

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 785 524**

51 Int. Cl.:

C04B 35/66 (2006.01)

F27D 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2016 PCT/JP2016/078806**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.04.2017 WO17057566**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2016 E 16851737 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 3357895**

54 Título: **Material refractario monolítico**

30 Prioridad:

29.09.2015 JP 2015191739

15.09.2016 JP 2016180517

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

07.10.2020

73 Titular/es:

NIPPON STEEL CORPORATION (100.0%)
6-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku
Tokyo, JP

72 Inventor/es:

MATSUI, TSUYOSHI;
GODA, KOJI;
KOYAMA, ATSUNORI;
SADATOMI, YOSHITAKA y
NAKAMICHI, TSUBASA

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 785 524 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

Material refractario monolítico

5 [Campo técnico de la invención]

La presente invención se refiere a un material refractario monolítico usado principalmente en el equipo de procesamiento de fabricación del acero.

10 [Técnica relacionada]

En el equipo de procesamiento de fabricación del acero, se usa frecuentemente un material refractario monolítico basado en alúmina-magnesia o alúmina-espínela usado como material refractario que entra en contacto con el acero o la escoria fundidos, y se usa generalmente cemento aluminoso para el material de unión del material refractario monolítico. En estos materiales refractarios monolíticos, tras amasarse con agua, se transmite una forma predeterminada al anterior mediante un método de trabajo en colada y los iones Ca^{2+} y $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ se precipitan y depositan desde el cemento aluminoso del material de unión durante el endurecimiento para formar un hidrato. En estos materiales refractarios monolíticos, se desarrolla la resistencia necesaria como estructura. Además, debido a que los iones Ca^{2+} e iones $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ precipitados a partir del cemento aluminoso producen polvo ultrafino que se aglomera, también aparece resistencia debido a la aglomeración. El cemento aluminoso general contiene $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CaO-2Al}_2\text{O}_3$ como componentes principales. Algo del cemento aluminoso contiene también $12\text{CaO-7Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 , o similares. Los iones Ca^{2+} y los iones $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ precipitan a partir de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-2Al}_2\text{O}_3$, y $12\text{CaO-7Al}_2\text{O}_3$.

De esta forma, el cemento aluminoso es una importante materia prima para transmitir resistencia al material refractario monolítico. Sin embargo, debido a que el cemento aluminoso tiene un mayor contenido de CaO , el cemento aluminoso reacciona con otras materias primas del material refractario monolítico y la escoria generada en el proceso de fabricación del acero para formar un producto de bajo punto de fusión. Por lo tanto, existe una desventaja de deteriorar la resistencia a la corrosión del material refractario monolítico debido a la escoria.

Por lo tanto, se propone un material refractario monolítico endurecido por reacción de magnesia con sal metálica polivalente de ácido oxicarboxílico sin usar el cemento aluminoso divulgado en el Documento de patente 1 o un material refractario monolítico que utiliza $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ divulgado en el Documento de patente 2 como material de unión.

35 [Documento de la técnica anterior]**[Documento de patente]**

[Documento de Patente 1] Solicitud de Patente Japonesa no examinada, Primera Publicación n.º H11-130550
[Documento de Patente 2] Solicitud de Patente Japonesa no examinada, Primera Publicación n.º 2008-290934

[Divulgación de la invención]**[Problemas a resolver por la invención]**

En el material refractario monolítico endurecido por reacción de la magnesia con una sal metálica polivalente de ácido oxicarboxílico divulgada en el Documento de patente 1, los iones Mg^{2+} precipitados a partir de una materia prima de magnesia reaccionan con una sal metálica polivalente de ácido oxicarboxílico para gelificar, formando de esta forma una porción de unión. Por lo tanto, para obtener un estado suficientemente endurecido, se debe usar una materia prima de magnesia extremadamente fina y cáustica. Cuando no se usa una materia prima de magnesia extremadamente fina y cáustica, como la velocidad de precipitación de los iones Mg^{2+} es lenta, en el material refractario monolítico, el desarrollo de resistencia es extremadamente lento y la resistencia resulta baja. Por otra parte, la materia prima de magnesia extremadamente fina y cáustica se puede inactivar por la presencia de carbonatación debida al dióxido de carbono del aire o la hidroxilación debida al vapor. Cuando la materia prima de magnesia se ha inactivado dependiendo de la condición de almacenamiento de esta manera, en el material refractario monolítico, el desarrollo de resistencia es extremadamente lento y la resistencia resulta baja.

Además, en el material refractario monolítico que utiliza $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ divulgado en el Documento de patente 2 como material de unión, la formación del hidrato es lenta en comparación con el material refractario monolítico que utiliza el cemento aluminoso de la técnica relacionada. Por lo tanto, el desarrollo de resistencia es lento y la resistencia resulta baja. Como los iones Sr^{2+} además de los iones Ca^{2+} y los iones $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ precipitan a partir del $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, es posible aumentar la resistencia usando agregación aumentando la cantidad de polvo ultrafino. Sin embargo, cuando la cantidad del polvo ultrafino aumenta, la sinterización progresa a alta temperatura. Por lo tanto, en el material refractario monolítico, se deteriora la resistencia térmica a la exfoliación longitudinal y se producen frecuentemente grietas o desprendimientos de escamas durante el uso.

Por lo tanto, un objetivo que se va a conseguir por la presente invención es desarrollar y aumentar rápidamente la resistencia de un material refractario monolítico en que no se usa el cemento aluminoso o se usa una cantidad extremadamente pequeña de cemento aluminoso y la cantidad de CaO es pequeña.

5 [Medios para resolver el problema]

El resumen de la presente invención es el siguiente.

10 (1) De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un material refractario monolítico, en el que, en términos de una proporción de 100 % en masa de una materia prima refractaria que tiene un tamaño de grano de 8 mm o más pequeño, una cantidad de $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ (donde, $0 \leq x \leq 0,5$) es del 0,5 % en masa o más y 10 % en masa o menos, y la cantidad de una sal metálica polivalente de ácido oxicarboxílico es del 0,05 % o más y 1,0 % en masa o menos.

15 (2) En el material refractario monolítico de acuerdo con (1), una cantidad de la sal metálica polivalente de ácido oxicarboxílico puede ser del 0,1 % en masa o más y 1,0 % en masa o menos.

(3) En el material refractario monolítico de acuerdo con (1) o (2), en términos de una proporción del 100 % en masa de una materia prima refractaria que tiene un tamaño de grano de 8 mm o más pequeño, una cantidad total de $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ (donde, $0 \leq x \leq 0,5$), $\text{Ca}_y\text{Sr}_{1-y}\text{Al}_4\text{O}_7$ (donde, $0 \leq y \leq 0,5$), y $12(\text{CaO})_z(\text{SrO})_{1-z-7}\text{Al}_2\text{O}_3$ (donde, $0 \leq z \leq 0,5$) puede ser 10 % en masa o menos.

