



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 562**

51 Int. Cl.:

**F27D 1/00** (2006.01)

**C03B 5/43** (2006.01)

**C04B 35/66** (2006.01)

**B22D 41/02** (2006.01)

**C21C 7/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05018796 .2**

96 Fecha de presentación : **30.08.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1760419**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.03.2007**

54

Título: **Procedimiento para la fabricación de un producto cerámico refractario.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**21.10.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**21.10.2011**

73

Titular/es: **REFRACTORY INTELLECTUAL  
PROPERTY GmbH & Co. KG.  
Wienerbergstrasse 11  
1100 Wien, AT**

72

Inventor/es: **Djuricic, Boro y  
Reiterer, Franz**

74

Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 366 562 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

Procedimiento para la fabricación de un producto cerámico refractario.

5 Productos, en particular masas y piezas preformadas, que durante la utilización de acuerdo con las disposiciones presentan propiedades refractarias, se utilizan en particular en dispositivos para el alojamiento, el tratamiento y/o el paso a través masas fundidas. Las masas fundidas de este tipo pueden ser masas fundidas de acero (masas fundidas de hierro), masas fundidas que no son de hierro (como masas fundidas de cobre) aunque también masas fundidas de vidrio o masas fundidas de roca, presentando estas masas fundidas, usualmente, temperaturas comprendidas entre 1.000 °C y 2.000 °C.

El concepto de "refractario" significa al mismo tiempo que los productos presentan, a lo largo de un período de tiempo técnicamente relevante, un tiempo de resistencia técnicamente suficiente frente a la masa fundida.

15 De manera correspondiente se concentran las exigencias impuestas al material refractario al fuego, con el cual son revestidos los dispositivos (unidades) correspondientes tales como crisoles o cubetas de fusión, en una gran resistencia a la temperatura, una larga duración así como diferentes propiedades mecánicas, por ejemplo el módulo de elasticidad. Esto es válido, análogamente, para material refractario, el cual se utiliza como los denominados productos funcionales. Los productos funcionales son productos cerámicos refractarios los cuales, además de las propiedades mencionadas, cumplen otras tareas. A ellos pertenecen: productos para el transporte y para el paso de una masa fundida (tales como tubos, canales), productos para la regulación/control de una corriente de masa fundida (tales como placas correderas, tapones de obturación, diques de artesa de colada), productos los cuales ofrecen una protección contra impacto (tales como placas de desviación, protectores antichoque) o productos para el paso a través de medios de tratamiento (como dispositivos de circulación de gas).

25 Con frecuencia, un buen comportamiento frente a la corrosión, una elevada resistencia al cambio de temperatura o una buena protección contra la oxidación juegan un papel esencial para los productos de este tipo.

30 En combinación con óxidos refractarios (tales como MgO o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se puede, mediante adición de carbono (C), mejorar la resistencia frente a la corrosión de productos refractarios con respecto a escorias de procesamiento (en especial escorias metalúrgicas). Mediante la adición de aditivos que inhiben la oxidación (los denominados antioxidantes) en el material refractario al fuego se puede reducir la tendencia a la oxidación del carbono.

35 Como se ha explicado en relación con el comportamiento frente a la corrosión, se concentra el desarrollo de nuevos materiales refractarios sobre todo en la mejora de la durabilidad de los productos.

Esto es válido tanto para masas monolíticas y para piezas formadas, y ello no solo para productos de este tipo, los cuales sirven como revestimiento de paredes, fondos y techos de recipientes de fusión correspondientes, sino también para los productos funcionales mencionados.

40 El documento EP 1 541 259 A1 y el EP 0 472 350 A1 contienen cada uno la propuesta de proteger CaO en un producto refractario, en primer lugar mediante una superficie de carbonato temporal frente a la hidratación. Tras una descomposición condicionada térmicamente del carbonato de calcio en CaO y CO<sub>2</sub> el CaO, que vuelve a estar libre del material refractario, debe reaccionar con el Al<sub>2</sub>O (una contaminación indeseada) de una masa fundida de metal para dar aluminatos de calcio poco fusibles y formar una película lubricante sobre el lado interior de los productos refractarios al fuego, el cual puede ser lavado a continuación fácilmente por la masa fundida de metal que circula por delante.

