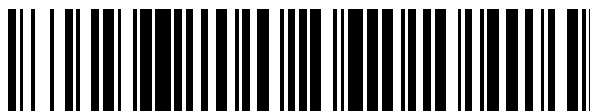


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 529**

51 Int. Cl.:

C04B 35/103 (2006.01)

C04B 35/106 (2006.01)

C04B 35/626 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2013 E 13184031 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2015 EP 2848598**

54 Título: **Mezcla para la preparación de un producto refractario conformado unido a carbono o unido a una resina, un procedimiento para la preparación de un producto de este tipo, un producto de este tipo así como una utilización de espinela de magnesia-óxido de circonio**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.01.2016

73 Titular/es:

**REFRACTORY INTELLECTUAL PROPERTY
GMBH & CO. KG (100.0%)
Wienerbergstrasse 11
1100 Wien, AT**

72 Inventor/es:

**MÜLLER, MIRA-ANNIKA;
NILICA, ROLAND;
WIESEL, MARTIN;
MÜHLHÄUSSER, JÜRGEN y
GRASSET-BOURDEL, RENAUD**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 556 529 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

5 Mezcla para la preparación de un producto refractario conformado unido a carbono o unido a una resina, un procedimiento para la preparación de un producto de este tipo, un producto de este tipo, y utilización de espinela de magnesia-óxido de circonio.

10 La presente invención se refiere a una mezcla para la preparación de un producto refractario conformado unido a carbono o unido a una resina, un procedimiento para la preparación de un producto de este tipo, un producto de este tipo, así como a una utilización de espinela de magnesia-óxido de circonio.

15 Los productos refractarios conformados unidos a carbono o unidos a una resina se preparan a partir de una mezcla que comprende componentes que comprenden carbono. Si, a partir de una mezcla de este tipo, se preparan productos unidos a carbono, la mezcla se someterá a temperatura de tal forma que los componentes que comprenden carbono coquizan y forman una estructura de coque en la que están firmemente integrados los demás componentes de la mezcla. Si el objetivo es preparar, a partir de una mezcla que contiene componentes que comprenden carbono, un producto unido a una resina, por lo menos un componente que comprende carbono está presente en forma de una resina. Dicha resina puede curarse por sí misma o con la utilización de un agente de curado. Una vez que se haya curado la resina, a partir de la mezcla se habrá preparado un producto unido a una resina en el que la resina curada une firmemente los demás componentes de la mezcla entre sí, dando al producto una estructura sólida.

20 El documento WO 2010/095637 A1 divulga un ladrillo refractario sin cocer que comprende como componentes una materia prima de alúmina, una materia prima de carbono, una espinela y óxido de circonio.

25 Tanto en los productos unidos a carbono como en los unidos a una resina, el enlace con carbono final se forma normalmente sólo cuando el producto correspondiente se utiliza y se somete a las temperaturas de utilización reinantes.

30 Entre los ejemplos de los típicos productos refractarios conformados unidos a carbono o unidos a una resina, se incluyen las placas de válvula de corredera en los sistemas de colada continua de acero. En los sistemas de colada continua de acero, las placas de válvula de corredera junto con la carcasa que las rodea forman un cierre de válvula de corredera. Los cierres de válvula de corredera de este tipo sirven en forma de cierres de válvula de corredera para cucharas para el control de la cantidad de flujo de la masa fundida de acero por el tubo de distribución de cuchara entre la cuchara de colada y la artesa o en forma de cierres de válvula de corredera para artesas para el control de la cantidad de flujo de la masa fundida que pasa por la tobera sumergida entre la artesa y el molde.

35 Para el control de la cantidad de flujo de calidades de acero que contienen una escoria de cuchara altamente corrosiva, se utilizan en particular también placas de válvula de corredera a base de alúmina unidas a carbono o unidas a una resina. Para aumentar la resistencia a la corrosión de la placa de válvula de corredera frente a la escoria de cuchara altamente corrosiva, la placa de válvula de corredera puede presentar proporciones de corindón de circón. Debido a dicha proporción de corindón de circón, las placas de válvula de corredera de este tipo presentan normalmente una baja proporción de ácido silícico, a raíz de lo cual la resistencia a la corrosión de la placa de válvula de corredera queda aumentada.

40 Es cierto que aumentar la proporción de corindón de circón de la placa de válvula de corredera de este tipo puede aumentar la resistencia a la corrosión de dichas placas, Sin embargo, la proporción de corindón de circón no puede aumentarse infinitamente, puesto que la fragilidad de las placas aumenta también al aumentarse la proporción de corindón de circón, lo cual reduce la resistencia al shock térmico y con ello la vida útil de las placas.

45 El objetivo de la invención es proporcionar una mezcla que permita preparar un producto refractario conformado unido a carbono o unido a una resina, en particular en forma de una placa de válvula de corredera, que presenta una alta resistencia a la corrosión en particular frente a escorias de cuchara corrosivas durante la colada continua. En particular, el objetivo de la invención es proporcionar una mezcla de tal tipo que permita preparar placas de válvula de corredera que se distingan frente a los productos refractarios conformados unidos a carbono o unidos a una resina a base de alúmina y corindón de circón conocidos del estado de la técnica por una mejor resistencia a la corrosión.

50 Otro objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de un producto refractario conformado unido a carbono o unido a una resina de este tipo a partir de una mezcla de este tipo.

60 Otro objetivo de la invención es proporcionar un producto refractario conformado unido a carbono o unido a una resina de este tipo.

65 Para alcanzar el objetivo citado primero, según la invención, se proporciona una mezcla para la preparación de un producto refractario conformado unido a carbono o unido a una resina que comprende los siguientes componentes:

- uno o más componentes que comprenden alúmina;
 - uno o más componentes que comprenden carbono;
 - 5 - uno o más antioxidantes para la supresión de la oxidación de carbono;
 - si se desea, uno o más componentes adicionales;
- caracterizada por que la mezcla contiene además
- 10 - por lo menos un componente en forma de una espinela de magnesio-óxido de circonio que está presente en forma de una materia prima fundida.