20 (4) En el material refractario monolítico de acuerdo con uno cualquiera de (1) a (3), en términos de una proporción del 100 % en masa de la materia prima refractaria, una cantidad de una materia prima de magnesia que tiene un tamaño de grano de 0,1 mm o más pequeño puede tener un 3 % en masa o más y un 12 % en masa o menos.

25 (5) En el material refractario monolítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones (1) a (3) en términos de una proporción del 100 % en masa de la materia prima refractaria, una cantidad de materia prima de espinela que tiene un tamaño de grano de 0,1 mm o más pequeño puede ser del 5 % en masa o más y del 25 % en masa o menos.

30 (6) En el material refractario monolítico de acuerdo con uno cualquiera de (1) a (5) en términos de una proporción del 100 % en masa de la materia prima refractaria, la cantidad total de materia prima de espinela o materia prima de alúmina, que tiene un tamaño de grano de más de 0,1 mm y 8 mm o más pequeño, o una combinación de los mismos puede tener un 55 % en masa o más y un 75 % en masa o menos.

[Efectos de la invención]

35 De acuerdo con el aspecto de la presente invención, utilizando $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ como material de unión y la sal metálica polivalente del ácido oxicarboxílico en combinación, es posible obtener un material refractario monolítico en el que el endurecimiento es más rápido y la resistencia es mayor que en el caso de usar la magnesia de la técnica relacionada y la sal metálica polivalente del ácido oxicarboxílico en combinación. Cuando el material refractario monolítico se mantiene durante un largo tiempo, el cambio en el tiempo resulta ser extremadamente pequeño.

40 Además, es posible obtener el material refractario monolítico en el que el endurecimiento es más rápido y la resistencia es mayor que en el caso de utilizar $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ solo. Es decir, de acuerdo con el aspecto de la presente invención, es posible desarrollar y aumentar rápidamente la resistencia de un material refractario monolítico en que no se usa el cemento aluminoso o se usa una cantidad extremadamente pequeña de cemento aluminoso y la cantidad de CaO es pequeña. Es posible reducir el cambio en el tiempo durante un almacenamiento prolongado.

45

[Realizaciones de la invención]

En lo sucesivo en el presente documento, se describirá en detalle un material refractario monolítico de acuerdo con una realización de la presente invención.

50

El material refractario monolítico de acuerdo con la presente realización puede aplicarse principalmente a un material refractario monolítico basado en alúmina-magnesia y un material refractario monolítico basado en alúmina-espinela.

55 Cuando el material refractario monolítico de acuerdo con la presente realización es el material refractario monolítico basado en alúmina-magnesia, normalmente, el material refractario monolítico está formado por una materia prima principal que incluye una materia prima de alúmina, una materia prima de magnesia, y sílice en polvo ultrafina, un material de unión que incluye $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ (donde, $0 \leq x \leq 0,5$) y una sal metálica polivalente de ácido oxicarboxílico, y una premezcla y premezcla química utilizada para un material refractario monolítico común. Sin embargo, cuando no existe problema de apagado de la magnesia cuando se lleva a cabo el secado o cuando no se considere importante la resistencia al calor, puede no utilizarse la sílice en polvo ultrafina. Además, a fin de aumentar la resistencia a la corrosión, se puede usar algo de la materia prima de alúmina y la materia prima de magnesia sustituyéndose por la materia prima de espinela.

60

65 Cuando el material refractario monolítico de acuerdo con la presente realización es el material refractario monolítico basado en alúmina-espinela, normalmente, el material refractario monolítico está formado por una materia prima principal que incluye la materia prima de alúmina y la materia prima de espinela, un material de unión que incluye

$\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ (donde, $0 \leq x \leq 0,5$) y una sal metálica polivalente de ácido oxicarboxílico, y una premezcla y la premezcla química utilizada para el material refractario monolítico común. Además, a fin de aumentar la resistencia a la corrosión o la resistencia a la exfoliación longitudinal térmica, se puede usar algo de la materia prima de alúmina y de la materia prima de espinela sustituyéndose por la materia prima de magnesita.

5 En este punto, la premezcla se refiere a una fibra orgánica, un polvo de Al, una fibra metálica, o similar usados para el material refractario monolítico común. La premezcla química se refiere a un agente reductor de agua, un agente AE, un agente antiespumante, un regulador del endurecimiento, un regulador de la fluidez, un inhibidor del apagado de la magnesita, un inhibidor de la explosión, o similar utilizado para el material refractario monolítico común. En la
10 presente memoria descriptiva, todas las materias primas del material refractario monolítico excluyendo la premezcla se refieren a las materias primas refractarias.

15 En el material refractario monolítico de acuerdo con la presente realización, la sal metálica polivalente de ácido oxicarboxílico se usa junto con $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ (donde, $0 \leq x \leq 0,5$) como el material de unión. $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ en el material refractario monolítico amasado con agua precipita los iones Sr^{2+} , iones Ca^{2+} , e iones $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. La sal metálica polivalente del ácido oxicarboxílico reacciona con los iones precipitados para gelificar, y se desarrolla la resistencia. Cuando se usa únicamente $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, como la formación del hidrato es lenta, el desarrollo de la resistencia es lento y la resistencia resulta baja. Sin embargo, cuando la sal metálica polivalente del ácido oxicarboxílico se usa en combinación, como se añade una formación de la porción de unión mediante gelificación de
20 la sal metálica polivalente del ácido oxicarboxílico, la resistencia aparece rápidamente y la resistencia resulta ser alta.

De acuerdo con el material refractario monolítico de acuerdo con la presente realización, la resistencia se desarrolla más rápidamente y la resistencia resulta mayor en comparación con un método de formación de la porción de unión que combina la materia prima de magnesita extremadamente fina y cáustica de la técnica relacionada y la sal metálica polivalente del ácido oxicarboxílico. Esto se considera debido a que una cantidad de iones Sr^{2+} , iones Ca^{2+} , e iones $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ precipitados a partir de $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ es más grande que la cantidad de iones Mg^{2+} precipitados a partir de la materia prima de magnesita y además, cuando se usa $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ más bien que la materia prima de magnesita, el pH del agua de amasado resulta ser alto. La reacción entre MgO y agua es
30 $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$. La cantidad de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ disuelta en 100 g de agua (25 °C) es aproximadamente de 1 mg y el pH del agua de disolución es aproximadamente 10,5. Por otra parte, la reacción entre SrO en $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ y el agua es $\text{SrO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sr}(\text{OH})_2$. La cantidad de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ disuelta en 100 g de agua (25 °C) es aproximadamente de 1 g y el pH del agua de disolución es aproximadamente 13,5. De esta manera, se estima que cuando se disuelve una gran cantidad de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ en agua, es decir, la cantidad de iones Sr^{2+} precipitados a partir de $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ es grande, el pH del agua de amasado resulta ser alto. En la sal metálica polivalente de ácido oxicarboxílico, la gelificación progresa a medida que el pH aumenta. Por ejemplo, se ha notificado que, en un lactato de aluminio básico que es una de las sales metálicas polivalentes del ácido oxicarboxílico, la gelificación progresa cuando el pH de la misma es 10 o superior. Se estima que, en el método que utiliza $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, como la cantidad de iones precipitados es más grande que la que el método utiliza, la materia prima de magnesita de la técnica relacionada y el
40 pH se vuelve alto, la sal metálica polivalente del ácido oxicarboxílico precipita más rápidamente y se forman grandes cantidades de gel.

