

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 janvier 2009 (08.01.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/004052 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C04B 35/66 (2006.01) **F27D 1/16** (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2008/058563

(22) Date de dépôt international : 3 juillet 2008 (03.07.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
2007/0336 5 juillet 2007 (05.07.2007) BE

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **FIB-SERVICES INTERNATIONAL S.A.** [LU/LU]; Boulevard Prince Henri, 9B, L-1724 Luxembourg (LU).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **DILORETO, Osvaldo** [BE/BE]; Chasse de St Ghislain, 175, B-7300 Boussu (BE).

(74) Mandataires : **CLAEYS, Pierre** etc.; Gevers & Vander Haeghen, Holidaystraat 5, B-1831 Diegem (BE).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

(54) Title: DRY MIX FOR TREATING REFRACTORY SUBSTRATES AND PROCESS USING SAME

(54) Titre : MELANGE SEC POUR LE TRAITEMENT DE SUBSTRATS REFRACTAIRES ET PROCEDE LE METTANT EN OEUVRE

(57) Abstract: Dry mix for treating refractory substrates, comprising combustible particles of at least one oxidizable substance which, in the presence of oxygen, gives rise to an exothermic reaction, and particles of at least one other substance, wherein these particles form together, during said exothermic reaction, a coherent mass capable of adhering to and/or interacting with the treated substrate, characterized in that it comprises, as particles of at least one other substance, particles of at least one expanding substance, in that the dry mix without the particles of this at least one expanding substance has a first bulk density and in that the mix comprising said at least one expanding substance has a second bulk density lower than said first bulk density.

(57) Abrégé : Mélange sec de traitement de substrats réfractaires, comprenant des particules combustibles d'au moins une substance oxydable qui, en présence d'oxygène, donne lieu à une réaction exothermique, et des particules d'au moins une autre substance, ces particules formant ensemble, au cours de ladite réaction exothermique, une masse cohérente capable d'adhérer et/ou d'interagir avec le substrat traité, caractérisé en ce qu'il comprend, comme particules d'au moins une autre substance, des particules d'au moins une substance d'expansion, en ce que le mélange sec sans les particules de cette au moins une substance d'expansion présente une première densité apparente et en ce que le mélange comprenant ladite au moins une substance d'expansion présente une seconde densité apparente inférieure à ladite première densité apparente.



WO 2009/004052 A2

**“Mélange sec pour le traitement de substrats réfractaires
et procédé le mettant en œuvre.”**

La présente invention est relative à un mélange sec de traitement de substrats réfractaires, comprenant :

- 5 - des particules combustibles d'au moins une substance oxydable qui, en présence d'oxygène, donne lieu à une réaction exothermique, et
- des particules d'au moins une autre substance,
- ces particules formant ensemble, au cours de ladite réaction exothermique, une masse cohérente capable d'adhérer et/ou d'interagir avec le substrat
- 10 traité,
- ainsi qu'au procédé mettant en œuvre un tel mélange.

Les parois réfractaires, qui garnissent certaines installations de production, subissent en service des dégradations par érosion, corrosion, choc thermique, etc, ce qui rend leur surface rugueuse, poreuse

15 ou parsemée de défauts (écaillage, fissuration, cavités,...). Cela peut avoir diverses conséquences sur le fonctionnement des installations de production : frein à la circulation des produits solides, croûtage, fuite de liquides ou de gaz, pénétration d'agents corrodants; en particulier, en fours à coke, les parois en réfractaires de silice des chambres de carbonisation

20 se garnissent de carbone, qui au fil du temps se transforme en graphite avec gonflement; régulièrement, il faut procéder à son élimination pour éviter une surcharge de puissance au déchargement du coke. De même, la zone d'enfournement des charbons est aussi sujette à de tels dépôts de carbone, ce qui nécessite leur enlèvement manuel à intervalles réguliers.

25 Par ailleurs, les fissures passantes entre la chambre de carbonisation et les

- 2 -

carneaux de chauffe offrent un passage aux matières organiques vers la cheminée, avec les conséquences écologiques que l'on devine.

Ces différents défauts et endommagements ont donné lieu au développement de plusieurs modes de réparation ou de traitement de
5 substrats réfractaires.

