

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 084**

51 Int. Cl.:

C04B 35/48 (2006.01)

C04B 35/482 (2006.01)

C04B 35/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2014** **E 14176881 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016** **EP 2975010**

54 Título: **Dióxido de zirconio, uso de dióxido de zirconio y procedimiento para la fabricación de un producto refractario**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.12.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BAUER, CHRISTOPH y
FREIBERGER, NORBERT**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 595 084 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

Dióxido de zirconio, uso de dióxido de zirconio y procedimiento para la fabricación de un producto refractario

5 La invención se refiere a un dióxido de zirconio, a un producto refractario, a un uso del dióxido de zirconio y a un procedimiento para la fabricación de un producto refractario.

10 El término "producto refractario" en el sentido de la invención designa en particular productos refractarios con una temperatura de aplicación superior a 600 °C y preferentemente materiales refractarios de acuerdo con la norma DIN 51060, o sea materiales con un punto de caída de los conos > SK 17. La determinación del punto de caída de los conos puede realizarse en particular de acuerdo con la norma DIN EN 993-12.

15 Los productos refractarios se basan regularmente en al menos uno de los óxidos Al_2O_3 , MgO , Cr_2O_3 , SiO_2 , CaO o ZrO_2 .

20 Debido a la alta estabilidad frente a la corrosión de ZrO_2 (dióxido de zirconio), se usa ZrO_2 en particular en aquellos productos refractarios que deben configurarse especialmente de manera estable frente a la corrosión o de manera resistente al desgaste. En este sentido, un campo de aplicación preferente de productos refractarios que comprenden ZrO_2 es por ejemplo la colada continua de acero, en la que los productos refractarios que comprenden ZrO_2 se usan por ejemplo como placas de distribución, tapón monobloque, tubos de inmersión o buzas sumergidas. Por regla general no se configura a este respecto todo el producto refractario a base de ZrO_2 , sino sólo las zonas que deben configurarse especialmente de manera resistente a la corrosión o al desgaste. En particular, en el caso de estas zonas puede tratarse de aquellas zonas de los productos refractarios que están dispuestas durante su uso en la zona de la escoria o en las que la masa fundida de acero presenta una velocidad de flujo proporcionalmente alta.

25 Básicamente ha dado buen resultado ZrO_2 como material estable frente a la corrosión en tales productos refractarios. Con el uso de ZrO_2 en un material refractario ha de considerarse sin embargo siempre el hecho conocido de que ZrO_2 aparece en tres modificaciones. Así, el ZrO_2 puro se encuentra a temperatura ambiente y hasta una temperatura de aproximadamente 1.173 °C en una fase de baja temperatura monoclinica, que se transforma por encima de esta temperatura en la fase de temperatura alta tetragonal o cúbica. Por encima de una temperatura de aproximadamente 2.370 °C se encuentra ZrO_2 únicamente en modificación cúbica. Estas transformaciones de fases son reversibles, desplazándose la reconversión en la modificación de baja temperatura monoclinica hacia temperaturas más bajas y produciéndose sólo aproximadamente a partir de 920 °C.

30 Dado que la fase de baja temperatura monoclinica del ZrO_2 presenta un volumen aproximadamente un 5 % en volumen más grande que la fase de temperatura alta tetragonal y cúbica, se produce al superar o quedar por debajo de la temperatura de transformación de la fase de baja temperatura monoclinica en la fase de temperatura alta tetragonal o cúbica en cada caso una correspondiente contracción o dilatación del ZrO_2 . Debido a esta modificación de volumen se produciría en un producto refractario que presenta ZrO_2 puro una formación de grietas en el producto.

35 Para evitar este salto de volumen del ZrO_2 al quedar por debajo de la temperatura de transformación, se conoce estabilizar la modificación de temperatura alta mediante adiciones de determinados óxidos, de modo que la modificación de temperatura alta siga siendo metaestable también a temperatura ambiente. Como óxidos correspondientemente estabilizadores se conocen por ejemplo MgO , CaO , Y_2O_3 u óxidos de tierras raras. Por ejemplo, mediante una adición a ZrO_2 de al menos un 16 % en mol de CaO , al menos un 16 % en mol de MgO o al menos un 8 % en mol de Y_2O_3 puede seguir siendo metaestable la modificación cúbica hasta la temperatura ambiente. Tal ZrO_2 estabilizado completamente se designa también como ZrO_2 completamente estabilizado (FSZ, "Fully Stabilized Zirconia"). En tanto que ZrO_2 se estabilice mediante adiciones de óxidos estabilizadores sólo en proporciones tales que la modificación cúbica siga siendo metaestable solo parcialmente hasta la temperatura ambiente, se habla también de ZrO_2 parcialmente estabilizado (PSZ, "Partly Stabilized Zirconia").

40 El ZrO_2 completamente estabilizado presenta una dilatación térmica lineal, mientras que el ZrO_2 parcialmente estabilizado dependiendo de las proporciones aún monoclinicas del ZrO_2 presenta sólo un salto de volumen marcado de manera más o menos intensa al superar o quedar por debajo de la temperatura de transformación. El ZrO_2 completa o parcialmente estabilizado de manera correspondiente es adecuado por tanto como material para productos refractarios.

45 Sin embargo es desventajoso en ZrO_2 completa o parcialmente estabilizado con respecto a ZrO_2 puro que la estabilidad frente a la corrosión así como la estabilidad química de ZrO_2 completa o parcialmente estabilizado está reducida con respecto a ZrO_2 puro. Esto se debe en particular a que los aditivos estabilizadores forman con sustancias, con las que el producto refractario entra en contacto durante su uso, fases de baja fusión que se separan del producto. En el caso de tales sustancias puede tratarse en particular de partes constituyentes de la masa fundida de acero o de la escoria, que forman fases de baja fusión con aditivos estabilizadores en forma de CaO , MgO o Y_2O_3 .

La excelente estabilidad frente a la corrosión de ZrO_2 se reduce en este sentido mediante aditivos estabilizadores.

Se describe ZrO_2 estabilizado mediante CaO , MgO o Y_2O_3 en modificación tetragonal y/o cúbica por ejemplo en los documentos JP 2005 289721 A, EP 0 908 425 A1, DE 10 2012 101 741 A1, WO 2010/127810 A1 o US 2009/233081 A1. Para la estabilización del ZrO_2 mediante Y_2O_3 se mencionan en éstos por ejemplo proporciones de Y_2O_3 en el intervalo del 1,5 % al 4 % en mol o en el intervalo del 2 % al 8 % en mol. Para la estabilización del ZrO_2 mediante CaO se divulgan por ejemplo proporciones de CaO en el intervalo del 3 % al 25 % en masa.