15 La invención se basa en el hallazgo básico de que la resistencia a la corrosión de los productos refractarios conformados unidos a carbono o unidos a una resina a base de alúmina, en particular en forma de placas de válvulas de corredera, frente a las escorias de cuchara altamente corrosivas puede mejorarse si la mezcla para la preparación de productos de este tipo comprende por lo menos un componente en forma de una espinela de magnesia-óxido de circonio.

20 La espinela de magnesia-óxido de circonio es una materia prima que está compuesta de espinela de magnesia (es decir, grupo de espinela MA, $MgO \cdot Al_2O_3$) y óxido de circonio (es decir, circona, ZrO_2).

25 Según la invención, se ha hallado que la utilización de espinela de magnesia-óxido de circonio en las mezclas para la preparación de productos refractarios conformados unidos a carbono o unidos a una resina no sólo permite mejorar la resistencia a la corrosión de los productos, sino también su resistencia al shock térmico. Al contrario de la utilización de corindón de circón, la utilización de espinela de magnesia-óxido de circonio no empeora la resistencia al shock térmico de los productos, sino la mejora.

30 Los mejores valores para la resistencia a la corrosión y la resistencia para el shock térmico de los productos preparados a partir de la mezcla según la invención se hallaron cuando la espinela de magnesia de la espinela de magnesia-óxido de circonio está presente en la mezcla según la invención en una relación estequiométrica, es decir, en una relación molar de MgO a Al_2O_3 de 1:1. Por tanto, según la invención, puede estar previsto en particular que la espinela de magnesia de la espinela de magnesia-óxido de circonio esté presente en una relación estequiométrica o sustancialmente estequiométrica, es decir, por ejemplo con una desviación de la composición estequiométrica de un 10%, como máximo, o de un 5%, como máximo, es decir, en una relación molar de MgO a Al_2O_3 comprendida entre 1,1 y 0,9 o comprendida entre 1,05 y 0,95. En una continuación de dicha actividad inventiva, la desviación de la relación molar de la composición estequiométrica puede ser también de sólo un 4%, 3%, 2% o incluso de sólo un 1%, como máximo. Puede estar previsto que la espinela de magnesia de toda la espinela de magnesia-óxido de circonio esté presente en la mezcla en esta relación molar de MgO a Al_2O_3 . Sin embargo, puede estar previsto también que la espinela de magnesia esté presente desviándose en parte de dicha relación molar, por ejemplo en las áreas de margen de las partículas de la espinela de magnesia-óxido de circonio de la mezcla o de los productos preparados a partir de la misma.

45 La proporción de óxido de circonio de la espinela de magnesia-óxido de circonio puede estar comprendida por ejemplo entre un 10 y un 65% en peso, relativo al peso total de la espinela de magnesia-óxido de circonio. Por lo tanto, la proporción de óxido de circonio de la espinela de magnesia-óxido de circonio puede ser por ejemplo de por lo menos un 10, 13, 15, 18, 20, 22, 24, 26, 27, 28 ó 29% en peso. Además, la proporción de óxido de circonio de la espinela de magnesia-óxido de circonio puede ser por ejemplo de un 65% en peso, como máximo, es decir, por ejemplo también de un 60, 55, 50, 45, 42, 40, 38, 36, 34, 33, 32 o 31% en peso, como máximo.

50 Como es conocido, el óxido de circonio se utiliza en los productos refractarios regularmente en forma estabilizada, por ejemplo en una forma estabilizada por óxido de ytrio. Sin embargo, según la invención, puede estar previsto preferentemente que el óxido de circonio esté presente en la espinela de magnesia-óxido de circonio de la mezcla según la invención en forma no estabilizada o en forma sólo parcialmente estabilizada.

55 Preferentemente, el componente espinela de magnesia-óxido de circonio de la mezcla según la invención está presente en una forma de alta pureza, es decir, como espinela de magnesia-óxido de circonio sustancialmente pura. En la mezcla según la invención, la espinela de magnesia-óxido de circonio está presente en forma de una materia prima fundida. La materia prima fundida puede obtenerse por ejemplo fundiendo las materias primas de partida que comprenden MgO , Al_2O_3 y ZrO_2 y después enfriando la masa fundida. A continuación, la masa fundida puede transformarse en un material granulado y utilizarse en dicha forma en la mezcla según la invención. De forma particularmente preferida, el componente espinela de magnesia-óxido de circonio está presente en la mezcla según la invención en forma de granos fundidos de este tipo. Un procedimiento para la preparación de una materia prima fundida de espinela de magnesia-óxido de circonio se ha descrito por ejemplo en la patente US nº 3.498.769.

