el fin de mejorar la densidad de los ladrillos de MgO-C y con otros fines, la adición de metales como Al y Si es muy común, y en ella, la cantidad de adición, la forma y el tamaño de partícula de los mismos han sido ampliamente investigados. Por ejemplo, en el Documento de Patente 1, se muestra que el ladrillo de MgO-C añadido con 1 a 8% en peso del polvo de metal Al del tipo atomizado que tiene el diámetro de partícula de 1mm o menos es eficaz para mejorar la durabilidad del mismo. En este caso, se supone que la razón para utilizar el polvo atomizado es que la superficie específica del mismo es tan pequeña que la reacción se puede suprimir y continuar fácilmente y, por lo tanto, se puede ralentizar la organización de la estructura causada por el calor recibido. Con respecto a la cantidad de adición del mismo, se considera preferente una cantidad comparativamente grande para que el metal Al pueda seguir siendo suficiente para inhibir la oxidación aunque se consuma para la formación de carburo de aluminio. Sin embargo, debido a que el ladrillo de MgO-C se expande por la espinela que se forma finalmente al aumentar la temperatura, existe el temor de que, por ejemplo, la densidad del mismo pueda verse dañada por el aumento de la expansión residual.

Por otro lado, en el Documento de Patente 2, se muestra que añadiendo simultáneamente una cantidad muy pequeña del metal Si al metal Al, se pueden obtener efectos mejorados en la resistencia a la oxidación y la resistencia térmica. Sin embargo, en este Documento no hay ninguna indicación clara con respecto a los efectos de la densidad del ladrillo, es decir, los efectos de la porosidad aparente. Por otra parte, se considera preferente que la cantidad de adición del metal Al sea comparativamente grande; y por lo tanto, hay una preocupación en el deterioro de la densidad como se mencionó anteriormente.

En el Documento de Patente 3, se dan a conocer los ladrillos de MgO-C que tienen una alta resistencia térmica y una excelente resistencia a la corrosión obtenidos mediante la adición simultánea del metal Al y el metal Si. Entre ellos incluyó también es el ladrillo de MgO-C habiendo comparativamente cantidades bajas de adición del metal Al y el metal Si, semejantemente a la invención presente que se tratará más adelante. Sin embargo, se utilizaron partículas relativamente gruesas con un diámetro de 150 µm o menos, de modo que todas las porosidades después de la cocción reductora a 1200°C no podían ser inferiores al 9% y, por lo tanto, la densidad era insuficiente. Se sabe que la distribución del tamaño de grano de la materia prima de magnesia también puede influir en la densidad del ladrillo de MgO-C. Por ejemplo, el Documento de Patente 4 propone el ladrillo denso de MgO-C cuya resistencia a la oxidación, resistencia a la corrosión y resistencia térmica pueden mejorarse conteniendo del 30 al 45% en peso de las partículas intermedias que tienen el tamaño de 1 a 0,2 mm y del 15 al 25% en peso de las partículas finas que tienen el tamaño de 0,2 mm o menos. La intención de lograr la densidad mediante el aumento de la cantidad de partículas intermedias es la misma que la de la presente invención; sin embargo, al hacerlo, a menos que la cantidad de partículas finas se limite a un nivel algo bajo, la propiedad de llenado se deteriora, por lo que la densidad no se puede mejorar, y además,

va acompañada de un deterioro de la resistencia a termofractura.

El documento JP 5 097861 BI divulga un ladrillo duradero a base de magnesita y carbono. El ladrillo a base de magnesita y carbono incluye magnesita, carbono y un aglutinante orgánico.

El documento EP 1 999 085 BI divulga un ladrillo de magnesita aglomerada con carbono ignífugo.

- 5 El artículo de B.Hashemi et al., "Effects of resin and graphite content on density and oxidation behavior of MgO-C refractory bricks", CERAMICS INTERNATIONAL, Iran, (20050613), vol. 32, páginas 313 - 319, analiza los efectos del contenido de resina y grafito en la densidad y el comportamiento frente a la oxidación de los ladrillos refractarios de MgO-C.

- 10 El documento EP 0 096 508 AI divulga el refractario de magnesita-carbono. El grano refractario no aluminado comprende magnesita fina como constituyente principal. El diámetro máximo de grano de la magnesita fina es de 1,5 mm.

El documento JP 2007 076980 A divulga un ladrillo de magnesita-carbono que tiene buena resistencia al choque térmico y resistencia a la corrosión mediante impregnación uniforme con alquitrán o brea.

- 15 El documento JP 2010 105891 A divulga una composición refractaria que proporciona un refractario con un mayor contenido de carbono fijo y una resistencia satisfactoria a la oxidación, a la termofractura y a la corrosión.

Lista de citas

Documentos de patente

Documento de patente 1: Publicación de patente japonesa expuesta a consulta pública nº 2001-72474

Documento de patente 2: Publicación de patente japonesa expuesta a consulta pública nº S56-59669

- 20 Documento de patente 3: Publicación de patente japonesa expuesta a consulta pública nº S56-59668

Documento de Patente 4: Publicación de patente japonesa expuesta a consulta pública nº H01-270564

Sumario de la invención

Problemas a resolver por la invención

- 25 El problema a resolver por la presente invención es mejorar aún más la densidad del ladrillo de MgO-C (para reducir la porosidad del mismo) proporcionando así el ladrillo de MgO-C que tenga una alta durabilidad nunca encontrada en el pasado.

Medios para resolver los problemas

- 30 Para resolver el problema mencionado anteriormente, la presente invención podría lograr una mayor reducción de la porosidad del ladrillo de MgO-C mediante la optimización del tipo, la cantidad de adición y el diámetro de las partículas de los metales que se van a añadir; y como resultado, se hace posible proporcionar el ladrillo de MgO-C que tenga una alta durabilidad nunca encontrada en el pasado. En el pasado, también ha habido varios ejemplos en los que la porosidad aparente se midió mediante cocción reductora del ladrillo de MgO-C; sin embargo, en la mayoría de ellos, la temperatura de cocción había sido de 1200°C o inferior y, por lo tanto, no ha habido ningún ejemplo en el que la baja porosidad del 7,8% o inferior pudiera conseguirse con la alta carga térmica de 1400°C. Los inventores de la presente invención encontraron que reduciendo aún más la porosidad aparente del ladrillo de MgO-C después del tratamiento a la alta carga térmica a 7,8% o menos, la resistencia a la corrosión y la resistencia a la oxidación se podría mejorar hasta el nivel nunca encontrado en el pasado. Esto podría lograrse mediante los medios y efectos que se indican a continuación.

- 40 La adición del metal Al al ladrillo de MgO-C es de dominio público; y en ella, se pretendía obtener los efectos mejorados en la resistencia a la oxidación y térmica, de tal manera que la cantidad de adición de la misma podría llegar a ser tanto como sea posible a condición de que el aumento del módulo de elasticidad y el deterioro de la resistencia a termofractura sería aceptable. Sin embargo, durante el presente estudio, los inventores encontraron que cuando se añadía una gran cantidad del metal Al, la alúmina y la espinela producidas durante el proceso de calentamiento provocaban la expansión del volumen para formar poros en la estructura fina y, además, se producía un caso en el que la densidad de la estructura se deteriorara por el aumento del cambio lineal. Si la cantidad del metal Al se mantiene a un nivel comparativamente bajo, existe la posibilidad de que se deteriore la resistencia a la oxidación; sin embargo, asegurando la densidad del ladrillo de MgO-C se puede reducir la permeabilidad al aire, de modo que se mantenga la resistencia a la oxidación. Además, para disminuir la porosidad aparente, es preferente que el diámetro de las partículas de la misma sea menor. Esto se debe a que el metal más pequeño Al puede hacer más pequeños los diámetros de los poros que se forman por fusión y evaporación durante el proceso de calentamiento, de modo que la probabilidad de hacer poros abiertos puede ser menor. Además, se cree que esto también es eficaz para que la

estructura del ladrillo de MgO-C se complete antes.

