

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 510**

51 Int. Cl.:

C04B 35/043 (2006.01)

C04B 35/634 (2006.01)

C21C 5/46 (2006.01)

C22C 29/12 (2006.01)

F27D 1/00 (2006.01)

B22F 3/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2007 PCT/JP2007/071534**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.05.2008 WO08056655**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2007 E 07831266 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2016 EP 2103580**

54 Título: **Ladrillos de manga resistentes**

30 Prioridad:

06.11.2006 JP 2006300073

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

20.04.2017

73 Titular/es:

**KROSAKIHARIMA CORPORATION (100.0%)
1-1, Higashihama-machi Yahatanishi-ku
Kitakyushu-shi
Fukuoka 806-8586, JP**

72 Inventor/es:

**TANAKA, MASATO;
HATAE, EIICHIRO;
HOKII, TOSHIYUKI y
YOSHITOMI, JOKI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 609 510 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

Ladrillos de manga resistentes

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a un ladrillo de manga para convertidores siderúrgicos.

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

10 Un convertidor siderúrgico está provisto de una piquera para descargar acero fundido a una cuchara o similar a su través, en donde la piquera está definida por un miembro refractario de forma tubular. Generalmente, este miembro refractario se denomina "ladrillo de manga de piquera" o simplemente "ladrillo de manga".

15 Se requiere que el ladrillo de manga de piquera tenga resistencia al choque térmico y resistencia a la oxidación debido a que está expuesto a cambios rápidos de temperatura y atmósfera durante un período de espera o parada después de una operación de extracción en un convertidor, y además se requiere que tenga resistencia a la abrasión (erosión) y alta solidez, porque está seriamente expuesto a una corriente de acero fundido a alta temperatura durante la operación de extracción.

20 Un material sin quemar basado en magnesia-carbono es ampliamente utilizado como un material refractario para el ladrillo de manga de piquera. Aunque el material basado en magnesia-carbono es excelente en resistencia al choque térmico y, por lo tanto, adecuado para el ladrillo de manga de piquera que se utilizará bajo severas condiciones de choque térmico, sigue existiendo una fuerte necesidad por extender aún más el período resistente del ladrillo de manga para mejorar la proporción de funcionamiento de un convertidor.

25 Hasta ahora, para mejorar la resistencia a la oxidación y la resistencia para conseguir un período resistente más largo, se ha utilizado como medio eficaz para ello un aditivo metálico, tal como aluminio o boruro. La adición de un metal en polvo, tal como aluminio en polvo, tiene un significativo efecto mejorador de la solidez que surge de la creación de enlaces secundarios basados en la formación de carburo y espinela y de la densificación de la matriz basada en la expansión de volumen y simultáneamente mejora la resistencia a la abrasión. Por otro lado, provoca un deterioro significativo de la resistencia al choque térmico. Por ello, el metal en polvo se añade generalmente en una pequeña cantidad.

35 También se ha llevado a la práctica reducir el contenido de carbono, tal como grafito, es decir, utilizar un material bajo en carbono, para obtener una matriz fuerte basada en la densificación de la matriz y en la formación de una capa rica en MgO sobre una superficie operativa, de manera que suprime la abrasión (erosión) debida a una corriente de acero fundido, y la oxidación. Normalmente, un ladrillo de magnesia-carbono contiene grafito en escamas en una cantidad de aproximadamente 20 % en masa. Se sabe que, si el grafito en escamas se reduce drásticamente hasta un nivel de 10 % en masa o menor, se mejorarán la resistencia a la abrasión y la resistencia a la oxidación, lo que conduce a una mejora en la durabilidad.

40 Por ejemplo, el siguiente Documento 1 de Patente describe un material refractario de MgO-C bajo en carbono para una piquera de convertidor, que contiene 1 a 8 % en peso de una materia prima de carbono, 0,3 a 5 % en peso de brea, 0 a 1,5 % en peso de un aditivo metálico y 0 a 0,8 % en peso de boruro. Se describe que este material refractario se caracteriza por contener una cantidad relativamente pequeña (1 a 8 % en masa) de carbono y una cantidad dada de brea en polvo, lo que hace posible obtener la ventaja de poder suprimir el daño por oxidación sin deteriorar la excelente resistencia al choque térmico del material refractario basado en MgO, y tienen una alta resistencia a la flexión después de la combustión, y una excelente resistencia a la corrosión por escoria.

50 El siguiente Documento 2 de Patente describe un ladrillo de manga de convertidor producido por adición de 3 a 5 % en masa de aglutinante orgánico, alquitrán o brea, a un material refractario que comprende 60 a 90 % en masa de magnesia, 5 a 35 % en masa de grafito, 1 a 10 % en masa de aluminio en polvo y 0,1 a 20 % en masa de fibras de aleación-cromo y someter la mezcla resultante a amasado y conformación. También se describe que la resistencia a la oxidación y la resistencia al choque térmico en el ladrillo de manga de piquera de convertidor obtenido se mejoran añadiendo/mezclando las fibras de acero de aleación-cromo al mismo.

55 El siguiente Documento 3 de Patente describe una manga de piquera para convertidores siderúrgicos, excelente en resistencia a la escoria, que se prepara sometiendo una mezcla que contiene partículas de magnesia revestidas con resina y carbono, a un procedimiento de conformación.

