

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 242**

51 Int. Cl.:

**C04B 35/043** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.01.2014 PCT/JP2014/051900**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.08.2014 WO14119593**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2014 E 14745785 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 2952494**

54 Título: **Ladrillo de magnesia-carbono**

30 Prioridad:

**31.01.2013 JP 2013017153**  
**06.03.2013 JP 2013044450**

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

**02.08.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SHIOHAMA, MICHIHARU;**  
**TANAKA, MASATO;**  
**MATSUO, YOSHINORI y**  
**YOSHITOMI, JOUKI**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU SLP, .**

**ES 2 628 242 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

Ladrillo de magnesia-carbono

### Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un ladrillo de magnesia-carbono para ser usado adecuadamente como un material de revestimiento de un horno para cubrir la totalidad del transporte, almacenamiento, refinado y similares de un metal fundido.

### Técnica anterior

10 Un ladrillo de magnesia-carbono (en lo sucesivo en la presente memoria, este se denomina como "ladrillo de MgO-C") es un ladrillo que comprende magnesia y grafito como agregados principales, y que tiene excelente resistencia a la corrosión y resistencia al astillado, con lo que se usa ampliamente como un material de revestimiento de la totalidad de los hornos, incluyendo un convertidor.

15 Como la condición de operación de una vasija de refinado se ha hecho cada vez más severa en los últimos años, se ha requerido un ladrillo de MgO-C que tenga una durabilidad más potenciada. Como un barómetro de la durabilidad del ladrillo de MgO-C, pueden mencionarse la resistencia a la oxidación y la resistencia a la corrosión. Para potenciar estas características, es efectivo hacer al ladrillo de MgO-C más denso, con lo que se reduce la permeabilidad al aire con el aire exterior, y se suprime la penetración de escoria y hierro fundido. Anteriormente, para hacer más densa la estructura del ladrillo de MgO-C, se realizaron intentos que incluían la mejora de la receta de combinación del mismo y la introducción en una máquina de presión de vacío de alta potencia, consiguiendo de esta manera una porosidad significativamente baja del mismo; y al mismo tiempo, se confirmó que la durabilidad del mismo podía mejorarse contribuyendo así significativamente a la reducción de los consumos unitarios de los refractarios.

20 Por otro lado, ha mejorado la tecnología de evaluación del ladrillo de MgO-C. Anteriormente, las características principales se evaluaban después de que el ladrillo de MgO-C se secase, mientras que más recientemente las características se evalúan después de que se haya calcinado reductoramente. De acuerdo con esto, incluso si la porosidad aparente es del 3% o menor después del secado, ocasionalmente puede alcanzar el 10%, o incluso mayor después de la calcinación reductora a 1400°C durante 3 horas, con lo que puede obtenerse un valor aproximado al del ladrillo después de usado. Esto es, puede obtenerse el estado que más se aproxima al estado de uso real de la muestra si la muestra se calcina reductoramente previamente, en comparación con si no se hace, de manera que esto puede juzgarse como efectivo como el índice de mejora del material.

25 Se sabe que la densidad del ladrillo de MgO-C cambia con la diferencia en la distribución del tamaño de grano de la materia prima de magnesia; y, por ejemplo, el Documento de Patente 1 propone un ladrillo de MgO-C denso cuya resistencia a la oxidación, resistencia a la corrosión y resistencia térmica pueden mejorarse, conteniendo en su interior de 30 a 45% en peso de partículas de tamaño medio, que tienen un tamaño de 1 a 0,2 mm, y de 15 a 25% en peso de partículas finas, que tienen un tamaño de 0,2 mm o menor.

30 Además, el Documento de Patente 2 propone un ladrillo de MgO-C muy duradero en el que puede suprimirse el deterioro de su estructura, de manera que puede mantenerse la resistencia a la corrosión del mismo en la etapa temprana en la operación. Este Documento de Patente 2 señala, como el factor del deterioro de la estructura del ladrillo de MgO-C, las reacciones de oxidación y reducción entre la magnesia y el carbono causadas por el calor que se recibe en la operación; y como la medida para la mejora del mismo, se propone la reducción de la cantidad de polvos finos de magnesia en la mezcla de la materia prima.

### Lista de citas

#### Documentos de Patente

Documento de Patente 1: Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública con N° de Publicación H01-270564

Documento de Patente 2: Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública con N° de Publicación 2007-297246

### 50 Sumario de la invención

#### Problemas que debe resolver la invención

El objetivo del Documento de Patente 1 de hacer denso al ladrillo de MgO-C aumentando la cantidad de partículas de tamaño medio es el mismo que el de la presente invención. Sin embargo, en el Documento de Patente 1, debido a que no se ha realizado un estudio con respecto a la cantidad de partículas finas de magnesia, si hay una cantidad demasiado grande de las partículas finas, la distancia entre las partículas de magnesia se hace demasiado cercana, con lo que tiene lugar la sinterización, elevando el módulo de elasticidad de las mismas; y, como resultado, ha habido un problema de deterioro de la resistencia al astillado. Además, la distribución del tamaño de grano de la materia prima de magnesia puede tener un efecto significativo sobre la de propiedad de relleno en el conformado,

y es necesario estudiar los efectos de combinar la cantidad del grafito y el diámetro de partícula del mismo. Por lo tanto, queda un problema para seguir mejorando.

Además, con respecto al Documento de Patente 2, como el factor del deterioro de la estructura del ladrillo de MgO-C, hay que considerar no solo las reacciones de oxidación y reducción, sino también, por ejemplo, el espacio que se forma por la expansión y contracción de la magnesia, de manera que es insuficiente especificar solamente la cantidad de partículas finas de la magnesia. Por lo tanto, queda un problema para seguir mejorando.

En vista de la situación mencionada anteriormente, el problema que debe resolver la presente invención es potenciar adicionalmente la densidad del ladrillo de MgO-C (para disminuir la porosidad del mismo) proporcionando un ladrillo de MgO-C que tiene una elevada durabilidad nunca antes encontrada.

## 10 Medios para resolver los problemas

La presente invención podría completarse mediante nuevos hallazgos en tanto que además de la optimización de la distribución del tamaño de grano de la materia prima de magnesia que ocupa la mayor parte del área superficial específica de la composición de la materia prima del ladrillo de MgO-C, la optimización de la distribución del tamaño de grano del grafito es un factor importante para lograr disminuir la porosidad del ladrillo de MgO-C; en otras palabras, además de la optimización de la distribución del tamaño de grano de la materia prima de magnesia y la optimización de la distribución del tamaño de grano del grafito, podría conseguirse una disminución adicional de la porosidad del ladrillo de MgO-C después de la carga térmica; y, como resultado de ello, resulta posible proporcionar un ladrillo de MgO-C que tiene una alta durabilidad nunca antes encontrado.

En concreto, la presente invención proporciona el ladrillo de MgO-C como se muestra a continuación.