Por otra parte, se comprobó que la adición del metal Si también es eficaz para reducir la porosidad aparente. El Si metálico forma SiC y luego SiO₂ en el ladrillo de MgO-C durante el proceso de calentamiento del mismo. Este SiO₂ reacciona con el MgO para formar enstatita y forsterita, que tienen puntos de fusión comparativamente bajos, de modo que la fase líquida formada durante este proceso de reacción puede llenar los poros finos del ladrillo de MgO-C, reduciendo así la porosidad del mismo. Además, en coexistencia con el metal Al, se forma cordierita, que tiene un punto de fusión aún más bajo, de modo que se puede expresar un efecto más eficaz para que la fase líquida llene los poros. En este caso, para reducir la porosidad también es eficaz que el diámetro de las partículas del metal Si sea menor; y esto se debe a que, de forma similar al caso del metal Al, los diámetros de los poros que se forman por fusión y evaporación durante el proceso de calentamiento pueden hacerse más pequeños para que la probabilidad de hacer poros abiertos sea menor.

El carburo de boro se utiliza para suprimir el deterioro de la estructura del ladrillo durante un largo período de una historia térmica. Se supone que su mecanismo es el siguiente.

Las temperaturas de formación de los productos de reacción del metal Al son de unos 800°C para el Al₄C₃ y de unos 900°C para el Al₂O₃. Por otra parte, la temperatura de inicio de la oxidación del carburo de boro es de unos 500°C; y bajo la coexistencia del carburo de boro y el metal Al, se empieza a producir Al₄BC entre 400 y 500°C. El B₂O₃, que se produce por oxidación del carburo de boro, reacciona con el Al₂O₃ para formar la fase líquida que es una mezcla de 9Al₂O₃ 2B₂O₃, 2Al₂O₃ B₂O₃, Al₂O₃, y B₂O₃. A partir de ellos, al contener el carburo de boro en el ladrillo de MgO-C añadido con el metal Al, se puede suprimir la formación de Al₂O₃, que provoca la formación de la espinela con la magnesia, a partir de una temperatura más baja. Además, como se forman compuestos de los tipos Al₂O₃-B₂O₃ que tienen bajas temperaturas de fusión, se puede reducir el contenido de Al₂O₃ en el ladrillo. Con esto, la reacción de espinela entre Al₂O₃ y la magnesia puede ser suprimida; y como resultado, se presume que la expansión del ladrillo puede ser suprimida. Además, debido a que la fase líquida que es una mezcla de 9Al₂O₃ y 2B₂O₃, 2Al₂O₃ y B₂O₃, Al₂O₃, y B₂O₃ actúa como una película antioxidante a alta temperatura, se puede suprimir el deterioro de la resistencia a la oxidación del ladrillo MgO-C al disminuir la cantidad del metal Al, o se puede mejorar la resistencia a la oxidación del mismo.

Como material aglutinante del ladrillo de MgO-C, se utiliza generalmente una resina fenólica; y en este caso, es preferente que la tasa de carbono residual de la misma sea bastante elevada. Esto se debe a que se puede reducir la evaporación de un disolvente durante el proceso de calentamiento y de las materias volátiles formadas por la reacción de policondensación, y también a que una denominada rendija, a través de la cual las materias volátiles pueden escapar fuera del sistema, facilita la realización del poro abierto.

Para compensar la resistencia a termofractura del ladrillo de MgO-C, se aplica ampliamente la adición de una materia prima a base de brea. Existen en el mercado materias primas a base de brea con distintas temperaturas de reblandecimiento y tasas de carbono residual; sin embargo, todas estas materias primas a base de brea tienden a aumentar la porosidad porque contienen materias volátiles. Además, si la cantidad de adición se incrementa, la propiedad de llenado del ladrillo se deteriora y el resorte después de la conformación aumenta; y por lo tanto, la densidad tiende a deteriorarse. Por consiguiente, el contenido de la materia prima a base de brea es preferentemente igual o inferior al 1% en masa en porcentaje exterior en relación con la cantidad total de la materia prima de magnesia y el grafito, aunque no está necesariamente limitado a este valor.

La distribución granulométrica de la materia prima de magnesia puede influir en la densidad del ladrillo de MgO-C. La materia prima magnesia se expande y se contrae durante los procesos de calentamiento y enfriamiento, respectivamente; y debido a que la tasa de expansión de la misma es mayor que la del grafito, se forman espacios a su alrededor durante la contracción. Se forman espacios comparativamente grandes alrededor de la partícula gruesa con un tamaño de partícula superior a 1 mm, de modo que el poro abierto se forma fácilmente, lo que conduce a un aumento significativo de la porosidad aparente. Por esta razón, al aumentar la cantidad de mezcla de las partículas que tienen un diámetro de 1 mm o menos, la porosidad aparente puede ser menor. Además, si la cantidad de mezcla de partículas finas con un tamaño inferior a 75 µm se controla a un nivel algo bajo para mantener la distancia entre las partículas de magnesia y evitar así la colisión entre ellas, se pueden mejorar las propiedades de llenado y la densidad. Además, para controlar la cantidad de mezcla de las partículas finas que tienen el tamaño menor de 75 µm puede conducir a asegurar la resistencia a termofractura también.

Además, la presente invención se caracteriza porque en el ladrillo MgO-C que contiene la materia prima magnesia y el grafito contenido en la misma, mediante el control del diámetro de las partículas y el contenido del metal Al, y también mediante el control del diámetro de las partículas y el contenido del carburo de boro para mantener la estructura del ladrillo y minimizar el deterioro de la estructura por la exposición a la historia térmica durante un largo período de tiempo, de modo que se pueda mantener la densidad.

A continuación, se explicará en detalle la constitución de la presente invención.

En cuanto a la temperatura de cocción en el momento de la evaluación de la porosidad aparente del ladrillo MgO-C, se decide 1400°C. La temperatura inferior a esta temperatura no es adecuada para la evaluación de la densidad,

porque no sólo no se puede completar la reacción en el interior del ladrillo de MgO-C, sino que además la carga térmica es insuficiente. Por otro lado, a una temperatura superior a la indicada, se produce la sinterización, por lo que no sólo se dificulta la evaluación por separado de este efecto, sino que también la carga para el horno de cocción se hace demasiado grande; y por tanto, esta temperatura es inadecuada para la evaluación de mediciones regulares. En cuanto al período de cocción a 1400°C de la temperatura de exposición de la muestra, se decide el período de 3 horas. El período inferior a 3 horas es inadecuado porque la reacción en el interior del ladrillo de MgO-C no puede completarse. Por otra parte, si la cocción se realiza durante un periodo más largo que éste, se produce la sinterización de la misma, por lo que se dificulta la evaluación por separado de este efecto. La presente invención se caracteriza porque la porosidad aparente se suprime al 7,8% o menos, lo que se mide por el método de Arquímedes (JIS R 2205) utilizando queroseno como medio para ello utilizando la muestra obtenida después de la cocción a 1400°C durante 3 horas bajo la atmósfera reductora. Las cantidades de adición de los metales se estipularon por sus proporciones respecto a la cantidad de grafito. Esto se debe a que la cantidad necesaria del metal como antioxidante se determina más adecuadamente en función de la cantidad de grafito que desaparece por oxidación.

