

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 787 208**

51 Int. Cl.:

B22D 41/32 (2006.01)

B22D 11/10 (2006.01)

C04B 35/103 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2015 PCT/JP2015/055388**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2015 WO15129745**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2015 E 15755886 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 3112054**

54 Título: **Refractario para colada de acero, placa para dispositivo de buza deslizante y método para producir refractario para colada de acero**

30 Prioridad:

28.02.2014 JP 2014039084

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

15.10.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MAKINO, TARO;
ITO, KAZUO y
AKAMINE, KEIICHIRO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 787 208 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

Refractario para colada de acero, placa para dispositivo de buza deslizante y método para producir refractario para colada de acero

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un refractario para colada de acero, una placa para un dispositivo de buza deslizante que usa el refractario y un método para producir el refractario.

Antecedentes de la técnica

10 Una placa para un dispositivo de buza deslizante (de aquí en adelante, esta se denomina "placa de buza deslizante", y un refractario para esta placa se denomina "refractario de placa") está siendo ampliamente usada en una industria del acero como un producto refractario esencial para un miembro de control de flujo de un metal fundido en el presente momento cuando el procesado secundario y la colada continua en una cuchara se han generalizado. Esta placa de buza deslizante es un componente que juega un papel para controlar un flujo de un metal fundido que incluye un acero fundido, de modo que la placa de buza deslizante se requiere que tenga un rendimiento muy alto, y también en calidad de material, la placa de buza deslizante se requiere que tenga propiedades superiores bien equilibradas que puedan hacer frente a varias duras condiciones. Esto es, la placa de buza deslizante recibe no sólo acciones físicas que incluyen una abrasión y un choque térmico repentino debido a un flujo de un metal fundido, sino también una invasión química debida a un metal fundido, una escoria fundida, y similares (corrosión), una invasión debido a acciones químicas y físicas combinadas (erosión), y la similares; y por lo tanto, un producto que tiene excelentes propiedades de resistencia al choque térmico, resistencia a la abrasión, resistencias a la corrosión y erosión, la solidez, y similares se requieren como características necesarias a poseer. Para proporcionar a la placa de buza deslizante las propiedades antes mencionadas de una manera bien equilibrada, se está usando ampliamente un refractario basado en alúmina-carbono que tiene una más alta estabilidad de tolerancia.

25 Con respecto al método para la mejora de la resistencia al choque térmico, se usa generalmente una gran cantidad de materia prima que tiene un bajo coeficiente de expansión térmica, que incluye un material silíceo, un material de carburo de silicio, y un material carbonoso; sin embargo, debido a que la materia prima que incluye el material silíceo, el material de carburo de silicio, y el material carbonoso reacciona fácilmente con un acero fundido o forma un compuesto que tiene un bajo punto de fusión, ha habido un problema de deterioro de las resistencias a la corrosión y erosión. En consecuencia, se han hecho muchas propuestas con respecto al refractario de placa.

30 Por ejemplo, en el Documento de patente 1, se hace una propuesta con respecto a un refractario de placa horneado que se produce por la adición de un agregado resistente al fuego y grafito expandido y un metal con las cantidades máximas de 10% en masa y 8% en masa, respectivamente, seguido de moldeo de la mezcla resultante y a continuación, de un tratamiento térmico en una temperatura de no menos de 1000°C. En el refractario de placa horneado producido de este modo, sin embargo, el metal añadido como un antioxidante no tiene un efecto de mejorar la resistencia al choque térmico, de modo que la resistencia al choque térmico del mismo se mejora por la adición del grafito expandido, pero, el grafito expandido provoca un deterioro de la resistencia a la oxidación y una disminución de la solidez, como así como un incremento de la rugosidad de una parte deslizante, dando como resultado por ello una disminución de la tolerancia.

40 Como método para la mejora de las resistencias a la corrosión y erosión, un refractario de placa denominado producto no horneado o un producto ligeramente horneado (de aquí en adelante, "no horneado" y "ligeramente horneado" se denominan colectivamente "no-horneado") que se añade con un metal que tiene un bajo punto de fusión y es producido por un tratamiento térmico en una temperatura no mayor de 1000°C se propone, por ejemplo, en el Documento de patente 2. La ventaja del refractario de placa no-horneado reside en una alta solidez en caliente y en las resistencias a la corrosión y erosión a un acero fundido debido a una gran cantidad de un metal añadido. El contacto de un refractario con un acero fundido provoca una reacción con el metal para producir un producto que densifica la estructura del mismo en un entorno de una superficie de operación, de modo que la infiltración de una escoria se puede suprimir. Además, el refractario de placa no-horneado tiene una excelente característica de la resistencia al FeO. Por otra parte, la estructura es excesivamente densificada por un calor que se recibe en la colada, dando como resultado un módulo muy alto; y de este modo hay un inconveniente de una baja resistencia al choque térmico. En consecuencia, ha habido problemas que incluyen un defecto de borde y una fácil generación de una grieta por un choque térmico.

55 En el Documento de patente 3, se muestra que la solidez, la resistencia a la oxidación, las resistencias a la corrosión y erosión, y la resistencia al choque térmico del refractario se pueden mejorar cuando una relación en masa de carbono con relación a metal que contiene aluminio se establece en el intervalo de 0.2 a 0.45 para provocar la reacción del carbono con el metal de ni demasiado ni muy poco. Sin embargo, esto no tiene en cuenta un incremento de volumen debido a las reacciones que tienen lugar con un calor recibido de un aluminio metálico; una densificación excesiva provoca un gran incremento del módulo y, de este modo, la resistencia al choque térmico del mismo es insuficiente.

El Documento de patente 4 describe cómo obtener una placa sin provocar un fenómeno de apagado por el amasado

y la formación del material mezclado de aluminio en polvo compuesto de una materia prima refractaria, una resina basada en fenol y polvo atomizado esferoidal y la ejecución del tratamiento térmico en un intervalo específico de temperatura.

Lista de citas

5 Documentos de patente

Documento de patente 1: Publicación de patente japonesa abierta a inspección pública No. 2003-245770

Documento de Patente 2: Publicación de Patente Japonesa Examinada No. S60-29664

Documento de patente 3: Publicación de patente japonesa abierta a inspección pública No. 2012-200733

Documento de patente 4: JP 2000 094121 A

10 **Sumario de la invención**

Problemas a resolver por la invención

15 Como se describe anteriormente, se han realizado muchos intentos para mejorar la solidez en caliente y la resistencia a la oxidación mejorando por ello las resistencias a la corrosión y erosión de un acero fundido incluyendo un aluminio metálico en un refractario. Sin embargo, con los métodos convencionales como se mencionó anteriormente, no solo tiene lugar un incremento de volumen por las reacciones que se producen cuando el aluminio metálico recibe calor, sino también tiene lugar un gran incremento del módulo porque estas reacciones provocan una excesiva densificación de la estructura del refractario; y como resultado, los problemas que incluyen una disminución de la resistencia al choque térmico podrían no haber sido resueltos todavía.

20 El problema a resolver por la presente invención es suprimir la destrucción de un refractario que contiene un aluminio metálico.

Medios para resolver los problemas

La presente invención se refiere a un refractario para colada de acero, una placa para un dispositivo de buza deslizante y un método para producir el refractario para colada de acero, como se define mediante las reivindicaciones independientes. Las reivindicaciones dependientes describen realizaciones preferidas.

25 Según la presente invención, en el refractario que contiene de 1 a 15% en masa, ambos inclusive, de un aluminio metálico, se puede suprimir la destrucción de una estructura del refractario relajando una expansión con huecos dentro de la estructura del refractario, en la que la expansión es provocada por un incremento de volumen por las reacciones que tienen lugar con un calor que recibe del aluminio metálico, y el grado de la expansión es tal que la estructura del mismo puede ser destruida.

30 Las reacciones que tienen lugar con un calor que recibe del aluminio metálico son principalmente reacciones con un monóxido de carbono y con un carbono. La expresión "con un calor que recibe del aluminio metálico" quiere decir durante el tiempo de un tratamiento térmico en el procedimiento de producción o durante el tiempo del uso de la operación de colada, es decir, durante el tiempo de procesado de un acero. Con estas reacciones, se forma un carburo o un óxido, de modo que el volumen se incrementa. Específicamente, el aluminio metálico reduce un carbono monóxido gaseoso, suministrando por ello un carbono a la estructura del refractario, y produciendo un carburo de aluminio o un óxido de aluminio también. Mientras tanto, el óxido de aluminio también se produce por una reacción con un oxígeno del aire. Con estas reacciones, la estructura del refractario se densifica, mejorando por ello la solidez del mismo. Como resultado, la resistencia a la oxidación como así como las resistencias a la corrosión y erosión se mejoran, mientras que la resistencia al choque térmico es propensa a deteriorarse.

40 La razón por la que el contenido de aluminio metálico se establece en el intervalo de 1 a 15% en masa, ambos inclusive, es para expresar el efecto para mejorar la resistencia a la oxidación y la solidez, así como el efecto de densificación, en el que estos efectos son insuficientes cuando el contenido del mismo es de menos de 1% en masa, y cuando el contenido del mismo es más de 15% en masa, se produce la destrucción o deterioro de la estructura debido a la excesiva formación del carburo o del óxido.

45 Las reacciones con un monóxido de carbono y con un carbono que tienen lugar al recibir calor del aluminio metálico se pueden expresar por las siguientes Ecuaciones.



