

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 193**

51 Int. Cl.:  
**C04B 35/106** (2006.01)  
**B22D 41/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08250550 .4**  
96 Fecha de presentación: **18.02.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2090554**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.08.2009**

54 Título: **Artículo refractario que incorpora una banda de escoria fría**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**10.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**10.10.2012**

73 Titular/es:  
**REFRACTORY INTELLECTUAL PROPERTY  
GMBH & CO. KG  
WIENERBERGSTRASSE 11  
1100 WIEN, AT**

72 Inventor/es:  
**Rogers, Norma Edward;  
Kennedy, David;  
Millar, David y  
Yang, Shibiao**

74 Agente/Representante:  
**BALLESTER CAÑIZARES , Rosalia**

ES 2 388 193 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****ARTÍCULO REFRACTARIO QUE INCORPORA UNA BANDA DE ESCORIA FRÍA**

5 [0001] La presente invención hace referencia a una banda refractaria para su uso en procesos de fundición del metal, en particular a una banda refractaria (comúnmente denominada “banda de escoria”) para su aplicación sobre un cuerpo refractario que conecta la escoria en un proceso de fundición continuo para fabricar acero.

10 [0002] En el proceso continuo de fundición para elaborar acero, el acero fundido se vierte con una cuchara a un gran recipiente conocido como una artesa a través de el inyector sumergido. La artesa tiene una o más salidas a través de las cuales fluye el acero fundido desde la artesa hacia uno o más respectivos moldes. El acero fundido se enfría y forma una capa sólida en los moldes y eventualmente forma filamentos de metal continuos y sólidos. Una boquilla de entrada sumergida o una boquilla de fundición se localiza entre la artesa y el ingreso de aire: La velocidad del flujo de acero  
15 hacia cada molde se controla a menudo con una barra de tapón que reside en la artesa y puede desplazarse de forma vertical mediante un aparato de elevación hacia dentro y fuera de la entrada de la boquilla de entrada sumergida.

[0003] Muchos de los cuerpos refractarios, como por ejemplo el inyector sumergido, la boquilla de entrada sumergida y la barra de tapón, tienen regiones que entran en  
20 frecuente contacto con una capa de escoria que se establece en la parte superior del metal fundido. La escoria es altamente corrosiva y por lo tanto todos los dispositivos mencionados anteriormente están en riesgo de corrosión tras haber sido sumergidos o parcialmente sumergidos en el metal fundido durante periodos de tiempo relativamente cortos a no ser que estén protegidos de alguna manera de las propiedades corrosivas  
25 de la escoria.

[0004] Una solución común a este problema es proporcionar una “banda de escoria” por ejemplo una zona resistente al desgaste del material en la región del cuerpo refractario que suele conectar con la escoria en uso. Dicho material es grafito de zirconia con enlace de carbono. Sin embargo, su uso está perjudicado por el hecho de  
30 que el zirconia es un polimórfico, existiendo en forma monoclinica a una temperatura ambiente, cambiando a una estructura tetraédrica a 1170°C y a una forma cúbica a unos 2300°C. El cambio de monoclinico a tetraedro se acompaña con un cambio de volumen reversible (disminución) del 5% (ver Figura 1) que lleva a la rotura de los granos y por lo tanto al fallo del refractario. Este cambio volumétrico no deseado ha  
35 sido aliviado en gran medida mediante la adición de cantidades controladas de varios óxidos cúbicos, como el óxido de calcio, la magnesia o la itria. Estos óxidos establecidos forman una solución sólida con zirconia y generan una estructura que es

una mezcla de zirconias cúbicos y monoclinicos, conocida como “zirconia parcialmente estabilizado” (PSZ). El PSZ se utiliza en bandas de escoria ya que se considera que exhiben el balance óptimo de las propiedades de la expansión termal y del choque de resistencia termal.

5 **[0005]** Un inconveniente asociado con el uso de PSZ para bandas de escoria es que la alta expansión termal coeficiente del material ( $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) necesita un precalentamiento del refractario antes de poder ser utilizado para el flujo del acero líquido. Las temperaturas de precalentamiento están normalmente entre los  $900^{\circ}\text{C}$  y los  $1400^{\circ}\text{C}$  y los tiempos de precalentamiento están normalmente entre 1 y 8 horas.

