

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫ Date de dépôt : 24.04.92.

⑬ Priorité :

⑭ Date de la mise à disposition du public de la demande : 29.10.93 Bulletin 93/43.

⑮ Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑯ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑰ Demandeur(s) : SOCIETE D'ENTREPRISES ET DE FUMISTERIE INDUSTRIELLE - SEFI (SARL) — FR, du *POUGET François* — FR, *HAZERA Patrick* — FR et *PROP Michel* — FR.

⑱ Inventeur(s) : du *Pouget François*, *Hazera Patrick* et *Prop Michel*.

⑲ Titulaire(s) :

⑳ Mandataire : Cabinet Roman.

② Bêtons réfractaires isolants résistant aux atmosphères corrosives.

③ La présente invention a pour objet des bétons réfractaires isolants résistant aux atmosphères corrosives.

Il s'agit de bétons isolants à basse teneur en ciment obtenue en ajoutant à des agrégats isolants un mortier réfractaire à basse teneur en ciment contenant très peu ou pas de chaux, le mélange obtenu contenant très peu de chaux, pouvant être utilisé tel quel ou recevoir des additifs spéciaux tels que phosphates de sodium, d'ammonium, de bore, etc. qui se décomposeront ultérieurement sous l'effet de hautes températures pour libérer de l'acide phosphorique qui créera la liaison phosphatique avec l'alumine.

Elle concerne le secteur industriel des garnissages internes de fours, chaudières, carneaux, cheminées, incinérateurs, etc.

FR 2 690 439 - A1



BETONS REFRACTAIRES ISOLANTS RESISTANT AUX ATMOSPHERES CORROSIVES

La présente invention a pour objet des bétons
5 réfractaires isolants résistant aux atmosphères
corrosives.

Elle concerne le secteur industriel des
garnissages internes de fours, chaudières, carneaux,
10 cheminées, incinérateurs, etc.

Les systèmes existants sont des bétons
composés d'agréats isolants tels que argile, schiste ou
chamotte expansés, vermiculite, perlite, corindon
15 globulaire, fibres céramiques, etc, et de ciment
réfractaire, ciment fondu pour les basses températures
jusqu'à 1300°, ciment extra-alumineux ("Secar 71 ou 80"),
etc. au-delà. Ces ciments contiennent tous des quantités
importantes de chaux (CaO). De plus, de par la nature des
20 agrégats qui sont tous poreux, ces bétons, pour pouvoir
obtenir une consistance qui soit coulable ou projetable,
requièrent de grandes quantités d'eau pouvant aller de 30
à 100 % en poids environ. Cela les rend inutilisables dans
les atmosphères corrosives à cause de la présence de CaO
25 qui est facilement attaqué par le chlore par exemple. Ils
sont donc tous très sensibles aux gaz corrosifs produits
dans les fours lors de l'incinération de déchets
industriels ou ménagers.

A cause de ces forts pourcentages d'eau et de
30 CaO, il n'a pas été possible jusqu'à présent de réaliser
des bétons réfractaires isolants bénéficiant des avantages
que confère la prise phosphatique. La prise phosphatique
est une réaction qui forme du phosphate d'alumine (AlPO₄),
composé très réfractaire, très résistant à la corrosion,
35 conférant une très bonne résistance mécanique dès 350 °,

et ayant une très bonne tenue au choc thermique. Cette liaison phosphatique existe dans un certain nombre de bétons réfractaires denses, et par conséquent non isolants, qui sont toujours préparés avec de faibles pourcentages d'eau (5 à 10 %) et qui ne contiennent
5 quasiment pas de CaO. Cette prise phosphatique ne fonctionne pas en présence de beaucoup d'eau (par exemple plus de 10 %) ni en présence de chaux (par exemple plus de 2 %), car l'acide phosphorique se combine
10 préférentiellement avec les ions Ca^{++} plutôt qu'avec les ions Al^{+++} . Pour ces deux raisons, aucun béton isolant à prise phosphatique n'existe à ce jour.

La présente invention permet de réaliser des
15 bétons à la fois réfractaires et isolants, et résistant aux atmosphères corrosives.