60 El Documento 4 de Patente describe un procedimiento de moldear refractarios en forma de manga utilizando el procedimiento de moldeo CÍP a una presión de 1,8 a 2,5 t/cm². Los ladrillos de manga de ejemplo se fabrican a partir de 80 % de magnesia, 17 % de grafito, 3 % de Al-Mg, aleación y 3 % de aglutinante líquido de fenol y tienen un diámetro interno de 145 mm y un diámetro exterior de 335 mm.

65 El Documento 5 de Patente describe una manga prefabricada adaptada para ser utilizada en un recipiente de vertido de metal fundido. Preferiblemente, la manga tiene un grosor de 15 a 35 mm. Una composición preferida de la mezcla

que constituye la manga contiene 60 a 75 % de MgO, 1,7 a 3 % de C y cantidades variables de Cr₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃ y Na₂O.

5 El Documento 6 de Patente describe un refractario de magnesia-carbono que comprende 0,1 a 6 % de boro metálico, 1 a 40 % de carbono, 1 a 10 % de un metal seleccionado de aluminio, silicio y magnesio y siendo el resto óxido de magnesio.

	Documento 1 de Patente	JP 8-259312 A
	Documento 2 de Patente	JP 6-220517 A
10	Documento 3 de Patente	JP 2000-309818 A
	Documento 4 de Patente	JP 6-147769 A
	Documento 5 de Patente	US 5.858.260
	Documento 6 de Patente	JP 2002-249371 A

15 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

PROBLEMA A RESOLVER POR LA INVENCION

20 Sin embargo, cada uno de los ladrillos de manga descritos en los anteriores Documentos de Patente no puede obtener un resultado satisfactorio en términos de período resistente deseado. Por otra parte, el ladrillo de manga muestra grandes variaciones en durabilidad dependiendo del convertidor en el que se utilice, y de ese modo no se puede obtener un resultado estable.

25 Un factor que domina la durabilidad de un ladrillo de manga es la división o el agrietamiento que se produce en el propio ladrillo de manga. El agrietamiento conduce inevitablemente a la sustitución repentina del ladrillo de manga.

30 Una causa para el agrietamiento puede incluir: choque térmico causado por un aumento de temperatura durante el paso del acero fundido; esfuerzo aplicado a un orificio interior del ladrillo de manga durante el paso del acero fundido; y fractura causada por una fuerza externa que surge del acero fundido agitado durante una operación de extracción. Un diámetro interior, una forma exterior, una longitud y otras dimensiones/configuraciones del ladrillo de manga también tienen un impacto sobre el agrietamiento, y cada una de ellas varía dependiendo del convertidor en el que se utiliza el ladrillo de manga. Por ello, es extremadamente difícil identificar la causa del agrietamiento.

35 Como anteriormente, hasta ahora se ha carecido de un criterio claro para la selección de material en la especificación y el diseño de un material basado en magnesia-carbono que se utilice en un ladrillo de manga de piqueta, resultando difícil de mejorar la calidad del material y la selección del material basada en repeticiones de prueba y error.

40 En un ladrillo de manga basado en magnesio-carbono para convertidores siderúrgicos, un objeto de la presente invención es evitar el agrietamiento que, de otro modo, se produciría en el propio ladrillo de manga, para permitir que el ladrillo de manga tenga una durabilidad mejorada.

MEDIOS PARA SOLUCIONAR EL PROBLEMA

45 La presente invención se basa en el conocimiento de que es crítico como un factor determinante de la durabilidad fijar las respectivas proporciones de adición de un metal en polvo y grafito dependiendo del grosor de un ladrillo de manga, que se ha obtenido como resultado de varias pruebas experimentales llevadas a cabo mientras se sitúa el grosor de un ladrillo de manga como un parámetro clave en el diseño del material. Más específicamente, se ha encontrado que cuando se fija una proporción de adición de cada uno de metal en polvo y grafito en un intervalo adecuado dependiendo del grosor de un ladrillo de manga, resulta posible evitar el agrietamiento que, de otro modo, se produciría en el propio ladrillo de manga, para obtener un ladrillo de manga de piqueta de durabilidad notablemente excelente.

55 Un factor dominante que causa el daño de un ladrillo de manga depende del grosor del ladrillo de manga, y es necesario dar prioridad a la solidez si el ladrillo de manga tiene un grosor relativamente pequeño, y dar prioridad a la resistencia al choque térmico si el ladrillo de manga tiene un grosor relativamente grande.

60 En un ladrillo de manga que tiene un grosor relativamente pequeño, se asume que, en una situación en donde un orificio interior del ladrillo de manga es dañado y agrandado gradualmente junto con un aumento en el uso del ladrillo de manga (el número de ciclos de extracción), y por consiguiente el grosor se reduce gradualmente, el ladrillo de manga se fractura debido a su insuficiente solidez para soportar un esfuerzo aplicado en el orificio interior durante el paso de acero fundido o una fuerza externa que surge del acero fundido agitado durante una operación de extracción. En un ladrillo de manga que tiene un grosor relativamente grande, se considera que el agrietamiento debido al choque térmico resulta un factor clave determinante de un período resistente, porque se garantiza la resistencia del propio ladrillo de manga basada en el grosor del mismo.