50 La invención se libera de estos perfiles que están atascados desde hace décadas. La idea central de la invención es estructurar productos refractarios del tipo mencionado de tal manera que los productos se puedan utilizar de manera activa en el correspondiente proceso de procedimiento. El material refractario se convierte en un componente de la técnica del procedimiento. Con la ayuda del material refractario se pueden ajustar u optimizar la calidad y las propiedades de la masa fundida así como la calidad y las propiedades del objeto fabricado a partir de la masa fundida. El recipiente de fusión/tratamiento (denominado dispositivo a continuación) se convierte, gracias al papel activo del producto refractario, en una especie de reactor para el ajuste de la masa fundida y de los objetos fabricados a partir de ella.

60 Como se explica a continuación con detalle, se puede utilizar el producto refractario según la invención, con la adaptación correspondiente, por ejemplo como distribuidor para la introducción de metales de aleación en una masa fundida de metal o como compañero de reacción en una masa fundida de vidrio, para modificar la masa fundida correspondiente de manera selectiva (de forma deseada) en cuanto a su composición y, en su caso, en cuanto a sus propiedades.

65 El material refractario debe conservar las funciones que ha tenido hasta ahora, por ejemplo como material de revestimiento en recipientes de fusión correspondientes; al material refractario se le asignan sin embargo además tareas completamente nuevas.

Para ello, el material refractario es adaptado y ello ya durante la fabricación y teniendo en cuenta los parámetros de la técnica de procesamiento de la utilización posterior. Esto se explica sobre la base de un ejemplo:

5 En una cuchara de acero, la cual debe ser revestida con productos refractarios, debe tratarse metalúrgicamente una masa fundida de acero. El "análisis real" de la masa fundida de acero que se encuentra en el dispositivo difiere del "análisis teórico". Por ejemplo, los contenidos de los componentes de aleación Co (cobalto), Mn (manganeso) y/o Ce (cerio) son demasiado pequeños en la masa fundida.

10 Según el estado de la técnica, el suministro de estos metales de aleación que faltan tiene lugar, por ejemplo, a través de los denominados alambres de aleación, como se describen en el documento DE 29 48 636 A1. La fabricación de estos alambres de aleación es costosa. La introducción de los alambres en la masa fundida representa una etapa adicional del procedimiento. Con la ayuda de un alambre se pueden introducir los componentes de aleación que faltan únicamente en unos lugares concretos en la masa fundida.  
15 Correspondientemente compleja es la necesaria distribución posterior en la masa fundida (en el baño de fusión).

Otro procedimiento conocido consiste en lanzar los componentes de aleación que faltan en forma de polvo sobre el baño de fusión. En este caso, aparece el problema de que una gran parte se queda colgada en la escoria, la cual cubre la masa fundida. No es posible una dosificación y distribución homogénea en la masa fundida.

20 La invención prescinde de una intervención separada en el proceso del procesamiento en marcha. Los componentes que faltan de la masa fundida se pueden proporcionar, según la invención, desde el material refractario (que de todos modos es necesario que está presente). Se modifica la composición química original de la masa fundida.

25 Al mismo tiempo, tiene lugar una adaptación específica del material refractario del producto al caso de utilización correspondiente. El "caso de utilización" puede referirse a una única masa fundida concreta en un dispositivo concreto. El caso de utilización puede afectar, sin embargo, también a condiciones de contorno y propiedades típicas de masas fundidas determinadas en dispositivos correspondientes. El producto puede ser adaptado correspondientemente de tal manera que se tengan en cuenta, en su totalidad o de forma parcial, variaciones en los  
30 componentes y en las cantidades de los componentes de la masa fundida.

En esta medida, la invención se refiere en su forma de realización más general a un procedimiento para la fabricación de un producto cerámico según la reivindicación 1 ó 2.

35 La invención se aplica en la fabricación del producto refractario y ello teniendo en cuenta las propiedades y la composición de la masa fundida, con la cual entra en contacto el producto durante la utilización.

En el relleno se añade, de manera selectiva, un componente de relleno que forma un componente en el producto refractario, el cual durante la utilización (en contacto con la masa fundida) es liberado desde el producto a la masa  
40 fundida, para aumentar la proporción de este componente en la masa fundida.

Al mismo tiempo, el material refractario se puede utilizar proporcionalmente. El desgaste del producto es ajustado, de manera específica a la utilización, de tal manera que durante una carga de masa fundida accede, desde el material refractario erosionado y/o corroído, la cantidad deseada del (de los) componente(s) deseados a la masa  
45 fundida.