(1) Un ladrillo de magnesia-carbono, que comprende una materia prima de magnesia y un grafito, en el que el ladrillo de magnesia-carbono contiene el grafito con la cantidad del mismo en el intervalo de 8% o mayor en masa y 25% o menor en masa y la materia prima de magnesia con la cantidad de la misma en el intervalo de 75% o mayor en masa y 92% o menor en masa, siendo ambas cantidades relativas a la cantidad total de la materia prima de magnesia y el grafito; como una distribución del tamaño de grano de la materia prima de magnesia, se combina la materia prima de magnesia que tiene un diámetro de partícula en el intervalo de 0,075 mm o mayor y 1 mm o menor, siendo la cantidad de la misma de 35% o mayor en masa relativa a la cantidad total de la materia prima de magnesia y el grafito, y una razón en masa de la materia prima de magnesia que tiene un diámetro de partícula en el intervalo de 0,075 mm o mayor y 1 mm o menor respecto a la materia prima de magnesia que tiene un diámetro de partícula de menos de 0,075 mm es de 4,2 o mayor; y una porosidad aparente de la misma después de la calcinación reductora durante 3 horas a 1400°C es 7,8% o menor.

(2) El ladrillo de magnesia-carbono de acuerdo con (1), en el que como la distribución del tamaño de grano de la materia prima de magnesia, se combina la materia prima de magnesia que tiene un diámetro de partícula en el intervalo de 0,075 mm o mayor y 1 mm o menor, siendo la cantidad de la misma del 43% o mayor en masa relativa a la cantidad total de la materia prima de magnesia y el grafito, y la razón en masa de la materia prima de magnesia que tiene un diámetro de partícula en el intervalo de 0,075 mm o mayor y 1 mm o menor respecto a la materia prima de magnesia que tiene un diámetro de partícula de menos de 0,075 mm es 4,2 o mayor.

(3) El ladrillo de magnesia-carbono de acuerdo con (1) o (2), en el que como una distribución del tamaño de grano del grafito, se combina el grafito que tiene un diámetro de partícula de 0,15 mm o mayor, siendo la cantidad del mismo del 40% o mayor en masa relativa a la cantidad total del grafito.

(4) El ladrillo de magnesia-carbono de acuerdo con uno cualquiera de (1) a (3), en el que cantidad de una materia prima basada en brea es menor que 1% en masa en el porcentaje externo relativo a la cantidad total de la materia prima de magnesia y el grafito.

(5) El ladrillo de magnesia-carbono de acuerdo con uno cualquiera de (1) a (4), en el que el ladrillo de magnesia-carbono contiene un metal de Al que contiene 85% o mayor en masa de partículas que tienen un diámetro de partícula de 75  $\mu\text{m}$  o menor, con la cantidad del mismo en el intervalo de 1% o mayor en masa y 15% o menor en masa relativo a la cantidad de adición del grafito, y carburo de boro que contiene 85% o mayor en masa de partículas que tienen un diámetro de partícula de 45  $\mu\text{m}$  o menor, con la cantidad del mismo en el intervalo de 1% o mayor en masa y 50% o menor en masa relativo a la cantidad de adición del metal de Al.

Anteriormente, ha habido también varios ejemplos en los que la porosidad aparente se medía por calcinación reductora del ladrillo de MgO-C; sin embargo, en la mayoría de ellos, la temperatura de calcinación era de 1200°C o menor y, por lo tanto, no había ningún ejemplo en el que pudiera conseguirse la baja porosidad de 7,8% o menor a la elevada carga térmica de 1400°C. Los inventores de la presente invención encontraron que disminuyendo adicionalmente la porosidad aparente del ladrillo de MgO-C después del tratamiento a la elevada carga térmica a 7,8% o menor, la resistencia a la corrosión y la resistencia a la oxidación podían potenciarse al nivel nunca antes encontrado. Esto podía conseguirse mediante los modos y efectos que se muestran a continuación.

Para potenciar la propiedad de relleno después del conformado es efectivo disminuir adicionalmente la porosidad

después de una elevada carga térmica; sin embargo, cuando las partículas finas de la materia prima de magnesita que tienen el diámetro de partícula de menos de 0,075 mm están contenidas en una cantidad demasiado grande, aumenta la posibilidad de contacto entre las partículas de la materia prima de magnesita por sí mismas, disminuyendo de esta manera la propiedad de relleno; y, por lo tanto, es preferible hacer más pequeña la cantidad de las mismas. Además, la distancia entre las partículas de magnesita resulta demasiado cercana en la matriz del ladrillo de MgO-C; y, como resultado, tiene lugar fácilmente la sinterización. Esta tendencia resulta más notable cuando la cantidad de combinación del grafito es pequeña.

Los inventores de la presente invención encontraron que, para suprimir esta sinterización, era efectivo controlar la cantidad de combinación de las partículas finas que tienen el diámetro de partícula de menos de 0,075 mm en un determinado nivel bajo en la distribución del tamaño de grano de la materia prima de magnesita, de modo que se inhibía que la distancia entre las partículas se hiciera demasiado cercana; y, después, se especificó la razón de combinación óptima (razón en masa) de las partículas finas que tienen el diámetro de partícula de menos de 0,075 mm.

Además, la materia prima de magnesita se expande y contrae durante el proceso de calentamiento y el proceso de enfriamiento, respectivamente; y debido a que la razón de expansión de la misma es mayor que la del grafito, se forman espacios a su alrededor durante la contracción. Debido a que se forman espacios comparativamente grandes alrededor de la partícula gruesa que tiene el diámetro de partícula de más de 1 mm, los espacios se convierten fácilmente en un poro abierto, conduciendo de esta manera a un aumento significativo en la porosidad aparente. Por consiguiente, es preferible que la cantidad de combinación de las partículas gruesas que tienen el diámetro de partícula de más de 1 mm se haga más pequeña y que la cantidad de combinación de las partículas de tamaño medio que tienen el diámetro de partícula en el intervalo de 0,075 mm o mayor y 1 mm o menor se haga más grande. Específicamente, la cantidad de combinación de las partículas de tamaño medio es preferiblemente 35% o mayor en masa, o más preferiblemente 43% o mayor en masa relativa a la cantidad total de la materia prima de magnesita y el grafito.

Por otro lado, con respecto a la distribución del tamaño de grano del grafito, a medida que aumenta la cantidad de las partículas que tienen el diámetro de partícula de 0,15 mm o mayor, la tasa de cambio lineal después del tratamiento térmico se hace más pequeña, de manera que la porosidad aparente después de una elevada carga térmica se hace más pequeña. Por ejemplo, en el caso de que el conformado se realice mediante una prensa mono-axial usando el grafito laminar, el grafito está orientado en la estructura del ladrillo, con lo que las partículas de magnesita con menor diámetro de partícula que el del grafito están rodeadas por el grafito. Como el grafito es flexible, es difícil formar los espacios por expansión y contracción durante los procesos de calentamiento y enfriamiento alrededor de las partículas de magnesita rodeadas por el grafito.

Por la razón mencionada anteriormente, la porosidad aparente del ladrillo de MgO-C puede disminuirse haciendo que la distribución del tamaño de grano del grafito sea tal que el grafito grande que tiene el diámetro de partícula de 0,15 mm o mayor pueda combinarse en mayor medida, y optimizando también la distribución del tamaño de grano de la materia prima de magnesita como se ha mencionado anteriormente.