65 Como antes, el conocimiento clave como base de la presente invención es que un modo de daño aparecerá de forma diferente dependiendo del grosor de la manga, y es necesario realizar un diseño del material dependiendo del

5 grosor de la manga. También se asume que la ponderación de las propiedades requeridas en cada manga debe cambiarse continuamente en respuesta al grosor de la misma. Además, el modo de daño se cambia de forma relativamente clara en un umbral donde el grosor de la manga es de aproximadamente 70 mm, y es necesario dar prioridad a la resistencia cuando el grosor de la manga es menor que el umbral, y dan prioridad a la resistencia al descascaramiento cuando el grosor de la manga es mayor que el umbral.

10 Específicamente, la presente invención proporciona un ladrillo de manga de gran durabilidad obtenido añadiendo, a una mezcla de materia prima refractaria que contiene 60 a 95 % en masa de una materia prima de magnesia y 5 a 20 % en masa de grafito, un metal en polvo de uno o más seleccionados del grupo consistente en Al, Si, Mg, Ca, Cr, y una aleación de los mismos, en una cantidad mayor que 3 a 6 % en masa, y un aglutinante orgánico, además de 100 % en masa de la mezcla de materia prima refractaria, y someter la mezcla resultante a amasado, conformación y tratamiento térmico, en donde el ladrillo de manga tiene un grosor de 70 mm o menor.

15 Bajo la condición de que el grosor de la manga sea de 70 mm o menor, el metal en polvo se usa en una cantidad mayor que 3 a 6 % en masa para mejorar la resistencia. Si la cantidad es de 3 % en masa o menor, la resistencia del ladrillo de manga resulta insuficiente y, de ese modo, es posible que durante el uso se produzca el agrietamiento que cause un deterioro de la durabilidad. Si la cantidad es mayor que 6 % en masa, la resistencia al choque térmico resulta insuficiente debido a un aumento en el módulo elástico causado por la densificación en la matriz y, de ese modo, es posible que se produzca el agrietamiento que causa un deterioro de la durabilidad.

20 Además, bajo la condición de que el grosor de la manga sea de 70 mm o menor, el metal en polvo se utiliza en una cantidad relativamente grande, de manera que, incluso si se utiliza grafito en una cantidad relativamente grande, puede obtenerse un efecto de supresión del deterioro en resistencia a la ablación y resistencia y, por ello, la durabilidad se mejora en su conjunto. Para garantizar la resistencia al choque térmico, se utiliza grafito en una cantidad de 5 a 20 % en masa. Si la cantidad de grafito es menor que 5 % en masa, la resistencia al choque térmico resulta insuficiente y, de ese modo, es probable que durante el uso se produzca el agrietamiento que cause un deterioro de la durabilidad. Si la cantidad es mayor que 20 % en masa, la ablación causada por el acero fundido y las pérdidas debidas a una resistencia insuficiente resultan mayores durante el uso para causar deterioro en la durabilidad.

30 En el ladrillo de manga de la presente invención, en vista de la resistencia a la corrosión, una materia prima de magnesia está contenida en una cantidad de 60 a 95 % en masa, preferiblemente 80 a 95 % en masa, con respecto a la cantidad total de la mezcla de materia prima refractaria. Si la cantidad es menor que 60 % en masa, la resistencia a la corrosión resulta insuficiente. Si la cantidad es mayor que 95 % en masa, la proporción de adición de grafito resulta relativamente insuficiente y, de ese modo, la resistencia al choque térmico resulta insuficiente.

40 Aunque el ladrillo de manga de la presente invención puede tener una excelente durabilidad y una gran versatilidad incluso si la mezcla de materia prima refractaria consiste solamente en materia prima de magnesia y grafito, se puede usar otra materia prima en la mezcla de materia prima refractaria, según las condiciones de uso, como con los ladrillos de magnesia-carbono convencionales. Por ejemplo, uno o más seleccionados del grupo que consiste en espinela de alúmina-magnesia, alúmina, circonia, sílice, negro de carbono, coque, brea en polvo, y carburo de silicio, se pueden usar en una cantidad de 1 a 20 % en masa. Sin embargo, si la cantidad resulta mayor que 20 % en masa, la resistencia a la corrosión del ladrillo de manga comenzará a deteriorarse.

45 La materia prima de magnesia a utilizar en la presente invención puede ser un tipo que se vende en el mercado libre como materia prima para productos refractarios. El uso de clínker de magnesia fundida que contiene 98 % o más de MgO permite que el ladrillo de manga tenga una resistencia a la corrosión más realizada.

50 El grafito a utilizar en la mezcla de materia prima refractaria puede ser, por ejemplo, grafito en escamas o grafito sintético que se utiliza normalmente como materia prima para productos refractarios. Además, el grafito en escamas puede ser grafito expandible. El grafito expandible es una especie de grafito en escamas, es decir, una materia prima preparada sometiendo el grafito en escamas a un tratamiento químico para inducir la expansión y después pulverizar el grafito en escamas expandido. Aunque el grafito expandible incluye varios tipos, tal como grafito en placas, cualquiera de ellos se puede usar en la presente invención.