El fabricante del producto puede recibir informaciones concretas acerca de los análisis reales y teóricos de por lo menos una masa fundida, la cual entra en contacto con el producto. Estas informaciones pueden proceder de la empresa en la cual se utilizan los productos. Pueden ser suministradas o evaluadas también por un laboratorio  
50 externo. El fabricante del producto puede ajustar la receta del producto después de manera específica para la carga o de tal manera que determinados componentes básicos, que se necesitan para varios casos de utilización, se suministren en una cantidad y/o una preparación determinada. Por ejemplo, se puede introducir un metal de aleación determinado, en una cantidad determinada, en el relleno, el cual falta usualmente en masas fundidas de un tipo determinado o que está contenido en concentraciones demasiado pequeñas. Estos pueden ser, por ejemplo,  
55 determinados metales nobles o metales de tierras raras.

La especificación para la fabricación del producto reza del modo siguiente: adición de por lo menos una sustancia en el relleno (en inglés, "batch") de una forma y en una cantidad determinada de tal manera que la masa fundida, con la cual el producto entra en contacto de acuerdo con la utilización, obtenga la variación deseada.

60 La variación de la composición de la masa fundida no solo se puede alcanzar a través del desgaste del material refractario sino también a través de la cesión de sustancias con la ayuda del producto. Durante la fabricación del producto pueden tener lugar, por ejemplo, las variaciones siguientes:

65 El producto es fabricado con una porosidad específica, en especial porosidad abierta, siendo depositadas determinadas sustancias, por ejemplo mediante un tratamiento de impregnación del producto, en el espacio de los

poros del producto.

5 Durante la utilización, se puede variar la temperatura de la masa fundida (por ejemplo se aumenta brevemente la temperatura), para que estas sustancias, que son partes integrantes del producto refractario, se fundan y pasen a la masa fundida. Asimismo pueden iniciarse, a una temperatura aumentada de la masa fundida, determinadas reacciones deseadas entre la masa fundida y el material refractario, para de este modo modificar la masa fundida.

10 El relleno para la fabricación del producto resistente al fuego puede ser adaptado de tal manera que el producto refractario entre, durante la utilización, por lo menos parcialmente en una reacción química con la masa fundida.

15 Las variantes mencionadas en último lugar posibilitan la creación de productos de reacción los cuales son admitidos a continuación, como componentes de aleación, directamente por la masa fundida.

20 Una ventaja importante de la solución según la invención consiste en que con frecuencia está una superficie refractaria grande en contacto con una masa fundida correspondiente, de manera que por ejemplo son transferidos y homogeneizados de manera uniforme a la masa fundida componentes de aleación también en cantidades (concentraciones) muy pequeñas. La invención se utiliza, por ello, en una medida especial en relación con componentes cuyo porcentaje en masa en la masa fundida es  $< 5\%$ , frecuentemente  $< 1\%$  ó  $< 0,1\%$ . La cantidad de corrección (elevación/reducción) es al mismo tiempo en la mayoría de los casos inferior al 1 por ciento en masa, con frecuencia inferior al 0,5 o inferior al 0,1 por ciento en masa y con frecuencia  $< 500$  ó  $< 100$  ppm. Con ello, la invención proporciona posibilidades eficientes de modificar una aleación con cantidades muy pequeñas de sustancias adicionales (también denominado micro-alloying).

25 El suministro de determinadas sustancias (o compuestos) desde el material refractario a la masa fundida se puede llevar a cabo de forma puramente física, gracias a que las piezas preformadas refractarias sean formadas, por ejemplo, con un depósito correspondiente. Este puede ser un espacio hueco en el producto, el cual está en conexión con la masa fundida a través de por lo menos un capilar o un canal. En este depósito pueden estar alojadas las sustancias deseadas. Mediante ajuste de las relaciones de presión correspondientes son cedidas las sustancias que se encuentran en el depósito. La presión se puede ajustar, por ejemplo, a través de la dilatación térmica del material refractario para determinadas temperaturas o mediante una formación de gas selectiva en el producto.

30 Los productos del tipo mencionado deben presentar con frecuencia una duración alta. Si los productos son utilizados, según la invención, como distribuidores o catalizador durante el suministro de determinadas cantidades, en especial pequeñas, de sustancias a la masa fundida, resulta, en utilizaciones determinadas, un grado de desgaste selectivo. Los siguientes ejemplos muestran que esto es posible.