Además, en una combinación de la materia prima de magnesita o la técnica relacionada y de la sal metálica polivalente del ácido oxicarboxílico, la resistencia se desarrolla únicamente mediante la formación del gel de sal metálica polivalente del ácido oxicarboxílico. Por otra parte, en la combinación de $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ y la sal metálica polivalente del ácido oxicarboxílico, la formación de la sal metálica polivalente de ácido oxicarboxílico y la formación de hidrato de $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ se producen al mismo tiempo, se estima que se ha formado una porción de unión compuesta que tiene una resistencia mayor. También, se considera que el material refractario monolítico de acuerdo con la presente realización es un factor que hace que la resistencia se desarrolle más rápido y que la resistencia sea mayor que la de la técnica relacionada.
50

Además, como en el método de formación de la porción de unión que combina la materia prima de magnesita de la técnica relacionada y la sal metálica polivalente del ácido oxicarboxílico, la cantidad de iones Mg^{2+} precipitados de la magnesita es pequeña como se ha descrito anteriormente, se debe usar una materia prima de magnesita extremadamente fina y cáustica para formar rápidamente la porción de unión y aumentar la cantidad que se va a formar. Sin embargo, la materia prima de magnesita extremadamente fina y cáustica se puede inactivar por la presencia de carbonatación debida al dióxido de carbono del aire o la hidroxilación debida al vapor. Cuando la materia prima de magnesita se ha inactivado debido a las condiciones de almacenamiento, en el material refractario monolítico, el desarrollo de resistencia es extremadamente lento y la resistencia resulta baja, pero cuando se utiliza el $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ de la presente realización, hay poco deterioro debido a dicho cambio en el tiempo.
60

A partir de la combinación de la materia prima de magnesita o la técnica relacionada y de la sal metálica polivalente del ácido oxicarboxílico, se puede inferir un método de utilizar materia prima de estroncia (SrO) que es el mismo óxido de metal alcalinotérreo y la sal metálica polivalente de ácido oxicarboxílico en combinación. Sin embargo, cuando la combinación se aplica simplemente, donde el material refractario monolítico se amasa con agua, la fluidez disminuye en un tiempo corto. Por consiguiente, se vuelve difícil de trabajar. Se considera que esto se debe a que la
65

estroncia reacciona con agua generando a la vez calor violentamente para precipitar rápidamente una gran cantidad de iones Sr^{2+} procediendo también rápidamente por tanto a la gelificación de la sal metálica polivalente del ácido oxicarboxílico. Los presentes inventores han descubierto que cuando se usa estroncia como óxido compuesto de $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, se suprime la velocidad de precipitación de los iones Sr^{2+} y se suprime también la velocidad de gelificación de la sal metálica polivalente de ácido oxicarboxílico, por tanto, es posible controlar la velocidad de endurecimiento adecuada para el trabajo del material refractario monolítico y la resistencia resulta alta como se ha descrito anteriormente.

Incluso con una combinación del cemento aluminoso y de la sal metálica polivalente del ácido oxicarboxílico, la sal metálica polivalente de ácido oxicarboxílico gelifica mediante iones Ca^{2+} e iones $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ precipitados desde el cemento aluminoso para desarrollar la resistencia; sin embargo, cuando se combinan $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ y la sal metálica polivalente del ácido oxicarboxílico, el desarrollo de la resistencia es rápido y la resulta ser alta. Se considera esto se debe a que la reacción de CaO del cemento aluminoso con agua es $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$, la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelta en 100 g de agua (25 °C) es aproximadamente 0,14 g y el pH de la misma es aproximadamente 12,4, por tanto, en el caso de utilizar $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, la cantidad de iones precipitados es grande y el pH del agua amasada resulta ser alto. Además, cuando se utiliza el cemento aluminoso, la cantidad de CaO en el material refractario monolítico resulta ser grande para deteriorar la resistencia a la corrosión, el material refractario monolítico de acuerdo con la presente realización que utiliza la sal metálica polivalente de ácido oxicarboxílico junto con $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ es adecuada para su uso en condiciones gulosas.

En el material refractario monolítico de acuerdo con la presente realización, la cantidad de $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ que se va a usar se ajusta a, en términos de una proporción de 100 % en masa de una materia prima refractaria que tiene un tamaño de grano de 8 mm o más pequeño, 0,5 % en masa o más y 10 % en masa o menos. En el caso de menos del 0,5 % en masa, el endurecimiento del material refractario monolítico es lento y la resistencia del mismo es insuficiente. Además, en el caso de más del 10 % en masa, el endurecimiento del material refractario monolítico resulta demasiado rápido y es fácil de sinterizar a una alta temperatura, deteriorando por tanto la resistencia a la exfoliación longitudinal térmica. Además, un valor de X en $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ se ajusta a $0 \leq X \leq 0,5$. Esto se debe a que cuando X es mayor de 0,5, la cantidad de CaO resulta ser grande y la resistencia a la corrosión del material refractario monolítico se deteriora. Cuando X se ajusta para ser tan pequeño como sea posible, como la cantidad de CaO en el material refractario monolítico es pequeña, la resistencia a la corrosión del material refractario monolítico aumenta. X puede ser también cero.

Además, en el material refractario monolítico de acuerdo con la presente realización, es posible usar $\text{Ca}_y\text{Sr}_{1-y}\text{Al}_4\text{O}_7$ (donde, $0 \leq Y \leq 0,5$) y $12(\text{CaO})_z(\text{SrO})_{1-z-7}\text{Al}_2\text{O}_3$ (donde, $0 \leq Z \leq 0,5$) que son las mismas soluciones sólidas basadas en $\text{CaO-SrO-Al}_2\text{O}_4$ que para el $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$. Es preferible que la cantidad total de $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Ca}_y\text{Sr}_{1-y}\text{Al}_4\text{O}_7$, y $12(\text{CaO})_z(\text{SrO})_{1-z-7}\text{Al}_2\text{O}_3$ que se va a utilizar sea del 10 % en masa o menos, en términos de una proporción de 100 % en masa de una materia prima refractaria que tiene un tamaño de grano de 8 mm o más pequeño. En el caso de más del 10 % en masa, es fácil sinterizar a alta temperatura, deteriorando por tanto la resistencia a la exfoliación longitudinal térmica. Los valores de Y y Z se ajustan respectivamente a $0 \leq Y \leq 0,5$ y $0 \leq Z \leq 0,5$. Esto se debe a que cuando Y y Z son mayores que 0,5 como en $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, la cantidad de CaO resulta ser grande y la resistencia a la corrosión del material refractario monolítico se deteriora. Cuando se utiliza $\text{Ca}_y\text{Sr}_{1-y}\text{Al}_4\text{O}_7$, el endurecimiento del material refractario monolítico resulta lento en comparación con el caso de utilizar $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, y cuando se utiliza $12(\text{CaO})_z(\text{SrO})_{1-z-7}\text{Al}_2\text{O}_3$, el endurecimiento resulta ser rápido. Por lo tanto, se facilita el ajuste del tiempo de endurecimiento del material refractario monolítico utilizándolo en combinación.

