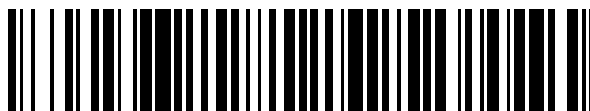


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 714 004**

51 Int. Cl.:

C04B 35/06	(2006.01)
B22D 11/10	(2006.01)
B22D 41/54	(2006.01)
B22D 11/11	(2006.01)
B22D 41/50	(2006.01)
B22D 41/58	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2012 PCT/JP2012/081101**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.06.2013 WO13081113**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2012 E 12854330 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019 EP 2786975**

54 Título: **Producto refractario y boquilla de colada**

30 Prioridad:

01.12.2011 JP 2011263870

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

24.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MORIKAWA, KATSUMI;
SASAKI, AKINARI;
YOSHITSUGU, NAOMI y
LI LING**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 714 004 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

Producto refractario y boquilla de colada

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un producto refractario principalmente para colada continua de acero fundido, en particular para la colada continua de acero calmada al aluminio y una boquilla de colada, tal como una boquilla larga, una boquilla de inmersión, o una boquilla superior o inferior de un dispositivo de boquilla deslizante, utilizando el producto refractario.

Antecedentes de la técnica

Las inclusiones a base de alúmina en acero fundido pueden depositarse (acumularse) sobre una superficie refractaria a través del contacto físico y/o la acción química sobre el acero fundido. En este caso, el depósito crecerá y se convertirá en grandes inclusiones y las grandes inclusiones se incorporarán en bloques junto con el acero fundido, causando defectos en el bloque y deterioro de la calidad del bloque. Además, si se depositan inclusiones a base de alúmina en acero fundido, por ejemplo, en una porción de orificio interior de una boquilla de colada, tal como una boquilla de inmersión o una porción de salida de la boquilla de colada que tiene una gran influencia sobre el flujo de acero fundido en un molde de fundición, causando de este modo un cambio en la forma inicial de tal parte, se vuelve incapaz de mantener un flujo uniforme de acero fundido en el molde de fundición, y debido al llamado "flujo sesgado", el polvo del molde, las burbujas de gas y otras quedan atrapados en los bloques, causando deterioro en la calidad del bloque. Por tanto, en la colada, por ejemplo, del acero calmado al aluminio para láminas delgadas en las que la calidad del acero recientemente se ha vuelto cada vez más importante como acero de alto grado, se han realizado grandes esfuerzos para evitar la adherencia de inclusiones no metálicas basadas en alúmina (en lo sucesivo, simplemente "adherencia de alúmina") sobre un artículo refractario como una boquilla de colada.

Como material para un producto refractario resistente a la adherencia de alúmina para usar en una boquilla de colada, se ha conocido un material a base de ZrO_2 -CaO-C, un material a base de SiO_2 -C y un denominado "material sin carbono" con una cantidad mínima de carbono. Como el material sin carbono, habitualmente se ha usado material a base de Al_2O_3 , a base de Al_2O_3 - SiO_2 , a base de SiO_2 y base de espinela, y recientemente también se usa un material con una capacidad mejorada para producir un compuesto que tiene un punto de fusión igual o menor que una temperatura de acero fundido, tal como un material a base de CaO- SiO_2 - ZrO_2 . Sin embargo, el material sin carbón de uso habitual tiene el problema de que puede producir solo una pequeña cantidad de fase de escoria en una superficie de trabajo de una boquilla de colada a través de una reacción de contacto con inclusiones a base de alúmina en acero calmado al aluminio, y, incluso si se produce, una relación entre una fase líquida y toda la fase de escoria (velocidad de la fase líquida) al nivel de una temperatura de acero fundido se reduce gradualmente junto con un aumento de la concentración de Al_2O_3 en la fase de escoria debido al contacto continuo con el acero fundido, causando deterioro en las propiedades de resistencia a la adherencia de alúmina, de modo que se vea influido considerablemente por las calidades del acero y las condiciones de la fundición, tal como la velocidad de la fundición, lo que conduce a dificultades para obtener una capacidad estable de resistencia a la adherencia de alúmina.

Como ejemplo de una técnica para mejorar la capacidad de producir un compuesto con un punto de fusión igual o menor que la temperatura del acero fundido, el siguiente documento de patente 1 desvela un producto refractario de un material sin carbono que comprende CaO: 5 a 40 % en masa, SiO_2 : 2 A 30 % en masa, ZrO_2 : 35 a 80 % en masa, y carbono: menos del 5 % en masa (incluyendo cero). Sin embargo, de acuerdo con la composición desvelada en el documento de patente 1, se produce una fase de escoria que contiene ZrO_2 , como un compuesto de bajo punto de fusión, en una interfaz de trabajo entre el producto refractario y el acero fundido por una reacción de contacto con alúmina como inclusiones en el acero fundido, de modo que la fase de escoria que contiene ZrO_2 se vuelve altamente viscosa, y es más probable que la alúmina se adhiera a la fase de escoria sin fluir hacia abajo, dependiendo de un caudal de acero fundido. Por tanto, existe el problema de no garantizar una capacidad estable de resistencia a la adherencia de alúmina, por la influencia de las calidades de acero y las condiciones de la fundición. Además, el material sin carbono que contiene una gran cantidad de CaO al tiempo que reduce el carbono a menos del 5 % en masa tiene otro problema, que es más probable que su expansión térmica sea mayor que el 1 % a 1500 °C debido a su fuerte propiedad de unión a los iones y su resistencia se vuelve más bajo debido al bajo contenido de carbono. Por lo tanto, es difícil formar una boquilla de colada utilizando solo el material sin carbono. Por tanto, en muchos casos, el material sin carbono está dispuesto en una región para que entre en contacto con acero fundido, y se usa un material basado en Al_2O_3 -C (AG) o ZrO_2 -C (ZG) que tiene una expansión térmica de menos del 1 % a 1500 °C como material del cuerpo de la boquilla e integrado con el material sin carbono, como se describe en las realizaciones del documento de patente 1. En este caso, todavía hay un problema en términos de estabilidad contra el agrietamiento en un cuerpo estructural durante la exposición al calor, debido a una diferencia en la expansión térmica entre los dos materiales.

Con respecto al problema mencionado anteriormente, la capacidad estable de resistencia a la adherencia de alúmina no se puede obtener debido a las variaciones en las condiciones de fundición y las calidades del acero, se intenta utilizar un producto refractario que contenga clínker de dolomita (véase, por ejemplo, el siguiente documento de patente 2). En el producto refractario que contiene clínker de dolomita, un componente de CaO en el producto

refractario y las inclusiones a base de alúmina en acero fundido producen fácilmente una fase líquida de un compuesto a base de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ que tiene una excelente capacidad de desulfuración, en una interfaz con respecto al acero fundido, para ejercer un excelente efecto de adherencia anti-alúmina. Sin embargo, un material que utiliza clínker de dolomita tiene un problema principal de mala manejabilidad debido a la susceptibilidad a la hidratación (problema de desagregación).

En general, el clínker de dolomita es una materia prima particular en la que existe un componente de CaO altamente activo en una matriz continua y los granos finos de cristal de MgO se dispersan en la matriz. Por tanto, mientras que el clínker de dolomita tiene una excelente reactividad con la alúmina en acero fundido y una alta capacidad de resistencia a la adherencia de alúmina, produce fácilmente hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) cuando el CaO en la matriz entra en contacto con la humedad del aire o entra en contacto con el agua directamente (lo que se conoce como "desagregación"). Si las partículas que contienen CaO están hidratadas, la expansión de volumen debido al Ca(OH)_2 producido a través de la hidratación causa no solo la destrucción interna de las partículas sino también la destrucción de toda la microestructura del producto refractario, lo que conlleva dificultades para mantener una forma como cuerpo estructural, en muchos casos. Por lo tanto, hasta ahora se han propuesto varias medidas contra la desagregación.

Específicamente, como medio para prevenir la desagregación de una partícula a base de CaO , normalmente se ha propuesto (1) una técnica para adición de varios aditivos a una partícula basada en CaO para recubrir el CaO con la misma, (2) una técnica de carbonatación de una superficie de una partícula de CaO , (3) una técnica para recubrir una superficie de una partícula de CaO con aceite sin agua y (4) una técnica para formar una capa de componentes supresores de hidratación entre partículas a base de CaO .

La técnica (1) incluye una técnica de incorporación de uno o más seleccionados del grupo que consiste en Fe_2O_3 , Cr_2O_3 y TiO_2 , en una partícula de CaO o CaO-MgO , en una cantidad total de 10 % en masa o menos, como se describe en el documento de patente 3. Sin embargo, la técnica basada en la adición de un óxido distinto de CaO y MgO puede mejorar la resistencia a la desagregación pero en una extensión insuficiente, y se produce una sustancia de bajo punto de fusión como $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (punto de fusión: 1447°C) o $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (punto de fusión: 1360°C), que provoca un problema de deterioro de la refractariedad.

El siguiente documento de patente 4 también propone un producto refractario para colada continua, que contiene: 1 a 97 % en peso de clínker a base de CaO/TiO_2 (relación molar: 0,27 a 1,5) y/o clínker a base de $\text{CaO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (relación molar predeterminada); 3 a 40 % en peso de una materia prima de carbono; y 96 % en peso o menos de otra materia prima refractaria. Sin embargo, la resistencia a la desagregación se mejora pero en una medida insuficiente. Si el producto refractario se prepara de tal manera que los componentes anteriores estén contenidos en partículas en cantidades respectivas suficientes para obtener suficiente resistencia a la desagregación, se produce una sustancia de bajo punto de fusión, que provoca un problema de deterioro de la refractariedad. Particularmente, en el caso de que el clínker contenga ZrO_2 , surgirá un problema de deterioro en un efecto resistente a la adherencia de alúmina. Además, cuando el clínker que contiene CaO se usa en combinación con el agregado a base de Al_2O_3 , se produce una sustancia de bajo punto de fusión a 1360°C o más, por lo que se deteriorará la refractariedad como boquilla de colada para usar a una temperatura de 1500°C o más. En una boquilla de colada formada generalmente utilizando una pluralidad de materiales, existe un problema de deterioro en la flexibilidad de la disposición del material, como en el primer caso en el que el uno o más componentes que reaccionan fácilmente con CaO para producir una sustancia de bajo punto de fusión se dispersan en todo el clínker. Además, en el caso de utilizar el clínker que contiene CaO , el producto refractario exhibe una característica de expansión alta debido a su fuerte propiedad de unión a iones. Por tanto, en un entorno de uso de una boquilla de colada continua para someterse a un calentamiento rápido y un enfriamiento rápido, todavía queda un problema en términos de resistencia al choque térmico.

En cuanto a la técnica (2), el siguiente documento no de patente 1 comunica que la resistencia a la desagregación se mejora al someter un cuerpo sinterizado de CaO a un tratamiento de calentamiento bajo una atmósfera de CO_2 para formar una película de CaCO_3 en una superficie del cuerpo sinterizado de CaO , que se conoce como una técnica anti-desagregación para el clínker de calca (clínker de cal). Sin embargo, en la técnica (2) y en la técnica de recubrimiento de superficies usando aceite (3) por igual, durante un proceso de amasado en el que las partículas que contienen CaO , cada una recubierta con una película fina y blanda, se mezclan con partículas refractarias que tienen el mismo nivel de dureza que un material de pulido, la capa de recubrimiento de la superficie se pela fácilmente mediante la colisión mutua y la fuerza de corte de las partículas, lo que provoca un problema de pérdida de resistencia a la desagregación. Incluso si se forma una capa de película gruesa para resolver este problema, por ejemplo, mediante un tratamiento de carbonatación, se produce un defecto en la película debido a una diferencia en la expansión térmica entre la película de CaCO_3 y una interfaz de CaO en cada partícula, lo que provoca un problema de deterioro en la resistencia a la desagregación, a pesar de la intención.

En cuanto a la técnica (4), el siguiente documento de patente 5 propone técnicas para una boquilla de colada continua preparada sometiendo una mezcla que comprende del 40 al 90 % en peso de cal, del 10 a 60 % en peso de carbono y del 0,1 a 10 % en peso de uno o más seleccionados del grupo que consiste en carburo de boro, nitruro de boro y boro, a amasado, conformación y combustión. En el documento de patente 5, hay la siguiente descripción: "aunque otros metales distintos al boro también son eficaces para prevenir la desagregación de un producto refractario que contiene cal, el carburo de boro, el nitruro de boro y el boro exhiben efectos extremadamente significativos en

comparación con ellos", y se supone que la razón se debe a que el "boro o compuesto de boro se transforma en B₂O₃ a través de la composición o descomposición durante la combustión para una boquilla, y la cal está cubierta con el B₂O₃" y "el carburo de boro añadido a partir del boro añadido a través de la combinación con carbono, tienen propiedades similares a las del carbono y, por lo tanto, se sustituyen por carbono y se incorporan a la cal como una solución sólida para recubrir la cal".

Sin embargo, en una atmósfera reductora, el carburo de boro, el nitruro de boro o el boro tienen una baja reactividad en comparación con los óxidos, de modo que no es suficientemente eficaz para formar una película para recubrir una superficie de una partícula, tal como una superficie de CaO, y difícil de recubrir la superficie de la partícula, tal como una superficie de CaO, sin ningún defecto. Por tanto, aunque se puede obtener algún efecto sobre la hidratación del CaO mediante la técnica desvelada en el documento de patente 5, El efecto es significativamente pequeño. Al igual que en el caso anterior, esta técnica no puede proporcionar una boquilla de colada con una manejabilidad equivalente a la de un producto formado usando un componente no hidratable, tal como un componente convencional a base de alúmina, por lo que sigue siendo imposible resolver el problema técnico de prevenir la hidratación del CaO.

Un segundo problema en el material que usa clínker de dolomita es que exhibe una característica de alta expansión. Dicha característica de alta expansión se exhibe porque un óxido básico, tal como CaO o MgO, tiene fundamentalmente una fuerte propiedad de unión a iones. Se puede asegurar una excelente resistencia a la adherencia de la alúmina mediante la disposición de tal material que contiene clínker de dolomita para definir una superficie interior del orificio de una boquilla de colada. Por otro lado, cuando la alta expansión, El material que contiene clínker de dolomita se utiliza como material de perforación interior y se combina con un material del cuerpo de la boquilla de baja expansión, una boquilla resultante siempre se enfrentará con el riesgo de que se rompa debido a una diferencia de expansión térmica entre los dos materiales. Como medidas contra el riesgo, se desvela una técnica para permitir que este tipo de boquilla se utilice de manera estable como boquilla de colada, por ejemplo, en los siguientes documentos de patente 6 y 7. Sin embargo, la técnica implica un problema de producción causado por la complejidad del proceso de producción y la estructura de la boquilla.

El documento no de patente 2 describe materiales refractarios. El documento de patente 8 desvela una boquilla para colada continua de acero limpio. El documento de patente 9 describe una boquilla de colada continua que tiene una parte refractaria formada para que contenga un clínker de dolomita y dispuesta para definir una región de superficie adaptada para estar en contacto con el acero fundido. El documento de patente 10 describe una forma refractaria para transferir metal fundido en una operación de colada continua. El documento de patente 11 desvela una boquilla o tubo que es útil para verter metal fundido, especialmente acero fundido calmado al aluminio. El documento de patente 12 desvela un método para producir una boquilla de inmersión para colada continua, que comprende moldear integralmente un primer compuesto de circonia-grafito aplicado a una parte de la línea de polvo de la boquilla y un segundo compuesto aplicado al menos a una parte de orificio interno de la boquilla.

LISTA DE DOCUMENTOS DE LA TÉCNICA ANTERIOR

40 [DOCUMENTOS DE PATENTE]

Documento de patente 1: JP 2003-040672A
 Documento de patente 2: JP 2010-167481A
 Documento de patente 3: JP 54-131612A
 Documento de patente 4: JP 08-188464A
 Documento de patente 5: JP 57-056377A
 Documento de patente 6: JP 2009-090319A
 Documento de patente 7: JP 2010-036229A
 Documento de patente 8: EP 1 671 721 A1
 Documento de patente 9: EP 1 736 258 A1
 Documento de patente 10: WO 01/70434 A1
 Documento de patente 11: US 5.885.520
 Documento de patente 12: EP 1 593 446 A1

55 [DOCUMENTOS QUE NO SON PATENTE]

Documento no de patente 1: Amer. Cerami. Soc. Bull, 49(5), 531 (1970)
 Documento no de patente 2: Johannes Hartenstein; Capítulo 4.2.7, "Dolomit-, Dolomit- Magnesia- und Kalk-Steine", en Gerald Routschka/Hartmut Wuthnow, Praxishandbuch Feuerfeste Werkstoffe; 5ª edición, 2011.

60 **Sumario de la invención**

[PROBLEMA TÉCNICO]

65 Un problema técnico principal de la presente invención es evitar la hidratación del CaO (desagregación) de un producto refractario que comprende un componente de CaO, en una etapa de producción, durante el almacenamiento y en una

etapa de fundición, durante periodos largos.

[SOLUCIÓN AL PROBLEMA TÉCNICO]

5 Con el fin de resolver el problema técnico anterior, la presente invención está diseñada para mejorar la resistencia a la desagregación en un producto refractario que comprende un componente de CaO, por una nueva técnica de reacción anti-hidratación basada en la protección de partículas. La presente invención también está diseñada para reducir significativamente una expansión térmica del producto refractario formando una cierta capa de vacío alrededor de una partícula refractaria que contiene CaO y/o MgO que exhibe una característica de expansión alta, particularmente, CaO. Además, la presente invención hace posible proporcionar una boquilla de colada previamente inalcanzable que es menos probable que provoque una reacción de hidratación y un riesgo de rotura debido al choque térmico o la diferencia de expansión térmica durante el precalentamiento o la colada, y que pueda producirse fácilmente. En otras palabras, la presente invención hace posible proporcionar una boquilla de colada capaz de reducir en gran medida la adherencia de inclusiones a base de alúmina derivadas de acero fundido sobre una superficie de la misma, tal como una superficie del orificio interno, durante la colada, a la vez que garantiza facilidad y manejabilidad equivalentes a las de una boquilla de colada formada con un componente no hidratable, en todas las etapas de producción, almacenamiento y uso real.

20 Específicamente, la presente invención proporciona un producto refractario descrito en las siguientes secciones (1) a (4), y una boquilla de colada descrita en las siguientes secciones (5) a (9).

25 (1) Un producto refractario que comprende partículas refractarias que contienen componentes de CaO y partículas refractarias que contienen componentes de MgO, conteniendo el producto refractario, en términos de una composición química medida después de que se haya sometido a calentamiento en una atmósfera no oxidante a 1000 °C, uno o más óxidos seleccionados del grupo que consiste en B₂O₃, TiO₂, V₂O₅, P₂O₅ y SiO₂ en una cantidad total de 0,1 a 5,0 % en masa, y carbono libre en una cantidad de 2 a 35 % en masa, con el resto incluyendo CaO y MgO cuya relación de masa (CaO/MgO) está en el intervalo de 0,1 a 1,5, en el que, en la observación microscópica realizada a temperatura ambiente en una muestra del producto refractario que se ha sometido a calentamiento en una atmósfera no oxidante a 1000 °C, una película inorgánica compuesta de CaO y uno o más óxidos seleccionados del grupo que consiste en B₂O₃, TiO₂, V₂O₅, P₂O₅ y SiO₂ se forman en al menos cada superficie de CaO de las partículas refractarias que contienen componentes de CaO, con un grosor de 0,1 a 25 μm. (Reivindicación 1)

30 (2) El producto refractario descrito en la sección (1), que contiene carbonato de calcio (CaCO₃) en una cantidad de 0,1 a menos de 2,5 % en masa, en un estado en el que el producto refractario no ha sufrido un tratamiento térmico a una temperatura igual o superior a la temperatura de descomposición del CaCO₃. (Reivindicación 2)

35 (3) El producto refractario descrito en la sección (1) o (2), en el que, en un campo visual de observación microscópica durante la observación microscópica realizada a temperatura ambiente en una muestra del producto refractario que se ha sometido a calentamiento en una atmósfera no oxidante a 1000 °C, un grosor total de espacios vacíos ubicados en lados opuestos de un tamaño máximo de una pluralidad de partículas refractarias, cada una de las cuales contiene uno o ambos de un componente de CaO y un componente de MgO y en una interfaz entre la partícula refractaria de tamaño máximo y una matriz carbonosa está en un intervalo de 0,1 a 3,0 % del tamaño de partícula de la partícula refractaria de tamaño máximo. (Reivindicación 3)

40 (4) El producto refractario descrito en una cualquiera de las secciones (1) a (3), que además contiene uno o más seleccionados del grupo que consiste en SiC, Si₃N₄, ZrO₂ y Si metálico, en el que, en el supuesto de que los contenidos respectivos de SiC, Si₃N₄, ZrO₂ y Si metálico se determinan en términos de una composición química medida después de que el producto refractario haya sufrido un calentamiento en una atmósfera no oxidante a 1000 °C: en el caso de seleccionar SiC y/o Si₃N₄, uno o ambos están contenidos en una cantidad de 20 % en masa o menos, individualmente o en total; en el caso de seleccionar ZrO₂, está contenido en una cantidad de 5 % en masa o menos; y en el caso de seleccionar Si metálico, está contenido en una cantidad de 2 % en masa o menos. (Reivindicación 4)

45 (5) Una boquilla de colada que comprende el producto refractario descrito en una cualquiera de las secciones (1) a (4), en el que el producto refractario está dispuesto en una parte o en una totalidad de una región para ser sometida a un contacto con acero fundido, en forma de una sola capa con un grosor que va desde una superficie de contacto con acero fundido hasta una superficie posterior opuesta a la misma. (Reivindicación 5)

50 (6) Una boquilla de colada formada en una estructura multicapa que comprende: una primera capa refractaria dispuesta para definir una parte o la totalidad de una superficie que se va a someter a un contacto con acero fundido, en el que la primera capa refractaria está compuesta por el producto refractario descrito en una cualquiera de las secciones (1) a (4); y una segunda capa refractaria dispuesta en el lado de una superficie posterior de la primera capa refractaria, en la que la segunda capa refractaria tiene una composición diferente de la de la primera capa refractaria, y en la que la primera y segunda capas refractarias están integradas juntas en relación de contacto directo entre sí. (Reivindicación 6)

55 (7) Una boquilla de colada formada en una estructura multicapa que comprende: una primera capa refractaria dispuesta para definir una parte o la totalidad de una superficie que se va a someter a un contacto con acero fundido, en el que la primera capa refractaria está compuesta por el producto refractario descrito en una cualquiera de las secciones (1) a (4); una segunda capa refractaria dispuesta en el lado de una superficie posterior de la primera capa refractaria, en la que la segunda capa refractaria tiene una composición diferente de la de la primera

capa refractaria; y una tercera capa en forma de lámina dispuesta entre la primera capa refractaria y la segunda capa refractaria, en la que la tercera capa contiene carbono en una cantidad de 90 % en masa o más y tiene un grosor de 0,1 a 3 mm, y en la que la primera capa refractaria y la segunda capa refractaria se forman en una estructura integral en una relación de no contacto entre sí. (Reivindicación 7)

5 (8) Una boquilla de colada formada en una estructura multicapa que comprende: una primera capa refractaria dispuesta para definir una parte o la totalidad de una superficie que se va a someter a un contacto con acero fundido, en el que la primera capa refractaria está compuesta por el producto refractario descrito en una cualquiera de las secciones (1) a (4); y una segunda capa refractaria dispuesta en el lado de una superficie posterior de la primera capa refractaria, en la que la segunda capa refractaria tiene una composición diferente de la de la primera capa refractaria, y en la que la primera capa refractaria y la segunda capa refractaria están unidas entre sí por una capa de mortero que contiene un óxido ^{ac} d, tal como Al₂O₃ o SiO₂ en una cantidad de 20 % en masa o menos y con un grosor de 0,1 a 3 mm, de modo que la primera capa refractaria y la segunda capa refractaria se retienen en una relación de no contacto entre sí. (Reivindicación 8)

10 (9) La boquilla de colada descrita en una cualquiera de las secciones (5) a (8), que comprende una capa compuesta por un miembro refractario de inyección de gas y provista en una parte de una parte del orificio interior. (Reivindicación 9)

Los detalles de la presente invención se describirán a continuación.

20 En primer lugar, se describirá una composición química del producto refractario de la presente invención.

La presente invención está dirigida a un producto refractario que comprende un componente de CaO que contiene partículas refractarias y partículas refractarias que contienen un componente de MgO. El producto refractario se caracteriza por que contiene, en términos de una composición química medida después de que se haya sometido a calentamiento en una atmósfera no oxidante a 1000 °C, CaO y MgO en una cantidad total de 60 a 97,9 % en masa y en una relación de masa (CaO/MgO) de 0,1 a 1,5, uno o más óxidos seleccionados del grupo que consiste en B₂O₃, TiO₂, V₂O₅, P₂O₅ y SiO₂ en una cantidad total de 0,1 a 5,0 % en masa, y carbono libre en una cantidad de 2 a 35 % en masa.

