

86431

BL-3887/ETF/vdw

Brevet N°

du 16 mai 1986

Titre délivré : 16 DEC. 1987

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



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

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite : GLAVERBEL, 166 chaussée de la Hulpe, (1)
B - 1170 Bruxelles,

représentée par Freylinger Ernest T. & Meyers Ernest, ing. cons. en (2)
propr. ind., 46 rue du Cimetière, Luxembourg, agissant en qualité de

mandataires (3)
dépose(nt) ce seize mai mil neuf cent quatre-vingt-six

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)
" Procédé de formation d'une masse réfractaire sur une
surface et mélange de particules pour former une telle
masse "

2. la délégation de pouvoir, datée de Bruxelles le 14-5-1986

3. la description en langue française de l'invention en 20 exemplaires;

4. // planches de dessin, en deux exemplaires;

5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
le seize mai mil neuf cent quatre-vingt-six

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :

1. MOTTET Léon-Philippe, rue Try des Marais 73, B-6284 TARDIENNE
2. ROBYN Pierre, rue de Charleroi 11, B-1400 NIVELLES
3. LAROCHE Pierre, rue du Calvaire 60, B-6290 NALINNES

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de

(6) // déposée(s) en (7) // le (8)

au nom : le // (9)

élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

46 rue du Cimetière (10)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les

annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à dix-huit (11)
xx d'un des mandataires

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 :

16 mai 1986

à 15.00 heures



Pr. le Ministre

de l'Économie et des Classes Moyennes,

id.

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu «représenté par ...» 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 originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

Mémoire descriptif déposé à l'appui d'une demande de
BREVET D'INVENTION

pour " Procédé de formation d'une masse réfractaire sur
une surface et mélange de particules pour former
une telle masse "

Société dite : GLAVERBEL

166 chaussée de la Hulpe

B - 1170 Bruxelles

La présente invention concerne un procédé de formation d'une masse réfractaire sur une surface, suivant lequel on projette contre cette surface, un mélange de particules réfractaires et de particules oxydables. L'invention se rapporte aussi à un mélange de particules destiné à être projeté en présence d'oxygène pour former une masse réfractaire sur une surface ainsi qu'à une masse réfractaire formée par un tel procédé ou obtenue par projection en présence d'oxygène d'un tel mélange.

10 Lorsque l'on désire former une masse réfractaire sur une surface, on a le choix entre deux procédés connus.

Selon le premier de ces procédés, illustré par le brevet GB 1.330.894 (Glaverbel) et la demande de brevet britannique déposée sous le n°85 02 008 (Glaverbel), on forme une masse réfractaire sur une surface en projetant sur celle-ci un mélange de particules réfractaires et de particules combustibles, en présence d'oxygène. Les particules combustibles sont des particules de métal dont la composition et la granulométrie sont telles qu'elles réagissent de manière exothermique avec l'oxygène en libérant la chaleur nécessaire pour fondre, au moins superficiellement, les particules réfractaires. On recommande généralement d'effectuer la projection en présence d'une concentration élevée en oxygène, par exemple, dans l'oxygène pur. On forme de la sorte, une masse réfractaire cohérente qui adhère à la surface sur laquelle on l'a projetée.

Ce procédé connu est mis en oeuvre pour former des revêtements sur des blocs ou des parois réfractaires et est particulièrement utile pour réparer ou renforcer des structures réfractaires existantes, par exemple pour réparer des parois ou des revêtements de parois de fours de verrerie, de fours à coke ou d'équipements utilisés en métallurgie. Il est tout à fait courant d'effectuer cette opération sur les parois de four chaudes et dans certains cas, il est même possible d'effectuer cette réparation ou ce renforcement sans devoir arrêter le fonctionnement du four.