Como el aglutinante para el ladrillo de MgO-C, generalmente se usa una resina fenólica; y, en este caso, es más preferible que la cantidad de adición de la misma se haga más pequeña. Esto se debe a que puede reducirse la evaporación de un disolvente durante el proceso de calentamiento y de los materiales volátiles formados por la reacción de policondensación, y también a lo que se denomina orificio de escape, a través del cual los materiales que se evaporan pueden escapar fuera del sistema, lo que facilita la generación de poros abiertos. Disminuir la cantidad de combinación de la materia prima de magnesita que tiene el diámetro de partícula de menos de 0,075 mm y ampliar el diámetro de partícula del grafito puede ocasionar una reducción en el área superficial específica de la totalidad de la composición de la materia prima, pudiendo reducir así la cantidad de adición necesaria del aglutinante.

Además, la presente invención se caracteriza por que en el ladrillo de MgO-C que contiene la materia prima de magnesita y el grafito contenido en su interior, controlando el diámetro de partícula y el contenido del metal de Al para constituir la estructura del ladrillo, y controlando también el diámetro de partícula y el contenido del carburo de boro, puede suprimirse el deterioro de la estructura por exposición al historial térmico durante un largo periodo de tiempo, de modo que puede mantenerse la densidad.

A continuación en la presente memoria, se explicará en detalle la composición de la presente invención.

Como la temperatura de calcinación en el momento de la evaluación de la porosidad aparente del ladrillo de MgO-C, se decide que sea de 1400°C. Una temperatura menor que esta temperatura no es adecuada para la evaluación de la densidad, porque no solo que la reacción dentro del ladrillo de MgO-C no puede completarse, sino que también la carga térmica es insuficiente. Por otro lado, a una temperatura mayor que esta temperatura, tiene lugar la sinterización, de manera que no solo resulta difícil la evaluación por separado de este efecto, sino que también la carga al horno de calcinación se hace demasiado grande; y, por lo tanto, esta temperatura es inapropiada para la evaluación de medición regular. Como el periodo de calcinación a una temperatura de exposición de la muestra de 1400°C, se decide un periodo de 3 horas. El periodo de menos de 3 horas es inapropiado porque la reacción dentro

del ladrillo de MgO-C no puede completarse. Por otro lado, si la calcinación se realiza durante un periodo más largo que este periodo, tiene lugar la sinterización del mismo, de manera que la evaluación por separado de este efecto resulta difícil. La presente invención se caracteriza por que la porosidad aparente se reduce a un 7,8% o menor, que se mide por el método de Arquímedes (JIS R 2205) usando queroseno como el medio para ello, usando la muestra obtenida después de calcinarlo a 1400°C durante 3 horas en la atmósfera reductora.

Al ladrillo de MgO-C de la presente invención, se le puede añadir el metal de Al; y, en este caso, la cantidad de adición del metal de Al es apropiada en el intervalo de 1% o mayor en masa y 15% o menor en masa relativa a la cantidad de adición del grafito. Manteniendo la cantidad de adición a un nivel comparativamente bajo, como se ha mencionado anteriormente, la expansión puede suprimirse y los poros formados por evaporación del metal de Al pueden controlarse; y, como resultado, el ladrillo de MgO-C puede hacerse más denso. La razón por la que la cantidad de adición del mismo es 1% o mayor en masa es que la cantidad de adición menor que este valor es insuficiente para la resistencia a la oxidación. Puede obtenerse un efecto potenciado adicionalmente del mismo cuando se usa el metal de Al fino que tiene el diámetro de partícula de 75  $\mu\text{m}$  o menor.

Se usa carburo de boro para suprimir el deterioro de la estructura del ladrillo durante un largo periodo de un historial térmico. Se supone que el mecanismo del mismo es el siguiente.

Las temperaturas para formar productos de reacción del metal de Al son de aproximadamente 800°C para  $\text{Al}_4\text{C}_3$  y de aproximadamente 900°C para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Por otro lado, la temperatura de comienzo de la oxidación del carburo de boro es de aproximadamente 500°C; y bajo la co-existencia del carburo de boro y el metal de Al, empieza a producirse  $\text{Al}_4\text{BC}$  a de 400 a 500°C. El  $\text{B}_2\text{O}_3$ , que se produce por oxidación del carburo de boro, reacciona con el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para formar la fase líquida, que es una mezcla de  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$ . A partir de esto, al estar contenido el carburo de boro en el ladrillo de MgO-C añadido con el metal de Al, puede suprimirse la formación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que causa la formación de la espinela con la magnesia, a menor temperatura. Además, debido a que se forman compuestos de los tipos  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  que tienen bajas temperaturas de fusión, puede reducirse el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el ladrillo. Con esto, puede suprimirse la reacción de espinela entre el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y la magnesia; y, como resultado, se supone que la expansión del ladrillo puede suprimirse. Además, debido a que la fase líquida, que es una mezcla de  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$ , actúa como una película anti-oxidante a alta temperatura, puede suprimirse el deterioro de la resistencia a la oxidación del ladrillo de MgO-C, disminuyendo la cantidad del metal de Al, o puede potenciarse la resistencia a la oxidación del mismo.

La cantidad de adición del carburo de boro es apropiada en el intervalo de 1% o mayor en masa y 50% o menor en masa o, más preferiblemente, 25% o menor en masa, relativa a la cantidad de adición del metal de Al. Si la cantidad de adición del carburo de boro es mayor que 50% en masa, se produce  $\text{B}_2\text{O}_3$  excesivamente por oxidación cuando este se expone al historial térmico, con lo que el  $\text{B}_2\text{O}_3$  en exceso, sin reaccionar con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , reacciona con la materia prima de magnesia para producir una gran cantidad de productos de bajo punto de fusión; y, como resultado, provoca el deterioro de la resistencia a la corrosión. Si la cantidad de adición del carburo de boro es menor que 1% en masa, no puede obtenerse el efecto del mismo. Además, el efecto del carburo de boro puede obtenerse claramente cuando se usa el carburo de boro que contiene 85% o mayor en masa de las partículas que tienen el diámetro de partícula de 45  $\mu\text{m}$  o menor. Mientras tanto, puede usarse un carburo de boro disponible en el mercado que se usa generalmente para refractarios.

Al ladrillo de MgO-C de la presente invención, se le puede añadir también metal de Si; y, en este caso, la cantidad de adición del mismo es suficiente incluso si es mínima, con la cantidad del mismo siendo de 5% o menor en masa relativa a la cantidad de adición del grafito. Puede obtenerse un efecto del mismo adicionalmente potenciado cuando se usa el metal de Si fino que tiene el diámetro de partícula de 45  $\mu\text{m}$  o menor. Una cantidad de adición excesiva, mayor que este valor, aumenta la cantidad de productos de bajo punto de fusión en el ladrillo de MgO-C, conduciendo al deterioro de la resistencia a la corrosión, conduciendo por tanto al deterioro de su durabilidad.

La materia prima de magnesia que se va a usar en el ladrillo de MgO-C de la presente invención puede ser cualquiera de magnesia fundida y magnesia sinterizada, o una mezcla de ellas para su uso. La composición de la misma no está particularmente restringida; sin embargo, para obtener una mayor resistencia a la corrosión adicional, es preferible usar la magnesia que tiene un MgO de alta pureza; y por lo tanto, la pureza del MgO es preferiblemente 96% o mayor, o más preferiblemente 98% o mayor.