30 En la presente invención, el propósito de especificar la composición química "después de que el producto refractario haya sufrido un calentamiento en una atmósfera no oxidante a 1000 °C" es promover la eliminación del agua y la materia volátil de las sustancias orgánicas, hidratos y compuestos de carbonato en el producto refractario, y carbonización de un componente aglutinante orgánico, obteniendo así un estado estacionario en términos de la composición. Aunque la temperatura puede ser de 800 °C o más si solo se necesita para satisfacer este requisito, se ajusta a 1000 °C para facilitar la mejora de la precisión analítica basada en la estabilización de una composición química en el producto refractario, es decir, para resolver la dispersión de la materia volátil en los componentes refractarios, particularmente, en un componente de resina, y evitar la formación de una nueva sustancia debido a una reacción química a una temperatura superior a 1000 °C. Desde este punto de vista, el tiempo de calentamiento se establece en un período que se continuará hasta que desaparezca un cambio en el peso debido al calentamiento (esto también se aplica a la siguiente descripción). Como ejemplo específico de la técnica para calentar en una atmósfera no oxidante a 1000 °C, es posible emplear una técnica para someter el producto refractario a combustión en una vaina llena de una materia prima carbonosa, tal como coque, o una técnica para mantener el producto refractario a 1000 °C durante de 1 a 3 horas, en una atmósfera de gas inerte como nitrógeno o argón, donde una concentración de oxígeno se ajusta al 0,1 % o menos. Las condiciones específicas, tal como la atmósfera, el tiempo de espera y el tamaño de una muestra, se pueden seleccionar arbitrariamente y determinar de acuerdo con el propósito anterior.

50 Tal como se usa en la presente invención, la expresión "carbono libre" significa carbono en forma de partículas (incluido el significado de "forma en fibra"), tal como un componente carbonoso producido sometiendo varios aglutinantes orgánicos, brea, alquitrán y/o negro de humo, excepto carburos tales como B₄C y SiC, para calentar en una atmósfera no oxidante a 1000 °C, y carbono cristalino, por ejemplo, grafito. En lo sucesivo, el "carbono libre" se denominará simplemente "carbono".

En la presente invención, una composición química óptima (composición) del producto refractario se especificó según los hallazgos de un método de evaluación (prueba de rotación de acero fundido) diseñado para reproducir un fenómeno de adherencia de alúmina sobre un producto refractario en un caudal de acero fundido mencionado más adelante. En el producto refractario, el CaO es un componente para contribuir a una reacción con alúmina en acero fundido para producir un compuesto de escoria, y el MgO es un componente para ajustar la refractariedad del compuesto de escoria para proporcionar resistencia a la erosión/corrosión. Como resultado de estudios basados en el método de evaluación, se demostró que la relación en masa (CaO/MgO) y el contenido de carbono ejercen una gran influencia en la resistencia a la adherencia de alúmina y la resistencia a la erosión/corrosión (resistencia al desgaste) del producto refractario. Específicamente, en cuanto a la relación en masa (CaO/MgO), cuando la relación en masa se establece en el intervalo de 0,1 a 1,5, la resistencia a la adherencia de la alúmina y la resistencia al desgaste se ajustan para que se encuentren dentro de un intervalo deseado para lograr un equilibrio entre ellas. Si la relación en masa (CaO/MgO) es inferior a 0,1, una cantidad absoluta de CaO requerida para producir un compuesto de escoria basado en CaO-Al₂O₃ en una interfaz de acero fundido con producto refractario resulta insuficiente, por lo que la adherencia de alúmina tiende a acelerarse, aunque una cantidad de desgaste es pequeña. Por otro lado, si la relación en masa

(CaO/MgO) es mayor que 1,5, se produce un exceso de una masa fundida a base de CaO-Al₂O₃, de modo que la cantidad de desgaste tiende a incrementarse y, en consecuencia, se incrementan las inclusiones en el acero, causando un problema de calidad del bloque.

5 Además, cuando el contenido de carbono y el contenido total de uno o más óxidos seleccionados del grupo que consiste en B₂O₃, TiO₂, V₂O₅, P₂O₅ y SiO₂ se fija, respectivamente, en el intervalo de 2 a 35 % en masa y en el intervalo de 0,1 a 5,0 % en masa y el resto es una composición de CaO y MgO, específicamente, el contenido total de CaO y MgO se establece en el intervalo de 60 a 97,9 % en masa. La resistencia a la adherencia de alúmina y la calidad mecánica y térmica pueden ajustarse para que se encuentren dentro de un intervalo deseado. Una función del carbono es formar un enlace carbonoso que conecta las partículas. Como fuente de carbono que forma este enlace (en adelante, la "fuente de carbono que forma el enlace" también se denominará en lo sucesivo "carbono aglutinante"), es posible usar el llamado "aglutinante a base de carbono" que es capaz de dejar el carbono residual después de quemarlo en una atmósfera no oxidante en la condición de que esté disperso en una composición refractaria en forma de líquido. Con el fin de garantizar la resistencia mecánica, procesabilidad (trabajabilidad, maquinabilidad, etc.) y resistencia al choque térmico, es posible utilizar una materia prima carbonosa en forma de partícula (incluido el significado de "forma de fibra") junto con el carbono aglutinante. La mezcla se puede usar de manera tal que una relación de masa del carbono aglutinante a la materia prima carbonosa distinta del carbono aglutinante esté dentro del intervalo de 10/90 a 90/10. Esto hace posible suprimir la retracción como producto refractario y obtener excelentes propiedades del material en cuanto a resistencia mecánica y resistencia al choque térmico.

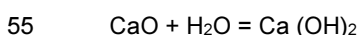
10 Otra función del carbono es crear una atmósfera de CO en una microestructura de un producto refractario, es decir, el carbono actúa para permitir que un componente de óxido que tiene una presión de vapor relativamente alta migre fácilmente a través de la microestructura, como se menciona más adelante. La razón por la que el contenido de carbono se establece en el intervalo de 2 a 35 % en masa es la siguiente. Si el contenido de carbono en el producto refractario es inferior al 2 % en masa, un componente de enlace para la unión entre partículas llega a ser insuficiente en cantidad, para que la resistencia se reduzca, causando deterioro en la calidad del producto refractario y, por lo tanto, restricciones en la región aplicable del mismo. Por otro lado, si el contenido de carbono es superior al 35 % en masa, es ventajoso en términos de resistencia al choque térmico, pero luego aumenta la cantidad de desgaste en el producto refractario, causando un problema de deterioro en la calidad del bloque.

20 El contenido de carbono ejerce una gran influencia en las propiedades físicas y otras propiedades del producto refractario que contiene CaO y MgO, tal como se ha mencionado anteriormente. Por tanto, en primer lugar, el contenido de carbono se establece en el intervalo de 2 a 35 % en masa. A continuación, en cuanto al resto, se determina que el contenido total de uno o más óxidos seleccionados del grupo que consiste en B₂O₃, TiO₂, V₂O₅, P₂O₅ y SiO₂ están en el intervalo de 0,1 a 5,0 % en masa para obtener una alta resistencia a la desagregación de las partículas de CaO y otros efectos, y el resto resultante está compuesto de CaO y MgO. Por tanto, el contenido total de CaO y MgO está en el intervalo de 60 a 97,9 % en masa. Debe entenderse que las impurezas tales como los óxidos de metales alcalinos, los ferrióxidos y los óxidos de aluminio pueden estar contenidos inevitablemente, y el contenido total de las impurezas inevitables es generalmente del 2 % en masa o menos.

30 Mientras tanto, mientras que el producto refractario que tiene la composición química mencionada anteriormente ejerce un excelente efecto de anti-adherencia de alúmina, es difícil evitar completamente el contacto con la humedad o el agua en una etapa de producción, en una etapa de transporte, durante el almacenamiento por parte de un cliente o usuario, y durante una operación de configuración, y tales situaciones implican el riesgo de inducir una reacción de hidratación de CaO.

45 Por lo tanto, es esencial resolver el problema técnico mencionado anteriormente, es decir, prevenir un problema de desagregación causado por la hidratación del CaO en un producto refractario, en una etapa de producción, durante el almacenamiento y en una etapa de fundición, a niveles altos o de forma fiable durante periodos largos. La técnica de anti-hidratación se describirá a continuación.

50 Como es bien sabido, el CaO sufre fácilmente una reacción de hidratación de acuerdo con la siguiente fórmula de reacción:



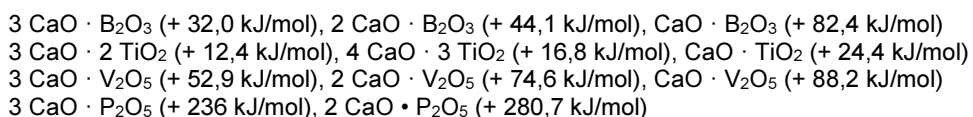
En la presente reacción, la energía libre estándar de formación ΔG° es - 57,8 kJ/mol (T = 298 K).

60 Tal como se ha mencionado anteriormente, para prevenir la hidratación del CaO, se han perseguido principalmente un enfoque para disminuir un factor de actividad de CaO en el clínker para inactivar el CaO y un enfoque para formar una película impermeable al agua densa y estable sobre una superficie de una partícula que contiene CaO al menos en una etapa de producto acabado. El primer enfoque se ha intentado empleando una técnica para formar un compuesto con un óxido, tal como TiO₂. Sin embargo, es necesario añadir el óxido en una cantidad excesivamente grande para lograr la inactivación de CaO, para que la actividad que contribuye a la reactividad del propio CaO, es decir, un factor de actividad de CaO, se reduzca significativamente y la reactividad con inclusiones a base de alúmina en el acero se deteriora significativamente, causando un problema en términos de un efecto anti-obstrucción. Además,

la formación de compuestos es más probable que conduzca a una disminución del punto de fusión. Además, una función anti-hidratación del clínker está lejos de ser suficiente. En el último enfoque, la película es una película carbonatada extremadamente delgada (0,05 a 4 μm de grosor) o una película a base de aceite. Por tanto, una parte o la totalidad de la película se rompe o se pierde durante un proceso de producción de un producto refractario, particularmente durante el amasado, el tratamiento térmico y el proceso de elaboración de materias primas refractarias, lo que dificulta ejercer suficiente resistencia a la desagregación.

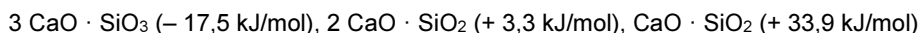
Los inventores de la presente invención han estudiado diligentemente para resolver radicalmente el problema técnico anterior. Como resultado de ello, los inventores han obtenido un hallazgo de que se puede formar selectivamente una película inorgánica estable sin hidratación termodinámica en cada superficie de CaO dispersando uno o más óxidos seleccionados del grupo que consiste en B_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , P_2O_5 y SiO_2 , en una mezcla refractaria conformada con carbono, en una cantidad de 0,1 a 5,0 % en masa, en términos de un valor convertido en una cantidad del mismo para estar contenido en un producto refractario previsto que ha sufrido un tratamiento de calentamiento en una atmósfera no oxidante a 1000 °C y, después, someter la mezcla refractaria conformada resultante a un proceso de tratamiento térmico, específicamente un tratamiento térmico en una atmósfera no oxidante a 800 °C o más, para inducir una reacción de contacto entre uno o más óxidos y el CaO, y, finalmente, llevar a cabo la presente invención. Tal como se usa en la presente invención, la expresión "película inorgánica" incluye una capa de solución sólida y una capa amorfa, además de una capa de compuesto.

Un ejemplo de la película inorgánica (compuesto) que se formará en cada superficie de CaO en la presente invención es la siguiente:



Entre paréntesis, se indica un cambio en la energía libre (ΔG a 298 K) durante una reacción de hidratación para cada compuesto. En todos estos compuestos inorgánicos, ΔG tiene un valor añadido, lo que demuestra que no se produce reacción de hidratación.

Además, un ejemplo de un compuesto a base de SiO_2 es el siguiente:



El compuesto $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_3$ indica la posibilidad de que ocurra una reacción de hidratación. Sin embargo, los inventores descubrieron que incluso una película inorgánica que incluye un componente de SiO_2 se puede estabilizar como una película significativamente excelente en resistencia a la desagregación, usándolo en combinación con uno o más de los componentes anteriores que tienen una alta estabilidad de unión con respecto al CaO (B_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , P_2O_5), o produciendo carbonato de calcio a través de una reacción con CaO en la película, es decir, fijación de CaO libre en la película, usando CO_2 , como se describe más adelante.

Un interior de un producto refractario que contiene carbono tiene una presión parcial de oxígeno baja, de modo que es más probable que un óxido que tiene una alta presión de vapor llene una microestructura del producto refractario en forma de un componente de gas, y el componente de gas experimenta selectivamente una reacción en cada superficie de las partículas que contienen CaO en la microestructura para producir una película inorgánica. De otro modo, el óxido entra en contacto directo con el componente de CaO en forma de fase líquida o sólida para producir una película inorgánica similar. En cuanto a los óxidos a utilizar en la presente invención, los puntos de fusión de P_2O_5 , B_2O_3 , V_2O_5 , SiO_2 y TiO_2 son de aproximadamente 350 °C (sublimación), de aproximadamente 450 °C, 695 °C, 1710 °C y 1870 °C, respectivamente. Entre ellos, P_2O_5 , B_2O_3 y V_2O_5 tienen un punto de fusión particularmente bajo y, por lo tanto, presión de vapor alta. Por lo tanto, en la presente invención, B_2O_3 y V_2O_5 son óxidos particularmente preferidos para su uso en la formación de una película inorgánica en cada superficie de CaO.

Por otro lado, cada uno de SiO_2 y TiO_2 tiene un punto de fusión que no es bajo en comparación con P_2O_5 , B_2O_3 y V_2O_5 , y, por lo tanto, tiene una presión de vapor relativamente baja, de modo que no se puede esperar una reacción de contacto con CaO en forma de gas o fase líquida. Sin embargo, en este caso, una técnica para permitir que el SiO_2 y/o el TiO_2 entren en contacto directo con las superficies de las partículas que contienen CaO se puede usar para formar una película inorgánica resistente a la hidratación. Cada uno de B_2O_3 , V_2O_5 y P_2O_5 también tienen la función de mejorar la reactividad de cada uno de SiO_2 y TiO_2 , y disminuir un factor de actividad de CaO en la película inorgánica. Por tanto, el uso de SiO_2 y/o TiO_2 en combinación con B_2O_3 , V_2O_5 y/o P_2O_5 hacen posible facilitar la formación de una película inorgánica deseada con una alta capacidad de recubrimiento.

Al igual que en el caso anterior, los óxidos anteriores se pueden seleccionar en un número de uno o más. A continuación, el uno o más óxidos seleccionados se incorporan al producto refractario en una cantidad total de 0,1 a 5,0 % en masa, lo que hace posible formar una película inorgánica deseada en cada superficie de CaO. Si el contenido es inferior al 1 % en masa, no se puede formar ninguna película. Si el contenido es superior al 5 % en masa, una

película resultante tiene un grosor excesivamente grande, por lo que es más probable que se produzcan defectos de la película.

5 Básicamente, la película inorgánica producida por una reacción entre el CaO y el uno o más óxidos es termodinámicamente estable y libre de inducir una reacción de hidratación, tal como se ha mencionado anteriormente. Por tanto, incluso en caso de contacto con el agua, la película inorgánica se mantiene estable sin ningún cambio en sí misma. Para prevenir una reacción de hidratación del CaO activo existente dentro de la película inorgánica, es crítico cumplir con los siguientes requisitos: (a) una película inorgánica producida es estable con respecto al agua; (b) las superficies de las partículas que contienen CaO están recubiertas uniformemente con la película inorgánica estable; y
10 (c) la película inorgánica es una película no porosa y una película sin defectos, sin grietas ni desprendimientos.

En cuanto al requisito (a), la película inorgánica que se va a producir en la presente invención es estable, porque no está hidratada termodinámicamente, tal como se ha mencionado anteriormente. En cuanto al requisito (b), al menos las superficies de CaO de partículas que contienen CaO se pueden recubrir de la manera mencionada anteriormente.
15 En vista de defectos de la película en el requisito (c), el grosor de la película producida es importante. Se realizó un estudio sobre el grosor de una película utilizando varias películas inorgánicas producidas en la presente invención. Como resultado de ello, un grosor de película requerido para proporcionar una película deseada excelente en resistencia a la desagregación y libre de grietas y desprendimientos está en un intervalo de 0,1 a 25 μm , preferiblemente en un intervalo de 0,1 a 10 μm . Si el grosor de la película es inferior a 0,1 μm , resulta difícil producir una capa de recubrimiento continuo, de modo que se pierde la continuidad del recubrimiento, causando deterioro en la resistencia a la desagregación. Por otro lado, si el grosor de la película es superior a 25 μm , es más probable que se produzcan grietas o desprendimientos en una película resultante debido a una diferencia en la expansión térmica entre la partícula y la película, dando como resultado un deterioro en la resistencia a la desagregación.

25 En cuanto a la formación de una película sin defectos en el requisito (c), la resistencia a la desagregación se mejora en gran medida al ajustar el grosor de la película en el intervalo de 0,1 a 25 μm , tal como se ha mencionado anteriormente. Sin embargo, en condiciones más severas, por ejemplo, en una situación en la que la película se deja en un atmósfera cálida y húmeda durante un período prolongado de tiempo, es probable que una reacción de hidratación progrese gradualmente debido a los microdefectos que existen en la película. Por lo tanto, además del estudio para especificar el grosor de la película, los inventores estudiaron adicionalmente medios para formar una película sin defectos. Como resultado de ello, se descubrió que se podía obtener una resistencia a la desagregación extremadamente excelente anteriormente inalcanzable permitiendo que el producto refractario que tiene la película formada en cada superficie de CaO de la manera anterior reaccione con un gas dióxido de carbono en un intervalo de temperatura de 380 a 830 $^{\circ}\text{C}$ que es igual o menor que una temperatura, causando que el carbonato de calcio (CaCO_3)
30 se descomponga, sometiendo así el producto refractario a un tratamiento de carbonatación a través de los defectos en la película. La mejora significativa en la resistencia a la desagregación se logra, debido a que una parte del CO_2 que entra a través de los defectos de la película a altas temperaturas produce una película de carbonato de calcio en cada superficie de las partículas que contienen CaO para evitar la desagregación y, además, una parte del CaO que constituye la película reacciona con el CO_2 para producir carbonato de calcio, ante todo, en áreas de apertura y áreas debilitadas, tales como grietas, de la película, para que se eliminen los defectos de la película.

Con el fin de mejorar significativamente la resistencia a la desagregación como se ha mencionado anteriormente, es necesario que el CaCO_3 producido por una reacción con gas de dióxido de carbono esté contenido en el producto refractario en un intervalo de 0,1 a menos de 2,5% en masa. Si el contenido de CaCO_3 es inferior al 0,1 % en masa,
45 el efecto pretendido apenas se ejerce. Si el contenido de CaCO_3 es igual o mayor que 2,5 % en masa, el gas CO_2 se genera durante la colada o durante el precalentamiento, dependiendo de las condiciones de precalentamiento antes de la colada, lo que es probable que cause problemas de manera indeseable en la operación de colada, tal como un fenómeno de ebullición en el que un nivel de acero fundido en un molde de fundición cambia en gran medida, y salpica en una etapa inicial de vertido.

50 Al igual que en el caso anterior, en la presente invención, como una forma de prevenir la hidratación del CaO, con un enfoque en un mecanismo que, durante el curso de un tratamiento térmico para una mezcla refractaria conformada que comprende carbono, y partículas refractarias que contienen CaO y/o MgO, uno o más de B_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , P_2O_5 y SiO_2 reaccionan con al menos las superficies de CaO de las partículas refractarias que contienen CaO para formar
55 una película inorgánica estable a la hidratación, una técnica para formar una película inorgánica basada en CaO capaz de suprimir la hidratación, dentro de un producto refractario a través de un tratamiento térmico, se emplea para suprimir la hidratación. Además, con un enfoque en los defectos en la película formada, además de controlar un grosor de la película a un valor adecuado, el producto refractario que tiene la película se somete a un tratamiento térmico en un gas de dióxido de carbono en un intervalo de temperatura alta igual o inferior a la temperatura de descomposición del carbonato de calcio. Esto posibilita la obtención de defectos de la película en cada superficie de CaO en una microestructura del producto refractario. Como resultado del empleo de estas técnicas elementales, es posible mejorar significativamente la resistencia a la desagregación a un nivel previamente inalcanzable. Tal como se ha mencionado anteriormente, la presente invención es una técnica que utiliza una reacción durante un tratamiento térmico para una mezcla refractaria conformada que comprende CaO y/o partículas refractarias que contienen MgO para formar una
60 película inorgánica sin defectos y termodinámicamente estable, en cada superficie de las partículas refractarias que constituyen una microestructura de un producto refractario resultante. A este respecto, la presente invención es

esencialmente diferente de la técnica convencional destinada a, en una etapa de preparación de una materia prima, formar una película en cada partícula de la materia prima (en este caso, es muy probable que se pierda un efecto anti-desagregación en una etapa posterior).

- 5 En segundo lugar, se describirá una técnica para reducir la expansión térmica de un material que comprende partículas refractarias que contienen CaO y/o MgO para reducir el riesgo de rotura debido al choque térmico o la diferencia de expansión térmica durante el precalentamiento o la fundición.

10 En general, un material básico, tal como CaO o MgO, tiene una fuerte propiedad de unión a iones y, por lo tanto, presenta una característica de alta expansión en comparación con otras partículas refractarias. Considerando una microestructura de un producto refractario formado usando partículas básicas en combinación con un componente aglutinante y otras partículas, una cantidad de expansión térmica en el producto refractario generalmente se hace más grande en proporción a una tasa de presencia de partículas refractarias de alta expansión (agregado). Se cree que esto se debe a que una cantidad de expansión térmica de un producto refractario en la cual varios tipos de partículas refractarias de diferentes tamaños de partículas están unidas por un componente aglutinante sigue la llamada "regla de aditividad", es decir, la regla de que una cantidad de expansión térmica total de una pluralidad de materiales está determinada por las tasas respectivas de contribución a la cantidad de expansión térmica, dependiendo de las fracciones en volumen de los materiales.

20 En general, una microestructura de un producto refractario que contiene carbono comprende partículas refractarias de diferente tamaño de partícula, matriz carbonosa, poros abiertos que existen al azar en la microestructura, y poros cerrados confinados en las partículas y la matriz. En una microestructura de un producto refractario que comprende carbono y partículas refractarias (partículas de alta expansión), cada una de las cuales contiene uno o ambos de un componente de CaO y un componente de MgO, los inventores se enfocaron en la morfología de los poros alrededor de cada una de las partículas refractarias. Específicamente, los inventores descubrieron que se puede realizar una disminución de la expansión en un producto refractario que comprende partículas de alta expansión formando una cierta capa de vacío continua en cada superficie circundante de las partículas de expansión alta.

30 Más específicamente, el producto refractario de la presente invención se prepara para que tenga una microestructura en la cual, en una etapa de producto, teniendo una capa de vacío un grosor predeterminado (capa de vacío gruesa predeterminada) se forma en una interfaz entre una matriz carbonosa tridimensionalmente continua y cada una de las partículas refractarias de alta expansión que existen en la matriz carbonosa y que tienen una expansión térmica mayor que la de matriz carbonosa, de tal manera que rodee la partícula refractaria de alta expansión.

35 En la presente invención, se forma una capa de vacío gruesa predeterminada alrededor de cada partícula de alta expansión, con el fin de formar preliminarmente, alrededor de la partícula de alta expansión, una zona de absorción de expansión para permitir que la partícula de alta expansión en la microestructura se expanda libremente cuando el producto refractario sufre cambios de temperatura durante el precalentamiento, fundición o enfriamiento, absorbiendo así la expansión térmica de la partícula hasta una temperatura predeterminada por la capa de vacío alrededor de la partícula dentro del refractario para evitar que la expansión térmica de la partícula emerja como una cantidad de expansión térmica del producto refractario. La presencia de la capa de vacío alrededor de cada partícula hace posible reducir dramáticamente la cantidad de expansión térmica del producto refractario.

45 En vista de la cantidad de expansión térmica, es preferible que el grosor de la capa de vacío alrededor de cada partícula de agregado refractario sea lo más grande posible, y la capa de vacío se forme alrededor de cada superficie de todas las partículas refractarias que tienen una cantidad de expansión térmica mayor que la del carbono. Sin embargo, la formación de la capa de vacío alrededor de cada superficie de las partículas refractarias puede causar deterioro en la resistencia del material. Por tanto, es necesario ajustar el grosor de la capa de vacío al tiempo que se logra un equilibrio entre la cantidad de expansión térmica y la resistencia.