On peut citer par exemple la demande de brevet FR-A-2202053 qui décrit un procédé de projection sur une paroi endommagée, à température élevée, d'une suspension aqueuse contenant en majorité une matière granuleuse réfractaire de même nature que la paroi
10 (silice), un liant (type carbonate ou borate de métal alcalin), un épaississant colloïdal (bentonite) et un composant abaissant le point de fusion (silicate de sodium).

On connaît également, par la demande de brevet WO 2004/085341, une application sur un substrat, par gunitage (dry
15 gunning), d'un mélange contenant en majorité des grains de silice vitreuse, un granulats alumineux, une argile et un liant chimique.

Dans la demande de brevet FR-A-2524462, on décrit un procédé de projection à la flamme (flame spraying) d'un mélange constitué en grande majorité de particules de silice, d'oxyde de calcium et d'un ajout
20 d'oxyde de lithium.

On peut aussi citer la famille des brevets relatifs à la soudure céramique (ceramic welding), qui consiste en la projection, sur une paroi à haute température et dans un courant d'oxygène, d'un mélange comprenant en majorité des grains réfractaires (silice, alumine, zircone,...) et des
25 particules oxydables (Si + Al), qui par réaction exothermique (combustion) forment une masse réfractaire cohérente sur la paroi à réparer (voir entre autres FR-A-2066355, FR-A-2516915 et BE-1005914).

Ces quatre procédés permettent l'application sur le substrat réfractaire à traiter ou à réparer d'une masse ou couche réfractaire épaisse
30 et cohérente qui adhère à la surface du substrat et/ou interagit avec celui-ci.

- 3 -

Ces procédés font tous appel pour la composition du mélange à une matière réfractaire granuleuse, liée par des composants fusibles ou fondus à l'aide d'une flamme.

5 Lors de l'opération de réparation par projection réactive, la qualité du revêtement obtenu sur la paroi généralement réfractaire, dépend de plusieurs paramètres dont notamment la température du support, la vitesse de projection et le débit massique du mélange.

10 Dans ce type de procédé, et en particulier dans le cas de la soudure céramique, le gaz porteur est un gaz réactif avec au moins un des éléments de la matière pulvérulente. Au contact de la paroi chaude, le mélange réagit spontanément et une série de réactions chimiques conduit à la formation d'un matériau réfractaire adhérent, dont les caractéristiques sont compatibles avec celles du support traité.

15 La vitesse de projection est donc un élément prépondérant. En effet, si elle est trop importante, la quantité de matière peut ne pas réagir (car ne participant pas à la réaction exothermique) et rebondir exagérément sur la paroi au détriment de la qualité du magma en formation engendré par la projection.

20 La présente invention a pour but de mettre au point un mélange sec de traitement de substrats réfractaires et un procédé pour sa mise en œuvre qui permettent l'obtention d'une vitesse de projection ralentie et contrôlée, en évitant la possibilité de retour de flamme, de façon à réaliser un traitement de surface approprié, et cela à l'aide d'une composition simple et efficace.

25 Pour résoudre ce problème on a prévu suivant l'invention un mélange sec tel qu'indiqué au début, qui comprend, comme particules d'au moins une autre substance, des particules d'au moins une substance d'expansion, le mélange sec sans les particules de cette au moins une substance d'expansion présentant une première densité apparente et le
30 mélange comprenant ladite au moins une substance d'expansion présentant

- 4 -

une seconde densité apparente inférieure à ladite première densité apparente.

Par son volume spécifique important (densité des grains de préférence inférieure à 2, avantageusement à 1,5 en particulier à 1), la substance d'expansion confère au mélange à projeter une densité
5 apparente plus faible, ce qui contribue à ralentir le débit massique projeté, et ainsi à diminuer l'épaisseur de la couche déposée (de l'ordre du millimètre) à la surface du réfractaire à chaque passage du jet de projection. L'application peut se faire en un seul passage (traitement de surface) ou en
10 plusieurs passages (comblement d'une fissure ou d'une cavité).

Ladite au moins une substance d'expansion peut être choisie parmi de la perlite expansée, de la vermiculite expansée, de la poudre de bois ou de coke, et leurs mélanges.