65 La espinela de magnesia-óxido de circonio puede estar presente en la mezcla según la invención por ejemplo en

- 5 una proporción comprendida entre un 2 y un 35% en peso, relativo al peso total de la mezcla. Por tanto, el componente en forma de espinela de magnesia-óxido de circonio puede estar presente en la mezcla según la invención por ejemplo en una proporción de por lo menos un 2% en peso, es decir, por ejemplo también en una proporción de por lo menos un 4, 6, 8 o 10% en peso. Por tanto, además, la espinela de magnesia-óxido de circonio puede estar presente en la mezcla según la invención por ejemplo en una proporción de un 35% en peso, como máximo, es decir, por ejemplo también en una proporción de un 32, 30, 28, 27, 26 o 25% en peso, como máximo.
- 10 Puede estar previsto que la espinela de magnesia-óxido de circonio esté presente en la mezcla con una granulometría relativamente baja, por ejemplo con una granulometría de 3 mm, como máximo, es decir, por ejemplo con una granulometría de 2,5 mm, 2 mm, 1,5 mm ó 1,0 mm, como máximo. Además, puede estar previsto que la espinela de magnesia-óxido de circonio esté presente en la mezcla con una granulometría no menor de 0,1 mm, es decir, por ejemplo también con una granulometría no menor de 0,2 ó 0,3 mm.
- 15 La mezcla según la invención se basa en Al_2O_3 , es decir, alúmina o corindón.
- 20 Los componentes que comprenden alúmina pueden estar presentes en la mezcla en una proporción comprendida entre un 60 y un 90% en peso, con respecto al peso total de la mezcla. Por tanto, los componentes que comprenden alúmina pueden estar presentes en la mezcla por ejemplo en una proporción de por lo menos un 60% en peso, es decir, por ejemplo también en una proporción de por lo menos un 62, 64, 66, 68, 70, 71, 72, 73 o 74% en peso. Además, los componentes que comprenden alúmina pueden estar presentes en la mezcla por ejemplo en una proporción de por lo menos un 90% en peso, es decir, por ejemplo también en una proporción de un 88, 86, 84, 82, 80, 79, 78, 77 o 76% en peso, como máximo.
- 25 Los componentes que comprenden alúmina pueden estar presentes en forma de alúmina pura o materias primas con una elevada proporción de alúmina, en particular con una elevada proporción de alúmina mayor que un 95, 96, 97, 98 o 99% en peso, con respecto al peso total de los componentes que comprenden alúmina.
- 30 Por ejemplo, los componentes que comprenden alúmina pueden estar presentes en forma de por lo menos uno de los siguientes componentes: corindón sinterizado, corindón fundido, corindón marrón, corindón de esferas huecas, alúmina tabular o alúmina calcinada. Según una forma de realización preferida, los componentes que comprenden alúmina están presentes en forma de alúmina tabular y alúmina calcinada.
- 35 Según una forma de realización, está previsto que los componentes que comprenden alúmina estén presentes en la mezcla con una granulometría de 5 mm, como máximo, es decir, por ejemplo también con una granulometría de 4 mm, 3 mm, 2,5 mm ó 2 mm, como máximo. Puede estar previsto que cada uno de los componentes que comprenden alúmina esté presente en la mezcla dentro de los siguientes límites de granulometrías, cada uno por ejemplo en el intervalo de las siguientes proporciones en peso, cada una con respecto al peso total de la mezcla:
- 40 > 0,045 a 5 mm: 44 a 60% en peso;
> 0 a 0,045 mm: 16 a 30% en peso.
- 45 Los componentes que comprenden carbono, es decir, los portadores de carbono, pueden estar presentes en la mezcla en una proporción comprendida entre un 2 y un 9% en peso, con respecto al peso total de la mezcla. Por tanto, los componentes que comprenden carbono pueden estar presentes en la mezcla por ejemplo en una proporción de por lo menos un 2% en peso, un 2,5% en peso, un 3% en peso, un 3,5% en peso ó un 4% en peso. Además, los componentes que comprenden carbono pueden estar presentes en la mezcla por ejemplo en una proporción de un 9, 8, 7, 6 o 5% en peso, como máximo.
- 50 Básicamente, los componentes que comprenden carbono pueden estar presentes en forma de cualquier componente conocido de la tecnología refractaria para la introducción de carbono en una mezcla refractaria, con el fin de producir un enlace de carbono o un enlace de resina. Por ejemplo, puede estar previsto que los componentes que comprenden carbono estén presentes en la mezcla en forma de uno o más de los siguientes componentes: negro de humo, coque de petróleo, grafito o resina.
- 55 Los componentes que comprenden carbono sirven para introducir carbono en la mezcla. Según el tipo de dichos componentes, los mismos forman un enlace o una matriz de enlace de coque o una matriz de enlace de resina en una primera etapa. En la segunda etapa, por lo general durante la utilización de los productos correspondientes y en las condiciones de utilización reinantes, cada una de las matrices forma un enlace de carbono final.
- 60 Si el objetivo es preparar a partir de la mezcla un producto unido a carbono, la mezcla se someterá a una temperatura de tal forma que los componentes que comprenden carbono forman un enlace de carbono o una matriz de enlace de coque.
- 65 Si el carbono se ha introducido en la mezcla en forma de una resina, se deja curar la resina, de modo que la misma forma una matriz de enlace de resina y forma un producto unido a una resina con los demás componentes de la mezcla.

Una resina como componente que comprende carbono puede estar presente en la mezcla en particular en forma de por lo menos una resina sintética, en particular en forma de por lo menos una resina sintética del grupo constituido por las resinas de fenol-formaldehído. Por ejemplo, la resina puede estar presente en la mezcla en forma de por lo menos una de las siguientes resinas sintéticas: Novolak o resol. La resina puede estar presente en la mezcla, tal como es conocido del estado de la técnica, como líquido o en forma de polvo.

Los componentes que comprenden carbono en forma de negro de humo, coque de petróleo, grafito pueden estar presentes en la mezcla cada uno en forma de un polvo fino, en particular por ejemplo con una granulometría menor de 0,05 mm.

La mezcla puede contener por lo menos un antioxidante para suprimir la oxidación de carbono. Por tanto, los antioxidantes adecuados suprimirán la oxidación del carbono de los componentes que comprenden carbono durante la utilización de una placa de válvula de corredera preparada a partir de la mezcla, con lo cual el carbono de los componentes que comprenden carbono no será oxidado.

Del estado de la técnica, es conocido adicionar, a las mezclas genéricas a base de alúmina para la preparación de productos refractarios conformados unidos a carbono o a una resina, silicio metálico como antioxidante. El silicio metálico presente en la mezcla no sólo sirve como antioxidante para el carbono, sino también puede reaccionar con el carbono para formar carburo de silicio, lo cual aumenta la resistencia del producto formado a partir de la mezcla.

Además de silicio metálico como antioxidante, la mezcla puede contener también aluminio metálico o carburo de boro como antioxidante.

En este sentido, puede estar previsto según la invención que la mezcla según la invención contenga tanto silicio metálico como aluminio metálico como antioxidantes para suprimir la oxidación de carbono.

El peso total de los antioxidantes silicio metálico y aluminio metálico en la mezcla puede estar comprendido por ejemplo entre un 2 y un 10% en peso, es decir, puede ser por ejemplo también de por lo menos un 3% en peso, 3,5% en peso, 4% en peso o 4,5% en peso. Por tanto, el límite superior puede ser por ejemplo de un 10, 9, 8, 7 o 6% en peso. Los datos en peso citados anteriormente se refieren cada una de las proporciones, con respecto al peso total de la mezcla.

Preferentemente, el silicio metálico y el aluminio metálico están presentes con una granulometría menor de 1 mm, por ejemplo también con una granulometría menor de 0,5 o 0,1 mm.