35 En la medida en que se necesiten dosificaciones mayores las sustancias pueden ser integradas en productos refractarios que se desgasten con rapidez, por ejemplo masas monolíticas, las cuales son aplicadas de nuevo a modo de cargas. Dicho con otras palabras: antes del llenado de un dispositivo con masa fundida se aplica sobre el revestimiento un revestimiento monolítico refractario, que contiene las sustancias (componentes) deseadas. Esta capa es consumida en su totalidad o en parte tras el llenado del dispositivo con la masa fundida. La masa del revestimiento refractario, la cantidad de medios de dotado así como el grado de desgaste posterior se pueden calcular previamente, dependiendo de la cantidad de paso de la masa fundida, y se pueden adaptar correspondientemente.

40 Una situación similar se puede alcanzar durante la utilización de placas de desviación o protectores antichoque. Estos productos funcionales protegen el revestimiento refractario de un chorro de metal fundido incidente y conducen la masa fundida. Según la invención, estos elementos de desviación se pueden dotar con determinadas sustancias y se pueden fabricar con un grado de desgaste definido, específico para la utilización. Los cuerpos de desviación se desgastan entonces en un tiempo determinado y ceden, de forma paralela al desgaste, las sustancias deseadas a la masa fundida, donde gracias a la corriente del chorro de metal fundido, son distribuidas de manera uniforme. En este caso, queda clara también la nueva función del material refractario como distribuidor para el suministro de determinados componentes a una masa fundida. Esto es válido, de forma análoga, para la utilización de placas correderas, orificios de descarga, filtros cerámicos, etc.

45 En el caso de las placas correderas se desgasta especialmente rápido una zona situada directamente alrededor de la abertura de paso (para la masa fundida). En el estado de la técnica esta zona se estructuraba de manera que se podía cambiar y/o con una gran resistencia. Según la invención se modifica es especial esta pieza de una placa corredera de tal manera en cuanto a su material, que la masa fundida es modificada de la forma deseada después del contacto con el producto. Se pueden integrar piezas insertadas correspondientes, por ejemplo con la forma de anillos o casquillos, también en la zona de paso de tubos sumergidos, orificios de descarga, toberas de colada y otras piezas, que sirven para el control/regulación de una corriente de masa fundida. Pueden estar previstas varias pisas insertadas en un producto. Con ello, se pueden llevar a cabo simultáneamente diferentes correcciones de la masa fundida. De forma análoga, se pueden utilizar cuerpos cerámicos refractarios de geometría discrecional en un lugar de un dispositivo del tipo mencionado, que entra en contacto con la masa fundida, para servir de este modo como distribuidor para determinadas sustancias o como compañero de reacción para la masa fundida.

Mediante la modificación selectiva del material refractario de los productos se pueden variar masas fundidas con respecto a componentes determinados.

5 Sin excluir con ello otros componentes durante la utilización de la invención, se explican a continuación varios ejemplos, de qué componentes se puede integrar en el material refractario para qué casos de utilización:

En productos para la utilización en contacto con masas fundidas de acero o masas fundidas no de hierro:

- 10 - Metales tales como Al, Ti, Zr, Ni, Mn, Sc, Ce, Nb, V o aleaciones de metales y otros elementos  
 - Óxidos, boruros, nitruros, carburos

15 Según la invención se pueden introducir, a través del material refractario, componentes de aleación en la masa fundida de metal. De este modo, pueden influir de manera positiva metales como Nb, Ti ó V sobre la resistencia del acero y el comportamiento plástico del acero. El Nb sirve también para mejorar las propiedades de las aleaciones, las cuales se utilizan en un entorno corrosivo.

En productos para utilización en contacto con masas fundidas de vidrio:

- 20 - Óxidos, en especial óxidos metálicos, como SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>O, MgO, PbO, CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La invención posibilita, mediante estructuración selectiva del material refractario, influir sobre la calidad del vidrio. Para ello, se modifica la masa fundida de vidrio.

25 El Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puede mejorar la calidad de vidrios ópticos. El CeO<sub>2</sub> sirve para aumentar la transparencia del vidrio. Los aditivos de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mejoran las propiedades de temperatura del vidrio.

30 La utilización de un producto cerámico sirve para la modificación selectiva de la masa fundida y ello mediante la cesión dosificada, específica para la utilización, de por lo menos una sustancia desde el producto a la masa fundida.