Con respecto al grafito, puede usarse grafito laminar habitual; sin embargo, en lugar de este, o junto con este, pueden usarse grafito expandido, grafito artificial, grafito Kish y similares. La composición del mismo no está particularmente restringida; sin embargo, para obtener una mayor resistencia a la corrosión adicional, es preferible usar el grafito que tiene un C de alta pureza, de manera que la pureza de C del mismo es preferiblemente 85% o mayor, o más preferiblemente 98% o mayor. Con respecto al diámetro de partícula, si esta es extremadamente fina, es difícil la preservación de la densidad, de modo que es preferible usar el grafito que tiene el diámetro de partícula de 0,15 mm o mayor con la cantidad del mismo siendo de 40% o mayor en masa basado en la totalidad del grafito.

Además, para mejorar diversas propiedades, pueden añadirse otros metales tales como Mg, Ca, Cr y Zr, o una aleación metálica de dos o más de estos elementos, o un compuesto de ellos con B y C. En la presente invención, aunque el efecto de adición de los mismos no se ve dañado, si se añaden con una cantidad excesiva, hay un efecto

adverso tal como el deterioro de la densidad; y por lo tanto, análogamente al caso del metal de Al, la cantidad de adición de los mismos es preferiblemente 15% o menor en masa respecto a la cantidad de adición del grafito.

Con respecto a la resina fenólica que se va a usar como el aglutinante, puede usarse cualquiera de un tipo novolak, un tipo resol, y una mezcla de las mismas; sin embargo, un tipo novolak es más preferible porque este no causa fácilmente el cambio temporal en el ladrillo de MgO-C. Puede usarse en cualquier estado, es decir, un estado en polvo, un estado en disolución donde la resina está disuelta en un disolvente apropiado, y un estado mixto entre los estados en disolución y en polvo, en el que normalmente se añade un agente de curado tal como hexametileno tetramina en una cantidad apropiada para asegurar la tasa de carbono residual. Es preferible que la tasa de carbono residual de mismo sea de 34% o mayor, o más preferiblemente de 48% o mayor, aunque la tasa de carbono residual no está limitada necesariamente a estos valores. Usando la resina que tiene una elevada tasa de carbono residual, pueden reducirse los materiales volátiles durante el proceso de calentamiento; y, por lo tanto, se considera que la reducción de los poros abiertos contribuye a potenciar la densidad del ladrillo de MgO-C.

Aparte de esto, para compensar principalmente la resistencia al astillado, es efectivo usar diversas breas, negro de carbono, y materia prima basada en brea, tal como polvos de la misma tratados con dispersión, pulverización, o similares. Sin embargo, debido a que estos contienen materiales volátiles, la porosidad tiende a hacerse mayor si esta se añade en una cantidad excesiva. Además, si se aumenta la cantidad de adición de la misma, la propiedad de relleno del ladrillo de MgO-C resulta deteriorada y aumenta el efecto inverso después del conformado; y, de esta manera, la densidad del mismo tiende a deteriorarse. Por consiguiente, la cantidad de adición de la materia prima basada en brea es, como la cantidad total de los componentes de C, preferiblemente menor que 1,0% en masa en porcentaje externo relativa a la cantidad total de la materia prima de magnesio y el grafito o, más preferiblemente, menor que 0,6% en masa, aunque no necesariamente está limitada a este valor.

Aparte, para compensar principalmente la resistencia al astillado, puede usarse negro de carbono de tipo monocito y/o agregado, o los polvos del mismo tratados con dispersión, pulverización, o similares. Sin embargo, esto puede deteriorar también la densidad si se añade en una cantidad excesiva; y por lo tanto, la cantidad de adición del mismo es preferiblemente 1,5% o menor en masa relativa a la cantidad total de los componentes de C.

En la fabricación del ladrillo de MgO-C de la presente invención, no están restringidas las clases de amasadora, máquina de conformado, y secadora, ni tampoco lo está el contenido de fabricación del mismo. Sin embargo, para obtener el ladrillo de MgO-C denso, es preferible amasar las materias primas añadidas usando una amasadora capaz de dispersarlas y amasarlas suficientemente bien. La presión de prensado es preferiblemente de aproximadamente 120 MPa o mayor, o más preferiblemente 150 MPa o mayor. La temperatura de secado tiene que ser más alta que el punto de ebullición de un disolvente para el aglutinante; sin embargo, la temperatura es preferiblemente 400°C o menor para evitar la oxidación.

### Efectos ventajosos de la invención

El ladrillo de MgO-C denso, en concreto el ladrillo de MgO-C que tiene una baja porosidad obtenido de la manera como se ha mencionado anteriormente, es excelente en la resistencia a la corrosión; y, por lo tanto, puede usarse adecuadamente en cada una de las partes del convertidor, una parte de la línea de escoria del cucharón de acero, y una vasija de refinado secundario, en el que este puede contribuir a la ampliación de la vida del horno y la reducción de los consumos unitarios de los refractarios.

Además, en el ladrillo al que se ha añadido la cantidad apropiada de metal de Al y carburo de boro, puede suprimirse el aflojamiento de la estructura del ladrillo debido a la expansión del metal de Al que se añade al mismo como el antioxidante; y por lo tanto, incluso aunque se use bajo exposición al historial térmico durante un largo tiempo durante su uso en la operación, el deterioro de la estructura del ladrillo puede hacerse pequeño y la densidad del mismo puede mantenerse, de manera que puede mejorarse la durabilidad del ladrillo, contribuyendo de esta manera a la ampliación de la vida del horno. Debido a esto, puede disminuirse la frecuencia de mantenimiento del horno, lo que contribuye a la reducción en los consumos unitarios de los refractarios y al potenciamiento de la productividad, debido a que el lapso de tiempo para el mantenimiento del horno puede hacerse más largo.

### Descripción de las realizaciones

A continuación en la presente memoria, se explicarán los modos para llevar a cabo la presente invención basados en Ejemplos. Mientras tanto, la presente invención no está limitada a estos Ejemplos.

#### Ejemplos

##### Ejemplos A

La muestra se preparó usando la línea de producción para fabricación de un convertidor. Las materias primas se pesaron de acuerdo con las razones mostradas en las Tablas 1 a 3. El amasado se realizó usando una mezcladora de tipo de alta velocidad, y el conformado en la forma estándar para una pared con una longitud de 810 mm se realizó mediante la prensa de fricción al vacío, con una presión máxima de 180 MPa. El secado se realizó manteniéndolo en un horno discontinuo a la temperatura máxima de 280°C durante 5 horas.