50 La formación de la capa de vacío alrededor de cada una de las partículas refractarias se basa principalmente en una reacción química en una superficie de la partícula refractaria durante el curso de un proceso de producción de producto refractario mencionado más adelante. Suponiendo que las partículas de materia prima tienen una distribución de tamaño de partícula, la capa de vacío se forma fundamentalmente alrededor de toda la superficie de cada partícula en una microestructura de un producto refractario, porque la capa de vacío se forma a través de una reacción química después de que una película tal como una capa de hidrato se forme preliminarmente en una superficie de cada partícula en la microestructura del producto refractario. Por lo tanto, considerando una relación del grosor de una capa de vacío a un tamaño de partícula (relación de un grosor de la capa de vacío por partícula: valor de MS (valor del microespacio), el valor de MS se hace más pequeño junto con un aumento en el tamaño de partícula y se hace más grande junto con una disminución en el tamaño de partícula. Por tanto, conocer que un valor de MS de una partícula gruesa es equivalente a conocer que permite un límite inferior de la relación del grosor de una capa de vacío por partícula en la microestructura del producto refractario. Por tanto, la microestructura se puede evaluar aproximadamente en función del valor de MS en la microestructura.

65 El valor de MS en el presente documento es una relación de un grosor L de una capa de vacío entre una partícula gruesa y la matriz carbonosa (específicamente, L es un total de grosores de capas vacías en lados opuestos de la

partícula gruesa) a un diámetro D de la partícula gruesa, y calculada por la siguiente fórmula:

$$MS = L/D \times 100 (\%)$$

- 5 En otras palabras, el valor MS representa un valor mínimo de una relación de la zona de absorción de expansión que existe alrededor de cada partícula en la microestructura. Los inventores calcularon el valor de MS (una relación de un grosor de capa de vacío alrededor de la superficie de una partícula) (%) de la siguiente manera. Mediante observación microscópica de una microestructura de un producto refractario, se seleccionan diez partículas gruesas en orden descendente de tamaño de partícula y se dibuja una línea arbitraria que pasa a través del centro de un círculo inscrito
- 10 en cada una de las partículas gruesas. Además, se dibujan tres líneas que pasan por el centro del círculo en un paso de 45 grados con referencia a la línea arbitraria. Es decir, se dibujan cuatro líneas en total por partícula gruesa. A continuación, se miden una longitud (D1, D2, D3, D4) entre los puntos de contorno de la partícula gruesa en los extremos opuestos de cada una de las líneas, y un grosor total (L1, L2, L3, L4) de las capas vacías ubicadas en los
- 15 extremos opuestos de cada una de las líneas y en una interfaz entre la partícula gruesa y la matriz carbonosa. A continuación, MS1, MS2, MS3 y MS4 se calculan mediante la fórmula anterior utilizando los valores obtenidos utilizando las cuatro líneas y su promedio se calcula como un valor de MS (una relación de un grosor de capa de vacío por partícula) de una de las partículas gruesas. Los valores de MS respectivos de las diez partículas preseleccionadas se calculan de la manera anterior y se promedian para obtener un valor de MS de la microestructura.
- 20 En el proceso anterior, se obtiene un valor de MS de la microestructura promediando los valores de MS respectivos de diez partículas gruesas seleccionadas en orden descendente de tamaño de partícula. Esta es una forma de obtener un valor de MS de una partícula de tamaño máximo en un campo de observación microscópica. Específicamente, considerando el error de medición, se obtiene un promedio de los valores respectivos de MS de diez partículas gruesas seleccionadas en orden descendente de tamaño de partícula y se considera un valor de MS de una partícula de
- 25 tamaño máximo en un campo de observación microscópica (el valor de MS de la partícula de tamaño máximo se denominará más adelante simplemente "valor de MS").

Como resultado de estudios diligentes sobre la reducción de la expansión en una microestructura de un producto refractario que contiene carbono combinado con una materia prima básica de alta expansión, los inventores han comprobado que un grosor de la capa de vacío sobre una superficie de cada partícula, lo que permite exhibir un efecto de reducción de la expansión al mismo tiempo que se logra un equilibrio entre resistencia y resistencia a la corrosión/abrasión, es, en términos de un grosor de la capa de vacío sobre una superficie de una partícula de tamaño máximo, en el intervalo de 0,05 a 1,5 % de un tamaño de partícula de la partícula de tamaño máximo. La capa de vacío existe en dos posiciones en lados opuestos de cada partícula. Por tanto, en el supuesto de que el valor de MS se expresa mediante una relación de un grosor total de capas vacías ubicadas en lados opuestos de la partícula de tamaño máximo con respecto al tamaño de partícula de la partícula de tamaño máximo, el efecto de mejora de las propiedades físicas se obtiene cuando el valor de MS está en el intervalo de 0,1 a 3,0 %.

Por ejemplo, desde el punto de vista de la cantidad de expansión térmica, una expansión térmica de una materia prima básica (partículas agregadas) que contiene CaO y MgO es generalmente de 2,0 % o más a 1500 °C. Suponiendo que el agregado se expanda en un 2,4 % a 1500 °C, mientras estima que una expansión térmica de una matriz carbonosa que rodea las partículas agregadas es de 0,4 % a la misma temperatura, una diferencia entre ellas es de 2,0 %. Una temperatura de fundición en la fabricación de acero es de aproximadamente de 1.500 °C. Por tanto, siempre que la relación del grosor de una capa de vacío a un tamaño de partícula de la partícula se establezca en 2,0 % o más, un vacío alrededor de la partícula, es decir, una zona absorbente de la expansión alrededor de la partícula, se deja sin desaparecer debido a la diferencia de expansión térmica, en otras palabras, el agregado de alta expansión no se pone en contacto con la matriz carbonosa en un intervalo de temperatura inferior a 1500 °C. Como resultado, una cantidad de expansión térmica macroscópica del producto refractario en un intervalo de temperatura inferior a 1500 °C está dominada por una cantidad de expansión térmica de la matriz carbonosa, sin seguir la regla de aditividad convencional, de modo que sea posible permitir que el producto refractario exhiba una característica de expansión significativamente baja. Por tanto, desde el punto de vista de la cantidad de expansión térmica, la reducción de la expansión puede realizarse permitiendo que las partículas individuales tengan una relación más amplia de un grosor de la capa de vacío (zona de absorción de expansión). Además, con el fin de permitir que una característica de expansión tan baja sea exhibida significativamente, la matriz carbonosa debe ser tridimensionalmente continua y es deseable usar partículas con una distribución de tamaño de partícula que incluya una cantidad no tan grande de polvo fino.

Por otro lado, Desde el punto de vista de la resistencia mecánica, la formación de la capa de vacío alrededor de cada partícula se convierte en un factor que causa el deterioro de la resistencia y el deterioro de la resistencia a la corrosión contra el acero fundido y la resistencia a la abrasión contra el acero fundido. Tomando una botella de PET como analogía, esto se asemeja a un fenómeno que, cuando la botella de PET se llena con un contenido, se obtiene una resistencia estructural requerida para una botella de PET, mientras que, cuando la botella de PET se llena con EL contenido, la resistencia disminuye, por ejemplo, se produce pandeo cuando se le aplica una fuerza externa. Específicamente, si existe una capa de vacío excesiva sobre una superficie de cada partícula refractaria, la partícula refractaria correspondiente al contenido tiene dificultad para aplicar una presión interna apropiada a una pared de división carbonosa circundante (matriz) correspondiente a la botella de PET, por lo que se debilita la mejora en el refuerzo de la división carbonosa (un efecto de refuerzo de la pared de partición carbonosa) y, en casos extremos, la

pared de la división carbonosa está dañada debido a su deformación, lo que conduce al deterioro en la resistencia del material.

En el cálculo de los inventores, un 2,0 % es suficiente para el valor de MS, tal como se ha mencionado anteriormente. Sin embargo, en una microestructura de un producto refractario real, un intervalo del valor de MS capaz de lograr un equilibrio entre la resistencia y la expansión térmica se extiende hasta un valor (3,0 %) ligeramente superior al 2,0 %. Si el valor de MS es mayor que 3,0 %, la situación indeseable anterior ocurrirá en toda la microestructura al nivel de la temperatura de fundición, que causa deterioro en la resistencia del material macroscópico y deterioro en las propiedades físicas, tales como la resistencia a la corrosión y la resistencia a la abrasión. Si el valor de MS es inferior al 0,1 %, el efecto de disminución de la expansión no se puede obtener aunque la resistencia mecánica sea buena.

Al igual que en el caso anterior, en la presente invención, una capa de vacío se forma alrededor de partículas refractarias respectivas, cada una de las cuales contiene uno o ambos de un componente de CaO y un componente de MgO en una microestructura de un producto refractario, de modo que sea posible reducir una expansión térmica del producto refractario que comprende las partículas refractarias para superar la debilidad con respecto a la resistencia al choque térmico debido a una alta característica de expansión de las partículas refractarias, que permite que el producto refractario se utilice en varios artículos, incluida una boquilla de colada.

En un intervalo de temperatura de fundición (alrededor de 1500 °C), un grosor de la capa de vacío alrededor de la partícula refractaria que contiene uno o ambos de un componente de CaO y un componente de MgO se reduce por expansión de la propia partícula, de modo que casi no hay riesgo de que este espacio vacío cause un deterioro en la resistencia a la corrosión y otros del producto refractario.

Mientras tanto, el producto refractario de la presente invención se basa en una función de supresión de la adherencia o deposición de óxidos a base de alúmina derivados del acero fundido (denominados "inclusiones") sobre una superficie del mismo durante la fundición.

Con el fin de mejorar dicha resistencia a la adherencia de la alúmina de conformidad con los requisitos tales como las condiciones de colada individuales, el producto refractario anterior puede contener además uno o ambos de SiC y Si₃N₄, en una cantidad de 20 % en masa o menos (preferiblemente, en el intervalo de 0,5 a 20 % en masa), individualmente o en total, o Si metálico en una cantidad de 2 % en masa o menos (preferiblemente, en el intervalo de 0,3 a 2 % en masa). Pueden usarse de manera coexistente. En otras palabras, el producto refractario de la presente invención puede contener uno o ambos de SiC y Si₃N₄, y Si metálico, en una cantidad de hasta 22 % en masa, que es una suma de: 20 % en masa como valor máximo del contenido de uno o ambos de SiC y Si₃N₄; y 2 % en masa como valor máximo del contenido de Si metálico, siendo el resto los componentes descritos en una cualquiera de las secciones (1) a (3).

Tal como se ha mencionado anteriormente, se produce una capa de escoria a base de CaO-Al₂O₃ en una interfaz del producto refractario a través de una reacción entre un componente de CaO en el producto refractario y Al₂O₃ producido por precipitación de aluminio en acero. En el acero calzado al aluminio que contiene S (azufre) en una concentración de 20 ppm o más, particularmente, 40 ppm o más, se produce un compuesto de alto punto de fusión CaS se produce en la capa de escoria por una capacidad de desulfuración de la fase de escoria a base de CaO-Al₂O₃ producida en la interfaz de acero fundido del producto refractario, en algunos casos. Particularmente, en el caso de que el CaS se produzca en forma de una capa, se corta el suministro de CaO en el producto refractario hacia el acero fundido, de modo que la alúmina sea apta para adherirse a la interfaz del producto refractario. Los inventores descubrieron que incorporando un componente capaz de, durante la colada, suministrar continuamente un componente a base de SiO₂ que tiene la función de disminuir la capacidad de desulfuración de la fase de escoria, en el producto refractario que contiene CaO de la presente invención, es eficaz como contramedida contra la adherencia de alúmina, particularmente, en acero que contiene S (azufre) en una alta concentración, sobre la superficie del producto refractario.

La adición directa de un componente de SiO₂ en el producto refractario no es deseable porque causa una reacción rápida con CaO en el producto refractario para producir una sustancia de bajo punto de fusión. Por lo tanto, un componente de SiO₂ se añade directamente solo para formar una película antidesagregación y una cantidad de la adición se limita a 5 % en masa o menos. La presente invención se basa en un descubrimiento de que es más preferible emplear una técnica para incorporar uno o ambos componentes de SiC y Si₃N₄ en el producto refractario, como fuente de suministro para suministrar continuamente un componente de SiO₂ a una interfaz de producto refractario de acero fundido. El componente SiC o Si₃N₄ se somete a oxidación por una reacción con una atmósfera en el producto refractario o por oxígeno en acero, suministrando así continuamente un componente de SiO₂ a una capa de escoria a base de CaO-Al₂O₃ producida en la interfaz.

Dependiendo del contenido de acero S (azufre), un contenido mínimo de componentes SiC y Si₃N₄ para obtener el efecto anterior se establece, preferiblemente, en un 0,5 % en masa o más en total. Además, un contenido máximo de componentes de SiC y Si₃N₄ se establece, preferiblemente, en 20 % en masa o menos. Si el contenido es superior al 20 % en masa, la reducción del punto de fusión (aumento de la cantidad de una fase líquida) se acelera debido a la coexistencia de un componente de SiO₂ suministrado por los componentes de SiC y/o Si₃N₄, el componente de CaO en el producto refractario y alúmina en acero, de modo que la resistencia a la corrosión del producto refractario se

deteriore hasta el punto de deteriorar la durabilidad requerida como boquilla de colada, y es más probable que aumente la cantidad de inclusiones hacia el acero.

5 Como fuente de SiO_2 , el Si metálico también puede usarse para obtener el mismo efecto supresor de la adherencia de alúmina. En este caso, el Si metálico está contenido preferiblemente en una cantidad de 2% en masa o menos, porque tiene un efecto negativo, por ejemplo, de fuerza creciente, causando deterioro en la resistencia al choque térmico.

10 Mientras tanto, la masa fundida a base de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ producida en la interfaz del producto refractario de la presente invención fluye fácilmente hacia un lado corriente abajo a través del contacto con una corriente de acero fundido. Si hay una diferencia local en términos de condiciones en una corriente de acero fundido y otros, en una superficie del producto refractario que se va a someter a un contacto con acero fundido, es probable que el producto refractario esté muy dañado. Los inventores descubrieron que la incorporación de un componente de ZrO_2 en una composición a base de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ hace posible mejorar la estabilidad de una película basada en la composición basada en $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, suprimiendo así efectivamente el daño. Particularmente, en una composición basada en $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ que comprende un componente de SiO_2 , es eficaz incorporar un componente de ZrO_2 en el mismo.

20 Para estabilizar tal película basada en $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ o $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, el ZrO_2 está contenido adicionalmente en el producto refractario descrito en una cualquiera de las secciones (1) a (3), preferiblemente, en una cantidad de 5% en masa o menos. El contenido de ZrO_2 debe determinarse de forma secundaria por un factor que varía según el equilibrio entre las condiciones de colada individuales, como la temperatura del acero fundido, y la cantidad de aluminio o alúmina contenida en el acero fundido como inclusiones, y los componentes del producto refractario, por ejemplo, un nivel de una sustancia de bajo punto de fusión que se producirá en la superficie del producto refractario. Por tanto, el contenido de ZrO_2 no es un valor fijo, pero puede determinarse dependiendo de las condiciones individuales de colada. Sin embargo, si el contenido es superior al 5 % en masa, se suprime la disminución del punto de fusión (reducción de la cantidad de una fase líquida) incluso bajo la coexistencia de ZrO_2 , el componente de CaO en el producto refractario y alúmina en cero, o SiO_2 , de modo que aumenta la viscosidad de la película y se acelera la adherencia de inclusiones en el acero, incluida la alúmina, sobre la superficie del producto refractario. En otras palabras, el producto refractario de la presente invención puede contener ZrO_2 en una cantidad de hasta 5 % en masa, siendo el resto los componentes descritos en una cualquiera de las secciones (1) a (3). Un límite inferior del contenido de ZrO_2 se puede determinar individual y arbitrariamente en una cantidad requerida para aumentar arbitrariamente la viscosidad de la superficie del producto refractario a un nivel deseado, de acuerdo con un grado de reblandecimiento (una cantidad de una fase líquida, etc.) en la superficie que varía dependiendo de una composición inicial (como CaO , MgO , Al_2O_3 y SiO_2) del producto refractario y una composición real del producto refractario que se cambiará durante la colada. A este respecto, si bien no es exactamente apropiado establecer el límite inferior del contenido de ZrO_2 , el efecto de ZrO_2 se muestra significativamente en una cantidad igual o superior a aproximadamente el 0,5% en masa.

40 Es posible usar ZrO_2 , SiC , Si_3N_4 y Si metálico de manera coexistente. En otras palabras, el producto refractario de la presente invención puede contener uno o ambos de SiC y Si_3N_4 , Si metálico y ZrO_2 en una cantidad de hasta 27 % en masa, que es una suma de: 20 % en masa como valor máximo del contenido de uno o ambos de SiC y Si_3N_4 ; 2 % en masa como valor máximo del contenido de Si metálico; y 5 % en masa como valor máximo del contenido de ZrO_2 , siendo el resto los componentes descritos en una cualquiera de las secciones (1) a (3).

[EFECTO DE LA INVENCION]

45 Un producto refractario que usa partículas refractarias, cada una de las cuales contiene uno o ambos componentes de CaO y MgO , tales como clínker de dolomita, tiene los siguientes efectos.

50 1. La característica de formar la película en al menos cada superficie de CaO permite prevenir de manera fiable un problema de desagregación debido a la hidratación del CaO en una etapa de producción, durante el almacenamiento y en una etapa de fundición, durante periodos largos.

2. La característica de someter el producto refractario que tiene superficies de CaO , cada uno recubierto con la película inorgánica, a un tratamiento de carbonatación para formar adicionalmente carbonato de calcio (CaCO_3) hace posible mejorar aún más la resistencia a la desagregación.

55 3. La característica de formar una microestructura que tiene una capa de vacío con un grosor de 0,1 a 3,0% en términos del valor de MS, entre la matriz carbonosa y una respectiva de las partículas refractarias, cada una de las cuales contiene uno o ambos de un componente de CaO y un componente de MgO , hace posible reducir en gran medida una expansión térmica del producto refractario usando las partículas refractarias que contienen CaO y/o MgO y, por lo tanto, reduce el riesgo de rotura debido al choque térmico o la diferencia de expansión térmica durante el precalentamiento o la fundición.

60 4. La característica de incorporar uno o más de SiC , Si_3N_4 y Si metálico en el producto refractario hacen posible mejorar la resistencia a la adherencia de la alúmina de acuerdo con las condiciones de fundición individuales. etc.

65 5. La característica de la incorporación adicional de ZrO_2 en el producto refractario hace posible proteger el producto refractario al tiempo que se logra un mejor equilibrio entre la resistencia a la adherencia de alúmina y la resistencia a la erosión/corrosión (incluida la resistencia al desgaste y las pérdidas por abrasión) del producto refractario de conformidad con el producto condiciones de lanzamiento, etc.

6. El producto refractario de la presente invención se puede usar en una boquilla de colada. Esto hace posible proporcionar una boquilla de colada que es excelente en la resistencia a la desagregación, la resistencia al craqueo, la resistencia a la adherencia de alúmina y la resistencia al desgaste, y capaz de permitir una fundición estable.

5 **Breve descripción de los dibujos**

La figura 1A ilustra un tipo de boquilla de inmersión (boquilla de colada) que utiliza un producto refractario de la presente invención, en la que la FIG. 1A (a), FIG. 1A (b) y FIG. 1A (c) son, respectivamente, un ejemplo en el que la boquilla de inmersión está compuesta completamente por el producto refractario de la presente invención, excepto por una porción de línea de polvo, otro ejemplo en el que la boquilla de inmersión está compuesta completamente por el producto refractario de la presente invención, excepto por una porción de línea de polvo, como en el ejemplo de la FIG. 1A (a), y se formó en una forma diferente, específicamente, como una boquilla de inmersión con forma plana usada principalmente para la colada de bloque fino y, en aun otro ejemplo, en el que la boquilla de inmersión de la FIG. 1A (a) se modifica de tal manera que una parte de su porción de agujero interior tiene una función de inyección de gas, y el producto refractario de la presente invención está dispuesto en la parte restante de la porción de agujero interior y alrededor de un puerto de descarga. La FIG. 1B es una vista en sección vertical (diagrama conceptual) que ilustra un recipiente de fundición, un tapón, una boquilla y un molde de fundición en colada continua., en la que una boquilla izquierda es un ejemplo de una boquilla de inmersión de tipo de ajuste exterior en una estructura donde una sección de boquilla que sirve como una trayectoria de flujo de acero fundido durante la descarga de acero fundido desde el recipiente de fundición está compuesta por una pluralidad de elementos de boquilla de colada, y una la boquilla derecha es un ejemplo de una boquilla de inmersión de tipo de ajuste interno, y en donde A a G indican miembros de fundición para los cuales se puede usar el producto refractario de la presente invención.

La FIG. 2 ilustra otro tipo de boquilla de inmersión (boquilla de colada) en la que el producto refractario de la presente invención se forma integralmente con un miembro refractario del cuerpo de boquilla, en la que la FIG. 2(a), FIG. 2(b) y la FIG. 2(c) son, respectivamente, un ejemplo en el que el producto refractario de la presente invención está dispuesto en una parte de orificio interior, otro ejemplo en el que el producto refractario de la presente invención está dispuesto en una parte de orificio interior y alrededor de un puerto de descarga, y otro ejemplo más en el que la boquilla de inmersión en la figura 2(b) se modifica de tal manera que la parte del orificio interior tiene una función de inyección de gas en una región superior de la misma, y el producto refractario de la presente invención está dispuesto en una región inferior de la parte del orificio interior y alrededor del puerto de descarga.

La figura 3 ilustra otro tipo de boquilla de inmersión (boquilla de colada) en la que se proporciona una capa compuesta por una lámina carbonosa o mortero entre un miembro refractario del cuerpo de boquilla y el producto refractario de la presente invención, en la que la FIG. 3(a), FIG. 3(b) y la FIG. 3(c) son, respectivamente, un ejemplo en el que el producto refractario de la presente invención está dispuesto en una parte de orificio interior, otro ejemplo en el que el producto refractario de la presente invención está dispuesto en una parte de orificio interior y alrededor de un puerto de descarga, y otro ejemplo más en el que la boquilla de inmersión en la figura 3(b) se modifica de tal manera que la parte del orificio interior tiene una función de inyección de gas en una región superior de la misma, y el producto refractario de la presente invención está dispuesto en una región inferior de la parte del orificio interior y alrededor del puerto de descarga. En la figura 3, las capas se pueden moldear integralmente o se pueden ensamblar juntas después de formarse por separado.

La figura 4 ilustra otro tipo de boquilla inferior (boquilla de colada) usando el producto refractario de la presente invención.

La figura 5 ilustra otro tipo de boquilla larga (boquilla de colada) que utiliza el producto refractario de la presente invención.

La figura 6 ilustra otro tipo de boquilla inferior (boquilla de colada) usando el producto refractario de la presente invención.

La figura 7 ilustra otro tipo de boquilla larga (boquilla de colada) usando el producto refractario de la presente invención.

La figura 8 ilustra un esquema de un método de prueba de rotación de acero fundido.

La figura 9 ilustra una pieza de prueba para una prueba de rotación de acero fundido, en la que la figura 9(a) es una vista frontal y la figura 9 (b) es una vista en planta superior.

La figura 10 ilustra un esquema de un método de medición de la velocidad de adherencia/desgaste en la prueba de rotación de acero fundido.

La figura 11 es una fotografía de una microestructura de una muestra de la invención 31, en la que la figura 11(a) ilustra la microestructura antes de un tratamiento térmico y la figura 11(b) ilustra la microestructura después del tratamiento térmico.

60 **Descripción de las realizaciones**

Un producto refractario de la presente invención se basa en la premisa de que comprende partículas refractarias que contienen componente de CaO y partículas refractarias que contienen un componente de MgO. A este respecto, la expresión "partículas refractarias que contienen componente de CaO y partículas refractarias que contienen componente de MgO" o "partículas refractarias que contienen uno o ambos de componente de CaO y componente de MgO (partículas refractarias que contienen CaO y MgO)" incluye los siguientes tres tipos.

- (1) Partículas refractarias que contienen tanto un componente de CaO como un componente de MgO
 (2) Una combinación de partículas refractarias que contienen componente de CaO (desprovistas de un componente de MgO) y partículas refractarias que contienen componente de MgO
 5 (3) Una combinación de partículas refractarias que contienen componente de MgO (desprovistas de un componente de CaO) y partículas refractarias que contienen componente de CaO.

El producto refractario de la presente invención se puede preparar utilizando uno o más de los tres tipos de partículas refractarias, como partículas agregadas primarias. Es decir, en la presente invención, la expresión "partículas refractarias que contienen componente de CaO y partículas refractarias que contienen componente de MgO" es un concepto que abarca el caso en el que consisten solo en el primer tipo de partículas refractarias, es decir, cada una de las partículas refractarias contiene tanto un componente de CaO como un componente de MgO.

El primer tipo de partículas refractarias puede incluir clínker obtenidos al someter la dolomita natural a un tratamiento térmico, o clínker sintetizados artificialmente a partir de una materia prima que contiene CaO y una materia prima que contiene MgO en forma de partículas integrales (los llamados "clínker sintéticos de MgO-CaO").

En el segundo tipo de partículas refractarias, las partículas refractarias que contienen componente de CaO (desprovistas de un componente de MgO) pueden incluir clínker sintetizados artificialmente a partir de una materia prima que contiene CaO en forma de partículas a base de CaO, y pueden ser partículas refractarias que contienen CaO carbonatado o hidroxilado. El segundo tipo de partículas refractarias puede ser una combinación de las "partículas refractarias que contienen componente de CaO (desprovistas de un componente de MgO)" y el primer tipo de partículas refractarias.