La cantidad de adición del metal Al es apropiadamente 15% o menos en masa, o más preferentemente 10% o menos en masa, relativa a la cantidad de adición del grafito. Manteniendo la cantidad del metal Al a un nivel comparativamente bajo como se ha mencionado anteriormente, se puede suprimir la expansión y controlar los poros formados por la evaporación del metal Al; y como resultado, el ladrillo de MgO-C puede hacerse denso. La razón por la que la cantidad de adición de la misma es del 1% o más en masa es que la cantidad de adición inferior a este valor es insuficiente en la resistencia a la oxidación; y la tasa de adición más preferente es del 3% o más en masa. Un efecto aún mayor de la misma puede expresarse cuando el metal fino Al que tiene el diámetro de partícula de 75 µm o menos se utiliza. Específicamente, es preferente utilizar el metal Al que tiene la composición de partículas con el contenido de las partículas que tienen el diámetro de partícula de 75 µm o menos siendo 85% o más en masa, o es más preferente utilizar el metal Al con el contenido de las partículas que tienen el diámetro de partícula de 45 µm o menos siendo 85% o más en masa.

La cantidad de adición del carburo de boro es apropiada en el rango de 1% o más en masa y 50% o menos en masa, o más preferentemente 25% o menos en masa, en relación con la cantidad de adición del metal Al. Si la cantidad de adición del carburo de boro es superior al 50% en masa, se produce un exceso de B₂O₃ por oxidación cuando se expone a la historia térmica, por lo que el exceso de B₂O₃ no reaccionado con Al₂O₃ reacciona con la materia prima de magnesia para producir una gran cantidad de productos de baja fusión; y como resultado, causa el deterioro de la resistencia a la corrosión. Si la cantidad de adición del carburo de boro es inferior al 1% en masa, no se puede obtener un efecto suficiente. Además, el efecto del carburo de boro puede obtenerse claramente cuando se utiliza el carburo de boro que contiene el 85% o más en masa de las partículas que tienen el diámetro de partícula de 45 µm o menos. Mientras tanto, se puede utilizar un carburo de boro disponible comercialmente que se utiliza generalmente para refractarios.

La cantidad de adición del Si metálico es suficiente aunque sea pequeña, siendo su cantidad igual o inferior al 5% en masa respecto a la cantidad de adición del grafito. Puede obtenerse un efecto aún mayor cuando se utiliza Si metálico fino con un diámetro de partícula de 75 µm o inferior, específicamente como composición de partículas, cuando se utiliza Si metálico que contiene el 85% o más en masa de las partículas con un diámetro de partícula de 75 µm o inferior. Una cantidad de adición excesiva, superior a este valor, aumenta la cantidad de productos de baja fusión en el ladrillo de MgO-C, lo que conduce a un deterioro de la resistencia a la corrosión y, por tanto, a un deterioro de su durabilidad. El límite inferior de la cantidad de adición del metal Si no está particularmente restringido; sin embargo, para expresar eminentemente el efecto del metal Si, la cantidad de adición del mismo es preferentemente del 1% o más en masa en relación con la cantidad de adición del grafito.

En cuanto a la resina fenólica que se utilizará como aglutinante, se puede utilizar cualquiera del tipo novolak, tipo resol y una mezcla de ellas; sin embargo, es más preferente el tipo novolak porque no causa fácilmente el cambio temporal en el ladrillo MgO-C. Puede utilizarse en cualquier estado, es decir, un estado en polvo, un estado en solución en el que la resina se disuelve en un disolvente apropiado, y un estado mixto de los estados en solución y en polvo, en el que se suele añadir un agente de curado como la hexametilentetramina con una cantidad apropiada para asegurar la tasa de carbono residual. Es preferente que la tasa de carbono residual sea del 34% o más, o más preferentemente del 48% o más, aunque la tasa de carbono residual no está necesariamente limitada a estos valores.

La materia prima a base de brea, independientemente de la temperatura de reblandecimiento y la tasa de carbono residual, puede ser útil; y si es necesario, se pueden añadir como combinación de ellas para su uso. Además, si se añade después de mejorar la dispersabilidad de la misma, tal y como se describe en la Publicación Abierta de Patente Internacional nº 2007/011038, no sólo se puede suprimir el deterioro de otras características, sino que también se puede obtener un efecto mejorado de la resistencia a termofractura. Sin embargo, por las razones antes mencionadas, la cantidad de adición de la misma es preferentemente inferior al 1,0% en masa, o más preferentemente inferior al 0,6% en masa, en porcentaje exterior relativo a la cantidad total de la materia prima magnesia y el grafito.

En cuanto a la distribución del tamaño de grano de la materia prima de magnesia, la mezcla se realiza de forma que la cantidad de las partículas que tienen un diámetro de partícula en el intervalo de 0,075 mm o menor y 1 mm o menor pueda ser incluido según un 35% o superior en masa con relación a la cantidad total de la materia prima de magnesia y el grafito, y la relación en más de la materia prima de magnesio que tiene un diámetro de partícula en el intervalo de

0,075 mm o más y 1 mm o menos con respecto a la materia prima de magnesita con un diámetro de partículas inferior a 0,075 mm (masa de la materia prima de magnesita con un diámetro de partículas comprendido entre 0,075 mm o más y 1 mm o menos/masa de la materia prima de magnesita con un diámetro de partículas inferior a 0,075 mm) puede ser de 4,2 o más. De este modo, el contenido de materia prima de magnesita con un tamaño superior a 1 mm, que produce un poro abierto comparativamente grande, puede suprimirse a un nivel inferior al 57% en masa. La razón por la que las partículas que tienen el diámetro de partículas de en la región de 0,075 mm o más y 1 mm o menos se mezclan con una cantidad de 35% o más en masa es que el efecto de suprimir la porosidad por el mecanismo antes mencionado es insuficiente cuando la cantidad de mezcla es inferior a este valor. Además, cuando la relación de masa de la materia prima de magnesita que tiene el diámetro de partícula en el rango de 0,075 mm o más y 1 mm o menos a la materia prima de magnesita que tiene el diámetro de partícula de menos de 0,075 mm se hace 4,2 o más, la mezcla de la cantidad excesiva de las partículas que tienen el diámetro de partícula de menos de 0,075 mm se puede prevenir. 0,075 mm; y, además, no sólo se puede mantener adecuadamente la distancia entre las partículas de magnesita en la matriz, asegurando así la propiedad de llenado y, por lo tanto, mejorando la densidad, sino que también se puede asegurar la resistencia a termofractura.

Además, en cuanto a la composición de partículas de la materia prima de magnesita, la mezcla se realiza preferentemente de tal manera que la cantidad de materia prima de magnesita con un diámetro de partículas comprendido entre 0,075 mm o más y 1 mm o menos puede llegar a ser del 35% o más en masa, y la cantidad de materia prima de magnesita con un diámetro de partículas inferior a 0,075 mm puede llegar a ser del 15% o menos en masa, y que ambas cantidades son relativas a la cantidad total de materia prima de magnesita y grafito 0.075 mm puede llegar a ser del 15% o menos en masa, siendo ambas cantidades relativas a la cantidad total de materia prima de magnesita y grafito, y que la relación en masa de la materia prima de magnesita con un diámetro de partículas comprendido entre 0,075 mm o más y 1 mm o menos y la materia prima de magnesita con un diámetro de partículas inferior a 0,075 mm puede llegar a ser de 4,2 o más.