Según la invención, puede estar previsto que, además de los componentes descritos anteriormente, es decir, por lo menos del componente que comprende alúmina, de por lo menos un componente que comprende carbono, de por lo menos un antioxidante y de por lo menos un componente en forma de una espinela de magnesia-óxido de circonio, la mezcla contiene también uno o más componentes adicionales, pero preferentemente en un peso total menor de un 5% en peso, relativo al peso total de la mezcla, es decir, por ejemplo también en un peso total menor de un 4, 3, 2 o un 1% en peso.

Preferentemente, la mezcla no contiene ningún corindón de circón o sólo pequeñas cantidades del mismo, puesto que la presencia de corindón de circón en la mezcla puede empeorar la flexibilidad de un producto preparado a partir de la mezcla. Si la mezcla contiene cantidades de corindón de circón, puede estar previsto según la invención que dichas cantidades sean menor de un 5% en peso, relativo al peso total de la mezcla, es decir, por ejemplo también menor de un 4, 3, 2 o un 1% en peso.

En particular, cuando los componentes que comprenden carbono no están presentes en forma de resina, la mezcla puede proveerse de un aglutinante o un aglutinante primario para el procesamiento de la mezcla, en particular para dar a la misma tras el conformado una resistencia suficiente en verde, pudiendo utilizarse en este sentido los sistemas de aglutinantes primarios del estado de la técnica para las mezclas que contienen carbono, en particular por ejemplo también los aglutinantes a base de resina o resina sintética, por ejemplo Novolak. Los aglutinantes pueden adicionarse a la mezcla por ejemplo en proporciones comprendidas entre un 3 y un 5% en peso, con respecto a un 100% en peso de la mezcla sin el aglutinante.

Si se utiliza un aglutinante primario a base de resina, la mezcla puede contener un agente de curado para el curado de la resina, pudiendo utilizarse en este sentido los agentes de curado conocidos del estado de la técnica para aglutinantes primarios a base de resina.

Si se utiliza un componente que comprende carbono en forma de una resina, para preparar a partir de la mezcla un producto unido a una resina, la mezcla puede contener un componente adicional en forma de un agente de curado para el curado de la resina, si la resina no es autocurante. En este sentido, pueden utilizarse los agentes de curado conocidos del estado de la técnica. Por ejemplo, puede utilizarse hexametilamina como agente de curado para las resinas de Novolak.

La invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de un producto refractario conformado unido a carbono o unido a una resina, que comprende las etapas siguientes:

5 proporcionar una mezcla según la invención;

conformar la mezcla para dar una pieza en verde;

10 coquizar la pieza en verde para dar un producto refractario unido a carbono o curar la pieza en verde para dar un producto refractario unido a una resina.

Antes del conformado, la mezcla puede mezclarse con un aglutinante del tipo descrito anteriormente y, si se desea, un agente de curado. El mezclado de la mezcla con el aglutinante y el agente de curado puede llevarse a cabo por ejemplo en un mezclador de circulación forzada.

15 La mezcla puede conformarse por prensado, en particular por prensado uniaxial. El prensado conforma la mezcla para dar una pieza en verde conformado sin cocer.

20 Después del conformado de la mezcla para dar una pieza en verde, el mismo se somete a tratamientos distintos en función de si a partir de la mezcla quiere prepararse un producto unido a carbono o unido a una resina y de la composición distinta de la mezcla que esto conlleva.

25 Para la preparación de un producto unido a carbono a partir de la mezcla, la pieza en verde se coquiza a continuación en una atmósfera reductora, lo cual da lugar a la formación de un enlace de carbono o de una matriz de unión de coque. La coquización puede llevarse a cabo por ejemplo a temperaturas comprendidas entre 1.000 y 1.400 °C.

30 Para la preparación de un producto unido a una resina a partir de la mezcla, se deja curar la resina presente en la pieza verde. El curado de la resina puede acelerarse por lo general sometiendo la pieza en verde a temperaturas elevadas, por ejemplo comprendidas entre 100 y 400 °C.

35 Preferentemente, la mezcla según la invención se utiliza para la preparación de placas de válvulas de corredera para instalaciones de colada continua de acero. La mezcla puede utilizarse tanto para la preparación de placas de válvulas de corredera para artesas como para la preparación de placas de válvulas de corredera para cucharas.

40 Si a partir de la mezcla se preparan placas de válvulas de corredera, esto significa que la pieza en verde del procedimiento según la invención es la pieza en verde de una placa de válvulas de corredera que se coquiza para dar una placa de válvulas de corredera para un cierre de corredera para una artesa o una cuchara para un sistema de colada continua.

La invención se refiere además a un producto refractario unido a carbono o unido a una resina que se ha preparado por medio de un procedimiento según la invención.

45 Un producto de este tipo puede ser, tal como se ha expuesto anteriormente, en particular una placa de válvulas de corredera. Un producto según la invención en forma de una placa de válvulas de corredera puede impregnarse, tal como es conocido del estado de la técnica, con brea, antes de ser utilizado. Por tanto, la invención se refiere también a una placa de válvulas de corredera de este tipo impregnada con brea.

50 Lo característico de un producto según la invención desde el punto de vista químico es en particular la mayor proporción de óxido de magnesio (MgO) en comparación con los productos genéricos según el estado de la técnica. Dicha proporción de óxido de magnesio se introduce en la mezcla según la invención y por tanto en el producto preparado a partir de la mezcla según la invención a través de espinela de magnesia-óxido de circonio. Típicamente, la proporción de óxido de magnesio en las mezclas según la invención y en los productos preparados a partir de las mismas está comprendido entre un 1,5 y un 6% en peso, en particular entre un 2 y un 5, o entre un 2 y un 4% en peso. En cambio, las proporciones de óxido de magnesio en las mezclas y productos según el estado de la técnica se encuentran típicamente por debajo de un 1% en peso y regularmente también por debajo de un 0,5% en peso.

60 La estructura de un producto unido a carbono según la invención se distingue por una matriz de unión de carbono o de coque en la que están integradas alúmina y espinela de magnesia-óxido de circonio como las fases principales. Además de éstas, pueden estar presentes fases secundarias, por ejemplo silicio y carburo de silicio, aluminio y carburo de aluminio, carburo de boro, otras fases secundarias que hubiera así como productos de reacción procedentes de dichas fases principales y secundarias.