En el tercer tipo de partículas refractarias, las "partículas refractarias que contienen componentes de MgO (desprovistas de un componente de CaO)" pueden incluir síntesis clínker a base de Mg en forma de partículas sintetizados artificialmente. Además, las "partículas refractarias que contienen componentes de CaO" pueden incluir uno o ambos del primer tipo de partículas refractarias, y las "partículas refractarias que contienen componentes de CaO (desprovistas de un componente de MgO)" en el segundo tipo de partículas refractarias.

El producto refractario de la presente invención contiene uno o más óxidos seleccionados del grupo que consiste en B_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , P_2O_5 y SiO_2 . Como materias primas para los óxidos, es posible utilizar óxidos de B, Ti, V, P y Si, o respectivos hidratos, sustancias coloidales y sustancias alcóxidos metálicos de los óxidos, individual o en combinación. Por ejemplo, como fuente preferente de B_2O_3 , es posible utilizar óxido de boro, ácido tetrabórico, ácido metabórico, ácido ortobórico o éster de borato. Como alternativa, es posible utilizar un compuesto de ácido bórico tal como un componente tetraborato de sodio o metaborato de sodio, o vidrio borosilicato (un R_2O ($R = Na, K, Li$)) puede estar contenido en vidrio de borosilicato. En este caso, el componente R_2O está contenido, preferiblemente, en una cantidad de aproximadamente 10 % en masa o menos con respecto al 100 % en masa de vidrio de borosilicato). Como fuente de TiO_2 , es posible utilizar óxido de titanio, compuesto orgánico de titanio o dispersión coloidal. Como fuente de V_2O_5 , puede usarse óxido de vanadio. Como fuente de P_2O_5 , es posible utilizar ácido fosfórico, fosfato o éster fosfórico. Además, como fuente de SiO_2 , es posible utilizar polvo fino de sílice, sílice coloidal o una solución de silicato de etilo.

Es necesario permitir uno o más óxidos seleccionados del grupo que consiste en B_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , P_2O_5 y SiO_2 se dispersarán alrededor de cada una de las partículas que contienen CaO. Para este fin, puede emplearse un método de dispersión citado anteriormente después del amasado. En este caso, es preferible utilizar una materia prima de uno o más óxidos, en forma de polvo fino o líquido.

Tal como se ha mencionado anteriormente, una materia prima natural puede usarse como partículas refractarias que constituyen el producto refractario de la presente invención. Una materia prima natural de este tipo para usar como partículas refractarias u otro tipo de materia prima producida a partir de un material de partida que tiene una pureza baja, contiene inevitablemente uno o más componentes distintos de los componentes efectivos mencionados anteriormente (en lo sucesivo, se hará referencia al mismo o más componentes simplemente como "componentes inevitables"). Además, durante el proceso de producción, los componentes inevitables se pueden mezclar inevitablemente en ellos. Ejemplos pueden ser Al_2O_3 , Fe_2O_3 y R_2O ($R = Na, K, Li$). En algunos casos, dichos componentes inevitables están contenidos en las partículas refractarias o en una película de al menos cada superficie de CaO de las partículas refractarias, o en una o más ubicaciones en una microestructura de matriz. Un contenido de ellos se limita a aproximadamente un 3 % en masa o menos, preferentemente, aproximadamente un 2 % en masa o menos, más preferentemente, aproximadamente un 1 % en masa o menos. El contenido de los componentes inevitables se puede ajustar hasta cierto punto, por ejemplo, empleando una técnica de selección de cada materia prima cuyos componentes eficaces son de alta pureza o una técnica de mejora de la limpieza o similar durante el proceso de producción.

Como fuente de carbono, se puede usar una materia prima de carbono que sirve como aglutinante (carbono aglomerante). Por ejemplo, una resina fenólica, brea o alquitrán es preferible como carbono aglutinante, porque pueden dejar carbono residual como red de enlace, a alta velocidad después de la combustión en una atmósfera no oxidante. En cuanto a un estado en una etapa de materia prima, es posible usar, como cada una de las materias

primas anteriores, un tipo que está en estado líquido a temperatura ambiente, o un tipo que está en estado sólido a temperatura ambiente pero ablandado o líquido junto con un aumento de temperatura. En la presente invención, además de las materias primas esenciales anteriores, se puede usar arbitrariamente una materia prima carbonosa sólida distinta del carbono aglutinante. Como la materia prima carbonosa sólida distinta del carbono aglutinante, es posible utilizar una materia prima carbonosa en forma de partículas, tal como grafito o negro de humo, o una materia prima carbonosa en forma de partículas, tal como fibras de carbono.

Sin embargo, es necesario que estas materias primas carbonosas se añadan a una mezcla de materia prima dentro de la suma de una relación de una pérdida del carbono aglutinante de una materia prima (una relación después de la resta de una relación de carbono residual) y una relación de una pérdida de la materia prima carbonosa sólida (una relación de impurezas eliminadas por calentamiento), es decir, en el intervalo de 2 a 35 % en masa del producto refractario completo, en términos de una composición química medida en una etapa de producto, es decir, después de que el producto refractario haya sufrido un calentamiento en una atmósfera no oxidante a 1000 °C.

Las materias primas anteriores se mezclan para tener la composición química definida en las reivindicaciones adjuntas. A continuación, una mezcla resultante se somete a amasado y conformación, y una mezcla conformada resultante se somete a un tratamiento térmico en una atmósfera no oxidante a 800 °C o más.

Con el fin de permitir uno o más óxidos seleccionados del grupo que consiste en B_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , P_2O_5 y SiO_2 se dispersarán alrededor de cada una de las partículas que contienen CaO durante el amasado anterior, es preferible que, antes del amasado, se preparan aditivos de B_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , P_2O_5 y SiO_2 en forma de un líquido o partículas finas y se añaden a las partículas que contienen CaO, individual o en combinación.

Mediante el tratamiento térmico en una atmósfera no oxidante a 800 °C o más, se forma una película compuesta por un compuesto de CaO con los uno o más óxidos seleccionados del grupo que consiste en B_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , P_2O_5 y SiO_2 en al menos cada superficie de CaO de las partículas refractarias que contienen componentes de CaO, con un grosor de 0,1 a 25 μm . El grosor de la película compuesta se puede medir por observación de la microestructura microscópica o por micro-analizador de rayos X. Además, el grosor de la película compuesta puede controlarse, por ejemplo, cambiando una proporción de uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en B_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , P_2O_5 y SiO_2 .

La razón por la que el tratamiento térmico se realiza en una atmósfera no oxidante a 800 °C o más es para obtener un producto de una reacción entre el uno o más óxidos seleccionados del grupo que consiste en B_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , P_2O_5 y SiO_2 y cada una de las partículas que contienen CaO, en la medida suficiente para suprimir la desagregación de la partícula que contiene CaO. Aunque un límite superior de la temperatura de tratamiento térmico no está particularmente limitado, se establece sustancialmente a aproximadamente 1300 °C, por motivos económicos. En vista de un nivel de progreso de la reacción y la eficiencia económica, un tiempo de tratamiento térmico adecuado está en el intervalo de aproximadamente 1 a 6 horas a una temperatura máxima de tratamiento térmico.

La resistencia a la desagregación de las partículas que contienen CaO, cada una de las cuales tiene la película formada de la manera anterior, puede mejorarse mediante una reacción de carbonatación entre el gas dióxido de carbono y el CaO a altas temperaturas. Específicamente, el producto refractario obtenido por el método de producción anterior tiene una capa de película inorgánica producida por una reacción entre CaO y uno o más de B_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , P_2O_5 y SiO_2 en cada superficie de las partículas que contienen CaO se exponen adicionalmente a una atmósfera de gas dióxido de carbono en un intervalo de temperatura de 380 a 830 °C para inducir una reacción de carbonatación ($CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$) en un área defectuosa de la capa de película inorgánica en al menos cada superficie de CaO de las partículas que contienen CaO que constituyen la microestructura del producto refractario y, por lo tanto, producen $CaCO_3$ en el área del defecto de la película inorgánica. Esto hace posible eliminar casi por completo el área defectuosa de la película inorgánica y, por lo tanto, mejorar significativamente la resistencia a la desagregación del producto refractario. La razón para ajustar la temperatura de tratamiento en el intervalo de 380 a 830 °C es permitir que la temperatura de tratamiento sea igual o mayor que un valor que cause la producción de carbonato de calcio ($CaCO_3$) y que sea igual o menor que un valor que cause la descomposición de carbonato de calcio ($CaCO_3$).

Como se usa en el presente documento, la expresión "área defectuosa" de la película inorgánica significa un agujero de gas fino, grieta, área pelada o similar existente en la película inorgánica compuesta por un producto de la reacción entre CaO y los uno o más óxidos seleccionados del grupo que consiste en B_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , P_2O_5 y SiO_2 , en otras palabras, una región en la que el CaO en cada superficie de las partículas que contienen CaO en la microestructura del producto refractario no está protegido por la película inorgánica compuesta por el producto de reacción, es decir, no blindado del mundo exterior.

Este tratamiento de carbonatación se realiza para permitir que el $CaCO_3$ se produzca en consecuencia en el producto refractario que contiene CaO en una cantidad de 0,1 a menos del 2,5 % en masa. Si el contenido de $CaCO_3$ es igual o mayor que 2,5 % en masa, un gran cambio en el nivel de acero fundido en un molde, es decir, llamado "fenómeno de ebullición", indeseablemente se vuelve prominente debido a un gas descompuesto de $CaCO_3$ en una etapa inicial de colada, lo que da lugar a la necesidad de aumentar la temperatura de precalentamiento antes de la colada para promover la descomposición del $CaCO_3$. Por otro lado, si el contenido es inferior al 0,1 % en masa, no se produce

suficiente CaCO_3 , lo que hace imposible obtener un efecto de mejora de la resistencia a la desagregación. El contenido de CaCO_3 puede controlarse, por ejemplo, cambiando una concentración de gas dióxido de carbono, la temperatura de tratamiento, un tiempo de tratamiento o una presión de gas dióxido de carbono.

5 Además, con el fin de reducir la expansión térmica para reducir el riesgo de rotura debido al choque térmico o la diferencia de expansión térmica durante el precalentamiento o la colada, el producto refractario de la presente invención puede prepararse para tener una microestructura en la que una capa de vacío con un grosor de 0,1 a 3,0 % en términos del valor de MS (relación de un grosor de capa de vacío) (%), se forma entre la matriz carbonosa y una respectiva de partículas refractarias que contienen una o ambas de un componente de CaO y un componente de MgO,
10 de la manera mencionada anteriormente.

Para formar la capa de vacío en cada superficie de las partículas refractarias que contienen CaO y/o MgO, un hidrato, la capa de cloruro o carbonato se forma preliminarmente en la superficie para tener un grosor predeterminado, en una etapa de materia prima o en una etapa de tratamiento térmico en el proceso de producción, por una técnica de poner
15 las partículas en contacto con uno de: agua o gas que contiene agua; y una solución o gas ácido o alcalino, durante un tiempo predeterminado.

Como las partículas refractarias, cada una de las cuales tiene una capa de recubrimiento formada preliminarmente sobre una superficie de las mismas, es preferible usar partículas refractarias que contengan CaO y/o MgO que tengan una capa de recubrimiento gruesa predeterminada, tal como una capa hidratada, una capa de cloruro o una capa de carbonato, formada mediante una reacción química con CaO o MgO. Preferentemente, este tratamiento como pretratamiento para las partículas refractarias, cada una de las cuales contiene uno o ambos de un componente de CaO y un componente de MgO, se realiza utilizando un gas o líquido, en vista de formar la capa de recubrimiento en cada superficie de las partículas refractarias, cada una de las cuales contiene uno o ambos de un componente de CaO
20 y un componente de MgO. Como alternativa, es posible emplear una técnica de dispersión preliminar de hidróxido o compuesto de carbonato en una composición refractaria y luego formar una capa de compuesto en cada superficie de CaO durante el curso de un tratamiento térmico en una etapa de producción o colada.

El grosor predeterminado no es un valor fijo, pero puede establecerse caso por caso dependiendo de las condiciones de diseño específicas, teniendo en cuenta una diferencia entre diferentes composiciones en términos de características de expansión/contracción causadas por una reacción y otras durante la formación de la capa de recubrimiento, con el fin de ajustar apropiadamente un grosor del espacio vacío con respecto al tamaño de cada partícula que tiene una superficie que se va a someter a la formación de la capa de recubrimiento, para caer dentro
30 del intervalo anterior del valor de MS.

Un ejemplo de un método de producción se describirá a continuación. Las partículas refractarias de dolomita quemada ($\text{CaO} \cdot \text{MgO}$) formadas cada una con una capa hidratada con un grosor determinado, una materia prima carbonosa, un componente de ácido bórico y un aglutinante orgánico se mezclan y se amasan. A continuación, la mezcla amasada se ajusta para tener una conformabilidad adecuada y se le da una forma dada. La mezcla conformada se somete a un
40 tratamiento térmico en una atmósfera no oxidante a 1000 °C, que es una temperatura igual o superior a la temperatura de descomposición de la capa de recubrimiento (capa hidratada). Por tanto, la capa de recubrimiento (capa hidratada) se descompone, y se produce una capa porosa y activa que contiene CaO y/o MgO en cada superficie de las partículas.

De esta manera, durante el transcurso del calentamiento de las partículas, cada una de las cuales tiene la capa de recubrimiento gruesa predeterminada, tal como una capa hidratada, una capa de cloruro o una capa de carbonato, sobre una superficie de la misma, uno o más de los óxidos ácidos: B_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , P_2O_5 y SiO_2 , en la composición refractaria, forme una película en la región completa de cada superficie de las partículas que contienen un óxido básico que incluye CaO. Posteriormente, la capa de recubrimiento (capa hidratada) en cada una de las partículas que contienen CaO y/o MgO se descompone, de modo que se formará una región de la capa de recubrimiento como una
50 capa porosa. Además, la región en la que la capa de recubrimiento, tal como una capa hidratada, una capa de cloruro o una capa de carbonato se ha descompuesto es porosa y activa (esta capa también se denominará en adelante simplemente "capa activa") y, por lo tanto, es altamente reactiva con B_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , P_2O_5 y SiO_2 , de modo que una película inorgánica formada a través de la reacción con CaO se densifica y el grosor de la capa activa que originalmente es porosa se reducirá como resultado de la densificación. Al igual que en el caso anterior, en la etapa de finalización de la combustión, se forma un espacio vacío que tiene un cierto intervalo de grosor entre la película formada alrededor de cada superficie de las partículas de alta expansión (CaO, MgO, etc.) y una matriz que consiste principalmente en un componente carbonoso.

El grosor de la capa de vacío, es decir, el grosor de la capa de recubrimiento que se formará en cada superficie de las partículas en una etapa inicial, puede ajustarse, por ejemplo, cambiando la concentración de un gas que sirve como agente de tratamiento, tal como vapor de agua, una temperatura de tratamiento, un tiempo de tratamiento o una presión de gas dióxido de carbono.
60

El producto refractario preparado formando un espacio vacío alrededor de cada superficie de las partículas que contienen CaO y luego formando una película de un compuesto de CaO con uno o más óxidos seleccionados del grupo que consiste en B_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , P_2O_5 y SiO_2 también pueden someterse adicionalmente al tratamiento de
65

carbonatación mencionado anteriormente a una temperatura que oscila entre 380 °C y 830 °C. Esto hace posible proporcionar un espacio vacío alrededor de cada una de las partículas que contienen CaO, así como una película protectora fuerte a base de CaO, obteniendo así un producto refractario que contiene CaO excelente no solo en resistencia al agrietamiento debido al choque térmico y la diferencia de expansión térmica, sino también en la resistencia a la desagregación.

El producto refractario de la presente invención obtenido de la manera anterior se puede usar adecuadamente para una boquilla de colada, porque, cuando el producto refractario está dispuesto en una parte o en la totalidad de una región que se va a someter a un contacto con acero fundido, puede suprimir la adherencia de inclusiones no metálicas derivadas del acero fundido, tal como alúmina, sobre una superficie del mismo.

La figura 1A (a) ilustra un ejemplo de una boquilla de inmersión (boquilla de colada) en la que un producto refractario 20 de la presente invención descrito en una cualquiera de las secciones (1) a (4) está dispuesto en una parte de una región que se va a someter a un contacto con acero fundido, en forma de una sola capa con un grosor que va desde una superficie de contacto con acero fundido hasta una superficie posterior opuesta a la misma. En la figura 1A (a), cuando el producto refractario 20 de la presente invención también se dispone en una porción de línea de polvo 21, se forma una boquilla de inmersión (boquilla de colada) en la que el producto refractario 20 está dispuesto en toda una región para someter a un contacto con acero fundido, en forma de una sola capa con un grosor que va desde una superficie de contacto con acero fundido hasta una superficie posterior opuesta a la misma. Mientras que la figura 1A (a) ilustra un ejemplo de un tipo circular de forma cilíndrica, una boquilla de colada que utiliza el producto refractario de la presente invención no está limitada a una forma particular, tal como un tipo de forma cilíndrica circular. Por ejemplo, el producto refractario de la presente invención se puede usar en boquillas de inmersión (boquillas de colada) que tienen varias formas, tal como una forma plana, una forma elíptica o una forma de embudo (una forma de embudo que tiene una porción superior diametralmente ampliada), utilizado principalmente para la colada de bloques finos, como se ilustra en la figura 1A (b).

La boquilla de la izquierda ilustrada en la figura 1B es un ejemplo de una boquilla de inmersión de tipo de ajuste exterior en una estructura en la que una sección de boquilla que sirve como una trayectoria de flujo de acero fundido durante la descarga de acero fundido desde el recipiente de colada está compuesta por una pluralidad de elementos de boquilla de colada. El producto refractario de la presente invención se puede usar no solo para una boquilla de inmersión F sino también para cada una de las boquillas superiores A, una placa de boquilla deslizante B, una boquilla inferior C y una boquilla larga D, en la estructura compuesta por una pluralidad de elementos de boquilla de colada, de tal manera que esté dispuesta en una parte o en la totalidad de una superficie de la boquilla de inmersión F o de la estructura de la boquilla para que entre en contacto con acero fundido. El producto refractario de la presente invención también se puede usar para una llamada "boquilla de inmersión del tipo de ajuste interior" (una boquilla derecha en la figura 1B) y una llamada boquilla abierta que no está sumergida en acero fundido, teniendo cada una estructura en la que una sección de boquilla que sirve como trayectoria de descarga está integrada en una sola pieza. Además, el producto refractario de la presente invención se puede usar como tapón E dispuesto encima de la sección de la boquilla para controlar el caudal de acero fundido o abrir y cerrar la sección de la boquilla, o un material de revestimiento refractario G para un recipiente de acero fundido.

La posición y el nivel de adherencia de la alúmina en la superficie del producto refractario varían según las condiciones de fundición individuales. Por tanto, la "parte" o la "totalidad" de la región que se va a someter a un contacto con acero fundido no es un área fija, pero se determina seleccionando el área más deseada como objetivo para suprimir la adherencia de aluminio, con respecto a cada una de las condiciones individuales de colada. En otras palabras, La "parte" o la "totalidad" de la región es un asunto arbitrariamente determinable. La boquilla de colada con una estructura de una sola capa como en las figuras 1A (a) y 1A (b) tiene un riesgo bajo de agrietamiento debido a la diferencia de expansión térmica o similar. Además, es la estructura más simple a la vista de la producción. En la producción de una boquilla de colada de una sola capa, una región objetivo dentro de un molde de moldeo CIP se puede rellenar con una mezcla de materia prima para que el producto refractario de la presente invención forme una sola capa.

El producto refractario 20 de la presente invención no es necesariamente homogéneo en una boquilla de colada, pero puede cambiarse en composición o similar en cada una de una pluralidad de regiones divididas arbitrariamente según las condiciones individuales para igualar la morfología o la velocidad del daño cuando dicho factor varía según las regiones. Esto también se aplica a los ejemplos mencionados a continuación en las figuras 2 y 3.

La figura 1A (c) ilustra un ejemplo en el que la boquilla de inmersión en la figura 1A (a) se modifica para tener la función de inyectar gas desde una parte de una parte del orificio interior (superficie de la pared interna) del mismo en acero fundido. En este ejemplo, un miembro refractario 20G que tiene una alta permeabilidad a los gases (en lo sucesivo, también denominado simplemente "miembro refractario permeable a los gases") está dispuesto en una parte de la parte de orificio interior. Un material para el miembro refractario permeable a los gases 20G puede ser un material refractario permeable a los gases a base de grafito-alúmina usado habitualmente o puede ser un material mejor en cuanto a la porosidad o permeabilidad al tiempo que mantiene la composición del producto refractario de la presente invención. En lugar de la boquilla de inmersión como en el ejemplo ilustrado en la figura 1A (c), el suministro de gas al acero fundido se puede realizar desde cualquier otra posición adecuada en una trayectoria de flujo de acero fundido, tal como la boquilla superior o la boquilla deslizante ubicada sobre la boquilla de inmersión.

- La figura 2(a) ilustra un ejemplo de una boquilla de inmersión (boquilla de colada) que comprende: una primera capa refractaria dispuesta para definir una parte de una superficie que se va a someter a contacto con acero fundido (en este ejemplo, una superficie del orificio interior), en el que la primera capa refractaria está compuesta por el producto refractario 20 de la presente invención; y una segunda capa refractaria dispuesta en el lado de una superficie posterior de la primera capa refractaria, en el que la segunda capa refractaria tiene una composición diferente de la de la primera capa refractaria 20 (un material de línea de polvo 21 o un material de cuerpo de boquilla 22), y en el que la primera y segunda capas refractarias están integradas juntas en relación de contacto directo entre sí.
- La figura 2(b) ilustra un ejemplo en el que el producto refractario 20 de la presente invención se usa para definir una superficie interior y una superficie exterior de un puerto de descarga como parte de la superficie que se va a someter a un contacto con acero fundido, además de la parte ilustrada en la figura 2(a), en la que solo una superficie de una región de la boquilla justo por encima del puerto de descarga y toda la región de la boquilla por debajo del puerto de descarga están compuestas por el producto refractario 20 de la presente invención. Como alternativa, solo una superficie de una región de la boquilla justo por encima y justo por debajo del puerto de descarga que se va a someter a un contacto con acero fundido puede estar compuesta por el producto refractario 20 de la presente invención, y se puede hacer un interior del mismo, por ejemplo, de un material refractario de alúmina-grafito.
- La figura 2(c) ilustra un ejemplo en el que la boquilla de inmersión en la figura 2(b) se modifica para que tenga una función de inyectar gas desde la parte de orificio interior (superficie del orificio interior) en acero fundido. Es decir, un miembro refractario permeable a los gases 22G está dispuesto en una parte de la parte interior del orificio de la boquilla de inmersión y el gas se inyecta en acero fundido a través del miembro refractario permeable a los gases 22G. El código de referencia 22S en la figura 2(c) indica un espacio que sirve como paso de gas y acumulador de gas.
- Un ejemplo específico de la segunda capa refractaria (el material de la línea de polvo 21 y el material del cuerpo de la boquilla 22) ilustrado en las figuras 2(a) a 2(c) puede ser al menos un tipo de miembro refractario que comprende partículas refractarias hechas de uno o más seleccionados del grupo que consiste en Al_2O_3 , SiO_2 , MgO y ZrO_2 o un compuesto del mismo, y carbono, o puede ser un miembro refractario que está compuesto por el producto refractario de la presente invención, pero es diferente de la primera capa refractaria dispuesta para definir una parte o la totalidad de una superficie que se va a someter a contacto con acero fundido, en términos de una composición, etc. Por ejemplo, la diferencia en este último puede incluir una diferencia en la relación CaO/MgO , una diferencia en el contenido de carbono, una diferencia en la presencia/ausencia o cantidad del componente de SiO_2 , ZrO_2 , SiC o Si metálico, y una diferencia en la distribución del tamaño de partícula de una materia prima refractaria. La boquilla de colada con esta estructura es efectiva en el caso de que se requiera una alta resistencia a la corrosión del polvo en un molde. En otras palabras, esta boquilla de colada está diseñada para lograr una mejora en un factor determinante de la durabilidad que no sea la adherencia de alúmina.
- En la producción de la boquilla de colada de doble capa anterior, basado en el método de producción anterior, después de dividir un espacio de relleno de mezcla de materia prima en una región objetivo dentro de un molde de moldeo de CIP, en una posición radialmente distante de la superficie de contacto con acero fundido por un grosor predeterminado, un subespacio en el lado de la superficie de contacto se puede rellenar con una mezcla de materia prima para el producto refractario de la presente invención, mientras que permite que el otro subespacio en su parte posterior se llene con una mezcla de materia prima, por ejemplo, para al menos un miembro refractario que comprende partículas refractarias hechas de uno o más seleccionados del grupo que consiste en Al_2O_3 , SiO_2 , MgO y ZrO_2 o un compuesto de los mismos, y carbono. A continuación, después de quitar una plantilla utilizada para la división, tal como una placa de división, antes de moldear, las mezclas pueden someterse a formación a presión.
- La figura 3 (a) es otro ejemplo de una boquilla de inmersión (boquilla de colada) que tiene tres capas fundamentalmente para el mismo propósito que los ejemplos ilustrados en las figuras 2(a) a 2(c), en el que, entre una primera capa refractaria compuesta por el producto refractario 20 de la presente invención y una segunda capa refractaria (un material de línea de polvo 21 y un material de cuerpo de boquilla 22) dispuestos en el lado de una superficie posterior de la primera capa refractaria, se dispone una tercera capa 23 en forma de lámina que contiene carbono en una cantidad de 90 % en masa o más y que tiene un grosor de 0,1 a 3 mm. Un ejemplo específico de la segunda capa refractaria puede ser el mismo que en el ejemplo ilustrado en las figuras 2(a) a 2(c).
- La figura 3 (b) ilustra un ejemplo en el que el producto refractario 20 de la presente invención se usa para definir una superficie interior y una superficie exterior de un puerto de descarga como parte de la superficie que se va a someter a un contacto con acero fundido, además de la parte ilustrada en la figura 3 (a), en la que solo una superficie de una región de la boquilla justo por encima del puerto de descarga y toda la región de la boquilla por debajo del puerto de descarga están compuestas por el producto refractario 20 de la presente invención. Como alternativa, solo una superficie de una región de la boquilla justo por encima y justo por debajo del puerto de descarga que se va a someter a un contacto con acero fundido puede estar compuesta por el producto refractario 20 de la presente invención, y se puede hacer un interior del mismo, por ejemplo, de un material refractario de alúmina-grafito.
- La figura 3(c) ilustra un ejemplo en el que la boquilla de inmersión en la figura 3 (b) se modifica para que tenga la función de inyectar gas desde una parte de una parte de orificio interior (superficie de la pared interna) del mismo en

acero fundido.