Es decir, cuando se contienen demasiadas partículas finas con un diámetro inferior a 0,075 mm, aumenta la posibilidad de contacto entre las materias primas de magnesita por sí mismas, lo que disminuye la conformabilidad; por lo tanto, es preferente que la cantidad de las mismas sea menor para mejorar la propiedad de llenado después de la conformación. Específicamente, la cantidad de mezcla de las partículas finas que tienen un diámetro de partícula inferior a 0,075 mm es preferentemente del 15% o menos en masa. Si la cantidad de mezcla de estas partículas finas llega a ser más del 15% en masa, no es deseable, porque no sólo se deteriora la propiedad de llenado de las mismas, sino que también tiende a deteriorarse la estructura tras la exposición a la historia térmica tendiendo así a que la porosidad sea mayor.

Además, la materia prima de magnesita se expande y se contrae durante los procesos de calentamiento y enfriamiento, respectivamente; y como este material tiene un índice de expansión mayor que el grafito circundante, se forman espacios alrededor de las partículas de magnesita durante la contracción. Debido a que se forman espacios comparativamente grandes alrededor de las partículas gruesas de más de 1 mm de diámetro, los espacios se convierten fácilmente en poros abiertos, lo que conduce a un aumento significativo de la porosidad aparente. En consecuencia, es preferente aumentar la cantidad de mezcla de las partículas de tamaño medio que tienen un diámetro de partícula de entre 0,075 mm o más y 1 mm o menos y disminuir la cantidad de mezcla de las partículas gruesas que tienen un diámetro de partícula de más de 1 mm. Específicamente, la cantidad de mezcla de las partículas de tamaño medio que tienen un diámetro de partículas de entre 0,075 mm o más y 1 mm o menos es preferentemente del 35% o más en masa, o más preferentemente del 43% o más en masa. Además, la relación de masa de las partículas de tamaño medio que tienen un diámetro de partícula de entre 0,075 mm o más y 1 mm o menos y las partículas finas que tienen un diámetro de partícula inferior a 0,075 mm (masa de las partículas de tamaño medio/masa de las partículas finas) es preferentemente de 4,2 o más.

La materia prima de magnesita a utilizar en el ladrillo de MgO-C producido por la presente invención puede ser cualquiera de magnesita fundida y magnesita sinterizada, o una mezcla de ellas para su uso. La composición de la misma no está particularmente estipulada; sin embargo, para obtener una resistencia a la corrosión aún mayor, es preferente utilizar los agregados de magnesita que tienen un MgO de alta pureza; y así, la pureza del MgO es preferentemente del 96% o más, o más preferentemente del 98% o más.

En cuanto al grafito, se utiliza el grafito en escamas habitual; sin embargo, en lugar de éste, o junto con él, puede utilizarse grafito expandido, grafito artificial, grafito Kish y similares. La composición del mismo no está particularmente estipulada; sin embargo, para obtener una resistencia a la corrosión aún mayor, es preferente utilizar el grafito que tenga una pureza C elevada, de modo que la pureza C del mismo sea preferentemente del 85% o superior, o más preferentemente del 98% o superior. En cuanto al diámetro de las partículas, si es extremadamente fino, la conservación de la densidad es difícil, por lo que es preferente utilizar el grafito que tiene el diámetro de partículas de 0,04 mm o más, o más preferentemente 0,15 mm o más, con la cantidad de los mismos siendo 40% o más en masa basado en la cantidad de mezcla de los mismos.

Además, para mejorar diversas propiedades, pueden añadirse otros metales como Mg, Ca, Cr y Zr, o una aleación metálica de dos o más de estos elementos, o un compuesto de ellos con B y C. En la presente invención, aunque el efecto de adición de los mismos no se ve perjudicado, si éstos se añaden con una cantidad excesiva, se produce un efecto adverso como el deterioro de la densidad; y así, de forma similar al caso del metal Al, la cantidad de adición de

los mismos es preferentemente del 15% o menos en masa respecto a la cantidad de adición del grafito.

Además de lo anterior, para compensar principalmente la resistencia a termofractura, puede utilizarse negro de humo en forma de monocito y/o agregado, o los polvos de los mismos tratados con dispersión, pulverización o similares. Sin embargo, esto también puede deteriorar la densidad si se añade con una cantidad excesiva; y por lo tanto, la cantidad de adición de la misma es preferentemente 1,5% o menos en masa en relación con la cantidad total de los componentes C.

En la fabricación del ladrillo de MgO-C de la presente invención, no se restringen los tipos de amasadora, moldeadora y secadora, ni el contenido de su fabricación. Sin embargo, para obtener el ladrillo denso de MgO-C, es preferente amasar las materias primas añadidas utilizando una amasadora capaz de dispersarlas y amasarlas suficientemente bien. La presión de prensado es preferentemente de unos 120 MPa o más, o más preferentemente de 150 MPa o más. La temperatura de secado debe ser superior al punto de ebullición de un disolvente para el material aglutinante; sin embargo, la temperatura es preferentemente de 400°C o inferior para evitar la oxidación.

Efectos ventajosos de la invención

El ladrillo denso de MgO-C así obtenido, es decir, el ladrillo de MgO-C que tiene una baja porosidad, es excelente en la resistencia a la corrosión. Además, debido a que la permeabilidad al aire puede reducirse significativamente, la resistencia a la oxidación no se deteriora a pesar de las bajas cantidades de adición de los metales. La distribución granulométrica de la materia prima de magnesita se diseña teniendo en cuenta la resistencia a termofractura suprimiendo la cantidad de mezcla de partículas finas, por lo que merece especial mención el hecho de que no haya que preocuparse por el agrietamiento durante la operación.

Además, en el ladrillo denso de MgO-C especialmente añadido con carburo de boro, se puede suprimir la pérdida de la estructura del ladrillo debido a la expansión del metal Al añadido al mismo como antioxidante; y por lo tanto, incluso si se utiliza bajo exposición a la historia térmica durante mucho tiempo durante su uso en la operación, el deterioro de la estructura del ladrillo se puede hacer pequeño y la densidad del mismo se puede mantener, de modo que se puede mejorar la durabilidad del ladrillo contribuyendo así a la extensión de la vida útil del horno. Gracias a ello, se puede disminuir la frecuencia de mantenimiento del horno, lo que contribuye a reducir los consumos unitarios de los materiales refractarios y a aumentar la productividad, ya que se puede alargar el tiempo de mantenimiento del horno.

El ladrillo de MgO-C de la presente invención, tal como se ha mencionado anteriormente, puede utilizarse adecuadamente en todas las partes del convertidor, en una parte de la línea de escoria de la cuchara y en un recipiente de refinado secundario, donde puede contribuir a la expansión de la vida útil del horno y a la reducción de los consumos unitarios de los refractarios.

Descripción de las realizaciones

A continuación, se explicarán los modos de llevar a cabo la presente invención basándose en Ejemplos. Mientras tanto, la presente invención no se limita a estos Ejemplos.