Los porcentajes de incremento de volumen de estas reacciones son 135% (2.35 veces en volumen), 115% (2.15 veces en volumen), 0% (1.0 veces en volumen, a saber, el volumen no cambia), respectivamente. Mientras tanto, la razón por que la Ecuación 4 es cero es porque el carbono está presente en la composición de refractario antes de la reacción del aluminio metálico, el volumen total del aluminio metálico y el carbono antes de la reacción es el mismo que después de la reacción.

El incremento de volumen debido a estas reacciones llena los huecos presentes en el refractario, de modo que la estructura del refractario se densifica. En su momento, cuando la densificación progresa hasta un cierto grado en el que los huecos desaparecen, es decir, cuando el incremento de volumen que acompaña a las reacciones del aluminio metálico se convierte en más que el volumen de huecos presente en el refractario antes de las reacciones, el incremento de volumen debido a las reacciones no se puede absorber dentro del refractario, dando como resultado la expansión o destrucción del refractario mismo.

En consecuencia, en la presente invención, el material está diseñado tal que el incremento de volumen del aluminio metálico desde antes de las reacciones y después de las reacciones puede no exceder del volumen de huecos presente en el refractario antes de las reacciones. Sin embargo, si se deja volumen de huecos excesivamente dentro del refractario con antelación simplemente como margen para ser absorbido por el incremento de volumen debido a las reacciones con un calor que recibe del aluminio metálico, las propiedades que incluyen la resistencia a la oxidación, la resistencia a la infiltración, las resistencias a la corrosión y erosión, y la resistencia a la abrasión se pueden mejorar hasta cierto punto, pero, las mejoras de estas propiedades no son necesariamente suficientes, y también estas propiedades se vuelven inestables.

En consecuencia, es preferible hacer que tal volumen de huecos presente en el refractario antes de las reacciones pueda estar tan cerca como sea posible del incremento de volumen correspondiente al contenido de aluminio metálico antes de las reacciones y además el volumen de huecos pueda estar aproximadamente en un nivel que no exceda del incremento de volumen, porque con esto, no sólo las propiedades que incluyen la resistencia a la oxidación, la resistencia a la infiltración, las resistencias a la corrosión y erosión, y la resistencia a la abrasión se puede maximizar, sino también se puede evitar la destrucción o la excesiva expansión del refractario, o se puede evitar un incremento excesivo del módulo, finalmente, una disminución de la resistencia al choque térmico. Se debe mencionar que el volumen de huecos en el refractario antes de las reacciones en este caso se denomina a veces simplemente "volumen óptimo".

La presente invención proporciona el volumen de huecos en el refractario que es el volumen óptimo que corresponde al contenido de aluminio metálico en el refractario antes de las reacciones, como se describe anteriormente.

En tecnologías convencionales, no hay idea tecnológica como se describe anteriormente; y por lo tanto, para densificar el material refractario independientemente del contenido de aluminio metálico, se ha llevado a cabo principalmente la impregnación con un material líquido tal como un alquitrán, que deja un carbono después de la recepción de calor.

En la estructura del refractario obtenido por impregnación con un alquitrán o similares, los huecos del mismo se llenan con el carbono; y de este modo, esta parte se convierte nuevamente en huecos cuando el carbono mismo se oxida. Como resultado, las propiedades que incluyen la resistencia a la infiltración, las resistencias a la corrosión y erosión, la resistencia a la oxidación, y resistencia a la abrasión se deterioran en muchos casos.

Además, la mayor parte del carbono que se forma por impregnación con un alquitrán o similares como se menciona anteriormente forma una estructura de unión rígida continua, y además, la estructura de unión como esta llena muchos huecos, conduciendo a un incremento del módulo del refractario, dando como resultado por ello una disminución de resistencia al choque térmico del mismo en muchos casos.

La presente invención resuelve los inconvenientes de las tecnologías convencionales como se mencionó anteriormente, y de este modo, proporciona el anteriormente mencionado mínimo volumen de huecos en el refractario, el volumen de huecos correspondiente al contenido de aluminio metálico, sin provocar un incremento de los huecos en el refractario que acompaña a la reoxidación y así sucesivamente del carbono.

El incremento de volumen debido a las reacciones del aluminio metálico se puede expresar como sigue.

Debido a que la densidad del aluminio metálico es $2.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, el volumen de aluminio metálico contenido por 1 g de producto refractario se puede expresar $\{1 \times (\text{Al}/100)\}/2.7$, con tal de que el aluminio metálico contenido en él esté designado por Al en % en masa.

Según la información empírica de los inventores de la presente invención, que han equilibrado entre resultados experimentales hasta ahora, resultados del estudio de los artículos usados en operaciones reales, y así sucesivamente, el porcentaje de incremento de volumen debido a las reacciones del aluminio metálico muestra más o menos el mismo porcentaje de incremento de volumen que se calcula con la suposición de que las reacciones de la Ecuación 2, la Ecuación 3, y la Ecuación 4 tienen lugar cada una con la relación de casi 1:1:1. Entonces, debido a que los porcentajes de incremento de volumen cada uno son 135%, 115%, y 0%, respectivamente, sobre la base de

que el volumen antes de las reacciones es 100%, el incremento de volumen de ΔV (cm³) se puede expresar mediante la siguiente ecuación.

$$\Delta V = \{1 \times (Al/100)\}/2.7 \times \{(1.35+1.15+0)/3\} \quad \text{Ecuación 5}$$

Cuando esta se ordena, se puede obtener la siguiente ecuación.

5
$$\Delta V = 0.31 \times (Al/100) \quad \text{Ecuación 6}$$

Por otra parte, el volumen de huecos V_p en el refractario antes de las reacciones del aluminio metálico en 1 g del refractario se puede expresar por la siguiente ecuación, con tal de que la densidad aparente del refractario se designe por D y la porosidad aparente del refractario se designe por P en %.

$$V_p = (1/D) \times \{(P-4)/100\} \quad \text{Ecuación 7}$$

10 Si este V_p es igual a mayor que ΔV , el incremento de volumen debido a las reacciones del aluminio metálico no se vuelve mayor que el volumen de huecos del refractario. Esto se puede expresar mediante la siguiente Ecuación 8 y Ecuación 9 a partir de la Ecuación 6 y Ecuación 7.

$$\Delta V \leq V_p \quad \text{Ecuación 8}$$

$$0.31 \times (Al/100) \leq (1/D) \times \{(P-4)/100\} \quad \text{Ecuación 9}$$

15 Cuando esta se ordena, se puede obtener la Ecuación 1.

$$0.31 \times Al \leq (P-4)/D \quad \text{Ecuación 1}$$

Si esta ecuación se satisface, el incremento de volumen, que corresponde al contenido de aluminio metálico en el refractario y acompaña a las reacciones debido al calor recibido, se puede absorber dentro de la porosidad aparente del refractario.

20 En el caso de que ambos lados de la Ecuación 1 sean iguales, es decir, en el caso de que el incremento de volumen del aluminio metálico sea igual a la porosidad aparente del refractario que corresponde a un margen del volumen a absorber, el valor de esta porosidad aparente es un valor límite inferior al que el incremento de volumen del aluminio metálico no se expande excesivamente o destruye el refractario. En otras palabras, cuando el lado derecho es igual o mayor que el valor del límite inferior, el incremento de volumen debido a las reacciones del aluminio metálico ni incrementa el volumen del refractario para provocar la expansión excesiva ni destruye la estructura del refractario.

25

Por otra parte, para mejorar la resistencia al choque térmico, es preferible que el lado derecho sea mayor que el lado izquierdo en la Ecuación 1. Cuando la porosidad aparente del refractario, es decir, el volumen de huecos, está presente más del incremento de volumen debido a las reacciones del aluminio metálico, el exceso de huecos suprime un incremento del módulo del refractario después de las reacciones del aluminio metálico, o contribuye a la mejora de la tenacidad del mismo. Sin embargo, si la diferencia entre el lado derecho y el lado izquierdo se vuelve más grande, hay un riesgo de que las resistencias a la corrosión y erosión, la solidez, etc. se deterioren; y de este modo, es preferible optimizar según las condiciones de uso individuales, requisitos, etc.

30 El choque térmico se convierte en un factor para provocar la destrucción del refractario que ha experimentado el calor recibido al someter el refractario a una operación por lo menos una vez, a saber, habiendo experimentado el refractario el incremento de volumen por las reacciones del aluminio metálico. En consecuencia, la resistencia al choque térmico es efectiva como un barómetro principalmente para la supresión de la destrucción durante el uso repetido del mismo.

35

El grado de choque térmico es diferente dependiendo de una condición de precalentamiento y así sucesivamente en una operación individual en la que se usa el refractario. A saber, la resistencia al choque térmico es la propiedad a optimizar según las condiciones de operación individuales.

40

Mientras tanto, el refractario de la presente invención muestra las características del estado de un producto, es decir, del estado en que el refractario se aplica a un uso prescrito del mismo. En otras palabras, las características de la presente invención se no limitan a una temperatura específica, sino que se refieren al refractario (porosidad, etc.) en el estado cerca del estado en el que el refractario se aplica a un uso prescrito, por lo menos la expansión debida a la oxidación y similares del aluminio metálico puede ser absorbida.

45

El número "4" en la Ecuación 1 es un valor límite de la disminución de la porosidad aparente debido a las reacciones del aluminio metálico.