55 El metal en polvo a añadir a la mezcla de materia prima refractaria puede hacerse de uno o más seleccionados del grupo que consiste en Al, Si, Mg, Ca, Cr, y una aleación de los mismos, desde el punto de vista de que puedan realizar la resistencia y la resistencia a la oxidación, y menos probabilidad de ejercer un efecto negativo sobre una matriz refractaria. El metal en polvo atrapa oxígeno en el producto refractario para liberar una función de creación de enlace cerámico y una función de protección contra la oxidación de grafito, y el óxido resultante tiene una alta temperatura de fusión, es decir, excelente resistencia a la corrosión. Preferiblemente, el metal en polvo se utiliza bajo la condición de que el tamaño de partícula del mismo se fije para que sea 0,1 mm o menor, para permitir que el metal en polvo se disperse uniformemente sobre la matriz incluso si se usa en una pequeña cantidad.

65 Además, uno o más seleccionados del grupo que consiste en B, B₄C, MgB₂, CaB₆ y CrB se pueden añadir a la mezcla de materia prima refractaria en una cantidad de 0,1 a 3 % en masa, además de 100 % en masa de la mezcla

de materia prima refractaria. La adición de boro y/o boruro hace posible mejorar la resistencia y la resistencia a la oxidación y mejorar aún más la durabilidad. Si la proporción de adición es menor que 0,1 % en masa, la resistencia y la resistencia a la oxidación no se mejoran suficientemente. Si la proporción de adición es mayor que 3 % en masa, la resistencia al choque térmico se deteriorará. Preferiblemente, el boro o boruro se usan bajo la condición de que su tamaño de partícula se fije para que sea 0,1 mm o menor, para permitir que el boro o boruro se dispersen uniformemente sobre la matriz incluso si se usa en una pequeña cantidad.

Durante el uso, el metal o metales del producto refractario se transforma en un óxido, y el óxido metálico se expande en volumen a través de una reacción con magnesia para densificar una matriz del ladrillo, de manera que se obtenga suficientemente un efecto potenciador de la solidez, mientras la resistencia al choque térmico se reduce y, de ese modo, la durabilidad del ladrillo de manga resulta probablemente insuficiente dependiendo de las condiciones de uso. Por lo tanto, en la materia prima de magnesia, una fracción de partículas finas, particularmente una fracción que tiene un diámetro de partícula de 10 μm o menor, puede que no se use o disminuya su uso, porque reacciona fácilmente con el óxido metálico debido a su gran actividad para causar una excesiva densificación de la matriz. Esto hace posible mejorar aún más la resistencia al choque térmico mientras se suprime un deterioro excesivo de la resistencia. Además, si una materia prima que tiene un diámetro de partícula de 10 μm o menor llega a ser mayor que 5 % en masa en la mezcla de materia prima refractaria, resulta difícil obtener un efecto potenciador de la resistencia al choque térmico.

En el ladrillo de manga de la presente invención, una cantidad de magnesia en la materia prima de magnesia que tenga un diámetro de partícula mayor que 10 a 500 μm puede fijarse en el intervalo de 20 a 50 % en masa en la mezcla de materia prima refractaria, para permitir que la manga tenga una elevada resistencia y resistencia al choque térmico. Si la cantidad de magnesia que tiene un diámetro de partícula mayor que 10 a 500 μm es menor que 20 % en masa, la matriz tiene una estructura porosa y, de ese modo, el efecto de realzar la resistencia a la corrosión resulta insuficiente. Si la cantidad es mayor que 50 % en masa, la magnesia reacciona con el óxido metálico, y una influencia de la densificación resultante de la matriz no puede pasarse por alto ya que provoca un deterioro de la resistencia al choque térmico.

El metal en polvo y un aglutinante orgánico se añaden a la mezcla de materia prima refractaria que contiene las materias primas anteriores a las proporciones de mezcla dadas, y la mezcla resultante se somete a amasado, conformación y tratamiento térmico para obtener el ladrillo de manga. En este procedimiento, se pueden controlar la distribución del tamaño de partícula, la presión de conformación o similar para cambiar la resistencia en caliente y el módulo elástico.

El aglutinante orgánico se utiliza como un medio para producir resistencia suficiente para la manipulación, mediante la conformación con presión y el tratamiento térmico, y crear enlaces de carbono por calentamiento. Como aglutinante orgánico se pueden usar uno o más seleccionados del grupo que consiste en resina fenólica, resina de furano y brea.

El ladrillo de manga puede conformarse para que tenga una parte ahusada en un orificio interior y/o una superficie exterior del mismo, o puede conformarse en forma de garganta. El orificio interior puede tener una sección de forma no circular, tal como una forma ovalada.

Fundamentalmente, el grosor del ladrillo de manga significa un grosor de una parte más delgada del mismo. Sin embargo, cuando el ladrillo de manga tiene una parte ahusada, el grosor del ladrillo de manga significa un grosor mínimo de la parte restante distinta de la parte ahusada. Además, cuando el orificio interior es ahusado sobre una longitud total del mismo, el grosor del ladrillo de manga significa un grosor mínimo en una zona donde el orificio interior se estrecha. Cuando hay un escalón dentro del orificio interior, el grosor del ladrillo de manga significa un grosor mínimo en una zona del orificio interior que tiene un diámetro más pequeño.