Ejemplos

Ejemplos A

La muestra se preparó utilizando la línea de producción para la fabricación de un convertidor. Las materias primas se pesaron según las proporciones indicadas en las Tablas 1 a 3. El amasado se realizó utilizando una mezcladora de alta velocidad, y el moldeado en la forma estándar para una pared de 810 mm de longitud se realizó mediante una prensa de fricción al vacío con una presión máxima de 180 MPa. El secado se realizó manteniéndolo en un horno discontinuo a la temperatura máxima de 280°C durante 5 horas.

[Tab 1]

	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Magnesia fundida	36	36	36	36	36	36
Más de 1 mm						
1 a 0,075 mm	39	39	39	39	43	43
Inferior a 0,075 mm	12	12	12	12	8	8
Cantidad de magnesia:	3,25	3,25	3,25	3,25	5,38	5,38
Grafito en escamas	13	13	13	13	13	13
0,15 mm o menos						
0,075 mm o menos	0,12	2,0	0,13	1,9	0,13	1,9
0,045 mm o menos						
Relación entre el metal Al y la cantidad de grafito añadida (%)	0,9	15,4	1,0	14,6	1,0	14,6
0,075 mm o menos			-	-	-	-
Metal Si						
0,045 mm o menos						
Relación entre el Si metálico y la cantidad de grafito añadida (%)						
B4C			-	-	-	-
Brea						
Temperatura de ablandamiento: 120°C						
Temperatura de ablandamiento: 280°C	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Tasa de carbono residual: 42%	O	O	O	O	O	O
Tasa de carbono residual: 48%						
Tasa de carbono residual: 52%						
Porosidad aparente (%) Después de la cocción a 1400°C durante 3 horas	10,2	11,0	7,8	7,5	7,5	7,4
Resistencia a la oxidación	13,5	12,9	11,9	10,3	12,1	10,3
Espesor de la capa descascarada (mm)						
Resistencia a la corrosión	100	99	141	138	147	143
Índice						

[Tab 2]

Ejemplo No.	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Magnesia fundida	Más de 1 mm																
	1 a 0,075 mm																
	Inferior a 0,075 mm																
Cantidad de magnesia:		5,38	5,38	5,38	5,38	5,88	5,75	5,86	5,14	5,38	5,38	5,75	5,38	5,38	5,38	4,22	11,00
Grafito en escamas		13	13	13	13	3	8	18	25	13	13	8	13	13	13	13	13
Metal Al	0,15 mm o menos																
	0,075 mm o menos																
	0,045 mm o menos																
Relación entre el metal Al y la cantidad de grafito añadida (%)		7,7	7,7	7,7	7,7	1,7	7,5	7,8	8,0	7,7	7,7	6,3	7,7	7,7	7,7	7,7	7,7
Metal Si	0,075 mm o menos																
	0,045 mm o menos																
	Relación entre el Si metálico y la cantidad de grafito añadida (%)																
B4C		-	-	-	0,1		0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Brea	Temperatura de																
	ablandamiento: 120°C																
	Temperatura de																
	ablandamiento: 280°C																
Resina de fenol	Tasa de carbono residual:																
	42%																
	Tasa de carbono residual:																
	48%																
Porosidad aparente (%)	Tasa de carbono residual:																
	52%																
	6,9	6,9	6,7	6,2	5,6	7,2	6,3	6,7	7,1	6,0	5,5	5,6	5,9	5,4	5,2	7,0	6,1
Resistencia a la oxidación		10,5	10,2	9,9	9,5	12,5	9,9	10,2	10,3	9,5	9,1	9,2	9,1	9,0	8,9	10,5	9,4
Espesor de la capa descarbonada (mm)																	
Resistencia a la corrosión	121	121	128	137	139	122	137	128	119	141	156	154	145	157	160	122	141

[Tab 3]

Ejemplo comparativo n		3	4	5	6	7	8	9
Magnesia fundida	Más de 1 mm	36	36	36	42	31	38	50
	1 a 0,075 mm	43	43	43	48	36	39	30
	Inferior a 0,075 mm	8	8	8	8	7	10	7
Cantidad de magnesia:			5,38	5,38	6,00	5,14	3,90	4,29
Grafito en escamas			13	13	2	26	13	13
Metal Al	0,15 mm o menos			1,0				
	0,075 mm o menos	0,12	2,0		0,05	2,0	1,5	1,5
	0,045 mm o menos							
Relación entre el metal Al y la cantidad de grafito añadida (%)			15,4	7,7	2,5	7,7	11,5	11,5
Metal Si								
Relación entre el Si metálico y la cantidad de grafito añadida (%)	0,075 mm o menos					0,2	0,2	0,2
	0,045 mm o menos					0,8	1,5	1,5
						0,2	0,1	0,1
B4C								
Brea								
	Temperatura de ablandamiento: 120°C							
	Temperatura de ablandamiento: 280°C	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Resina de fenol	Tasa de carbono residual: 42%	0	0	0	0	0	0	0
	Tasa de carbono residual: 48%							
	Tasa de carbono residual: 52%							
Porosidad aparente (%)			8,4	8,2	8,4	8,3	8,0	8,1
Resistencia a la oxidación			10,2	11,8	12,9	10,6	10,4	11,0
Resistencia a la corrosión Índice		100	99	98	96	98	98	93

A partir de ellas, se cortó la muestra para medir las propiedades físicas y, a continuación, se midió la porosidad aparente y se evaluaron la resistencia a la oxidación y la resistencia a la corrosión.

Para medir la porosidad aparente, se utilizó una muestra de 60x60x60 mm. La porosidad aparente se midió tras someter la muestra a un tratamiento térmico a 1400°C en atmósfera reductora durante 3 horas. El tratamiento térmico a una temperatura inferior a 1400°C no es adecuado para evaluar la densidad, porque no sólo no se puede completar la reacción en el interior del ladrillo de MgO-C, sino que además la carga térmica es insuficiente. Por otra parte, a una temperatura superior a 1400°C, se produce la sinterización, por lo que no sólo se dificulta la evaluación de la densidad por separado del efecto de la sinterización, sino que también la carga del horno en el que se lleva a cabo el tratamiento térmico es demasiado grande, por lo que no es el método de evaluación habitual. El período inferior a 3 horas para el tratamiento térmico es inadecuado porque la reacción en el interior del ladrillo de MgO-C no puede completarse durante este período. Por otra parte, si el tratamiento térmico se realiza durante un período más largo que este período, se produce la sinterización de la misma, por lo que la evaluación por separado de este efecto se hace difícil. En los presentes Ejemplos, la porosidad aparente de la muestra obtenida tras el tratamiento térmico a 1400°C durante 3 horas en atmósfera reductora se midió de acuerdo con el método de Arquímedes (JIS R 2205) utilizando queroseno como medio para la medición.

Para la evaluación de la resistencia a la oxidación, la muestra después del secado se cortó en el tamaño de 50x50 mm, y luego, se coció a 1400°C bajo una atmósfera de aire en un horno eléctrico durante 5 horas. A continuación, se cortó la muestra en la dirección de la altura en su parte central; y se midió en cuatro direcciones el espesor de la porción descarburada en la que había cambiado el color de la misma; y el valor medio de estos valores se tomó como espesor de la capa descarburada. La resistencia a la corrosión se evaluó mediante el ensayo de corrosión rotativa. En la prueba de corrosión rotativa, dentro del tambor que tiene un eje de rotación horizontal, el revestimiento se hizo con el ladrillo de prueba; y luego, después de calentar, la escoria se carga en él, la superficie del ladrillo se corroyó. Se utilizó la fuente de calor del quemador de oxígeno-propano con la temperatura de prueba de 1700°C, en la que se utilizó la composición de escoria de $\text{CaO/SiO}_2=3,4$, $\text{FeO}=20\%$ en masa, y $\text{MgO}=3\%$ en masa; y la descarga y carga de la escoria se repitieron durante 10 veces cada 30 minutos. Una vez finalizado el ensayo, se midió el tamaño máximo de la porción corroída para calcular la cantidad de corrosión; y el índice de resistencia a la corrosión se muestra tomando como 100 la cantidad de corrosión del Ejemplo Comparativo 1 que se muestra en la Tabla 1. En este índice de resistencia a la corrosión, cuando el valor es mayor, significa mayor resistencia a la corrosión.