Il est évident que la bonne mise en oeuvre de ce

procédé connu exige le dégagement rapide et complet des calories émises par la réaction des particules métalliques avec l'oxygène. En d'autres termes, il est souhaitable que la totalité des particules combustibles ait réagi avec l'oxygène avant d'atteindre la surface à recouvrir. De plus, le coût élevé des poudres métalliques combustibles incitera l'utilisateur de cette technique à en retirer le rendement maximum c'est à dire, à mettre tout en oeuvre pour que la combustion de cette poudre soit la plus totale possible et pour qu'aucun résidu de celle-ci ne se retrouve dans la masse réfractaire formée.

Le second procédé, connu, de formation d'une masse réfractaire sur une surface est appelé "procédé de pulvérisation à la flamme". Il consiste à diriger sur l'endroit où l'on veut former ladite masse, une flamme alimentée par un carburant gazeux ou liquide ou encore par de la poudre de carbone et à projeter de la poudre réfractaire au-travers d'une telle flamme. Il est évident que la bonne mise en oeuvre de ce type de technique exige la combustion complète du carburant pour obtenir un rendement maximum et créer une flamme la plus chaude possible.

Les procédés qui viennent d'être mentionnés sont utiles pour consolider ou réparer des parois ou revêtements constitués de réfractaires classiques du type basique, siliceux, silico-alumineux ou zirconifère.

On fait actuellement de plus en plus usage de réfractaires d'un nouveau type qui se caractérisent par une teneur élevée en carbone (5 à 30 et même 35% en poids). Ces réfractaires, généralement à base de magnésie ou d'alumine sont utilisés dans les fours de fusion industriels électriques et aussi, en aciérie, dans les convertisseurs et les poches de coulée. D'une manière générale, on les choisit pour leur bonne résistance à l'érosion et à la corrosion par les métaux fondus et leurs scories.

Lorsque l'on veut réparer une structure réfractaire, on préfère généralement former une masse qui a la même composition que celle du réfractaire de base parce qu'il est

évident qu'une telle réparation ne présente alors pas d'incompatibilité avec le réfractaire d'origine. Dans certains cas, il peut cependant être favorable de former une masse ayant une meilleure résistance à l'érosion ou à la corrosion que le réfractaire de base. Pour ces diverses raisons, il s'avère nécessaire de pouvoir former des masses réfractaires cohérentes, compactes ayant une composition semblable ou proche de celle des réfractaires au carbone mentionnés ci-dessus et adhérant bien à une surface de base donnée.

10 Etant donné que la masse réfractaire que l'on veut obtenir doit contenir du carbone, il faut logiquement s'attendre à ce que la formation d'une telle masse nécessite des températures pas trop élevées et/ou des conditions peu ou pas oxydantes. D'une manière tout à fait inattendue, nous
15 avons découvert qu'il est possible de former des masses réfractaires contenant du carbone dans un état non oxydé, tel que du carbone élémentaire, en utilisant une technique au cours de laquelle des particules réfractaires et des particules solides de matière oxydable sont projetées en
20 présence d'oxygène et réagissent de manière exothermique avec l'oxygène, et au cours de laquelle règnent des conditions oxydantes et une température très élevée.

La présente invention concerne un procédé de formation d'une masse réfractaire sur une surface, dans lequel on
25 projette contre cette surface, un mélange de particules réfractaires et de particules oxydables caractérisé en ce qu'on projette ledit mélange en présence d'oxygène de sorte que les particules oxydables réagissent de manière exothermique avec l'oxygène en dégageant suffisamment de chaleur
30 pour fondre la surface au moins des particules réfractaires et former ainsi une masse réfractaire et en ce que l'on projette simultanément des particules de carbone ou d'un ou de composés carbonés qui sont couvertes d'une matière qui les protège de l'oxydation de sorte que la masse réfractaire
35 formée contient du carbone. Le terme "carbone" tel qu'il est utilisé ici et dans la suite de ce texte signifie le carbone à l'état élémentaire, quelle que soit sa forme

allotropique. Les termes "composés carbonés" désignent ici des matières contenant du carbone mélangé à d'autres matières ainsi que des composés dans lesquels le carbone est lié chimiquement à d'autres éléments mais qui se décomposent en
5 donnant du carbone.

