

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 599 780**

51 Int. Cl.:

C04B 41/85	(2006.01)	C04B 28/34	(2006.01)
C04B 41/86	(2006.01)	C04B 35/66	(2006.01)
C04B 41/00	(2006.01)	C04B 35/185	(2006.01)
C04B 41/50	(2006.01)	C04B 35/565	(2006.01)
C04B 35/101	(2006.01)	C04B 35/622	(2006.01)
C04B 35/14	(2006.01)	C04B 35/63	(2006.01)
C04B 35/48	(2006.01)	C04B 35/636	(2006.01)
C04B 35/634	(2006.01)	C04B 35/18	(2006.01)
C04B 111/00	(2006.01)		
C04B 28/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2014** **E 14155374 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.08.2016** **EP 2774900**

54 Título: **Combinación de recubrimiento para el recubrimiento de productos refractarios que contienen carbono y/o carburo de silicio así como uso de la combinación**

30 Prioridad:
05.03.2013 DE 102013003722

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.02.2017

73 Titular/es:
REFRATECHNIK HOLDING GMBH (100.0%)
Adalperostrasse 82
85737 Ismaning, DE

72 Inventor/es:
ROLLMANN, STEFFEN y
KESSELHEIM, BERTRAM

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 599 780 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

Combinación de recubrimiento para el recubrimiento de productos refractarios que contienen carbono y/o carburo de silicio así como uso de la combinación

5 La invención se refiere a una combinación de recubrimiento para el recubrimiento de productos refractarios que contienen carbono y/o carburo de silicio (SiC) para la protección frente a oxidación del carbono durante una fase de calentamiento de un nuevo forro que presenta el producto refractario de una unidad para procedimientos térmicos, por ejemplo de una unidad de una planta metalúrgica que presenta masa fundida.

10 Las unidades para procedimientos térmicos a los que se dedica la invención son en particular unidades que alojan masa fundida de metal, tales como cucharas de acero, sistemas de canales de la producción de arrabio, mezcladores de arrabio, recipientes de transporte de arrabio, convertidores, cubilotes u hornos de fusión, tales como hornos de fusión metálica, u hornos de calcinación, tales como hornos de producción de cemento, magnesia, doloma, cal.

15 Un producto refractario es un producto fabricado a partir de materiales minerales refractarios.

20 Los productos refractarios que contienen carbono y/o carburo de silicio son productos fabricados a partir de materiales minerales refractarios que presentan, además de carbono y/o SiC, principalmente al menos un granulado de agregado mineral refractario y, dado el caso, al menos un aglutinante.

25 Se diferencia básicamente entre productos refractarios que contienen carbono y/o carburo de silicio moldeados y no moldeados. Una subdivisión adicional a este respecto se refiere a productos básicos y no básicos (Geraid Routschka, Hartmut Wuthnow, Praxishandbuch Feuerfeste Werkstoffe, 5ª edición, Vulkan-Verlag, 2011).

Una combinación es un conglomerado o mezcla seca de los materiales requeridos para el producto refractario.

30 Un nuevo forro refractario es un primer revestimiento o un revestimiento de reparación, por ejemplo de una unidad de quemado, de una unidad de fusión o de una unidad de transporte de masa fundida, o de una unidad de tratamiento térmico con productos refractarios.

35 El término "que contiene carbono" implica que el producto refractario, además de los materiales refractarios, presenta grafito o negro de humo y/o un aglutinante (resinas sintéticas) que contiene carbono carbonizado con un aumento de temperatura y/o productos que contienen carbono adicionales como aditivo para impedir la humectación.

40 El carbono en estos productos refractarios, en particular en forma de grafito, negro de humo y ceniza de coque que se origina a partir de aglutinantes debe garantizar un efecto antihumectante frente a masas fundidas y/o escorias y, además, mejorar la resistencia al cambio de temperatura de los productos refractarios.

45 El carbono en los productos refractarios tiende a la oxidación con oxígeno, por ejemplo con oxígeno del aire. En el caso de una oferta de oxígeno, el carbono oxida a partir de temperaturas de aproximadamente 400 °C, disminuyendo la propiedad antihumectante y, en el caso de productos moldeados, también el efecto aglutinante de la ceniza de coque que se origina a partir de los aglutinantes carbonizados, que garantiza una unión firme entre los componentes refractarios del producto refractario.

