

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 895 096**

51 Int. Cl.:

C04B 35/043 (2006.01)

F27D 1/00 (2006.01)

C04B 35/634 (2006.01)

C04B 35/66 (2006.01)

C04B 35/01 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.10.2017** **PCT/JP2017/037396**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2018** **WO18079324**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2017** **E 17864612 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.09.2021** **EP 3533774**

54 Título: **Ladrillo de magnesia-carbono y método para su producción**

30 Prioridad:

27.10.2016 JP 2016210978

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.02.2022

73 Titular/es:

KROSAKIHARIMA CORPORATION (50.0%)
1-1, Higashihama-machi Yahatanishi-ku
Kitakyushu-shi, Fukuoka 806-8586, JP y
NIPPON STEEL CORPORATION (50.0%)

72 Inventor/es:

TOMITA, YUYA;
TANAKA, MASATO y
SAWAI, SHIGETO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 895 096 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 y método para su producción

[Campo técnico]

5 La presente invención se refiere a un ladrillo de magnesia-carbono para usar en un recipiente de metal fundido, un horno de fundición y similares, así como a un método de producción del mismo.

[Técnica anterior]

10 En general, un ladrillo de magnesia-carbono incluye grafito en escamas como fuente de carbono, en donde debido al grafito en escamas incluido en el mismo la conductividad térmica del mismo es tan alta que existe un problema de pérdida de calor debido a la disipación de calor de un metal fundido, así como un problema de captación de carbono. Además, cuando se usa en una atmósfera oxidativa en un horno convertidor, una instalación de fundición secundaria, o similar, un componente de la bala se infiltra en un poro que se forma por la pérdida de grafito debido a la oxidación, de modo que se facilita la disolución de un agregado; y, así, también existe el problema de una resistencia a la corrosión insuficiente.

15 En vista de estos problemas, es preferible que el ladrillo de magnesia-carbono no incluya grafito en escamas; sin embargo, si el grafito en escamas no se incluye en el mismo se produce un problema de disminución de la resistencia al desconchado.

20 Por consiguiente, se han propuesto varios métodos para suprimir la disminución de la resistencia al desconchado provocada por la ausencia del grafito en escamas. Por ejemplo, en el documento de patente 1 se propone un método en el que se usa un aglutinante orgánico, brea o negro de carbón individualmente o como una mezcla de ellos como fuente de carbono alternativa del grafito en escamas. En él se describe que cuando se usa este método se puede conservar una excelente resistencia al desconchado porque la sinterización no se produce excesivamente (se suprime el aumento del módulo elástico) incluso si el ladrillo que tiene una estructura densa se usa a alta temperatura durante un largo periodo de tiempo. Además, en el ejemplo 9 del mismo, se describe un ladrillo refractario de magnesia-alúmina que no incluye grafito en escamas, pero que incluye una resina fenólica como aglutinante, un 1 % en masa de brea y un 1 % en masa de negro de carbón. Sin embargo, de acuerdo con el estudio de los autores de la presente invención, incluso cuando el método del documento de patente 1 se aplicó simplemente al ladrillo de magnesia-carbono, se encontró que había problemas de formación de grietas, etc. debido al desconchado cuando se usaba en un horno de desgasificación RH o similar.

30 En el documento de patente 2, en vista de la resistencia al desconchado, se indica preferible que una tasa de ocupación de las partículas que tienen un diámetro de partícula mayor que 10 μm y 500 μm o menor en la materia prima de magnesia sea del 20 % al 50 % en masa respecto a la mezcla de materia prima refractaria, y que una porción de partículas finas en la materia prima de magnesia, especialmente la porción que tiene un diámetro de partícula de 10 μm o menos, no se use o sea pequeña si la hay.

35 Además, en el documento de patente 3 se describe el ladrillo de magnesia-carbono, en donde en la mezcla de materia prima refractaria la relación en masa de la partícula de magnesia que tiene un diámetro de partícula de 1 mm o más a la partícula de magnesia que tiene un diámetro de partícula menor que 1 mm es 1.27 o más y 2.58 o menos, así como la cantidad de mezcla de grafito en total de magnesia y grafito es del 10 % o menos en masa. Además, en el documento de patente 3 se describe a continuación. Es decir, «este ladrillo de magnesia-carbono incluye partículas más gruesas en comparación con un ladrillo de magnesia-carbono general, de modo que la resistencia al desconchado del mismo es buena a pesar de una pequeña cantidad de grafito de mezcla. Sin embargo, en el caso de una pequeña cantidad de mezcla de grafito tal como, por ejemplo, el 6 % o menos en masa, la resistencia al desconchado del mismo es a veces insuficiente dependiendo de las condiciones de uso del mismo. En tal caso, es preferible mezclar en él un negro de carbón o una brea cuya temperatura de ablandamiento sea de 70°C o mayor y 370°C o menor. Estas materias primas tienen el efecto de mejorar la resistencia al desconchado del ladrillo de magnesia-carbono. La cantidad de adición de estas materias primas no está particularmente restringida, pero la cantidad total de estas materias primas es preferiblemente el 0.5 % o más en masa y el 4 % o menos en masa como porcentaje externo con respecto a la cantidad total de magnesia y grafito en la mezcla de materia prima refractaria».