On utilise de préférence la perlite expansée. La perlite est un
15 verre siliceux granuleux d'origine volcanique que l'on peut expander thermiquement, en vue d'obtenir des particules de perlite expansée. De préférence, la taille des particules de perlite expansée est inférieure ou égale à 1 mm.

D'une manière inattendue, on a aussi constaté que la
20 présence de perlite expansée dans le mélange améliore la stabilité de celui-ci (pas de ségrégation suite à des vibrations). En effet, on a pu constater que, au cours du stockage ou du transport du mélange, pendant lesquels celui-ci peut-être soumis à des secousses ou des vibrations, le mélange ne montre pas de phénomène de ségrégation vers le bas des particules
25 combustibles du mélange, ce qui est le cas en l'absence de particules de perlite expansée.

Comme substances oxydables, on peut envisager de fines particules d'un ou de plusieurs métaux ou métalloïdes capables de brûler en présence d'oxygène, en particulier à la température normale de
30 fonctionnement du four à réparer. On peut citer, de préférence, des

- 5 -

particules de silicium, d'aluminium, de zirconium, de magnésium, de calcium ou encore de fer, de chrome, de titane, ou de leurs mélanges ou alliages. De préférence, la taille des particules combustibles est inférieure ou égale à 100 µm.

5 Suivant une forme de réalisation de l'invention, lesdites particules d'au moins une autre substance sont choisies parmi le groupe constitué de verre siliceux, de silice, vitreuse ou fondue, et de silice cristalline, telle que du quartz, de la tridymite et de la cristobalite, de l'alumine, de la zircone, de la magnésie, de la chaux, des composés
10 alcalins, ainsi que de leurs mélanges ou composés mixtes. De préférence la taille des particules de silice est inférieure ou égale à 0,5 mm, en étant de préférence comprise entre 0,1 et 0,3 mm.

 Comme verre siliceux, il faut entendre tout verre contenant du silicium. On peut citer, de préférence, des verres silico-sodo-calciques, des
15 borosilicates, du groisil ou calcin, avantageusement obtenu à partir de verre non teinté, ainsi que des mélanges de ces matières. De préférence la taille des particules de verre siliceux est inférieure ou égale à 1 mm de façon à pouvoir assurer une fusion totale des particules. Avantageusement leur taille sera comprise entre 0,3 et 0,6 mm.

20 Un mélange préférentiel suivant l'invention contient du ou des verres siliceux comme partie majoritaire en poids du mélange sec. Par cette expression il faut entendre que la fraction pondérale du ou des verres siliceux est supérieure à celle de tout autre constituant du mélange.

 Un tel mélange est parfaitement approprié pour un procédé de
25 traitement du type soudure céramique bien connu et bien maîtrisé, où l'apport de chaleur résulte principalement d'une oxydation exothermique des particules combustibles du mélange. En présence d'oxygène et à la température de fonctionnement du four, la combustion est spontanée et les particules de verre siliceux fondent totalement en formant une masse
30 amorphe capable d'être étendue en couche mince sur la paroi réfractaire à

- 6 -

réparer ainsi que de s'infiltrer dans les fissures formées dans cette paroi. La couche déposée est mince et elle présente un aspect lisse peu favorable à l'accrochage de dépôts de carbone. Sa rugosité en Ra est de l'ordre de 50 – 100 µm. Le calcul de cette rugosité répond aux normes ISO 11652 et ISO 4287-1997. Cette valeur Ra est l'écart moyen arithmétique du profil de la surface, c'est-à-dire la moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts du profil (soit en crête ou en creux) dans les limites d'une longueur de base L.

La masse cohérente appliquée sur la paroi réfractaire à traiter constitue soit un traitement de surface pour lisser une paroi réfractaire rugueuse, par exemple en bouche d'enfournement de charbon dans une cokerie, soit un moyen pour combler de fines fissures sans surépaisseur pour la paroi réfractaire endommagée.

La réfractarité ou la température de début d'affaissement de la masse amorphe obtenue peut devoir avantageusement être adaptée à la température de service par la proportion de silice ajoutée par rapport à celle du verre siliceux broyé.