50 En el caso de algunas aplicaciones de productos refractarios de este tipo como revestimiento de masa fundida, por ejemplo arrabio o acero, o material combustible mineral, por ejemplo unidades que alojan material de crudo de cemento o similares, se realiza un calentamiento antes del alojamiento. Este calentamiento sirve para evitar un impacto de temperatura durante el alojamiento de masa fundida o el primer encendido de una unidad. El calentamiento sirve, además, en el caso de productos refractarios que contienen agua intersticial, por motivos de fabricación, para expulsar el agua intersticial sin que la presión de vapor en la matriz de los productos refractarios dañe la matriz, por ejemplo mediante agrietamiento. El procedimiento de calentamiento se da en una atmósfera de

55 aire. En intervalos de temperatura, por ejemplo entre 400 y 1300 °C, en caso de procedimientos de calentamiento indispensables de este tipo, el carbono oxida en forma de incineración.

60 Para reducir la oxidación de carbono en productos refractarios se han desarrollado recubrimientos de esmalte consistentes (por ejemplo, documento DE 34 85 986 T2) y/o se han realizado compactaciones de estructuras. Estos métodos conocidos deben proteger los productos refractarios de manera duradera, es decir, a largo plazo, incluso en el caso de alojamiento múltiple de masa fundida o combustión continua de productos minerales tales como cemento o menas. No obstante, estos esmaltes y compactaciones de estructuras consistentes perjudican la calidad refractaria de los productos.

65 En cambio, los recubrimientos a los que se dedica la invención deben proteger los productos refractarios solo durante el calentamiento de un nuevo forro y tras el procedimiento de calentamiento deben alejarse de la superficie

de los productos refractarios. Los recubrimientos de protección conocidos de este tipo contienen, por regla general, compuestos de boro de baja fusión y pueden aplicarse solo hasta temperaturas relativamente bajas hasta, por ejemplo, 1000 °C. Además, los compuestos de boro son un riesgo para la salud, por lo que las combinaciones de recubrimiento de este tipo están sujetas a la obligación de etiquetado según las directrices de la CE/reglamento sobre sustancias peligrosas.

Un problema adicional con recubrimientos conocidos de este tipo es que no se adhieren, o se adhieren solo de manera incompleta, a superficies que presentan residuos de aceite desencofrante de productos refractarios, por ejemplo en superficies de productos de hormigón refractario, que se han moldeado por medio de encofrados y, a este respecto, se ha usado aceite desencofrante que tras el desencofrado sigue estando presente parcialmente en la superficie del producto refractario.

Un problema adicional es que hay una pluralidad de productos refractarios que contienen carbono y/o SiC que, debido a composiciones diferentes, durante el calentamiento se comportan de manera diferente, es decir, se expanden más o menos. El recubrimiento tiene que ajustarse a estas expansiones diferentes para permanecer libre de grietas durante el calentamiento hasta que se origine una masa fundida de esmalte, que puede seguir, sin más, dilataciones del producto refractario debido a su capacidad de flujo.

El documento GB 1 356 264 A describe una combinación de polvo de zirconio y polvo de cuarzo y hexametáfosfato sódico. Además, en la combinación puede estar contenida dextrina y carboximetilcelulosa sódica así como arcilla ligadora y aditivos adicionales. La combinación es adecuada para fabricar una masa de recubrimiento acuosa para coquillas de moldeo de arena.

El documento GB 1 156 445 A describe una pintura acuosa para moldes de fundición. La combinación puede presentar polvo de zirconio, hexametáfosfato sódico, carboximetilcelulosa sódica, arcilla ligadora y hidroxietilcelulosa.

El documento CN 102020480 A describe una masa de fundición para su uso como forro de hornos eléctricos, la cual contiene SiC. Por tanto, la combinación contiene también polvo fino de SiC, micropolvo de Al₂O₃ y micropolvo de SiO₂ así como tripolifosfato sódico.