50 En ambos documentos de patente 2 y 3 se describen los ejemplos en los que la mezcla de materia prima refractaria incluye grafito. Sin embargo, cuando los autores de la presente invención produjeron el ladrillo de magnesia sin cocer sin incluir grafito usando la mezcla de materia prima refractaria en la que solo se excluyó el grafito de estas mezclas de materia prima refractaria, la resistencia al desconchado y la resistencia a la corrosión del mismo fueron insuficientes.

En el documento de patente 4 se describe además un ejemplo de ladrillo de magnesia-carbono de contenido superultrabajo en carbono.

[Lista de citas]

[Documentos de patente]

Documento de patente 1: Publicación de Patente japonesa abierta a la inspección pública número H11-322405

Documento de patente 2: Publicación de Patente japonesa abierta a la inspección pública número 2007-182337

5 Documento de patente 3: Publicación de Patente japonesa abierta a la inspección pública número 2013-72090

Documento de patente 4: documento CN 101 186 515 A

[Sumario de la invención]

[Problemas que debe resolver la invención]

10 Los problemas que deben resolverse por la presente invención son proporcionar un ladrillo de magnesia-carbono que no incluya grafito, pero que tenga una excelente resistencia al desconchado y a la corrosión, así como proporcionar un método para producirlo.

[Medios para resolver los problemas]

La invención está definida por las reivindicaciones independientes.

15 Los autores de la presente invención encontraron que en la mezcla de materia prima refractaria del ladrillo de magnesia-carbono sin incluir grafito, cuando se usaba brea y/o negro de carbón y aluminio y/o aleación de aluminio con las cantidades de los mismos en intervalos respectivos específicos, y además, una relación en masa de la magnesia que tiene un diámetro de partícula de 1 mm o más y menor que 5 mm a la magnesia que tiene un diámetro de partícula de 0.075 mm o más y menor que 1 mm se hizo a 1.66 o más y 2.34 o menos, tanto la densificación como
20 la disminución del módulo elástico después del tratamiento térmico podrían satisfacerse simultáneamente. Además, los autores encontraron que se podía obtener el ladrillo de magnesia-carbono con una excelente resistencia al desconchado y resistencia a la corrosión cuando se usaba en un horno real.

Es decir, de acuerdo con la presente invención, se pueden proporcionar el ladrillo de magnesia-carbono de los siguientes (1) a (6) y el método de producción del ladrillo de magnesia-carbono del siguiente (7).

25 (1) Un ladrillo de magnesia-carbono, obteniéndose el ladrillo de magnesia-carbono añadiendo un aglutinante orgánico a una mezcla de materia prima refractaria seguido de amasado, moldeado y tratamiento térmico a una temperatura de 150°C a 400°C, en donde

30 en la mezcla de materia prima refractaria se incluye brea y/o negro de carbón con una cantidad total del 0.1 % o más en masa y el 2.0 % o menos en masa, se incluye aluminio y/o aleación de aluminio con una cantidad total del 0.1 % o más en masa y el 1.0 % o menos en masa, se incluye magnesia que tiene un diámetro de partícula menor que 0.075 mm con una cantidad del 3.0 % o más en masa y el 10.0 % o menos en masa, y se incluye magnesia que tiene un diámetro de partícula de 0.075 mm o más y menor que 5 mm con una cantidad del 87.0 % o más en masa y el 96.0 % o menos en masa, pero no se incluye grafito; y una relación en masa de magnesia que tiene un diámetro de partícula de 1 mm o más y menor que 5 mm a una magnesia que tiene un diámetro de partícula de 0.075 mm o más y menor que 1 mm es 1.66 o más y 2.34 o menos;

35 y una porosidad aparente del mismo cuando se somete a un tratamiento térmico en atmósfera reductora a 1400°C durante 3 horas es del 8.0 % o menos.

(2) El ladrillo de magnesia-carbono de acuerdo con (1), en donde en la mezcla de materia prima refractaria tanto la brea como el negro de carbón se usan juntos.

40 (3) El ladrillo de magnesia-carbono de acuerdo con (1) o (2), en donde en la mezcla de materia prima refractaria la brea y/o el negro de carbón se incluyen con una cantidad total del 0.2 % o más en masa y el 1.4 % o menos en masa.

(4) El ladrillo de magnesia-carbono de acuerdo con cualquiera de (1) a (3), en donde en la mezcla de materia prima refractaria el aluminio y/o la aleación de aluminio se incluyen con una cantidad total del 0.1 % o más en masa y el 0.7 % o menos en masa.

45 (5) El ladrillo de magnesia-carbono de acuerdo con cualquiera de (1) a (4), en donde en la mezcla de materia prima refractaria la relación en masa de la magnesia que tiene un diámetro de partícula de 1 mm o más y menor que 5 mm a la magnesia que tiene el diámetro de partícula de 0.075 mm o más y menor que 1 mm es 1.85 o más y 2.20 o menos.

(6) El ladrillo de magnesia-carbono de acuerdo con cualquiera de (1) a (5), en donde en la mezcla de materia prima refractaria se usa silicio con una cantidad total que incluye el aluminio y/o la aleación de aluminio del 0.2 % o más en masa y el 1.0 % o menos en masa.