En el ladrillo de manga de la presente invención, se suprime significativamente el agrietamiento que, de otro modo, se produciría en el propio ladrillo de manga durante el uso. Este efecto llega a ser importante, particularmente en un ladrillo de manga de gran tamaño que tenga una longitud total de 700 a 3.000 mm.

55 EFECTO DE LA INVENCION

Cada uno de los grafito y metal en polvo se mezclan/añaden en una proporción adecuada dependiendo del grosor de un ladrillo de manga de piqueta, de manera que la durabilidad del ladrillo de manga de piqueta es mejorada notablemente.

Además, mediante el uso del ladrillo de manga de la presente invención, se amplía el intervalo periódico de sustitución de la manga, y se reduce drásticamente la frecuencia de las operaciones repentinas de sustitución de ladrillos de manga que se enfrentan a fractura o similar, de manera que la frecuencia de parada del convertidor asociada con una operación de sustitución de ladrillos de manga se reduce y, de ese modo, el procedimiento de producción se vuelve más estable.

65 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIGURA 1 muestra una relación entre un grosor y un límite utilizable de cada ladrillo de manga en los ejemplos inventivos y en los ejemplos comparativos.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

5 Ahora se describirá una realización de la presente invención basada en ejemplos.

EJEMPLOS

Los ejemplos inventivos se muestran en la Tabla 1 y los ejemplos comparativos se muestran en la Tabla 2. Las dimensiones de cada pluralidad de ladrillos de manga de forma cilíndrica producidos según las Tablas 1 y 2 se muestran en la Tabla 3. Una pluralidad de ladrillos de manga que tienen diferentes formas se produjeron en composiciones respectivas de los mismos. Las Tablas 1 y 2 muestran un resultado de medición sobre las propiedades físicas de cada uno de los ladrillos de manga, y un resultado de ensayo sobre un límite utilizable de cada uno de los ladrillos de manga en un convertidor. Cualquiera de los ladrillos de manga producidos en cada uno de los ejemplos inventivos y comparativos, que están asignados con un número específico, tienen la misma forma. Por ejemplo, en el ejemplo 1, inventivo o comparativo, se usaron ladrillos de manga que tenían la misma forma (código A de manga). Además, en el ejemplo 2, inventivo o comparativo, se produjeron ladrillos de manga que tenían la misma forma (código B de manga).

En los ejemplos inventivos y comparativos enumerados en las Tablas 1 y 2, se usó magnesia fundida que tenía una pureza de 99 % en masa y fracciones de partículas combinadas en una apropiada distribución de tamaño de partícula como materia prima de magnesia. Además, como grafito en escamas se usó un polvo fino de grafito en escamas naturales que tenía una pureza de aproximadamente 99 % en masa y un tamaño de partícula de 0,5 mm o menor. Cada uno de los metales en polvo y boruro de las Tablas 1 y 2 se formó como un polvo que tenía un tamaño de partícula de 0,05 mm o menor. Como aglutinante orgánico se usó una combinación de brea en polvo y resina fenólica, o resina fenólica. La resina fenólica se sometió a un control de viscosidad utilizando un disolvente que consistía principalmente en etilenglicol, y después se añadió en una cantidad apropiada para obtener una mezcla amasada adecuada para las condiciones de conformación. En las Tablas 1 y 2, una cantidad de cada brea, el metal en polvo y el boruro a añadir se indicó mediante una proporción (% en masa) con respecto a y además de 100 % en masa de una mezcla de materia prima refractaria que consiste en la materia prima de magnesia y el grafito.

El metal en polvo, la resina fenólica como aglutinante orgánico y, opcionalmente, la brea (en forma de polvo) y/o el boruro, se añadieron a la mezcla de materia prima refractaria, según las Tablas 1 y 2, y la mezcla resultante se amasó y después se conformó en un ladrillo de manga de piqueta a través de un procedimiento CIP. El ladrillo de manga de piqueta conformado se sometió a un tratamiento térmico a 300 °C.

Se cortó una pieza de ensayo del ladrillo de manga preparado para medir su porosidad aparente según JIS-R2205. Además, se midió una resistencia a la flexión en caliente a 1.400 °C según el procedimiento de medición de JIS-2213. El ladrillo de manga de piqueta se utilizó experimentalmente en un convertidor. El límite utilizable se indicó mediante un valor medio de los respectivos límites utilizables de tres ladrillos de manga utilizados en el ensayo. En el ensayo sobre el límite utilizable, el uso del ladrillo de manga se interrumpió cuando un tiempo de extracción real era menor que un tiempo de extracción predeterminado, y se estimó que el tiempo de extracción predeterminado no se puede garantizar mediante la reparación de un orificio interior del ladrillo de manga y, de ese modo, un problema aparecerá en una operación de extracción. El uso del ladrillo de manga también se interrumpió cuando se estimó que el uso apenas continuaba debido al agrietamiento repentino.