La invención se basa en el objetivo de proporcionar un ZrO_2 así como un producto refractario que comprende ZrO_2 , en particular un producto cerámico refractario, en el que el ZrO_2 no presente o presente sólo una dilatación térmica anómala marcada de manera insignificante al superar o quedar por debajo de la temperatura de transformación de la fase de baja temperatura en las fases de temperatura alta, sin embargo al mismo tiempo presente, con respecto al ZrO_2 completa o parcialmente estabilizado conocido por el estado de la técnica, una estabilidad frente a la corrosión mejorada.

Otro objetivo de la invención consiste en poner a disposición un procedimiento para la fabricación de un producto refractario de este tipo así como un producto refractario fabricado según esto.

Para conseguir el objetivo mencionado en primer lugar se pone a disposición de acuerdo con la invención un dióxido de zirconio en forma de una fase mineral metaestable a temperatura ambiente en modificación cúbica con una proporción de calcio, magnesio e ytrio inferior al 1 % en masa así como un producto refractario, que comprende un dióxido de zirconio de este tipo.

La masa total de los elementos calcio, magnesio e ytrio en el dióxido de zirconio de acuerdo con la invención se encuentra con ello por debajo del 1 % en masa, con respecto a la masa total del dióxido de zirconio.

De acuerdo con la invención se distinguió que dióxido de zirconio, que forma a temperatura ambiente una fase mineral estable en modificación cúbica con una proporción de calcio, magnesio e ytrio inferior al 1 % en masa (a continuación designado también como "dióxido de zirconio de acuerdo con la invención"), forma una materia prima excelente a base de ZrO_2 para productos refractarios, en particular para productos cerámicos refractarios, dado que un dióxido de zirconio de este tipo no presenta o presenta una dilatación térmica anómala formada sólo de manera muy baja y al mismo tiempo presenta una estabilidad frente a la corrosión mejorada con respecto al ZrO_2 completa o parcialmente estabilizado conocido por el estado de la técnica.

La dilatación térmica anómala que falta o marcada sólo de manera muy baja del dióxido de zirconio estable a temperatura ambiente en modificación cúbica está causada debido a que éste se encuentra en el intervalo de temperatura entre temperatura ambiente y 2.370 °C siempre en modificación cúbica y por tanto no experimenta ningún tipo de transformación de las modificaciones. La estabilidad frente a la corrosión del dióxido de zirconio de acuerdo con la invención mejorada con respecto al dióxido de zirconio completa o parcialmente estabilizado conocido por el estado de la técnica está justificada por que la proporción de calcio, magnesio e ytrio en el dióxido de zirconio estable a temperatura ambiente en modificación cúbica está limitada a proporciones inferiores al 1 % en masa.

Para mejorar adicionalmente la estabilidad frente a la corrosión del dióxido de zirconio de acuerdo con la invención, puede preverse de acuerdo con la invención que la proporción de calcio, magnesio e ytrio en el dióxido de zirconio de acuerdo con la invención esté limitada también a menos del 0,9 % en masa, 0,8 % en masa, 0,7 % en masa, 0,6 % en masa, 0,5 % en masa o a menos del 0,4 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total del dióxido de zirconio de acuerdo con la invención. Sin embargo es casi posible poner a disposición el dióxido de zirconio de acuerdo con la invención en forma químicamente pura, de modo que la proporción de calcio, magnesio e ytrio en el dióxido de zirconio de acuerdo con la invención pueda ascender por ejemplo a al menos el 0,1 % en masa, 0,2 % en masa o el 0,3 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total del dióxido de zirconio de acuerdo con la invención.

Según una continuación de la idea de la invención puede preverse que la proporción de óxidos extraños en el dióxido de zirconio de acuerdo con la invención se encuentre por debajo del 1,5 % en masa. Por "óxidos extraños" se entiende en este sentido todos los óxidos que no son ZrO_2 o HfO_2 (dado que las materias primas de zirconio naturales como es sabido siempre contienen bajas proporciones de HfO_2), en particular por tanto también los aditivos estabilizadores conocidos por el estado de la técnica en forma de CaO , MgO , Y_2O_3 y óxidos de tierras raras.

De acuerdo con la invención se distinguió que la estabilidad frente a la corrosión del dióxido de zirconio de acuerdo con la invención se mejora aún adicionalmente cuando se prevé de acuerdo con la invención que la proporción de óxidos extraños en el dióxido de zirconio de acuerdo con la invención se encuentre por debajo del 1,5 % en masa, o sea que esté limitada por ejemplo también a menos del 1,4 % en masa, 1,3 % en masa, 1,2 % en masa, 1,1 % en masa, 1,0 % en masa, 0,9 % en masa, 0,8 % en masa, 0,7 % en masa o a menos del 0,6 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total del dióxido de zirconio de acuerdo con la invención. La proporción de óxidos extraños puede ascender por los motivos mencionados anteriormente por ejemplo además a al menos el 0,1 % en masa, 0,2

% en masa o al menos el 0,3 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total del dióxido de zirconio de acuerdo con la invención.

5 El dióxido de zirconio de acuerdo con la invención puede encontrarse en particular en forma de monocristalitos. En este sentido, el dióxido de zirconio de acuerdo con la invención puede encontrarse en particular también en granos de dióxido de zirconio, que comprenden monocristalitos en forma del dióxido de zirconio de acuerdo con la invención.

10 En tanto que los granos de dióxido de zirconio comprendan dióxido de zirconio de acuerdo con la invención junto a dióxido de zirconio no de acuerdo con la invención, puede preverse preferentemente de acuerdo con la invención que tales granos de dióxido de zirconio comprendan dióxido de zirconio de acuerdo con la invención en al menos el 50 % en masa, con respecto a la masa total de los granos de dióxido de zirconio, o sea por ejemplo también en al menos el 60 % en masa, 70 % en masa, 80 % en masa, 90 % en masa o también en al menos 95 % en masa.

15 De acuerdo con la invención puede preverse además preferentemente que el producto refractario de acuerdo con la invención, en tanto que éste comprenda dióxido de zirconio de acuerdo con la invención junto a dióxido de zirconio no de acuerdo con la invención, comprenda dióxido de zirconio de acuerdo con la invención en al menos el 50 % en masa, con respecto a la masa total del dióxido de zirconio en el producto, o sea por ejemplo también en al menos el 60 % en masa, 70 % en masa, 80 % en masa, 90 % en masa o también en al menos el 95 % en masa. El dióxido de zirconio puede encontrarse en los productos de acuerdo con la invención preferentemente en forma de granos de dióxido de zirconio, que pueden estar configurados en particular tal como se ha descrito anteriormente.