(7) Un método para producir un ladrillo de magnesia-carbono, en donde se añade un aglutinante orgánico a una mezcla de materia prima refractaria seguido de amasado, moldeado y tratamiento térmico a una temperatura de 150°C a 400°C, incluyendo la mezcla de materia prima refractaria, sin incluir grafito, brea y/o negro de carbón con una cantidad total del 0.1 % o más en masa y el 2.0 % o menos en masa, aluminio y/o aleación de aluminio con una cantidad total del 0.1 % o más en masa y el 1.0 % o menos en masa, y una magnesia que tiene un diámetro de partícula menor que 0.075 mm con una cantidad del 3.0 % o más en masa y el 10.0 % o menos en masa, y una magnesia que tiene un diámetro de partícula de 0.075 mm o más y menor que 5 mm con una cantidad del 87.0 % o más en masa y el 96.0 % o menos en masa; y una relación en masa de una magnesia que tiene un diámetro de partícula de 1 mm o más y menor que 5 mm a una magnesia que tiene un diámetro de partícula de 0.075 mm o más y menor que 1 mm es 1.66 o más y 2.34 o menos.

Aquí, el término «diámetro de partícula» usado en la presente invención significa una malla de tamiz en el momento en que las partículas de materia prima refractaria se separan por tamizado. Por tanto, por ejemplo, la magnesia que tiene un diámetro de partícula menor que 0.075 mm significa la que pasa a través de una malla de tamiz de 0.075 mm; y la magnesia que tiene un diámetro de partícula de 0.075 mm o más significa la que no pasa a través de una malla de tamiz de 0.075 mm.

De ahora en adelante, se explicará la composición de la mezcla de materia prima refractaria, que es la característica de la presente invención.

Con el fin de reducir el módulo elástico del ladrillo y mejorar, de ese modo, su resistencia al desconchado, la cantidad de brea y/o negro de carbón que se usará se hace al 0.1 % o más en masa y el 2.0 % o menos en masa, si bien preferiblemente el 0.2 % o más en masa y el 1.4 % o menos en masa. Cuando la cantidad de brea y/o negro de carbón es menor que el 0.1 % en masa la mejora de la resistencia al desconchado es insuficiente; y cuando la cantidad de los mismos es mayor que el 2.0 % en masa la porosidad se vuelve tan alta que disminuye la resistencia a la corrosión.

En la presente invención, la resistencia al desconchado y la resistencia a la corrosión del ladrillo se evaluaron mediante los valores de medición de una porosidad aparente y un módulo elástico de velocidad sónica después de que el ladrillo se sometiera a un tratamiento térmico en una atmósfera reductora a 1400°C durante 3 horas. Tanto la porosidad aparente como el módulo elástico de velocidad sónica del ladrillo que se describen a continuación son los valores de medición obtenidos después de que el ladrillo se sometiera a un tratamiento térmico en una atmósfera reductora a 1400°C durante 3 horas. Además, la porosidad aparente también se denomina simplemente «porosidad», y el módulo elástico de velocidad sónica también se denomina simplemente «módulo elástico».

En la mezcla de materia prima refractaria de la presente invención, con el fin de proteger de la oxidación y densificar la estructura, la cantidad del aluminio y/o la aleación de aluminio que se usará se hace al 0.1 % o más en masa y al 1.0 % o menos en masa, si bien preferiblemente el 0.1 % o más en masa y el 0.7 % o menos en masa. Cuando la cantidad de aluminio y/o aleación de aluminio es mayor que el 1.0 % en masa, se produce una expansión debido a la reacción del aluminio durante su uso, y además se forman poros debido a la fusión y evaporación del aluminio y/o la aleación de aluminio, de modo que la porosidad aumenta dando como resultado de ese modo una resistencia a la corrosión insuficiente. Cuando la cantidad de aluminio y/o aleación de aluminio es menor que el 0.1 % en masa, el efecto de densificación de la estructura es insuficiente, por lo que la porosidad aumenta, lo que conduce a una disminución de la resistencia a la corrosión. El efecto de densificación de la estructura se puede expresar además eminentemente usando el aluminio y/o la aleación de aluminio que tiene un diámetro de partícula fina, por ejemplo, menor que 0.075 mm.

La mezcla de materia prima refractaria de la presente invención no incluye grafito. Por lo tanto, especialmente la mezcla mezclada con una pequeña cantidad del polvo de fuente de carbono carece de un efecto de deslizamiento del grafito en las partículas de materia prima durante el tiempo de moldeo por lo que se deteriora la propiedad de relleno de las mismas. Por consiguiente, debido a que la magnesia que tiene un diámetro de partícula menor que 0.075 mm puede influir significativamente en la propiedad de relleno durante el tiempo de moldeo y además en la propiedad de sinterización durante el tiempo de uso, el control de la cantidad de la misma es muy importante. Es decir, en la mezcla de materia prima refractaria, cuando la cantidad de magnesia que tiene un diámetro de partícula menor que 0.075 mm es menor que el 3.0 % en masa, los huecos en la estructura del ladrillo no se llenan suficientemente, lo que conduce a un aumento de la porosidad. Cuando la cantidad de magnesia que tiene un diámetro de partícula menor que 0.075 mm es mayor que el 10.0 % en masa, la propiedad de relleno después del moldeo se vuelve deficiente, lo que conduce a un aumento de la porosidad; y además, debido a una gran cantidad de polvos finos, se facilita la sinterización, lo que conduce a un aumento del módulo elástico. Para obtener una resistencia a la corrosión suficiente, la magnesia que tiene un diámetro de partícula de 0.075 mm o más y menor que 5 mm se usa con una cantidad del 87.0 % o más en masa y el 96.0 % o menos en masa.