El objetivo de la invención es crear una combinación de recubrimiento libre de boro y libre de plomo que pueda aplicarse preparada solo con líquido, por ejemplo agua, con procedimientos de aplicación habituales tales como pincelado, pulverización, inmersión o similares como recubrimiento en toda la superficie en la superficie de un producto refractario, que tras la aplicación se adhiera bien también a superficies que presentan aceite desencofrante, que permanezca sin agrietamiento durante el calentamiento hasta temperaturas de aproximadamente 400 a 500 °C, que sea permeable por poros para agua expulsada de los productos refractarios mediante aumento de temperatura durante la expulsión del agua y después forme un esmalte libre de poros y libre de grietas que proteja la superficie del producto refractario frente a acceso de oxígeno, que puede retirarse a temperaturas de aproximadamente 1000 a 1300 °C tras el periodo de calentamiento durante la puesta en marcha de la unidad revestida con el producto refractario de la primera masa fundida que hace contacto con el revestimiento refractario o del primer material combustible caliente que hace contacto sin dejar residuos, de modo que después esté disponible el producto refractario de la unidad con sus propiedades refractarias ajustadas por motivos de fabricación.

Este complejo objetivo se soluciona mediante una combinación de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1.

Las combinaciones de recubrimiento de acuerdo con la invención implican que el fabricante o usuario de los productos refractarios, que conoce el comportamiento de expansión del producto refractario durante el calentamiento, mediante experimentos sencillos pueda ajustar la composición de la combinación de recubrimiento a partir de los intervalos de combinación indicados y pueda realizar optimizaciones.

Según la invención, las combinaciones de recubrimiento contienen al menos los siguientes componentes:

- al menos una materia prima portante mineral refractaria, cristalina y no fundente
- al menos dos materias primas que forman masa fundida de esmalte
- al menos un agente adherente
- dado el caso, al menos un agente de adición (aditivo)
- dado el caso, al menos un dispersante (fluidificador)
- dado el caso, al menos un inhibidor de sedimentación
- dado el caso, al menos un antioxidante

Las materias primas portantes refractarias, cristalinas y no fundentes son materias primas minerales en forma de polvo, que tienen un punto de fusión que está por encima de las temperaturas de aplicación del recubrimiento de acuerdo con la invención. La cantidad en la combinación se guía por el fin de este componente de garantizar, en concreto, una resistencia suficiente de la masa fundida de esmalte formada a partir de la combinación *in situ* frente a

abrasión y una viscosidad de la masa fundida, que impida un escurrimiento del esmalte durante la influencia de la fuerza de gravedad. El tamaño del grano de las materias primas portantes está preferentemente por debajo de 250 μm , en particular por debajo de 100 μm . La proporción de materia prima portante en la combinación es, preferentemente, de 20 a 60, en particular 30 a 50 % en peso, en lo que respecta a la sustancia seca de la combinación.

La combinación de acuerdo con la invención contiene como materia prima portante de este tipo, por ejemplo, al menos una materia prima que está seleccionada del siguiente grupo: kerfalita, alúmina, SiC, polvo de porcelana, materiales regenerados minerales refractarios, tales como, por ejemplo, materiales regenerados de corindón, materiales regenerados de SiC, materiales regenerados de silicato de zirconio; materiales regenerados de chamota así como polvo de cuarzo, cianita, silimanita, andalucita, chamota. En el ámbito de aplicación se prefieren materias primas que se dilatan, tales como materias primas que forman mulita, que se dilatan durante el calentamiento.

Las materias primas en forma de polvo usadas de acuerdo con la invención que forman masa fundida de esmalte deben formar entre aproximadamente 400 y 1300 °C una masa fundida de esmalte. Se prefieren fosfatos que formen masa fundida de esmalte, en particular fosfatos alcalinos y/o fritas de esmalte y/o feldespatos libres de boro y libres de plomo, en particular feldespatos alcalinos, y/o serpentina y/o criolita o compuestos de sodio o de potasio similares.

A este respecto, según una forma de realización de la invención se combinan materias primas que forman masa fundida de esmalte a temperaturas bajas, por ejemplo entre 200 y 600 °C, por ejemplo al menos un fosfato, en particular fosfatos alcalinos, y/o al menos una frita libre de boro y libre de plomo correspondiente, con al menos una materia prima que forma masa fundida de esmalte a altas temperaturas, por ejemplo entre 600 y 1100 °C, por ejemplo con al menos un feldespato, en particular feldespato alcalino y/o al menos una frita y/o serpentina y/o criolita correspondiente, de modo que durante el calentamiento se forman de manera ininterrumpida o continuamente fases de fusión que mantienen el recubrimiento en el intervalo de temperatura del calentamiento usado libre de poros y libre de grietas, de modo que acompañan también a la dilatación térmica del revestimiento refractario recubierto.