Un tel procédé est inattendu puisqu'il va totalement à l'encontre des procédés connus. Dans le procédé selon la présente invention, en fait, d'une part, des particules de matière combustible réagissent avec l'oxygène tandis que
10 d'autre part, des particules contenant de la matière oxydable (carbone ou composé carboné) traversent la région où a lieu cette combustion sans que cette matière soit oxydée ou du moins oxydée complètement.

Le présent procédé est particulièrement avantageux
15 puisqu'il permet de former des masses réfractaires très résistantes au contact des métaux fondus, d'effectuer la réparation de réfractaires au carbone par apport d'une masse de même nature et la formation de masses réfractaires au carbone sur des réfractaires moins résistants au contact des
20 métaux fondus.

De plus, ce procédé présente l'avantage d'une simplicité d'exécution au moyen d'un appareillage de type traditionnel tel que celui utilisé pour la mise en oeuvre des procédés de formation de masses réfractaires classiques
25 évoqués plus haut.

Contrairement à ce que l'on pourrait penser, le présent procédé ne nécessite pas de mesures particulières pour créer des conditions de travail pauvres en oxygène. Il est possible et il est même préféré de choisir des condi-
30 tions de projection qui sont favorables à la réaction d'oxydation exothermique de la poudre de matière oxydable et il est donc préférable que la projection soit effectuée en présence d'au moins 60% en volume d'oxygène. Dans de telles conditions, et pour une granulométrie donnée, le rendement
35 de la réaction de combinaison de la poudre de matière oxydable avec l'oxygène est tel que la chaleur dégagée permet de fondre au moins superficiellement, une large gamme de

composés réfractaires.

Selon une variante préférée du procédé selon l'invention, en plus des particules contenant du carbone ou un ou des composés carbonés, on projette des particules de
5 métal qui sont couvertes d'une matière qui les protège de l'oxydation de sorte que la masse réfractaire formée contient du carbone et du métal. Un tel procédé est très avantageux car il permet la formation de réfractaires au carbone ayant une durée de vie au contact de métaux fondus encore
10 meilleure. Le carbone contenu dans une telle masse résiste plus longtemps à l'oxydation en cours d'usage, que celui qui est contenu dans des masses réfractaires semblables mais ne contenant pas de métaux.

Le métal projeté est de préférence un métal dont
15 l'oxydation donne une matière compatible avec la masse réfractaire, c'est pourquoi il est tout particulièrement favorable que celui-ci soit du silicium, du magnésium, du zirconium ou de l'aluminium.

Lorsque l'on indique que l'on projette des particu-
20 les de carbone ou de composé(s) carboné(s) ou de métal qui sont couvertes d'une matière qui les protège de l'oxydation, cela ne signifie pas qu'il faille choisir des particules recouvertes d'une matière totalement inerte vis à vis de l'oxygène dans les conditions qui règnent lors de la pro-
25 jection. Au contraire, selon un procédé conforme à l'invention, la matière qui couvre lesdites particules de carbone, de composé(s) carboné(s) ou de métal, réagit au moins partiellement avec l'oxygène pendant la projection. A titre d'exemple, on peut donc utiliser des particules formées d'un
30 noyau de carbone ou de composé carboné ou de métal couvert d'une couche de la même matière de sorte que la couche externe de ces particules peut s'oxyder pendant la projection tout en laissant un noyau de carbone ou de métal qui se fixe dans la masse réfractaire formée. En d'autres termes,
35 le procédé conforme à l'invention permet l'utilisation de particules composées totalement de carbone, de composé carboné ou de métal. Un tel procédé permet de choisir des

matières facilement disponibles et bon marché telles que des matières comprenant du carbone mélangé à d'autres matières, par exemple à des impuretés, telles que du charbon, du coke, de la lignite, des résidus d'électrode de four électrique, ... Il permet aussi de choisir des composés dans lesquels le carbone est lié chimiquement à d'autres éléments mais dont l'oxydation incomplète libère du carbone. Des exemples de tels composés sont des molécules à longue chaîne carbonée telles que des molécules organiques naturelles (sucres, protéines, ...) ou des molécules de résines synthétiques (résines époxy, phénolique, acrylonitrile...) qui carbonisent aisément en atmosphère chaude.