En la mezcla de materia prima refractaria, cuando la relación en masa de la magnesia que tiene un diámetro de partícula de 1 mm o más y menor que 5 mm a la magnesia que tiene un diámetro de partícula de 0.075 mm o más y menor que 1 mm (masa de la magnesia que tiene un diámetro de partícula de 1 mm o más y menor que 5 mm / masa de la magnesia que tiene un diámetro de partícula de 0.075 mm o más y menor que 1 mm) se hace a 1.66 o más y 2.34 o menos, se puede obtener una porosidad baja y un módulo elástico bajo; y además, cuando la relación en masa se hace a 1.85 o más y 2.20 o menos, se puede obtener una porosidad más baja además y un módulo de elasticidad

más bajo además. Cuando la relación en masa es menor que 1.66 la porosidad y el módulo de elasticidad son demasiado altos; y cuando la relación en masa es mayor que 2.34 la porosidad es demasiado alta. En general, cuando la estructura se densifica, el módulo de elasticidad aumenta. Sin embargo, los autores de la presente invención encontraron que cuando la relación en masa se hizo en el intervalo de 1.66 o más y 2.34 o menos, tanto la densificación de la estructura como la disminución del módulo elástico podrían satisfacerse simultáneamente.

Por consiguiente, debido a que la estructura del ladrillo de magnesia-carbono de la presente invención está densificada, la porosidad aparente del mismo después de haber sido sometido al tratamiento térmico en atmósfera reductora a 1400°C durante 3 horas es del 8.0 % o menos. Por lo tanto, se puede obtener el ladrillo de magnesia-carbono con una resistencia a la corrosión extremadamente buena.

En la mezcla de materia prima refractaria de la presente invención, con el objetivo de lograr un efecto de densificación adicional de la estructura, se puede añadir silicio (silicio metálico). La cantidad de adición del mismo es suficiente que sea el 0.2 % o más en masa y el 1.0 % o menos en masa como cantidad total con aluminio y/o aleación de aluminio, o el 0.5 % o menos en masa cuando está solo. Cuando se usa silicio fino con un diámetro de partícula menor que 0.045 mm, el efecto de densificación de la estructura se puede expresar de manera más eminente. Cuando la cantidad de adición es mayor que esta cantidad, se forman cada vez más sustancias de bajo punto de fusión en el ladrillo de magnesia-carbono, lo que provoca el deterioro de la resistencia a la corrosión y conduce a una disminución de la durabilidad del mismo.

[Efectos ventajosos de la invención]

El ladrillo de magnesia-carbono de la presente invención no incluye grafito y, sin embargo, tiene una excelente resistencia al desconchado y a la corrosión, de modo que puede usarse sin problemas en un horno convertidor, una instalación de fundición secundaria y similares. Como resultado, no solo se puede suprimir la pérdida de calor y la captación de carbón, sino que también se puede mejorar la durabilidad del horno.

[Breve descripción del dibujo]

[Fig. 1] Esto ilustra una relación entre la resistencia a la corrosión del ladrillo de magnesia-carbono y la porosidad aparente del mismo después de haber sido sometido al tratamiento térmico en atmósfera reductora a 1400°C durante 3 horas.

[Descripción de las realizaciones]

La magnesia que se va a usar en la mezcla de materia prima refractaria en la presente invención puede ser cualquiera de una magnesia fundida y una magnesia sinterizada o ambas. Su composición no está particularmente restringida; sin embargo, para obtener una resistencia a la corrosión adicionalmente mejorada, se puede usar magnesia que tenga una alta pureza de MgO. Por lo tanto, la pureza del MgO puede ser, por ejemplo, del 96 % o más, o incluso del 98 % o más.

La brea y el negro de carbón se usan para mejorar la resistencia al desconchado, en donde los que se usan generalmente en el ladrillo de magnesia-carbono o similares pueden usarse sin problemas. La brea se puede usar en forma de polvo o como una solución obtenida disolviéndola en un disolvente.

El aluminio, la aleación de aluminio y el silicio se usan para mejorar la resistencia a la oxidación así como para densificar la estructura, en donde pueden usarse sin problemas los que se usan generalmente en los ladrillos de magnesia-carbono o similares.

Aparte de magnesia, brea y/o negro de carbón, aluminio y/o aleación de aluminio y silicio, una materia prima generalmente usada como materia prima del ladrillo de magnesia-carbono puede usarse sin un efecto adverso en la medida en que la cantidad del mismo sea el 5 % o menos en masa. Específicamente, se puede usar un metal que no sea aluminio, aleación de aluminio y silicio, así como fibras, vidrios y similares.