En el material refractario monolítico de acuerdo con la presente realización, es posible usar el cemento aluminoso además de $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Ca}_y\text{Sr}_{1-y}\text{Al}_4\text{O}_7$, y $12(\text{CaO})_z(\text{SrO})_{1-z-7}\text{Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, como el CaO incluido en el cemento aluminoso deteriora la resistencia a la corrosión del material refractario monolítico, es preferible que la cantidad total de CaO incluida en $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Ca}_y\text{Sr}_{1-y}\text{Al}_4\text{O}_7$, $12(\text{CaO})_z(\text{SrO})_{1-z-7}\text{Al}_2\text{O}_3$, y el cemento aluminoso sea de 0,5 en masa o menos, en términos de una proporción de 100 % en masa de una materia prima refractaria que tiene un tamaño de grano de 8 mm o más pequeño.

Como método de fabricar $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, se ilustra un método en el que caliza (principalmente, CaCO_3), cal viva (principalmente, CaO), alúmina purificada ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$) o bauxita (Al_2O_3 materia prima), y estroncianita (SrCO_3) o celestita (SrSO_4) se preparan como materias primas. Las materias primas se mezclan para tener una relación molar de la composición específica y se funden o se calcinan a una alta temperatura de 1100 °C o superior, preferentemente 1300 °C o superior y más preferentemente 1500 °C o superior, usando un horno eléctrico, un horno de reflexión, un horno, un horno vertical, un horno de eje, o un horno rotativo. Es preferible tener una alta pureza en la que una cantidad total de CaO , Al_2O_3 , y SrO en la materia prima tiene un 98 % en masa o más. Existe el riesgo de que las impurezas, tales como TiO_2 , MgO , y Fe_2O_3 , incluidas en la bauxita o la celestita disminuyan la propiedad física a alta temperatura, es preferible que la cantidad de impurezas sea extremadamente pequeña.

La temperatura y el tiempo de fusión o calcinación varían dependiendo de las especificaciones del horno tales como el volumen y la capacidad de calentamiento. La fase formada de la muestra tras llevar a cabo la fusión y la calcinación se confirma en la práctica mediante difracción de rayos X. Es importante confirmar si se forma la $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ prevista.

Es preferible que las materias primas se pulvericen con un pulverizador de forma que el 50 % del diámetro promedio resulta ser aproximadamente de 0,5 to 100 μm , antes de llevar a cabo la fusión o la calcinación. Esto se debe a que cuando se incluyen granos más gruesos que los anteriores, sigue habiendo múltiples porciones sin reaccionar y los efectos originales del material refractario monolítico de acuerdo con la presente realización pueden no presentarse en algunos casos. Además, es preferible que, tras llevar a cabo la fusión o la calcinación, los granos se enfríen y se sometan a un dimensionamiento de tal manera que el tamaño del grano resulta ser de aproximadamente 1 a 20 μm con un pulverizador. El tamaño del grano es una medición resultante de un analizador de tamaño de grano que utiliza un método de difracción láser, un método de dispersión láser, un método de equilibrio por precipitación o similar, y representa un diámetro promedio del 50 %.

Para mezclar las materias primas, se puede usar un mezclador tal como un mezclador Eirich, un tambor rotatorio, un mezclador de cono, un mezclador en forma de V, un mezclador Omni, un mezclador Nauta, y un mezclador de eje vertical para homogeneizar la muestra.

Como pulverizador, es posible utilizar una pulverización de uso industrial tal como un molino vibratorio, un molino de tubos, un molino de bolas, y un molino de rodillos. Además, es posible pulverizar al mismo tiempo algunas materias primas que se utilizan en el material refractario monolítico. Por ejemplo, cuando $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ y alúmina calcinada se pulverizan al mismo tiempo que se usan, como el $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ y la alúmina calcinada se dispersan uniformemente en el material refractario monolítico, la fluidez resulta ser buena incluso cuando el material refractario monolítico se amasa con una pequeña cantidad de agua y la resistencia resulta ser alta.

$\text{Ca}_y\text{Sr}_{1-y}\text{Al}_4\text{O}_7$ y $12(\text{CaO})_z(\text{SrO})_{1-z}-7\text{Al}_2\text{O}_3$ pueden fabricarse mezclando materias primas que tienen una relación molar de la composición objetivo que utiliza el mismo método que el de $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$. Además, $\text{Ca}_y\text{Sr}_{1-y}\text{Al}_4\text{O}_7$ y $12(\text{CaO})_z(\text{SrO})_{1-z}-7\text{Al}_2\text{O}_3$ pueden fabricarse mezclando materias primas de tal manera que no solo exista una fase $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ sino también una fase $\text{Ca}_y\text{Sr}_{1-y}\text{Al}_4\text{O}_7$ o una fase $12(\text{CaO})_z(\text{SrO})_{1-z}-7\text{Al}_2\text{O}_3$ que coexisten entre sí.

En el material refractario monolítico de acuerdo con la presente realización, la cantidad de la sal metálica polivalente de ácido oxicarboxílico que se va a usar se ajusta a 0,05 % en masa y 1,0 % en masa o menos, en términos de una proporción de 100 % en masa de la materia prima refractaria que tiene un tamaño de grano de 8 mm o más pequeño. En el caso de menos del 0,05 % en masa, el endurecimiento del material refractario monolítico es lento y la resistencia del mismo es insuficiente. En el caso de más del 1,0 % en masa, la constricción del material refractario monolítico durante el endurecimiento y el secado, que se considera producido debido a la constricción del gel, aumenta, y se deteriora la estabilidad del volumen. Cuando se realiza la retirada de la forma de una tabla de conformación o un núcleo se trabaja durante un corto período de tiempo o cuando se realiza el trabajo a baja temperatura, para acelerar el endurecimiento, es preferible que la cantidad que se va a usar de la sal metálica polivalente de ácido oxicarboxílico sea del 0,1 % en masa o más y 1,0 % en masa o menos, en términos de una proporción de 100 % en masa de la materia prima refractaria que tiene un tamaño de grano de 8 mm o más pequeño.