10 Esto claramente no es deseable ya que aumenta el coste del proceso y causa un periodo de inactividad largo si el proceso de fundición debe pararse por alguna razón. Los fabricantes de acero requieren unas capacidades de comienzo frío de las bandas de escoria para las boquillas/inyectores de entrada sumergida en particular, en emergencias como por ejemplo cuando un filamento se pierde debido a un fallo en el

15 inicio. Con tal de mantener la fundición del acero en tales circunstancias, un tubo no precalentado se pone en funcionamiento sobre un filamento en reserva. Estos tubos fríos de puesta en marcha pueden ser proporcionados con una banda de escoria fabricada con aproximadamente un 10% de zirconia reemplazado por carburo de silicona y los tubos son descarburizados. Sin embargo, mientras la baja expansión

20 termal del carburo de silicona confiere suficiente resistencia de choque termal para un inicio frío, el carburo de silicona es soluble en el molde de escoria. Por lo tanto, esto sirve sólo como una medida temporal dado que la resistencia a la corrosión del tubo se ve seriamente comprometida.

**[0006]** JP-A- 52 102 308 publica boquillas para la fundición continua con el 50-90% de PSZ conteniendo entre 2-5% peso de CaO y el resto siendo zirconia monoclinica. También, US 4.913.408 hace referencia a una funda de escoria para la fundición continua llevada a cabo con PSZ y/o zirconia totalmente estabilizado (FSZ) mezclado con zirconia monoclinico.

**[0007]** La presente invención tiene el objetivo de proporcionar una banda refractaria mejorada, en particular una banda de escoria fría inicial que supere o al menos alivie los problemas mencionados con anterioridad.

**[0008]** En consecuencia, la presente invención proporciona un inyector sumergido, una barra de tapón o una boquilla o inyector de entrada sumergida incorporando una composición refractaria como una banda de escoria fría comprendiendo una adición de

35 zirconia parcialmente estabilizado o zirconia monoclinico totalmente estabilizado de zirconia y grafito, en la que la proporción del monoclinico relacionado con el contenido total de zirconia es al menos un 50% del peso como se define en la reivindicación 1.

**[0009]** De acuerdo con la presente invención, la banda fría de escoria refractaria comprendiendo una adición de zirconia parcialmente estabilizado y/o zirconia monoclinico totalmente estabilizado de zirconia y grafito en el que la proporción de monoclinico relativa al total del contenido de zirconia es al menos un 50% del peso, y al menos un 50% el peso de dicha banda de escoria comprende la adición de PSZ/FSZ y zirconia monoclinico.

**[0010]** Los inventores han descubierto sorprendentemente que la mezcla de zirconia (PSZ) o zirconia totalmente estabilizado (FSZ) con zirconia monoclinico proporciona una expansión termal total que es mucho más baja que la que se obtiene con solo PSZ o FSZ permitiendo por lo tanto el uso del refractario con un comienzo frío a la vez que se conserva la durabilidad. Mientras que los inventores no desean ser limitados por la teoría, se cree que varios tipos de zirconia causan un efecto balanza entre la expansión termal de la PSZ/FSZ y la contracción de el zirconia monoclinico durante el calentamiento de la banda.

**[0011]** El zirconia monoclinico comprende al menos un 50% o un 57% del total del contenido de zirconia.

**[0012]** En ciertos modos de realización, la cantidad máxima de zirconia monoclinico relativa al total de contenido de zirconia puede ser un 85% por peso (particularmente cuando el resto de zirconia es FSZ). Según otros modos de realización, particularmente cuando el zirconia restante es PSZ, la cantidad máxima de zirconia monoclinico puede ser 65%peso.

**[0013]** Cualquier tamaño de grano adecuado de PSZ/FSZ y de zirconia monoclinico debe proporcionarse a la adición, cuando el tamaño del grano de PSZ/FSZ sean del mismo o diferente tamaño que el monoclinico. Sin embargo, en ciertos modos de realización, el máximo diámetro de grano del monoclinico es igual a o menor que 1mm, y en otros modos de realización es de 0,25 a 0,5mm.