El ladrillo de magnesia-carbono de la presente invención se puede producir mediante un método general para producir un ladrillo de magnesia-carbono. Es decir, el ladrillo de magnesia-carbono de la presente invención se puede obtener añadiendo un aglutinante orgánico a la mezcla de materia prima refractaria seguido de amasado, moldeado y tratamiento térmico.

Con respecto al aglutinante orgánico, se pueden usar aglutinantes orgánicos usados en un ladrillo de magnesia-carbono habitual; por ejemplo, se puede usar una resina de furano, una resina fenólica o similares. Además, el aglutinante orgánico se puede usar en cualquier forma, tal como en forma de polvo, una forma líquida en la que el aglutinante se disuelve en un disolvente adecuado, o una forma mixta de la forma líquida y la forma de polvo. Los métodos y condiciones de amasado, moldeado y tratamiento térmico siguen los que se usan en los métodos generales de producción del ladrillo de magnesia-carbono. Por ejemplo, la temperatura del tratamiento térmico se puede hacer en el intervalo de 150°C a 400°C.

El ladrillo de magnesia-carbono de la presente invención obtenido de la manera descrita anteriormente se puede usar como material de revestimiento de un horno para el tratamiento de un metal fundido, tal como un horno convertidor,

un horno eléctrico, una cuchara o un horno de desgasificación al vacío. Este ladrillo es especialmente adecuado para el uso en el que la captación de carbón es problemática, por lo tanto, para el uso en un horno de desgasificación al vacío como RH.

[Ejemplos]

- 5 Se añadió una cantidad apropiada de resina fenólica como aglutinante orgánico a la mezcla de materia prima refractaria descrita en la tabla 1. A continuación, después de que la mezcla así obtenida se amasó y luego se moldeó mediante una prensa de aceite a una forma de 230 mm × 114 mm × 100 mm, se sometió a un tratamiento térmico (tratamiento de secado) a la temperatura máxima de 250°C con un período de mantenimiento de 5 horas. A partir de esto, se cortaron especímenes para medir las propiedades físicas, y luego, se midieron la porosidad aparente y el
- 10 módulo elástico de la velocidad sónica; y también se evaluó la resistencia a la corrosión.

[Tabla 1]

		Ejemplo																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Magnesia	1 mm o más y menor que 5 mm	61.0	61.0	61.0	56.3	58.3	61.3	62.3	63.3	62.0	61.3	61.3	60.1	61.9	61.7	61.3	61.0	60.9	60.6
	0.075 mm o más y menor que 1 mm	34.5	29.5	27.5	34.0	32.0	29.0	28.0	27.0	29.2	29.0	29.0	29.2	29.0	29.0	29.0	29.0	29.0	29.0
	Total de 0.075 mm o más y menor que 5 mm	95.5	90.5	88.5	90.3	90.3	90.3	90.3	90.3	91.2	90.3	90.3	89.3	90.9	90.7	90.3	90.0	89.9	89.6
	Menor que 0.075 mm	3.0	8.0	10.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
Negro de carbón		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.1	1.0		1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Brea		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5			1.0	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.7	0.7
Al (diámetro de partícula: menor que 0.075 mm)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.1	0.3	0.7	1.0	0.5	
Aleación Al-Mg (diámetro de partícula: menor que 0.075 mm)																			0.5
Si (diámetro de partícula: menor que 0.045 mm)					0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2					0.2	0.2
B ₂ C																		0.2	0.5
Total de componentes		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Relación en masa de magnesia que tiene un diámetro de partícula de 1 mm o más y menor que 5 mm a magnesia que tiene un diámetro de partícula de 0.075 mm o más y menor que 1 mm		1.77	2.07	2.22	1.66	1.82	2.11	2.23	2.34	2.12	2.11	2.11	2.06	2.13	2.13	2.11	2.10	2.10	2.09
Total de Si, Al y aleación de Al		0.5	0.5	0.5	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.1	0.3	0.7	1.0	0.7	0.7
Porosidad aparente, %		7.9	7.7	7.5	7.6	7.4	7.3	7.3	7.5	7.3	7.4	7.4	7.7	7.9	7.8	7.5	8.0	6.6	6.7
Módulo elástico de velocidad sónica/GPa		36	42	48	58	57	55	55	52	72	57	56	58	30	38	46	65	62	72
Índice de resistencia a la corrosión		140	145	150	152	158	165	168	154	142	138	136	130	139	141	152	137	170	178