Una combinación de acuerdo con la invención contiene las materias primas que forman masa fundida de esmalte preferentemente en cantidades entre 20 y 60, en particular entre 35 y 45 % en peso, en lo que respecta a la sustancia seca de la combinación. El tamaño del grano de las materias primas de polvo fino que forman masa fundida de esmalte es de, por ejemplo, 200 μm como máximo, en particular 100 μm como máximo.

Las materias primas portantes usadas de acuerdo con la invención y las materias primas que forman masa fundida de esmalte, en lo sucesivo denominadas también materias primas de esmalte, pueden obtenerse en el mercado y pueden seleccionarse de manera correspondiente por el experto en la materia mediante fichas técnicas elaboradas por los fabricantes para los fines de la invención.

Un componente esencial adicional de la combinación de acuerdo con la invención es al menos un medio adherente, en lo sucesivo denominado también agente adherente, que garantiza la adherencia de un recubrimiento preparado con líquido, por ejemplo agua, a partir de una combinación de acuerdo con la invención en la superficie de un producto refractario durante la aplicación y el comienzo del calentamiento, en particular hasta la formación de una fase de fusión de vidrio. A continuación, la pegajosidad de la masa fundida de esmalte puede asumir la adherencia. En particular, como medio adherente es adecuada una carboximetilcelulosa, por ejemplo una carboximetilcelulosa sódica. Los agentes adherentes se usan preferentemente en cantidades entre 0,05 y 1,0, en particular entre 0,1 y 0,6 % en peso, en lo que respecta a la sustancia seca de la combinación de recubrimiento de acuerdo con la invención. Otros agentes adherentes preferentes son poliarilsulfonato, dextrina, relatina o tilosa. Los agentes adherentes se usan de manera individual o en combinación con al menos otro agente adherente.

La carboximetilcelulosa actúa, de manera sorprendente, de modo sinérgico. Proporciona la adherencia en la superficie del producto refractario durante la aplicación. Durante el calentamiento se quema, por tanto, a temperaturas relativamente bajas entre, por ejemplo, 150 y 220 °C y forma, a este respecto, poros que dejan difundir el agua expulsada del producto refractario por el recubrimiento. Los poros se cierran por materias primas que forman fases de fusión de la masa fundida de esmalte, de modo que, por tanto, el recubrimiento estará libre de poros y permanece libre de grietas. A este respecto, las materias primas que forman masa fundida de esmalte están seleccionadas de tal modo que al menos una de las materias primas forma una fase de fusión suficiente en un intervalo de temperatura, en el que el carbono del producto refractario comenzaría a oxidarse. La fase de fusión, por tanto, en este intervalo de temperatura ya ha formado un recubrimiento cerrado que impide que pueda penetrar aire u oxígeno atmosférico hasta el producto refractario.

La carboximetilcelulosa garantiza, además, de manera sorprendente, la adherencia también en superficies oleosas de, por ejemplo, hormigones refractarios desencofrados cuya superficie aún presenta restos de aceite desencofrante, de modo que el recubrimiento no necesita ningún aditivo adicional para solucionar este problema. Además, la carboximetilcelulosa garantiza una adherencia muy buena del recubrimiento sobre cuerpos moldeados de alta compactación, que por motivos de fabricación presentan superficies muy lisas y que contienen carbono.

Otro aditivo opcional conveniente es al menos una arcilla ligadora refractaria en forma de polvo, con la que puede regularse la formabilidad o procesabilidad de la combinación de acuerdo con la invención preparada con líquido, por ejemplo agua, y la resistencia en verde del recubrimiento. Especialmente adecuadas son bentonitas y/o arcillas iliticas y/o caoliníticas y/o montmorilloníticas y/o mezclas de las mismas. Las arcillas ligadoras se usan igualmente en forma de polvo y preferentemente en cantidades entre 2 y 20, en particular entre 10 y 18 % en peso, en lo que respecta a la sustancia seca de la combinación. El tamaño del grano máximo de las arcillas ligadoras es, por ejemplo, de 63 µm, en particular de 6,3 µm.