On peut, par ajustement du rapport pondéral entre les particules de verre siliceux et les particules de silice, obtenir un dépôt de couches extrêmement minces, d'une épaisseur par passage de la machine de projection inférieure à 2 mm. Ces couches présentent une surface extrêmement lisse, peu favorable à un accrochage de dépôts de carbone pendant le fonctionnement du four traité. Avantageusement, ce rapport pondéral peut être compris entre 3/1 et 6/1.

Suivant une forme perfectionnée de réalisation de l'invention, le mélange contient

- a) 0 à 88 %, en particulier 45 à 60 %, en poids de particules de verre siliceux,
- b) 10 à 40 %, en particulier 20 à 30 %, en poids de particules combustibles,

- 7 -

- c) 2 à 40 %, en particulier 5 à 10 %, en poids de particules de perlite expansée,
 - d) 0 à 88 %, en particulier 10 à 25 %, en poids de particules de silice,
- 5 la somme des pourcentages en poids des constituants a) à d) donnant 100 % en poids.

L'invention concerne également un procédé de traitement de substrat réfractaire de type procédé de soudure céramique. Il comprend une projection sur ce substrat d'un jet de mélange sec suivant l'invention en
10 présence d'oxygène et à une température à laquelle lesdites particules combustibles donnent lieu avec ledit oxygène à une réaction exothermique, et une fusion au moins partielle des particules du mélange sous la forme d'une masse amorphe cohérente qui adhère et/ou interagit avec le substrat. En faisant usage par exemple de verre siliceux comme partie majoritaire en
15 poids du mélange on peut même atteindre avantageusement une fusion complète des particules. Avantageusement le procédé comprend un déplacement du jet de mélange sec pendant la projection avec formation d'un dépôt en couche mince uniforme sur le substrat. On peut notamment prévoir un passage successif à plusieurs reprises à un même endroit du
20 substrat de façon à obtenir une superposition de couches minces et lisses, l'une sur l'autre.

Suivant un mode perfectionné de réalisation de l'invention, le procédé comprend, après projection, un recuit de ladite masse adhérent au substrat à une température au moins supérieure à sa température de
25 transition vitreuse. Cela permet à la masse amorphe déposée de parfaire sa densification et l'état lisse de sa surface.

De cette faculté de réaliser une masse fondue à la surface d'une paroi réfractaire découle un autre champ d'application de l'invention, à savoir un procédé de décapage et/ou d'usinage d'une paroi réfractaire. Le
30 procédé suivant l'invention peut en effet être appliqué en four de verrerie

- 8 -

pour décaper une paroi réfractaire en superstructure ou pour usiner des perforations dans des blocs en vue d'ancrer ultérieurement un produit qui sera déposé par soudure céramique. La masse cohérente formée interagit avec le substrat au point de le faire fondre et s'écouler, dans le but de
5 modifier son profil ou de le creuser (perforation pour ancrage).

La présente invention va à présent être expliquée de manière encore plus détaillée à l'aide d'exemples donnés ci-dessous à titre non limitatif.

Exemple 1

10 Le mélange à projeter est constitué de :

- 76 % de verre silico-sodo-calcique broyé (0,2-1 mm)
- 18 % de silicium broyé (<50 µm)
- 6 % d'aluminium fin (<63 µm)

et son volume spécifique, après homogénéisation, est de 0,75 litre/kg.

15 La paroi réfractaire à traiter est à une température d'environ 900°C; l'allumage du mélange projeté dans le courant d'oxygène se fait spontanément et donne lieu à une réaction exothermique; un dépôt uniforme se forme lors d'un déplacement du jet de mélange pulvérulent (débit massique = 64,3 kg/heure).

20 La couche déposée a un aspect relativement lisse (rugosité en Ra = 50-100 µm) et résulte d'une fusion complète (pas de grains résiduels); elle a une épaisseur d'environ 3 mm par passage de jet de projection; elle adhère fortement à la paroi réfractaire, sans décollement, ni fissuration après refroidissement.

Exemple 2

25 Le mélange est cette fois constitué de :

- 68 % de verre silico-sodo-calcique broyé (fraction 0,2-1mm);
- 19 % de silicium broyé (< 50 µm.);
- 6 % d'aluminium fin (< 63 µm.);
- 30 - et 7 % de perlite expansée (fraction < 1mm).