		Ejemplo comparativo										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Magnesia	1 mm o más y menor que 5 mm	62.0	57.0	57.0	51.0	65.3	62.3	56.0	61.6	60.4	62.2	62.2
	0.075 mm o más y menor que 1 mm	34.0	28.0	26.5	39.3	25.0	29.0	34.0	29.0	29.0	29.0	29.0
	Total de 0.075 mm o más y menor que 5 mm	96.0	85.0	83.5	90.3	90.3	91.3	90.0	90.6	89.4	91.2	91.2
	Menor que 0.075 mm	1.0	10.0	15.0	8.0	8.0	8.0	7.0	8.0	8.0	6.0	4.0
Grafito en escamas, %											1.0	3.0
Negro de carbón, %		1.0	1.0	0.5	0.5	0.5	0.0	1.2	0.7	0.7	0.5	0.5
Brea, %		1.0	1.0	0.5	0.5	0.5	0.0	1.1	0.7	0.7	0.6	0.6
Al (diámetro de partícula: menor que 0.075 mm), %		0.5	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.0	1.2	0.5	0.5
Si (diámetro de partícula: menor que 0.045 mm), %		0.5	1.0		0.2	0.2	0.2	0.2			0.2	0.2
B ₂ C			1.0									
Total de componentes		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Relación en masa de magnesia que tiene un diámetro de partícula de 1 mm o más y menor que 5 mm a magnesia que tiene un diámetro de partícula de 0.075 mm o más y menor que 1 mm		1.82	2.04	2.15	1.30	2.61	2.15	1.65	2.12	2.08	2.14	2.14
Total de Si, Al y aleación de Al		1.0	2.0	0.5	0.7	0.7	0.7	0.7	0.0	1.2	0.7	0.7
Porosidad aparente, %		8.8	8.2	9.0	9.1	8.9	6.9	9.3	9.06	9.2	8.5	8.3
Módulo elástico de velocidad sónica/GPa		31	90	95	98	56	97	34	24	84	36	24
Índice de resistencia a la corrosión		100	108	95	110	98	141	87	80	82	98	93

En la medición de la porosidad aparente, se enterró un espécimen con la forma de 50 mm x 50 mm x 50 mm en un polvo de coque; luego, después de calentarlo a 1400°C en un horno eléctrico y mantenerlo a esta temperatura durante 3 horas, se dejó enfriar de forma natural. A continuación, se midió la porosidad aparente según JIS R 2205 usando queroseno como disolvente. Se considera que a medida que la porosidad es menor, el ladrillo es más denso, por lo que es más eficaz en la mejora de la resistencia a la corrosión.

En la medición del módulo elástico de la velocidad sónica, de la misma manera que se midió la porosidad aparente, se enterró un espécimen con la forma de 20 mm x 20 mm x 80 mm en un polvo de coque; luego, después de calentarlo a 1400°C en un horno eléctrico y mantenerlo a esta temperatura durante 3 horas, se dejó enfriar de forma natural. A continuación, el módulo de elasticidad se obtuvo midiendo una velocidad sónica en una dirección que no había sido aplicada con presión en el momento de moldear el espécimen. Se consideró que la resistencia al desconchado era buena cuando el módulo elástico era 72 GPa o menos.

La resistencia a la corrosión se evaluó con una prueba de corrosión rotatoria. En la prueba de corrosión rotatoria, se trató una superficie interior de un tambor que tenía un eje de rotación horizontal con un ladrillo de muestra para revestimiento. Se cargó una bala en el tambor y luego se calentó para corroer una superficie del ladrillo. Se usó un quemador de oxígeno-propano como fuente de calor con la temperatura de prueba de 1700°C; la composición de las balas era el 30 % en masa de CaO, el 30 % en masa de SiO₂, el 20 % en masa de Al₂O₃ y el 20 % en masa de FeO + Fe₂O₃, en donde la carga y descarga de la bala se repitieron cada 30 minutos durante 10 veces. Después de la prueba, se midió el tamaño máximo de la parte erosionada de cada ladrillo (tamaño restante del ladrillo); y la resistencia a la corrosión se expresó como el índice de resistencia a la corrosión en el que el tamaño restante del ladrillo en el «ejemplo comparativo 1» de la tabla 1 se consideró como 100, lo que indica que la resistencia a la corrosión es mejor cuanto mayor es el índice de resistencia a la corrosión.

En el ejemplo 1 al ejemplo 3, el contenido de magnesia que tiene un diámetro de partícula menor que 0.075 mm en la mezcla de materia prima refractaria se cambió dentro del intervalo de la presente invención. En todos ellos, la porosidad aparente fue baja, la resistencia a la corrosión fue buena y el módulo elástico fue bajo.

Por otro lado, en el ejemplo comparativo 1, el contenido de magnesia que tiene un diámetro de partícula menor que 0.075 mm fue del 1.0 % en masa, es decir, menor que el valor límite inferior del mismo, lo que condujo al hueco con un relleno insuficiente; así, aumentó la porosidad aparente y disminuyó la resistencia a la corrosión. En el ejemplo comparativo 2, la magnesia que tiene un diámetro de partícula de 0.075 mm o más y menor que 5 mm era el 85.0 % en masa, es decir, menor que el valor límite inferior de la misma, lo que conduce a una disminución de la propiedad de relleno después del moldeo; así, aumentó la porosidad aparente y disminuyó la resistencia a la corrosión. En el ejemplo comparativo 3, la magnesia que tiene un diámetro de partícula menor que 0.075 mm fue del 15.0 % en masa, es decir, mayor que el valor límite superior de la misma, y la magnesia que tiene un diámetro de partícula de 0.075 mm o más y menor que 5 mm fue el 83.5 % en masa, es decir, menor que el valor límite inferior, lo que conduce a una disminución de la propiedad de relleno después del moldeo; así, aumentó la porosidad aparente y disminuyó la resistencia a la corrosión. Además, el contenido de los polvos finos que tenían un diámetro de partícula menor que 0.075 mm era tan grande que se facilitó la sinterización, lo que condujo a un aumento del módulo elástico.