20 De acuerdo con la invención se distinguió que el dióxido de zirconio de acuerdo con la invención o un producto de acuerdo con la invención que comprende un dióxido de zirconio de acuerdo con la invención presenta en cada caso propiedades refractarias especialmente buenas, en particular una excelente estabilidad frente a la corrosión, cuando el dióxido de zirconio de acuerdo con la invención forma monocristalitos con un tamaño en el intervalo de 30 a 1.000 μm , en particular en el intervalo de 40 a 1.000 μm , de 50 a 1.000 μm o en el intervalo de 60 a 1.000 μm .

30 Preferentemente puede preverse, por tanto, por ejemplo que los granos de dióxido de zirconio comprendan en al menos el 50 % en masa dióxido de zirconio de acuerdo con la invención en forma de monocristalitos con un tamaño en el intervalo de 30 a 1.000 μm , en el intervalo de 40 a 1.000 μm , en el intervalo de 50 a 1.000 μm o en el intervalo de 60 a 1.000 μm , o sea por ejemplo también en al menos el 60, 70, 80, 90 o el 95 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total del grano de dióxido de zirconio.

35 De acuerdo con la invención se designa con "dióxido de zirconio" el óxido de zirconio(IV), o sea ZrO_2 .

40 Como "dióxido de zirconio no de acuerdo con la invención" se entiende en el presente documento en particular dióxido de zirconio que no presenta las características del dióxido de zirconio de acuerdo con la invención divulgadas en el presente documento.

45 En el caso del producto refractario de acuerdo con la invención puede tratarse en particular de un producto moldeado, en particular una pieza de desgaste, de manera especialmente preferente de una pieza de desgaste en la colada continua de acero. En un producto o pieza de desgaste de este tipo puede encontrarse el dióxido de zirconio de acuerdo con la invención en particular en las zonas en las que el producto entra en contacto con la escoria o en las que el producto entra en contacto con la masa fundida de acero con una velocidad de flujo alta, tal como por ejemplo en la zona de inmersión del tubo distribuidor de la caldera, en el paso de una placa de distribución, en el talón de tapón así como en la zona de entrada e inmersión de la buza sumergida. En este sentido puede tratarse en el caso del producto de acuerdo con la invención por ejemplo de un tubo distribuidor de la caldera, una placa de distribución, un tapón monobloque, una boquilla o una buza sumergida.

50 En el caso del producto de acuerdo con la invención puede tratarse en particular de un producto que se ha moldeado mediante prensado isostático.

55 En el producto de acuerdo con la invención puede encontrarse el dióxido de zirconio de acuerdo con la invención por ejemplo en una matriz de carbono. La matriz de carbono puede encontrarse en particular en forma de grafito.

60 Básicamente puede tratarse en el caso del producto de acuerdo con la invención sin embargo de un producto refractario discrecional, o sea por ejemplo también de un producto cerámico refractario, o sea un producto refractario sinterizado en forma de granos sinterizados entre sí. En este sentido puede encontrarse el dióxido de zirconio de acuerdo con la invención en el producto de acuerdo con la invención por ejemplo en forma de granos sinterizados.

65 Para la preparación del dióxido de zirconio de acuerdo con la invención puede partirse en primer lugar de un dióxido de zirconio parcial o completamente estabilizado conocido por el estado de la técnica. El dióxido de zirconio de acuerdo con la invención puede obtenerse ahora mediante una cochura de dióxido de zirconio de este tipo, parcial o completamente estabilizado mediante aditivos estabilizadores, en atmósfera reductora con la presencia de un reactivo gaseoso para los aditivos de estabilización y enfriamiento posterior.

El dióxido de zirconio parcial o completamente estabilizado mediante aditivos de estabilización, que sirve como base a la cochura puede estar estabilizado en particular mediante aditivos de estabilización en forma al menos de una de las siguientes sustancias: CaO, MgO, Y₂O₃ u óxidos de tierras raras.

- 5 Por lo demás puede tratarse en el caso del dióxido de zirconio parcial o completamente estabilizado de un dióxido de zirconio parcial o completamente estabilizado de acuerdo con el estado de la técnica.

10 Para la preparación del dióxido de zirconio de acuerdo con la invención se cuece éste ahora en atmósfera reductora con presencia de un reactivo gaseoso para los aditivos de estabilización. La atmósfera reductora puede presentar preferentemente una presión parcial de oxígeno por debajo de 10⁻⁶ Pa, o sea por ejemplo también una presión parcial de oxígeno por debajo de 10⁻⁷ ó 10⁻⁸ Pa. La atmósfera reductora puede generarse, tal como se sabe por el estado de la técnica, por ejemplo debido a que el dióxido de zirconio parcial o completamente estabilizado se cuece en presencia de carbono, por ejemplo en forma de grafito, coque o carbón, preferentemente en una cámara de horno cerrada. Para esto puede colocarse el dióxido de zirconio parcial o completamente estabilizado por ejemplo en un lecho de un soporte de carbono de este tipo o puede mezclarse con un soporte de carbono de este tipo.

20 Una etapa esencial en este procedimiento de preparación para la preparación del dióxido de zirconio estable a temperatura ambiente en modificación cúbica con una proporción de óxidos extraños en la cantidad de acuerdo con la invención se encuentra ahora en que la cochura reductora del dióxido de zirconio completa o parcialmente estabilizado tiene lugar con presencia simultánea de un reactivo gaseoso para los aditivos de estabilización, ya que este reactivo gaseoso durante la cochura reductora del dióxido de zirconio forma compuestos con los aditivos de estabilización del dióxido de zirconio, de manera que los aditivos de estabilización se separen al menos parcialmente, de manera preferente predominantemente del dióxido de zirconio. Tras el enfriamiento del dióxido de zirconio se reduce la proporción de los aditivos de estabilización en el dióxido de zirconio mediante esto en comparación con la proporción de aditivos de estabilización antes de la cochura, de modo que la estabilidad frente a la corrosión del dióxido de zirconio se eleve esencialmente en comparación con su estabilidad frente a la corrosión antes de la cochura. Al mismo tiempo, la modificación de temperatura alta cúbica del dióxido de zirconio, a pesar de la separación al menos parcial de los aditivos de estabilización, sigue siendo metaestable también a temperatura ambiente. En total se obtiene mediante este procedimiento de preparación según esto el dióxido de zirconio de acuerdo con la invención, que a pesar de la baja proporción de aditivos de estabilización forma a temperatura ambiente una fase mineral metaestable en modificación cúbica.

