

Brevet N° 8412  
du 29.4.1982  
Titre délivré : 16 DEC. 1982

## GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

L- 2724



Monsieur le Ministre  
de l'Économie et des Classes Moyennes  
Service de la Propriété Intellectuelle  
LUXEMBOURG

## Demande de Brevet d'Invention

## I. Requête

USS ENGINEERS AND CONSULTANTS, INC. 600 Grant Street, Pittsburgh, (1)  
15230  
Pennsylvania, Etats-Unis d'Amérique, représenté par Monsieur

remis à l'Etat-Unis d'Amérique, représenté par Monsieur  
Jean Waxweiler, 21-25, Allée Scheffer, Luxembourg agissant en (2)  
qualité de mandataire

à 15.00 heures au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg ;

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant : (4)

Matière cimentaire réfractaire basique, pièces réfractaires obtenues par sa coulée, et leur procédé de fabrication.

2. la délégation de pouvoir, datée de Pittsburgh le 10.3.1982  
3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;

4. ........ planches de dessin, en deux exemplaires;  
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg

le vingt-neuf avril mil neuf cent quatre-vingt-deux  
déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :  
Martin Copperthwaite, 7 Westfield Southway, Westfield , (5)

Sheffield, S 19 5EB, Grande-Bretagne  
Michael Anthony Roberts, 96 Green Oak Road, Totley, Sheffield,  
S17 4EB, Grande-Bretagne

517 4fr- Grande-Bretagne revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de

(6) brevet d'invention déposée(s) en (7) Grande Bretagne  
le 29 avril 1981 sous le No. 8113157 (8)

au nom de FLOGATES LIMITED, Sandiron House, Beauchief, Sheffield S7 2RA,  
Grande-Bretagne. (9)

élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg .....  
Jean Waxweiler, 21-25, Allée Scheffer, Luxembourg (10)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées avec sicurément de cette délivrance à 18 mois (11)

Le 11 juin 1900

## II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

29.4.1982

à 15,00 heures

Pr. le Ministre  
nie et des Classes Moyennes,  
p. d.



A. SNOOK

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu «représenter» l'inventeur agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant original — (10) adresse — (11) 5, 10 ou 15 mois

# REVENDICATION DE PRIORITÉ

L- 2724

Dépôt de la demande de brevet

en GRANDE - BRETAGNE

du 29 AVRIL 1981 sous le numéro 8113157

## MEMOIRE DESCRIPTIF

DEPOSE A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE BREVET D'INVENTION

AU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

---

par: USS ENGINEERS AND CONSULTANTS, INC.

---

pour: MATIERE CIMENTAIRE REFRACTAIRE BASIQUE, PIECES  
REFRACTAIRES OBTENUES PAR SA COULEE, ET LEUR  
PROCEDE DE FABRICATION.

---

La présente invention concerne un mélange ou une matière cimentaire réfractaire basique, et ses constituants.

L'invention concerne en outre un procédé pour produire des constituants cimentaires exposés à une attaque chimique, 5 à l'usure et à l'érosion par des métaux fondus, comme l'acier.

Les constituants réfractaires de vannes et les ajutages réfractaires destinés à diverses fins dans l'art de la coulée des métaux sont classiquement produits par compression et cuisson à des températures élevées. De façon onéreuse, on a considéré 10 que des matières à haute pureté, comme l'oxyde de zirconium et des réfractaires à base de 85 à 95% de  $Al_2O_3$ , sont nécessaires en raison des conditions extrêmement dures de service auxquelles les constituants sont soumis. L'énergie consommée pour produire des constituants par compression et cuisson est importante, puisqu'il 15 faut créer et maintenir pendant le processus de cuisson des températures qui excèdent normalement 1500°C. La dépense d'énergie contribue fortement aux prix de revient unitaires des constituants fabriqués à partir de telles matières réfractaires cuites.

Malgré l'utilisation de matières réfractaires fortement cuites dans l'art de la coulée des métaux, il faut couramment remplacer fréquemment, à grands frais, des organes comme des plaques de vannes.

Récemment, on a proposé des bétons chimiquement liés, par exemple pour réaliser des plaques de vanne à porte coulissante. Comme les plaques réfractaires cuites, il est peu probable 25 que les plaques en béton chimiquement lié résistent à des chocs répétés. Aussi, on s'attend à ce que leur utilisation dans des vannes pour la coulée des lingots s'accompagne d'arrêts peu intéressants en vue de leur remplacement.