[Tabla 1]

Ejemplo N° (Ej. N°)	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	
Magnesia fundida	44	36	31	26	36	38	36	36	36	49	
Mayor que 1 mm	35	43	48	53	47	49	43	43	43	35	
De 1 a 0,075 mm	8	8	8	8	4	0	8	8	8	8	
Menor que 0,075 mm	4,4	5,4	6,0	6,6	11,8	∞	5,4	5,4	5,4	4,4	
Razón en masa de partículas de tamaño medio (de 1 a 0,075 mm)	7	7	7	7	7	7	9	3		4	
Grafito laminar	6	6	6	6	6	6	4	10	13	4	
Razón de grafito de +0,15 mm	46	46	46	46	46	46	31	77	100	50	
Metal de Al	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,6	
Razón de metal de Al a cantidad de adición de grafito	7,7	7,7	7,7	7,7	7,7	7,7	7,7	7,7	7,7	7,5	
Metal de Si	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2		
Razón de metal de Si a cantidad de adición de grafito	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5		
B4C	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
Resina fenólica	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Tasa residual de carbono de 34%											
Tasa residual de carbono de 48%											
Brea	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
Densidad después del conformado	3,05	3,06	3,07	3,07	3,10	3,10	3,06	3,10	3,10	3,14	
Porosidad aparente (%)	7,8	7,4	6,5	6,5	7,0	7,8	7,2	6,5	6,0	7,8	
Resistencia a la corrosión (índice)	101	107	124	115	112	101	107	122	134	101	
Ejemplo N° (Ej. N°)	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15	Ex 16	Ej. 17	Ej. 18	Ej. 19	Ej. 20	Ej. 21
Magnesia fundida	34	32	49	36	36	36	36	36	36	36	36
Mayor que 1 mm	41	36	35	43	43	43	43	43	43	43	43
De 1 a 0,075 mm	7	7	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Menor que 0,075 mm	5,9	5,1	4,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4
Grafito laminar	10	15	4		7	7	7	7	7	7	7
-0,15 mm	8	10	4	13	6	6	6	6	6	6	6
+0,15 mm	44	40	50	100	46	46	46	46	46	46	46
Razón de grafito de +0,15 mm	1,4	2,0	0,6	1,0	1,0	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Metal de Al	7,8	8,0	7,5	7,7	7,7	15,4	7,7	7,7	7,7	7,7	7,7
Razón de metal de Al a cantidad de adición de grafito	0,2	0,2	0,2	0,2	0,6	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Metal Si	1,1	0,8	2,5	1,5	4,6	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Razón de metal de Si a cantidad de adición de grafito	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	1,3	0,1	0,1	0,1	0,1
B4C											
Resina fenólica	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Tasa residual de carbono de 30%											
Tasa residual de carbono de 34%											
Tasa residual de carbono de 48%											
Brea	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,9	0,2	0	
Densidad después del conformado	2,98	2,90	3,14	3,10	3,05	3,06	3,05	3,06	3,06	3,07	
Porosidad aparente (%)	7,2	7,6	7,3	5,8	6,3	7,6	7,6	7,7	7,2	7,0	
Resistencia a la corrosión (índice)	110	104	108	136	102	104	101	104	110	114	

[Tabla 2]

Ejemplo Comparativo N° (Ej. N° C.)	Ej. 1 C.	Ej. 2 C.	Ej. 3 C.	Ej. 4 C.	Ej. 5 C.	
Magnesia fundida	Mayor que 1 mm	43	45	50	31	50
	De 1 a 0,075 mm	35	34	35	36	15
	Menor que 0,075 mm	9	8	8	7	20
Razón en masa de partículas de tamaño medio (de 1 a 0,075 mm)		3,9	4,3	4,4	5,1	0,8
Grafito laminar	-0,15 mm	7	7	4	16	15
	+0,15 mm	6	6	3	10	0
Razón de grafito de +0,15 mm		46	46	43	38	0
Metal de Al	75 µm	1,0	1,0	1,0	1,0	3,0
Razón de metal de Al a cantidad de adición de grafito		7,7	7,7	14,3	3,8	20,0
Metal de Si	45 µm	0,2	0,2	0,2	0,2	1
Razón de metal de Si a cantidad de adición de grafito		1,5	1,5	2,9	0,8	6,7
B4C		0,1	0,1	0,1	0,1	0
Resina fenólica	Tasa residual de carbono de 34%	0	0	0	0	0
	Tasa residual de carbono de 48%					
Brea		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Densidad después del conformado		3,04	3,05	3,14	2,88	2,91
Porosidad aparente (%)	Después de calcinación a 1400°C durante 3 horas	7,9	8,0	8,2	7,9	10,8
Resistencia a la corrosión (índice)		100	99	98	98	81

A partir de esto, se cortó la muestra para la medición de las propiedades físicas; y después se realizaron los ensayos. Para la medición de la porosidad aparente, se calentaron las muestras con un tamaño de 60x60x60 mm en polvo de coque hasta 1400°C en un horno eléctrico; y después, se mantuvieron allí durante 3 horas y se enfriaron. Posteriormente, la medición se realizó de acuerdo con JIS R 2205 usando queroseno como el medio para la medición.

La resistencia a la corrosión se evaluó mediante el ensayo de corrosión rotatorio. En el ensayo de corrosión rotatorio, dentro del cilindro que tiene un eje de rotación horizontal, se formó el revestimiento con el ladrillo de ensayo; y después, se calentó mediante el quemador de oxígeno-propano, y la superficie del ladrillo se sometió a corrosión cargando la escoria. Se emplearon una temperatura de ensayo de 1700°C y un tiempo de ensayo de 5 horas, con la composición de la escoria de CaO/SiO<sub>2</sub>=3,4, FeO=20%, y MgO=3%; y la descarga y carga de la escoria se repitió cada 30 minutos. Una vez completado en ensayo, se midió la dimensión de la parte central de cada ladrillo para calcular la cantidad de corrosión; y esto se muestra mediante el índice de resistencia a la corrosión tomando como 100 la cantidad de corrosión del Ejemplo 1 Comparativo, mostrado en la Tabla 2. En este índice de resistencia a la corrosión, cuando el valor es mayor, significa una mayor resistencia a la corrosión.

En el Ejemplo 1, en el ladrillo de MgO-C, con la cantidad de combinación del grafito siendo del 13% en masa (esta cantidad se refiere a la razón respecto a la cantidad total de la materia prima de magnesia y el grafito— se aplica lo mismo en lo sucesivo en la presente memoria), cuando la cantidad de combinación de las partículas de tamaño medio de la materia prima de magnesia que tienen el diámetro de partícula en el intervalo de 0,075 mm o mayor y 1 mm o menor se prepararon al 35% en masa mientras que la razón en masa de las partículas de tamaño medio de la materia prima de magnesia que tiene el diámetro de partícula en el intervalo de 0,075 mm o mayor y 1 mm o menor respecto a las partículas finas de la materia prima de magnesia que tiene el diámetro de partícula de menos de 0,075 mm, en concreto [masa de la materia prima de magnesia que tiene el diámetro de partícula en el intervalo de 0,075 mm o mayor y 1 mm o menor]/[masa de la materia prima de magnesia que tiene el diámetro de partícula de menos de 0,075 mm] (en lo sucesivo en la presente memoria esta razón se denomina "razón en masa de partícula de tamaño medio"), se hizo de 4,4, podía conseguirse una porosidad aparente de 7,8%.

Por el contrario, en el Ejemplo 1 Comparativo, la razón en masa de partículas de tamaño medio se hizo de menos de 4,2, aumentando de esta manera la cantidad de las partículas finas; y, como resultado, la densidad después del conformado disminuyó, conduciendo de esta manera al aumento en la porosidad aparente.