Lesdites particules contenant du carbone, un ou des composés carbonés ou du métal, que l'on projette, peuvent avoir un diamètre relativement faible: on peut projeter par exemple des particules de résine synthétique ayant un diamètre inférieur à 50 μ . Avantageusement cependant, lesdites particules contenant du carbone ou un ou des composés carbonés qui sont projetées, ont un diamètre moyen de plus de 500 μ . Le choix d'un tel diamètre permet d'utiliser des particules constituées d'une matière qui réagit avec l'oxygène mais dont l'oxydation ne s'opère qu'en surface et s'arrête au moment où la particule entre dans la masse réfractaire en cours d'élaboration. Un tel procédé peut être exécuté aisément en un laps de temps insuffisant pour que le contact avec l'oxygène provoque l'oxydation de toute la matière constituant ces particules, mais suffisant pour que l'oxydation des particules oxydables projetées en même temps dégage les calories nécessaires pour fondre au moins superficiellement les particules réfractaires. A titre d'exemple, on peut mettre ce procédé en oeuvre en utilisant simplement des particules de carbone de faible dimension pour générer la chaleur nécessaire à la fusion, au moins superficielle, des particules réfractaires, et choisir des particules de carbone, mais de diamètre supérieur à 500 μ comme particules destinées à introduire du carbone dans la masse formée.

Selon un autre procédé conforme à l'invention, pendant la projection, la matière qui couvre les particules de carbone, de composé(s) carboné(s) ou de métal empêche au moins partiellement le contact de celui (ceux)-ci avec l'oxygène. Un tel procédé permet d'introduire aisément du carbone et éventuellement du métal non oxydé, dans la masse réfractaire formée. Il présente en outre l'avantage de permettre la prédétermination exacte de la quantité de particules contenant du carbone (et éventuellement de particules contenant du métal) qu'il faut projeter pour obtenir une quantité donnée de carbone (et, le cas échéant, de métal) dans la masse formée puisque substantiellement tout le carbone (ou le métal) contenu dans les particules de départ se retrouvera dans la masse formée.

Pour protéger les particules de carbone de composé(s) carboné(s) ou de métal vis à vis de l'oxydation durant la projection, préalablement à cette projection, on dépose une matière protectrice sur des noyaux de carbone, composé(s) carboné(s) ou métal. On choisira par exemple une matière inorganique, substantiellement inerte vis à vis de l'oxygène, qui protège la matière sensible à l'oxydation sans créer de défaut dans la masse formée, dans laquelle elle se noie. Un tel procédé permet également d'utiliser des particules de matière première fournissant la quantité exacte de carbone (et de métal) requise dans la masse à former et évite l'utilisation de matières qui risquent de réagir de manière difficile à contrôler quantitativement ou de manière aléatoire, durant la projection.

Selon une forme préférée du procédé selon l'invention, on protège la matière première qui doit se retrouver sous forme de carbone (ou de métal) dans la masse formée, en déposant sur des noyaux contenant une telle matière, un ou plusieurs oxydes, nitrures ou carbures métalliques. On peut choisir par exemple un oxyde, nitrure ou carbure de magnésium, aluminium, silicium, titane, chrome ou zirconium. De tels composés se déposent aisément sur des particules solides et possèdent un caractère réfractaire compatible avec

la masse réfractaire que l'on forme. Le dépôt peut former par exemple une couche continue entourant complètement les noyaux de manière à former une coque. Il peut aussi, surtout dans le cas de noyaux poreux, s'imprégner par absorption ou
5 adsorption dans les couches superficielles des noyaux. Dans un cas comme dans l'autre, le dépôt protège le carbone, le composé carboné ou le métal formant le noyau, vis à vis de l'oxydation.