Il vient d'être trouvé que certaines matières cimentaires basiques à liaison hydraulique possèdent de manière 30 surprenante le pouvoir de supporter extrêmement bien des chocs thermiques, et que la production de constituants ou éléments à partir de ces matières est particulièrement facile.

Selon la présente invention, celle-ci propose une 35 formulation cimentaire réfractaire hydraulique pour fabriquer des

pièces réfractaires coulées qui résistent aux métaux fondus, la formulation comprenant un mélange de trois constituants, à savoir de la magnésie fondue ou frittée, de l'alumine et du ciment hydraulique à forte teneur en alumine, contenant au moins 45% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5 la magnésie étant présente en une proportion d'au moins 60% du poids total des trois constituants et l'alumine étant présente en une proportion représentant au moins 1% du poids total des trois constituants.

L'invention propose également des pièces réfractaires coulées obtenues à partir de la formulation, et un procédé 10 pour fabriquer de telles pièces réfractaires coulées.

Les formulations selon l'invention comprennent essentiellement trois constituants, à savoir de la magnésie, de l'alumine et du ciment hydraulique alumineux. Eventuellement, on peut ajouter des quantités mineures d'autres constituants à des 15 fins spécifiques, comme des compositions à effet de plastification, des agents de mouillage et des matières contenant du carbone, comme du goudron ou de la poix. Ces dernières servent couramment dans des plaques de vanne et dans des ajutages pour empêcher que des laitiers n'y adhèrent.

20 Les deux premiers constituants ont de préférence une grande pureté, pour permettre d'obtenir les meilleurs résultats. Ainsi, la magnésie doit avoir une teneur en  $\text{MgO}$  d'au moins 94% en poids, et l'alumine doit avoir une teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  d'au moins 98% en poids. L'alumine peut être frittée, fondue ou de préférence cal- 25 cinée.

Le ciment peut, en principe, être n'importe quel ciment à haute teneur en alumine (teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  supérieure à 45% du poids du ciment). De préférence, cependant, le ciment alumineux présente une teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  non inférieure à 75% du poids de ce 30 ciment.

La magnésie peut être présente en une proportion représentant 60 à 95% du poids total des trois constituants. Sur la même base, l'alumine est présente en une proportion d'au moins 1%, par exemple comprise entre 1 et 36%, et la teneur en ciment se situe 35 entre 4 et 15%.

Des gammes préférées sont de 70 à 86% pour la magnésie, de 5 à 15% pour l'alumine et de 9 à 12% pour le ciment.

Il convient de préparer la formulation à partir de matières particulaires classées ou tamisées. Le ciment doit de préférence présenter une granulométrie égale ou inférieure à 75 microns. On peut tolérer que certaines particules de ciment soient plus grosses mais, de préférence, au moins 90% du ciment présentent une granulométrie égale ou inférieure à 75 microns.

Il est souhaitable de choisir les formulation en tenant compte des données apparaissant sur le tableau suivant :

	Matière	Gamme des dimensions		Gamme des pourcentages	
		Globale	Préférée	Globale	Préférée
10	Magnésie (frittée ou fondu)	-5mm + 1mm	-3mm + 1mm	20-40	20-30
15	Magnésie (frittée ou fondu)	-1mm + 0,3mm	-1mm + 0,3mm	15-35	20-30
15	Magnésie (frittée ou fondu)	< 0,3 mm	< 0,3 mm	25-40	30-40
20	Alumine (frittée, fondu ou calcinée)	< 0,3 mm	< 0,3 mm	0-20	0-5
20	Alumine (calcinée, fondu ou frittée, mais de préférence calcinée)	< 45 microns	< 45 microns	1-20	5-10
25	Ciment hydraulique dont la teneur en $Al_2O_3$ est supérieure à 75%	minimum 90% à < 75 microns	minimum 90% < 75 microns	4-15	9-12

On mélange les formulations avec de l'eau en une quantité adéquate pour obtenir un mélange pouvant être travaillé. Un tel mélange peut, par exemple, contenir 7% d'eau, par rapport au poids du mélange. Le mélange fait prise de lui-même à la température ambiante. L'application d'un chauffage n'est pas nécessaire, bien qu'un chauffage modéré, destiné à accélérer la maturation de durcissement des éléments coulés, soit tolérable. Cependant, on peut obtenir sans chauffage, en 1 h environ, une maturation de durcissement aboutissant à un état permettant le démoulage. Ainsi, on peut parvenir à une grande productivité.