Cada proporción de una primera fracción de partícula de la materia prima de magnesia que tiene un diámetro de partícula mayor que 10 a 500 μm , y una proporción de una segunda fracción de partícula de la materia prima de magnesia que tiene un diámetro de partícula de 10 μm o menor, es un resultado de medición sobre una proporción de cada una de las fracciones de partículas contenidas en el 100 % en masa de la mezcla de materia prima refractaria. Específicamente, se determinó una distribución del tamaño de partícula mediante la toma de muestras de la materia prima de magnesia justo antes de ser mezclada, tamizando la materia prima de magnesia muestreada mediante un tamiz que tenía una abertura de 1 mm y sometiendo la fracción de tamaño inferior resultante a una medida usando un analizador de distribución del tamaño de partícula por dispersión de la luz, y cada una de las proporciones de la primera y segunda fracciones de partícula de la materia prima de magnesia se calculó basada en una proporción de mezcla correspondiente de la misma.

La FIGURA 1 es un gráfico en el que los resultados de las Tablas 1 y 2 se trazan en términos de la relación entre un grosor de un ladrillo de manga y un límite utilizable (período resistente) del mismo en un convertidor. La FIGURA 1 presenta dos casos: un caso donde una cantidad de adición del metal en polvo está en el intervalo mayor que 3 a 6 % en masa; el otro caso donde la cantidad de adición del metal en polvo es de 3 % en masa o menor, para cada uno de los ejemplos inventivo y comparativos, de manera reconocible, para verificar la influencia de la cantidad de adición del metal en polvo sobre el límite utilizable en un convertidor.

Como se ve en la FIGURA 1, una correlatividad entre la cantidad de adición de metal en polvo y el límite utilizable ha cambiado en gran medida a un umbral donde el grosor de un ladrillo de manga es de aproximadamente 70 mm. Específicamente, como se ve en la FIGURA 1, cuando el grosor del ladrillo de manga es de 70 mm o menor, los

ladrillos de manga de los ejemplos inventivos en una zona indicada por círculos blancos (○), es decir, ladrillos de manga donde la cantidad de adición de metal en polvo está en el intervalo mayor que 3 a 6 % en masa, están menos sometidos a agrietamiento y significativamente mejores en durabilidad que los ladrillos de manga de los ejemplos comparativos en una zona indicada por triángulos negros (▲), es decir, ladrillos de manga donde la cantidad de adición de metal en polvo es 3 % en masa o menor.

Sin embargo, cuando el grosor del ladrillo de manga es mayor de 70 mm, los ladrillos de manga de los ejemplos comparativos en una zona indicada por triángulos blancos (△), es decir, ladrillos de manga donde la cantidad de adición de metal en polvo está en el intervalo mayor que 3 a 6 % en masa, es inferior en durabilidad a los ladrillos de manga de los ejemplos inventivos en una zona indicada por círculos negros (●), es decir, ladrillos de manga donde la cantidad de adición de metal en polvo es 3 % en masa o menor. Probablemente, la razón es que, cuando el grosor de la manga es mayor que el umbral de aproximadamente 70 mm, el choque térmico se convierte en un factor primario que causa daños, y se produce el agrietamiento debido a grietas desarrolladas en un orificio interior como consecuencia del metal en polvo añadido en una cantidad relativamente grande, que causa el deterioro de la durabilidad.

En la Tabla 1, la composición en cada uno de los ejemplos inventivos 1 a 9 se fija de manera que una cantidad de adición de cada uno de los grafito y metal en polvo cae dentro del intervalo definido en las reivindicaciones adjuntas, y se aplica a ladrillos de manga que tienen un grosor de 70 mm o menor. Está demostrado que los ejemplos inventivos muestran un límite utilizable notablemente excelente, en comparación con los que tienen formas idénticas a las de los ejemplos inventivos entre los ladrillos de manga de los ejemplos comparativos 1 a 21 enumerados en la Tabla 2.

Por ejemplo, en el ejemplo comparativo 1 donde el metal en polvo está contenido en una cantidad de 7 % en masa además del 100 % en masa de la mezcla de materia prima refractaria, que es mayor que el límite superior de 6 % en masa, el límite utilizable se deteriora en aproximadamente un 29 % en comparación con el ejemplo inventivo 1 que tiene la misma forma de ladrillo de manga y la misma composición de la mezcla de materia prima refractaria que las del ejemplo comparativo 1, y contiene el metal en polvo en una cantidad de 4 % en masa. Probablemente, la razón es que la proporción de la adición de metal en polvo excesivamente grande causa un deterioro en la resistencia al choque térmico y, de ese modo, se produce el agrietamiento en el ladrillo de manga.

En el ejemplo comparativo 6 donde el metal en polvo está contenido en una cantidad de 1 % en masa además de 100 % en masa de la mezcla de materia prima refractaria, que es menor que el límite inferior de 3 % en masa, el límite utilizable se deteriora en aproximadamente 23 % en comparación con el ejemplo inventivo 4 que tiene la misma forma de ladrillo de manga y la misma composición de la mezcla de materia prima refractaria que los del ejemplo comparativo 6 y contiene el metal en polvo en una cantidad de 5 % en masa. Probablemente, la razón es que la proporción de adición de metal en polvo excesivamente baja provoca insuficiencia de la resistencia y, de ese modo, se produce el agrietamiento en el ladrillo de manga. Se observa una tendencia similar entre el ejemplo comparativo 8 y el ejemplo inventivo 6 y entre el ejemplo comparativo 9 y el ejemplo inventivo 7.