65 La estructura de un producto unido a una resina según la invención se distingue por una matriz de unión de resina curada en la que están integradas alúmina y espinela de magnesia-óxido de circonio como las fases principales. Además de éstas, pueden estar presentes las fases secundarias citadas anteriormente.

Al utilizarse los productos según la invención y a las temperaturas de utilización reinantes, se forma una matriz de unión de carbono "verdadera" a partir de la matriz de unión de carbono o la matriz de unión de resina en forma de una estructura de carbono sólida en la que están integradas las fases principales y secundarias citadas anteriormente.

Tal como se ha expuesto anteriormente, los productos según la invención preparados a partir de la mezcla según la invención se distinguen por sus excelentes propiedades refractarias.

En la siguiente Tabla 1, se han indicado los intervalos de valores para posibles propiedades refractarias o físicas de los productos según la invención.

Tabla 1

Propiedad física	Intervalo de valores
Densidad aparente [g/cm ³]	2,95-3,05
Porosidad [% en volumen]	11,0-12,5
Módulo de elasticidad dinámico a temperatura ambiente (medición del tiempo de marcha de sonido) [GPa]	60-68
Módulo de elasticidad dinámico en una atmósfera reductora de 1.400 °C (medición del tiempo de marcha de sonido) [GPa]	64-72
Resistencia a la flexión en caliente en una atmósfera reductora de 1.400 °C [MPa]	14-16
Trabajo de rotura Gf en una atmósfera reductora de 1.400 °C [J/m ²]	220-280
Resistencia de tracción de probetas entalladas nominal σ_{NT} en una atmósfera reductora de 1.400 °C [MPa]	5,5-6,3
Longitud característica en una atmósfera reductora de 1.400 °C [mm]	460-500
Parámetro del shock térmico R según Kingery a 1.400 °C [K]	7,5-8,5
Parámetro del shock térmico Rst según Hasselmann a 1.400 °C [Km ^{1/2}]	3,5-4,5

Las propiedades físicas citadas anteriormente fueron determinadas según las siguientes normas o procedimientos:

La densidad aparente y la porosidad según la norma DIN 993-1:1995.

El módulo de elasticidad dinámico según la norma DIN 51942: 2002.

La resistencia a la flexión en caliente según la norma DIN EN 993-7:1998.

El trabajo de rotura, la longitud característica y la resistencia de tracción de probetas entalladas nominal según los datos en la siguiente referencia, realizándose las mediciones a 1.100 °C: Harmuth H., Manhart, Ch., Auer Th., Gruber D.: "Fracture Mechanical Characterisation of Refractories and Application for Assessment and Simulation of the Thermal Shock Behaviour", CFI Ceramic Forum International, Vol. 84, No. 9, pp. E80-E86 (2007).

Los parámetros de shock térmico R según Kingery según los datos en la siguiente referencia: Kingery WD.: "Factors Affecting Thermal Stress Resistance of Ceramics Materials", J. Am. Ceram. Soc. 1955; 38 (1): 3-15.

Los parámetros de shock térmico Rst según Hasselmann según los datos en la siguiente referencia: Hasselmann DPH: "Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 1969; 52 (11): 600-04.

Además, los productos según la invención se distinguen por altas resistencias en la realización del ensayo de la cuña. Las curvas de medición elaboradas durante la realización de los ensayos de la cuña en formas de realización ejemplificativas de los productos según la invención así como un ejemplo comparativo para un producto según el estado de la técnica se ilustrarán con mayor detalle en la exposición de formas de realización de la invención que sigue a continuación.

El ensayo de la cuña se realiza según la referencia citada anteriormente en CFI Ceramic Forum International, Vol. 84, No. 9, pp. E80-E86 (2007).

Además, la invención se refiere a un producto refractario conformado unido a carbono o unido a una resina que presenta por lo menos una de las propiedades físicas citadas en la Tabla 1 cada una dentro del intervalo citado.

Finalmente, la invención se refiere a la utilización de espinela de magnesia-óxido de circonio en una mezcla a base de alúmina para la preparación de placas de válvulas de corredera unidas a carbono o unidas a una resina para un sistema de colada continua de acero.

La utilización puede realizarse a condición de que la mezcla se haya confeccionado según la invención y que se lleve a cabo el procedimiento según la invención.

5 En la siguiente Tabla 2, se han indicado dos ejemplos de mezclas V1 y V2, en las que el ejemplo de mezclas V1 es una mezcla según el estado de la técnica y la mezcla V2 es un ejemplo de mezclas según la invención en forma de una mezcla para la preparación de un producto unido a carbono.

10

Tabla 2

Materia prima	V1	V2
Sílice tabular > 0,045-2,0 mm	50	50
Corindón de circón 0,3-1,0 mm	15	-
Espinela de magnesia-óxido de circonio 0,3-1,0 mm	-	15
Sílice tabular > 0,0-0,045 mm	25	25
Antioxidantes	6	6
Portador de carbono	4	4

Los datos para las mezclas V1 y V2 son proporciones en % en peso de las materias primas según la columna 1, cada uno relativo al peso total de la mezcla correspondiente.

15 A continuación, la mezcla no según la invención V1 así como la mezcla según la invención V2 se trataron de acuerdo con el procedimiento según la invención. Por tanto, en primer lugar las mezclas V1 y V2 se mezclaron cada una con un 4,4% en peso de aglutinante en forma de una resina, relativo al 100% en peso de cada mezcla sin dicho aglutinante, en un mezclador con circulación forzada y, a continuación, la mezcla resultante se conformó por prensado uniaxial para dar una pieza en verde. Cada pieza en verde presentaba la forma de una placa de válvulas de corredera a preparar a partir de dicha pieza en verde.

20

Finalmente, la pieza en verde se coquizó a 1.200 °C formando un producto refractario unido a carbono en forma de una placa de válvula de corredera.

25 En la siguiente Tabla 3, se han indicado las propiedades físicas de las placas de válvulas de corredera preparadas a continuación, denominándose la placa de válvulas de corredera preparada a partir de la mezcla no según la invención V1 con S1 y la placa de válvula de corredera preparada a partir de la mezcla según la invención V2 con S2.