El valor límite de la disminución de la porosidad aparente debido a las reacciones del aluminio metálico se determina mediante experimentos. Cuando el refractario de alúmina-carbono con el contenido de aluminio metálico de 8% en

masa y la porosidad aparente de 5% se sometió al tratamiento térmico a 1500°C en un material carbonoso, a saber, en una atmósfera de un CO gaseoso o un CO₂ gaseoso, la porosidad aparente se redujo al 4%. También, cuando el refractario de alúmina-carbono con el contenido de aluminio metálico de 8% en masa y la porosidad aparente de 4% se sometió al tratamiento térmico a 1500°C en el material carbonoso, la porosidad aparente se mantuvo en 4%. Es decir, esto muestra que la disminución de la porosidad aparente debido a las reacciones del aluminio metálico está limitada hasta 4%. En otras palabras, el incremento de volumen debido a las reacciones del aluminio metálico puede ser absorbido en el refractario hasta que la porosidad aparente del mismo llega a 4%.

Hay una relación proporcional entre la porosidad aparente y el diámetro de poro hasta cierto punto; y se puede suponer que la densificación debida a las reacciones del aluminio metálico no contribuye a los poros cuyo diámetro es más pequeño que el diámetro de poro de la estructura del refractario cuya porosidad aparente es menos de 4%; sin embargo, el mecanismo y la razón para esto no están claros.

Mientras tanto, la porosidad aparente es el valor medido por el método de medida de una porosidad aparente descrito en la JIS R 2205, usando agua o queroseno con un método de ebullición o con un método de vacío.

El contenido de aluminio en forma de metal se puede obtener de difracción de rayos X. En la presente invención, para minimizar una perturbación exterior incrementando por ello la precisión, se prepararon muestras estándar para varios patrones, y las curvas de cálculo de los mismos se preparan para la cuantificación mediante un método de estándar interno.

En la presente invención, dentro del intervalo de contenido de aluminio metálico anteriormente mencionado (cantidad residual), se puede usar también una aleación que contiene aluminio metálico. Eso es, el aluminio metálico como materia prima contenida en el polvo que se mezcla en la producción del refractario para colada de acero según la presente invención se puede convertir en una materia prima que incluye un aluminio metálico simple, o parte o todo el aluminio metálico contenido se puede convertir en una materia prima que incluye una aleación que contiene aluminio metálico.

Con respecto a la aleación que contiene aluminio metálico, es preferible una aleación de aluminio-magnesio o una aleación de aluminio-silicio. Los inventores de la presente invención descubrieron a partir de los experimentos, etc., que cuando se usa la aleación de aluminio-magnesio o la aleación de aluminio-silicio como se mencionó anteriormente, también, la relación entre el contenido de aluminio metálico (cantidad residual) y la porosidad, etc. es efectiva si sigue las condiciones descritas anteriormente.

En el refractario que usa estas aleaciones, si se supone que la cantidad residual de aluminio metálico es la misma que la cantidad del caso que usa una materia prima que incluye un aluminio metálico simple, una cantidad total de los metales contenidos en el procedimiento de producción (antes del tratamiento térmico) se convierte, en un cierto caso, sustancialmente en más de la cantidad del caso que usa la materia prima que incluye el aluminio metálico simple. Esto se debe a que en el caso de la aleación de aluminio-magnesio, el porcentaje de expansión de volumen tras la oxidación de Mg a MgO es menor que el del Al, digamos de alrededor de 20 a 30% en relación con 100 como índice para Al, de modo que el Mg no ejerce un efecto decisivo para la destrucción del refractario debido a esto. Por otra parte, el porcentaje de expansión de volumen en el caso de usar la aleación de aluminio-silicio es mayor que el del Al, digamos alrededor de 200% en relación con 100 como índice para el Al; sin embargo, en un intervalo de alta temperatura, el intervalo alrededor de más de alrededor de 1000°C, parte o la totalidad del componente de Si cambia a SiO₂, que se evapora, mejorando por ello la porosidad del refractario. Por lo tanto, el Si no da un efecto decisivo para la destrucción del refractario debido a esto.

Debido a que en estas aleaciones, los efectos para mejorar la solidez, etc., de una región de baja temperatura se pueden obtener más fácilmente en el caso de una temperatura de fusión más baja, es preferible elegir una composición cerca de un punto eutéctico. Las temperaturas de fusión de estas aleaciones son de alrededor de 430°C para la aleación de aluminio-magnesio cuyo contenido de magnesio es, por ejemplo, alrededor de 50% en masa, y alrededor de 480°C para la aleación de aluminio-silicio cuyo contenido de silicio es, por ejemplo, alrededor del 13% en masa. Los puntos de fusión de estas aleaciones son más bajos que el aluminio metálico simple cuyo punto de fusión es de alrededor de 660°C. En estas aleaciones, en el intervalo de temperatura por encima de su temperatura de fusión hasta la vecindad de alrededor de 1000°C, casi todo el componente de magnesio y el componente de silicio distinto de aluminio producen sus óxidos, etc. Por lo tanto, apenas permanecen en forma de metal en el intervalo de temperatura por encima del intervalo de temperatura anterior, o solo un poco, incluso si permanecen.

Mientras tanto, estas aleaciones se pueden usar como una combinación de ellas, o estas aleaciones se pueden usar como una combinación con un aluminio metálico simple.

Efectos ventajosos de la invención

En la presente invención, correlacionando el contenido de aluminio metálico con la porosidad aparente, es decir, relajando la expansión que casi puede destruir la estructura con los huecos en la estructura del refractario, se puede suprimir la destrucción de la estructura del refractario; la destrucción provocada por el incremento de volumen debido a las reacciones que tienen lugar al recibir calor del aluminio metálico.

Además, por la supresión de la densificación y el incremento del módulo por los huecos dentro de la estructura del refractario, se puede mejorar también la resistencia al choque térmico.

Para suprimir la destrucción de la estructura del refractario, en tecnologías convencionales, se han empleado los métodos que incluyen: un método en el que se suprime el contenido de aluminio metálico; un método en el que se usa una gran cantidad de materia prima carbonosa que incluye un grafito, que tiene una excelente resistencia al choque térmico; y un método en el que se usa una gran cantidad de un agregado resistente al fuego. Sin embargo, estas tecnologías convencionales provocan el deterioro de las resistencias a la corrosión y erosión, la resistencia a la oxidación, la resistencia a la abrasión y similares. Contrariamente a estas tecnologías convencionales, en la presente invención, no solo puede estar contenida una gran cantidad de aluminio metálico, sino que también se puede obtener una excelente resistencia al choque térmico, mientras que no hay necesidad de usar una gran cantidad de agregado resistente al fuego o de la materia prima carbonosa que incluye un grafito; estos materiales deterioran las resistencias a la corrosión y erosión, la resistencia a la oxidación, la resistencia a la abrasión, etc.

Como resultado, la resistencia al choque térmico del refractario se puede retener o mejorar; y además de esto, las resistencias a la corrosión y erosión, la resistencia a la oxidación, la resistencia a la abrasión, etc., también se pueden mejorar.

Además, según el método de la presente invención, correspondiente al contenido de aluminio metálico, incluso las propiedades físicas que incluyen la resistencia al choque térmico, las resistencias a la corrosión y erosión, la resistencia a la oxidación y la resistencia a la abrasión se pueden controlar arbitrariamente para la optimización según las condiciones de operación individuales.

El refractario de la presente invención es apropiado para una buza superior, una buza inferior, una tobera, una placa de buza deslizante para el control de un caudal, etc.; estos miembros se usan para la colada de acero.

Descripción de las realizaciones

Se explicarán realizaciones de la presente invención.

Lo anterior "para satisfacer la Ecuación 1" quiere decir, en otras palabras, para controlar la porosidad aparente del refractario antes de las reacciones del aluminio metálico.

Específicamente, para obtener una porosidad prescrita (objetivo),

(1) incrementando o disminuyendo una presión de moldeo durante el tiempo de moldeo de un cuerpo, reduciendo por ello los puntos de contacto entre las materias primas constituyentes o cambiando la distancia de contacto, etc., se controla su velocidad de llenado, y

(2) desplazando, con una cantidad prescrita, la composición de gránulos del cuerpo de una curva teórica del empaquetamiento más cercano, los huecos entre las materias primas constituyentes se incrementan o disminuyen manteniendo los puntos de contacto entre las materias primas constituyentes.

En el refractario de la presente invención, no es necesario especificar las condiciones del tratamiento térmico para obtener el refractario siempre que el refractario contenga el aluminio metálico con un contenido del mismo en el intervalo de 1 a 15% en masa, ambos inclusive.

El diámetro de partícula y la forma del aluminio metálico se pueden seleccionar según las características descritas a continuación. Es decir, en vista de la reactividad, el aluminio metálico en forma de copos es el mejor, pero la forma de copos deteriora moldeabilidad. Por otra parte, en vista de una moldeabilidad, es preferible el uso del aluminio metálico en forma granular (a veces este se denomina "atomizado"). Además, cuando la longitud máxima o el diámetro de partícula del aluminio metálico es superior a 140 μm , la dispersión del aluminio metálico en el cuerpo es difícil, de modo que resulta difícil obtener uniformemente un efecto de la densificación por las reacciones del aluminio metálico; y por lo tanto, el refractario puede generar una grieta debido a una expansión anormal en parte del refractario. En consecuencia, la longitud máxima o el diámetro de partícula del aluminio metálico es preferentemente no más de 140 μm . Alternativamente, el uso de aluminio metálico en forma de fibra, que es altamente efectivo para suprimir la generación de grietas, también es efectivo. El aluminio metálico en forma de fibra es más propenso a ser más difícil de dispersar en comparación con el de forma de copos o en forma de bola. Aunque diferente dependiendo del tipo y del método de una máquina de amasar, etc., para mejorar la dispersabilidad, preferentemente el diámetro máximo del mismo no es mayor de 200 μm y también la longitud máxima del mismo no es mayor de 5 mm. El diámetro máximo de más de 200 μm y la longitud máxima de más de 5 mm pueden provocar poca flexibilidad, lo que lleva fácilmente a una estructura rugosa del refractario, de modo que existe el riesgo de una porosidad excesivamente alta. Según un equilibrio entre la moldeabilidad y la reactividad, así como otras características necesarias, el aluminio metálico en forma de escamas, en forma de bola y en forma de fibra se puede usar como una mezcla arbitraria de estas formas. Mientras tanto, en el caso de la forma de copos, cuanto más delgado es el grosor, más alta se vuelve la reactividad. No hay restricción en el grosor de los mismos.