Les présentes formulations à liaison hydraulique possèdent des avantages importants par rapport à des systèmes

chimiquement liés. Un problème toujours présent dans le cas des systèmes chimiquement liés est que, au cours de leur prise et de leur séchage sous l'influence de la chaleur, le liant tend à migrer vers les surfaces exposées. Une migration du liant et la 5 non-uniformité des pièces coulées résultantes ne se produisent pas dans le cas des formulations de l'invention. En outre, on obtient une prise donnant une matière rigide, de sorte qu'on ne risque pas de provoquer des soufflures ou défauts, dus à des contraintes internes, lors de la manutention des pièces coulées. Or, 10 il n'est pas impossible de provoquer, sur des pièces coulées chimiquement liées, des effets nuisibles au cours des opérations de manutention.

Les présentes formulations ont, de manière étonnante, une excellente résistance au choc thermique. On s'attend 15 donc à leur utilisation dans des éléments de vanne à porte glissante et de buses de coulée associées servant au cours de la coulée intermittente des métaux fondus.

Un test couramment utilisé pour éprouver la résistance au choc thermique est le test du chalumeau mis au point par 20 les laboratoires de recherches de United States Steel Corporation. Dans ce test, on fait lentement passer à la vitesse de 1,7 mm/s la flamme d'un chalumeau oxygène-propane sur la matière réfractaire essayée, le chalumeau étant maintenu à 6,4 mm de la surface de la pièce réfractaire.

25 Des plaques de vanne classiques en magnésie comprimée et cuite ou calcinée ne peuvent d'ordinaire supporter juste un passage de la flamme oxygène-propane sans subir de dégâts importants en surface et à l'intérieur. Des plaques de vanne en magnésie chimiquement liée connues peuvent mieux résister à la flamme, mais 30 des essais ont révélé l'existence d'une dégradation modérée à la suite d'un passage.

Au contraire, des plaques de vanne réalisées à partir des présentes formulations se sont avérées capables de supporter des passages répétés, par exemple douze, sans subir de dégradation 35 importante en surface. Cela implique leur aptitude à résister aux variations de température rencontrées au cours des fermetures répétées de vannes, et des opérations ouverture/fermeture de vannes

vont présenter une nette amélioration par rapport à des plaques calcinées ou chimiquement liées.

5 Comme indiqué ci-dessus, les présentes formulations peuvent servir pour la coulée de plaques de vannes pour vannes à porte coulissante, ainsi que pour constituer des ajutages comme des collecteurs et les tubes de coulée qui leur sont associés. Des poches de coulée et des buses de distribution peuvent également être produites à partir des formulations, et d'autres applications apparaîtront aux experts.

10 Les objets obtenus par coulée des présentes formulations seront d'ordinaire fournis à l'état durci par voie hydraulique. Néanmoins, on peut parfois souhaiter fournir les objets coulés à l'état précalciné, plutôt que de les laisser cuire et se calciner en service. La précuSSION ou précalcination peut s'appliquer 15 par exemple aux cas d'objets comme des manchons ou chemisages remplaçables, pouvant bien résister à l'usure et à l'érosion, pour des buses de sortie ou de distribution.

EXEMPLE

20 La formulation du présent exemple comporte les proportions suivantes. Les pourcentages indiqués sont, cette fois encore, en poids par rapport au poids total de la magnésie, de l'alumine et du ciment.

Magnésie, dimension comprise entre -3 et +1 mm	26%
Magnésie, dimension comprise entre -1 et +0,3 mm	25%
25 Magnésie, dimension inférieure ou égale à 0,3 mm	34%
Alumine calcinée, dimension inférieure ou égale à 75 microns	6%
Ciment à haute teneur en alumine	9%

30 Le ciment présente une teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  supérieure à 75% du poids du ciment, et au moins 90% du poids de ce ciment correspondent à une granulométrie inférieure à 75 microns. La magnésie et l'alumine ont des teneurs respectives en MgO et en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 94% et de 98% du poids de ces constituants.

35 La formulation donne un béton pouvant être travaillé et de fluidité adéquate pour la coulée, lorsqu'on la mélange à une proportion d'eau représentant 7% de son poids. Le remplissage du moule peut être facilité par une vibration, un exemple de fréquence

de vibration étant de 3000 Hz.

Les éprouvettes de béton coulées par vibration et préparées comme ci-dessus possèdent, après prise et séchage, les propriétés suivantes aux températures indiquées.