- 9 -

Grâce à l'addition de perlite expansée, le volume spécifique est nettement augmenté (1,8 litre/kg) par rapport à celui du mélange de l'exemple précédent.

Après projection dans les mêmes conditions, on a constaté un
5 très bon étalement de la matière formée [surface plus lisse (rugosité en $R_a=25\mu\text{m}$) et épaisseur plus mince (2 mm)]. La masse volumique plus faible du mélange a permis de ralentir le débit du mélange (58 kg/heure) délivré par la machine de projection, ce qui a contribué à améliorer la qualité et la finesse du dépôt.

10 On a aussi constaté que la fraction constituée des particules oxydables (Si + Al) n'est plus sujette à une ségrégation (concentration vers le bas) lorsque le mélange est soumis à des secousses ou vibrations. Contrairement à ce qui passe avec le mélange sec de l'exemple précédent, dans lequel les particules combustibles n'adhèrent pas à la surface des
15 particules de verre siliceux, le mélange suivant l'exemple 2 ne montre plus cette tendance à la ségrégation.

Exemple 3

Par rapport à l'exemple 2, une partie du verre siliceux broyé a été remplacée par un sable fin de silice afin d'augmenter la réfractarité de la
20 masse obtenue.

Le mélange est donc constitué de :

- 55 % de verre silico-sodo-calcique broyé (0,2-1mm);
- 10 % de sable de silice (quartz) (0,1-0,3mm);
- 20 % de silicium ($< 50 \mu\text{m}$);
- 25 - 8 % d'aluminium ($< 63 \mu\text{m}$);
- 7 % de perlite expansée (fraction $< 1\text{mm}$);

et son volume spécifique est de 1,6 litre/kg.

Ici, comme dans l'exemple 2, le débit massique a pu être ralenti (56 kg/heure), ce qui a conduit à un dépôt plus mince et à une

- 10 -

surface encore plus uniforme (épaisseur par passage = 1,5 mm; rugosité en $R_a = 20 \mu\text{m}$).

Le dépôt ainsi obtenu a été soumis à une recuisson à 1250°C durant 5h, ce qui a permis de parfaire sa densification; il a gardé son aspect vitreux et ne présente pas de tendance au fluage jusqu'à cette température; il adhère toujours parfaitement au support réfractaire même après refroidissement.

Enfin, il a été également constaté que, lors de la projection, la masse générée pénètre profondément à l'état fondu dans les fines fissures, ce qui facilite leur comblement sans former de surépaisseur à la surface du réfractaire endommagé.

Exemple 4

En vue de réaliser des perforations d'ancrage dans des blocs réfractaires endommagés en superstructure d'un four de verrerie, le mélange suivant a été réalisé :

- 20% de poudre d'Al ($< 63 \mu\text{m}$);
- 30% de perlite expansée (fraction $< 1\text{mm}$);
- 50% de chaux (CaO) ($< 250 \mu\text{m}$).

Grâce à la teneur élevée en perlite expansée (augmentation de la fraction volumique), on a pu augmenter de façon substantielle le pourcentage en particules combustibles (plus d'enthalpie de réaction sans augmenter les risques d'explosion ou de combustion en retour) et de façon inhabituelle la teneur en chaux fine (effet fondant accentué).

Les perforations ainsi réalisées dans les blocs réfractaires ont permis leur réparation par soudure céramique.

A remarquer que, dans cette application, le mélange de perforation selon l'invention ne contient pas de particules réfractaires, utilisées classiquement dans les procédés de type soudure céramique.

Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux formes et modes de réalisation décrits ci-dessous et que

- 11 -

biens des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre des revendications annexées.

REVENDEICATIONS

1. Mélange sec de traitement de substrats réfractaires, comprenant

5 - des particules combustibles d'au moins une substance oxydable qui, en présence d'oxygène, donne lieu à une réaction exothermique, et

 - des particules d'au moins une autre substance, ces particules formant ensemble, au cours de ladite réaction exothermique, une masse cohérente capable d'adhérer et/ou d'interagir avec le substrat traité,

10 caractérisé en ce qu'il comprend, comme particules d'au moins une autre substance, des particules d'au moins une substance d'expansion, en ce que le mélange sec sans les particules de cette au moins une substance d'expansion présente une première densité apparente et en ce que le mélange comprenant ladite au moins une substance d'expansion présente
15 une seconde densité apparente inférieure à ladite première densité apparente.