Además, es necesario que el aluminio metálico esté presente, estando la cantidad en el intervalo de 1 a 15% en

masa, ambos inclusive, en el refractario después del tratamiento térmico. El contenido de aluminio metálico en el cuerpo antes del moldeo se puede establecer, por ejemplo, en el intervalo de 1 a 20% en masa, ambos inclusive, según composiciones individuales, condiciones de tratamiento térmico, etc., y a continuación, el control se puede establecer con las condiciones de tratamiento térmico etc.

5 El aluminio metálico se añade para expresar los efectos de mejora de la resistencia a la oxidación y la solidez, así como el efecto de densificación, en el que cuando el contenido del mismo es inferior al 1% en masa, la propiedad de resistencia a la oxidación es insuficiente, y también el efecto de la densificación de una superficie de operación debido a las reacciones del aluminio metálico no se puede obtener claramente. Cuando el contenido del mismo es más de 15% en masa, se puede producirse un deterioro de la estructura durante su uso.

10 El contenido del carbono libre en el refractario de la presente invención se establece en el intervalo de 1 a 10% en masa, ambos inclusive. En la presente invención, la expresión "carbono libre" quiere decir el carbono que no está en forma de un compuesto con otros elementos, y puede estar en cualquiera de las formas cristalinas y amorfas. Una parte básica de la función de unión de la estructura del refractario de la presente invención nace del carbono que se deriva de una resina o similares. Para formar y mantener la estructura básica del refractario, se necesita 1% o más en masa de carbono libre. El contenido de carbono de más del 10% en masa no es recomendable debido al deterioro de la resistencia a la oxidación.

15 El resto del carbono libre y del aluminio metálico, cuyos contenidos están en el intervalo de 1 a 10% en masa, ambos inclusive, y de 1 a 15% en masa, ambos inclusive, respectivamente, está compuesto de materiales refractarios que incluyen un óxido metálico. Específicamente, se puede elegir una composición óptima según un tipo de acero y condiciones de operación que incluyen el tiempo de uso del mismo.

Mientras tanto, los materiales refractarios que incluyen un óxido metálico en el resto quiere decir un óxido metálico, un carburo, un nitruro, un metal y similares, que se usan como materia prima del refractario para carcasas de acero

25 El óxido metálico puede ser uno o una pluralidad de componentes seleccionados de, por ejemplo, Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MgO , y TiO_2 . Debido a que un óxido de un metal alcalino o CaO forma una sustancia de bajo punto de fusión cuando estos están presentes con Al_2O_3 o similares, el uso del mismo como componente principal no es recomendable excepto para el caso cuando estos se dispersan con el contenido de no más de un pequeño porcentaje en masa.

30 Un ejemplo usable específico de las materias prima incluye: una materia prima que contiene principalmente un componente de Al_2O_3 tal como un material de corindón; una materia prima refractaria que contiene además de Al_2O_3 un componente de SiO_2 o un componente de MgO , tal como un material de mullita, materiales del grupo de la silimanita (que incluyen materiales de andalucita y cianita), un material de espinela, y similares; y una materia prima que contiene ZrO_2 en varias formas. El componente de TiO_2 con la cantidad de no más de alrededor de 5% en masa se puede usar en forma de un mineral que incluye TiO_2 de una forma de rutilo o similares con un objetivo de facilitar la sinterización etc., en el que esta realización incluye el caso en el que el componente de TiO_2 está contenido en una materia prima de alúmina natural (bauxita, esquistos de alumbre, y similares).

35 Alternativamente, distintos de los contenidos en la materia prima que contiene principalmente el componente de Al_2O_3 , una materia prima que contiene como principal componente, en el caso del componente de SiO_2 , un solo componente de un mineral que incluye una sílice amorfa, unos cuarzos, y una cristobalita, y en el caso del componente de MgO , una periclase o similares se puede usar también.

40 Con el objetivo de reforzar la función preventiva de la oxidación a una alta temperatura, para controlar el módulo, o similares, el refractario de la presente invención puede además contener un carburo, un nitruro, un metal, o similares, que incluyen SiC , SiN , B_4C y BN .

45 La cantidad total de los componentes de óxido metálico es preferentemente no más de 95% en masa cuando la cantidad total del resto se toma hasta 100% en masa. Es decir, la cantidad total del carburo, el nitruro, y el metal, que son materiales distintos de los óxidos metálicos contenidos en el mismo, las impurezas contenidas en la materia prima, las impurezas contaminadas en el procedimiento de fabricación, y similares es preferentemente menos de 5% en masa. Si los componentes distintos de estos óxidos metálicos son más de 5% en masa en el resto, los deterioros de las resistencias a la corrosión y erosión, la resistencia al choque térmico, etc. son propensos a tener lugar fácilmente.

50 Mientras tanto, en la operación en la que se usa el refractario de la presente invención, hay un caso en el que el refractario se usa varias veces (repetidamente), distinto del caso en el que el refractario se usa solo una vez. En el caso de varios usos durante los cuales la temperatura disminuye, un carburo de aluminio formado en el mismo puede ser apagado (hidratado) para provocar el deterioro o la destrucción de la estructura del refractario. Para suprimir el deterioro o destrucción de la estructura del refractario debido al apagado del carburo de aluminio como este, es preferible usar concurrentemente un silicio metálico estando la cantidad del mismo en el intervalo de 0.5 a 4% en masa, ambos inclusive, en el refractario. En el caso de un refractario que contiene carbono que contiene un aluminio metálico, el aluminio metálico comienza a reaccionar con el carbono para formar el carburo de aluminio en el intervalo de temperatura de 700°C o superior; y debido a que este carburo de aluminio reacciona fácilmente con agua a una temperatura normal y una presión normal para formar hidróxido de aluminio con un incremento de

volumen y peso, conduciendo por ello a la destrucción del refractario en muchos casos (fenómeno de apagado). La sílice formada por una reacción de oxidación del silicio metálico forma una disolución sólida con el carburo de aluminio, de modo que se puede evitar el fenómeno del apagado del carburo de aluminio. Además, al recibir el calor, el silicio metálico inicia reacciones que incluyen $\text{Si} + 2\text{CO} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{C}$ para reducir un monóxido de carbono gaseoso; y el carbono formado por ello se suministra a la estructura del refractario, dando como resultado una mejora de la resistencia a la oxidación. Sin embargo, debido a que la sílice reacciona fácilmente con un acero fundido o forma un compuesto de bajo punto de fusión provocando por ello un problema de una disminución de las resistencias a la corrosión y erosión, el contenido de silicio metálico es preferentemente no más de 4% en masa. Mientras tanto, el silicio metálico no solo contribuye a evitar el apagado, sino también tiene un efecto de prevención de la oxidación de la estructura del refractario en una región de alta temperatura (región de temperatura por encima de aproximadamente 1200°C).

Se explicará el método para producir el refractario de la presente invención.

En el refractario de la presente invención, se puede emplear básicamente el mismo método que los métodos de producción convencionales de un refractario que contiene un aluminio metálico o una aleación de aluminio metálico. En el método para producir el refractario de la presente invención, el contenido de Al metálico en el refractario en el estado en el que el refractario se proporciona como un producto se establece básicamente en el intervalo de 1 a 15% en masa, ambos inclusive, en el que el control del mismo se establece para satisfacer los requisitos de la presente invención que incluyen la Ecuación 1. El cuerpo para moldeo se produce por la adición de 1 a 7% en masa, ambos inclusive, de una resina termoendurecible que incluye, por ejemplo, una resina de fenol a una mezcla de polvo que incluye un material refractario que contiene un metal que contiene aluminio y el resto que contiene un óxido metálico que incluye uno o varios componentes seleccionados de Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MgO y TiO_2 , y a continuación, seguido de amasando de la mezcla resultante.

Una materia prima del metal que contiene aluminio contenida en la mezcla de polvo puede estar en una forma seleccionada de una forma de tipo de copo que tiene una longitud máxima de no más de 140 μm , una forma de tipo granular que tiene un diámetro de partícula de no más de 140 μm , y una forma de tipo de fibra que tiene un diámetro máximo de una sección transversal de la misma de no más de 200 μm y una longitud máxima de no más de 5 mm, o puede estar en varias formas seleccionadas de ellas para un uso concurrente. Alternativamente, se puede usar también una materia prima que incluye, en parte o toda ella, la aleación que contiene aluminio metálico. La aleación que contiene aluminio metálico en este caso es preferentemente una aleación de aluminio-magnesio o una aleación de aluminio-silicio. Las materias primas de estos metales difieren en el punto de fusión y la reactividad, y dependiendo de estas propiedades, se producen cambios de propiedades físicas del refractario, incluyendo la realización de la solidez, las resistencias a la corrosión y erosión, la resistencia al choque térmico, y la resistencia a la destrucción. La elección y combinación de estas materias primas de los metales se puede ajustar arbitrariamente dependiendo de la condición de operación individual, así como de las características requeridas (por ejemplo, la resistencia al choque térmico, las resistencias a la corrosión y erosión, y la resistencia a la destrucción) correspondientes a una necesidad individual de las mismas.