**[0014]** La PSZ y la FSZ a incorporar en la mezcla de la presente invención puede formarse al fusionar zirconia con cantidades controladas de varios óxidos, como óxido de calcio, magnesia o itria, preferiblemente óxido de calcio. Se entiende que para un dopante como óxido de calcio tanto si el PSZ o el FSZ están formados depende simplemente del nivel de dopante añadido.

**[0015]** Otros componentes adecuados pueden incluirse en la composición o la banda de escoria en adición al zirconia, preferiblemente el grafito. En la presente invención, al menos un 50% del peso de la composición de la banda de escoria comprende la adición de PSZ/FSZ y zirconia monoclinico, y en algunos modos de realización al menos un 75% del peso.

**[0016]** De acuerdo con las presentes reivindicaciones, la invención reside en un artículo refractario con forma de inyector sumergido, barra de tapón o boquilla/inyector de entrada sumergida que incorpora la llamada banda de escoria fría.

5 **[0017]** La banda refractaria puede estar formada de manera integral con el artículo refractario que requiere protección de la banda. El artículo puede ser por ejemplo un inyector sumergido, una barra de tapón o una boquilla/inyector de entrada sumergida y de manera preferente un inyector sumergido. En ciertos modos de realización, la banda está co-prensada con el cuerpo refractario, estando el cuerpo hecho de cualquier material adecuado inerte resistente al calor, como por ejemplo un material  
10 cerámico.

**[0018]** De manera alternativa, la banda puede estar formada de manera separada al mencionado artículo refractario y posteriormente unida a él. Por ejemplo, la banda puede tener la forma de una funda anular para unirse alrededor del artículo en la región que, en uso, contacta con la escoria. En ciertos modos de realización, las  
15 dimensiones internas de la funda corresponden a las dimensiones externas del cuerpo refractario alrededor del cual la funda se coloca para crear una barrera protectora para prolongar la vida del artículo.

**[0019]** La banda debería tener un grosor suficiente para proteger el artículo refractario del efecto corrosivo de la escoria para la duración de la vida útil del artículo. Debe apreciarse que el ancho de la banda refractaria dependerá de la longitud del artículo refractario que entra en contacto con la escoria. Típicamente, la banda refractaria tiene un ancho de unos 20cm. En algunos modos de realización, una capa de transición se proporciona entre la banda refractaria y el artículo refractario, la capa de transición estando formada por un material que humedece la expansión termal para dirigir la  
20 diferencia de expansión termal entre la banda y el artículo.  
25

**[0020]** Para un mayor entendimiento de la presente invención y con tal de mostrar de manera clara cómo debe llevarse a cabo, se hará referencia ahora únicamente como modo de ejemplo a los dibujos adjuntos en los que:

30 La Figura 1 es un gráfico que ilustra la expansión termal de varias formas de zirconia;

La Figura 2 es un diagrama esquemático de un aparato para la fundición continua de metal fundido incorporando varios cuerpos refractarios de acuerdo con la presente invención;

La Figura 3 es una vista transversal de una pieza de prueba;

35 La Figura 4 ilustra la expansión termal para una formulación de la presente invención; y

La Figura 5 es una vista transversal de la boquilla de entrada sumergida de acuerdo con la presente invención

5 [0021] La Figura 2 de los dibujos adjuntos ilustra esquemáticamente partes de un aparato para la fundición continua de acero fundido. El acero, se funde en un horno (no mostrado) y se transfiere a la cuchara 2. El acero fundido S se vierte desde la cuchara hacia un gran recipiente 4, conocido como artesa. Un inyector sumergido tubular general 6 está conectado en el extremo superior a una salida de la cuchara y se extiende hasta el extremo inferior por debajo de la superficie de metal en la artesa (en una condición de fundición en estado fijo). La artesa 4 tiene al menos una salida 8  
10 que envía el acero fundido desde la artesa 4 hacia el molde enfriado con agua 10 a través de la boquilla de entrada sumergida 12. Una barra de tapón recíprocamente movable 14 se proporciona en la artesa 4 para regular el flujo del metal fundido fuera de la artesa 4 hacia la boquilla de entrada sumergida 12.