Se estudió el efecto de la cantidad de adición del metal Al en relación con la cantidad de adición de grafito (esto se muestra por la relación con la cantidad total de la materia prima magnesita y el grafito - lo mismo se aplica a continuación), y los resultados se muestran en la Tabla 1. El índice de resistencia a la corrosión se muestra tomando como 100 la cantidad de corrosión del Ejemplo Comparativo 1 de la Tabla 1.

En el Ejemplo 1, se añadió un 0,13% en masa del metal Al con un diámetro de partícula de 75 µm o inferior en relación con el 13% en masa del grafito, con lo que la proporción del metal Al con respecto a la cantidad añadida de grafito fue del 1,0%; y como resultado, se pudo conseguir una porosidad aparente del 7,8%, con lo que se obtuvieron excelentes resultados tanto en la resistencia a la oxidación como en la resistencia a la corrosión. Por otro lado, en el Ejemplo Comparativo 1, debido a que la cantidad de adición del metal Al era pequeña, es decir, debido a que la relación entre el metal Al y la cantidad de adición del grafito era baja, la porosidad aparente se hizo más alta, lo que condujo a resultados pobres tanto en la resistencia a la oxidación como en la resistencia a la corrosión.

En el Ejemplo 2, se añadió un 1,9% en masa del metal Al con un diámetro de partícula de 75 µm o menos en relación con el 13% en masa del grafito, con lo que la proporción del metal Al con respecto a la cantidad añadida de grafito fue del 14,6%; y como resultado, se pudo reducir la porosidad aparente y mejorar la resistencia a la oxidación. Por otra parte, en el Ejemplo Comparativo 2, debido a que la cantidad de adición del metal Al en relación con la cantidad de adición del grafito era demasiado grande, la porosidad aparente se hizo más alta, aunque la resistencia a la oxidación pudo mejorarse algo. Los Ejemplos 3 y 4 muestran los resultados de la evaluación cuando, sobre la base de los Ejemplos 1 y 2, la relación de masa de la materia prima de magnesita que tiene el diámetro de partícula en el rango de 0,075 mm o más y 1 mm o menos a la materia prima de magnesita que tiene el diámetro de partícula de menos de 0,075 mm se ajustó a 5,38, cuyo valor es 4,2 o más. Como resultado, tanto la porosidad aparente como la resistencia a la corrosión podrían mejorarse en comparación con las de los Ejemplos 1 y 2.

Las Tablas 2 y 3 muestran los resultados del estudio de los efectos del tipo de metal añadido y la cantidad de adición del mismo, de la cantidad de adición de grafito y de la tasa de carbono residual de la resina fenólica. El índice de resistencia a la corrosión se muestra tomando como 100 la cantidad de corrosión en el Ejemplo Comparativo 3 que se muestra en la Tabla 3. Los Ejemplos Comparativos 3 y 4 muestran los resultados cuando las proporciones del metal Al con respecto a la cantidad de adición del grafito se hicieron al 0,9% y al 15,4%, respectivamente. De forma similar a los Ejemplos Comparativos 1 y 2 mostrados en la Tabla 1, se obtuvieron los resultados de que las porosidades aparentes eran altas y las resistencias a la corrosión eran pobres. En el Ejemplo 5, la cantidad de adición del metal Al fue del 1% en masa, y la relación entre el metal Al y la cantidad de adición de grafito fue del 7,7%; como resultado, se pudo obtener una mayor reducción de la porosidad aparente y una mejora de la resistencia a la corrosión. Por el contrario, en el ejemplo comparativo 5, aunque el metal Al se añadió en un 1%, es decir, la proporción del metal Al con respecto a la cantidad añadida de grafito fue del 7,7%, se añadió un metal Al relativamente grueso con un tamaño de 0,15 mm o inferior (el contenido de partículas con un diámetro de 75 µm o inferior fue del 10% en masa) y, como

resultado, no se pudo obtener un efecto de reducción suficiente de la porosidad, lo que dio lugar a unos resultados deficientes tanto en la resistencia a la oxidación como en la resistencia a la corrosión.

En los Ejemplos 6, 7 y 8, se intentó reducir la porosidad utilizando simultáneamente el metal Si y, además, haciendo más densos el metal Al y el metal Si. En el Ejemplo 9, se pudo confirmar una mejora adicional de las características añadiendo un 0,1% en masa de B₄C al Ejemplo 8. Los Ejemplos 10, 11, 12 y 13 muestran los ladrillos de MgO-C mezclados con el grafito en cantidades de 3, 8, 18 y 25% en masa, respectivamente. En todos los Ejemplos, las porosidades aparentes eran bajas, y se confirmaron excelentes características tanto en la resistencia a la oxidación como en la resistencia a la corrosión. Por el contrario, en el Ejemplo Comparativo 6, el ladrillo de MgO-C en el que la cantidad de adición de grafito fue del 2% en masa mostró una mayor porosidad aparente, que se acompañó de un deterioro tanto de la resistencia a la oxidación como de la resistencia a la corrosión. En este caso, se presume que la causa fue el deterioro de la propiedad de relleno. Asimismo, en el Ejemplo Comparativo 7 en el que se utilizó un 26% en masa de la cantidad de adición del grafito, se confirmó que la porosidad aparente se hizo mayor y también que se deterioró la resistencia a la corrosión.

En los Ejemplos 14, 15 y 16, se muestran los ladrillos de MgO-C que utilizan, como materiales aglutinantes, las resinas fenólicas que tienen una tasa de carbono residual del 48% y del 52%. En todos estos Ejemplos, las características mejoran en comparación con los Ejemplos 9 y 11, en los que se utilizó la resina con una tasa de carbono residual del 42%. En el Ejemplo 17, la cantidad de adición de la brea se hizo al 0,9% en masa, que se incrementó a partir del Ejemplo 15; y en este caso, la porosidad se hizo algo mayor deteriorando así la resistencia a la corrosión, pero se pudieron obtener suficientes efectos de mejora. En los Ejemplos 18 y 19, las cantidades de adición de la brea se hicieron al 0,2% en masa y al 0% en masa, respectivamente, que se redujeron con respecto al Ejemplo 15; puede confirmarse que la porosidad se redujo aún más y que pudo obtenerse el efecto mejorado de la resistencia a la corrosión. En los Ejemplos 20 y 21, se muestran los ladrillos de MgO-C que tienen 4,22 y 11,00, respectivamente, como la relación de masa de la materia prima de magnesita que tiene el diámetro de partícula en el rango de 0,075 mm o más y 1 mm o menos a la materia prima de magnesita que tiene el diámetro de partícula de menos de 0,075 mm; se puede ver que las porosidades de los mismos eran bajas, y que las excelentes características tanto en la resistencia a la oxidación y la resistencia a la corrosión podrían ser alcanzadas. Por otra parte, en el Ejemplo Comparativo 8, en el que la relación de masas se hizo de 3,90, la porosidad aparente fue mucho mayor y la resistencia a la corrosión se deterioró significativamente, en comparación con el Ejemplo 20. En el Ejemplo Comparativo 9, la materia prima de magnesita con un diámetro de partícula de entre 0,075 mm o más y 1 mm o menos se mezcló con una cantidad inferior al 35% en masa en relación con la cantidad total de materia prima de magnesita; de este modo, la cantidad de mezcla de las partículas con un diámetro de partícula superior a 1 mm fue excesiva, lo que dio lugar a una mayor porosidad aparente y a una resistencia a la corrosión significativamente menor.