En el moldeo de estos cuerpos, la porosidad aparente se puede controlar por un método que incluye un método en el que, por ejemplo, una presión de moldeo se controla para satisfacer la Ecuación 1. Para controlar el valor de la porosidad aparente, se puede emplear un método arbitrario, que incluye un método en el que una presión aplicada o un margen de compresión se cambian durante el tiempo de moldeo, un método en el que un líquido volátil o inflamable (incluyendo un coloide) o un material en partículas superfina se dispersa en el cuerpo, y un método en el que se controla un tamaño de partícula o una forma de la materia prima.

No hay una condición particular en el tratamiento térmico con tal de que el contenido de Al metálico en el refractario después del tratamiento térmico esté en el intervalo de 1 a 15% en masa, ambos inclusive, así como que se satisfaga la Ecuación 1; y en estas condiciones, las condiciones que incluyen una temperatura se pueden establecer arbitrariamente para acomodar las condiciones que incluyen la operación individual y las condiciones requeridas. Por ejemplo, en una atmósfera reductora o en una atmósfera de gas inerte, la temperatura se puede optimizar arbitrariamente en la región de temperatura desde la temperatura de endurecimiento de una resina responsable de la unión del carbono hasta una temperatura de alrededor de 1100°C. Incluso en el tratamiento térmico a una temperatura de más de alrededor de 1200°C, además de controlar las condiciones de tratamiento térmico que incluyen la atmósfera y el tiempo, controlando las condiciones que incluyen un tamaño de partícula del aluminio metálico y una realización de la presencia de la misma dentro de la estructura del refractario, se puede satisfacer la Ecuación 1.

Ejemplos

En lo sucesivo, el refractario de la presente invención se puede explicar mediante Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

Ejemplo A

El ejemplo A muestra el resultado del estudio de la relación con la ecuación 1 de la cantidad de aluminio metálico

(Al) y la cantidad de carbono libre (F.C.) de la presente invención.

5 Una mezcla preparada a partir de un grafito, un aluminio metálico, una resina fenólica y una materia prima refractaria que incluye un material de alúmina compuesto principalmente por un corindón se amasó usando un mezclador, y se moldeó usando una prensa de aceite a vacío de 500 toneladas para formar un placa de buza deslizante, que a continuación va seguido de un tratamiento térmico de la misma a 800°C en una atmósfera no oxidante para obtener una muestra.

El contenido de aluminio como metal se cuantificó mediante un método estándar interno usando difracción de rayos X.

10 Para empezar, con respecto al problema a resolver por la presente invención, a saber, si la destrucción tiene lugar o no, se evaluó de la siguiente manera. A saber, después de que la muestra obtenida de la manera descrita anteriormente se sometió al tratamiento térmico a 1500°C en un material carbonoso, es decir, en una atmósfera reductora, se enfrió; y a continuación, se observaron los estados de una grieta y un defecto a temperatura ambiente para su evaluación. Cuando se formó una grieta en parte de la muestra hasta un punto que no conserva la continuidad de la misma, se consideró que era inaceptable y se expresó con el símbolo de X (malo) en la columna de "Grieta por presión" en las Tablas. Aunque se formó una pequeña grieta o una grieta, cuando estas se formaron en la muestra hasta un punto de no perder la continuidad, se consideró que era aceptable, y se expresó con el símbolo ○ (bueno) en las Tablas.

15 Además, después de que la muestra se sometió al tratamiento térmico en un material carbonoso a 1500°C, la muestra se enfrió a temperatura ambiente, y a continuación, se midió un módulo y una tasa de permeación de aire de la misma para estudiar los porcentajes de cambio de estos valores antes y después del tratamiento térmico. La tasa de permeación de aire se midió por el método según la JIS R2115. El módulo se midió por un método sónico.

20 Además, se ensayaron las resistencias a la corrosión y erosión y la resistencia al choque térmico; y también, se estudiaron las propiedades que debe poseer un refractario, especialmente como refractario para la colada de acero.

25 Las resistencias a la corrosión y erosión se midieron con respecto a la muestra producida de la manera descrita anteriormente mediante un ensayo de erosión del revestimiento a 1600°C durante 3 horas usando un acero ordinario o una cascarilla de laminado como materiales de erosión, y las resistencias a la corrosión y erosión se evaluaron como una pérdida de disolución para ser clasificada en cuatro clases. A saber, el Ejemplo comparativo 1 se tomó como el estándar, que tiene las resistencias a la corrosión y erosión que se consideran empíricamente que son un estándar o un límite inferior en una condición de operación general; y cuando las resistencias a la corrosión y erosión eran casi iguales a las del estándar, esto se expresó mediante el símbolo de ○; cuando las resistencias eran superiores al estándar, esto se expresó con el símbolo de ⊙ (excelente); cuando las resistencias estaban casi dentro de un intervalo usable pero eran peores que ○, esto se expresó con el símbolo de △ (bastante bueno); y cuando las resistencias no cumplían el estándar, esto se expresó con el símbolo de × en las Tablas.

35 La resistencia al choque térmico se evaluó como sigue; después de que la muestra que se produjo de la manera que se describe anteriormente y que tenía el tamaño de 40 x 40 x 160 mm se sumergió en un arrabio fundido a 1600°C durante 3 minutos, se enfrió por aire; y a continuación, las cantidades de grietas se evaluaron y clasificaron en 4 clases. A saber, el Ejemplo comparativo 1 se tomó como estándar, que tiene la resistencia al choque térmico que se considera empíricamente que es un estándar o un límite inferior en una condición de operación general; y cuando la resistencia al choque térmico estaba en el nivel justo por encima del estándar y se consideró que era aceptable, esto se expresó mediante el símbolo de △; cuando la resistencia era mejor que △, esto se expresó mediante el símbolo de ○; cuando la resistencia era aún mejor, esto se expresó con el símbolo de ⊙; y cuando la resistencia era aproximadamente igual o peor que en el Ejemplo comparativo 1, esto se expresó mediante el símbolo de × en las Tablas.

40 Lo mismo se aplica a las condiciones y demás en los siguientes Ejemplos B a F.

La composición y los resultados de cada muestra se resumen en la Tabla 1.

45

Tabla 1

	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo comparativo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo comparativo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo comparativo
	1	2	3	1	4	5	6	2	7	8	9	3
Temperatura de tratamiento térmico (°C)	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800
Al ₂ O ₃ (% en masa)	97	97	97	97	89	89	89	89	74	74	74	74
Al metálico (% en masa)	1	1	1	1	6	6	6	6	15	15	15	15
F. C. (% en masa)	1	1	1	1	4	4	4	4	10	10	10	10
Otros (% en masa)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Densidad aparente	3.2	3.1	3.2	3.2	3.1	3	3.1	3.1	2.9	2.8	2.9	3
Porosidad aparente (%)	5.4	8.5	5.1	4.5	12	14.3	9.9	9.1	18.5	19.8	17.5	16.9
Módulo de flexión (MPa)	23	21	24	25	37	35	38	40	19	35	42	45
1. 0.31 x Al	0.3	0.3	0.3	0.3	1.9	1.9	1.9	1.9	4.7	4.7	4.7	4.7
2. (P-4)/D	0.4	1.5	0.3	0.2	2.6	3.4	1.9	1.6	5.0	5.6	4.7	4.3
Satisfacción de la Ecuación 1 (*1)	Si	Si	Si	No	Si	Si	Si	No	Si	Si	Si	No
Porcentaje de cambio de la tasa de permeación de aire antes y después del tratamiento térmico en material carbonoso a 1500°C (%)	-52	-61	-50	-40	-86	-97	-69	-55	-99	-99	-98	-98
Porcentaje de cambio del módulo antes y después del tratamiento térmico en material carbonoso a 1500°C (%)	23	16	30	42	18	14	29	73	25	12	27	54
Ensayo de resistencia al choque térmico	○	⊙	Δ	×	⊙	⊙	Δ	×	⊙	⊙	○	×
Ensayo de las resistencias a la corrosión y erosión	○	○	○	○	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	○	○
Grieta por presión (formada o no formada)	○	○	○	×	○	○	○	×	○	○	○	×
*1: Si, cuando se satisfizo la Ecuación 1; No, cuando no se satisfizo la Ecuación 1.												

Mientras tanto, el resto de los componentes químicos de la Tabla 1 ("Otros") es las inevitables impurezas derivadas principalmente de la materia prima, en el que las impurezas incluyen SiO₂, TiO₂, y R₂O (aquí, "R" representa un metal alcalino). Estas están contenidas en una cantidad muy pequeña, formando un compuesto etc., de modo que éstas apenas tienen un impacto a los efectos de la presente invención. Lo mismo se aplica a los restos de los

componentes químicos en los siguientes Ejemplos B a F.

En cualquiera de los ejemplos 1 a 9, en los que las cantidades del aluminio metálico y carbono libre cada una eran mínimo, medio, y máximo, mientras que satisface la Ecuación 1, no había grietas por prensado. Por otra parte, en los Ejemplos comparativos 1 a 3 que no satisfacían la Ecuación 1 en cada caso, se formaron las grietas por presión.

5 Mientras tanto, todos los ejemplos muestran excelentes resultados que son mejores que el estándar en las resistencias a la corrosión y erosión con casi ningún problema, similarmente al Ejemplo comparativo 1, en términos del nivel como la condición a poseer.