En el ejemplo comparativo 10 donde el grafito está contenido en una cantidad de 4 % en masa que es menor que el límite inferior de 5 % en masa, el límite utilizable se deteriora en aproximadamente un 25 % en comparación con el ejemplo inventivo 8 que tiene la misma forma de ladrillo de manga que la del ejemplo comparativo 10, y contiene el grafito en una cantidad de 6 % en masa. Probablemente, la razón es que la cantidad excesivamente baja de grafito causa la insuficiencia de la resistencia al choque térmico y, de ese modo, se produce un agrietamiento en el ladrillo de manga.

En el ejemplo comparativo 13 donde el grafito está contenido en una cantidad de 22 % en masa que es mayor que el límite superior de 20 % en masa, el límite utilizable se deteriora en aproximadamente 24 % en comparación con el ejemplo inventivo 9 que tiene la misma forma de ladrillo de manga que la del ejemplo comparativo 13, y contiene el grafito en una cantidad de 7 % en masa.

Aunque la composición del ejemplo comparativo 12 comprende 4 % en masa de metal en polvo y 10 % en masa de grafito, cayendo cada uno dentro del intervalo definido en las reivindicaciones adjuntas, se aplica a un ladrillo de manga que tiene un grosor de 85 mm. Como resultado, tenía un límite utilizable inferior al ejemplo comparativo 20 que contiene el metal en polvo en una cantidad de 0,7 %. La razón es que la durabilidad disminuye debido al agrietamiento causado por el choque térmico. Se observa una tendencia similar entre el ejemplo comparativo 4 y el ejemplo comparativo 14.

TABLA 1

TABLA 2

TABLA 3

Tabla 1

Código de manga	Ejemplo Inventivo 1	Ejemplo Inventivo 2	Ejemplo Inventivo 3	Ejemplo Inventivo 4	Ejemplo Inventivo 5	Ejemplo Inventivo 6	Ejemplo Inventivo 7	Ejemplo Inventivo 8	Ejemplo Inventivo 9
Magnesia fundida (% en masa)	90	82	84	84	92	92	94	94	93
Grafito en escamas (% en masa)	10	18	16	16	8	8	6	6	7
Brea en polvo (% en masa) (carbono fijado: 80%)		1			1				1
Metal en polvo (% en masa)	4	4	5	3	4	4	4	4	2
Al		2		2	1	0,5			1,5
Al ₂ Mg ₃								0,5	
Si									
CaSiMg						0,5			
total	4	6	5	5	5	5	4	4,5	3,5
B ₄ C	0,2							0,2	0,1
MgB ₂			0,2			0,75			
CaB ₆				1	1				
CrB		0,1							
total	0,2	0,1	0,2	1	1	0,75	0	0,2	0,1
Fración que tiene diámetro de partícula mayor que 10 a 500 µm en materia prima basada en magnesia (% en masa)	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Fración que tiene diámetro de partícula mayor que 10 µm o menos en materia prima basada en magnesia (% en masa)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Grosor de la manga de piqueta (mm)	30	30	50	67,5	62,5	45	40	42	60
Límite utilizable de la manga (tiempos)	120	130	120	150	150	110	110	120	145
Propiedades físicas									
Peso específico volumétrico	3,05	2,92	2,95	2,95	3,07	3,06	3,11	3,10	3,11
Porosidad aparente (%)	4,0	4,6	4,1	4,0	4,3	4,5	4,2	4,3	4,1
Resistencia a la flexión en caliente (MPa)	28	27	26	27	30	32	29	33	27

Tabla 2

	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6	Ejemplo Comparativo 7	Ejemplo Comparativo 8	Ejemplo Comparativo 9	Ejemplo Comparativo 10	Ejemplo Comparativo 11	Ejemplo Comparativo 12	Ejemplo Comparativo 13
Código de manga	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
Magnesia fundida (% en masa)	8,2	92	84	92	80	84	92	92	94	96	96	90	78
Grafito en escamas (% en masa)	18	8	16	8	20	16	8	8	6	4	4	10	22
Brea en polvo (% en masa) (carbono fijado: 80%)	1	1	1	1			1				1	1	1
Metal en polvo (% en masa)	5	1	1	5	1	1	1	0,5	0,5	4	0,2	4	2
Al ₂ Mg ₃	2			1	1		1			1			1
Si													
CaSiMg													
total	7	1	1	6	2	1	2	0,5	0,5	5	0,2	4	3
Boro (% en masa)		0,2								0,2		0,5	0,1
MgB ₂													
CaB ₆				0,1	1	1	1						
CrB													
total	0	0,2	0	0,1	1	1	1	0	0	0,2	0	0	0,1
Fracción que tiene diámetro de partícula mayor que 10 a 500 µm en materia prima basada en magnesia (% en masa)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Fracción que tiene diámetro de partícula mayor que 10 µm o menos en materia prima basada en magnesia (% en masa)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Grosor de la manga de piqueta (mm)	30	30	97,5	97,5	80	67,5	62,5	45	40	42	105	85	60
Límite utilizable de la manga (tiempos)	95	80	160	110	95	115	120	85	90	90	205	105	110
Propiedades físicas													
Peso específico volumétrico	2,92	3,09	2,96	3,00	2,94	2,97	3,05	3,07	3,11	3,13	3,14	3,08	2,88
Porosidad aparente (%)	4,2	4,1	3,9	4,4	4,2	4,3	4,4	3,9	4,0	4,6	4,0	3,9	3,8
Resistencia a la flexión en caliente (MPa)	26	24	19	29	23	24	23	22	24	35	24	29	19