Il s'agit de bétons isolants à basse teneur en ciment obtenue en ajoutant à des agrégats isolants un
20 mortier réfractaire à basse teneur en ciment contenant très peu ou pas de chaux, ce mortier pouvant être de type autocoulable, de type plastique ou à prise chimique, le mélange obtenu contenant très peu de chaux, pouvant être
utilisé tel quel ou recevoir des additifs spéciaux tels
25 que phosphates de sodium, d'ammonium, de bore, etc. qui se décomposeront ultérieurement sous l'effet de hautes températures pour libérer de l'acide phosphorique qui créera la liaison phosphatique avec l'alumine.

30 La description détaillée ci-après se rapporte à des exemples non limitatifs de formes de réalisation de l'objet de l'invention.

Celle-ci permet de réaliser une liaison phosphatique dans les bétons isolants en utilisant deux techniques complémentaires:

5 1) La technique des basses teneurs en ciments
: au lieu de rajouter aux agrégats isolants du ciment
réfractaire qui contient beaucoup de chaux, on ajoute un
mortier réfractaire à basse teneur en ciment qui en
contient très peu. Ce mortier à basse teneur en ciment
10 peut être de 3 types:

- a) du type autocoulable à prise hydraulique
("Alcafluid 15 LC" de la société Haasser par exemple),
- b) du type plastique à prise argileuse
("Mogun" de la société Morgan par exemple),
- 15 - c) du type à prise chimique, silicate en
général ("Réfracol n° 38 AD" de la société Réfracol par
exemple).

Le processus de prise est très différent de celui du ciment. Il a lieu sous forme d'une gélification,
20 ou prise à froid, qui peut prendre 4 à 12 h., mais qui permet d'obtenir une solidification suffisante pour supporter les premières montées en température. Toute autre solution qui permet de solidifier le mélange à froid, telle que résine ou autre, peut convenir.

25 2) La technique de la prise phosphatique retardée (P.P.R.) qui consiste à ajouter au béton un phosphate (de sodium, d'ammonium, de bore, etc.) qui se décomposera ultérieurement sous l'effet de hautes
30 températures pour libérer de l'acide phosphorique qui créera la liaison phosphatique avec l'alumine. Cette prise retardée s'effectue à haute température, 180°, voire beaucoup plus, c'est-à-dire dans une phase où le matériau a déjà évacué son eau, ce qui permet de réaliser cette
35 prise qui est incompatible avec une grande dilution, même

dans le cas de mélanges contenant de grandes quantités d'eau lors de la préparation.

Cette décomposition peut s'accompagner dans certains cas de dégagement gazeux (avec le phosphate d'ammonium, décomposition vers 180° avec dégagement d'ammoniaque). Il convient alors de prévoir une possibilité d'évacuation des gaz, à l'aide par exemple de la technique dite "séchage rapide" qui consiste à incorporer dans le béton des fibres qui disparaissent à 100° créant ainsi dans la masse un réseau microcapillaire qui permet d'évacuer la vapeur d'eau et les gaz.

Dans la plupart des cas (phosphate de sodium, de bore, etc.) il n'y a pas de dégagement gazeux, ce problème annexe ne se pose donc pas.

Cette prise phosphatique retardée existe dans certains bétons denses exempts de CaO mais n'existe dans aucun béton isolant pour les deux raisons évoquées précédemment (pourcentage d'eau et pourcentage de chaux).

Il est important de noter qu'à l'heure actuelle, tous les phosphates ne conviennent pas. Certains, comme le phosphate acide d'aluminium ou certains phosphates de bore acides, perturbent la prise ou gélification décrite en 1) au point de la bloquer et de rendre le système inexploitable. On peut envisager d'utiliser ces produits sous forme de poudres enrobées de résine imperméable les rendant insolubles, technique déjà largement utilisée dans l'agriculture pour les granulés d'engrais à diffusion lente. Cette technique, qui n'existe pas encore dans le domaine qui nous intéresse, permet d'utiliser absolument tous les phosphates, quel que soit leur PH, sans qu'ils perturbent la prise du béton. Lors de la 1ère montée en température, la résine protectrice se décomposera libérant ainsi du phosphate qui se décomposera à son tour pour libérer de l'acide phosphorique.