10 Con respecto a la resistencia al choque térmico, todos los ejemplos muestran excelentes resultados que son mejores que el estándar así como los Ejemplos comparativos; sin embargo, en el Ejemplo 3, Ejemplo 6, y Ejemplo 9, en los que el valor del lado izquierdo es igual al valor del lado derecho en la Ecuación 1, se obtuvieron resultados que eran ligeramente peores que otros ejemplos en los que el valor del lado derecho es mayor que el valor del lado izquierdo en la ecuación 1. En estos resultados, se puede ver que para mejorar la resistencia al choque térmico, es preferible hacer el lado derecho más grande en relación con el lado izquierdo en la ecuación 1.

15 Mientras tanto, el porcentaje de cambio de la permeabilidad al aire es mayor en los casos de 6% en masa y 15% en masa de contenido de aluminio metálico en comparación con el caso de 1% en masa, es decir, los anteriores tienen una estructura más densa. Con respecto a la resistencia al choque térmico y las resistencias a la corrosión y erosión, también, los casos del 6% en masa y del 15% en masa de contenidos de aluminio metálico dieron una mejor tendencia en general en comparación con el caso del 1% en masa. En estos resultados, se puede ver que cuando el contenido de aluminio metálico es superior, por lo menos no menos de 6% en masa, los efectos de la presente invención se expresan más, y de este modo es más preferible.

20

Ejemplo B

El ejemplo B muestra los resultados del estudio de los efectos del contenido de aluminio metálico. En la Tabla 2, se resumen las composiciones de las muestras y los resultados.

Tabla 2

	Ejemplo comparativo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo comparativo
	4	10	11	12	13	14	5
Temperatura de tratamiento térmico (°C)	800	800	800	800	800	800	800
Al ₂ O ₃ (% en masa)	94.5	94	91	89	85	80	79
Al metálico (% en masa)	0.5	1	4	6	10	15	16
F. C. (% en masa)	4	4	4	4	4	4	4
Otros (% en masa)	1	1	1	1	1	1	1
Densidad aparente	3.2	3.2	3.2	3.1	3.1	2.8	2.8
Porosidad aparente (%)	5.5	6.1	8.5	12	14.2	17.8	18.3
Módulo de flexión (MPa)	21	24	32	37	40	42	42
1. 0.31 x Al	0.2	0.3	1.2	1.9	3.1	4.7	5.0
2. (P-4)/D	0.5	0.7	1.4	2.6	3.3	4.9	5.1
Satisfacción de la Ecuación 1 (*1)	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si
Porcentaje de cambio de la tasa de permeación de aire antes y después del tratamiento térmico en material carbonoso a 1500°C (%)	-9	-51	-70	-86	-93	-99	-98
Porcentaje de cambio del módulo antes y después del tratamiento térmico en material carbonoso a 1500°C (%)	4	9	16	18	21	28	30
Ensayo de resistencia al choque térmico	○	○	⊙	⊙	⊙	○	×
Ensayo de las resistencias a la corrosión y erosión	×	○	⊙	⊙	⊙	⊙	×

ES 2 787 208 T3

	Ejemplo comparativo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo comparativo
	4	10	11	12	13	14	5
Grieta por presión (formada o no formada)	○	○	○	○	○	○	○
*1: Si, cuando se satisfizo la Ecuación 1; No, cuando no se satisfizo la Ecuación 1.							

5 El ejemplo B, en el que el contenido de aluminio metálico se cambió de 5 a 16% en masa, muestra que todos ellos satisfacían la Ecuación 1 de modo que no se observó grieta por prensado; sin embargo, en el caso de 0.5% en masa de contenido de aluminio metálico (Ejemplo comparativo 4), las resistencias a la corrosión y erosión eran x, y en el caso del 16% en masa (Ejemplo comparativo 5), tanto la resistencia al choque térmico como las resistencias a la corrosión y erosión eran x. En estos resultados, se puede ver que el contenido apropiado de aluminio metálico está en el intervalo de 1 a 15% en masa.

10 Mientras tanto, como es el caso del Ejemplo A, se puede ver que un mayor contenido de aluminio metálico, por lo menos 4% o más en masa, es preferible porque se pueden obtener efectos de mejora aún más altos de la resistencia al choque térmico y resistencias a la corrosión y erosión. También se puede ver que para aumentar la solidez, la densidad, las resistencias a la corrosión y erosión, y similares, es preferible el contenido de aluminio metálico tan alto como sea posible, y de este modo, es más preferible el contenido de 6% o más en masa.

Ejemplo C

15 El ejemplo C muestra los resultados del estudio de los efectos del contenido de carbono libre. En la Tabla 3, se resumen las composiciones de las muestras y los resultados.

Tabla 3

	Ejemplo comparativo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo comparativo
	6	15	4	16	7
Temperatura de tratamiento térmico (°C)	800	800	800	800	800
Al ₂ O ₃ (% en masa)	92.5	92	89	83	82
Al metálico (% en masa)	6	6	6	6	6
F. C. (% en masa)	0.5	1	4	10	11
Otros (% en masa)	1	1	1	1	1
Densidad aparente	3.2	3.2	3.1	2.8	2.8
Porosidad aparente (%)	11.8	12.3	12	10.9	11.6
Módulo de flexión (MPa)	40	39	37	35	35
1. 0.31 x Al	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
2. (P-4)/D	2.4	2.6	2.6	2.5	2.7
Satisfacción de la Ecuación 1 (*1)	Si	Si	Si	Si	Si
Porcentaje de cambio de la tasa de permeación de aire antes y después del tratamiento térmico en material carbonoso a 1500°C (%)	-25	-52	-86	-85	-88
Porcentaje de cambio del módulo antes y después del tratamiento térmico en material carbonoso a 1500°C (%)	6	10	18	17	17
Ensayo de resistencia al choque térmico	x	○	⊙	⊙	⊙
Ensayo de las resistencias a la corrosión y erosión	x	⊙	⊙	○	x
Grieta por presión (formada o no formada)	○	○	○	○	○
*1: Si, cuando se satisfizo la Ecuación 1; No, cuando no se satisfizo la Ecuación 1.					

ES 2 787 208 T3

El ejemplo C, en el que el contenido de carbono libre se cambió de 0.5 a 11% en masa, muestra que todos satisfacían la Ecuación 1 de modo que no se observó grieta por prensado; sin embargo, en el caso de 0.5% en masa (Ejemplo comparativo 6), tanto la resistencia térmica como las resistencias a la corrosión y erosión eran \times , y en el caso de 11% en masa (Ejemplo comparativo 7), las resistencias a la corrosión y erosión eran \times . En estos resultados, se puede ver que el contenido apropiado de carbono libre está en el intervalo de 1 a 10% en masa.

5

Ejemplo D

El ejemplo D muestra los resultados del estudio de los efectos de los otros componentes (resto) distintos del aluminio metálico y el carbono libre. En la Tabla 4, se resumen las composiciones de las muestras y los resultados.

Tabla 4

	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo
	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Temperatura de tratamiento térmico (°C)	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800
Al ₂ O ₃ (% en masa)	87	83	79	79	87	83	79	79	88	88	88
SiO ₂ (% en masa)	2 Amorfo	6 Amorfo	10 Mullita								
ZrO ₂ (% en masa)				10							
MgO (% en masa)					2 Periclase	6 Periclase	10 Periclase	10 Espinela			
TiO ₂ (% en masa)									1		
Al metálico (% en masa)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
B ₄ C (% en masa)										1	
SiC (% en masa)											1
F. C. (% en masa)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Otros (% en masa)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Densidad aparente	3.1	3.1	3.0	3.3	3.1	3.1	3.1	3	3.1	3.1	3.1
Porosidad aparente (%)	11.2	11.3	11.5	11.7	11.1	11.9	11.9	12.1	12.5	12.7	12.5
Módulo de flexión (MPa)	39	40	42	34	37	40	41	36	35	46	40
1. 0.31 x Al	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
2. (P-4)/D	2.3	2.4	2.5	2.3	2.3	2.5	2.5	2.7	2.7	2.8	2.7
Satisfacción de la Ecuación 1 (*1)	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si

	Ejemplo										
	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Porcentaje de cambio de la tasa de permeación de aire antes y después del tratamiento térmico en material carbonoso a 1500°C (%)	-68	-60	-61	-64	-78	-75	-74	-75	-81	-90	-83
Porcentaje de cambio del módulo antes y después del tratamiento térmico en material carbonoso a 1500°C (%)	-5	8	3	12	-19	1	2	10	14	23	16
Ensayo de resistencia al choque térmico	⊙	⊙	⊙	○	○	○	○	○	⊙	○	○
Ensayo de las resistencias a la corrosión y erosión	○	○	○	○	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	○
Grieta por presión (formada o no formada)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
*1: Si, cuando se satisfizo la Ecuación 1; No, cuando no se satisfizo la Ecuación 1.											

5 El ejemplo 19 es el ejemplo en el que una mullita se mezcla en parte de un agregado en bruto; el ejemplo 20 es el ejemplo en el que un clínker de circonia y alúmina se mezcla en parte de un agregado en bruto; el ejemplo 24 es el ejemplo en el que un clínker de espinela se mezcla en parte de una región de polvo fino; el ejemplo 25 es el ejemplo en el que un clínker de alúmina que contiene una gran cantidad de TiO₂ se mezcla en parte de un agregado en bruto; el ejemplo 26 es el ejemplo en el que B₄C se mezcla en parte de una región de polvo fino; y el Ejemplo 27 es el ejemplo en el que SiC se mezcla en parte de una región de polvo fino. El ejemplo 17 y el ejemplo 18 son los ejemplos en los que un polvo fino de sílice amorfa se mezcla en parte de un agregado en bruto; y el Ejemplo 21, el Ejemplo 22 y el Ejemplo 23 son los ejemplos en los que un polvo fino de periclasa se mezcla en parte de un agregado en bruto.