[0022] Una vez enviado al molde 10, la superficie de acero adyacente a las superficies  
15 del molde comienza a solidificarse y el filamento se curva mediante una serie de rodillos 14 para emerger como una placa horizontal. El acero sólido entonces se corta en secciones mediante antorchas de gas 15. Otros componentes estándar en la técnica de fundición de acero, como por ejemplo válvulas de paso, una artesa y espráis de agua para enfriar, han sido omitidos del diagrama para proporcionar  
20 simplicidad.

[0023] Es evidente en la Figura 2 que el inyector sumergido 6, la barra de tapón 14 y la boquilla de entrada sumergible 12 todos entran en contacto con el metal fundido. Las áreas de estos cuerpos refractarios que están más en riesgo son aquellas que entran en contacto con una capa de escoria 20 altamente corrosiva que se forma en la  
25 parte superior del metal fundido. A menos que se proteja adecuadamente con una capa de barrera, los cuerpos refractarios podrían corroer rápidamente las regiones que contactan con la escoria 20 reduciendo por lo tanto su vida útil, de ahí que una banda refractaria de escoria 30 se proporcione alrededor de cada cuerpo refractario 6, 12, 14 en el área que entra en contacto con la escoria 20.

30 [0024] La Figura 2 muestra bandas refractarias 30 en cada uno de los cuerpos refractarios 6, 12, 14 que contactan con el acero fundido pero debe apreciarse que este no debe ser necesariamente el caso o al menos no es necesario que cada banda refractaria 30 sea conforme a la presente invención. Además, se prevé que la banda refractaria de la presente invención pueda utilizarse para proteger otros cuerpos de los  
35 efectos corrosivos de la escoria.

## Ejemplos

[0025] Las piezas de ensayo fueron preparadas de la siguiente manera desde las formulaciones incluidas en la Tabla 1 abajo. Óxidos refractarios fundidos, llamados zirconia parcialmente estabilizado (16%mol óxido de calcio dopante) o zirconia totalmente establecido y zirconia monoclinico fueron unidos de manera seca con una escama de grafito en un mezclador Eirich durante tres minutos tras lo cual el líquido de resina fenol-formaldehido se añadió. La mezcla fue continuada durante otros quince minutos tras lo cual el material de mezclado se enfrió a temperatura ambiente y se relleno mediante vibración un molde tras lo cual se presiono de manera isostática para darle forma.

[0026] La forma adoptada por las pruebas de choque termal se muestra en la Figura 3 básicamente las piezas del ensayo 40 son boquillas simplificadas que consisten en un conducto tubular 42 con un extremo superior 44 ensanchado hacia fuera. Co-prensada hacia una región inferior de la pieza de ensayo hay una banda de escoria 46. Las piezas de ensayo están preparadas desde las formulaciones de alúmina estándar (además de por las mismas bandas de escoria) en la manera común.

[0027] La pieza prensada fue curada a unos 200°C y después horneada a 900°C en una atmósfera reducida. Los ensayos de varias formulaciones incluyeron 10 piezas de cada formulación en las siguientes condiciones. Las piezas fueron suspendidas en una caja de arena con sus extremos inferiores sobresaliendo. La caja de arena entonces fue llenada con arena cubierta de resina fenol-formaldehido formulada para endurecerse a temperatura ambiente. Cuando la arena se endureció lo suficiente para sostener las piezas, los extremos que sobresalen de las piezas de prueba se sumergieron en acero líquido (hasta aproximadamente la mitad de la banda de escoria) a 1550°C durante 10 minutos. Las piezas fueron entonces examinadas visualmente en busca de cualquier grieta por choque termal en la banda de escoria de zirconia y grafito.