En el Ejemplo 2 Comparativo, debido a que la cantidad de combinación de las partículas de tamaño medio de la materia prima de magnesia que tienen el diámetro de partícula en el intervalo de 0,075 mm o mayor y 1 mm o menor se hizo de menos de 35% en masa, la porosidad aparente se hizo mayor.

Los Ejemplos 2 a 4 muestran que la porosidad aparente resulta menor cuando se aumenta la cantidad de combinación de las partículas de tamaño medio de la materia prima de magnesia que tienen el diámetro de partícula en el intervalo de 0,075 mm o mayor y 1 mm o menor. En el Ejemplo 5, se estudiaron las propiedades físicas cuando la cantidad de las partículas finas que tienen el diámetro de partícula de menos de 0,075 mm se hizo menor, elevándose así la razón en masa de partículas de tamaño medio a una cifra especialmente alta. En este caso, la



conformabilidad era excelente y la densidad después del conformado era elevada, por lo que podía conseguirse una porosidad aparente de 7,8% o menor. El Ejemplo 6 muestra el ejemplo en el que la cantidad de las partículas finas que tienen el diámetro de partícula de menos de 0,075 mm se hizo cero; en este ejemplo, también, podía conseguirse una porosidad aparente de 7,8% o menor.

5 En los Ejemplos 7 a 9, se estudiaron los efectos del diámetro de partícula (distribución del tamaño de grano) del grafito. Cuando se aumentó la cantidad de combinación de las partículas que tienen el diámetro de partícula de 0,15 mm o mayor, incluso aunque la densidad después del conformado en estos Ejemplos fuera la misma, podía suprimirse la formación de los poros después del tratamiento térmico, lo que sugiere que usar una mayor cantidad del grafito que tiene un diámetro de partícula más grande es más preferible. Se reconoció también un efecto de  
10 reducción de la porosidad aparente cuando se combinaron las partículas que tienen el diámetro de partícula de 0,15 mm o mayor, con la cantidad de las mismas siendo del 40% o mayor en masa.

En los Ejemplos 10 a 12, se cambió la cantidad de combinación del grafito. En todos ellos, pudo confirmarse que la porosidad aparente era baja y las propiedades físicas excelentes. Por otro lado, en el Ejemplo 3 Comparativo, la cantidad de combinación del grafito se hizo menor que 8% en masa, conduciendo como resultado a una mayor  
15 porosidad aparente. Se supone que debido a que se disminuyó la razón del grafito en la matriz, la expansión de la materia prima de magnesita no se absorbía suficientemente.

En el Ejemplo 13, se estudiaron los efectos de la adición del metal de Si. Se confirmó que, cuando se comparaba con el Ejemplo 10, puede obtenerse el efecto de reducción de la porosidad aparente con la adición de la cantidad mínima del mismo.

20 El Ejemplo 14 es el ejemplo en el que se usó la resina fenólica que tiene una elevada tasa de carbono residual. Cuando se compara con el Ejemplo 9, la porosidad aparente se redujo.

El Ejemplo 15 es el ejemplo en el que se añadió una mayor cantidad del metal de Si en comparación con el Ejemplo 2; y, en este caso, la porosidad aparente era baja y excelente. El Ejemplo 16 es el ejemplo en el que se añadió una mayor cantidad del metal de Al en comparación con el Ejemplo 2; y, en este caso, la porosidad aparente resulta mayor. El Ejemplo 17 es el ejemplo en el que se añadió una mayor cantidad de B<sub>4</sub>C en comparación con el Ejemplo 2; y, en este caso, la porosidad aparente resulta, mostrando que la resistencia a la corrosión se deteriora debido a que se formaron productos que tienen bajos puntos de fusión.

En el Ejemplo 5 Comparativo, se muestra el ladrillo de MgO-C que se investigó exhaustivamente en el pasado; y, en este caso, la porosidad aparente era muy alta, mostrando por tanto un pobre resultado en la resistencia a la  
30 corrosión.

En el Ejemplo 18, la cantidad de adición de la brea se aumentó a 0,9% en masa con respecto al Ejemplo 2; y, en este caso, pudieron obtenerse efectos de mejora suficientes incluso aunque la porosidad aparente resulte algo mayor, deteriorándose así la resistencia a la corrosión. En los Ejemplos 19 y 20, las cantidades de adición de la brea se disminuyeron con respecto al Ejemplo 2 en 0,2% en masa y 0% en masa, respectivamente; y, en estos casos, se confirmó que la porosidad aparente se redujo aún más, dando un efecto mejorado a la resistencia a la corrosión.

El Ejemplo 21 es el ejemplo en el que se usó la resina fenólica que tiene la tasa de carbono residual de 30% como el aglutinante y la cantidad de la materia prima basada en brea se hizo del 2% en masa; y este ejemplo estaba dentro del alcance de la presente invención, de modo que podían obtenerse estructuras densas.

#### Ejemplos B

40 En estos Ejemplos, se investigaron los efectos de la adición de carburo de boro. Las materias primas se pesaron de acuerdo con las razones mostradas en las Tablas 3 y 4; y la muestra se preparó de la misma manera que en los Ejemplos A. Además, se midió la porosidad aparente de la muestra obtenida de la misma manera que en los Ejemplos A; y, después, se evaluaron la resistencia a la oxidación y la resistencia a la corrosión. Mientras tanto, el resultado de la evaluación de la resistencia a la corrosión se muestra mediante el índice de resistencia a la corrosión  
45 tomando como 100 la cantidad de corrosión de Ejemplo 31 Comparativo, mostrado en la Tabla 3. En este índice de resistencia a la corrosión, cuando el valor es mayor, significa una mayor resistencia a la corrosión.

[Tabla 3]