10 Todos del Ejemplo 17 al Ejemplo 27 satisfacían la Ecuación 1, y no generaron una grieta por prensado.

15 Todas las materias primas constituyentes que tienen estos componentes ni ejercen un efecto eminente sobre las reacciones del aluminio metálico ni provocan cambios eminentes en las propiedades físicas del refractario, especialmente en la porosidad aparente; y de este modo, no había grietas por prensado, dando por ello excelentes resultados. Mientras tanto, de conformidad con una propiedad y característica de cada componente, se puede ver que hay diferencias en los grados de la resistencia al choque térmico y las resistencias a la corrosión y erosión.

Ejemplo E

20 El ejemplo E muestra los resultados del estudio de los efectos de una presencia o una ausencia del aluminio metálico y del contenido del mismo. El ensayo de apagado se llevó a cabo del modo siguiente. A saber, una muestra se dejó reposar en una cámara a temperatura controlada a 40°C con la humedad de 90°C; y la tasa de cambio de peso entre el peso de la muestra después del paso de 30 días y el peso de la muestra antes del tratamiento se midió para su evaluación. Con este método, la tasa de cambio de peso del Ejemplo 29 se tomó como el estándar, que

tenía la resistencia al apagado que se consideró empíricamente que era un estándar de alrededor de un límite inferior en una condición de operación general; y cuando la tasa de cambio de peso era aproximadamente la misma o menor que el estándar, esto se expresó mediante el símbolo de ○; y cuando la tasa de cambio era mayor que el estándar pero se consideró que estaba aproximadamente en un nivel en el que la muestra se puede usar por lo menos una vez en una condición de operación usual, esta se expresó mediante el símbolo de Δ .

5

En la Tabla 5, se resumen las composiciones de las muestras y los resultados.

Tabla 5

	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo
	28	29	30	31	32
Temperatura de tratamiento térmico (°C)	800	800	800	800	800
Al ₂ O ₃ (% en masa)	85	84.5	83	81	80
Al metálico (% en masa)	10	10	10	10	10
Si metálico (% en masa)		0.5	2	4	5
F. C. (% en masa)	4	4	4	4	4
Otros (% en masa)	1	1	1	1	1
Densidad aparente	3.2	3.1	3.1	3.1	3.1
Porosidad aparente (%)	14.3	14.5	14.2	13.9	14.2
Módulo de flexión (MPa)	38	38	36	35	36
1. 0.31 x Al	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
2. (P-4)/D	3.2	3.4	3.3	3.2	3.3
Satisfacción de la Ecuación 1 (*1)	Si	Si	Si	Si	Si
Porcentaje de cambio de la tasa de permeación de aire antes y después del tratamiento térmico en material carbonoso a 1500°C (%)	-55	-93	-97	-97	-98
Porcentaje de cambio del módulo antes y después del tratamiento térmico en material carbonoso a 1500°C (%)	12	18	21	23	22
Ensayo de apagado	Δ	○	○	○	○
Ensayo de resistencia al choque térmico	○	○	○	○	○
Test of corrosion and erosion resistances	⊙	⊙	⊙	○	Δ
Grieta por presión (formada o no formada)	○	○	○	○	○
*1: Si, cuando se satisfizo la Ecuación 1; No, cuando no se satisfizo la Ecuación 1.					

Todos del ejemplo 28 al ejemplo 32 satisfacían la Ecuación 1, y no generaron una grieta por presión.

10 Según los resultados del ensayo de apagado, el ejemplo 28 en el que el silicio metálico estaba ausente era Δ; por otra parte, todos del ejemplo 29 al ejemplo 32 en los que estaba presente silicio metálico eran ○; y de este modo, se puede reconocer el efecto de mejora del silicio metálico en la resistencia al apagado. Mientras tanto, con respecto al contenido de silicio metálico, se observó un deterioro de las resistencias a la corrosión y erosión en el ejemplo 32 en el que el contenido de silicio metálico era 5% en masa; y se espera que las resistencias a la corrosión y erosión se deterioren adicionalmente cuando el contenido del mismo es más de este, y de este modo, el contenido de silicio metálico es preferentemente no más de 4% en masa.

15

Ejemplo F

El ejemplo F es el ejemplo en el que la temperatura del tratamiento térmico es significativamente diferente. En la Tabla 6, se resumen las composiciones de las muestras y los resultados.

20

Tabla 6

	Ejemplo	Ejemplo
	33	34
Temperatura de tratamiento térmico (°C)	500	1000
Al ₂ O ₃ (% en masa)	87	94
Al metálico (% en masa)	8	1
F. C. (% en masa)	4	4
Otros (% en masa)	1	1
Densidad aparente	3	3.2
Porosidad aparente (%)	13.1	6.4
Módulo de flexión (MPa)	21	45
1. 0.31 x Al	2.5	0.3
2. (P-4)/D	3.0	0.8
Satisfacción de la Ecuación 1 (*1)	Si	Si
Porcentaje de cambio de la tasa de permeación de aire antes y después del tratamiento térmico en material carbonoso a 1500°C (%)	-84	-55
Porcentaje de cambio del módulo antes y después del tratamiento térmico en material carbonoso a 1500°C (%)	23	12
Ensayo de resistencia al choque térmico	○	○
Ensayo de las resistencias a la corrosión y erosión	⊙	○
Grieta por presión (formada o no formada)	○	○
*1: Si, cuando se satisfizo la Ecuación 1; No, cuando no se satisfizo la Ecuación 1.		

5 El Ejemplo 33 es el ejemplo en el intervalo de temperatura menor que un punto de fusión del aluminio metálico; y el Ejemplo 34 es el ejemplo en el intervalo de temperatura más alto que un punto de fusión del aluminio metálico pero en el intervalo de temperatura en el que se suprimen sus reacciones.

Tanto el Ejemplo 33 como el Ejemplo 34 satisfacían la Ecuación 1, y no generaron una grieta por presión. Además, otras propiedades (resultados del ensayo de resistencia al choque térmico y de las resistencias a la corrosión y erosión) eran excelentes.

Ejemplo G

10 El ejemplo G muestra los ejemplos en los que parte o todo el Al metálico contenido en el cuerpo (esta no es la cantidad residual de Al después del tratamiento térmico) fue reemplazado por la aleación de aluminio-magnesio (del Ejemplo 35 al Ejemplo 41), o por la aleación de aluminio-silicio (del Ejemplo 42 al Ejemplo 44).

15 Del Ejemplo 38 al Ejemplo 41 son los ejemplos en los que todo el metal contenido en el cuerpo fue reemplazado por la aleación de aluminio-magnesio con diferentes condiciones de tratamiento térmico, en los que el Ejemplo 38 y el Ejemplo 39 estaban en una atmósfera no oxidante a 800°C, y el Ejemplo 40 y el Ejemplo 41 estaban en una atmósfera no oxidante a 500°C.

En la Tabla 7, se resumen las composiciones de las muestras y los resultados.

Tabla 7

	Ejemplo									
	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44
Temperatura de tratamiento térmico (°C)	800	800	800	800	800	500	500	800	800	800
Al ₂ O ₃ (% en masa)	89	89	90	92	89	89	85	89	89	90
Al metálico (residual) (% en masa)	6	6	5	3	6	6	10	6	6	5
Al metálico en el cuerpo (índice 100 para Al)	100	88	67	0	0	0	0	88	67	0
Aleación de Al-Mg en el cuerpo (índice 100 para Al)	0	12	33	100	100	100	100	-	-	-
Aleación de Al-Si en el cuerpo (índice 100 para Al)	0	-	-	-	-	-	-	12	33	100
F. C. (% en masa)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Otros (% en masa)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Densidad aparente	3.0	3.0	3.0	2.9	2.9	2.9	2.8	3.1	3.1	3.0
Porosidad aparente (%)	15.4	13.0	12.2	15.2	14.1	12.8	13.5	13.6	14.0	15.5
Módulo de flexión (MPa)	35	38	41	45	50	25	34	38	42	43
1. 0.31 x Al	1.9	1.9	1.6	0.9	1.9	1.9	3.1	1.9	1.9	1.6
2. (P-4)/D	3.8	3.0	2.7	3.9	3.5	3.0	3.4	3.1	3.2	3.8
Satisfacción de la Ecuación 1 (*1)	Si									
Porcentaje de cambio de la tasa de permeación de aire antes y después del tratamiento térmico en material carbonoso a 1500°C (%)	-89	-83	-70	-57	-72	-68	-79	-82	-81	-81
Porcentaje de cambio del módulo antes y después del tratamiento térmico en material carbonoso a 1500°C (%)	3	7	4	-17	4	9	18	-7	2	2
Ensayo de resistencia al choque térmico	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	○	⊙	⊙	⊙
Ensayo de las resistencias a la corrosión y erosión	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○
Grieta por presión (formada o no formada)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
*1: Si, cuando se satisfizo la Ecuación 1; No, cuando no se satisfizo la Ecuación 1.										

5 Todos del Ejemplo 35 y Ejemplo 44 satisfacían la Ecuación 1, y no generaron una grieta por presión. Además, otras propiedades (los resultados del ensayo de resistencia al choque térmico y de las resistencias a la corrosión y erosión) eran excelentes.