Ejemplos B

En estos Ejemplos, se investigaron los efectos del carburo de silicio. Las materias primas se pesaron según las proporciones indicadas en las Tablas 4 y 5; y la muestra se preparó de la misma manera que en los Ejemplos A. Además, la porosidad aparente de la muestra obtenida se midió de forma similar a la de los Ejemplos A y, a continuación, se evaluaron la resistencia a la oxidación y la resistencia a la corrosión. Sin embargo, el resultado de la evaluación de la resistencia a la corrosión se muestra mediante el índice de resistencia a la corrosión tomando como 100 la cantidad de corrosión del Ejemplo Comparativo 31 que se muestra en la Tabla 4. En este índice de resistencia a la corrosión, cuando el valor es mayor, significa mayor resistencia a la corrosión.

[Tab 4]

Ejemplo No.	31	32	33	34	35	36	37
Magnesia fundida	36	36	36	36	36	36	26
1 a 0,075 mm	39	39	39	39	39	43	53
Inferior a 0,075 mm	12	12	12	12	12	8	8
Cantidad de magnesia:	3,25	3,25	3,25	3,25	3,25	5,38	6,63
Grafito en escamas	13	13	13	13	13	13	13
Metal Al	0,13	1	1,9	1	1	1	1
0,075 mm o menos							
0,045 mm o menos							
Relación entre el metal Al y la cantidad de grafito añadida (%)	1,0%	7,7%	14,6%	7,7%	7,7%	7,7%	7,7%
Metal Si							
0,075 mm o menos							
0,045 mm o menos							
Relación entre el Si metálico y la cantidad de grafito añadida (%)							
Carburo de boro							
0,075 mm o menos							
0,045 mm o menos							
Relación entre el carburo de boro y la cantidad añadida de metal Al (%)	0,062	0,5	0,95	0,01	0,2	0,2	0,2
Resina de fenol (porcentaje exterior)	50,0%	50,0%	50,0%	1,0%	20,0%	20,0%	20,0%
Tasa de carbono residual: 42%	0	0	0	0	0	0	0
Tasa de carbono residual: 48%							
Porosidad aparente (%)							
Después de la cocción a 1400°C durante 3 horas	7,7	7,2	7,4	7,6	7	6,9	6,8
Resistencia a la oxidación							
Espeor de la capa descascarada (mm)	11,7	10,4	9,4	11,1	10,5	10,3	10,2
Resistencia a la corrosión: Índice	142	146	132	146	153	159	168
Ejemplo No.	38	39	40	41	42	43	44
Magnesia fundida	38	34	36	36	36	36	36
1 a 0,075 mm	46	41	36	43	43	43	43
Inferior a 0,075 mm	8	7	7	8	8	8	8
Cantidad de magnesia:	5,75	5,86	5,14	5,38	5,38	5,38	5,38
Grafito en escamas	8	18	25	13	13	13	13
Metal Al							
0,15 mm o menos							
0,075 mm o menos							
0,045 mm o menos	0,6	1,4	2	1	1	1	1
Relación entre el metal Al y la cantidad de grafito añadida (%)	7,5%	7,8%	8,0%	7,7%	7,7%	7,7%	7,7%
Metal Si							
0,075 mm o menos							
0,045 mm o menos							
Relación entre el Si metálico y la cantidad de grafito añadida (%)							
Carburo de boro							
0,075 mm o menos	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
0,045 mm o menos	16,7%	14,3%	10,0%	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%
Relación entre el carburo de boro y la cantidad añadida de metal Al (%)							
Resina							
Temperatura de ablandamiento: 120°C							
Temperatura de ablandamiento: 280°C							
Tasa de carbono residual: 42%	0	0	0	0	0	0	0
Tasa de carbono residual: 48%							
Resina de fenol (porcentaje exterior)							
Porosidad aparente (%)							
Resistencia a la oxidación	6,3	6,9	7,3	6,7	6,7	6,5	6,2
							7

[illegible]

{Tab 5}

Ejemplo Comparativo n		31	32	33	34	35	36	37
Magnesia fundida	Más de 1 mm	36	36	36	36	39	31	36
	1 a 0,075 mm	39	39	39	39	46	36	43
	Inferior a 0,075 mm	12	12	12	12	8	7	8
Cantidad de magnesia:		3,25	3,25	3,25	3,25	5,75	5,14	5,38
Grafito en escamas		13	13	13	13	7	26	13
Metal Al	0,15 mm o menos							1
	0,075 mm o menos	0,13	1,9	1	0,13	0,54	2	
	0,045 mm o menos							
Relación entre el metal Al y la cantidad de grafito añadida (%)		1,0%	14,6%	7,7%	1,0%	7,7%	7,7%	7,7%
Metal Si								
Relación entre el Si metálico y la cantidad de grafito añadida (%)								
Carburo de boro					0,07			
Relación entre el carburo de boro y la cantidad añadida de metal Al (%)				0,51		0,11	0,4	0,2
Resina de fenol (porcentaje exterior) Tasa de carbono residual: 42%		O	O	O	O	O	O	O
Porosidad aparente (%)								
Después de la cocción a 1400C° durante 3 horas		7,9	7,9	9,3	7,9	7,9	8,5	8,0
Resistencia a la oxidación								
Espesor de la capa descarbonada (mm)		11,9	10,3	12,6	11,8	11,8	10,9	11,2
Resistencia a la corrosión Índice		100	121	95	101	137	96	101

Los Ejemplos 31 a 33 y los Ejemplos Comparativos 31 a 33 muestran los resultados de la investigación con respecto a los efectos combinados del carburo de boro en el ladrillo MgO-C en el que la cantidad de adición del grafito se hizo al 13% en masa (esta cantidad se refiere a la relación con la cantidad total de la materia prima de magnesita y el grafito-la misma se aplica en lo sucesivo) mientras que la cantidad de adición del metal Al se cambió. El Ejemplo 31 es el caso en el que se añadió un 0,13% en masa del metal Al con un diámetro de partícula de 75 µm o inferior y un 0,065% en masa de carburo de boro con un diámetro de partícula de 45 µm o inferior; en este caso, se pudo alcanzar una porosidad aparente del 7,7%, lo que proporcionó excelentes resultados tanto en la resistencia a la oxidación como en la resistencia a la corrosión. Por el contrario, en el Ejemplo Comparativo 31, al no añadirse carburo de boro, la porosidad aparente fue mayor, lo que dio malos resultados tanto en la resistencia a la oxidación como en la resistencia a la corrosión.