La tercera capa 23 carbonosa con forma de lámina rara vez reacciona con un componente de óxido de las capas refractarias primera y segunda que constituyen la boquilla de colada. Por tanto, incluso en condiciones de colada, por ejemplo, un tiempo de colada particularmente largo o una temperatura de colada particularmente alta, bajo el cual existe un alto riesgo de que se forme una sustancia de bajo punto de fusión a través de una reacción entre la primera capa refractaria compuesta por el producto refractario de la presente invención y la segunda capa refractaria fabricada, por ejemplo, de uno cualquiera de un material refractario a base de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, un material refractario a base de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, un material refractario a base en $\text{ZrO}_2\text{-C}$, un material refractario a base de espinela-C y un material refractario a base de MgO-C y, por lo tanto, resulta imposible mantener una estructura como una boquilla de colada durante la operación de colada, la tercera capa funciona para evitar tal riesgo.

Debido a la baja reactividad con los componentes del producto refractario, la tercera capa también puede funcionar para relajar el estrés generado entre la primera y la segunda capas refractarias debido a la diferencia de expansión térmica entre ellas, de modo que mejora aún más el efecto de suprimir el frenado debido al choque térmico y la diferencia de expansión térmica.

El contenido de carbono de la tercera capa en forma de lámina carbonosa se establece en el 90 % en masa o más. Esto se debe a que, si el contenido de componentes distintos al carbono es superior al 10 % en masa, se hace más posible que la tercera capa reaccione con la primera o segunda capa refractaria, para que se produzca una sustancia de bajo punto de fusión, causando dificultades para mantener la estructura de la boquilla de colada de triple capa o se reduce la capacidad de relajación de tensión, causando deterioro en la resistencia al choque térmico.

El grosor de la tercera capa carbonosa en forma de lámina se ajusta a 0,1 mm o más. Esto se debe a que, si el grosor es inferior a 0,1 mm, es más probable que la tercera capa sufra daños mecánicos, en vista de un nivel de resistencia típico de una lámina carbonosa disponible comercialmente que tiene dicho grosor. Por otro lado, si el grosor es superior a 3 mm, resulta difícil soportar un grosor de la primera capa refractaria (miembro refractario que define el orificio interno) o la segunda capa refractaria (miembro refractario del cuerpo de la boquilla), lo que causa problemas, tal como dificultad para asegurar el grosor de la primera o la segunda capa refractaria en vista de la durabilidad y el pelado (desprendimiento) de la primera capa refractaria (miembro refractario que define el orificio interno) durante la colada. Un grosor óptimo está en el intervalo de 0,4 a 1,0 mm.

En la producción de la boquilla de colada de triple capa anterior, en la que la tercera capa carbonosa en forma de lámina está dispuesta entre la primera y la segunda capas refractarias, basado en el método de producción anterior, después de dividir un espacio de relleno de mezcla de materia prima en una región objetivo dentro de un molde de moldeo de CIP, de la misma manera que en la boquilla de colada de doble capa, utilizando una lámina carbonosa como una plantilla para la división, un subespacio en el lado de la superficie de contacto se puede rellenar con una mezcla de materia prima para el producto refractario de la presente invención, a la vez que permite que el otro subespacio en su parte posterior se llene con una mezcla de materia prima, por ejemplo, para al menos un tipo de producto refractario que comprende partículas refractarias hechas de uno o más seleccionados del grupo que consiste en Al_2O_3 , SiO_2 , MgO y ZrO_2 o un compuesto de los mismos, y carbono. A continuación, las mezclas pueden someterse a la formación de presión, mientras se deja la lámina carbonosa entre las.

En la presente invención, en lugar de la capa carbonosa en forma de lámina dispuesta entre la primera y la segunda capas refractarias de la boquilla de colada de triple capa, una capa que une mutuamente la primera y la segunda capas refractarias (en lo sucesivo denominada simplemente "capa de mortero") puede estar dispuesta en una posición de la capa carbonosa en forma de lámina entre la primera y la segunda capas refractarias. Este es un ejemplo en el que una pluralidad de miembros, cada uno preparado como una especie de componente en un patrón de capa por capa, se unen entre sí como una estructura ensamblada por una capa que tiene una función de unión, tal como mortero, es decir, un solo cuerpo que forma una capa del producto refractario 20 de la presente invención descrito en una cualquiera de las secciones (1) a (4) (este único cuerpo se denominará en adelante "capa de manguito"), y un solo cuerpo que forma una parte del cuerpo de la boquilla distinta de la capa de manguito, se preparan mediante procesos separados, respectivamente y, a continuación la capa del producto refractario 20 (capa de manguito) se instala en el cuerpo único que forma el cuerpo de la boquilla para formar una boquilla de colada.

Esta estructura es particularmente eficaz, por ejemplo, en una situación en la que un nivel de adherencia del componente derivado de acero fundido, tal como alúmina, sobre una superficie del orificio interior de una boquilla de colada varía debido a un cambio en la composición del acero fundido durante la operación de colada. Es decir, se minimiza el nivel de adherencia de alúmina o similar en condiciones de colada individuales, de modo que sea posible optimizar la composición del producto refractario 20 de la presente invención de conformidad con las condiciones y facilitar la obtención de una boquilla de colada que tenga una capa del producto refractario optimizado 20 de la presente invención.

Para evitar la fusión, sinterización o similar entre la primera capa refractaria compuesta por el producto refractario 20 de la presente invención y la segunda capa refractaria que constituye el cuerpo de la boquilla, la capa de mortero contiene un óxido ácido, tal como Al_2O_3 o SiO_2 , preferiblemente en una cantidad de 20 % en masa o menos. El resto puede ser MgO , CaO , ZrO_2 ; un no óxido tal como SiC ; y/o un metal, tal como Al-Mg . Mientras la capa de mortero tenga

un grosor de aproximadamente 0,1 a 3 mm, se puede evitar la fusión, sinterización o similares. Sin embargo, considerando la posibilidad de que es probable que se produzca un fallo de adherencia durante la carga del mortero, es conveniente ajustar el grosor a 1 mm o más. Si el grosor es superior a 3 mm, es más probable que la capa de manguito se desprenda debido a la degradación del propio mortero durante la colada, dando como resultado la mezcla de una pieza pelada en el bloque.

La boquilla de inmersión que tiene la estructura anterior puede tener la función de inyección de gas en un orificio interno proporcionando una capa compuesta por un miembro refractario de inyección de gas, en una parte de una porción de orificio interior. Las estructuras anteriores pueden seleccionarse de manera apropiada según las condiciones de colada individuales y las características requeridas (demanda).

La figura 4 y la figura 5 ilustran, respectivamente, un ejemplo de una boquilla inferior y un ejemplo de una boquilla larga, en la que cada una de las boquillas comprende: una primera capa refractaria dispuesta para definir una parte o la totalidad de una superficie que se va a someter a contacto con acero fundido, en el que la primera capa refractaria está compuesta por el producto refractario 20 de la presente invención; y una segunda capa refractaria (un material de cuerpo de boquilla 22) dispuesta en el lado de una superficie posterior de la primera capa refractaria, en la que la segunda capa refractaria tiene una composición diferente de la de la primera capa refractaria 20 y en la que la primera y la segunda capas refractarias están integradas juntas en relación de contacto directo entre sí, como con la boquilla ilustrada en la figura 2. La figura 6 y la figura 7 ilustran, respectivamente, un ejemplo de una boquilla inferior y un ejemplo de una boquilla larga, en el que, entre una primera capa refractaria compuesta por el producto refractario 20 de la presente invención y una segunda capa refractaria (un material de cuerpo de boquilla 22) dispuesta en el lado de una superficie posterior de la primera capa refractaria, se dispone una tercera capa 23 en forma de lámina que contiene carbono en una cantidad de 90 % en masa o más y que tiene un grosor de 0,1 a 3 mm, como con la boquilla ilustrada en la figura 3.

[Ejemplos]

<Ejemplo A>

En este ejemplo, se verificó la influencia de una cantidad de óxido en la composición química del producto refractario.

Se añadió una resina fenólica como aglutinante a una materia prima refractaria (partículas refractarias) que tiene una composición ilustrada en la Tabla 1 y la mezcla resultante se amasó. A continuación, la mezcla amasada se ajustó para tener una conformabilidad apropiada. La mezcla se conformó mediante un proceso CIP y la mezcla conformada se sometió a un tratamiento de endurecimiento-secado hasta 300 °C y, después, a un tratamiento térmico en una atmósfera no oxidante a 1200 °C. Una parte de los productos refractarios resultantes se sometió adicionalmente a un tratamiento de carbonatación en una atmósfera de gas CO₂ a 600 °C durante 60 minutos. En este ejemplo, se usaron partículas de clínker de dolomita quemadas como partículas refractarias que contienen CaO y/o MgO, y se usó óxido de boro (B₂O₃) como el óxido para formar la película en el producto refractario de la presente invención.

El producto refractario obtenido se sometió a análisis para la composición química, observación por microestructura, y una prueba de evaluación. La composición química se analizó después de calentar la muestra en una atmósfera no oxidante a 1000 °C. En cuanto a la observación para la microestructura, La microestructura del producto refractario se observó a través de un microscopio después de impregnarlo con una resina, y luego se realizó pulido mecánico para acabado de espejo.

La evaluación del producto refractario se realizó mediante un ensayo de rotación de acero fundido y un ensayo de resistencia a la desagregación. El ensayo de rotación de acero fundido es un método capaz de evaluar la resistencia a la adherencia de alúmina esencialmente requerida para el producto refractario de la presente invención., Junto con la resistencia a la erosión/corrosión.

Como se usa en los siguientes ejemplos, el término "erosión/corrosión" o "desgaste" se utiliza como un concepto que generalmente expresa un estado en el que una muestra después de la prueba se reduce dimensionalmente, independientemente de si un mecanismo dañino es una pérdida causada por una reacción química (corrosión debido a la disminución del punto de fusión, etc.) o una pérdida causada por una acción abrasiva mecánica, tal como abrasión (la denominada "erosión").

La figura 8 ilustra esquemáticamente un método de Prueba de rotación en acero fundido y la figura 9 ilustra una pieza de prueba para la prueba de rotación de acero fundido, en la que la figura 9(a) es una vista frontal esquemática, y la figura 9(b) es una vista en planta superior esquemática.

En la prueba de rotación de acero fundido, una pieza de prueba 10 mantenida en una porción inferior de un soporte 11 se sumerge en acero fundido 13 en un crisol 12. La pieza de prueba 10 está formada en una forma paralelepípedica rectangular y provista en un número de cuatro, y el soporte 11 está formado en una forma de pilar cuadrado, en el que las cuatro piezas de prueba 10 están fijadas, respectivamente, a cuatro superficies laterales de la porción inferior del soporte 11. Las piezas de prueba 10 se insertan, respectivamente, en cuatro huecos provistos en el soporte cuadrado

en forma de pilar 11, de tal manera que puedan sacarse de allí después de la finalización de la prueba. Una porción superior del soporte 11 está conectada y sujeta por un eje giratorio no ilustrado de manera giratoria alrededor de un eje longitudinal del mismo como un eje de rotación.

- 5 El soporte 11 está hecho de un material refractario a base de circonia-carbono y está formado para tener una forma cuadrada con un lado de 40 mm, en sección transversal horizontal y una longitud longitudinal de 160 mm. Cada una de las piezas de prueba 10 tiene una porción expuesta del soporte 11. La porción expuesta tiene una longitud en altura de 20 mm, una longitud a lo ancho de 20 mm y una longitud que sobresale de 25 mm. La pieza de prueba 10 está unida al soporte en una posición situada hacia arriba alejada de un extremo inferior de la misma en 10 mm. El crisol 10 12 está hecho de un material refractario y formado en una forma cilíndrica que tiene un diámetro interior de 130 mm y una profundidad de 190 mm. El soporte 11 está sumergido a una profundidad de 50 mm o más. El crisol 12 se coloca dentro de un horno de inducción de alta frecuencia 14. Aunque no se ilustra, una superficie superior del crisol puede cerrarse con una tapa.
- 15 En la prueba de rotación de acero fundido, después de precalentar las piezas de prueba 10 manteniéndolas justo por encima del acero fundido 13 durante 5 minutos, las piezas de prueba 10 se sumergen en el acero fundido 13 (acero calzado al aluminio con bajo contenido de carbono) y se giran a una velocidad circunferencial promedio de 1 m/s en la periferia más externa de cada una de las piezas de prueba 10. Durante la prueba, una concentración de oxígeno del acero fundido 13 se mantiene en el intervalo de 10 a 50 ppm mediante la adición aluminio al acero fundido 13 y la temperatura del acero fundido 13 se mantiene en el intervalo de 1550 a 1600 °C. Después de tres horas, las piezas de prueba 10 se levantan y se mide una velocidad de adherencia/desgaste ($\mu\text{m}/\text{min}$).
- 20

La medición de la velocidad de adherencia/desgaste se realiza de la siguiente manera. Como se muestra en la figura 10 (b), cada una de las piezas de prueba 10 después de la finalización de la prueba se separa del soporte y se corta a lo largo de un plano horizontal con respecto al eje de rotación. A continuación, las longitudes respectivas en 6 25 posiciones de la superficie de corte se miden a un paso de 3 mm en una dirección desde un borde 10a de la pieza de prueba 10 hacia el eje de rotación y se promedian. Las longitudes respectivas en las mismas posiciones de la pieza de prueba 10 antes de la prueba también se miden y promedian, como se ilustra en la figura 10(a). A continuación, el valor promedio (mm) después de la prueba se resta del valor promedio (mm) antes de la prueba y el valor obtenido se divide por un tiempo de prueba de 180 minutos, para obtener la velocidad de adherencia/desgaste ($\mu\text{m}/\text{min}$). Indica una tendencia a exhibir "desgaste", y el "+" indica una tendencia a exhibir "adherencia".

30

La prueba de resistencia a la desagregación se realizó con un termo-higrostat. Se formó una pieza de prueba con una forma que tiene un tamaño de 20 x 20 x 80 mm. Esta pieza de prueba se mantuvo a 40 °C en aire con una 35 humedad relativa del 90 % y se midió un cambio en el peso antes y después de la sujeción. Además, se midió el número de días hasta que el índice de cambio de peso [(peso de la pieza de prueba después de la sujeción/peso de la pieza de prueba antes de la sujeción) x 100] sea mayor que 101,5. En cuanto a un criterio de practicabilidad, una pieza de prueba con una duración de 3 días o más (el número de días anterior es 3 o más) se determinó como "practicable". Una pieza de prueba de 31 días de duración o más se evaluó como "excelente". En este caso, e 40 consideró que se forma una película impermeable al agua casi perfectamente. Esta durabilidad está en un nivel previamente inalcanzable.

Un resultado de la evaluación se ilustra en la Tabla 1.

TABLA 1

45

Tabla 1

	Muestra comparativa 1	Muestra comparativa 2	Muestra de la invención 1	Muestra de la invención 2	Muestra de la invención 3	Muestra de la invención 4	Muestra de la invención 5	Muestra de la invención 6	Muestra de la invención 7	Muestra de la invención 8	Muestra de la invención 9	Muestra de la invención 10	Muestra comparativa 3	Muestra comparativa 4
Materia prima refractaria	clinker de dolomita quemada mayor de 0,1 mm a 1 mm (% en masa)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	clinker de dolomita quemada -0,1 mm (% en masa)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	clinker de magnesia -0,15 mm (% en masa)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	Grafito -0,5 mm (% en masa)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	Óxido de boro (*) -0,1 mm	0	0	0,1	0,5	1	1	1,6	3,2	3,2	5,4	5,4	5,5	7,2
Aglutinante	contenido de resina sólida (carbón fijado al 50 %)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	6
	Resina fenólica (*)	22,0	22,0	21,9	21,8	21,7	21,7	21,6	21,3	21,3	20,9	20,9	20,8	20,9
Composición química	Contenido de carbono (% en masa)	0,0	0,0	0,1	0,5	1,0	1,0	1,5	3,0	3,0	5,0	5,0	5,1	6,5
	Contenido total de óxidos (*) (% en masa)	78	78	78	78	77	77	77	76	76	74	74	74	73
	Contenido total de (CaO + MgO) (% en masa)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Estado de la microestructura	Relación en masa de CaO / MgO	No	Si	No	No	No	Si	No	No	Si	No	No	No	No
	Implementación del tratamiento de carbonatación	No	Si	No	No	No	Si	No	No	Si	No	No	No	No
Estado de la microestructura	Tratamiento de carbonatación	0	2,1	0	0	0	1,2	0	0	0,8	0	0,5	0	1
	Contenido de CaCO ₃ (% en masa)	ausencia	ausencia	película parcial	película parcial	película capsular	película capsular	película capsular	película capsular	película capsular	película capsular	película capsular	película capsular	película capsular
Estado de la microestructura	Estado del compuesto de CaO con uno o más de los óxidos (*) en cada superficie de las partículas de clinker de dolomita quemada (después de la combustión en una atmósfera no oxidante a 1200 °C)	ausencia	ausencia	película parcial	película parcial	película capsular	película capsular	película capsular	película capsular	película capsular	película capsular	película capsular	película capsular	película capsular
	Intervalo de grosor (µm)	0	0	0,1 ~ 0,5	0,5 ~ 1,0	1 ~ 2	1 ~ 2	2 ~ 5	5 ~ 10	5 ~ 10	15 ~ 25	15 ~ 25	>28	>40
Resultado de la evaluación	(1) Prueba de rotación en acero fundido [S] <40 ppm	-5	-5	-7	-8	-12	-11	-15	-20	-19	-35	-33	-36	-52
	Velocidad de adherencia (+) / desgaste (-) (µm / min)	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
Resultado de la evaluación	(2) Resistencia a la desagregación 40 °C, 90 % de HR (en aire)	1	2	3	8	15	70	20	25	>120	30	>120	25	10
	Criterios: Excelente (doble círculo): < ± 20; Buena (O): < ± 20; Aceptable (Δ): ± 21 a ± 35; Inaceptable (x): > ± 36	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
Resultado de la evaluación	Criterios: Excelente (doble círculo): > 31 días; Buena (O): -15 a 30 días	1	2	3	8	15	70	20	25	>120	30	>120	25	10
	Criterios: Excelente (doble círculo): > 31 días; Buena (O): -15 a 30 días	1	2	3	8	15	70	20	25	>120	30	>120	25	10

5 Cada una de la muestra comparativa 1 y la muestra comparativa 2 es un ejemplo de un producto refractario desprovisto de óxido de boro, es decir, desprovisto de la película. En la muestra comparativa 2, como medidas anti-desagregación para un producto refractario que contiene cal, solo se realizó el tratamiento de carbonatación. En el producto refractario desprovisto de la película, la resistencia a la desagregación es de 2 días o menos, es decir, no alcanza un nivel aceptable, independientemente de si se realiza o no el tratamiento de carbonatación.

10 Cada una de las muestras de la invención 1 a 10 es un ejemplo de un producto refractario que contiene óxido de boro en una cantidad de 0,1 a 5,0 % en masa, y que tiene la película. Demuestran que la resistencia a la desagregación se mejora significativamente al incorporar óxido de boro. También demuestran que la resistencia a la desagregación aumenta, junto con un aumento en el contenido de óxido de boro.

15 Por otro lado, en las muestras comparativas 3 y 4 en las que el contenido de óxido de boro es mayor que 5,0 % en masa, aunque las evaluaciones de la resistencia a la desagregación y la adherencia en la prueba de rotación del acero fundido (resistencia a la adherencia de alúmina) son suficientes, la cantidad de desgaste aumenta en un grado más allá de un intervalo practicable, que es probable que cause una reducción en la vida útil debido al desgaste del producto refractario.

20 Cada una de las muestras de la invención 4, la muestra de la invención 6, la muestra de la invención 8 y la muestra de la invención 10 es un producto refractario obtenido sometiendo una muestra respectiva de la muestra de la invención 3, la muestra de la invención 5, la muestra de la invención 7 y la muestra de la invención 9 para el tratamiento de carbonatación. En otras palabras, cada una de las muestras de la invención 4, 6, 8 y 10 es un ejemplo de un producto refractario que tiene carbonato además de la película a base de óxido de boro. La Tabla 1 muestra que cualquier muestra sometida al tratamiento de carbonatación ha mejorado significativamente la resistencia a la desagregación en comparación con las muestras que tienen solo la película a base de óxido de boro.

25 <Ejemplo B>

30 En el Ejemplo B, la resistencia a la desagregación y otras características se verificaron en busca de productos refractarios usando óxido de vanadio (V_2O_5), óxido de titanio (TiO_2), pentóxido de difosfato (P_2O_5), óxido de silicio (SiO_2) y vidrio de borosilicato, como el óxido en el producto refractario de la presente invención. Además, también se verificó el efecto del uso de tales óxidos (incluido el óxido de boro (B_2O_3)) en combinación. Cada muestra se preparó y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo A.

35 En la Tabla 2 se ilustran una proporción de mezcla y una composición de materias primas refractarias y un resultado de la evaluación.

TABLA 2

Tabla 2

	Muestra de la invención 6	Muestra de la invención 11	Muestra de la invención 12	Muestra de la invención 13	Muestra de la invención 14	Muestra de la invención 15	Muestra de la invención 16	Muestra de la invención 17	Muestra de la invención 18
Materia prima refractaria	clinker de dolomita quemada	mayor de 0,1 mm a 1 mm (% en masa)	50	50	50	50	50	50	50
	clinker de dolomita quemada	-0,1 mm (% en masa)	10	10	10	10	10	10	10
	clinker de magnesita	-0,15 mm (% en masa)	20	20	20	20	20	20	20
	Grafito	-0,5 mm (% en masa)	20	20	20	20	20	20	20
	Óxido de boro (*)	-0,1 mm	1,6					1,0	1
	Óxido de vanadio (*)	-0,1 mm	1,6						0,5
	Óxido de titanio (*)	-0,1 mm		1,6					0,6
	Pentóxido de difosfato (*)	-0,1 mm			1,6				
	Óxido de silicio (*)	-0,1 mm				1,6		0,6	
	Vidrio de borosilicato (*) SiO ₂ = 70, B ₂ O ₃ = 25	-0,1 mm					1,6		
Aglutinante	Resina fenólica (*)	contenido de resina sólida (carbono fijado al 50 %)	5	5	5	5	5	5	5
	Composición química	Contenido de carbono (% en masa)	21,6	21,6	21,6	21,6	21,6	21,6	21,6
		Contenido total de uno o más de los óxidos (*) (% en masa)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
		Contenido total de (CaO + MgO) (% en masa)	77	77	77	77	77	77	77
		Relación en masa de CaO / MgO	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
		Implementación del tratamiento de carbonatación	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
Estado de la microestructura		Contenido de CaCO ₃ (% en masa)	1,0	1,1	1,8	1,2	1,4	1,1	1,2
		Estado del compuesto de CaO con uno o más de los óxidos (*) en cada superficie de las partículas de clinker de dolomita quemada (después de la combustión en una atmósfera no oxidante a 1200 °C)	película capsular	película capsular	película parcial	película capsular	película capsular	película capsular	película capsular
Resultado de la evaluación		Intervalo de grosor (µm)	2 ~ 5	1 ~ 2	1 ~ 2	3 ~ 6	1 ~ 6	2 ~ 5	1 ~ 2
		(1) Prueba de rotación en acero fundido [S] < 40 ppm Velocidad de adherencia (+) / desgaste (-) (µm / min)	-13	-8	-2	-13	-14	-13	-31
		Criterios; Excelente (doble círculo): < ± 5; Bueno (O): < ± 20							
		Acceptable (Δ): ± 21 a ± 35, Inacceptable (x): > ± 36							
	(2) Resistencia a la desagregación 40 °C, 90 % de HR (en aire)	100	62	35	90	28	45	no	73

El número de días hasta el índice de cambio de peso alcanza 101,5	Aceptable (Δ): 3 a 14 días, Inaceptable (X): < 2 días	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉
O: Excelente, Δ: Bueno, X: Malo		☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉

*: % en masa que se añadirá al 100 % en masa de la mezcla de materia prima refractaria

La muestra de la invención que contiene V_2O_5 , TiO_2 , P_2O_5 o SiO_2 , y el ejemplo de la invención que contiene un polvo de vidrio de borosilicato que consiste principalmente en SiO_2 y B_2O_3 , podrían obtener los mismos efectos significativos sobre la resistencia a la desagregación, la resistencia a la adherencia de la alúmina y la resistencia al desgaste como las de la muestra que contiene B_2O_3 . En los casos en que dos o más de los óxidos se usan en combinación, tal como

- 5 la muestra de la invención 16 que contiene una combinación de B_2O_3 y SiO_2 , la muestra de la invención 17 que contiene una combinación de B_2O_3 y TiO_2 , y la muestra de la invención 18 que contiene una combinación de B_2O_3 , V_2O_5 y TiO_2 , también podrían obtenerse los mismos efectos significativos en la resistencia a la desagregación, la resistencia a la adherencia de alúmina y la resistencia al desgaste como las de la muestra que contiene B_2O_3 .
- 10 La tabla 2 muestra que, entre los cinco óxidos: B_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 , P_2O_5 y SiO_2 , B_2O_3 exhibe el mayor efecto sobre la resistencia a la desagregación.