Como la sal metálica polivalente de ácido oxicarboxílico, es posible utilizar una sal de aluminio de un ácido oxicarboxílico alifático tal como ácido glicólico, ácido láctico, ácido hidroacrílico, ácido oxibutírico, ácido glicérico, ácido málico, ácido tartárico, y ácido cítrico, y una sal normal y una sal básica tal como una sal de hierro, una sal de cromo, una sal de circonio, y una sal de titanio. Sus ejemplos incluyen lactato de aluminio, lactato de aluminio básico, glicolato de aluminio, glicolato lactato de aluminio, y glicolato lactato de aluminio básico.

Cuando el material refractario monolítico de acuerdo con la presente realización es un material refractario monolítico basado en alúmina-magnesia, es preferible que, en términos de una proporción de 100 % en masa de una materia prima refractaria que tiene un tamaño de grano de 8 mm o más pequeño, una cantidad de $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ (donde, $0 \leq x \leq 0,5$) es 0,5 % en masa o más y 10 % en masa o menos, una cantidad de la sal metálica polivalente de ácido oxicarboxílico es del 0,05 % en masa o más y de 1,0 % en masa o menos, y la cantidad de la materia prima de magnesita que tiene un tamaño de grano de 0,1 mm o más pequeño tiene 3% en masa o más y 12 % en masa o menos. Cuando la composición se ajusta como anteriormente, es posible obtener un material refractario monolítico en el que el momento de desarrollar la resistencia sea adecuado, la resistencia es alta, la resistencia a la corrosión y la resistencia a la infiltración de la escoria son altas, y la resistencia a la exfoliación longitudinal térmica es alta.

Además, cuando el material refractario monolítico de acuerdo con la presente realización es el material refractario monolítico basado en alúmina-espinela, es preferible que, en términos de una proporción de 100 % en masa de una materia prima refractaria que tiene un tamaño de grano de 8 mm o más pequeño, una cantidad de $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ (donde, $0 \leq x \leq 0,5$) es 0,5 % en masa o más y 10 % en masa o menos, una cantidad de la sal metálica polivalente del ácido oxicarboxílico tiene un 0,05 % en masa o más y un 1,0 % en masa o menos, y la cantidad de una materia prima de espinela que tiene un tamaño de grano de 0,1 mm o más pequeño tiene 5 % en masa o más y 25 % en masa o menos. Cuando la composición se ajusta como anteriormente, es posible obtener un material refractario monolítico en el que el momento de desarrollar la resistencia sea adecuado, la resistencia es alta, la resistencia a la corrosión y la resistencia a la infiltración de la escoria son altas, y la resistencia a la exfoliación longitudinal térmica es alta.

En el material refractario monolítico de acuerdo con la presente realización, la materia prima refractaria es un agregado, que tiene un tamaño de grano de más de 0,1 mm y 8 mm o más pequeño, que puede estar formado principalmente por la materia prima de alúmina o la materia prima de espinela o una combinación de las mismas.

5 Normalmente, en términos de una proporción de 100 % en masa de una materia prima refractaria que tiene un tamaño de grano de 8 mm o más pequeño, la cantidad total de materia prima de espinela o materia prima de alúmina, que tiene un tamaño de grano de más de 0,1 mm y 8 mm o más pequeño, o una combinación de los mismos puede tener un 55 % en masa o más y un 75 % en masa o menos.

10 Una materia prima refractaria (material principal) que se puede usar adecuadamente en el material refractario monolítico de acuerdo con la presente realización se ilustra como sigue.

Como materia prima de alúmina, se usa una materia prima que se obtiene fabricándose por electrofusión o sinterización y sometiendo a dimensionamiento y una materia prima fabricada por el método Bayer, denominado calcinación de la alúmina. La materia prima que se obtiene fabricada mediante electrofusión o sinterización y sometida a dimensionamiento y en la se usa que una cantidad de Al_2O_3 es 90 % en masa o más y se usa preferentemente un 99 % en masa o más. La alúmina calcinada es una materia prima denominada alúmina reactiva o alúmina calcinada.

15

20 Como materia prima de espinela, se usa una materia prima que se obtiene fabricándose por electrofusión o sinterización y sometiendo a dimensionamiento, siendo la materia prima un compuesto basado en $MgO-Al_2O_3$ en la cual una composición química es una composición estequiométrica de $MgO-Al_2O_3$ y una composición no estequiométrica en la que MgO o Al_2O_3 forman una solución sólida en exceso. Es posible usar también una materia prima en la que se combinan la espinela y la alúmina.

25

Como materia prima de magnesia, se usa una materia prima que se obtiene fabricándose por electrofusión o sinterización y sometiendo a dimensionamiento. Es preferible utilizar una materia prima de magnesia que tenga una alta resistencia al apagado de tal manera que se evite generar grietas debido a la expansión del volumen por apagado de la materia prima de magnesia durante el secado. Los ejemplos de la materia prima de magnesia que tienen una alta resistencia al apagado incluyen un material que tiene una concentración baja de CaO/SiO_2 de CaO y SiO_2 que son impurezas, un material sin superficie de fractura y un material sometido a revestimiento superficial. La materia prima de magnesia reacciona con la materia prima de alúmina durante el uso para formar espinela. Por lo tanto, cuando se usa una materia prima de magnesia fina, la espinela a formar resulta ser fina y la resistencia a la corrosión y la resistencia a la infiltración de la escoria resultan ser altas. Cuando se usa una materia prima de magnesia gruesa, la velocidad de formación de la espinela que indica la expansión del volumen se ralentiza y el material refractario monolítico muestra una expansión residual continuada, disminuyendo por tanto las grietas.

30

35

La sílice en polvo ultrafina es una materia prima basada en SiO_2 que tiene un tamaño de grano de 1 μm o más pequeño, que se denomina flor de sílice, humo de sílice, sílice pirolizada, microsíllice, sílice evaporada o polvo de sílice. La sílice en polvo ultrafina está formada generalmente por oxidación de SiO gas generado durante la fabricación de Si , $Fe-Si$, ZrO_2 , o similares en el aire. En el material refractario monolítico basado en alúmina-magnesia, es preferible utilizar la sílice en polvo ultrafina en un intervalo de 2% en masa o menos, en términos de una proporción de 100 % en masa de una materia prima refractaria que tiene un tamaño de grano de 8 mm o más pequeño, para evitar el apagado de la materia prima de magnesia, reducir la expansión debida a la formación de la espinela, transmitir la propiedad de arrastre en el momento del uso, o similar.

40

45

Además, como materia prima refractaria del material refractario monolítico de acuerdo con la presente realización, es también posible utilizar la materia prima reciclada así denominada, que es un ladrillo refractario usado o un material refractario monolítico reutilizado. Como materia prima reciclada, es preferible reutilizar un ladrillo refractario usado basado en alúmina-espinela o basado en alúmina-magnesia o el material refractario monolítico.

50

Además, en el material refractario monolítico de acuerdo con la presente realización, es también posible utilizar una materia prima refractaria que tenga un tamaño de grano de 8 mm o más grande, a fin de evitar la propagación de una grieta para reducir la posibilidad de que se produzcan grietas o exfoliaciones o aumentar la resistencia a la corrosión con un agregado denso y grande. En este punto, la cantidad del material refractario monolítico que se va a utilizar es preferentemente del 40 % en masa o menos, como porcentaje externo, con respecto a un 100 % en masa de la materia prima refractaria que tiene un tamaño de grano de 8 mm o más pequeño.