En el ejemplo 4 al ejemplo 8, la relación en masa de la magnesia que tiene un diámetro de partícula de 1 mm o más y menor que 5 mm a la magnesia que tiene un diámetro de partícula de 0.075 mm o más y menor que 1 mm se cambió dentro del intervalo de la presente invención. En todos ellos, la porosidad aparente fue baja, la resistencia a la corrosión fue buena y el módulo elástico fue bajo y se mantuvo adecuadamente. Además, en el ejemplo 4 al ejemplo 8, se añadió silicio de modo que la porosidad disminuyó aún más. Es decir, al comparar el ejemplo 2 y el ejemplo 6, ambos con aproximadamente la misma relación en masa, en el ejemplo 6 en el que se añadió silicio la porosidad aparente fue menor y la resistencia a la corrosión fue mayor. Además, en los ejemplos 4 y 8, las relaciones en masa fueron 1.66 y 2.34, respectivamente, es decir, fuera del intervalo preferido (1.85 o más y 2.20 o menos), de modo que las porosidades de las mismas fueron ligeramente mayores que las de los ejemplos 5 a 7.

Por otro lado, la relación en masa en el ejemplo comparativo 4 fue 1.30, es decir, menor que el valor límite inferior del mismo, de modo que la porosidad aumentó, lo que condujo a una disminución de la resistencia a la corrosión y un aumento significativo del módulo elástico. La relación en masa en el ejemplo comparativo 5 fue 2.61, es decir, mayor que el valor límite superior del mismo, de modo que la porosidad aumentó significativamente, lo que condujo a una disminución de la resistencia a la corrosión.

En el ejemplo 9 al ejemplo 12, la cantidad de adición de brea y/o negro de carbón se cambió dentro del intervalo de la presente invención. En todos ellos, la porosidad aparente fue baja, la resistencia a la corrosión fue buena y el módulo elástico fue bajo. En el ejemplo 10, solo se añadió el negro de carbón con la cantidad del 1 % en masa, y en el ejemplo 11 solo se añadió la brea con la cantidad del 1 % en masa; en estos ejemplos, la porosidad fue ligeramente mayor y también el módulo elástico fue mayor, en comparación con el ejemplo 6 en el que el negro de carbón y la brea se añadieron con una cantidad del 0.5 % en masa cada uno. Sin embargo, en el ejemplo 10 y en el ejemplo 11 se suprimió el aumento de la porosidad añadiendo un 0.2 % en masa de silicio.

Por otro lado, en el ejemplo comparativo 6 no se añadieron el negro de carbón y la brea, de modo que el módulo elástico aumentó significativamente. En el ejemplo comparativo 7, la cantidad total de adición de negro de carbón y

brea fue el 2.3 % en masa, es decir, mayor que el valor límite superior del mismo de la presente invención, de modo que la porosidad aumentó significativamente, lo que condujo a una disminución de la resistencia a la corrosión.

- En el ejemplo 13 al ejemplo 16, la cantidad de adición de aluminio se cambió dentro del intervalo de la presente invención; y así, la porosidad aparente fue baja, la resistencia a la corrosión aumentó y el módulo elástico disminuyó.
- 5 En el ejemplo 6 en el que se añadieron aluminio y silicio con una cantidad total del 0.7 % en masa, la porosidad fue menor, lo que condujo a un aumento de la resistencia a la corrosión en comparación con el ejemplo 15 en el que solo se añadió aluminio en una cantidad del 0.7 % en masa. En el ejemplo 16, la cantidad de adición de aluminio fue del 1.0 % en masa, es decir, fuera del intervalo preferido (el 0.1 % o más en masa y el 0.7 % o menos en masa), de modo que la porosidad fue ligeramente mayor que la de los ejemplos 13 a 15.
- 10 Por otro lado, en el ejemplo comparativo 8 en el que no se añadió aluminio, la estructura no se densificó de modo que la porosidad aparente aumentó, lo que condujo a una disminución de la resistencia a la corrosión. En el ejemplo comparativo 9, en el que la cantidad de adición de aluminio fue del 1.2 % en masa, es decir, mayor que el valor límite superior del mismo de la presente invención; y así, aumentó la porosidad de modo que disminuyó la resistencia a la corrosión y aumentó el módulo elástico.
- 15 En el ejemplo 17 en el que se añadieron el 0.2 % en masa de silicio y el 0.2 % en masa de carburo de boro como antioxidante, y en el ejemplo 18 en el que el 0.2 % en masa de silicio, el 0.5 % en masa de una aleación de Al-Mg (contenido de Al del 50 % en masa) y el 0.5 % en masa de carburo de boro como antioxidante. En estos ejemplos se podría lograr una disminución adicional de la porosidad, así como un aumento de la resistencia a la corrosión en comparación con el ejemplo 5.
- 20 En el ejemplo comparativo 10 y el ejemplo comparativo 11 en los que se añadió grafito en escamas al 1.0 % en masa y al 3.0 % en masa, respectivamente, las porosidades fueron mayores de modo que las resistencias a la corrosión fueron menores, en comparación con todos los ejemplos.
- La pared lateral de un recipiente inferior de RH se trató con el ladrillo del ejemplo 6 o el ladrillo del ejemplo comparativo 4 para el revestimiento, y luego, se usaron 350 veces (ch) cada uno; a continuación, los ladrillos después de haber sido usados fueron recuperados y revisados. En el ladrillo del ejemplo 6, no hubo grietas, lo que indica que se usó muy bien con una tasa de pérdida por erosión de 1.1 mm/ch. En el ladrillo del ejemplo comparativo 4, había grietas y exfoliación con una tasa de pérdida por erosión de 2.3 mm/ch.
- 25 En la fig. 1, se muestra una relación entre la resistencia a la corrosión de los ladrillos de magnesita-carbono de los ejemplos y ejemplos comparativos y la porosidad aparente de los mismos después de haber sido sometidos al tratamiento térmico en atmósfera reductora a 1400°C durante 3 horas. Puede verse que en los ladrillos de magnesita-carbono de los ejemplos, las porosidades aparentes fueron del 8.0 % o menos, teniendo de ese modo buenas resistencias a la corrosión. Por otro lado, en los ejemplos comparativos, se puede ver que las porosidades aparentes fueron mayores que el 8.0 %, con lo que se redujeron significativamente las resistencias a la corrosión, excepto en el ejemplo comparativo 6. Cabe señalar aquí que debido a que en el ejemplo comparativo 6 no se usó el negro de carbón y/o la breá, la resistencia al desconchado del mismo no estaba en un nivel de uso práctico.
- 30
- 35