<Ejemplo C>

- 15 En el ejemplo C, se verificaron las influencias del contenido de carbono y del contenido total de CaO y MgO en la composición química del producto refractario. Cada producto refractario se preparó y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo A. En cuanto a la evaluación del producto refractario, se realizó una prueba de resistencia al agrietamiento además de la Prueba de rotación en acero fundido y la prueba de resistencia a la desagregación.
- 20 En la prueba de resistencia al agrietamiento, se aplicó un choque térmico al producto refractario de tal manera que el acero fundido que tiene una temperatura de 1600 °C se vierte en una pieza de prueba de forma cilíndrica que tiene un diámetro interno φ de 80 mm, un diámetro exterior φ de 110 mm y una longitud de 300 mm. El acero fundido se vertió después de precalentar cada pieza de prueba a 1000° C durante un tiempo de sujeción de 1 hora. Después del vertido,
- 25 se observó una apariencia externa de la pieza de prueba y se verificó la presencia o ausencia de grietas cortando la pieza de prueba en una dirección horizontal a un paso de 50 mm. Se determinó que una pieza de prueba que no tenía ninguna grieta era practicable.

En la Tabla 3 se ilustran una proporción de mezcla y una composición de materias primas refractarias y un resultado de la evaluación.

30

TABLA 3

Tabla 3

Materia prima refractaria	Muestra comparativa 5	Muestra de la invención 19	Muestra de la invención 6	Muestra de la invención 20	Muestra de la invención 21	Muestra de la invención 22	Muestra de la invención 23	Muestra comparativa 6	Muestra de la invención 24	Muestra de la invención 25	Muestra de la invención 26	Muestra comparativa 7
clinker de dolomita mayor de 0,1 mm a 1 mm quemada (% en masa)	40,6	41,3	50,0	56,3	59,4	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	40,4	62,5
clinker de dolomita -0,1 mm (% en masa)	8,1	8,3	10,0	11,3	11,9	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	8,1	12,5
clinker de quemada	16,3	16,5	20,0	22,5	23,8	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	16,2	25,0
magnesia	35	33,9	20	10	5	0	0	0	0	0	35,3	0
Grafito	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	0,08	0,1	0,52	5,4	1,6
Óxido de boro (*) -0,1 mm												
contenido de resina												
Resina fenólica (*) sólida (carbono fijado al 50 %)	5	5	5	5	5	5	4	4	4	4	5	2
Contenido de carbono (% en masa)	36,0	35,0	21,6	12,0	7,2	2,4	2,0	2,0	2,0	2,0	35,0	1,0
Contenido total de uno o más de los óxidos (*) (% en masa)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	0,08	0,10	0,50	5,0	1,6
Contenido total de (CaO ± MgO) (% en masa)	62,4	63	77	86	91	96	96,5	98,0	97,9	97,5	60	97,5
Relación en masa de CaO / MgO	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Implementación del tratamiento de carbonatación	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
Contenido de CaCO ₃ (% en masa)	0,8	0,8	1,0	1,1	1,2	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,8	1,3
Estado del compuesto de CaO con uno o más de los óxidos (*) en cada superficie de las partículas de clinker de dolomita quemada (después de la combustión en una atmósfera no oxidante a 1200 °C)	película capsular	película capsular	película capsular	película capsular	película capsular	película capsular	película capsular	película parcial	película capsular	película capsular	película capsular	película capsular
Intervalo de grosor (µm)	2 ~ 5	2 ~ 5	2 ~ 5	2 ~ 5	2 ~ 5	2 ~ 5	2 ~ 5	< 1	1 ~ 1,5	1,5 ~ 2	15 ~ 25	2 ~ 5
(1) Prueba de rotación en acero fundido [S] < 40 ppm	-40	-35	-13	-8	-6	-4	-4	-3	-3	-3	-35	-4
Velocidad de adherencia (+) / desgaste (-) (µm / min)	x	Δ	O	O	O	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	Δ	⊙
Resultado de la evaluación	>120	>120	100	88	80	78	79	< 2	3	8	>120	70
(2) Resistencia a la desagregación 40 °C, 90 % de HR (en aire)	El número de días hasta el índice de cambio de peso alcanza 101,5	El número de días hasta el índice de cambio de peso alcanza 101,5	El número de días hasta el índice de cambio de peso alcanza 101,5	El número de días hasta el índice de cambio de peso alcanza 101,5	El número de días hasta el índice de cambio de peso alcanza 101,5	El número de días hasta el índice de cambio de peso alcanza 101,5	El número de días hasta el índice de cambio de peso alcanza 101,5	El número de días hasta el índice de cambio de peso alcanza 101,5	El número de días hasta el índice de cambio de peso alcanza 101,5	El número de días hasta el índice de cambio de peso alcanza 101,5	El número de días hasta el índice de cambio de peso alcanza 101,5	El número de días hasta el índice de cambio de peso alcanza 101,5

5 En el ejemplo C, el óxido de boro se seleccionó como un ejemplo representativo del grupo de óxido de boro, óxido de vanadio, óxido de titanio, pentóxido de difosfato, óxido de silicio y vidrio de borosilicato, y el contenido de óxido de boro se estableció en un cierto valor (1,5% en masa), un límite superior (5.0% en masa) y un límite inferior (0,1 % en masa). A continuación, la composición se diseñó para permitir el resto del producto refractario de la presente invención, excepto un contenido total de carbono y óxido de boro, para llegar a ser igual a un contenido total de CaO y MgO, cambiando el contenido de carbono.

10 Cada una de la muestra de la invención 6 y las muestras de la invención 19 a 26 en las cuales el contenido total de CaO y MgO está en el intervalo de 60 a 97,9 % en masa, y el contenido de carbono está en el intervalo de 2 a 35 % en masa, es significativamente excelente en cuanto a la resistencia a la desagregación y excelente en cuanto a la adherencia de alúmina/resistencia al desgaste en la prueba de rotación de acero fundido, y resistencia al agrietamiento. La Tabla 3 muestra que hay una tendencia a que el desgaste en la prueba de rotación del acero fundido se haga más grande junto con un aumento en el contenido de carbono.

15 En la muestra de la invención 24 que contiene carbono y óxido de boro en sus cantidades límite bajas, siendo el resto CaO y MgO, la resistencia a la desagregación se mejora significativamente en comparación con las muestras comparativas 1 y 2 ilustradas en la Tabla 1 como composiciones convencionales típicas, aunque hay una tendencia a que la resistencia a la desagregación sea más baja en comparación con otras muestras de la invención.

20 En la muestra comparativa 5 en la que el contenido de carbono es 36 % en masa, el índice en la Prueba de rotación en acero fundido es - 40, que está más allá de ± 35 determinado como un umbral de practicabilidad, es decir, se produce un desgaste grande. En la muestra comparativa 7 en la que el contenido de carbono es 1 % en masa, se produce agrietamiento longitudinal, dando como resultado una pobre resistencia al agrietamiento. A partir de los resultados anteriores, está comprobado que el contenido de carbono debe estar en el intervalo de 2 a 35 % en masa.
 25 De manera similar, está comprobado que, en la muestra de la invención 26 en la que el contenido de óxido de boro se establece en su límite superior de 5,0 % en masa, y el contenido de carbono se establece en su límite superior de 35 % en masa, se pueden obtener excelentes resultados en todos los elementos de evaluación.

30 La Tabla 3 también muestra que el contenido total de CaO y MgO como el resto del producto refractario de la presente invención, excepto la cantidad total de carbono, óxido de boro, óxido de vanadio, óxido de titanio, pentóxido de difosfato, óxido de silicio y vidrio de borosilicato, debe estar en el intervalo de 60 a 97,5 % en masa.

<Ejemplo D>

35 En este ejemplo, se verificó la influencia de una relación de masa de CaO/MgO en la composición química del producto refractario. En el Ejemplo D, el contenido de carbono se fijó al 21,6 % en masa y se cambió la relación CaO/MgO. Cada producto refractario se preparó y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo A.

40 En la Tabla 4 se ilustran una proporción de mezcla y una composición de materias primas refractarias y un resultado de la evaluación.

TABLA 4

Tabla 4

	Muestra comparativa 8	Muestra de la invención 27	Muestra de la invención 28	Muestra de la invención 6	Muestra de la invención 29	Muestra de la invención 30	Muestra de la invención 31	Muestra comparativa 9
Materia prima refractaria								
	clinker de dolomita quemada mayor de 0,1 mm a 1 mm (% en masa)	66,7	58,3	50,0	33,3	16,7	8,3	4,2
	clinker de dolomita quemada -0,1 mm (% en masa)	13,3	11,7	10,0	6,7	3,3	1,7	0,8
	clinker de magnesita mayor de 0,1 mm a 1 mm (% en masa)	3,0	10,0	20,0	40,0	60,0	70,0	75,0
	clinker de calcio							
	Grafito	20	20	20	20	20	20	20
	Óxido de boro (*)	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Aglutinante	Resina fenólica (*)	+5	+5	-1,5	+5	+5	+5	+5
Composición química	Contenido de carbono (% en masa)	21,6	21,6	21,6	21,6	21,6	21,6	21,6
	Contenido total de uno o más de los óxidos (*) (% en masa)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Contenido total de (CaO + MgO) (% en masa)	77	77	77	77	77	77	77
	Relación en masa de CaO / MgO	1,6	1,1	0,8	0,4	0,2	0,1	0,04
	Tratamiento de carbonatación	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si
	Implementación del tratamiento de carbonatación							
	Contenido de CaCO ₃ (% en masa)	1,3	1,2	1,0	0,7	0,4	0,3	0,2
Estado de la microestructura	Estado del compuesto de CaO con uno o más de los óxidos (*) en cada superficie de las partículas de clinker de dolomita quemada (después de la combustión en una atmósfera no oxidante a 1200 °C)	película capsular	película capsular	película capsular	película capsular	película capsular	película capsular	película capsular
Resultado de la evaluación	(1) Prueba de rotación en acero fundido [S] <40 ppm	2 ~ 5	2 ~ 5	2 ~ 5	2 ~ 5	2 ~ 5	2 ~ 5	2 ~ 5
	Velocidad de adherencia (+) / desgaste (-) (µm / min)	x	Δ	O	O	Δ	Δ	x
	(2) Resistencia a la desagregación 40 °C, 90 % de HR (en aire)	84	93	98	>120	>120	>120	>120
	El número de días hasta el índice de cambio de peso alcanza 101,5	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
	(3) Resistencia al agrietamiento, Prueba de vertido de metal fundido (1600 °C) (precalentamiento: 1000 °C)	O	O	O	O	O	O	x
	O: Excelente, Δ: Bueno, x: Malo	x	Δ	O	O	Δ	Δ	x

*: % en masa que se añadirá al 100 % en masa de la mezcla de materia prima refractaria

La Tabla 4 muestra que cada una de la muestra de la invención 6 y las muestras de la invención 27 a 31, en la que la relación CaO/MgO está en el intervalo de 0,1 a 1,5, es significativamente excelente en cuando a la resistencia a la desagregación y excelente en cuando a la adherencia de alúmina/resistencia al desgaste en la Prueba de rotación en acero fundido y la resistencia al agrietamiento.

5 En la muestra comparativa 8, en la que la relación CaO/MgO es 1,6, el índice en la Prueba de rotación en acero fundido es - 36, que está más allá de ± 35 determinado como un umbral de practicabilidad, es decir, se produce un desgaste grande. En la muestra comparativa 9, en la que la relación CaO/MgO es 0,04, el índice en la Prueba de rotación en
10 acero fundido es + 50, que está más allá de ± 35 determinado como un umbral de practicabilidad, es decir, se produce un desgaste grande. Además, se produce agrietamiento, dando como resultado una pobre resistencia al agrietamiento. A partir de los resultados anteriores, está comprobado que la relación CaO/MgO debe estar en el intervalo de 0,1 a 1,5.

<Ejemplo E>

15 En el Ejemplo E, se verificó la influencia del contenido de CaCO₃ en la composición química del producto refractario. Un método para preparar productos refractarios fue básicamente el mismo que el del Ejemplo A. Sin embargo, en el Ejemplo E, el tiempo del tratamiento de carbonatación se modificó para cambiar el contenido de CaCO₃ en el producto refractario. Cada producto refractario obtenido a través del tratamiento de carbonatación se sometió a una prueba de
20 desgasificación, además de la Prueba de rotación en acero fundido y la prueba de resistencia a la desagregación.

En la prueba de desgasificación, en la condición de sumergir una pieza de prueba de forma cilíndrica que tenga un diámetro interno ϕ de 80 mm, un diámetro exterior de 110 mm y una longitud de 300 mm en acero fundido mantenido a 1600 °C, se observó un estado de ebullición a nivel del acero fundido. Una pieza de prueba antes de la inmersión
25 en acero fundido se precalentó a 900 °C durante un tiempo de sujeción de 30 minutos, de conformidad con una condición real (precalentamiento) y luego se sumergió. Se determinó que una pieza de prueba que causaba una ebullición fuerte no era práctica.

En cuanto a la medición del contenido de CaCO₃, se midió una cantidad de gas dióxido de carbono generado durante el calentamiento de una muestra tratada con carbonatación (que no se ha expuesto a una temperatura mayor que la
30 temperatura de descomposición del CaCO₃ (aproximadamente 825 °C)) en una atmósfera no oxidante a 1000 °C y el contenido de CaCO₃ se derivó de la cantidad de dióxido de carbono generado mediante cálculo, porque, si una muestra que ha sufrido calentamiento en una atmósfera no oxidante a 1000 °C se evalúa como en otros componentes, el CaCO₃ ya se ha descompuesto. Como alternativa, es posible emplear una técnica para permitir que una muestra
35 contenida en un recipiente cerrado reaccione con ácido clorhídrico y derivar el contenido de CaCO₃ a partir de una cantidad de dióxido de carbono generado mediante cálculo.

En la Tabla 5 se ilustran una proporción de mezcla y una composición de materias primas refractarias y un resultado de la evaluación.

40 TABLA 5

Tabla 5

		Muestra de la invención 32	Muestra de la invención 6	Muestra de la invención 33	Muestra de la invención 34	Muestra de la invención 35
Materia prima refractaria	clinker de dolomita quemada mayor de 0,1 mm a 1 mm (% en masa)	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
	clinker de dolomita quemada -0,1 mm (% en masa)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
	clinker de magnesita -0,15 mm (% en masa)	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
	Grafito -0,5 mm (% en masa)	20	20	20	20	20
	Óxido de boro (*) -0,1 mm (% en masa que se va a añadir 100 % en masa de la mezcla de materia prima refractaria)	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Aglutinante	Resina fenólica (*) contenido de resina sólida (carbono fijado al 50 %)	+5	+5	+5	+5	+5
Composición química	Contenido de carbono (% en masa)	21,6	21,6	21,6	21,6	21,6
	Contenido total de uno o más de los óxidos (*) (% en masa)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Contenido total de (CaO + MgO) (% en masa)	77	77	77	77	77
	Relación en masa de CaO / MgO	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
	Implementación del tratamiento de carbonatación (h)	0,01	1	3	5	7
Estado de la microestructura	Contenido de carbonatación	0,1	1,0	2,0	2,4	2,5
	Estado del compuesto de CaO con uno o más de los óxidos (*) en cada superficie de las partículas de clinker de dolomita quemada (después de la combustión en una atmósfera no oxidante a 1200 °C)	película capsular	película capsular	película capsular	película capsular	película capsular
Resultado de la evaluación	Intervalo de grosor (µm)	2 ~ 5	2 ~ 5	2 ~ 5	2 ~ 5	2 ~ 5
	(1) Prueba de rotación en acero fundido [S] <40 ppm	-13	-13	-13	-13	-13
	Velocidad de adherencia (+) / desgaste (-) (µm / min)	O	O	O	O	O
	(2) Resistencia a la desagregación 40 °C, 90 % de HR (en días, Bueno (O): 15 a 30 días)	55	100	115	>120	>120
	El número de días hasta el índice de cambio de peso alcanza 101,5	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
	(4) Fenómeno de desgasificación. Inmersión de la pieza de prueba en metal fundido (1600 °C) justo después de precalentar a 900 °C durante 30 minutos Δ: Se produce ebullición O: No se produce ebullición	O	O	O	O	Δ
	O: Excelente, Δ: Bueno, x: Malo	O	O	O	O	O

*: % en masa que se añadirá al 100 % en masa de la mezcla de materia prima refractaria

5 Cada una de la muestra de la invención 6 y las muestras de la invención 32 a 35 es un ejemplo de un producto refractario en el que se produce una película inorgánica de un compuesto de CaO con B₂O₃ a un cierto grosor y luego se produce CaCO₃ en cada superficie de CaO por reacción. La Tabla 5 muestra que la resistencia a la desagregación se mejora significativamente a medida que aumenta el contenido de CaCO₃. Por otro lado, en la muestra de la invención 35, cuando se sumergió en acero fundido mantenido a 1600 °C después de precalentar a 900 °C durante 30 minutos, se produjo un ligero fenómeno de ebullición debido al gas de dióxido de carbono generado por el CaCO₃ no descompuesto. Sin embargo, es un nivel practicable aunque es deseable tomar alguna medida, tal como un aumento en la temperatura de precalentamiento.

10 <Ejemplo F>

En el Ejemplo F, se verificó el efecto de la presencia de una capa de vacío entre cada partícula de clínker de dolomita quemada y una matriz carbonosa.

15 Se cambió el grosor de una capa de vacío alrededor de cada partícula de agregado grueso en una microestructura de un producto refractario que tiene una matriz carbonosa en términos de una relación de un grosor de una capa de vacío que se producirá después de un tratamiento térmico (valor de MS (%)), cambiando el grosor de una capa de pretratamiento en una materia prima, con el fin de comprobar una influencia del valor de MS en una cantidad de expansión térmica.

20 Más específicamente, con el fin de formar una capa de vacío entre cada partícula de clínker dolomita quemada y la matriz carbonosa, una superficie de la partícula de clínker de dolomita quemada se sometió preliminarmente a un tratamiento de hidratación a temperatura ambiente, y el tiempo del tratamiento de hidratación de la superficie se ajustó para formar una pluralidad de capas de pretratamiento (capas de recubrimiento) cada una compuesta de hidróxido que tiene diferentes grosores.

Utilizando clínker de magnesita, se realizó el mismo tratamiento previo.

30 Cada muestra se preparó de la siguiente manera.

Se añade una resina fenólica como aglutinante a una materia prima refractaria (partículas refractarias) de acuerdo con un diseño de cada uno de una pluralidad de tipos de composiciones que comprenden diversas materias primas refractarias con las capas hidratadas que tienen diferentes grosores, y se amasa. A continuación, la mezcla amasada se ajusta para tener una conformabilidad adecuada para la conformación y se somete a la conformación mediante un proceso CIP. La mezcla conformada se somete a un tratamiento de endurecimiento/secado a una temperatura de hasta 300 °C y luego se somete a un tratamiento térmico en una atmósfera no oxidante a 1200 °C. Cuando la temperatura de calentamiento es mayor que la temperatura de descomposición durante el tratamiento térmico, se formará una capa porosa activa sobre la superficie de cada partícula con un grosor proporcional al de la capa hidratada. Posteriormente, mediante la reacción con B₂O₃, la capa porosa se densifica (un volumen de la capa porosa se contrae como resultado de la densificación), de modo que se forme una capa de vacío alrededor de la superficie de la partícula.

45 Cada una de las muestras de la invención 36 a 38 es un ejemplo de un producto refractario obtenido sometiendo a un tratamiento de hidratación la muestra de la invención 21 que contiene óxido de boro en una cantidad de 1,6 % en masa y no se somete a tratamiento de hidratación. La capa de vacío se formó de la manera anterior y el valor de MS se midió mediante el método mencionado anteriormente.

50 Se evaluó el efecto del valor de MS obtenido midiendo una expansión de calor máxima de hasta 1500 °C mediante análisis termomecánico (TMA), además de la Prueba de rotación en acero fundido y la prueba de resistencia a la desagregación.

En la Tabla 6 se ilustran una proporción de mezcla y una composición de materias primas refractarias y un resultado de la evaluación. Además, una fotografía de una microestructura de la muestra de la invención 36 en la Tabla 6 se muestra en la figura 11, en la que la figura 11(a) ilustra la microestructura antes del tratamiento térmico y la figura 11(b) ilustra la microestructura después del tratamiento térmico. En la figura 11, los números de referencia 1, 2 y 3 indican una capa de recubrimiento (capa hidratada), una matriz carbonosa antes del tratamiento térmico y una partícula de clínker de dolomita quemada, respectivamente, y los números de referencia 4, 5 y 6 indican la matriz carbonosa después del tratamiento térmico, una capa de vacío producida después del tratamiento térmico, y una película a base de B₂O₃ producida después del tratamiento térmico, respectivamente.

60 TABLA 6

Tabla 6

		Muestra comparativa 10	Muestra de la invención 21	Muestra de la invención 36	Muestra de la invención 37	Muestra de la invención 38
Materia prima refractaria	clinker de dolomita quemada (*2)	mayor de 0,1 mm a 1 mm (% en masa)	59,4	59,4	59,4	59,4
	clinker de dolomita quemada (*2)	-0,1 mm (% en masa)	11,9	11,9	11,9	11,9
	clinker de magnesita (*2)	-0,15 mm (% en masa)	23,8	23,8	23,8	23,8
	Grafito	-0,5 mm (% en masa)	5	5	5	5
Aglutinante	Grosor de la capa de pretratamiento en la superficie de la materia prima μm	0	0	7	14	16
	Óxido de boro (*)	-0,1 mm	0	1,6	1,6	1,6
	Resina fenólica (*)	contenido de resina sólida (carbono fijado al 50 %)	+5	+5	+5	+5
Composición química	Contenido de carbono (% en masa)	7,3	7,2	7,2	7,2	7,2
	Contenido total de uno o más de los óxidos (*) (% en masa)	0,0	1,5	1,5	1,5	1,5
	Contenido total de (CaO + MgO) (% en masa)	93	91	91	91	91
	Relación en masa de CaO / MgO	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Tratamiento de carbonatación	Implementación del tratamiento de carbonatación	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
	Contenido de CaCO_3 (% en masa)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Estado de la microestructura	Estado del compuesto de CaO con uno o más de los óxidos (*) en cada superficie de las partículas de clinker de dolomita quemada (después de la combustión en una atmósfera no oxidante a 1200 °C)	película capsular	película capsular	película capsular	película capsular	película capsular
	Relación de una capa de vacío entre una partícula gruesa y la matriz carbonosa (valor MS)	2-5	2-5	2-5	2-5	2-5
Resultado de la evaluación	(1) Prueba de rotación en acero fundido [S] <40 ppm	-4	-6	-18	-32	-35
	Velocidad de adherencia (+) desgaste (-) ($\mu\text{m}/\text{min}$)	⊙	○	○	△	△
	(2) Resistencia a la desagregación 40°C, 90 % de HR (en El número de días hasta el índice de cambio de peso alcanza 101,5	1	80	100	95	80
	(5) Expansión térmica máxima hasta 1500 °C (%)	X	⊙	⊙	⊙	⊙
		1,3	1,1	0,4	0,3	0,3
O: Excelente, Δ: Bueno, x: Malo		x	○	○	○	○

*: % en masa que se añadirá al 100 % en masa de la mezcla de materia prima refractaria

La tabla 6 muestra que, en la muestra comparativa 10 que no tiene ni la capa de vacío por el tratamiento de hidratación ni la película a base de óxido de boro (B_2O_3), la resistencia a la desagregación es, obviamente, extremadamente baja (similar a la muestra comparativa 1) y la expansión térmica máxima hasta 1500 °C es tan alta como del 1,3 %, que es similar a la de un material básico típico.