Les bétons selon l'invention se préparent et se mettent en place avec les techniques habituelles utilisées dans le domaine du réfractaire et du bâtiment : malaxage, coulage, truellage, projection par voie sèche, 5 projection par voie humide, etc. Toutefois, certaines applications particulièrement intéressantes méritent d'être citées:

1) BÊTONS FIBREUX - On utilise des fibres céramiques comme agrégat isolant mélangées à un béton 10 autocoulable à prise hydraulique à basse teneur en ciment, par exemple dans la proportion de 1 part en poids de fibre pour 4 parts en poids de béton. On obtient un béton isolant fibreux connu sous le nom de "Refraspray". Après cuisson, ce béton conserve une structure microfibreuse qui 15 lui confère une excellente tenue aux chocs thermiques et à la corrosion. L'ajout de phosphate de soude par exemple permet, après cuisson à haute température, de multiplier les caractéristiques mécaniques par 3 (P.P.R.).

2) BÊTONS TRADITIONNELS - On peut appliquer 20 cette technique aux bétons traditionnels pourvu que les agrégats ne contiennent pas de chaux. Il suffit d'ajouter aux agrégats isolants un béton à basse teneur en ciment, du type autocoulable par exemple, pour obtenir un béton réfractaire isolant, sans chaux auquel on pourra si on le 25 souhaite conférer la prise phosphatique.

3) PRISE PHOSPHATIQUE COMBINÉE AVEC DES AGENTS VITRIFIANTS - Certains phosphates contiennent des composés vitrifiants, tel le phosphate de bore. Lors de la montée en température, le phosphate se décompose, d'une part en 30 acide phosphorique qui se combine avec l'alumine, d'autre part en bore qui se combine avec la silice pour former un verre qui durcit le béton et le rend moins poreux. Cette double action peut également être appliquée aux bétons denses à basse teneur en ciment.

4) COUCHES MINCES COLLÉES - Pour la réalisation de couches minces (5 à 10 mm par exemple) par-dessus des isolants, on peut utiliser une technique très originale d'ancrage par collage chimique. Des tiges
5 métalliques sont soudées sur la tôle, sur ces tiges sont fixées, après mise en place de l'isolation, des coupelles en céramique suivant le système habituel de maintien des nappes de fibres céramiques. On enduit ces coupelles, au pinceau par exemple, avec un phosphate puis on vient
10 mettre en place par projection, truellage ou autre, la couche mince. Lors de la montée en température, de l'acide phosphorique sera libéré, qui créera un collage chimique très solide entre la coupelle et l'enduit et rendra donc ce dernier solidaire de l'enveloppe métallique du four.

15

Le positionnement des divers éléments constitutifs donne à l'objet de l'invention un maximum d'effets utiles qui n'avaient pas été, à ce jour, obtenus par des produits similaires.

REVENDICATIONS

1) Bétons réfractaires isolants à basse teneur
5 en ciment, résistant aux atmosphères corrosives, destinés
en particulier à la confection de garnissages internes de
fours, chaudières, carneaux, cheminées, incinérateurs,
etc.

caractérisé en ce qu'ils sont constitués
10 d'aggrégats isolants tels qu'argile, schiste ou chamotte
expansés, vermiculite, perlite, corindon globulaire,
fibres céramiques ou similaire, mélangés à un mortier
réfractaire à basse teneur en ciment.

15 2°. Bétons réfractaires isolants selon la
revendication 1, se caractérisant par le fait que le
mortier réfractaire à basse teneur en ciment est de type
autocoulable, plastique à prise argileuse ou à prise
chimique.