35 La composición del producto es ajustada durante la fabricación constantemente en correspondencia con la modificación deseada de la masa fundida. Se forma en cada caso un nuevo producto el cual se diferencia, en cuanto a su composición y/o sus propiedades físicas/mecánicas de un producto del estado de la técnica, que se usa/usaba para utilizaciones iguales.

El nuevo producto ya no tiene únicamente una función de protección pasiva, sino que entra en una interacción químico/metalúrgica regulada/controlada con la masa fundida correspondiente. Se hace referencia a las formas de realización anteriores.

40 En la mayoría de los casos, se tiene en cuenta por cada unidad de tiempo y/o por cada unidad de masa y/o por cada unidad de volumen de masa fundida la cantidad deseada de componente(s), que es(son) admitida(s) y/o cedida(s) por la masa fundida.

45 En el caso de procesos de fusión discontinuos la magnitud puede estar referida a la cantidad de masa fundida por carga.

En procedimientos de fusión continuos las cantidades de los componentes se pueden referir, entre otras cosas, a la cantidad de paso de masa fundida por unidad de tiempo.

50 La invención se refiere a productos los cuales presentan ya durante la fabricación propiedades refractarias así como también a productos que durante la utilización de acuerdo con las disposiciones se convierten en resistentes al fuego. La invención comprende, por ejemplo, productos del tipo indicado a continuación:

- 55 - Ladrillos MgO-C  
 - Masas y piezas preformadas sobre la base de óxido de aluminio  
 - Productos de óxido de circonio  
 - Ladrillos de silicato

en cada caso con aditivos del tipo mencionado.

60 A continuación, se describen algunos posibles ejemplos de utilización.

**Ejemplo A:**

65 En una pila revestida con ladrillos refractarios debe tratarse una masa fundida de vidrio. Una pila de este tipo se hace funcionar usualmente de forma continua, es decir en funcionamiento permanente. Para los cálculos que vienen

a continuación se parte sin embargo, por simplicidad, de un funcionamiento discontinuo.

5 La pila tiene en una vista superior una forma rectangular (5 x 6,67 m de medida interior efectiva entre las paredes refractarias). La altura hasta la que se puede llenar es de 1,0 m. De ello se sigue un volumen efectivo de la pila de 33,33 m<sup>3</sup>. Para un peso específico supuesto de la masa fundida de 3.000 kg/m<sup>3</sup> la pila puede alojar 100.000 kg de masa fundida.

10 La masa fundida está en contacto con las superficie de pared y fondo refractarias (= producto) de la pila, las cuales se calculen en un total de 56,66 m<sup>2</sup>. El revestimiento refractario consta de ladrillos de silicato de circonio cocidos.

15 Se supone que a la masa de vidrio fundida se le tiene que suministrar una cantidad de 5 ppm de una sustancia (en este caso: CeO<sub>2</sub>) a través del desgaste del producto refractario. Referida a 100.000 kg de masa fundida, esto corresponde a una cantidad adicional de 0,5 kg de CeO<sub>2</sub>. Durante la fabricación del producto esto se tiene en cuenta de tal manera que el producto acabado contiene un 1,0 % en peso de CeO<sub>2</sub> en distribución homogénea. De ello se sigue, para un peso específico del material refractario de 4.000 kg/m<sup>3</sup>, que deben ser disueltos 0,0125 m<sup>3</sup> de material refractario y deben ser transferidos a la masa fundida, para transferir la cantidad adicional de CeO<sub>2</sub> deseada a la masa fundida.

20 Esto significa, referido a la superficie de contacto total material refractario/masa fundida de vidrio de 56,67 m<sup>2</sup>, que el material refractario debe retirado en un grosor de 0,00022 m (= 0,22 mm) para introducir 5 ppm de CeO<sub>2</sub> en 100.000 kg de masa fundida. De ello, se sigue además, que después de aproximadamente 450 cargas (cantidad total de masa fundida 45.000.000 kg) resultaría un desgaste total del revestimiento refractario de cerca de 0,1 m (= 100 mm).

25 Si se dosifica la sustancia adicional (CeO<sub>2</sub>) a la concentración diez veces superior en el producto, se reduce el desgaste deseado del producto una potencia de diez hasta 0,02 mm por cada 100.000 kg de masa fundida. Correspondientemente, se alcanzaría un desgaste total tolerable supuesto de aproximadamente unos 100 mm (0,1 m) únicamente después de 4.500 cargas redondas (450.000.000 kg de masa fundida).