5 La tabla 6 también muestra que, en la muestra de la invención 21 con la película a base de óxido de boro (B_2O_3), aunque está desprovisto de la capa de vacío por el tratamiento de hidratación, se forma una capa de vacío que tiene un valor de MS del 0,1 % mayor que el de la muestra comparativa 10 después del tratamiento térmico y, por lo tanto, la expansión de calor máxima hasta 1500 °C se reduce al 1,1 %. Es decir, la presencia de la película a base de B_2O_3 contribuye ligeramente a la disminución de la expansión térmica.

15 Por otro lado, en las muestras de la invención 36 a 38, la expansión de calor máxima hasta 1500 °C se reduce significativamente, en el que se reduce junto con un aumento en el valor de MS, como se ve en la Tabla 6. Sin embargo, hay una tendencia a que la cantidad de desgaste en la Prueba de rotación en acero fundido aumente junto con un aumento en el valor de MS. Como se observa en la Tabla 6, al menos hasta que el valor de MS alcance el 3,0 %, el índice en la Prueba de rotación en acero fundido no está más allá de ± 35 determinado como un umbral de practicabilidad, es decir, se encuentra en un intervalo permitido.

20 La capa de vacío basada en la hidratación se forma alrededor de la superficie de una partícula hasta un punto que no causa la destrucción de la partícula. Por tanto, en cuanto al grosor de la capa de vacío obtenida, aproximadamente el 3,0 % en términos del valor de MS es un límite superior para permitir que la capa de vacío se forme de forma estable.

25 En el caso de que se utilice un producto refractario que contiene CaO y MgO como material resistente a la adherencia de alúmina de tal manera que esté dispuesto para definir una superficie que se va a someter a contacto con acero fundido, tal como el orificio interno de una boquilla de inmersión y está formado integralmente con un miembro refractario del lado periférico externo que tiene una composición diferente de la del producto refractario que contiene CaO y MgO, tal como material refractario a base de Al_2O_3-C o ZrO_2-C ,

30 es probable que se produzca un problema, tal como el frenado debido a la diferencia de expansión térmica cuando se usa realmente mientras se calienta hasta un nivel de temperatura de acero fundido. En este caso, es una práctica común formar una capa de relajación de tensión entre el producto refractario que contiene CaO y MgO dispuesto para definir una superficie que se va a someter a contacto con acero fundido, tal como el orificio interno de una boquilla de inmersión, y el miembro refractario del lado periférico externo que tiene una composición diferente de la del producto refractario que contiene CaO y MgO, tal como material refractario a base de Al_2O_3-C o ZrO_2-C , (independientemente de si la capa de relajación de tensión se forma o no de manera integral con los productos refractarios).

40 Cuando se mide una expansión térmica durante el calentamiento hasta 1500 °C, una expansión térmica máxima de un material refractario típico a base de Al_2O_3-C o ZrO_2-C es aproximadamente + 0,6 %. Si un producto refractario que tiene una expansión térmica igual o menor que la de un material refractario típico a base de Al_2O_3-C o ZrO_2-C que se va a disponer en un lado periférico exterior está dispuesto en un lado del orificio interior, las roturas debidas a la diferencia de expansión térmica o similares pueden evitarse incluso en una boquilla de colada (tal como una boquilla de inmersión) que tiene una estructura integral.

45 En el producto refractario de la presente invención que tiene una expansión térmica disminuida por la capa de vacío, la máxima expansión térmica hasta 1500 °C es de 0,4 % o menos. Por tanto, el producto refractario de la presente invención puede usarse suficientemente en una boquilla de colada (tal como una boquilla de inmersión) que tiene una estructura integral como se ha mencionado anteriormente. Es decir, el producto refractario de baja expansión de la presente invención permite que se forme una amplia gama de artículos, tales como una boquilla de inmersión, diferentes en material y/o estructura, en una estructura multicapa.

50 La técnica para el producto refractario de baja expansión de la presente invención se puede aplicar generalmente a productos refractarios para la fabricación de acero y productos refractarios para colada continua.

<Ejemplo G>

55 En el Ejemplo G, se verificó un efecto de la composición del producto refractario que contiene uno o más seleccionados del grupo que consiste en SiC, Si_3N_4 , ZrO_2 y Si metálico, siendo el resto los componentes descritos en la sección (1) de [SOLUCIÓN AL PROBLEMA TÉCNICO].

60 Cada muestra se preparó y evaluó de la misma manera que en los Ejemplos A a F. Sin embargo, en la prueba de rotación de acero fundido, se utilizó acero fundido que tenía una concentración de azufre en acero fundido ajustada en el intervalo de 100 a 200 ppm y se usó una concentración de oxígeno en acero fundido ajustada a 20 ppm o menos (en los Ejemplos A a F, la concentración de azufre en acero fundido y la concentración de oxígeno en el acero fundido en el ensayo de rotación de acero fundido se establece en menos de 50 ppm o menos y 20 ppm o menos, respectivamente).

65

5 una parte fundamental a la que se incorpora uno o más de SiC, Si₃N₄, ZrO₂ y Si metálico, es decir, el resto de la composición del producto refractario de la presente invención, excepto estos componentes, consiste en la composición de la muestra de la invención 6 (en lo sucesivo denominada "composición refractaria fundamental"). Uno o más de SiC, Si₃N₄, ZrO₂ y Si metálico se mezclaron con una mezcla de materia prima de la composición refractaria fundamental de tal manera que el contenido de cada uno de los componentes con respecto al 100 % en masa de la composición refractaria fundamental sea igual o inferior al límite superior mencionado anteriormente y cada muestra se preparó de la misma manera que se ha descrito anteriormente.

10 Una proporción de mezcla, una composición química y un resultado de la evaluación se ilustran en la Tabla 7.

TABLA 7

Tabla 7

	Muestra de la invención 39	Muestra de la invención 40	Comparativo muestra 11	Muestra de la invención 41	Muestra de la invención 42	Muestra de la invención 43	Muestra de la invención 44	Muestra de la invención 45	Muestra de la invención 46
Materia prima refractaria									
clinker de dolomita mayor de 0,1 mm a 1 mm (% quemada en masa)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
clinker de dolomita -0,1 mm quemada	10	10	10	10	10	10	10	10	10
clinker de magnesita -0,15 mm	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Grafito -0,5 mm	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Óxido de boro (*) -0,1 mm	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Óxido de silicio (*) -0,1 mm			11,6						
SiC -0,1 mm	0,5	11,6		26	29,4			26,7	27,8
Si ₃ N ₄ -0,1 mm						26			
ZrO ₂ -0,1 mm									7,2
Si metálico -0,1 mm							2,1	2,7	
Resina fenólica (*) contenido de resina sólida (carbono fijado al 50 %)	+5	+5	+5	+5	+5	+5	+5	+5	+5
Composición química									
Contenido de carbono (% en masa)	21,5	19,4	19,4	17,3	16,9	17,3	21,2	16,9	16,2
Contenido total de uno o más de los óxidos (*) (% en masa)	1,5	1,4	11,4	1,2	1,2	1,2	1,5	1,2	1,2
Contenido total de (CaO + MgO) (% en masa)	76	69	77	61	60	61	75	60	57,5
SiC (% en masa)	0,5	10,0		20,0	22,0	0,0	0,0	20,0	20,0
SiO ₂ (% en masa)			10,0						
Si 3 N 4 (% en masa)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	20,0	0,0	0,0	0,0
ZrO ₂ (% en masa)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0
Si metálico (% en masa)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	2,0	0,0
Relación en masa de CaO / MgO	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Tratamiento de carbonatación	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si
Implementación del tratamiento de carbonatación	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si
Estado de la microestructura	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Estado del compuesto de CaO con uno o más de los óxidos (*) en cada superficie de las partículas de clinker de dolomita quemada (después de la combustión en una atmósfera no oxidante a 1200 °C)	película capsular	película capsular	película capsular, muchas grietas	película capsular	película capsular	película capsular	película capsular	película capsular	película capsular
Resultado de la evaluación	25 ppm	-5	-40	-30	-35	-15	-15	-28	-3
	Intervalo de grosor (µm)	2 ~ 5	30 ~ 40	2 ~ 5	2 ~ 5	2 ~ 5	2 ~ 5	2 ~ 5	2 ~ 5
(1) Prueba de rotación en acero fundido [S]	ppm								
	Criterios: Excelente (doble círculo): < ± 5, Bueno (O): < ± 20								

	Muestra de la invención 39	Muestra de la invención 40	Comparativo muestra 11	Muestra de la invención 41	Muestra de la invención 42	Muestra de la invención 43	Muestra de la invención 44	Muestra de la invención 45	Muestra de la invención 46
Velocidad de adherencia (+) /desgaste (-) (μm /min)	Δ	\odot	x	Δ	Δ	O	O	Δ	\odot
(2) Resistencia a la desagregación a 40 °C, 90 % de HR (en aire)	>100	>100	15	>100	>100	>100	>100	>100	>100
El número de días hasta el índice de cambio de peso alcanza 101,5	\odot	\odot	O	\odot	\odot	\odot	\odot	\odot	\odot
O: Excelente, Δ : Bueno, x: Malo	Δ	O	x	O	O	O	O	O	O

Cada una de las muestras de la invención 39 a 41 es un ejemplo de un producto refractario que contiene SiO₂ en una cantidad de 0,5 a 20 % en masa. En la prueba de rotación de acero fundido, debido a la influencia de una concentración de azufre en acero fundido, incluso en la muestra de la invención 39 que contiene SiO₂ en una cantidad de 0,5 % en masa, se observa una tendencia de adherencia de alúmina, aunque se encuentra en un intervalo práctico para la operación de colada. En la muestra de la invención 40 que contiene SiO₂ en una cantidad de 10 % en masa, se elimina la adherencia de alúmina y se observa una ligera tendencia al desgaste. En la muestra de la invención 41 que contiene SiO₂ en una cantidad de 20 % en masa, se observa una tendencia significativa al desgaste. En la muestra de la invención 42 que contiene SiO₂ en una cantidad de 22 % en masa, se observa una tendencia hacia un mayor aumento del desgaste. Esto muestra que, incluso cuando la concentración de azufre en el acero fundido es tan alta como de 100 a 200 ppm, la incorporación de SiC hace posible obtener un efecto de supresión significativa de la adherencia de alúmina sobre una superficie del producto refractario. Este resultado muestra que el SiC está contenido preferiblemente en una cantidad de 20 % en masa o menos.

La muestra de la invención 43, la muestra de la invención 44, la muestra de la invención 45 y la muestra de la invención 46 son, respectivamente, un ejemplo de un producto refractario que contiene Si₃N₄ en lugar de SiC, un ejemplo de un producto refractario que contiene Si metálico en lugar de SiC, un ejemplo de un producto refractario que contiene Si metálico además de SiC, y un ejemplo de un producto refractario que contiene ZrO₂ además de SiC. En cualquiera de SiC, Si₃N₄ y Si metálico, se puede obtener un efecto de supresión significativa de la adherencia de alúmina sobre una superficie del producto refractario, aunque el efecto es menor que el de SiC, como se ve en la Tabla 7.

A partir de los resultados anteriores, está comprobado que SiC, Si₃N₄ o Si metálico exhibe una función similar. También se ha demostrado que incluso si estos componentes coexisten juntos, nunca inducen una reacción peculiar entre sí y, por lo tanto, el Si₃N₄ o el Si metálico se pueden usar en combinación con un componente de SiC. En tal combinación, un límite superior como un contenido total de la combinación llega a ser más alto que un límite superior en un producto refractario que usa solo un componente de SiC. Sin embargo, es probable que un contenido excesivo de estos componentes cause un deterioro en la estabilidad del producto refractario como un cuerpo estructural. Por tanto, un total de sus respectivos límites superiores se establece, preferiblemente, en 22 % en masa o menos.

La muestra de la invención 46 es un ejemplo de un producto refractario obtenido incorporando un componente de ZrO₂ en un producto refractario que contiene SiC en un límite superior del 20 % en masa. Específicamente, es un ejemplo de un producto refractario obtenido incorporando un componente de ZrO₂ en una cantidad de 5 % en masa, en la muestra de la invención 41 que contiene SiC en un límite superior de 20 % en masa. En la muestra de la invención 41, el índice de la cantidad de desgaste en la Prueba de rotación en acero fundido es 30, mientras que, en la muestra de la invención 46, el desgaste se reduce drásticamente a un valor de índice de 3. Esto muestra que la presencia de un componente de ZrO₂ permite aumentar la viscosidad de una microestructura alrededor de una superficie del producto refractario que tiene un punto de fusión reducido en asociación con inclusiones en acero fundido para mejorar de forma eficaz la estabilidad de la microestructura.

La muestra comparativa 11 es un ejemplo de un producto refractario obtenido por 10 % en masa de SiC que se reemplaza por 10 % en masa de SiO₂. La tabla 7 muestra que una película generada en cada superficie de CaO se vuelve más gruesa, causando deterioro en la resistencia a la desagregación y aumenta la cantidad de desgaste en la prueba de rotación de acero fundido, supuestamente debido a la disminución del punto de fusión.

A continuación, se preparó una boquilla utilizando la muestra de la invención 40 como un miembro refractario del cuerpo de la boquilla (22) (tubo exterior) en el lado de una superficie de inmersión de acero fundido y utilizando la muestra de la invención 17 como un miembro refractario interno del lado del orificio (20), en la estructura de boquilla de colada ilustrada en la figura 3(a). El miembro refractario del cuerpo de la boquilla (22) y la porción de la línea de polvo (21) se moldearon integralmente mediante un proceso CIP, usando un material refractario que comprende 60 % en masa de Al₂O₃, 15 % en masa de SiO₂ y 25 % en masa de carbono, y un material refractario que comprende 82 % en masa de ZrO₂, 4 % en masa de CaO y 14 % en masa de carbono, respectivamente, y un cuerpo conformado resultante se sometió a secado, combustión y mecanizado para preparar una boquilla de inmersión. En este proceso, se utilizaron dos tipos de materiales como la capa (23) entre la capa refractaria interior del lado interior y la capa refractaria del cuerpo de la boquilla. En un tipo de boquilla de inmersión, una lámina carbonosa que comprendía 98 % en masa de carbono y que tenía un grosor de 0,5 mm se dispuso como material para la capa (23) antes del moldeo y se moldeó integralmente con la capa refractaria del cuerpo de la boquilla. Otro tipo de boquilla de inmersión se preparó mediante: formando una capa refractaria (20) del lado interior del orificio en forma de manguito utilizando el producto refractario de la muestra de la invención 17; sometiendo la capa refractaria interna del lado del orificio (20) a un tratamiento térmico; e instalando integralmente la capa refractaria del lado del orificio interior (20) en la capa refractaria del cuerpo de la boquilla (22) preparada por separado y al mismo tiempo. El mortero utilizado en este proceso fue un material (23) que comprende 76 % en masa de MgO, 16 % en masa de Al₂O₃ y 8 % en masa de carbono. El mortero se ajustó para rellenar un espacio de 2 mm definido entre la capa refractaria del lado del orificio interno con forma de manguito (20) y la capa refractaria del cuerpo de la boquilla (22, 21) y se sometió a un tratamiento térmico para integrar las capas entre sí.

Cada uno de los dos tipos de boquillas de inmersión se sometió a una operación de colada continua real para el acero fundido (acero calmado al aluminio) y se usó durante 10 ciclos térmicos. Como resultado de ello, ambas boquillas de

- inmersión estaban libres de daños o similares debido a la desagregación. Ambas boquillas de inmersión también estaban libres de roturas durante el precalentamiento y la fundición (principalmente debido al choque térmico). Además, después de la finalización de la colada, se verificó y evaluó una velocidad de adherencia/desgaste del aluminio (promedio) en una porción de orificio interior y una porción de puerto de descarga en cada una de las boquillas de inmersión. En la presente evaluación, la velocidad de adherencia/desgaste del aluminio fue de - 4 $\mu\text{m}/\text{min}$ (menos indica desgaste), es decir, se pudo obtener un excelente resultado sin ninguna adherencia de alúmina. Por consiguiente, se pudo obtener un resultado en el que un flujo de acero fundido dentro de un molde de colada durante la fundición se volvió significativamente más estable.
- 10 Por otro lado, en una boquilla de inmersión convencional desprovista del producto refractario de la presente invención (se hicieron un miembro refractario del cuerpo de boquilla (22) y una porción de línea de polvo (21), respectivamente, de un material refractario que comprende 60 % en masa de Al_2O_3 , 15 % en masa de SiO_2 y 25 % en masa de carbono, y un material refractario que comprende 82 % en masa de ZrO_2 , 4 % en masa de CaO y 14 % en masa de carbono), la velocidad de adherencia/desgaste de aluminio (promedio) fue de + 55 $\mu\text{m}/\text{min}$, es decir, la adherencia de alúmina se produjo en una porción de orificio interior y una porción del puerto de descarga de la misma, y se observó un flujo sesgado en un molde de colada durante la colada.

EXPLICACIÓN DE LOS CÓDIGOS

- 20 1: capa de recubrimiento (capa hidratada)
 2: matriz carbonosa antes del tratamiento térmico
 3: partícula de clínker de dolomita quemada
 4: matriz carbonosa después del tratamiento térmico
 5: capa de vacío producida después del tratamiento térmico
- 25 6: película a base de B_2O_3 producida después del tratamiento térmico
 10: pieza de prueba
 10a: borde
 11: soporte
 12: crisol
- 30 13: acero fundido
 14: horno de inducción de alta frecuencia
 20: material refractario de la presente invención
 21: material de la línea de polvo (segunda capa refractaria)
 22: material del cuerpo de la boquilla (segunda capa refractaria)
- 35 22G: material del cuerpo de la boquilla (miembro refractario permeable a los gases) 22S: espacio (paso de gas, acumulador de gas)
 23: capa en forma de lámina o capa de mortero
 A: boquilla superior
 B: placa de boquilla deslizante
- 40 C: boquilla inferior
 P: boquilla larga
 E: tapón largo
 F: boquilla de inmersión
 G: material de revestimiento refractario
- 45

REIVINDICACIONES

1. Un producto refractario que comprende partículas refractarias que contienen componentes de CaO y partículas refractarias que contienen componentes de MgO,
 5 conteniendo el producto refractario, en términos de una composición química medida después de que se haya sometido a calentamiento en una atmósfera no oxidante a 1000 °C, uno o más óxidos seleccionados del grupo que consiste en B₂O₃, TiO₂, V₂O₅, P₂O₅ y SiO₂ en una cantidad total del 0,1 al 5,0 % en masa, y carbono libre en una cantidad del 2 al 35 % en masa, incluyendo el resto CaO y MgO cuya relación de masa (CaO/MgO) está en el intervalo de 0,1 a 1,5, y en donde,
 10 en la observación microscópica realizada a temperatura ambiente en una muestra del producto refractario que se ha sometido a calentamiento en una atmósfera no oxidante a 1000 °C, una película inorgánica compuesta de CaO y uno o más óxidos seleccionados del grupo que consiste en B₂O₃, TiO₂, V₂O₅, P₂O₅ y SiO₂ se forma en al menos cada superficie de CaO de las partículas refractarias que contienen componentes de CaO,
 15 con un grosor de 0,1 a 25 µm.
2. El producto refractario como se define en la reivindicación 1, que contiene carbonato de calcio (CaCO₃) en una cantidad del 0,1 a menos del 2,5 % en masa, en un estado en el que el producto refractario no ha sufrido un tratamiento térmico a una temperatura igual o superior a la temperatura de descomposición del CaCO₃.
 20
3. El producto refractario como se define en las reivindicaciones 1 o 2, en el que, en un campo visual de observación microscópica durante la observación microscópica realizada a temperatura ambiente en una muestra del producto refractario que se ha sometido a calentamiento en una atmósfera no oxidante a 1000 °C, un grosor total de espacios vacíos (5) ubicados en lados opuestos de una de tamaño máximo de una pluralidad de partículas refractarias (3), cada una de las cuales contiene uno o ambos de un componente de CaO y un componente de MgO y en una interfaz entre la partícula refractaria de tamaño máximo y una matriz carbonosa (4), está en un intervalo del 0,1 al 3,0 % del tamaño de partícula de la partícula refractaria de tamaño máximo.
4. El producto refractario como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que además contiene uno o más seleccionados del grupo que consiste en SiC, Si₃N₄, ZrO₂ y Si metálico, en donde, en el supuesto de que los contenidos respectivos de SiC, Si₃N₄, ZrO₂ y Si metálico se determinan en términos de una composición química medida después de que el producto refractario haya sufrido un calentamiento en una atmósfera no oxidante a 1000 °C:
 30 en el caso de seleccionar SiC y/o Si₃N₄, uno o ambos están contenidos en una cantidad del 20 % en masa o menos, individualmente o en total;
 en el caso de seleccionar ZrO₂, está contenido en una cantidad del 5 % en masa o menos; y
 en el caso de seleccionar Si metálico, está contenido en una cantidad del 2 % en masa o menos.
5. Una boquilla de colada que comprende el producto refractario como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, estando dispuesto el producto refractario en una parte o la totalidad de una región que se va a someter a un contacto con acero fundido, en forma de una sola capa con un grosor que va desde una superficie de contacto con acero fundido hasta una superficie posterior opuesta a la misma.
6. Una boquilla de colada formada en una estructura multicapa que comprende:
 45 una primera capa refractaria dispuesta para definir una parte o la totalidad de una superficie que se va a someter a un contacto con acero fundido, estando la primera capa refractaria compuesta por el producto refractario como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4; y
 50 una segunda capa refractaria dispuesta en el lado de una superficie posterior de la primera capa refractaria, teniendo la segunda capa refractaria una composición diferente de la de la primera capa refractaria, en donde las capas refractarias primera y segunda están integradas juntas en relación de contacto directo entre sí.
7. Una boquilla de colada formada en una estructura multicapa que comprende:
 55 una primera capa refractaria dispuesta para definir una parte o la totalidad de una superficie que se va a someter a un contacto con acero fundido, estando la primera capa refractaria compuesta por el producto refractario como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4;
 60 una segunda capa refractaria dispuesta en el lado de una superficie posterior de la primera capa refractaria, teniendo la segunda capa refractaria una composición diferente de la de la primera capa refractaria; y
 una tercera capa en forma de lámina dispuesta entre la primera capa refractaria y la segunda capa refractaria, conteniendo la tercera capa carbono en una cantidad del 90 % en masa o más y teniendo un grosor de 0,1 a 3 mm,
 65 en donde la primera capa refractaria y la segunda capa refractaria están formadas en una estructura integral en relación sin contacto entre sí.

8. Una boquilla de colada formada en una estructura multicapa que comprende:

una primera capa refractaria dispuesta para definir una parte o la totalidad de una superficie que se va a someter a un contacto con acero fundido, estando la primera capa refractaria compuesta por el producto refractario como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4; y

5 una segunda capa refractaria dispuesta en el lado de una superficie posterior de la primera capa refractaria, teniendo la segunda capa refractaria una composición diferente de la de la primera capa refractaria, en donde la primera capa refractaria y la segunda capa refractaria están unidas entre sí por una capa de mortero que contiene un óxido ácido tal como Al_2O_3 o SiO_2 ,

10 en una cantidad del 20 % en masa o menos y teniendo un grosor de 0,1 a 3 mm, de modo que la primera capa refractaria y la segunda capa refractaria están retenidas en una relación de no contacto entre sí.

15 9. La boquilla de colada como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, que comprende una capa adicional compuesta de un miembro refractario de inyección de gas y provista en una parte de una porción de orificio interior.