**Tabla 1**

Componentes <sup>1</sup>	Comp. Ej. 1	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
Zirconia Monoclinico <sup>2</sup> ( <b>proporción de zirconia</b> )	25.1( <b>33</b> )	30.4( <b>40</b> )	43.4( <b>57</b> )	60.8( <b>80</b> )
PSZ <sup>1</sup> ( <b>proporción de zirconia</b> )	50.9( <b>67</b> )	45.6( <b>60</b> )	32.7( <b>43</b> )	
FSZ <sup>1</sup> ( <b>proporción de zirconia</b> )				15.2( <b>20</b> )
Grafito	13.0	13.0	13.0	13.0
Enlace de carbono	4.0	4.0	4.0	4.0
Otros (CaO,Si,MgO,B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	7.0	7.0	7.0	7.0
<sup>1</sup> cantidades en %peso				

Componentes <sup>1</sup>	Comp. Ej. 1	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
<sup>2</sup> tamaño del grano < 0,50mm				

**[0028]** De las diez piezas probadas, todas las piezas con la formulación del Ejemplo 2 aprobaron y no mostraron ninguna grieta debido al choque termal. Por el contrario, siete de las piezas probadas formuladas de acuerdo con el comparativo Ejemplo 1 se agrietaron debido al choque termal y suspendieron la prueba.

**[0029]** La figura 4 muestra una línea de expansión termal contra la temperatura (temperatura ascendiente) para una formulación de prueba de acuerdo con el Ejemplo 2. La expansión termal se mide usando un dilatómetro (Modelo DIL402PC, Netzsch Geratebau GmbH). Como se puede ver, en contraste con la larga contracción mostrada por el zirconia monoclinico o las largas expansiones relativamente continuas mostradas por la PSZ y FSZ (Figura 1), la formulación del Ejemplo 2 muestra una expansión constante a unos 900°C desde de lo cual no se observa otra expansión sustancial.

**[0030]** La Figura 5 muestra una boquilla de entrada sumergida (de ahora en adelante llamada SEN) incorporando una banda de escoria formulada en el Ejemplo 2. La SEN 50 es similar a la pieza de prueba 40, siendo un conducto general tubular 52 con una pestaña 54 en el extremo superior. La SEN está cerrada en su extremo inferior 56 pero se proporciona con dos puertos radiales 58. La banda de escoria 60 es generalmente intermediaria entre los dos extremos de la SEN 50. En uso la SEN 50 está sujeta mediante la pestaña 54 a, por ejemplo, la boquilla interna de una artesa sin la necesidad de precalentarla. El acero fundido fluye a través del conducto 52 y sale hacia el molde a través de los dos puertos radiales 58.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un inyector sumergido, una barra de tapón o una entrada de boquilla/inyector sumergido incorporando una banda refractaria fría de escoria inicial, dicha banda comprendiendo una adición de zirconia parcialmente estabilizado y/o zirconia totalmente estabilizado, zirconia monoclinico y grafito **caracterizado por** la proporción de monoclinico relativo al total del contenido de zirconia es al menos un 50% del peso y al menos un 50% del peso de la banda de escoria comprende la adición de PSZ/FSZ y el zirconia monoclinico.
- 10 2. La boquilla, barra de tapón o inyector como describe la reivindicación 1, en el que la banda de escoria contiene FSZ y el contenido de zirconia monoclinico relativo al total de contenido de zirconia no es mayor al 85% del peso.
- 15 3. La boquilla, barra de tapón o inyector como describe cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la banda de escoria contiene PSZ y el contenido de zirconia monoclinico relativo al total de contenido de zirconia no es mayor al 65% del peso.
4. La boquilla como se describe en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el diámetro del grano del zirconia monoclinico es de entre 0,25 a 0,5mm.