REIVINDICACIONES

1. Un ladrillo de magnesía-carbono, obteniéndose el ladrillo de magnesía-carbono añadiendo un aglutinante orgánico a una mezcla de materia prima refractaria seguido de amasado, moldeado y tratamiento térmico a una temperatura de 150°C a 400°C, en donde
- 5 en la mezcla de materia prima refractaria se incluye una brea y/o un negro de carbón con una cantidad total del 0.1 % o más en masa y el 2.0 % o menos en masa, se incluye aluminio y/o aleación de aluminio con una cantidad total del 0.1 % o más en masa y el 1.0 % o menos en masa, se incluye una magnesía que tiene un diámetro de partícula menor que 0.075 mm con una cantidad del 3.0 % o más en masa y el 10.0 % o menos en masa, y se incluye una magnesía que tiene un diámetro de partícula de 0.075 mm o más y menor que 5 mm con una cantidad del 87.0 % o más en masa y el 96.0 % o menos en masa, pero no se incluye grafito; y una relación en masa de una magnesía que tiene un diámetro de partícula de 1 mm o más y menor que 5 mm a una magnesía que tiene un diámetro de partícula de 0.075 mm o más y menor que 1 mm es 1.66 o más y 2.34 o menos;
- 10 y una porosidad aparente del mismo cuando se somete a un tratamiento térmico en una atmósfera reductora a 1400°C durante 3 horas es del 8.0 % o menos.
- 15 2. El ladrillo de magnesía-carbono de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en la mezcla de materia prima refractaria tanto la brea como el negro de carbón se usan juntos.
3. El ladrillo de magnesía-carbono de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde en la mezcla de materia prima refractaria la brea y/o el negro de carbón se incluyen con una cantidad total del 0.2 % o más en masa y el 1.4 % o menos en masa.
- 20 4. El ladrillo de magnesía-carbono de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde en la mezcla de materia prima refractaria el aluminio y/o la aleación de aluminio se incluyen con una cantidad total del 0.1 % o más en masa y el 0.7 % o menos en masa.
5. El ladrillo de magnesía-carbono de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde en la mezcla de materia prima refractaria la relación en masa de la magnesía que tiene un diámetro de partícula de 1 mm o más y menor que 5 mm a la magnesía que tiene el diámetro de partícula de 0.075 mm o más y menor que 1 mm es 1.85 o más y 2.20 o menos.
- 25 6. El ladrillo de magnesía-carbono según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde en la mezcla de materia prima refractaria se usa silicio con una cantidad total que incluye el aluminio y/o la aleación de aluminio que es del 0.2 % o más en masa y del 1.0 % o menos en masa.
- 30 7. Un método para producir un ladrillo de magnesía-carbono, en donde se añade un aglutinante orgánico a una mezcla de materia prima refractaria seguido de amasado, moldeado y tratamiento térmico a una temperatura de 150°C a 400°C, incluyendo la mezcla de materia prima refractaria, sin incluir grafito, brea y/o negro de carbón con una cantidad total del 0.1 % o más en masa y el 2.0 % o menos en masa, aluminio y/o aleación de aluminio con una cantidad total del 0.1 % o más en masa y el 1.0 % o menos en masa, y una magnesía que tiene un diámetro de partícula menor que 0.075 mm con una cantidad del 3.0 % o más en masa y el 10.0 % o menos en masa, y una magnesía que tiene un diámetro de partícula de 0.075 mm o más y menor que 5 mm con un cantidad del 87.0 % o más en masa y el 96.0 % o menos en masa; y una relación en masa de una magnesía que tiene un diámetro de partícula de 1 mm o más y menor que 5 mm a una magnesía que tiene un diámetro de partícula de 0.075 mm o más y menor que 1 mm es 1.66 o más y 2.34 o menos.
- 35

[Fig. 1]