	Propriétés	Température de cuisson (°C)			
		110	1000	1500	1700
5	Masse volumique appa- rente (g/cm <sup>3</sup> )	2,83	2,78	2,85	
10	Porosité apparente (%)	16,0	19,3	17,0	
15	Pourcentage de variation linéaire permanente (état sec à cuit)		+0,01	-1,24	-3,44
20	Résistance à la compres- sion à froid MNm <sup>-2</sup> (soit kg.cm <sup>-2</sup> )	48,3 492	50,8 517	85,2 868	
25	Essai à la flamme; 1 cycle	réussi			réussi
	Essai à la flamme; 12 cycles	réussi			réussi

Les propriétés ci-dessus sont considérées comme convenant entièrement bien pour la réalisation de constituants de vannes à porte coulissante qui, si on le désire, peuvent être fournis à l'état de pièces ayant ensuite subi une cuisson de cal-  
cination.

## REVENTICATIONS

1 - Formulation cimentaire réfractaire hydraulique destinée à la fabrication de pièces réfractaires coulées capables de résister à des métaux fondus, caractérisée en ce qu'elle com-  
5 porte un mélange de trois constituants, à savoir de la magnésie fondue ou frittée, de l'alumine et du ciment hydraulique à forte teneur en alumine, contenant au moins 45% de  $Al_2O_3$ , la magnésie étant présente en une proportion d'au moins 60% du poids total des trois constituants et l'alumine étant présente en une proportion 10 d'au moins 1% du poids total des trois constituants.

2 - Formulation selon la revendication 1, caracté-  
risée en ce que la magnésie est présente en une proportion de 60 à 95% et le ciment est présent en une proportion de 4 à 15%.

3 - Formulation selon l'une des revendications 1 et 2,  
15 caractérisée en ce que la magnésie présente une teneur en MgO d'au moins 94% du poids de la magnésie.

4 - Formulation selon l'une quelconque des revendi-  
cations 1 à 3, caractérisée en ce que l'alumine présente une teneur en  $Al_2O_3$  au moins égale à 98% du poids de cette alumine.

20 5 - Formulation selon l'une quelconque des revendi-  
cations 1 à 4, caractérisée en ce que 20 à 40% du poids total des trois constituants sont formés par de la magnésie dont la granulo-  
métrie se situe entre -5 mm et -1 mm, 15 à 35%, sur la même base,  
sont constitués par de la magnésie dont la granulométrie se situe 25 entre -1 mm et +0,3 mm, 25 à 40%, sur la même base, sont constitués par de la magnésie dont les particules ont au maximum 0,3 mm.

30 6 - Formulation selon l'une quelconque des revendi-  
cations 1 à 5, caractérisée en ce que 0 à 20% du poids total des trois constituants correspondent à de l'alumine dont la granulomé-  
trie est inférieure ou égale à 0,3 mm et 1 à 20%, sur la même base,  
correspondent à de l'alumine dont la granulométrie est égale ou inférieure à 45 microns.

35 7 - Formulation selon l'une quelconque des revendi-  
cations 1 à 6, caractérisée en ce que, sur la base des pourcentages pondéraux rapportés au poids total des trois constituants, elle

comprend 26% de magnésie dont la granulométrie se situe entre -3 et +1 mm, 25% de magnésie dont la granulométrie se situe entre -1 et +0,3 mm et 34% de magnésie dont la granulométrie n'est pas inférieure à 0,3 mm; 6% sont constitués par de l'alumine calcinée 5 dont la granulométrie n'est pas inférieure à 45 microns et 9% par du ciment hydraulique alumineux dont 90% des particules n'ont pas moins de 75 microns.

8 - Pièce réfractaire coulée, produite à partir de la formulation selon l'une quelconque des revendications précédentes 10 et caractérisée en ce qu'elle présente une résistance à l'écrasement à froid, après avoir été soumise à des températures de 110°, de 1000° et de 1500°C, de 48,3; 50,8 et 85,2 MNm<sup>-2</sup>, respectivement, et une masse volumique apparente, après avoir été soumise à ces températures, de 2,83; 2,78 et 2,85 g/cm<sup>3</sup>.

15 9 - Procédé pour fabriquer une pièce réfractaire destinée à être exposée à l'usure ou à l'érosion provoquée par du métal fondu, procédé caractérisé en ce qu'on coule par vibration la pièce dans un moule, à partir d'un béton hydraulique préparé par addition d'eau à la formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, on fait durcir la pièce coulée et on la laisse sécher.