Fig. 1A

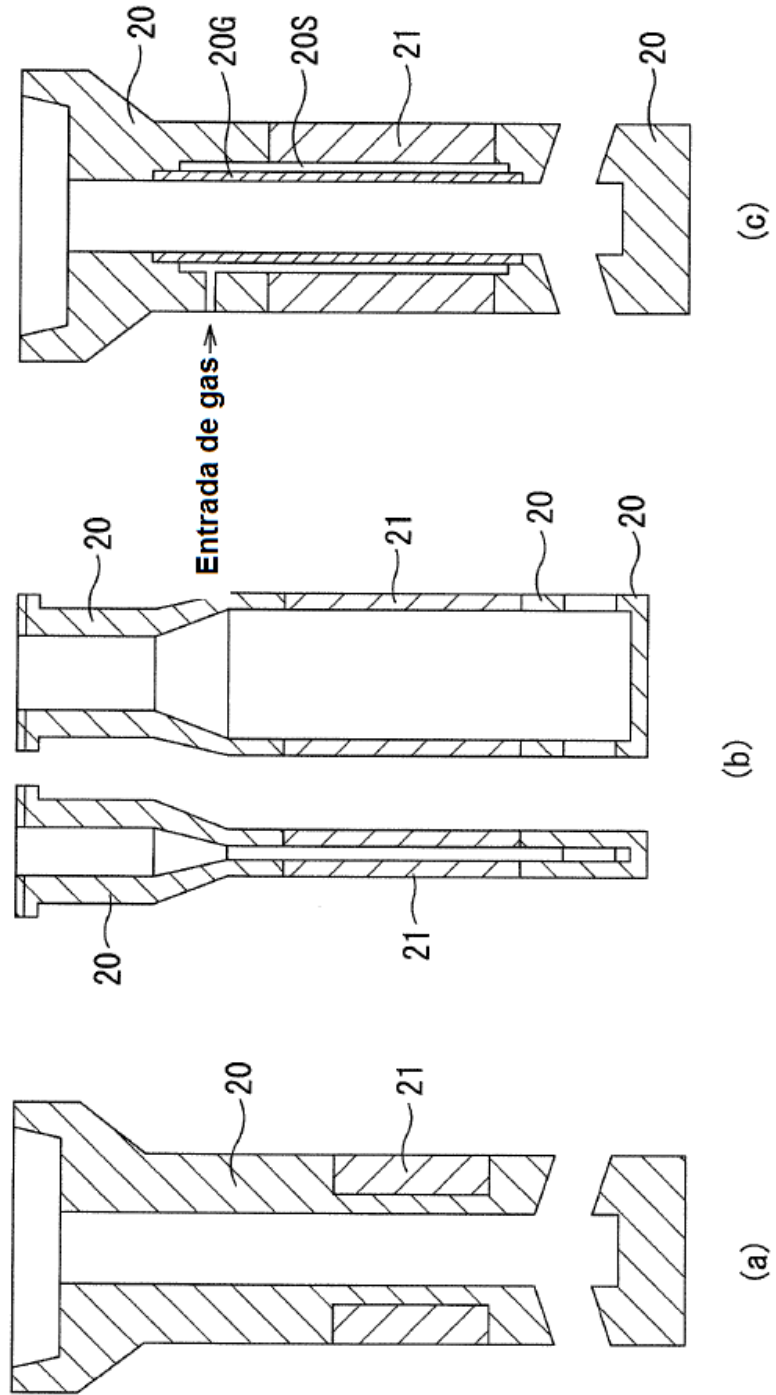


Fig. 1B

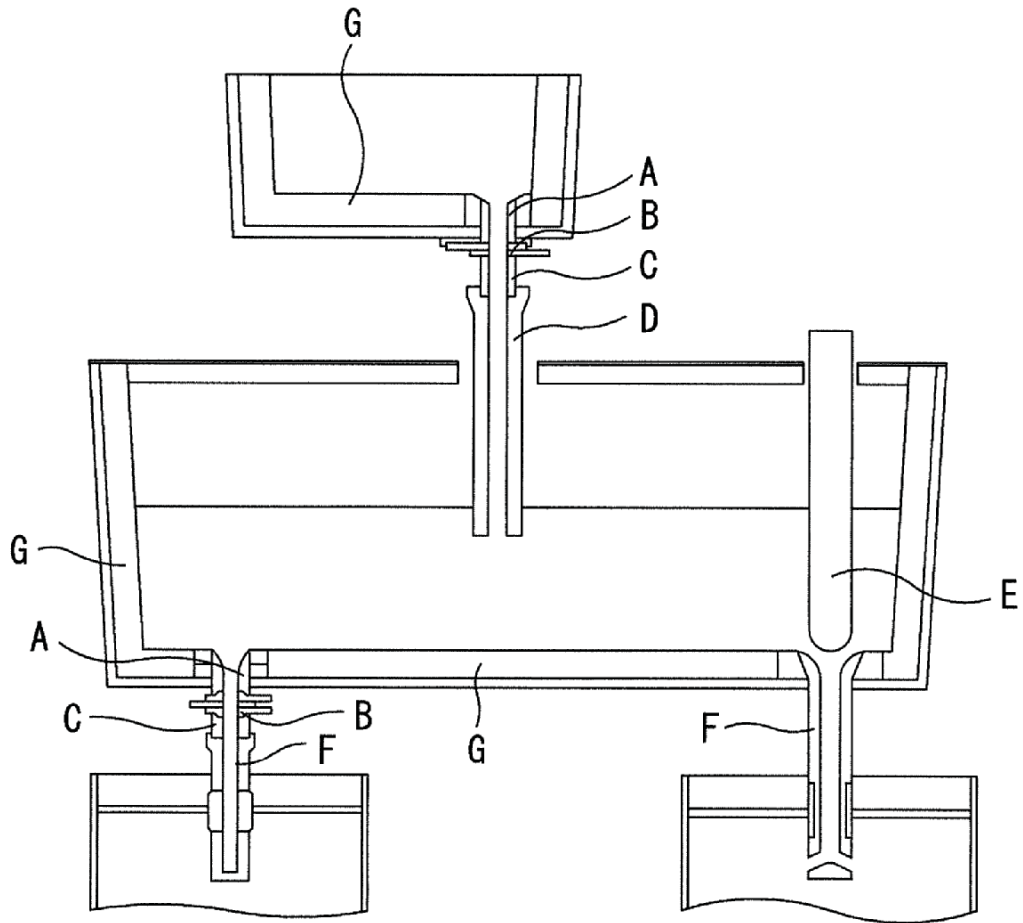


Fig. 2

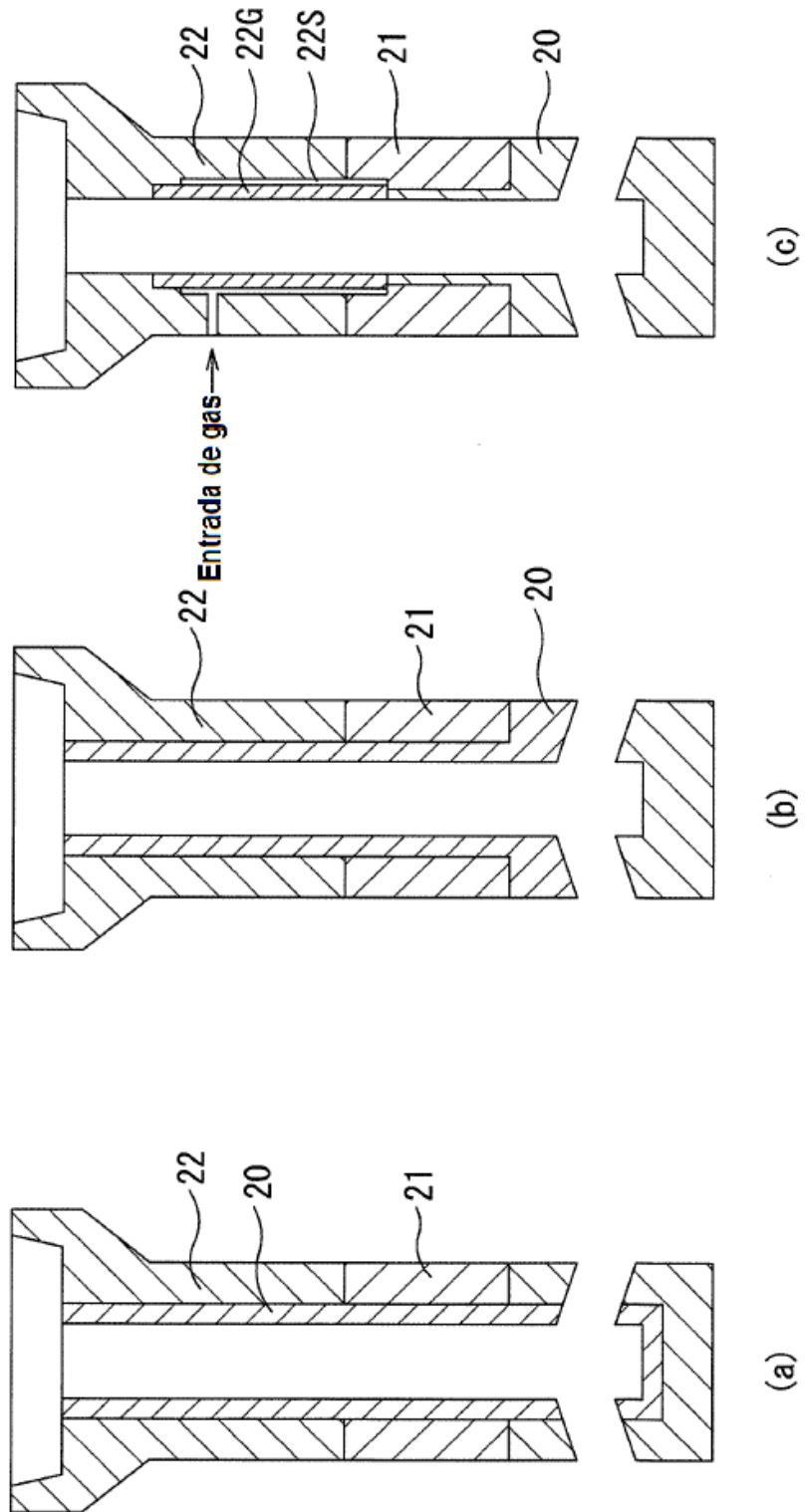


Fig. 3

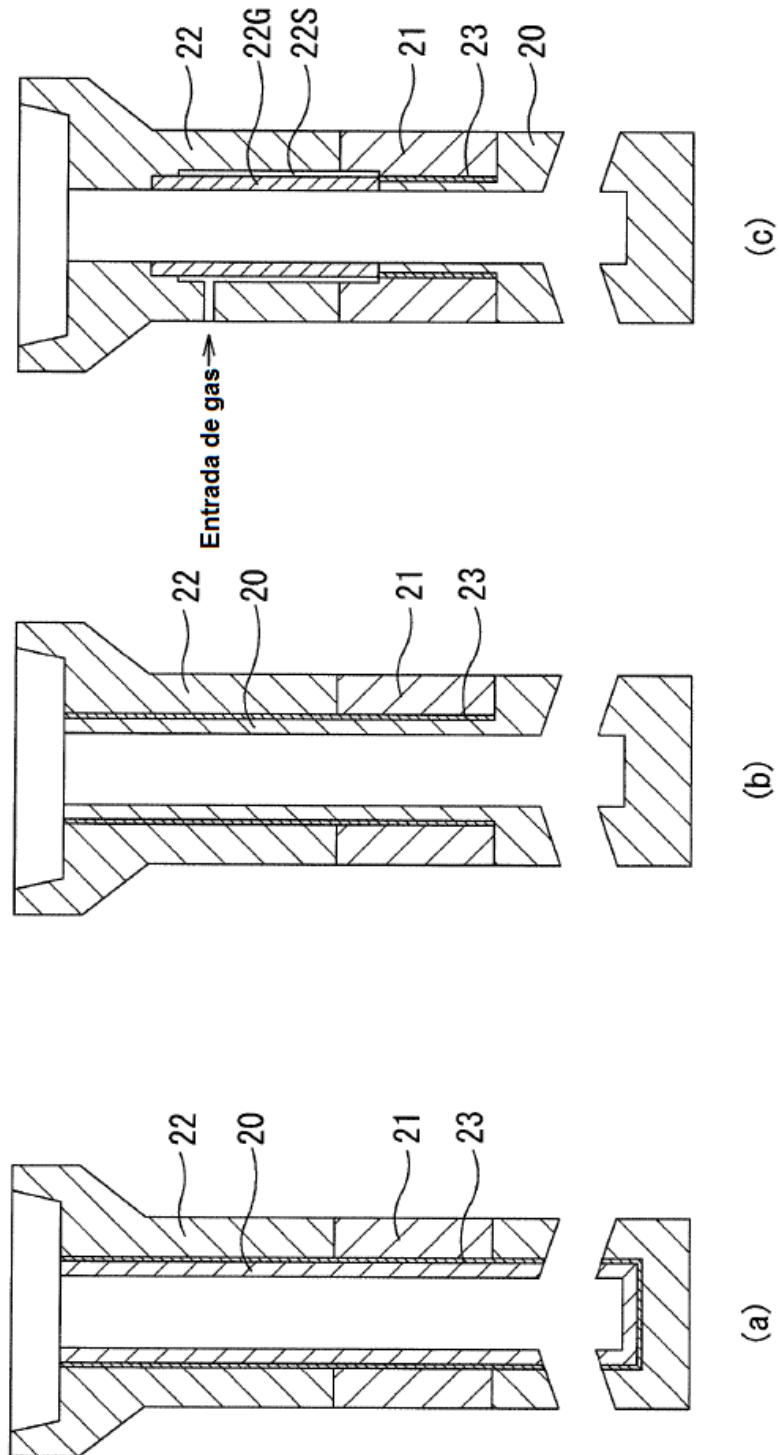


Fig. 4

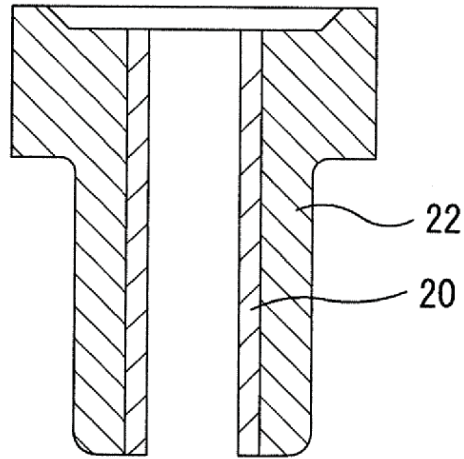


Fig. 5

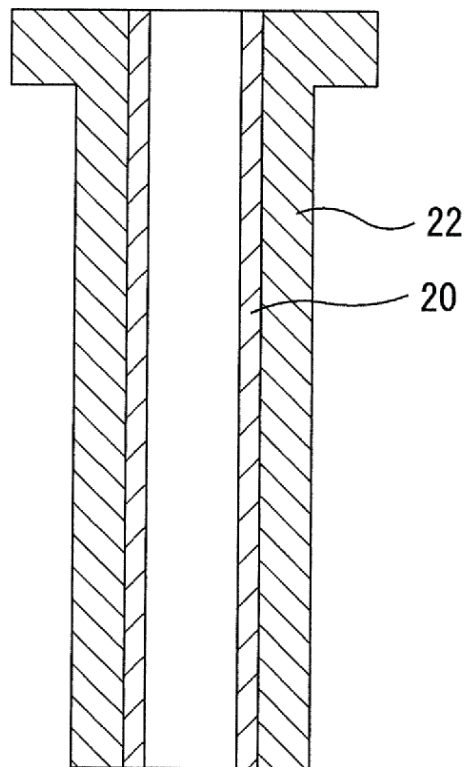


Fig. 6

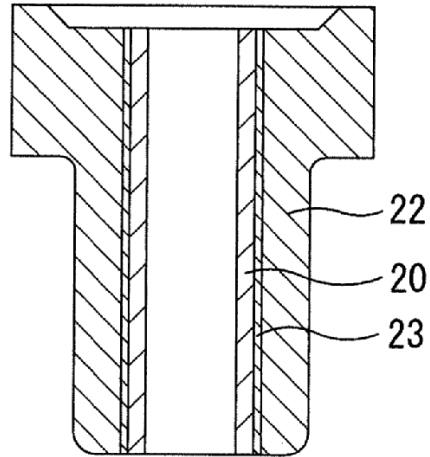


Fig. 7

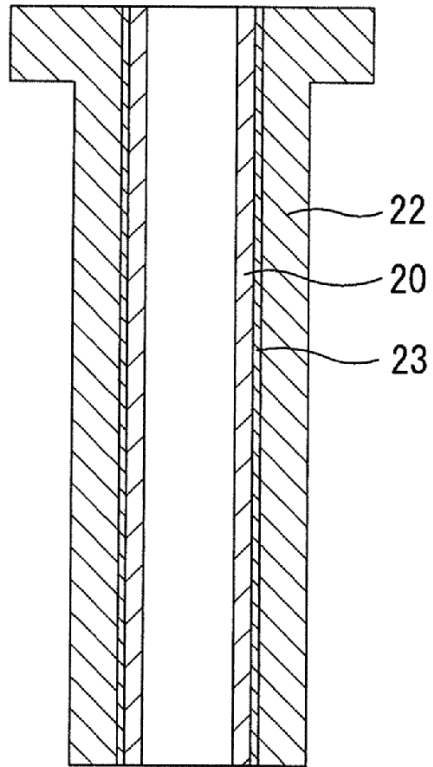


Fig. 8

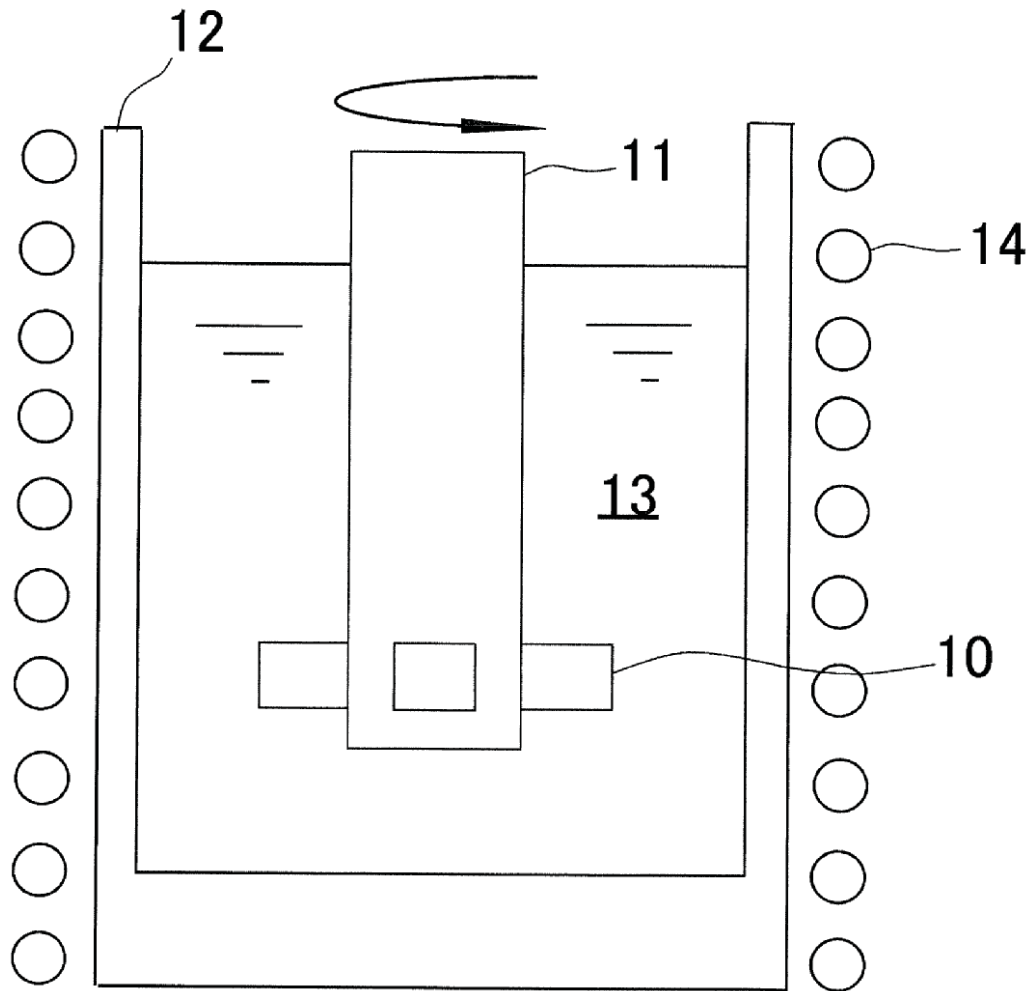


Fig. 9

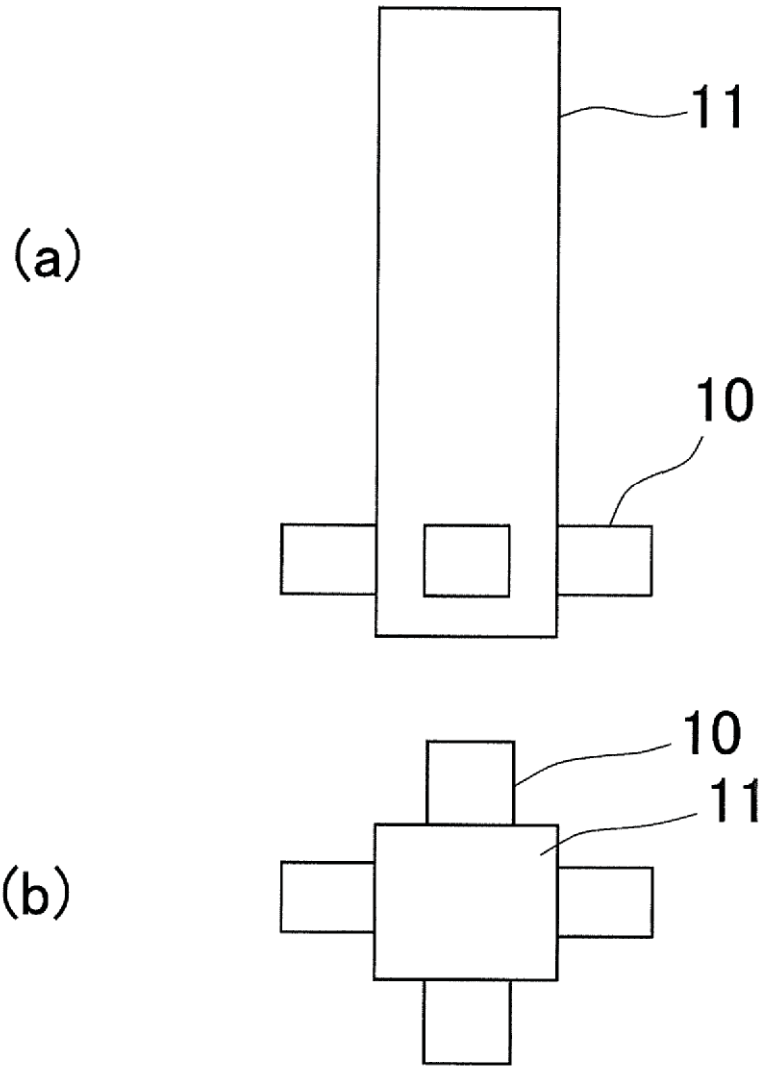


Fig. 10

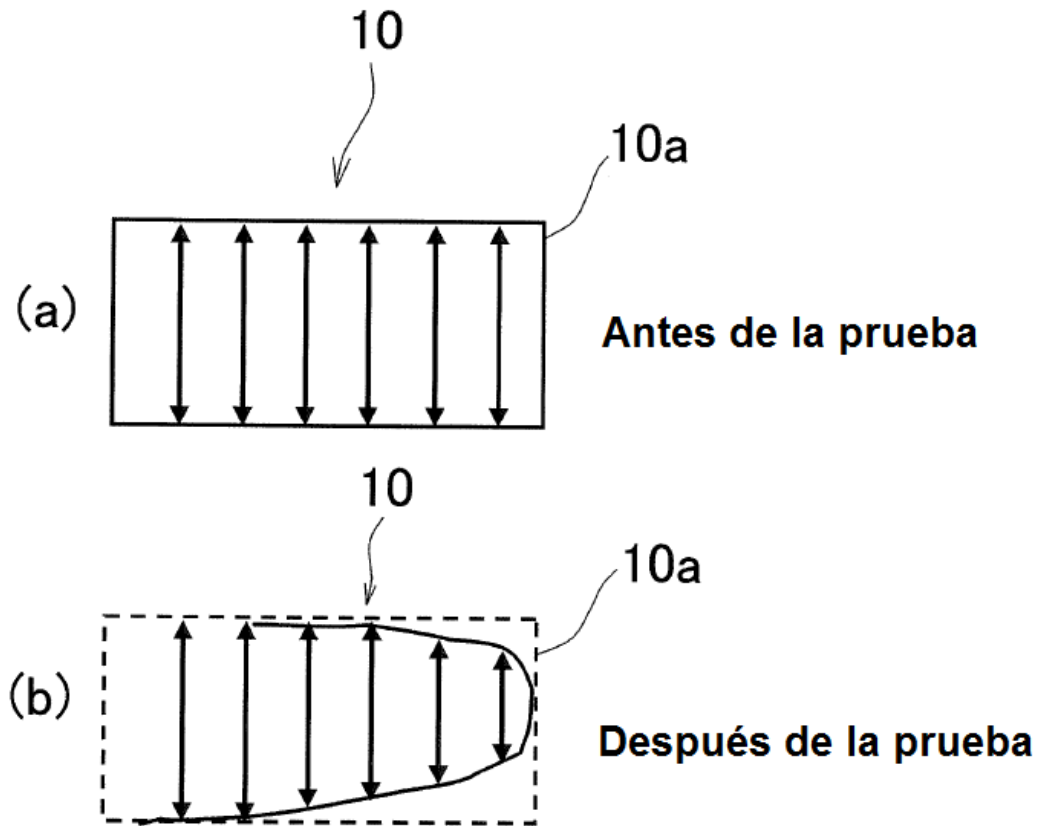


Fig. 11