Tabla 2 (continuación)

	Ejemplo Comparativo 14	Ejemplo Comparativo 15	Ejemplo Comparativo 16	Ejemplo Comparativo 17	Ejemplo Comparativo 18	Ejemplo Comparativo 19	Ejemplo Comparativo 20	Ejemplo Comparativo 21
Código de manga	N	A	A	C	D	K	L	N
Magnesia fundida (% en masa)	90	82	82	91	85	96	95	90
Grafito en escamas (% en masa)	10	18	18	9	8	4	5	10
Brea en polvo (% en masa) (carbono fijado: 80%)		1	1	1	1	1	1	
Metal en polvo (% en masa)	2	6	7	4	4	0,35	0,7	1,5
Al								
Al ₂ Mg ₃	1,5	2	2					1
Si				0,3	0,3			
CaSiMg								
total	3,5	8	9	4,3	4,3	0,35	0,7	2,5
Boruro (% en masa)								
B ₄ C								
MgB ₂								
CaB ₆								
CrB								
total	0	0	0	0	0	0	0	0
Fración que tiene diámetro de partícula mayor que 10 a 500 µm en materia prima basada en magnesia (% en masa)	30			30	30	30	30	30
Fración que tiene diámetro de partícula mayor que 10 µm o menos en materia prima basada en magnesia (% en masa)	1			1	1	1	1	1
Grosor de la manga de piqueta (mm)	120	30	30	97,5	97,5	105	85	120
Límite utilizable de la manga (tiempos)	100			185	175	210	185	210
Propiedades físicas								
Peso específico volumétrico	3,04	2,90	2,89	3,05	3,00	3,14	3,12	3,06
Porosidad aparente (%)	4,1	4,3	4,5	4,2	4,2	4,0	3,9	3,9
Resistencia a la flexión en caliente (MPa)	26	24	19	29	23	24	23	22

Tabla 3

Código de manga	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
Diámetro interior de la manga de la piqueta (mm)	130	130	140	140	170	140	130	150	170	155	210	170	180	220
Grosor de la manga de la piqueta (mm)	30	30	97,5	97,5	50	67,5	62,5	45	40	42	105	85	60	120
Longitud de la manga de la piqueta (mm)	1.400	1.300	1.600	1.800	2.200	700	1.260	1.815	1.750	1.200	1.400	1.700	900	1.900

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un ladrillo de manga basado en magnesia-carbono de gran durabilidad obtenible por la adición, a una mezcla de materia prima refractaria que contiene 60 a 95 % en masa de una materia prima de magnesia y 5 a 20 % en masa de grafito, un metal en polvo de uno o más seleccionados del grupo consistente en Al, Si, Mg, Ca, Cr y una aleación de los mismos, en una cantidad mayor que 3 a 6 % en masa, y un aglutinante orgánico, además de 100 % en masa de la mezcla de materia prima refractaria, y someter la mezcla resultante a amasado, conformación y tratamiento térmico, en donde el ladrillo de manga tiene un grosor de 70 mm o menor, en donde el grosor del ladrillo de manga significa un grosor de la parte más delgada del mismo; cuando el ladrillo de manga tiene una parte ahusada, el grosor del ladrillo de manga significa un grosor mínimo de la parte restante distinta de la parte ahusada; cuando el orificio interior es ahusado sobre la longitud total del mismo, el grosor del ladrillo de manga significa un grosor mínimo en una zona donde el orificio interno se estrecha; y cuando hay un escalón dentro del orificio interior, el grosor del ladrillo de manga significa un grosor mínimo en una zona del orificio interior que tiene un diámetro más pequeño; y
- 10
- 15 en donde, durante el uso, el metal o metales en el producto refractario se transforma o transforman en un óxido, y el óxido metálico se expande en volumen a través de una reacción con magnesia.
2. El ladrillo de manga según se define en la reivindicación 1, en donde uno o más seleccionados del grupo que consiste en B, B₄C, MgB₂, CaB₆ y CrB se añaden a la mezcla de materia prima refractaria en una cantidad de 0,1 a 3 % en masa, además de 100 % en masa de la mezcla de materia prima refractaria.
- 20
3. El ladrillo de manga según la reivindicación 1 o 2, en donde la materia prima de magnesia comprende una primera fracción de partículas que tiene un diámetro de partícula mayor que 10 a 500 μm y que ocupa de 20 a 50 % en masa en la mezcla de materia prima refractaria y una segunda fracción de partículas que tiene un diámetro de partícula de 10 μm o menor y que ocupa 5 % en masa o menor en la mezcla de materia prima refractaria.
- 25

Fig. 1