30 Es evidente que al mismo tiempo pueden incorporarse (integrarse) también más sustancias adicionales (sustancias de dotación) al material refractario del producto. Para las mismas cantidades el desgaste necesario del material refractario permanece invariable.

35 Una forma de realización alternativa prevé productos sobre la base de óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con adición de óxido de lantano de partícula fina (< 100 µm).

#### Ejemplo B:

40 En este ejemplo de forma de realización se trata de un revestimiento de un horno tubular giratorio para la cocción de clínker de cemento. El horno tubular rotatorio debe tener una longitud efectiva (a lo largo de la cual el material refractario del revestimiento está en contacto con el clínker de cemento) de 10 m y un radio interior efectivo de la mampostería interior del horno refractario de 3 m. De ello resulta una superficie total del producto, el cual entra en contacto con el clínker, de 188,5 m<sup>2</sup>.

45 El concepto de "masa fundida" incluye, según la invención, también sistemas sólido-líquido, como los que aparecen durante la cocción de clínker. En el horno hay siempre, además de las porciones de clínker sólidas, una determinada cantidad de masa fundida.

50 Se supone una cantidad de paso de clínker de 50.000 kg/h. Para un peso específico del clínker de cemento de 2.000 kg/m<sup>3</sup>, resulta un volumen de paso de 25 m<sup>3</sup> de clínker de cemento por hora.

55 Este clínker de cemento debe ser dotado con 5 ppm de sulfato de cinc (II). Este componente sirve como medio auxiliar de molido para el clínker de cemento cocido (EP 0976695 B1). Esto corresponde, referido al clínker de cemento, una cantidad de 0,25 kg/h. Para una cantidad adicional de un 1 % en peso de sulfato de cinc (II) en el material refractario (ladrillo de magnesia-cromita, empapado con una solución de sulfato de cinc (II)) del revestimiento del horno deben ser "consumidos" según esto 25 kg de material refractario por hora, para poder transferir la cantidad deseada de sulfato de cinc (II) al clínker.

60 A partir de ahí se calcula, para un peso específico supuesto del material refractario de 3.000 kg/m<sup>3</sup>, un volumen refractario que hay que consumir de 0,00833 m<sup>3</sup> por cada hora.

65 Esto corresponde, para una superficie total del material refractario de aproximadamente 188,5 m<sup>2</sup>, a un desgaste necesario del material refractario de 0,00004 m/h (= 0,04 mm/h).

La tasa de desgaste necesaria se reduce hasta 0,004 mm por hora para una cantidad adicional del 10 % en peso de sulfato de cinc (II) en el material refractario. En este caso, se supone también una distribución homogénea del medio adicional en el relleno para la fabricación del revestimiento refractario.

En general, cabe indicar que esto no es necesario de forma imprescindible, en especial en el caso de sustancias raras y costosas. Si se parte de que un revestimiento refractario debe presentar constantemente un grosor residual por motivos de seguridad, entonces queda claro que en especial esta parte, orientada hacia la masa fundida, del revestimiento refractario, no tiene que estar dotada con las sustancias adicionales. Durante la fabricación de ladrillos esto se puede conseguir sin más gracias a la introducción en el molde de prensado diferentes rellenos al prensar los ladrillos.

Por lo demás se ha mencionado ya que las capas dotadas según la invención pueden ser aplicadas también como masas monolíticas, por ejemplo sobre un revestimiento duradero, el cual está formado de forma convencional.

### Ejemplo C:

Este ejemplo muestra el ámbito de utilización de masas monolíticas mencionado en último lugar. El punto de partida es una cuchara la cual debe poseer en este caso, idealizada, una forma de cilindro. La cuchara presenta un revestimiento de ladrillos refractarios sobre la base de óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ), que en lo que viene a continuación se designa como revestimiento duradero. Con este revestimiento duradero el radio interior de la cuchara es de 1,23 m, la altura de 3 m. De aquí se calcula una superficie interior del revestimiento duradero de 23,2 m<sup>2</sup>. Más la superficie del fondo de 4,76 m<sup>2</sup> resulta una superficie total del material refractario de aproximadamente 27,96 m<sup>2</sup>.