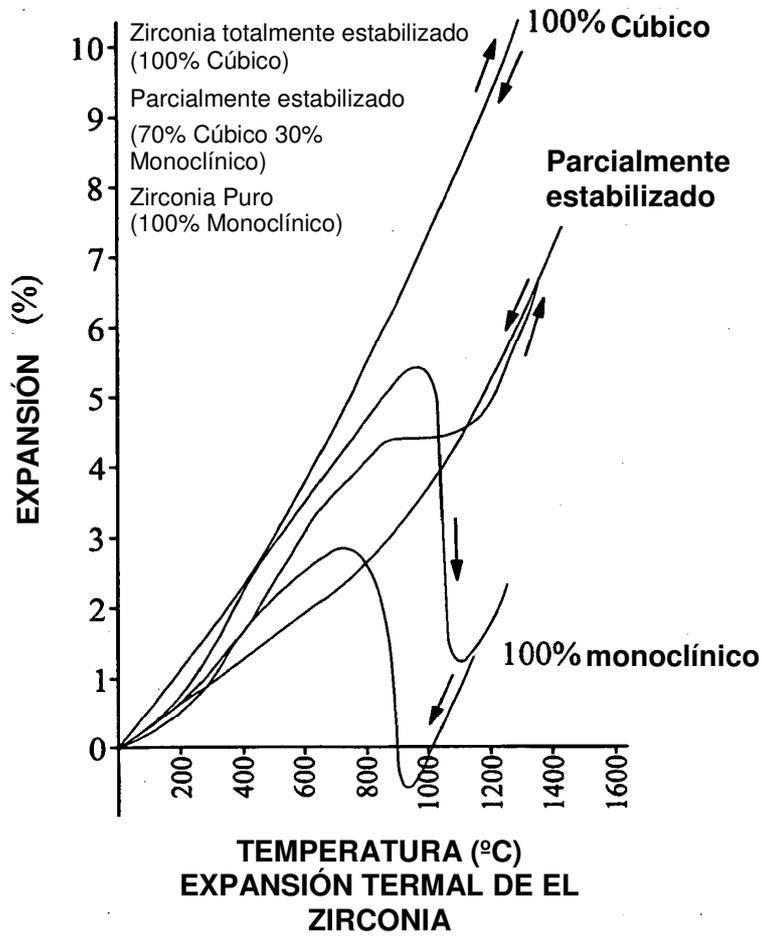
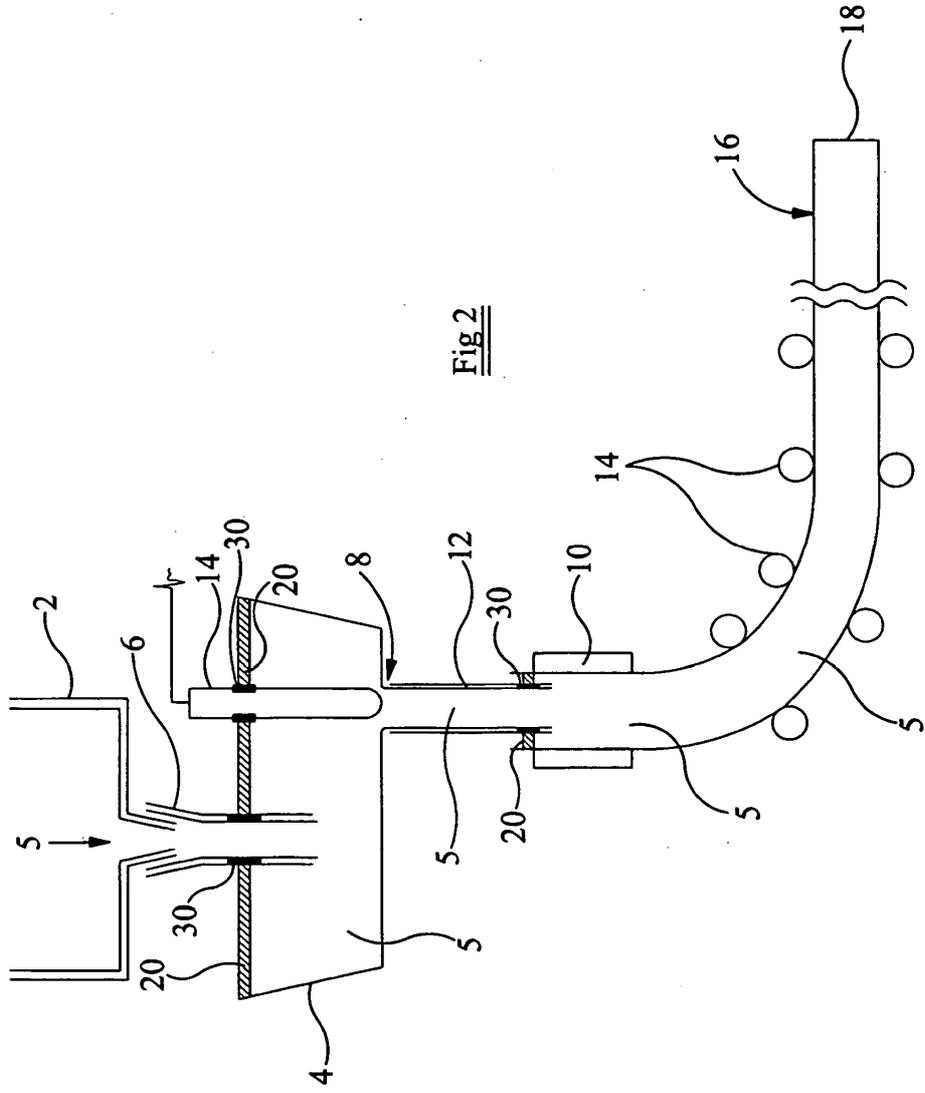