55

Además, en el material refractario monolítico de acuerdo con la presente realización, como otras materias primas refractarias, es posible utilizar zirconia, mullita, alúmina-zirconia, zirconia-mullita, cromia, o similares. es preferible que la cantidad de la misma que se va a usar sea del 10 % en masa o menos, en términos de una proporción de 100 % en masa de una materia prima refractaria que tiene un tamaño de grano de 8 mm o más pequeño.

60

El material refractario monolítico de acuerdo con la presente realización descrito anteriormente puede usarse adecuadamente para el trabajo de fundición o el trabajo de pulverización de tipo húmedo.

65

[Ejemplos]

Las Tablas 1 a 3 muestran las configuraciones de la materia prima y los resultados evaluados de los Ejemplos 1 a 29 y los Ejemplos Comparativos 1 a 5 de la presente invención.

5

[Tabla 1]

		Ejemplo																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		
Materia prima refractaria	Alúmina sinterizada 8 a 0,1 mm (% en masa)	65	64,5	64,5	64,6	64,5	64,5	64,5	64,7	64,2	63,8	64,5	64	65	59,5	57,5		
	Espinela sinterizada 8 a 0,1 mm (% en masa)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	Alúmina sinterizada + alúmina calcinada 0,1 mm o más pequeño (% en masa)	27,5	27,5	23,5	18,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	
	Espinela 0,1 mm o más pequeño (% en masa)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Magnesia sinterizada 0,1 mm o más pequeño (% en masa)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
	Magnesia cáustica (% en masa)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Flor de sílice (% en masa)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
	Cemento aluminoso (% en masa)																	
	Materia prima refractaria	Cantidad adicional (% en masa)	$Ca_xSr_{1-x}Al_2O_4$	0,5	1	5	10	5	5	5	5	5	2	2	2	2	4	6
			Valor de X	0	0,1	0,1	0,1	0	0,3	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
		Cantidad adicional (% en masa)	$Ca_ySr_{1-y}Al_4O_7$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	3	2	6	6
			Valor de Y	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Cantidad adicional (% en masa)		$12(CaO)_z(SrO)_{1-z-7}Al_2O_3$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	0,5	-	-	
		Valor de Z	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,1	-	-	
Evaluación	Sal metálica polivalente A del ácido oxicarboxílico (% en masa)	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,1	0,6	1,0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3		
	Sal metálica polivalente B del ácido oxicarboxílico (% en masa)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	Premezcla química (% en masa)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2		
	Tiempo para el endurecimiento	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	Cambio con el tiempo	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	Constricción seca	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	B	
	Resistencia a la flexión	B	B	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	
	Desprendimiento por erosión rotatoria	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	
	Evaluación global	A	A	AA	A	A	A	AA	A	A	AA	A	AA	AA	AA	AA	AA	

[Tabla 2]

		Ejemplo													
		16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
Materia prima refractaria	Alúmina sinterizada 8 a 0,1 mm (% en masa)	64,5	64,5	64,5	64,5	64,5	44,5	49,5	54,5	54,5	49,5	64,6	64,5	64,5	64,8
	Espinela sinterizada 8 a 0,1 mm (% en masa)	-	-	-	-	-	20	15	10	10	10	-	-	-	-
	Alúmina sinterizada + alúmina calcinada 0,1 mm o más pequeño (% en masa)	27,5	26,5	20,5	17	14	27	25	20	5	5	21,5	23,5	23,5	23,5
	Espinela sinterizada 0,1 mm o más pequeño (% en masa)	-	-	-	-	-	3	5	10	25	30	-	-	-	-
	Magnesia sinterizada 0,1 mm o más pequeño (% en masa)	2	3	9	12	15	-	-	-	-	-	6	6	6	6
	Magnesia cáustica (% en masa)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Flor de sílice (% en masa)	0,5	0,5	0,5	1	1	-	-	-	-	-	-	0,5	0,5	0,5
	Cemento aluminoso (% en masa)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-
	Cantidad adicional (% en masa)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Valor de X	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	Cantidad adicional (% en masa)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Valor de Y	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Cantidad adicional (% en masa)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Valor de Z	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sal metálica polivalente A del ácido oxicarboxílico (% en masa)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	-	0,2	
Sal metálica polivalente B del ácido oxicarboxílico (% en masa)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	0,1	
Premezcla química (% en masa)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	
Tiempo para el endurecimiento	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	
Cambio en el tiempo	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
Constricción seca	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
Resistencia a la flexión	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
Desprendimiento por erosión rotatoria	B	A	A	A	B	B	A	A	A	A	B	B	A	A	
Evaluación global	A	AA	AA	AA	A	A	AA	AA	AA	AA	A	B	AA	AA	

[Tabla 3]

		Ejemplo comparativo						
		1	2	3	4	5	6	
Materia prima refractaria	Alúmina sinterizada 8 a 0,1 mm (% en masa)	64,5	64,5	64,6	64,6	64,8	62,8	
	Espinela sinterizada 8 a 0,1 mm (% en masa)	-	-	-	-	-	-	
	Alúmina sinterizada + alúmina calcinada 0,1 mm o más pequeño (% en masa)	28,5	28,5	13,5	18,5	23,5	23,5	
	Espinela sinterizada 0,1 mm o más pequeño (% en masa)	-	-	-	-	-	-	
	Magnesia sinterizada 0,1 mm o más pequeño (% en masa)	5,7	5,8	6	6	6	6	
	Magnesia cáustica (% en masa)	0,3	-	-	-	-	-	
	Flor de sílice (% en masa)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
	Cemento aluminoso (% en masa)	-	-	-	-	-	-	
	$Ca_xSr_{1-x}Al_2O_4$	Cantidad adicional (% en masa)	-	0,2	15	10	5	5
		Valor de X	-	0	0,1	0,7	0,1	0,1
	$Ca_ySr_{1-y}Al_4O_7$	Cantidad adicional (% en masa)	-	-	-	-	-	-
		Valor de Y	-	-	-	-	-	-
	$12(CaO)_z(SrO)_{1-z-7}Al_2O_3$	Cantidad adicional (% en masa)	-	-	-	-	-	-
		Valor de Z	-	-	-	-	-	-
	Sal metálica polivalente A del ácido oxicarboxílico (% en masa)	0,3	0,3	0,2	0,2	-	2	
Sal metálica polivalente B del ácido oxicarboxílico (% en masa)	-	-	-	-	-	-		
Premezcla química (% en masa)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2		
Evaluación	Tiempo para el endurecimiento	B	B	B	A	C	B	
	Cambio en el tiempo	C	B	A	A	A	A	
	Constricción seca	A	A	B	B	A	C	
	Resistencia a la flexión	B	C	A	A	C	A	
	Desprendimiento por erosión rotatoria	B	B	C	C	A	A	
	Evaluación global	C	C	C	C	C	C	