35 En el caso del reactivo gaseoso que reacciona durante la cochura reductora del dióxido de zirconio con los aditivos de estabilización puede tratarse básicamente de una sustancia discrecional o una mezcla de sustancias que durante la cochura se encuentran en forma de gas en la atmósfera del horno y contrae con al menos uno, preferentemente sin embargo todos los aditivos de estabilización una reacción.

40 Según una forma de realización especialmente preferente se encuentra un reactivo gaseoso en forma de gas que comprende silicio y/o aluminio. Para facilitar un gas que contiene silicio y/o aluminio durante la cochura reductora del dióxido de zirconio, puede añadirse a la cámara de horno junto al dióxido de zirconio y al soporte de carbono silicio y/o aluminio metálico, que durante la cochura reductora forma gas que contiene silicio y/o aluminio. El silicio del gas que contiene silicio o el aluminio del gas que contiene aluminio reacciona durante la cochura en particular con aditivos de estabilización en forma de óxido de calcio, óxido de magnesio u óxido de ytrio, de modo que estos aditivos de estabilización se separen al menos parcialmente del dióxido de zirconio.

45 Como alternativa o de manera acumulativa puede encontrarse un reactivo gaseoso por ejemplo en forma de monóxido de carbono, que puede formarse durante la cochura del soporte de carbono. En este sentido puede encontrarse un reactivo gaseoso por ejemplo en forma al menos de una de las sustancias gaseosas silicio, aluminio o monóxido de carbono.

50 La cochura reductora se realiza preferentemente a temperaturas en un intervalo de temperatura, en el que el dióxido de zirconio se transforme al menos parcialmente en su modificación cúbica, o sea preferentemente a temperaturas por encima de 1.173 °C. Puede preverse también que la cochura reductora se realice a temperaturas por encima de 2.370 °C, de modo que el dióxido de zirconio se transforme completamente en su modificación cúbica. En el último caso puede encontrarse el dióxido de zirconio tras el enfriamiento en gran parte o completamente en una modificación cúbica (meta)estable a temperatura ambiente. La cochura se realiza a temperaturas por debajo de la temperatura de fusión de dióxido de zirconio, o sea por debajo de 2.690 °C.

60 La cantidad de los aditivos de estabilización, que durante la cochura reductora contraen una reacción con el reactivo gaseoso, depende en particular de la duración de la cochura reductora. A este respecto, la proporción de los aditivos de estabilización, que durante la cochura reductora contraen una reacción con el reactivo gaseoso, aumenta en primer lugar con duración de la cochura creciente, hasta que se haya ajustado un equilibrio a una determinada temperatura. De acuerdo con la invención ha resultado que una duración de la cochura en el intervalo de aproximadamente 12 horas es suficiente para dejar reaccionar una alta proporción de los aditivos de estabilización con el reactivo gaseoso de modo que el dióxido de zirconio presente una proporción de calcio, magnesio e ytrio inferior al 1 % en masa, de modo que se obtiene el dióxido de zirconio de acuerdo con la invención con una

excelente estabilidad frente a la corrosión. De acuerdo con la invención ha resultado que el dióxido de zirconio de acuerdo con la invención, preparado mediante un procedimiento de este tipo, forme en gran parte cristalitas que presentan un tamaño promedio inferior a 30 μm . Tal como se ha expuesto anteriormente, sin embargo en particular tales cristalitas del dióxido de zirconio de acuerdo con la invención presentan propiedades ventajosas que se encuentran en un tamaño por encima de 30 μm , en particular por encima de 40 μm , 50 μm o por encima de 60 μm . Por este motivo puede preverse de acuerdo con la invención que el dióxido de zirconio de acuerdo con la invención, preparado de acuerdo con el procedimiento citado anteriormente, se someta a otra sollicitación de temperatura, durante la cual crezcan conjuntamente los cristalitas para dar cristalitas más grandes o monocristales. Preferentemente puede preverse de acuerdo con la invención que el dióxido de zirconio de acuerdo con la invención, preparado de acuerdo con el procedimiento citado anteriormente, se solicite con temperatura a temperaturas por encima de 900 °C, en particular por ejemplo en el intervalo de temperatura de 900 a 1.500 °C, de modo que los cristalitas de dióxido de zirconio crezcan conjuntamente para dar cristalitas más grandes o monocristales con un tamaño en el intervalo de 30 a 1.000 μm , en particular en el intervalo de 40 μm a 1.000 μm , de 50 μm a 1.000 μm o en el intervalo de 60 μm a 1.000 μm .

Es objeto de la invención además el dióxido de zirconio de acuerdo con la invención, descrito en el presente documento en forma de una fase mineral metaestable a temperatura ambiente en modificación cúbica con una proporción de calcio, magnesio e ytrio inferior al 1 % en masa.

Es objeto de la invención además el uso de una fase mineral metaestable a temperatura ambiente en forma de dióxido de zirconio en modificación cúbica con una proporción de calcio, magnesio e ytrio inferior al 1 % en masa como materia prima para la fabricación de productos refractarios.

El dióxido de zirconio usado puede presentar las características descritas en el presente documento y el uso puede realizarse tal como se describe en el presente documento.

Es objeto de la invención además un procedimiento para la preparación de un dióxido de zirconio metaestable a temperatura ambiente en modificación cúbica con una proporción de calcio, magnesio e ytrio inferior al 1 % en masa, tal como se describe en el presente documento.

Además es objeto de la invención un procedimiento para la fabricación de un producto refractario, que comprende las siguientes etapas

- poner a disposición una fase mineral metaestable a temperatura ambiente en forma de dióxido de zirconio en modificación cúbica con una proporción de calcio, magnesio e ytrio inferior al 1 % en masa;
- unir la fase mineral metaestable a temperatura ambiente en forma de dióxido de zirconio en modificación cúbica con una proporción de calcio, magnesio e ytrio inferior al 1 % en masa con una o varias materias primas refractarias adicionales;
- prensar un cuerpo moldeado constituido por el dióxido de zirconio y las materias primas refractarias adicionales;
- cocer el cuerpo moldeado para obtener un producto refractario.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se pone a disposición por consiguiente en primer lugar una materia prima refractaria, que corresponde al dióxido de zirconio de acuerdo con la invención o comprende éste. Esta materia prima puede usarse exclusivamente o puede unirse con una o varias materias primas refractarias adicionales, por ejemplo con materias primas refractarias a base al menos de una de las siguientes sustancias: Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , Cr_2O_3 o carbono.