El volumen efectivo de la cuchara (14,29 m<sup>3</sup>) permite, para un peso específico de la masa fundida de metal de 7.000 kg/m<sup>3</sup>, una admisión de 100.000 kg de masa fundida.

La masa fundida de metal debe ser dotada adicionalmente con en cada caso 250 ppm de los metales de aleación lantano (La) y titanio (Ti).

La invención prevé, en este caso, la utilización de una masa para proyectar por cañón monolítica, la cual es aplicada sobre el revestimiento duradero. El relleno de la masa para proyectar por cañón contiene, además de una matriz de óxido de aluminio y aglutinante, un 15 % en peso del metal de aleación lantano y un 15 % en peso del metal de aleación titanio. Ambos metales se mezclan de manera homogénea a modo de polvo fino (< 100 μm) a los componentes de relleno durante la preparación. Para poder transferir 50 kg (2 x 25 kg) de metales de aleación a la masa fundida hay que consumir correspondientemente 166,67 kg de material refractario. Para un peso específico de la para proyectar por cañón de 3.000 kg/m<sup>3</sup> se calcula un volumen refractario que hay que consumir (calculado para 100.000 kg de masa fundida) de 0,055 m<sup>3</sup>.

Esto corresponde, para la superficie de contacto mencionada de 27,96 m<sup>2</sup> (la cual se supone aquí también para la superficie de contacto de la masa para proyectar por cañón aplicada sobre el revestimiento duradero), a un consumo (retirada) de material refractario de 0,00199 m (= 1,99 mm).

Para una cantidad de aleación necesaria de 100 ppm de cada metal de aleación y una cantidad adicional del 10 % en peso de material refractario de la masa para proyectar por cañón resulta un grado de desgaste necesario de la masa para proyectar por cañón de 1,19 mm calculado para 100.000 kg de masa fundida.

### Ejemplo D:

El punto de partida es la cuchara de colada de acero según el ejemplo C. También la cantidad de la masa fundida deberá quedar invariable con respecto al ejemplo C.

A diferencia del ejemplo C se parte en la presente memoria, sin embargo, de que la masa fundida debe ser dotada con una cantidad de 5 ppm de niobio (Nb). Se necesitan por lo tanto 0,5 kg de niobio por cada 100.000 kg de masa fundida.

Debido a la pequeña cantidad del componente niobio, la cual debe ser transferida desde el producto (material de revestimiento) a la masa fundida de metal, se puede prescindir de la utilización de una masa para proyectar por cañón con gran desgaste. La cantidad de niobio que se necesita puede ser transferida a la masa fundida mediante un desgaste mínimo de la mampostería de ladrillos interior del horno refractario. Para ello el relleno para la fabricación de los ladrillos se ajusta de tal manera que el producto acabado (sobre la base de MgO-C) contiene un 1 % en peso de niobio en forma de partículas finas (< 100 μm) como ferroaleación. Referido a 100.000 kg de masa fundida hay que utilizar entonces 50 kg de material resistente al fuego (ó 0,0167 m<sup>3</sup>, para un peso específico del material refractario de 3.000 kg/m<sup>3</sup>).

Referido a la superficie de contacto total material refractario/masa fundida de acero resulta un consumo de 0,6 mm de material refractario por cada 100.000 kg de masa fundida. Convertido a 100 cargas esto corresponde a una desgaste total del material refractario de aproximadamente 60 mm (= 0,06 m).

Este desgaste total con en cada caso 100 cargas se puede reducir una potencia de 10 (hasta 0,006 m) cuando la

cantidad de niobio en el material refractario se aumenta desde un 1 a un 10 % en peso.

El material refractario puede ser también, por ejemplo, un material de carburo de silicio consolidado con nitruro de silicio.

5 Este ejemplo se puede trasladar esencialmente de manera análoga a la fusión/tratamiento de una aleación que no es de hierro, por ejemplo a una masa fundida de una aleación de aluminio. En este caso el niobio se sustituye por escandio.

10 **Ejemplo E:**

En el marco de un procedimiento para el tratamiento de una masa fundida de acero deben circular 100.000 kg de acero a través de una pieza insertada cilíndrica de  $ZrO_2$  de una tobera de colada hecha de óxido de circonio ( $ZrO_2$ ). El cilindro presenta una altura de 0,2 m y un radio interior de 0,03 m, por consiguiente una superficie de revestimiento interior de  $0,0377 \text{ m}^2$ .