Otro aditivo opcional conveniente es al menos un fluidificador, en particular seco en forma de polvo, que posibilita la reducción del agua de preparación de una manera conocida de por sí. Se usa preferentemente un fosfato de sodio y/o carboxiléster y/o alúminas dispersadas y/o polifosfato, por ejemplo polifosfato de sodio (LITHOPIX) y/o sulfonato y/o ácido hidroxicarboxílico, por ejemplo también éter de policarboxilato (CASTAMENT), por ejemplo en cantidades entre 0,05 y 1, en particular entre 0,1 y 0,8 % en peso, en lo que respecta a la sustancia seca de la combinación.

Además, de manera opcional, por conveniencia, puede usarse como aditivo al menos un inhibidor de sedimentación que garantiza la distribución homogénea de los componentes en la masa fresca de recubrimiento amasada con líquido, en particular agua, durante un periodo de tiempo más largo. Son adecuados, por ejemplo, espesantes naturales tales como polisacáridos, en particular xantano y/o aglutinantes para esmaltes, por ejemplo en forma de polímeros en soluciones acuosas (por ejemplo, OPTAPIX) y/o estabilizadores de suspensión para esmaltes, por ejemplo en forma de preparaciones de hidrocoloide (por ejemplo, PEPTAPON), y/o fibras de celulosa (CELLOTIN), por ejemplo en cantidades entre 0,01 y 0,5, en particular entre 0,01 y 0,05, en lo que respecta a la sustancia seca de la combinación.

Además, una combinación de acuerdo con la invención puede contener al menos un antioxidante conocido de por sí, en particular en forma de aluminio o silicio metálico. Los antioxidantes aumentan también la resistencia del producto refractario y evitan su porosidad abierta además de su efecto que disminuye la oxidación del carbono.

En el marco de la invención se encuentra disponer la combinación de acuerdo con la invención en su totalidad no solo en forma de polvo, sino también como embalaje, en el que están presentes de manera envasada componentes líquidos separados de componentes en polvo. En particular, puede estar presente al menos un aditivo en forma líquida.

La siguiente tabla contiene composiciones preferentes de mezclas de acuerdo con la invención:

Materia prima/aditivo	Contenidos (% en peso)
Al menos una materia prima portante refractaria	25 a 69,5, en particular 40 a 68
Al menos dos materias primas que forman masa fundida de esmalte	30 a 74, en particular 31,9 a 59,4
Al menos un agente adherente, en particular carboxilmetilcelulosa	0,05 a 1, en particular 0,1 a 0,6
Al menos una arcilla ligadora	0 a 20, en particular 2 a 18
Al menos un fluidificador (dispersante)	0 a 1,0, en particular 0,1 a 0,8
Al menos un inhibidor de sedimentación	0 a 0,5, en particular 0,1 a 0,05
Al menos un antioxidante	0 a 2,0, en particular 3 a 10

Con la invención se ha logrado crear una combinación de recubrimiento que garantiza una protección frente a oxidación eficaz para productos refractarios que contienen carbono/SiC durante una fase de calentamiento indispensable en una atmósfera oxidante. Las combinaciones de recubrimiento de acuerdo con la invención tienen aplicaciones especiales en el caso de productos refractarios de hormigones refractarios, por ejemplo en el caso de nuevos revestimientos y reparaciones parciales de sistemas de canales de instalaciones de producción de arrabio. Estos sistemas de canales se revisten con hormigones refractarios que contienen carbono y/o que contienen SiC. Tras un nuevo forro o nuevo revestimiento o reparación de este tipo se calienta el canal con lanzas de gas. Este procedimiento de calentamiento se da en las plantas metalúrgicas en intervalos de temperatura de aproximadamente 400 a 1200 °C en atmósfera de aire.

La invención puede aplicarse también, por ejemplo, en una cuchara de acero o un convertidor tras un nuevo forro con ladrillos de MgO-C. El calentamiento del revestimiento a partir de ladrillos de MgO-C en la cuchara de acero se realiza, por ejemplo, con quemadores regenerativos en una atmósfera que contiene oxígeno. La aplicación de la invención puede realizarse de modo que o bien el nuevo forro se dota del recubrimiento de acuerdo con la invención o bien se dotan ya en la planta de fabricación los ladrillos de revestimiento con el recubrimiento de acuerdo con la invención.