Las materias primas se prensan a continuación para formar un cuerpo moldeado, o sea un denominado cuerpo en verde, en particular por ejemplo mediante prensado isostático.

El cuerpo en verde puede someterse a continuación a una cochura, con lo cual se obtiene tras enfriamiento un producto refractario.

Tal como se ha expuesto anteriormente, un producto refractario de acuerdo con la invención, en particular también en tanto que éste se haya fabricado mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, presenta preferentemente granos o monocristales del dióxido de zirconio de acuerdo con la invención en un tamaño en el intervalo de 30 a 1.000 μm . En tanto que el cuerpo moldeado prensado de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención presente antes de la cochura predominantemente dióxido de zirconio de acuerdo con la invención, que esta formado de granos o monocristales con un tamaño que se encuentra por debajo de esto, puede preverse de acuerdo con la invención que se realice una etapa de procedimiento para elevar el tamaño de los cristalitas del dióxido de zirconio de acuerdo con la invención. Esta etapa de procedimiento puede consistir, tal como se ha expuesto anteriormente, en que el cuerpo moldeado prensado se solicite con una temperatura, a la que crezca el tamaño de cristal de los cristalitas o monocristales del dióxido de zirconio de acuerdo con la invención. En particular puede realizarse la sollicitación con temperatura a una temperatura tal y durante un tiempo tal que el dióxido de zirconio crezca para dar cristalitas con un tamaño predominantemente en el intervalo de 30 a 1.000 μm . La

solicitud con temperatura puede realizarse a este respecto, por ejemplo, a una temperatura en el intervalo de 900 a 1.500 °C y durante un tiempo de, por ejemplo, aproximadamente 72 horas.

5 Esta etapa de procedimiento de la solicitud con temperatura para el crecimiento del cristal puede realizarse por ejemplo entre el prensado y la cochura del cuerpo moldeado. Esto puede ser por ejemplo el caso, en tanto que se fabrique un producto cerámico refractario, o sea un producto refractario con una unión cerámica, en el que la cochura cerámica para la sinterización de los granos se realiza a una temperatura por encima de 1.500 °C.

10 Como alternativa puede realizarse esta etapa de procedimiento de la solicitud con temperatura al mismo tiempo con la cochura del cuerpo moldeado para obtener un producto refractario. Esto puede ser por ejemplo el caso, en tanto que se fabrique un producto refractario con una unión de carbono, en el que la cochura para carbonizar el carbono y para fabricar una matriz de unión de carbono se realiza en el intervalo de temperatura en cuestión.

15 Otras características de la invención resultan de las reivindicaciones, las figuras adjuntas y las correspondientes explicaciones así como el ejemplo de realización.

Todas las características de la invención divulgadas en el presente documento pueden combinarse de manera discrecional entre sí, individualmente o en combinación.

20 Un ejemplo de realización del procedimiento de acuerdo con la invención así como de un producto refractario de acuerdo con la invención, que se fabricó según el procedimiento de acuerdo con el ejemplo de realización, se explica en más detalle a continuación.

25 El procedimiento descrito en el ejemplo de realización sirve para la fabricación de un producto refractario en forma de una buza sumergida para una artesa de colada en la colada continua de acero.

30 Para la fabricación de la buza sumergida se facilita en primer lugar una materia prima en forma de una fase mineral estable a temperatura ambiente en forma de dióxido de zirconio en modificación cúbica con una proporción de calcio de aproximadamente el 0,4 % en masa. Para facilitar una materia prima de este tipo se cuece en primer lugar dióxido de zirconio, que está parcialmente estabilizado mediante una proporción de óxido de calcio de aproximadamente el 4-5 % en masa (que corresponde a una proporción de calcio de aproximadamente el 2,8-3,6 % en masa), en atmósfera reductora con presencia de gas que contiene silicio y aluminio y a continuación se enfría. En concreto se mezcla este dióxido de zirconio parcialmente estabilizado como material en grano con arena gruesa de carbón y silicio y aluminio metálico en grano y a continuación se cuece en una cámara de horno cerrada a una temperatura de aproximadamente 1.500 °C durante aproximadamente 8 horas. La arena gruesa de carbón genera a este respecto una atmósfera reductora, de modo que la presión parcial de oxígeno en la cámara de horno ascienda a aproximadamente 10^{-7} Pa. Al mismo tiempo se forma a partir del silicio y aluminio en grano durante la cochura gas rico en silicio y aluminio, que reacciona con proporciones del óxido de calcio del dióxido de zirconio parcialmente estabilizado. La proporción de calcio en el dióxido de zirconio estabilizado se reduce mediante esto durante la cochura hasta una proporción en promedio inferior al 0,5 % en masa. Durante la cochura se separa el óxido de calcio contenido en el dióxido de zirconio cúbico; no obstante sigue siendo metaestable el dióxido de zirconio cúbico tras amplia separación del óxido de calcio (véase la figura 3). El dióxido de zirconio configurado de manera correspondiente forma tras la cochura cristalitas que presentan predominantemente un tamaño inferior a 30 μm (véanse las micrografías de acuerdo con las figuras 1 y 2). El dióxido de zirconio configurado de manera correspondiente se mezcla a continuación con adición de un aglutinante orgánico con una materia prima refractaria en forma de grafito. Esta mezcla se combina además con una materia prima refractaria en forma de alúmina-grafito ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$) y se moldea mediante prensado isostático para obtener un cuerpo moldeado en forma de una buza sumergida no cocida. A este respecto forma la mezcla de dióxido de zirconio y grafito un revestimiento parcial de la buza sumergida en aquellas zonas que en su uso entran en contacto con la masa fundida de acero.

50 El cuerpo moldeado formado de manera correspondiente se cuece a continuación a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 900 a 1.000 °C, de modo que el aglutinante se carboniza y en cada caso se forma una unión de carbono o matriz de carbono. Al mismo tiempo se realiza la solicitud con temperatura en este intervalo de temperatura durante un tiempo tal que el dióxido de zirconio crezca para dar cristalitas con un tamaño, que se encuentra principalmente en el intervalo entre 50 y 1.000 μm . Tras el enfriamiento se obtiene un producto refractario en forma de una buza sumergida.

60 Las figuras adjuntas 1 y 2 muestran micrografías del dióxido de zirconio formado de acuerdo con el ejemplo de realización tras la primera cochura descrita anteriormente a 1.500 °C y antes del procesamiento y la segunda cochura a de 900 a 1.000 °C.