En cada una de las realizaciones y ejemplos comparativos, como materia prima refractaria, alúmina sinterizada en la que una cantidad de Al_2O_3 tiene 99,5 % en masa y un tamaño de grano que está en un intervalo de 8 a 0,1 mm y 0,1 mm o más pequeño, espinela sinterizada en la que una cantidad de MgO es de 27 % en masa y el tamaño de grano está comprendido en un intervalo de 8 a 0,1 mm y 0,1 mm o más pequeño, alúmina calcinada que tiene un tamaño de grano promedio de 1,5 μm , y magnesia sinterizada en la que la cantidad de MgO es de 95,2 % en masa y el tamaño de grano está comprendido en un intervalo de 0,1 mm o más pequeño, magnesia cáustica en que la cantidad de MgO es del 97,7 % en masa y el área superficial específica BET es de 144 m^2/g , flor de sílice en la que la cantidad de SiO_2 es del 98 % en masa y el tamaño de grano promedio es de 0,2 μm , cemento aluminoso en el que la cantidad de CaO es del 25 % en masa, $Ca_xSr_{1-x}Al_2O_4$, $Ca_ySr_{1-y}Al_4O_7$, $12(CaO)_z(SrO)_{1-z-7}Al_2O_3$, una sal metálica polivalente de ácido oxicarboxílico, y como premezcla química, se usó adecuadamente un agente reductor del agua basado en un ácido policarboxílico y un regulador del endurecimiento en un total de 0,2 % en masa.

15 $Ca_xSr_{1-x}Al_2O_4$, $Ca_ySr_{1-y}Al_4O_7$, y $12(CaO)_z(SrO)_{1-z-7}Al_2O_3$ se fabricaron respectivamente mediante los siguientes

métodos. Como materias primas, CaCO_3 con una pureza del 99 %, SrCO_3 con una pureza del 98 % en masa y α -alúmina de alta pureza con una pureza del 99 % en masa. Cada materia prima se pesó en una balanza para tener una composición química (valor de X, valor de Y, valor de Z) en las Tablas 1 a 3, y la materia prima mezclada y pulverizada en un mortero se sometió a conformación por granulado añadiendo 1 % en masa de agua en un porcentaje exterior. A continuación, el producto formado se sometió a tratamiento térmico a 1400 °C durante 48 horas en un horno eléctrico de siliconit. A continuación, la temperatura disminuyó a temperatura ambiente y el producto se dejó enfriar al aire. Los productos obtenidos pulverizando con un molino de bolas se usaron respectivamente como $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Ca}_y\text{Sr}_{1-y}\text{Al}_4\text{O}_7$, $12(\text{CaO})_z(\text{SrO})_{1-z}\text{Al}_2\text{O}_3$.

Además, en la sal metálica polivalente de ácido oxicarboxílico, se usaron el lactato de aluminio básico como una sal metálica polivalente A de ácido oxicarboxílico y glicolato lactato de aluminio básico, como sal metálica polivalente B de ácido oxicarboxílico.

En referencia al "Tiempo para el endurecimiento" de las Tablas 1 a 3, cuando el material amasado en una cantidad de humedad capaz de obtener una fluidez adecuada se endureció a 20 °C, el tiempo para el endurecimiento, que fue de 3 horas o más y de 8 horas o menos y adecuado para trabajar con un equipo de proceso de fabricación del acero se marcó como A. Además, el tiempo para el endurecimiento, que fue ligeramente corto como de 2 horas o más y más corto de 3 horas, o algo más largo tan largo como de 8 horas y 12 horas o más corto, se marcó con el signo B. El tiempo para el endurecimiento, que fue extremadamente corto tan corto como de 2 horas o es más largo de 12 horas, se marcó como C.

En referencia al "Cambio en el tiempo", se midió el tiempo para el endurecimiento del material almacenado durante 90 días en una bolsa de papel en las mismas condiciones que el "tiempo para el endurecimiento". El cambio en el tiempo en el que el cambio en el tiempo para el endurecimiento estaba comprendido en un 15 % se marcó como A. El cambio en el tiempo en el que el cambio en el tiempo para el endurecimiento era del 15 % o más y del 30 % o menos, se marcó como B. El cambio en el tiempo en el que el cambio en el tiempo para el endurecimiento era del 30 % o más se marcó como C.

En referencia a la "constricción seca", un material amasado a una cantidad de humedad capaz de obtener la fluidez adecuada se coló en una forma de 40x40x160 mm. El material colado se endureció a 20 °C durante 24 horas, y a continuación se secó a 110 °C durante 24 horas. La constricción de una probeta en una dirección longitudinal tras el secado después del endurecimiento que fue tan pequeña como del 0,1 % o menos se marcó como A. Además, la constricción que era más del 0,1 % y 0,2 o menos se marcó como B, y la constricción que era más que más del 0,2 % se marcó como C.

En referencia a la "resistencia a la flexión", se midieron tres puntos de resistencia a la flexión de la probeta tras el secado a 110 °C, en los que se midió la "constricción al secado". La resistencia a la flexión que fue una resistencia tan alta como 8 MPa o superior se marcó como A. Además, la resistencia a la flexión que fue de 5 MPa o superior e inferior a 8 MPa se marcó como B, y la resistencia a la flexión que fue inferior a 5 MPa se marcó como C.

En referencia al "desprendimiento por erosión rotatoria", la probeta fabricada mediante colada del material amasado a una cantidad de humedad capaz de obtener una fluidez adecuada se endureció a 20 °C durante 24 horas, y se secó a 110 °C durante 24 horas. A continuación, las operaciones de {calentamiento de la probeta a 1650 °C, agregar escoria del convertidor a la misma, mantenimiento la probeta durante una hora, descargar la escoria, y realizar el enfriamiento con aire durante 30 minutos} se repitieron cinco veces, usando un equipo de ensayo de erosión rotatoria de la escoria. Se evaluó el inicio del agrietamiento usando la erosión y la exfoliación longitudinal. El desprendimiento por erosión rotatoria en el que la erosión y el agrietamiento se produjeron ligeramente se marcó como A. Un caso en el que una cualquiera de la erosión y el agrietamiento fueron leves y el otro no fue extremadamente malo se marcó como B. Un caso en el que la erosión y el agrietamiento no fueron leves, se marcó como C.

En referencia a la "evaluación global", cuando toda la evaluación fue extremadamente buena como A se marcó como AA. Cuando existe una B pero el resto de las evaluaciones fueron buenas como A se marcó como B. Cuando existían dos B pero es resto de las evaluaciones fueron buenas como A se marcó como B, y otras de las mismas se marcaron con C. Se representa que la evaluación resulta ser mala en el orden de AA, A, B, C.