2. Mélange suivant la revendication 1, caractérisé en ce que ladite au moins une substance d'expansion est constituée de grains d'une densité inférieure à 2.

20 3. Mélange suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que ladite au moins une substance d'expansion est choisie parmi de la perlite expansée, de la vermiculite expansée, de la poudre de bois ou de coke, et leurs mélanges.

25 4. Mélange suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ladite au moins une autre substance susdite est choisie parmi du verre siliceux, de la silice, de l'alumine, de la zircone, de la magnésie, de la chaux, des composés alcalins et leurs mélanges ou composés mixtes.

- 13 -

5. Mélange suivant la revendication 4, caractérisé en ce que la silice est choisie parmi de la silice vitreuse ou fondue et de la silice cristalline et leurs mélanges.

6. Mélange suivant l'une des revendications 4 et 5, caractérisé en ce que le verre siliceux est choisi parmi le groupe constitué des verres silico-sodo-calciques, des borosilicates, du groisil ou calcin et de leurs mélanges

7. Mélange suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ladite au moins une substance oxydable est choisie parmi le groupe constitué de Si, Al, Zr, Mg, Ca, Fe, Cr, Ti ou de leurs combinaisons ou alliages.

8. Mélange suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il contient

- a) 0 à 88 % en poids de particules de verre siliceux,
- b) 10 à 40 % en poids de particules combustibles,
- c) 2 à 40 % en poids de particules de perlite expansée,
- d) 0 à 88 % en poids de particules de silice,

la somme des pourcentages en poids de a) à d) donnant 100 % en poids.

9. Mélange suivant l'une quelconque des revendications 4 à 8, caractérisé en ce qu'il contient du ou des verres siliceux, comme partie majoritaire en poids du mélange.

10. Mélange suivant la revendication 9, caractérisé en ce qu'il contient

- a) 45 à 60 % en poids de particules de verre siliceux,
- b) 20 à 30 % en poids de particules combustibles,
- c) 5 à 10 % en poids de particules de perlite expansée,
- d) 10 à 25 % en poids de particules de silice,

la somme des pourcentages en poids de a) à d) donnant 100 % en poids.

- 14 -

11. Mélange suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la taille maximale des particules de substance d'expansion est inférieure ou égale à 1 mm.

12. Mélange suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5 11, caractérisé en ce que la taille maximale des particules combustibles est inférieure ou égale à 100 µm.

13. Mélange suivant l'une quelconque des revendications 4 à 12, caractérisé en ce que la taille maximale des particules de silice est inférieure ou égale à 0,5 mm.

10 14. Mélange suivant l'une quelconque des revendications 4 à 13, caractérisé en ce que la taille maximale des particules de verre siliceux est inférieure ou égale à 1 mm.

15 15. Procédé de traitement de substrat réfractaire, comprenant une projection sur ce substrat d'un jet du mélange sec suivant l'une quelconque des revendications 1 à 14, en présence d'oxygène et à une température à laquelle lesdites particules combustibles donnent lieu avec ledit oxygène à une réaction exothermique, et une fusion au moins partielle des particules du mélange sous la forme d'une masse cohérente qui adhère et/ou interagit avec le substrat.

20 16. Procédé suivant la revendication 15, caractérisé en ce qu'il comprend un déplacement du jet de mélange sec pendant la projection avec formation d'un dépôt en couche mince uniforme sur le substrat.

25 17. Procédé suivant l'une des revendications 15 et 16, caractérisé en ce qu'il comprend, après projection, un recuit de ladite masse adhérent au substrat à une température au moins supérieure à sa température de transition vitreuse.

30 18. Procédé suivant la revendication 15, caractérisé en ce qu'il comprend en outre, par interaction de la masse cohérente formée avec le substrat réfractaire, une fusion et un écoulement de celui-ci, avec modification de profil ou creusement de ce substrat.