En concreto muestra

65 la figura 1 una vista sobre una sección pulida de un grano de dióxido de zirconio, que comprende dióxido de zirconio de acuerdo con la invención de acuerdo con el ejemplo de realización,

la figura 2 una vista detallada de la vista de acuerdo con la figura 1,

la figura 3 el resultado de una medición de difracción de rayos X del dióxido de zirconio de acuerdo con el ejemplo de realización y

5 la figura 4 una vista sobre una sección pulida de un grano de dióxido de zirconio, que comprende dióxido de zirconio de acuerdo con la invención, sin embargo se ha preparado en una variación del ejemplo de realización.

10 La figura 1 muestra una sección de una vista sobre una sección pulida de un grano de dióxido de zirconio 1, que comprende de manera prácticamente exclusiva dióxido de zirconio de acuerdo con la invención y se obtuvo mediante el procedimiento de acuerdo con el ejemplo de realización. La sección tiene un tamaño de aproximadamente 600 x 450 µm. La barra negra en la parte inferior derecha en la figura corresponde a una longitud de 100 µm. El grano 1, tal como se ha descrito en el ejemplo de realización, está incrustado aún en su entorno 2 de arena gruesa de carbón en grano así como silicio y aluminio, que aparecen en oscuro en la figura 1. Las inclusiones gris oscuro 3 en el entorno oscuro 2 son inclusiones de carburo de silicio, que se han formado durante la coadura del silicio y del carbono de la arena gruesa de carbón. Las zonas más claras irregulares 4, que rodean el grano 1 en forma de atolón, están constituidas predominantemente por carbonitruro de zirconio, que se ha formado durante la coadura del zirconio del dióxido de zirconio, el carbono de la arena gruesa de carbón así como oxígeno del aire.

20 El grano 1 presenta numerosos monocristalitos de dióxido de zirconio. Los límites entre los monocristalitos pueden distinguirse en la figura 1 como zonas en forma de red, negras delgadas dentro del grano 1. La sección rebordeada en blanco dentro del grano 1 está representada de manera aumentada en la figura 2.

25 En la sección aumentada del grano 1 de acuerdo con la figura 2 pueden distinguirse los numerosos monocristalitos claramente. La barra blanca en la parte inferior en el centro de la imagen corresponde a una longitud de 50 µm. Dos de los monocristalitos, que están caracterizados en la figura 2 con los números de referencia 5 y 6, se sometieron a estudio en cuanto a su composición elemental en más detalle. Además se sometió a estudio el grano 1 para la determinación de su composición cristalográfica mediante difracción de rayos X.

30 El estudio de los monocristalitos 5 y 6 dio como resultado su composición elemental siguiente, en cada caso en % en masa de los respectivos elementos, con respecto al respectivo monocristal:

N.º de monocristal	Zr	O	Hf	Ca	Mg	Y	Al	Si	N	C
5	73,6	24,32	1,56	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,52
6	72,4	20,9	1,4	0,66	0,0	0,0	0,0	0,0	4,24	0,4

35 Además se sometieron a estudio en más detalle las "islas" negras 7 dentro de los monocristalitos así como las zonas en forma de red negras delgadas 8, que rodean en cada caso los monocristalitos, en cuanto a su composición elemental. A este respecto se obtuvo como resultado que estas zonas 7, 8, a diferencia de los monocristalitos, presentaban altas concentraciones de calcio, aluminio y silicio así como concentraciones más altas de oxígeno y concentraciones más bajas de zirconio que los monocristalitos. Ha de suponerse por tanto que el óxido de calcio presente para la estabilización en primer lugar en el dióxido de zirconio se ha acumulado mediante procesos de difusión durante la coadura en estas islas 7 dentro de los cristales de dióxido de zirconio y en las zonas 8 fuera de los cristales de dióxido de zirconio. Además ha de suponerse que el aluminio y silicio metálico se oxidaron durante la coadura y se han acumulado mediante procesos de difusión igualmente en estas islas 7 y zonas 8.

45 El estudio mediante difracción de rayos X del dióxido de zirconio preparado de acuerdo con el ejemplo de realización, que está representado en la figura 3, confirma que el dióxido de zirconio preparado de acuerdo con el ejemplo de realización se encuentra preferentemente de manera cúbica y sólo en baja medida de manera monoclinica. Los picos principales del dióxido de zirconio cúbico están caracterizados con una K y los picos principales del dióxido de zirconio monoclinico con una M.

50 La figura 4 muestra una sección de una vista sobre una sección pulida de un grano 9 de dióxido de zirconio, que se preparó esencialmente de acuerdo con el ejemplo de realización con la diferencia de que éste no se coció a una temperatura de aproximadamente 1.500 °C durante aproximadamente 8 horas, sino a una temperatura de aproximadamente 1.300 °C durante aproximadamente 24 horas. Puede distinguirse claramente que las islas 10 en los cristales de óxido de zirconio, en los que se ha acumulado entre otros el óxido de calcio, son más grandes y se encuentran en un número menor que en caso del dióxido de zirconio de acuerdo con las figuras 1 y 2. Esto puede atribuirse al mayor tiempo de coadura, dado que mediante esto está a disposición para el dióxido de calcio un mayor tiempo de difusión.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Dióxido de zirconio en forma de una fase mineral metaestable a temperatura ambiente en modificación cúbica con una proporción de calcio, magnesio e ytrio inferior al 1 % en masa.
2. Producto refractario, que comprende una fase mineral metaestable a temperatura ambiente en forma de dióxido de zirconio de acuerdo con la reivindicación 1.
- 10 3. Producto según la reivindicación 2, en el que el dióxido de zirconio en modificación cúbica comprende monocristalitos con un tamaño de grano en el intervalo de 30 a 1.000 μm .
4. Producto según al menos una de las reivindicaciones 2 a 3, en el que el dióxido de zirconio se encuentra en granos de dióxido de zirconio, que comprenden el dióxido de zirconio en al menos el 50 % en masa.
- 15 5. Producto según al menos una de las reivindicaciones 2 a 4 en forma de una pieza de desgaste en la colada continua de acero.
6. Producto según al menos una de las reivindicaciones 2 a 5 en forma de una placa de distribución, de un tapón monobloque, de una boquilla, de un tubo de inmersión o de una buza sumergida.
- 20 7. Producto según al menos una de las reivindicaciones 2 a 6, en el que el dióxido de zirconio se encuentra en una matriz de carbono.
8. Producto según al menos una de las reivindicaciones 2 a 7, en el que el dióxido de zirconio se obtuvo mediante cochura de dióxido de zirconio parcial o completamente estabilizado mediante aditivos de estabilización en atmósfera reductora con presencia de un reactivo gaseoso para los aditivos de estabilización y posterior enfriamiento.
- 25 9. Producto según la reivindicación 8 con aditivos de estabilización en forma al menos de una de las siguientes sustancias: óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de ytrio u óxidos de tierras raras.
- 30 10. Producto según al menos una de las reivindicaciones 8 a 9, en el que la atmósfera reductora presenta una presión parcial de oxígeno por debajo de 10^{-6} Pa.
- 35 11. Producto según al menos una de las reivindicaciones 8 a 10 con un reactivo gaseoso en forma al menos de una de las siguientes sustancias: silicio, aluminio o monóxido de carbono.
12. Producto según al menos una de las reivindicaciones 8 a 11, en el que la cochura se realiza a temperaturas en el intervalo de 1.173 a 2.690 °C.
- 40 13. Uso de una fase mineral metaestable a temperatura ambiente en forma de dióxido de zirconio en modificación cúbica con una proporción de calcio, magnesio e ytrio inferior al 1 % en masa como materia prima para la fabricación de productos refractarios.
- 45 14. Procedimiento para la fabricación de un producto refractario, que comprende las siguientes etapas:
- 50 - poner a disposición una fase mineral estable a temperatura ambiente en forma de dióxido de zirconio en modificación cúbica con una proporción de calcio, magnesio e ytrio inferior al 1 % en masa;
- unir el dióxido de zirconio con materias primas refractarias adicionales;
- prensar un cuerpo moldeado constituido por el dióxido de zirconio y las materias primas refractarias adicionales;
- cocer el cuerpo moldeado para obtener un producto refractario.