Los Ejemplos 1 a 29 de las Tablas 1 y 2 son ejemplos de la presente invención, y se obtuvo un material refractario monolítico para el que las evaluaciones globales de tiempo para el endurecimiento, la constricción seca, la resistencia a la flexión, y el desprendimiento por erosión rotatoria fueron buenas.

Entre los Ejemplos 11 a 15, las evaluaciones globales de los Ejemplos 11 a 14 en que "la cantidad total de $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ (donde, $0 \leq X \leq 0,5$), $\text{Ca}_y\text{Sr}_{1-y}\text{Al}_4\text{O}_7$ (donde, $0 \leq Y \leq 0,5$), $12(\text{CaO})_z(\text{SrO})_{1-z}\text{Al}_2\text{O}_3$ (donde, $0 \leq Z \leq 0,5$)" estaba en un intervalo preferible (10 % en masa o menos) son AA. Sin embargo, en el Ejemplo 15 en el que su cantidad estaba fuera del intervalo, se obtuvieron buenos materiales refractarios monolíticos, pero la evaluación global está ligeramente deteriorada como A.

Entre los Ejemplos 16 a 20, las evaluaciones globales de los Ejemplos 17 a 19 en que "la materia prima de magnesia tenía un tamaño de grano de 0,1 mm o más pequeño" estaba en un intervalo preferible (3 a 12 % en masa) son AA. Por otra parte, en los Ejemplos 16 y 20 en los que la cantidad de los mismos estaba fuera del intervalo, se obtuvieron buenos materiales refractarios monolíticos, pero la evaluación global está ligeramente deteriorada como A.

Además, entre los Ejemplos 21 a 25, la evaluación global de los Ejemplos 22 a 24 en los que "la materia prima de espinela tiene un tamaño de grano de 0,1 mm o más pequeño" está en un intervalo preferible (5 a 25 % en masa) son AA. Por otra parte, en los Ejemplos 21 y 25 en los que la cantidad de los mismos estaba fuera del intervalo, se obtuvieron buenos materiales refractarios monolíticos, pero la evaluación global está ligeramente deteriorada como A.

El Ejemplo 26 es un ejemplo en el que el cemento aluminoso se usa en combinación. En el Ejemplo 26, se obtuvo un buen material refractario monolítico, pero la evaluación global es B.

El Ejemplo 29 está comprendido en el alcance de la presente invención, pero es un ejemplo en el que la cantidad de ácido oxicarboxílico utilizada es pequeña. Se obtuvo un buen material refractario monolítico, pero el tiempo para el endurecimiento fue ligeramente largo y la resistencia fue ligeramente baja. Por lo tanto, la evaluación global es B.

El Ejemplo comparativo 1 de la Tabla 3 es un ejemplo en el que la magnesia cáustica de la técnica relacionada y la sal metálica polivalente del ácido oxicarboxílico se usaron en combinación. El endurecimiento es algo lento, el cambio en el tiempo es extremadamente grande. La resistencia es algo baja, y un conjunto de grietas pequeñas aparecieron durante el desprendimiento por erosión rotatoria.

El Ejemplo comparativo 2 es un ejemplo en el que la cantidad de $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ que se va a usar es más pequeña que el alcance de la presente invención. En el Ejemplo comparativo 2, el endurecimiento es algo lento, el cambio en el tiempo es algo grande. La resistencia es baja, y aparece algo de agrietamiento en el desprendimiento por erosión rotatoria.

El Ejemplo comparativo 3 es un ejemplo en el que la cantidad de $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ que se va a usar es más grande que el alcance de la presente invención. En el Ejemplo comparativo 3, el tiempo para el endurecimiento es algo lento, la constricción por endurecimiento es algo grande. Aparece mucho agrietamiento en el desprendimiento por erosión rotatoria.

El Ejemplo comparativo 4 es un ejemplo en el que el valor de X en $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ es mayor que el alcance de la presente invención. En el Ejemplo comparativo 4, la constricción por endurecimiento es algo grande, y la resistencia a la corrosión en el desprendimiento por erosión rotatoria es mala.

El Ejemplo comparativo 5 es un ejemplo en el que la cantidad de la sal metálica polivalente del ácido oxicarboxílico que se va a usar es más pequeña que el alcance de la presente invención. En el Ejemplo comparativo 5, el tiempo para el endurecimiento es extremadamente largo y la resistencia es extremadamente baja.

El Ejemplo comparativo 6 es un ejemplo en el que la cantidad de la sal metálica polivalente del ácido oxicarboxílico que se va a usar es más grande que el alcance de la presente invención. En el Ejemplo comparativo 6, el tiempo para el endurecimiento es algo corto y la constricción seca es extremadamente grande.

[Aplicabilidad industrial]

De acuerdo con la presente invención, es posible desarrollar y aumentar rápidamente la resistencia de un material refractario monolítico en que no se usa el cemento aluminoso o se usa una cantidad extremadamente pequeña del cemento aluminoso y la cantidad de CaO es pequeña.

REIVINDICACIONES

1. Un material refractario monolítico, en el que, en términos de una proporción del 100 % en masa de una materia prima refractaria que tiene un tamaño de grano de 8 mm o menos,
 5 una cantidad de $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ (donde, $0 \leq x \leq 0,5$) es el 0,5 % en masa o más y el 10 % en masa o menos, y una cantidad de sal metálica polivalente de ácido oxicarboxílico es el 0,05 % en masa o más y el 1,0 % en masa o menos.
2. El material refractario monolítico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad de sal metálica polivalente del ácido oxicarboxílico es el 0,1 % en masa o más y el 1,0 % en masa o menos.
 10
3. El material refractario monolítico de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que, en términos de una proporción del 100 % en masa de una materia prima refractaria que tiene un tamaño de grano de 8 mm o menos,
 15 una cantidad total de $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ (donde, $0 \leq x \leq 0,5$), $\text{Ca}_y\text{Sr}_{1-y}\text{Al}_4\text{O}_7$ (donde, $0 \leq y \leq 0,5$) y $12(\text{CaO})_z(\text{SrO})_{1-z}\text{Al}_2\text{O}_3$ (donde, $0 \leq z \leq 0,5$) es el 10 % en masa o menos.
4. El material refractario monolítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que, en términos de una proporción del 100 % en masa de la materia prima refractaria,
 20 la cantidad de una materia prima de magnesia que tiene un tamaño de grano de 0,1 mm o menos es el 3 % en masa o más y el 12 % en masa o menos.
5. El material refractario monolítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que, en términos de una proporción del 100 % en masa de la materia prima refractaria,
 25 la cantidad de una materia prima de espinela que tiene un tamaño de grano de 0,1 mm o menos es el 5 % en masa o más y el 25 % en masa o menos.
6. El material refractario monolítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que, en términos de una proporción del 100 % en masa de la materia prima refractaria,
 30 la cantidad total de una materia prima de espinela o de una materia prima de alúmina, que tiene un tamaño de grano de más de 0,1 mm y 8 mm o menos, o una combinación de las mismas puede tener el 55 % en masa o más y el 75 % en masa o menos.