30

Tabla 3

Propiedad física	S1	S2
Densidad aparente [g/cm ³]	3,02	3,0
Porosidad [% en volumen]	12,7	11,7
Módulo de elasticidad dinámico a temperatura ambiente (medición del tiempo de marcha de sonido) [GPa]	69	64
Módulo de elasticidad dinámico en una atmósfera oxidante de 1.400 °C (medición del tiempo de marcha de sonido) [GPa]	82	68
Trabajo de rotura Gf en una atmósfera reductora de 1.400 °C [J/m ²]	186	250
Resistencia de tracción de probetas entalladas nominal σ_{NT} [MPa]	5,9	5,9
Longitud característica [mm]	433,4	485,6
Parámetro del shock térmico Rst90% según Kingery a 1.400 °C [K]	6,9	7,9
Parámetro del shock térmico Rst según Hasselmann a 1.400 °C [Km ^{1/2}]	3,2	3,9

El análisis químico de las placas de válvulas de corredera S1 y S2 se ha indicado en la siguiente Tabla 4.

Tabla 4

Óxido	S1	S2
MgO	0,2	3,0
Al ₂ O ₃	86,0	81,8
SiO ₂	9,7	9,9
ZrO ₂	3,8	4,8
Resto	0,3	0,5

35

i En la Tabla 4, se han indicado las proporciones de óxidos otra vez en contenidas en % en peso, con respecto al peso total de cada producto.

40 Para verificar la resistencia a la corrosión de los productos refractarios que pueden prepararse a partir de las mezclas V1 y V2, se prepararon segmentos de ladrillo a partir de las mezclas V1 y V2 según la forma de realización

para la preparación de placas de válvulas de corredera S1 y S2, es decir, segmentos de ladrillo F1 a partir de la mezcla V1 y segmentos de ladrillo F2 a partir de la mezcla V2. Dichos segmentos de ladrillo F1 y F2 se utilizaron como parte del revestimiento de horno en el que se realizó un ensayo de corrosión según el denominado “ensayo en horno de crisol por inducción” de la siguiente manera: En primer lugar, se construyó un horno cuyo revestimiento refractario se realizó con segmentos de ladrillo por el lado de muro. En el área que será más tarde el área de escoria, se realizó el revestimiento por medio de los segmentos de ladrillo F1 y F2. El revestimiento refractario envolvía una cámara de horno cilíndrica circular en la que se dispuso un inserto de metal apropiado, cilíndrico circular (60 kg de acero). El inserto de metal se calentó a 1.600 °C por medio de bobinas, dispuestas por el exterior alrededor del revestimiento en forma de anillo, y se fundió. Sobre la masa fundida de acero se cargó un polvo de escoria (3 kg de la composición química según la Tabla 5), el cual se fundió y formaba un área de escoria con una escoria corrosiva. En dicha área de escoria, la escoria reaccionó con los segmentos de ladrillo F1 y F2, dañándolos por corrosión. Los segmentos de ladrillo fueron corroídos por la escoria durante un total de 5 horas, renovándose la escoria aproximadamente una vez por hora. A continuación, el revestimiento se desmontó, y el grado de corrosión, es decir, la profundidad de desgaste y el área de superficie de desgaste, fue ensayado en los segmentos de ladrillo F1 y F2.

Tabla 5

Componente de la escoria	Proporción en la escoria [% en peso, con respecto al peso total de la escoria]
CaO	37,6
MgO	4,2
MnO	11,1
Al ₂ O ₃	10,0
SiO ₂	10,1
Fe ₂ O ₃	26,1
F	0,5
S	0,4

En la Tabla 6, se han reproducido los resultados de dicho ensayo de corrosión. Se fijaron el área de superficie de desgaste y la profundidad de desgaste medidas de los segmentos de ladrillo F1, cada una normalizada, en un 100%, y se relacionaron con los valores correspondientes para los segmentos de ladrillo F2. El área de superficie de desgaste es el área de sección transversal máxima de las áreas corroídas, mientras que la profundidad de desgaste es la profundidad de desgaste máxima de las áreas corroídas. Tal como lo demuestran los valores en la Tabla 6, el desgaste de los segmentos de ladrillo F2 según la invención es de sólo un 62% del área de superficie de desgaste y de sólo un 80% de la profundidad de desgaste de los segmentos de ladrillo F1 según el estado de la técnica.

Tabla 6

Magnitud	F1	F2
Área de superficie de desgaste normalizada	100%	62%
Profundidad de desgaste normalizada	100%	80%

En las siguientes figuras, las Figuras 1 y 2 muestran micrografías de placas de válvulas de corredera según S1 y S2. Las barras negras abajo a la derecha en las figuras corresponden cada una a una longitud de 100 µm.

La Figura 1 muestra la micrografía de la placa de válvula de corredera S1 según el estado de la técnica. Pueden apreciarse las fases de sílice tabular (1), antioxidante (2) así como del portador de carbono (3). Además, está presente corindón de circón (4) coma fase adicional.

La Figura 2 muestra la micrografía de la forma de realización de la placa de válvula de corredera S2 según la invención. Pueden apreciarse otra vez las fases de sílice tabular (1), antioxidante (2) así como del portador de carbono (3). Además, puede apreciarse espinela de magnesia-óxido de circonio (5) coma fase adicional.

Finalmente, la Figura 3 muestra curvas de medición de la realización del ensayo de la cuña en los productos S1 y S2. Los ensayos de la cuña se llevaron a cabo en condiciones reductoras a 1.400 °C.