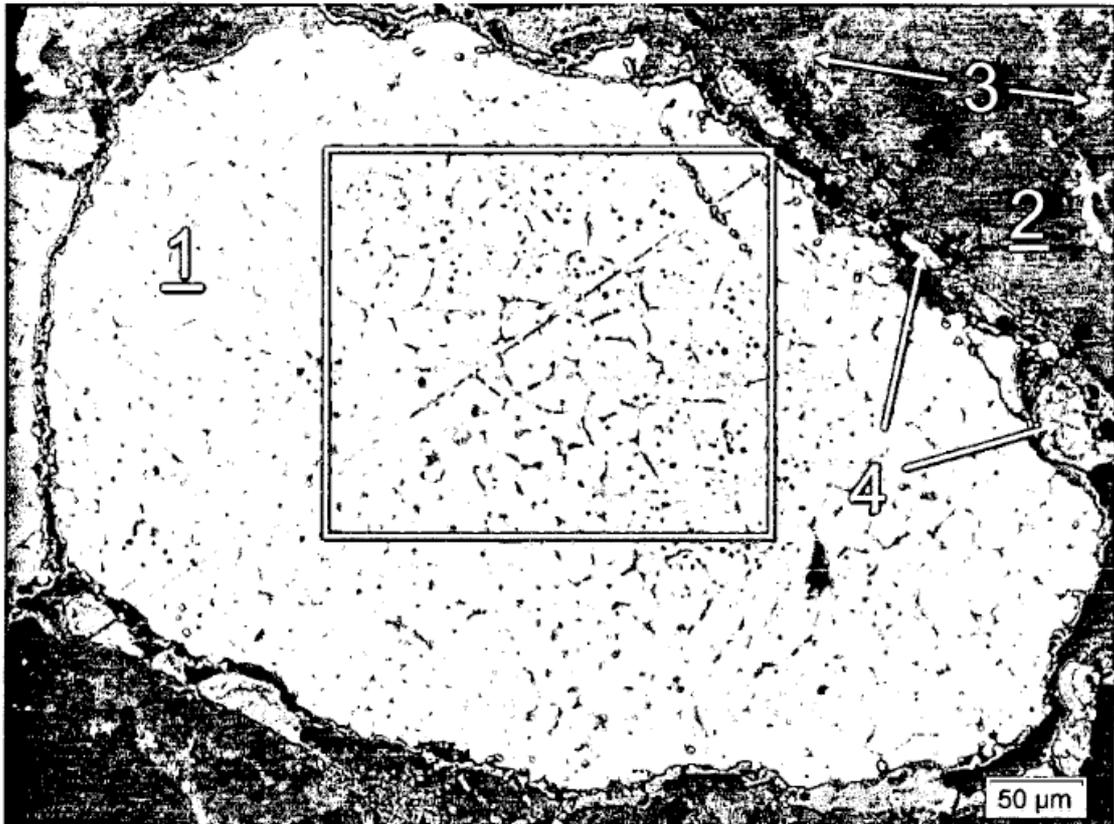


Fig. 1

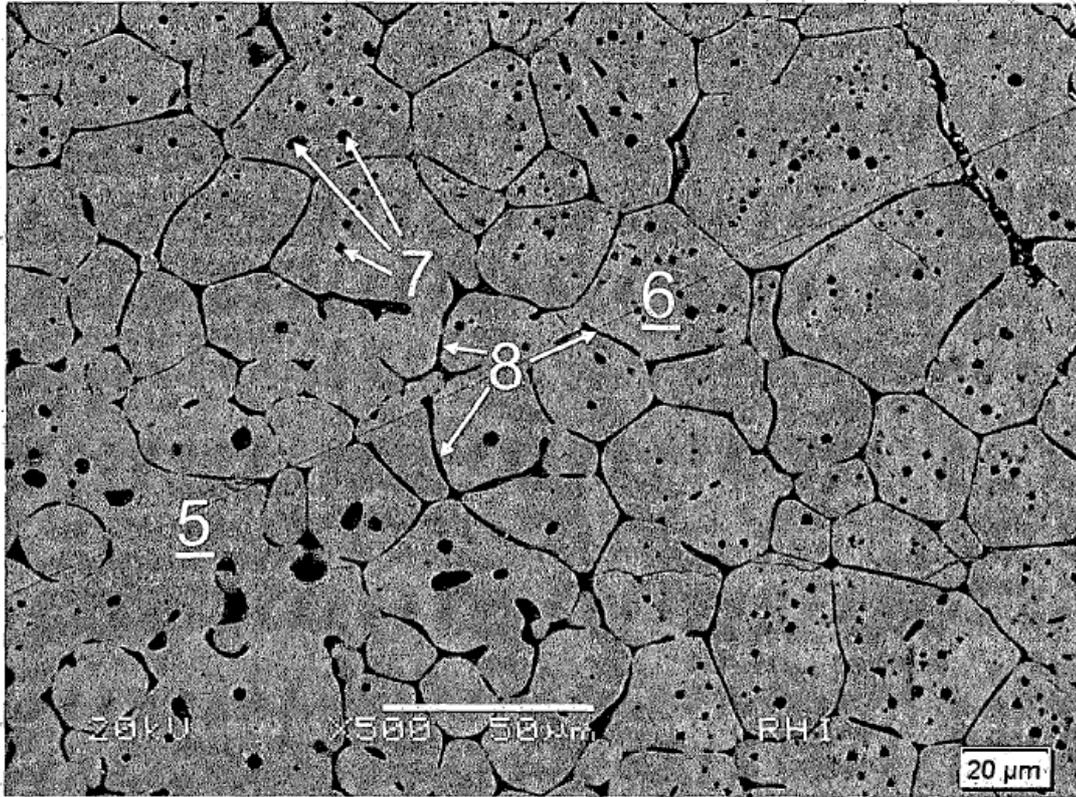


Fig. 2