20 Según la invención, esta etapa del procedimiento se aprovecha para alear la masa fundida de metal con 1 ppm de Ti (titanio). Para 100.000 kg de masa fundida se necesitan entonces 0,1 kg de titanio. El relleno para la fabricación del cuerpo cilíndrico se prepara con un 30 % en peso de titanio.

La masa fundida de acero se puede alear con 1 ppm de titanio, cuando se disuelven 0,33 kg de material refractario (=  $0,00011 \text{ m}^3$  de material refractario para un peso específico del material refractario de  $3.000 \text{ kg/m}^3$ ).

25 Referido a la superficie de revestimiento de  $0,0377 \text{ m}^2$  esto corresponde a un consumo del material refractario de  $0,00295 \text{ m}$  (= 2,95 mm).

Para un desgaste técnicamente justificable del material refractario con un grosor de 0,01 m (= 10 mm) esto corresponde aproximadamente a 3 cargas del orden de magnitud mencionado.

30 Una forma de realización prevé una cerámica de  $ZrO_2$  porosa, en la cual el titanio está infiltrado como ferrotitanio.

**En general es válido que:**

35 Por motivos de simplificación no se modificó, en los cálculos anteriores, la magnitud de referencia de la superficie de contacto (superficie de revestimiento) del material refractario. Es evidente que con cada desgaste la superficie de revestimiento aumenta correspondientemente. El desgaste necesario, calculada como volumen, del material refractario conduce a que la profundidad de desgaste del material refractario se haga constantemente menor. Esto aumenta correspondientemente la posible duración del material refractario.

40 Durante la fabricación del producto refractario este efecto puede tenerse en cuenta tecnológicamente de diferentes maneras:

- 45 - Por ejemplo, el grado de desgaste del material refractario se ajusta de forma distinta gracias a que, por ejemplo, la porosidad de la superficie de contacto con la masa fundida desciende en dirección hacia la superficie exterior opuesta y/o aumenta la resistencia.
- Asimismo, es posible aumentar el gradiente de concentración de los componentes mencionados perpendicularmente con respecto a la superficie de contacto con la masa fundida, de manera que en correspondencia con una profundidad de desgaste menor se puede transferir no obstante la misma cantidad del componente deseado a la masa fundida.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la fabricación de un producto cerámico, que es refractario cuando se utiliza de acuerdo con las disposiciones como material de revestimiento o producto funcional de un dispositivo para el alojamiento, el tratamiento y/o el paso de una masa fundida de acero, de una masa fundida que no es de hierro, de una masa fundida de vidrio o de una masa fundida de roca, con las etapas siguientes:
- 10 a) preparación de un relleno cerámico a partir de varios componentes de relleno,
- 15 b) elección y ajuste de por lo menos un componente de relleno de tal manera que este componente de relleno, tras un procesamiento del relleno para obtener el producto, forme en el producto un componente, el cual en caso de contacto conforme a la utilización de la masa fundida con el producto será liberado por el producto a la masa fundida, y
- 20 c) la proporción de este componente en la masa fundida aumenta y las divergencias entre un análisis real y un análisis teórico de la masa fundida retirada del dispositivo, con respecto por lo menos a este componente de la masa fundida, son menores que en la masa fundida suministrada al dispositivo o tratada anteriormente en el dispositivo.
- 25 2. Procedimiento para la fabricación de un producto cerámico, que es refractario cuando se utiliza de acuerdo con las disposiciones como material de revestimiento o producto funcional de un dispositivo para el alojamiento, el tratamiento y/o el paso de una masa fundida de acero, de una masa fundida que no es de hierro, de una masa fundida de vidrio o de una masa fundida de roca, con las etapas siguientes:
- 30 a) preparación de un relleno cerámico de varios componentes de relleno,
- 35 b) elección y ajuste de por lo menos un componente de relleno de tal manera que este componente de relleno, tras un procesamiento del relleno para obtener el producto, forme en el producto un componente, el cual en caso de contacto conforme a la utilización de la masa fundida con el producto entra en una reacción química con la masa fundida y crea por lo menos un producto de reacción, el cual será integrado, a continuación, como componente de aleación directamente por la masa fundida, y
- c) las divergencias entre un análisis real y un análisis teórico de la masa fundida retirada del dispositivo son, con respecto por lo menos a este componente de aleación, menores que en la masa fundida suministrada al dispositivo o tratada con anterioridad en el dispositivo.