10 Mientras tanto, en estos ejemplos, no se observaron efectos eminentes sobre la resistencia al choque térmico y sobre las resistencias a la corrosión y erosión debido a la diferencia en la tasa de reemplazo de la aleación de aluminio-magnesio; y de este modo, se puede ver que no hay ningún problema en el uso práctico de los mismos. Además, se observó la tendencia a una ligera disminución de la resistencia al choque térmico cuando el contenido de aluminio era grande; sin embargo, se puede ver que no hay problema en el uso práctico de los mismos.

15 Por otra parte, se puede ver que cuando la tasa de reemplazo de la aleación de aluminio-silicio se hace mayor, la resistencia al choque térmico tiende a incrementarse, pero las resistencias a la corrosión y erosión tienden a disminuir. Se supone que el componente de Si cambia a SiO₂, que es bajo en las resistencias a la corrosión y erosión, y además, la cantidad del mismo se incrementa, de modo que la estructura refractaria pierde su densidad debido a la evaporación del componente de SiO₂.

Ejemplo H

El ejemplo H muestra los resultados cuando el refractario de la presente invención se usó como la placa para el dispositivo de buza deslizante que se usa en la colada continua de un acero.

5 Se estableció que todos los refractarios usado como muestra tuvieran un contenido de aluminio metálico del 6% en masa, en el que se estableció que el Ejemplo 45 satisficiera la Ecuación 1, mientras que se estableció que el Ejemplo Comparativo 8 no satisficiera la Ecuación 1, y se estableció que el Ejemplo Comparativo 9 no satisficiera la Ecuación 1 sometiendo el Ejemplo 45 a un tratamiento de impregnación de alquitrán. Estas placas se instalaron en un horno de fundición de 120 toneladas, y cada una de ellas se usó en la condición de uso repetido durante 6 veces (ch).

10 Como barómetros del agrietamiento por presión y la resistencia al choque térmico, se evaluaron la "grieta central" y el "defecto de borde". La "grieta central" se genera en una dirección de deslizamiento en la parte central de la placa, que es la grieta que tiene un efecto altamente perjudicial para la vida de la misma. El "defecto de borde" es la forma de destrucción en la que el defecto se genera en la vecindad de una porción de intersección de una superficie de pared de un agujero interno (superficie de una dirección perpendicular) con una superficie deslizante (superficie de una dirección horizontal). Las evaluaciones de la grieta por presión y la resistencia al choque térmico cada una se realizaron mediante una observación visual; y el resultado de uso en la operación real en el Ejemplo comparativo 8 se tomó como estándar, en el que cuando el resultado era mejor que el nivel del Ejemplo comparativo 8, se consideró aceptable y se expresó mediante el símbolo de ○; cuando el resultado era mucho mejor que O, este se expresó mediante el símbolo de ⊙; y cuando el resultado estaba aproximadamente en el mismo nivel o peor que el del Ejemplo Comparativo 8, este se expresó con el símbolo de × en la Tabla.

20 Además, una forma dañada que se centra en la alteración de una superficie deslizante de la placa, es decir, que se centra principalmente en la rugosidad de la superficie debido a la oxidación, etc., se evaluó como "rugosidad de la superficie". Con respecto a esta "rugosidad de la superficie", todos los ejemplos y ejemplos comparativos eran excelentes y no hubo problemas; y de este modo, todos ellos se expresaron mediante el símbolo de ⊙, que quiere decir que todos ellos eran excelentes.

25 En la Tabla 8, se resumen las composiciones de las muestras y los resultados.

Tabla 8

	Ejemplo	Ejemplo comparativo	Ejemplo comparativo
	45	8	9
Temperatura de tratamiento térmico (°C)	800	800	800
Al ₂ O ₃ (% en masa)	88	88	87
Al metálico (% en masa)	6	6	6
Si metálico (% en masa)	1	1	1
F. C. (% en masa)	4	4	5
Otros (% en masa)	1	1	1
Impregnación con alquitrán (*1)	No	No	Si
Densidad aparente	3.1	3.1	3.2
Porosidad aparente (%)	12	9.1	5.7
Módulo de flexión (MPa)	37	40	51
1. 0.31 x Al	1.9	1.9	1.9
2. (P-4)/D	2.6	1.6	0.5
Satisfacción de la Ecuación 1 (*2)	Si	No	No
Porcentaje de cambio de la tasa de permeación de aire antes y después del tratamiento térmico en material carbonoso a 1500°C (%)	-86	-55	-50
Porcentaje de cambio del módulo antes y después del tratamiento térmico en material carbonoso a 1500°C (%)	18	73	75
Resultados de uso en horno real	Grieta central	⊙	×
	Rugosidad de la superficie	⊙	⊙
	Defecto de borde	○	×
			Impregnación de alquitrán del Ejemplo 45
*1: Si para la impregnación; No para la no impregnación.			
*2: Si, cuando se satisfizo la Ecuación 1; No, cuando no se satisfizo la Ecuación 1.			

La placa del Ejemplo 45 satisfacía la Ecuación 1, de modo que no se generó una grieta grande de la grieta central (dirección del golpeo) que puede ejercer un efecto significativo en una vida como placa. Por otra parte, en la placa

del Ejemplo comparativo 8 que no satisfacía la Ecuación 1, se generó la grieta central, y además, se pudo observar una tendencia creciente en la grieta en la parte del borde; y además, el grado del defecto en la parte del borde del lado de la superficie deslizante del orificio interno era mayor que el de la placa en el Ejemplo 45.

5 Mientras tanto, la placa del Ejemplo comparativo 9 que se obtuvo sometiendo la placa del Ejemplo 45 al tratamiento de impregnación de alquitrán mostró el mismo estado que la placa del Ejemplo comparativo 8.

Con respecto a la rugosidad de la superficie (excepto para una vecindad de la grieta central), que también es un barómetro de las resistencias a la corrosión y erosión, se mantuvo en buen estado tanto en el Ejemplo como en los Ejemplos comparativos.

REIVINDICACIONES

1. Un refractario para colada de acero, en el que el refractario para colada de acero comprende un material refractario que contiene un carbono libre en el intervalo de 1 a 10% en masa, ambos inclusive, un aluminio metálico en el intervalo de 1 a 15% en masa, ambos inclusive, y un óxido metálico en un resto; y

5 el refractario para colada de acero satisface una siguiente Ecuación 1, con tal de que un contenido de aluminio metálico en el refractario esté designado por Al en % en masa, una porosidad aparente del mismo está designada por P en %, y una densidad aparente del mismo esté designada por D

$$0.31 \times Al \leq (P-4)/D \quad \text{Ecuación 1,}$$

10 en la que el refractario para colada de acero contiene un silicio metálico en el intervalo de 0.5 a 4% en masa, ambos inclusive, y/o el contenido de aluminio metálico en el mismo está en el intervalo de 6 a 15% en masa, ambos inclusive.

2. El refractario para colada de acero según la reivindicación 1, en el que el óxido metálico incluye uno o una pluralidad de componentes seleccionados de Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MgO , y TiO_2 ; y una cantidad total de los componentes es 95% o más en masa cuando una cantidad total del resto lo lleva hasta 100% en masa.

15 3. El refractario para colada de acero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el contenido de aluminio metálico en el mismo está en el intervalo de 4 a 15% en masa, ambos inclusive.

4. Una placa para un dispositivo de buza deslizante, en la que parte o la totalidad de la misma está compuesta del material refractario para colada de acero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

20 5. Un método para la producción de un refractario para colada de acero, en el que el método es para producir el refractario para colada de acero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, y comprende: hacer un cuerpo por moldeo por la adición de 1 a 7% en masa, ambos inclusive, de una resina termoendurecible a una mezcla en polvo que comprende un material refractario que contiene un metal que contiene aluminio y un óxido metálico que incluye uno o pluralidad de componentes seleccionados de Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MgO , y TiO_2 en un resto, que va seguido a continuación de amasado de una mezcla resultante; moldear a presión el cuerpo para moldeo; y llevar a cabo un tratamiento térmico del mismo; y también,

25 un contenido de aluminio metálico en el refractario después de que se realiza el tratamiento térmico en el intervalo de 1 a 15% en masa, ambos inclusive, y una porosidad aparente se controla para satisfacer la Ecuación 1,

30 en el que el refractario para colada de acero contiene un silicio metálico en el intervalo de 0.5 a 4% en masa, ambos inclusive y/o el contenido de aluminio metálico en el mismo está en el intervalo de 6 a 15% en masa, ambos inclusive.

35 6. El método para producir el refractario para colada de acero según la reivindicación 5, en el que el metal que contiene aluminio contenido en la mezcla en polvo se deriva de una materia prima que comprende un aluminio metálico simple con una o una pluralidad de formas seleccionadas de una forma de tipo de copos que tienen una longitud máxima de no más de 140 μm , una forma de tipo granular que tiene un diámetro de partícula de no más de 140 μm , y una forma de tipo de fibra que tiene un diámetro máximo de una sección transversal de la misma de no más de 200 μm y una longitud máxima de no más de 5 mm.

7. El método para producir el refractario para colada de acero según la reivindicación 5, en el que parte o todo el metal que contiene aluminio contenido en la mezcla en polvo se deriva de una materia prima que comprende una aleación que contiene aluminio metálico.

40 8. El método para producir el refractario para colada de acero según la reivindicación 7, en el que la aleación que contiene aluminio metálico es una aleación de aluminio-magnesio o una aleación de aluminio-silicio.