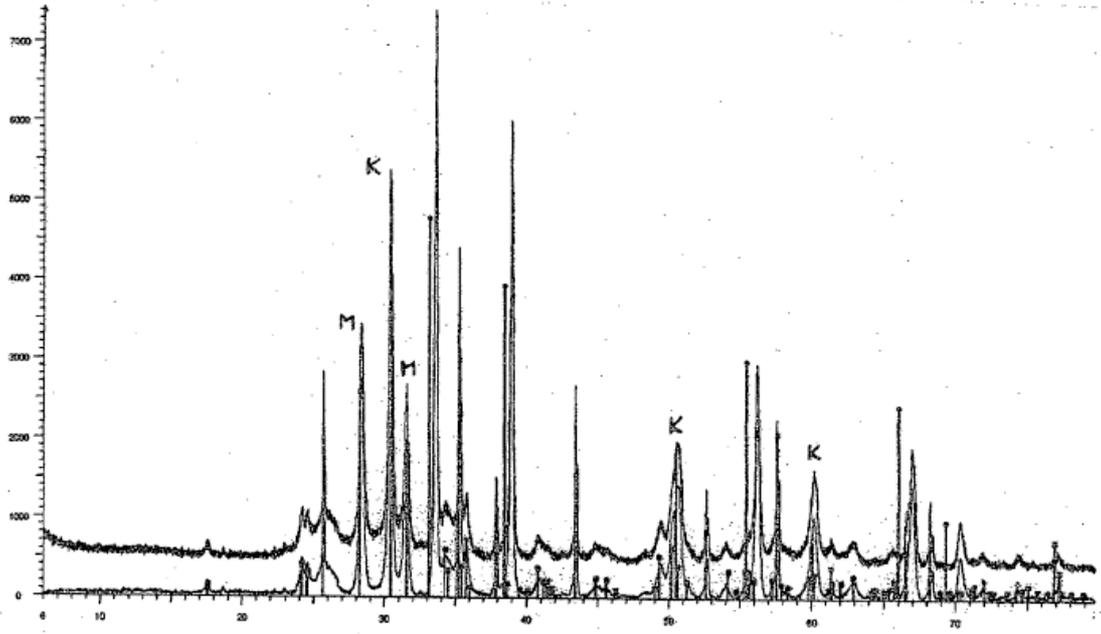


Fig. 3

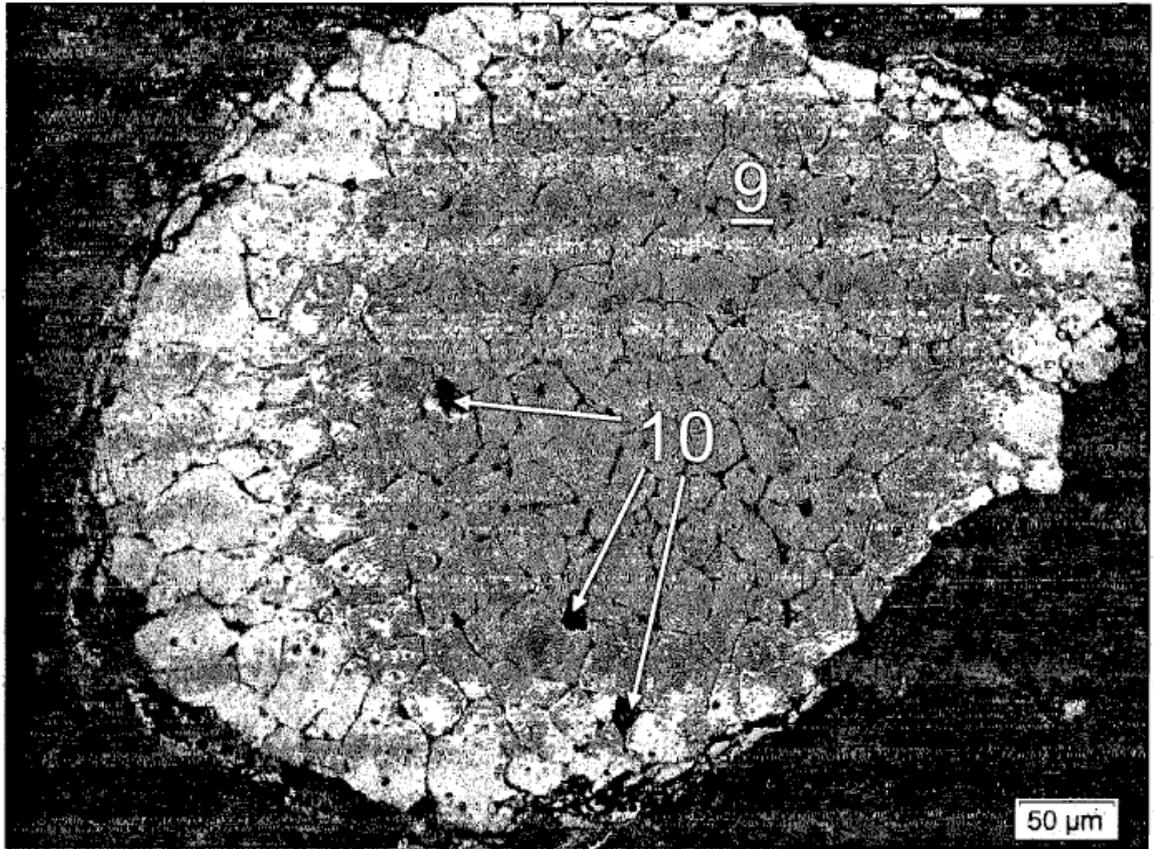


Fig. 4