En la Figura 3, la curva de medición de la realización del ensayo de la cuña en la placa de válvula de corredera S1 se ha marcado con S1 y la de la realización del ensayo de la cuña en la placa de válvula de corredera S2 se ha marcado con S2. Los ensayos de la cuña se llevaron a cabo en una atmósfera reductora de 1.400 °C. Puede apreciarse que en ambas placas de válvulas de corredera S1 y S2 se midió una fuerza vertical máxima similar de aproximadamente 500 N. Sin embargo, el trabajo de rotura medido, representado por el área por debajo de cada curva, es mucho mayor en la placa de válvula de corredera S2 según la invención que en la placa de válvula de corredera S1, siendo la posición horizontal de la fuerza máxima de S2 también mayor que la de S1. Debido al mayor trabajo de rotura y a la mayor posición horizontal de la fuerza máxima, la placa de válvula de corredera S2 presenta una flexibilidad claramente más alta frente a la placa de válvula de corredera S1.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Mezcla para la preparación de un producto refractario conformado unido a carbono o unido a una resina, que comprende los siguientes componentes:
- 1.1 uno o más componentes que comprenden alúmina,
 - 1.2 uno o más componentes que comprenden carbono,
 - 10 1.3 uno o más antioxidantes para la supresión de la oxidación de carbono,
 - 1.4 si se desea, uno o más componentes adicionales, caracterizada por que la mezcla además comprende
 - 15 1.5 por lo menos un componente en forma de espinela de magnesio-óxido de circonio, que está presente en forma de una materia prima fundida.
- 20 2. Mezcla según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que la espinela de magnesio-óxido de circonio está presente en una proporción comprendida entre un 2 y un 35% en peso, con respecto al peso total de la mezcla.
3. Mezcla según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que la espinela de magnesio-óxido de circonio está presente en una cantidad estequiométrica.
- 25 4. Mezcla según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el óxido de circonio está presente en la espinela de magnesio-óxido de circonio en una proporción comprendida entre un 10 y un 65% en peso, con respecto al peso total de la espinela de magnesio-óxido de circonio.
- 30 5. Mezcla según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que la espinela de magnesio-óxido de circonio está presente con una granulometría de 3,0 mm como máximo.
- 35 6. Mezcla según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que los componentes que comprenden alúmina están presentes en una proporción comprendida entre un 60 y un 90% en peso, con respecto al peso total de la mezcla.
- 40 7. Mezcla según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que los componentes que comprenden carbono están presentes en una proporción en el intervalo comprendido entre un 2 y un 9% en peso, con respecto al peso total de la mezcla.
8. Mezcla según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, que contiene por lo menos uno de entre los siguientes antioxidantes: silicio metálico, aluminio metálico o carburo de boro.
9. Procedimiento para la preparación de un producto refractario conformado unido a carbono, que comprende las etapas siguientes:
- 45 9.1 proporcionar una mezcla según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores;
 - 9.2 conformar la mezcla para dar una pieza en verde;
 - 50 9.3 coquizar la pieza en verde para dar un producto refractario unido a carbono o curar la pieza en verde para dar un producto refractario unido a una resina.
10. Producto refractario conformado unido a carbono o unido a una resina, preparado por medio de un procedimiento según la reivindicación 9.
- 55 11. Utilización de espinela de magnesio-óxido de circonio en forma de una materia prima fundida en una mezcla a base de alúmina para la preparación de unas placas de válvula de corredera unidas a carbono o unidas a una resina para un sistema de colada continua de acero.