En el caso de productos refractarios moldeados y no moldeados, mediante el recubrimiento de protección de acuerdo con la invención se reduce la incineración de carbono. De esta manera se aumenta la resistencia a la escoria de los materiales refractarios. En el caso de los productos moldeados, mediante la incineración de carbono reducida se protege o mantiene adicionalmente la matriz aglutinante. Igualmente, los productos moldeados, que en el caso de contaminación con humedad del aire tienden a la formación de brucita, se protegen frente a este peligro. En el caso de ambos productos se consigue un aumento de la resistencia en verde. Es decir, tras el tratamiento por medio de protección frente a oxidación y secado de las partes constructivas o unidades se originan mayores firmezas de cantos y esquinas. Esto es en particular importante cuando tienen que transportarse las unidades por medio de, por ejemplo, una grúa de nave (canales de basculación).

Si se pone en marcha por primera vez una cuchara de acero (horno eléctrico) tras un nuevo forro con ladrillos de MgO-C, durante la fabricación de determinados tipos de acero inoxidable se devalúan conscientemente los primeros lotes de esta masa fundida elaborada en la misma. Esto se requiere por motivos de calidad, ya que durante el primer calentamiento y fusión, componentes de carbono del revestimiento refractario pueden difundir a la masa fundida de acero y, por tanto, disminuyen la calidad del acero inoxidable. El esmalte de protección de acuerdo con la invención contribuye a reducir al menos este problema y, por tanto, contribuye a un aumento de la calidad del acero inoxidable.

El calentamiento de cucharas de acero revestidas con MgO-C se realiza cada vez con más frecuencia con los denominados quemadores regenerativos. Los quemadores regenerativos se usan siempre por parejas. En este principio, un quemador se enciende en la cámara de quemado. El segundo quemador, por regla general opuesto, aspira la atmósfera de la cámara de horno y conduce los gases de escape calientes a través de un medio de almacenamiento. Después de tiempos de ciclo establecidos se conmuta y el aire de combustión aspirado en frío se calienta previamente a través del medio de almacenamiento caliente y después se suministra al quemador. En cuanto a aspectos ecológicos y económicos, el uso de estos tipos de quemador debe considerarse, sin duda, como razonable, en lo que respecta a la carga térmica puntual masiva de los materiales refractarios, estos quemadores deben considerarse más bien negativos. El carbono necesitado urgentemente para la repelencia a la escoria se consume antes de tiempo y ya no está disponible para el proceso, por lo que deben esperarse durabilidades reducidas. Por otro lado, estos residuos de combustión que contienen carbono se introducen en los quemadores regenerativos y tienen que conducirse en este caso con exceso de oxígeno a través de una combustión posterior para, a continuación, llegar de nuevo a la cámara de horno. Por tanto, debido al exceso de oxígeno se aumenta de nuevo el potencial de reacción para el ladrillo de MgO-C. También en este caso, un esmalte de protección de acuerdo con la invención tiende a apaciguar este proceso considerablemente. Los ladrillos de MgO-C están unidos a resina creosota o fenólica. Si ya durante la puesta en marcha de la cuchara, es decir, durante el primer calentamiento, se consume el carbono en parte, no solo se expulsa el aditivo *Anti Wetting* antes de tiempo, sino que al mismo tiempo se pierde la fase de aglutinamiento. En el caso de hormigones refractarios ricos en alúmina, con este esfuerzo se pierde ciertamente el aditivo *Anti Wetting* y deja un mayor volumen de espacio poroso, en cambio, la fase de aglutinamiento hidráulica o química permanece intacta. La necesidad de proteger ladrillos de MgO-C es, por tanto, al menos igual de importante que la protección de los hormigones refractarios ricos en alúmina que contienen carbono. En ambos casos, los recubrimientos de acuerdo con la invención crean remedios drásticos.