En los Ejemplos 32 y 33, las cantidades de adición del metal Al se hicieron al 1,0% en masa y al 1,9% en masa, respectivamente, y las cantidades de adición de carburo de boro se hicieron al 0,5% en masa y al 0,95% en masa, respectivamente; en estos casos, las porosidades aparentes se redujeron aún más en comparación con el Ejemplo 31, lo que condujo a excelentes resultados en la resistencia a la oxidación. Por el contrario, en el Ejemplo Comparativo 32, no se añadió carburo de boro, lo que dio lugar a un resultado de mayor porosidad aparente en comparación con el Ejemplo 33. En el Ejemplo Comparativo 33, debido a que la cantidad de adición de carburo de boro en relación con la cantidad de adición del metal Al era excesiva, la porosidad aparente se hizo mayor y, por lo tanto, la resistencia a la corrosión se deterioró menos.

El Ejemplo 34 es el caso cuando la cantidad de adición de carburo de boro en relación con la cantidad de adición del metal Al se hizo a 1,0% en masa; aquí, la porosidad aparente de 7,6% podría ser alcanzada. El Ejemplo 35 es el caso en el que la cantidad de carburo de boro añadida en relación con la cantidad de metal Al añadida fue del 20% en masa; en este caso, la porosidad aparente se redujo aún más, con lo que mejoraron tanto la resistencia a la oxidación como la resistencia a la corrosión.

En el Ejemplo Comparativo 34, la cantidad de adición de carburo de boro en relación con la cantidad de adición del metal Al fue adecuada; sin embargo, debido a que el carburo de boro se añadió como partículas comparativamente gruesas que tenían un diámetro de partícula de 75 µm o menos (el contenido de las partículas que tenían un diámetro de partícula de 45 µm o menos era del 15% en masa), la porosidad aparente se hizo más alta.

Los Ejemplos 36 y 37 muestran los resultados de la evaluación de los casos en los que las proporciones de masa de la materia prima de magnesita con un diámetro de partículas de 0,075 mm o más y 1 mm o menos con respecto a la materia prima de magnesita con un diámetro de partículas inferior a 0,075 mm se ajustaron a 5,38 y 6,63, respectivamente; y como resultado, las porosidades aparentes se redujeron aún más y se mejoraron tanto la resistencia a la oxidación como la resistencia a la corrosión.

En los Ejemplos 38, 39 y 40, se estudiaron los ladrillos de MgO-C en los que las cantidades de adición del grafito se hicieron al 8, 18 y 25% en masa, respectivamente. Todos ellos presentaban bajas porosidades aparentes y excelentes resistencias a la oxidación y a la corrosión. Por el contrario, en el Ejemplo Comparativo 35, se estudió el ladrillo MgO-C en el que la cantidad de adición del grafito se hizo al 7% en masa; aquí, la porosidad aparente se hizo mayor, lo que se acompañó de un deterioro de la resistencia a la oxidación. En el Ejemplo Comparativo 6, en el que la cantidad de grafito añadida fue del 26% en masa, también se confirmó que la porosidad aparente era mayor y que la resistencia a la corrosión se había deteriorado.

En el Ejemplo 41, haciendo más densas las partículas de Al metálico, se podría conseguir una porosidad aún menor. Por el contrario, en el Ejemplo Comparativo 37, se añadió un 1,0% en masa de las partículas comparativamente gruesas de metal Al con un diámetro de partícula de 0,15 mm o inferior (el contenido de las partículas con un diámetro de partícula de 75 µm o inferior era del 10% en masa); y como resultado, no se pudo obtener un efecto suficiente de reducción de la porosidad, lo que condujo a los resultados de una resistencia a la oxidación y una resistencia a la corrosión más pobres en comparación con los Ejemplos 36 y 41.

En el Ejemplo 42, se utilizó simultáneamente el Si metálico con un diámetro de partícula igual o inferior a 75 µm. Se confirmó que al utilizar simultáneamente el metal Si, la porosidad era menor. En el Ejemplo 43, se utilizó el Si metálico con un diámetro de partícula de 45 µm o inferior, de forma que se pudiera conseguir una porosidad aún menor.

El Ejemplo 44 es el caso en el que el metal Al pulverizado hasta un diámetro de partícula de 45 µm o menos se utilizó simultáneamente con el metal Si pulverizado hasta un diámetro de partícula de 45 µm o menos; en este caso, se podría conseguir una porosidad aún menor utilizando simultáneamente los metales pulverizados.

En el Ejemplo 45, se estudió el ladrillo de MgO-C utilizando la resina de fenol con una tasa de carbono residual del 30%, y en el Ejemplo 46, la cantidad de adición de la materia prima a base de brea fue del 2% en masa. Ambos Ejemplos estaban dentro del ámbito de la presente invención, por lo que se podían obtener estructuras densas.

REIVINDICACIONES

1. Un ladrillo de magnesita-carbono que comprende una materia prima de magnesita y grafito, en el que el ladrillo de magnesita-carbono contiene el grafito con una cantidad comprendida entre el 3% o más en masa y el 25% o menos en masa y la materia prima de magnesita con una cantidad comprendida entre el 75% o más en masa y el 97% o menos en masa, siendo ambas cantidades relativas a una cantidad total de la materia prima de magnesita y del grafito, y un metal Al que contiene el 85% o más en masa de partículas con un diámetro de partícula igual o inferior a 75 µm con una cantidad de las mismas comprendida entre el 1% o más en masa y el 15% o menos en masa en relación con la cantidad de adición del grafito, en el que el ladrillo de magnesita-carbono comprende materia prima a base de brea en una cantidad inferior al 1% en masa en relación con la cantidad total de materia prima de magnesita y grafito, obteniéndose el ladrillo de magnesita-carbono a partir de materia prima de magnesita en la que una cantidad de partículas con un diámetro de partícula comprendido entre 0,075 mm o más a 1 mm o menos es igual o superior al 35% en masa en relación con la cantidad total de materia prima de magnesita y grafito; la relación en masa de la materia prima de magnesita con un diámetro de partículas comprendido entre 0,075 mm o más y 1 mm o menos y la materia prima de magnesita con un diámetro de partículas inferior a 0,075 mm es igual o superior a 4,2; y la porosidad aparente del ladrillo de carbono de magnesita tras una cocción reductora de 3 horas a 1400°C es igual o inferior al 7,8%.
5
10
15
2. El ladrillo de magnesita-carbono de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el ladrillo de magnesita-carbono contiene el metal Al que contiene 85% o más en masa de partículas que tienen un diámetro de partícula de 45 µm o menos con una cantidad de las mismas en el rango de 3% o más en masa y 15% o menos en masa en relación con la cantidad de adición del grafito.
20
3. El ladrillo de magnesita-carbono según la reivindicación 1, en el que el ladrillo de magnesita-carbono contiene el metal Al que contiene 85% o más en masa de partículas que tienen un diámetro de partícula de 45 µm o menos con una cantidad de los mismos en el rango de 3% o más en masa y 10% o menos en masa relativa a la cantidad de adición del grafito.
4. El ladrillo de magnesita-carbono según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el ladrillo de magnesita-carbono contiene carburo de boro que contiene un 85% o más en masa de partículas con un diámetro de partícula de 45 µm o menos, con una cantidad de las mismas en el rango de 1% o más en masa y 50% o menos en masa en relación con la cantidad de adición del metal Al.
25
5. El ladrillo de magnesita-carbono según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el ladrillo de magnesita-carbono contiene Si metálico que contiene un 85% o más en masa de partículas con un diámetro de partícula de 75 µm o inferior, con una cantidad de las mismas igual o inferior al 5% en masa en relación con la cantidad de adición del grafito.
30
6. El ladrillo de magnesita-carbono según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que un fenol como material aglutinante se utiliza una resina con una tasa de carbono residual igual o superior al 48%.