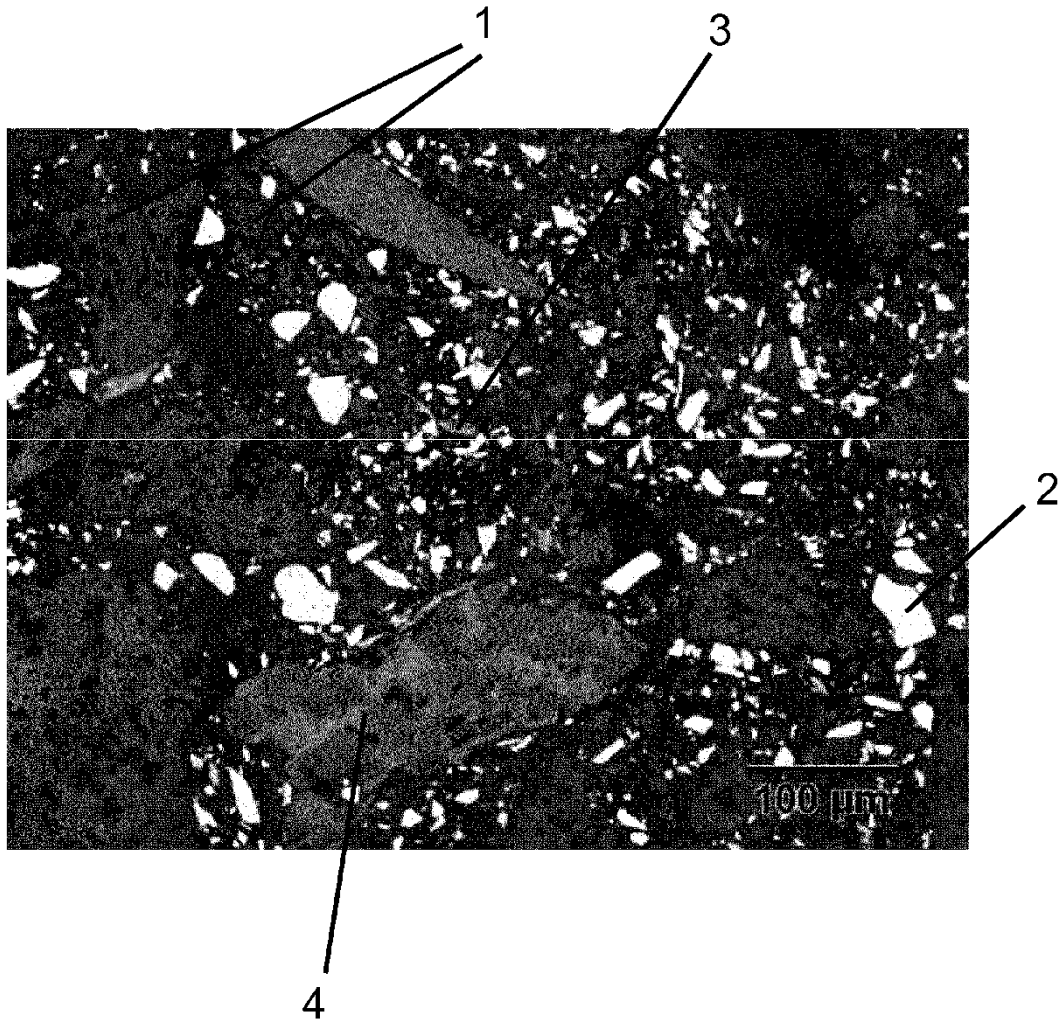


Fig. 1

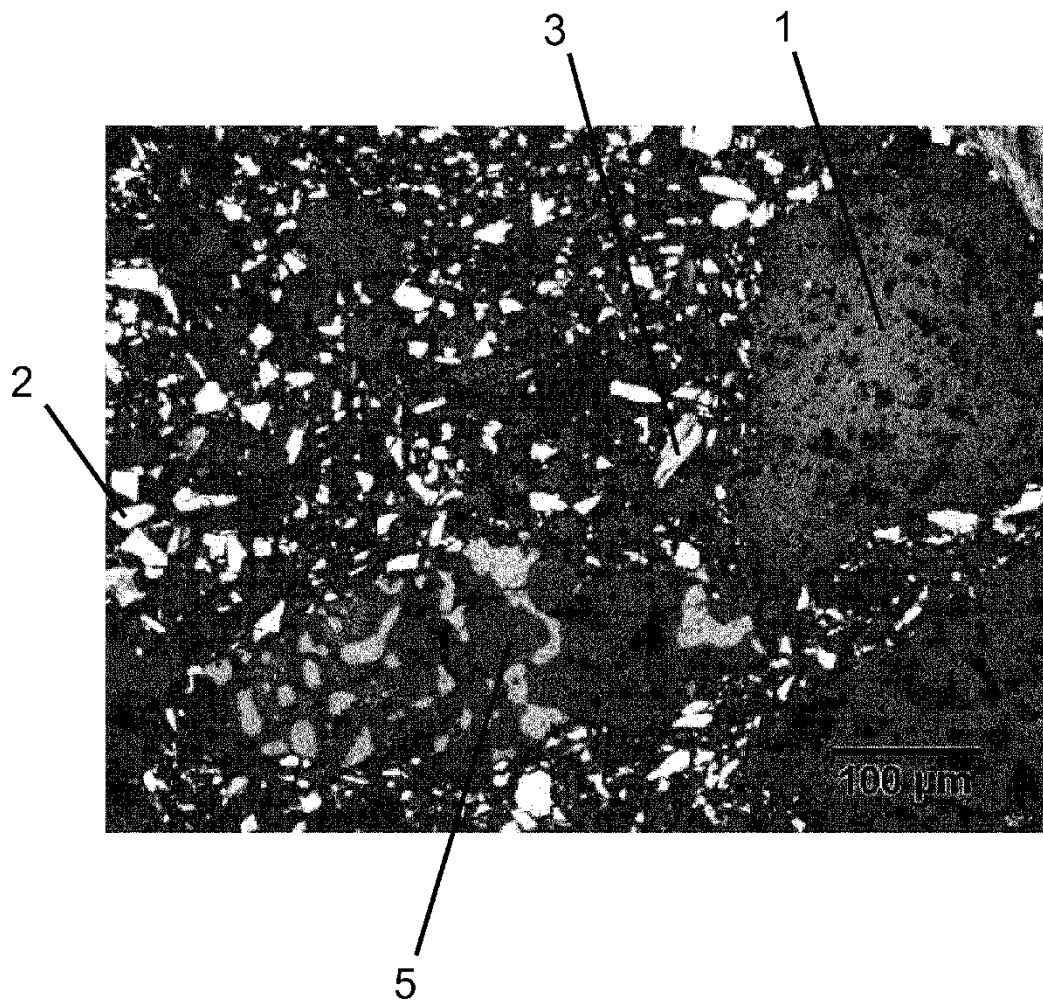


Fig. 2

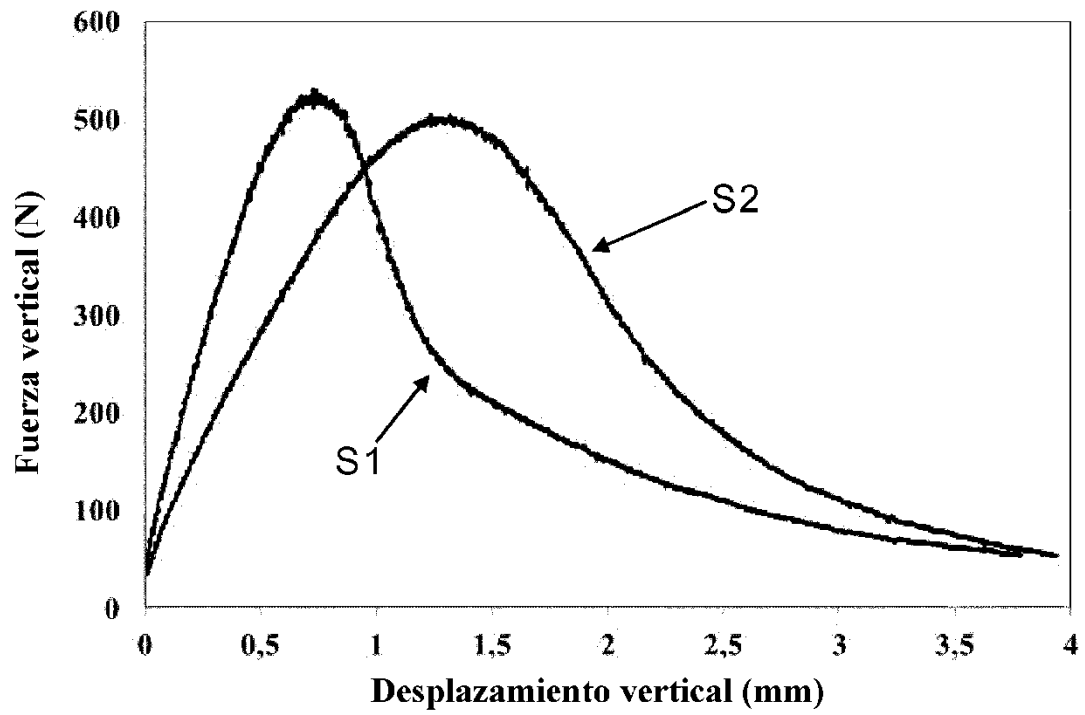


Fig. 3