Por tanto, la invención se refiere a una combinación de recubrimiento para un recubrimiento de protección frente a oxidación de la superficie de nuevos forros que presentan productos refractarios que contienen carbono y/o SiC de unidades para procedimientos térmicos, tales como unidades de fusión, de quemado, de tratamiento térmico o de transporte de masa fundida, por ejemplo de unidades que alojan masa fundida de metal tales como cucharas de acero o sistemas de canales de la producción de arrabio, estando las combinaciones ajustadas de tal modo que el recubrimiento a partir de las mismas, únicamente durante la fase de calentamiento indispensable, por ejemplo alimentada con gas, que tiene lugar en una atmósfera que contiene oxígeno antes de la verdadera puesta en marcha de las unidades, tiene efecto de protección frente a oxidación, estando la combinación libre de boro y de plomo y conteniendo al menos:

- al menos una materia prima portante, en forma de polvo y refractaria en el intervalo de temperatura de aplicación de un material refractario
- al menos una primera materia prima mineral en forma de polvo que forma masa fundida de esmalte a una temperatura relativamente baja entre 200 y 600 °C y al menos una segunda materia prima mineral en forma de polvo que forma masa fundida de esmalte a una mayor temperatura hasta 1300 °C, en particular entre 600 y 900 °C, en forma de al menos una frita de esmalte silicática y/o al menos un feldespato y/o serpentina y/o criolita o un compuesto de sodio o de potasio similar
- al menos un agente adherente adecuado para la adherencia de la masa fresca del recubrimiento de protección frente a oxidación preparada con líquido a partir de la combinación tras la aplicación
- de manera opcional, al menos un aglutinante mineral plastificante tal como arcilla ligadora,
- de manera opcional, al menos un agente de adición que fluidifica la masa fresca,
- de manera opcional, al menos un agente de adición que inhibe la sedimentación de los componentes de la masa fresca,
- de manera opcional, al menos un antioxidante.

Es ventajoso que el agente adherente sea al menos una carboximetilcelulosa, en particular al menos una carboximetilcelulosa alcalina y/o un poliarilsulfonato y/o dextrina y/o relatina o una tilosa, pero en particular una carboximetilcelulosa.

5 Es ventajoso, además, que la primera materia prima que forma una masa fundida de esmalte sea al menos un fosfato, en particular al menos un polifosfato alcalino.

Es ventajoso, además, que la arcilla ligadora sea una bentonita y/o al menos una arcilla ilítica y/o caolinítica y/o montmorillonítica y/o una mezcla de las mismas.

10 Además, es conveniente que el agente de adición fluidificante sea al menos un sulfonato y/o policarboxilato y/o ácido hidroxicarboxílico y/o polifosfato y/o alúmina dispersada y/o fosfato de sodio y/o carboxiléster y/o éter de policarboxilato fluidificante conocido de por sí.

15 Es ventajoso que el agente de adición que inhibe la sedimentación sea al menos un polisacárido, en particular un xantano, y/o un aglutinante para esmaltes y/o un estabilizador de suspensión para esmaltes y/o fibras de celulosa.

20 Además, es ventajoso que la materia prima portante refractaria sea kerfalta y/o alúmina y/o polvo de cuarzo y/o polvo de porcelana y/o cianita y/o sillimanita y/o andalucita y/o al menos un material regenerado del grupo corindón, SiC, zirconio, chamota.

Las combinaciones ventajosas están caracterizadas por las siguientes composiciones:

Materia prima/aditivo	Contenidos (% en peso)
Al menos una materia prima portante refractaria	25 a 69,5, en particular 40 a 68
Al menos dos materias primas que forman masa fundida de esmalte	30 a 74, en particular 31,9 a 59,4
Al menos un agente adherente, en particular carboximetilcelulosa	0,05 a 1,0, en particular 0,1 a 0,6
Al menos una arcilla ligadora	0 a 20, en particular 2 a 18
Al menos un fluidificador (dispersante)	0 a 1,0, en particular 0,1 a 0,8
Al menos un inhibidor de sedimentación	0 a 0,5, en particular 0,01 a 0,05
Al menos un antioxidante	0 a 2,0, en particular 3 a 10

25 El uso de una combinación de acuerdo con la invención preparada con líquido es especialmente ventajoso para el recubrimiento de forros de hormigón refractario que contienen carbono y/o SiC.

El uso de una combinación de acuerdo con la invención preparada con líquido es también ventajoso para el recubrimiento de forros a partir de productos refractarios moldeados que contienen carbono y/o SiC.