Ejemplo de Referencia N° o Ejemplo N°, (Ej. N° Ref. o Ej. N°)	Ej. 31 Ref.	Ej. 32 Ref.	Ej. 33 Ref.	Ej. 34 Ref.	Ej. 35 Ref.	Ej. 36	Ej. 37
Magnesia fundida	36	36	36	36	36	36	26
Mayor que 1 mm							
De 1 a 0,075 mm	39	39	39	39	39	43	53
Menor que 0,075 mm	12	12	12	12	12	8	8
Razón en masa de partículas de tamaño medio (de 1 a 0,075 mm)	3,25	3,25	3,25	3,25	3,25	5,38	6,63
Grafito laminar	13	13	13	13	13	13	13
Metal de Al							
0,15 mm o menor							
0,075 mm o menor	0,13	1	1,9	1	1	1	1
0,045 mm o menor							
Razón de metal de Al a cantidad de adición de grafito (%)	1,0%	7,7%	14,6%	7,7%	7,7%	7,7%	7,7%
Metal de Si							
0,075 mm o menor							
0,045 mm o menor							
Razón de metal de Si a cantidad de adición de grafito (%)							
Carburo de boro							
0,075 mm o menor							
0,045 mm o menor	0,065	0,5	0,95	0,01	0,2	0,2	0,2
Razón de carburo de boro a cantidad de adición de grafito (%)	50,0%	50,0%	50,0%	1,0%	20,0%	20,0%	20,0%
Resina fenólica (porcentaje externo)	0	0	0	0	0	0	0
Tasa residual de carbono de 42%							
Tasa residual de carbono de 48%							
Porosidad aparente (%)							
Después del tratamiento térmico a 1400°C durante 3 horas	7,7	7,2	7,4	7,6	7,0	6,9	6,8
Resistencia a la oxidación							
Espesor de la capa descarburada (mm)	11,7	10,4	9,4	11,1	10,5	10,3	10,2
Resistencia a la corrosión	142	148	132	140	153	159	168
Ejemplo N° (Ej. N°)	Ej. 38	Ej. 39	Ej. 40	Ej. 41	Ej. 42	Ej. 43	Ej. 44
Magnesia fundida	38	34	32	36	36	36	36
Mayor que 1 mm							
De 1 a 0,075 mm	46	41	36	43	43	43	43
Menor que 0,075 mm	8	7	7	8	8	8	8
Razón en masa de partículas de tamaño medio (de 1 a 0,075 mm)	5,75	5,86	5,14	5,38	5,38	5,38	5,38
Grafito laminar	8	18	25	13	13	13	13
Metal de Al							
0,15 mm o menor							
0,075 mm o menor	0,6	1,4	2	1	1	1	1
0,045 mm o menor							
Razón de metal de Al a cantidad de adición de grafito (%)	7,5%	7,8%	8,0%	7,7%	7,7%	7,7%	7,7%
Metal de Si							
0,075 mm o menor					0,2		
0,045 mm o menor							
Razón de metal de Si a cantidad de adición de grafito (%)					1,5%	1,5%	1,5%
Carburo de boro	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
0,075 mm o menor							
0,045 mm o menor							

Razón de carburo de boro a cantidad de adición de grafito (%)	16,7%	14,3%	10,0%	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%
Resina fenólica (porcentaje externo)											
Tasa residual de carbono de 30%											0
Tasa residual de carbono de 42%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Tasa residual de carbono de 48%										0	
Materia prima de brea											1
Porosidad aparente (%)											2
Después del tratamiento térmico a 1400°C durante 3 horas	6,3	6,9	7,3	6,7	6,7	6,5	6,2	5,4	6,6	6,6	6,3
Resistencia a la oxidación	9,9	10,7	10,8	10	10,1	9,9	9,8	9	10	10	9,7
Espesor de la capa descarburada (mm)	161	149	140	163	162	166	165	167	148	148	135
Resistencia a la corrosión											
Índice											

[Tabla 4]

Ejemplo Comparativo N°, o Ejemplo N°, (Ej. N° C. o Ej. N°)	Ej. 31 C.	Ej. 32 C.	Ej. 33 C.	Ej. 34 C.	Ej. 35 C.	Ej. 36 C.	Ej. 48
Magnesia fundida	36	36	36	36	39	31	36
Mayor que 1 mm	39	39	39	39	46	36	46
de 1 a 0,075 mm	12	12	12	12	8	7	5
Menor que 0,075 mm	3,25	3,25	3,25	3,25	5,75	5,14	9,20
Razón en masa de partículas de tamaño medio (de 1 a 0,075 mm)	13	13	13	13	7	26	13
Grafito laminar							
Metal de Al							
0,15 mm o menor	0,13	1,9	1	0,13	0,54	2	1
0,075 mm o menor							
0,045 mm o menor							
Razón de metal de Al a cantidad de adición de grafito (%)	1,0%	14,6%	7,7%	1,0%	7,7%	7,7%	7,7%
Metal de Si							
0,075 mm o menor							
0,045 mm o menor							
Razón de metal de Si a cantidad de adición de grafito (%)							
Carburo de boro				0,07			
0,075 mm o menor							
0,045 mm o menor			0,51		0,11	0,4	0,2
Razón de carburo de boro a cantidad de adición de grafito (%)			51,0%	50,0%	20,0%	20,0%	20,0%
Resina fenólica (porcentaje externo)	0	0	0	0	0	0	0
Tasa residual de carbono de 42%							
Tasa residual de carbono de 48%							
Porosidad aparente (%)							
Después del tratamiento térmico a 1400°C durante 3 horas	7,9	7,9	9,3	7,9	7,9	8,5	7,7
Resistencia a la oxidación							
Espesor de la capa descascarada (mm)	11,9	10,3	12,6	11,8	11,8	10,9	11,2
Resistencia a la corrosión	100	121	95	101	137	96	131
Indice							

Los Ejemplos 31 a 33 de Referencia y los Ejemplo 31 a 33 Comparativos muestran los resultados de la investigación con respecto a los efectos combinados del carburo de boro en el ladrillo de MgO-C en el que la cantidad de adición del grafito se hizo del 13% en masa (esta cantidad se refiere a la razón con respecto a la cantidad total de la materia prima de magnesia y el grafito— se aplica lo mismo en lo sucesivo en la presente memoria) mientras se cambiaba la cantidad de adición del metal de Al. El Ejemplo 31 de Referencia es el caso cuando se añadió 0,13% en masa del metal de Al que tiene el diámetro de partícula de 75  $\mu\text{m}$  o menor y 0,065% en masa de carburo de boro que tiene el diámetro de partícula de 45  $\mu\text{m}$  o menor; y, en este caso, podía conseguirse una porosidad aparente de 7,7%, dando así excelentes resultados tanto en la resistencia a la oxidación como en la resistencia a la corrosión. Por el contrario, en el Ejemplo 31 Comparativo, debido a que no se añadió carburo de boro, la porosidad aparente se hizo mayor, dando de esta manera pobres resultados tanto en la resistencia a la oxidación como en la resistencia a la corrosión.

En los Ejemplos 32 y 33 de Referencia, las cantidades de adición del metal de Al se hicieron de 1,0% en masa y 1,9% en masa, respectivamente, y las cantidades de adición de carburo de boro se hicieron de 0,5% en masa y 0,95% en masa, respectivamente; en estos casos, las porosidades aparentes se redujeron adicionalmente en comparación con el Ejemplo 31 de Referencia, conduciendo de este modo a excelentes resultados en la resistencia a la oxidación. Por el contrario, en el Ejemplo 32 Comparativo, no se añadió carburo de boro, conduciendo de este modo al resultado de una mayor porosidad aparente en comparación con el Ejemplo 33 de Referencia. En el Ejemplo 33 Comparativo, debido a que la cantidad de adición de carburo de boro relativa a la cantidad de adición del metal de Al era demasiado grande, la porosidad aparente se hizo mayor, y la resistencia a la corrosión se deterioró.

El Ejemplo 34 de Referencia es el caso cuando la cantidad de adición de carburo de boro relativa a la cantidad de adición del metal de Al se hizo del 1,0% en masa; en esta ocasión, pudo conseguirse una porosidad aparente de 7,6%. El Ejemplo 35 de Referencia es el caso cuando la cantidad de adición de carburo de boro relativa a la cantidad de adición del metal de Al se hizo del 20% en masa; en esta ocasión, la porosidad aparente disminuyó adicionalmente, conduciendo de este modo a la mejora tanto de la resistencia a la oxidación como de la resistencia a la corrosión.