20 3°. Bétons réfractaires isolants selon l'une
quelconque des revendications 1 et 2, se caractérisant par
le fait que, dans le but de renforcer la résistance
mécanique du béton, une liaison phosphatique est produite
25 grâce à la technique de la prise phosphatique retardée
(P.P.R.), en ajoutant au béton isolant un phosphate de
sodium, d'ammonium, de bore ou similaire se décomposant
ultérieurement sous l'effet de hautes températures pour
libérer de l'acide phosphorique qui créera ladite liaison
30 phosphatique avec l'alumine sous forme de phosphate
d'alumine (AlPO_4).

4°. Bétons réfractaires isolants selon la
revendication 3, se caractérisant par le fait qu'ils
35 contiennent peu de chaux tout en ayant une prise à froid.

5°. Bétons réfractaires isolants selon l'une quelconque des revendications 3 et 4, se caractérisant par le fait que le phosphate est utilisé sous forme de poudre enrobée de résine imperméable le rendant insoluble, de manière à pouvoir utiliser tous les phosphates, quel que soit leur PH, sans qu'ils perturbent la prise à froid du béton, la résine protectrice étant choisie pour qu'elle se décompose lors de la première montée en température, libérant ainsi du phosphate qui se décompose à son tour pour libérer de l'acide phosphorique.

6°. Bétons réfractaires isolants selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, se caractérisant par l'utilisation d'un phosphate, tel que le phosphate de bore, contenant des composés vitrifiants, de manière à ce que, lors de la montée en température, ledit phosphate se décompose d'une part en acide phosphorique qui se combine avec l'alumine, d'autre part en bore qui se combine avec la silice pour former un verre durcissant le béton et le rendant moins poreux.

7°. Bétons réfractaires isolants selon l'une quelconque des revendications précédentes, se caractérisant par le fait que les agrégats isolants sont constitués de fibre céramique de manière à obtenir des bétons fibreux.

8°. Procédé d'application d'un béton réfractaire isolant selon l'une quelconque des revendications précédentes, se caractérisant par le fait qu'il est ancré par collage chimique, en couches minces sur des isolants, grâce à des tiges métalliques soudées sur l'enveloppe métallique du four et sur lesquelles sont fixées, après mise en place de l'isolation, des coupelles

en céramique enduites de phosphate, de façon à ce que de
l'acide phosphorique soit libéré lors de la montée en
température afin de créer un collage chimique très solide
entre la coupelle et l'enduit et rendre donc ce dernier
5 solidaire de la paroi du four.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 9205430
FA 470540
Page 1

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US-A-4 037 015 (K. KOIKE ET AL.) * résumé * * colonne 1, ligne 5 - ligne 11 * * colonne 2, ligne 19 - ligne 30 * ---	1-4,7
X	DE-A-2 900 225 (ODENWALD FASERPLATTENWERK) * revendications 1-4,10 * ---	1-4,6,7
X	GB-A-2 052 472 (DIDIER-WERKE A.G.) * Résumé * * revendications 1,13 * ---	1-3,7
X	US-A-3 793 042 (L. J. JACOBS ET AL.) * Résumé * ---	1-3
A	FR-A-2 359 090 (SOCIETE EUROPEENNE DES PRODUITS REFRACTAIRES) * page 2, ligne 18 - ligne 30 * ---	1
A	FR-A-2 340 287 (CARBORUNDUM COMPANY) * page 2, ligne 15 - ligne 17; revendications 1-3 * ---	1
A	US-A-4 328 033 (W. G. BOBERSKI ET AL.) * Résumé * * colonne 1, ligne 17 - ligne 25 * ---	5
A	US-A-3 762 935 (S. L. LEACH) * Résumé * ---	6
A	FR-A-2 557 966 (DIDIER-WERKE) * Résumé * ---	8
A	GB-A-1 495 698 (REDLAND ROO TILES LTD.) * page 1, ligne 10 - ligne 27; revendication 1 * ---	
-/--		
Date d'achèvement de la recherche 06 JANVIER 1993		Examinateur DAELEMEN P.C.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 9205430
FA 470540
Page 2

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	GB-A-1 082 082 (GAS COUNCIL) * revendications 1,10 * -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
Date d'achèvement de la recherche 06 JANVIER 1993		Examinateur DAELEMANN P.C.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		