30

REIVINDICACIONES

1. Combinación de recubrimiento adecuada para un recubrimiento de protección frente a oxidación de la superficie de nuevos forros que presentan productos refractarios que contienen carbono y/o SiC de unidades para procedimientos térmicos, tales como unidades de fusión, de quemado, de tratamiento térmico o de transporte de masa fundida, por ejemplo de unidades que alojan masa fundida de metal tales como cucharas de acero o sistemas de canales de la producción de arrabio, para la duración de la fase de calentamiento indispensable, por ejemplo alimentada con gas, que tiene lugar en una atmósfera que contiene oxígeno antes de la verdadera puesta en marcha de las unidades, estando la combinación libre de boro y de plomo y conteniendo al menos:
- al menos una materia prima portante, en forma de polvo y refractaria en el intervalo de temperatura de aplicación de un material refractario
 - al menos una primera materia prima mineral en forma de polvo que forma masa fundida de esmalte a una temperatura relativamente baja entre 200 y 600 °C y al menos una segunda materia prima mineral en forma de polvo que forma masa fundida de esmalte a una mayor temperatura hasta 1300 °C, en particular entre 600 y 900 °C, en forma de al menos una frita de esmalte silicática y/o al menos un feldespató y/o serpentina y/o criolita o un compuesto de sodio o de potasio similar
 - al menos un agente adherente adecuado para la adherencia de la masa fresca del recubrimiento de protección frente a oxidación preparada con líquido a partir de la combinación tras la aplicación
 - de manera opcional, al menos un aglutinante mineral plastificante tal como arcilla ligadora
 - de manera opcional, al menos un agente de adición que fluidifica la masa fresca
 - de manera opcional, al menos un agente de adición que inhibe la sedimentación de los componentes de la masa fresca
 - de manera opcional, al menos un antioxidante.
2. Combinación según la reivindicación 1, siendo el agente adherente al menos una carboximetilcelulosa, en particular al menos una carboximetilcelulosa alcalina y/o un poliarilsulfonato y/o dextrina y/o gelatina o una tilosa, pero en particular una carboximetilcelulosa.
3. Combinación según la reivindicación 1 y/o 2, siendo la primera materia prima que forma masa fundida de esmalte al menos un fosfato, en particular al menos un polifosfato alcalino y/o una frita al menos libre de boro y libre de plomo.
4. Combinación según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, formando la segunda materia prima que forma una masa fundida de vidrio una masa fundida de esmalte solo por encima de 600 °C, en particular entre 600 y 900 °C.
5. Combinación según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, siendo la arcilla ligadora una bentonita y/o al menos una arcilla ilítica y/o caolinítica y/o montmorillonítica y/o una mezcla de las mismas.
6. Combinación según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, siendo el agente de adición fluidificante al menos un sulfonato y/o policarboxilato y/o ácido hidroxicarboxílico y/o polifosfato y/o alúmina dispersada y/o fosfato de sodio y/o carboxiléster y/o éter de policarboxilato fluidificante conocido de por sí.
7. Combinación según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, siendo el agente de adición que inhibe la sedimentación al menos un polisacárido, en particular un xantano, y/o un aglutinante para esmaltes y/o un estabilizador de suspensión para esmaltes y/o fibras de celulosa.
8. Combinación según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, siendo la materia prima portante refractaria kernalita y/o alúmina y/o polvo de cuarzo y/o polvo de porcelana y/o cianita y/o sillimanita y/o andalucita y/o al menos un material regenerado del grupo corindón, SiC, zirconio, chamota.
9. Combinación según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, con las siguientes composiciones:

Materia prima/aditivo	Contenido (% en peso)
Al menos una materia prima portante refractaria	25 a 69,5, en particular 40 a 68
Al menos dos materias primas que forman masa fundida de esmalte	30 a 74, en particular 31,9 a 59,4
Al menos un agente adherente, en particular carboximetilcelulosa	0,05 a 1,0, en particular 0,1 a 0,6
Al menos una arcilla ligadora	0 a 20, en particular 2 a 18
Al menos un fluidificador (dispersante)	0 a 1,0, en particular 0,1 a 0,8
Al menos un inhibidor de sedimentación	0 a 0,5, en particular 0,01 a 0,05

Materia prima/aditivo	Contenido (% en peso)
Al menos un antioxidante	0 a 2,0, en particular 3 a 10

10. Uso de una combinación preparada con líquido según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9 para el recubrimiento de forros de hormigón refractario que contienen carbono y/o SiC.

- 5 11. Uso de una combinación preparada con líquido según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9 para el recubrimiento de forros de productos refractarios moldeados que contienen carbono y/o SiC, en particular de ladrillos de MgO-C.