Fig 1



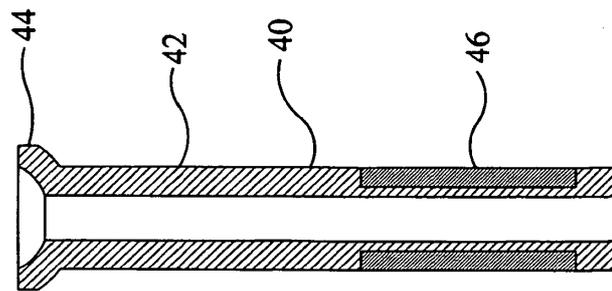


Fig 3

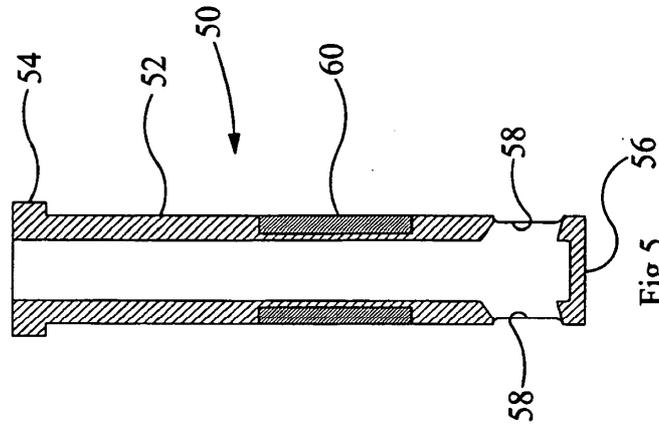


Fig 5

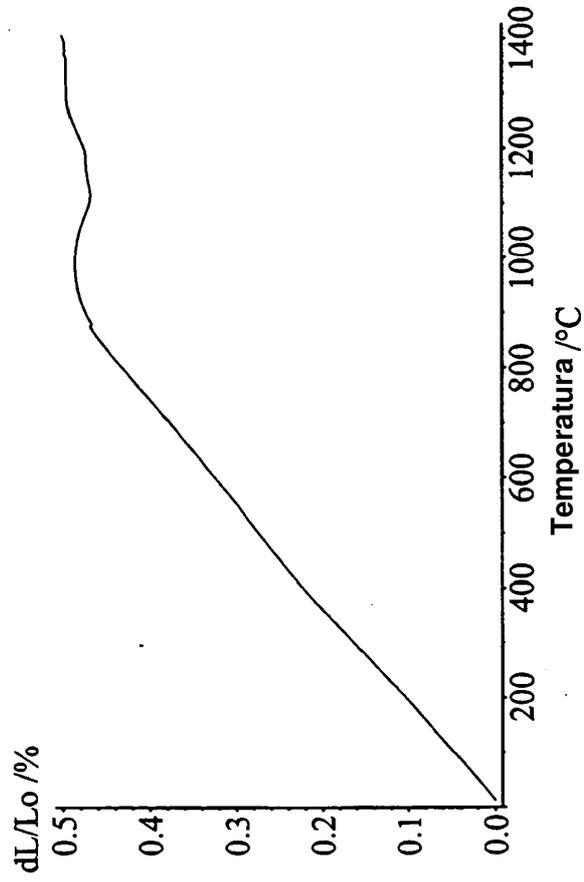


Fig 4