En el Ejemplo 34 Comparativo, la cantidad de adición de carburo de boro relativa a la cantidad de adición del metal de Al era apropiada; sin embargo, debido a que el carburo de boro se añadió como partículas comparativamente gruesas que tienen el diámetro de partícula de 75  $\mu\text{m}$  o menor (el contenido de las partículas que tienen el diámetro de partícula de 45  $\mu\text{m}$  o menor era del 15% en masa), la porosidad aparente se hizo mayor.

Los Ejemplos 36 y 37 muestran los resultados de evaluación de los casos cuando las razones en masa de la materia prima de magnesia que tiene el diámetro de partícula en el intervalo de 0,075 mm o mayor y 1 mm o menor respecto a la materia prima de magnesia que tiene el diámetro de partícula de menos de 0,075 mm se ajustaron a 5,38 y 6,63, respectivamente; y, como resultado, las porosidades aparentes se redujeron adicionalmente y se potenciaron tanto la resistencia a la oxidación como la resistencia a la corrosión.

En los Ejemplos 38, 39 y 40, se estudiaron los ladrillos de MgO-C en los que las cantidades de adición del grafito se hicieron de 8, 18 y 25% en masa, respectivamente. Todos ellos mostraron bajas porosidades aparentes y excelentes resistencias a la oxidación y resistencias a la corrosión. Por el contrario, en el Ejemplo 35 Comparativo, se estudió el ladrillo de MgO-C en el que la cantidad de adición del grafito se hizo del 7% en masa; en esta ocasión, la porosidad aparente se hizo mayor, lo que fue acompañado del deterioro en la resistencia a la oxidación. En el Ejemplo 36 Comparativo, en el que la cantidad de adición del grafito se hizo del 26% en masa, se confirmó también que la porosidad aparente se hizo mayor y que la resistencia a la corrosión se deterioró.

En el Ejemplo 41, haciendo más finas las partículas de metal de Al, podía conseguirse una porosidad aún menor. Por el contrario, en el Ejemplo 48 (véase la Tabla 4), se añadió un 1,0% en masa de las partículas de metal de Al comparativamente gruesas que tienen el diámetro de partícula de 0,15 mm o menor (el contenido de las partículas que tienen el diámetro de partícula de 75  $\mu\text{m}$  o menor era del 10% en masa); y, como resultado, se obtuvieron peores resultados en la resistencia a la oxidación y la resistencia a la corrosión en comparación con los Ejemplos 36 y 41. Sin embargo, la porosidad aparente en el Ejemplo 48 era de 7,7%; y, por lo tanto, podía conseguirse el objetivo de la presente invención, es decir, la porosidad aparente de 7,8% o menor.

En el Ejemplo 42, se combinó el metal de Si que tiene el diámetro de partícula de 75  $\mu\text{m}$  o menor. Se confirmó que la porosidad se hacía menor por combinación con el metal de Si. En el Ejemplo 43, se usó el metal de Si que tiene el diámetro de partícula de 45  $\mu\text{m}$  o menor, de modo que pudo conseguirse una porosidad adicionalmente reducida.

El Ejemplo 44 es el caso cuando el metal de Al más fino con el diámetro de partícula de 45  $\mu\text{m}$  o menor se combinó con el metal de Si más fino con el diámetro de partícula de 45  $\mu\text{m}$  o menor; en esta ocasión, pudo conseguirse una porosidad adicionalmente reducida combinando metales más finos.

En el Ejemplo 45, se usó el ladrillo de MgO-C en el que se estudió la resina fenólica que tiene la tasa de carbono residual de 48% como el aglutinante. Las propiedades del mismo se mejoraron en comparación con el Ejemplo 44 en el que se usó la resina que tiene la tasa de carbono residual de 42%.

Los Ejemplos 46 y 47 son los ejemplos en los que se usó la resina fenólica que tiene la tasa de carbono residual de 30% como el aglutinante, mientras que las cantidades de la materia prima basada en brea se hicieron de 1 y 2% en

masa, respectivamente. Ambos Ejemplos estaban dentro del alcance de la presente invención, de modo que podían obtenerse estructuras densas.

**REIVINDICACIONES**

1. Un ladrillo de magnesia-carbono, que comprende una materia prima de magnesia y un grafito, en donde el ladrillo de magnesia-carbono contiene el grafito, con la cantidad del mismo en el intervalo de 8% o mayor en masa y 25% o menor en masa, y la materia prima de magnesia, con la cantidad de la misma en el intervalo de 75% o mayor en masa y 92% o menor en masa, siendo ambas cantidades relativas a la cantidad total de la materia prima de magnesia y el grafito;
- 5
- con respecto a una distribución del tamaño de grano de la materia prima de magnesia, se combina la materia prima de magnesia que tiene un diámetro de partícula en el intervalo de 0,075 mm o mayor y 1 mm o menor, siendo la cantidad de la misma de 35% o mayor en masa relativa a la cantidad total de la materia prima de magnesia y el grafito, y una razón en masa de la materia prima de magnesia que tiene un diámetro de partícula en el intervalo de 0,075 mm o mayor y 1 mm o menor a la materia prima de magnesia que tiene un diámetro de partícula de menos de 0,075 mm, es 4,2 o mayor; y
- 10
- la porosidad aparente del mismo después de calcinarlo en atmósfera reductora durante 3 horas a 1400°C es 7,8% o menor.
- 15
2. El ladrillo de magnesia-carbono según la reivindicación 1, en donde con respecto a la distribución del tamaño de grano de la materia prima de magnesia, se combina la materia prima de magnesia que tiene un diámetro de partícula en el intervalo de 0,075 mm o mayor y 1 mm o menor, siendo la cantidad de la misma de 43% o mayor en masa relativa a la cantidad total de la materia prima de magnesia y el grafito, y la razón en masa de la materia prima de magnesia que tiene un diámetro de partícula en el intervalo de 0,075 mm o mayor y 1 mm o menor respecto a la materia prima de magnesia que tiene un diámetro de partícula de menos de 0,075 mm, es 4,2 o mayor.
- 20
3. El ladrillo de magnesia-carbono según la reivindicación 1 ó 2, en donde con respecto a una distribución del tamaño de grano del grafito, se combina el grafito que tiene un diámetro de partícula de 0,15 mm o mayor, siendo la cantidad del mismo de 40% o mayor en masa relativa a la cantidad total del grafito.
- 25
4. El ladrillo de magnesia-carbono según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la cantidad de materia prima basada en brea es menor que 1% en masa en porcentaje externo relativo a la cantidad total de la materia prima de magnesia y el grafito.
- 30
5. El ladrillo de magnesia-carbono según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el ladrillo de magnesia-carbono contiene un metal de Al que contiene 85% o mayor en masa de partículas que tienen un diámetro de partícula de 75  $\mu\text{m}$  o menor, con la cantidad del mismo en el intervalo de 1% o mayor en masa y 15% o menor en masa relativa a la cantidad de adición del grafito, y carburo de boro que contiene 85% o mayor en masa de partículas que tienen un diámetro de partícula de 45  $\mu\text{m}$  o menor, con la cantidad del mismo en el intervalo de 1% o mayor en masa y 50% o menor en masa relativa a la cantidad de adición del metal de Al.