Le dépôt peut être effectué sur les noyaux par
10 évaporation sous vide, par exemple, par évaporation du métal suivie de la combinaison de celui-ci à l'oxygène, l'azote ou le carbone pour former l'oxyde, le nitrure ou le carbure correspondant.

Le dépôt peut aussi être effectué par mise en
15 contact des noyaux à protéger avec un réactif liquide suivie d'un chauffage. C'est ainsi que l'on peut aisément mélanger les noyaux à protéger avec un ou des réactifs organométalliques liquides ou en solution et ensuite exposer ceux-ci à une température suffisamment élevée pour éliminer le sol-
20 vant éventuel et pyrolyser la composante organique du réactif. Un tel procédé est avantageusement mis en oeuvre pour déposer un ou des oxydes sur des particules de carbone, en opérant le chauffage à une température de l'ordre de 500°.

Il est avantageux de mettre les dits noyaux à
25 protéger en mouvement pendant que l'on forme le dépôt, puisque ceci permet de traiter un grand nombre de particules en même temps, de manière parfaitement uniforme. A titre d'exemple, on peut agiter les noyaux tandis qu'on les soumet au dépôt par contact avec un réactif gazeux, par la techni-
30 que du lit fluidisé. On peut aussi agiter mécaniquement les noyaux pendant qu'on les soumet à un dépôt de couche sous vide ou pendant qu'on les met en contact avec un réactif liquide.

Le procédé selon la présente invention peut être
35 mis en oeuvre en projetant diverses particules solides, capables de réagir de manière exothermique avec l'oxygène, telles que des particules de carbone par exemple. On préfère

cependant que lesdites particules soient des particules de métal combustibles, par exemple des particules de silicium, d'aluminium, de magnésium. Des particules de tels éléments sont susceptibles de dégager suffisamment de chaleur par
5 réaction avec l'oxygène pour fondre, au moins superficiellement des particules de matière réfractaire usuelles comme la magnésie par exemple. De plus, l'emploi de telles particules métalliques est nettement plus efficace que celui de particules de carbone chaque fois que l'on désire effectuer
10 une réparation de réfractaires qui ont été mis en contact avec des métaux liquides. En effet, la combustion du carbone pendant la projection ne permet pas ou ne permet que très difficilement de percer la couche de scories qui recouvre généralement de tels réfractaires, pour former une masse
15 réfractaire adhérent bien au réfractaire de base.

Les particules de matière oxydable à utiliser de préférence dans un procédé conforme à l'invention, sont des particules ayant un diamètre moyen inférieur à 50μ et ayant de préférence une dimension maximum qui ne dépasse pas 50μ .
20 L'emploi de telles particules garantit une combustion substantiellement complète de la matière oxydable pendant la projection avec dégagement rapide des calories nécessaires pour fondre, au moins superficiellement, les particules réfractaires.

25 Le mélange de particules qui est utilisé dans le procédé décrit ci-dessus présente, en tant que tel, des avantages importants. C'est pourquoi la présente invention concerne également un mélange de particules destiné à être projeté en présence d'oxygène pour former une masse réfractaire sur une surface caractérisé en ce qu'il contient des
30 particules réfractaires, des particules oxydables exothermiquement et des particules de carbone ou d'un ou de composés carbonés qui sont couvertes d'une matière qui empêche leur oxydation complète lorsqu'on projette le mélange dans des
35 conditions suffisantes pour brûler substantiellement complètement les particules oxydables exothermiquement. Le terme "carbone" tel qu'il est utilisé ici signifie aussi le carbo-

ne non oxydé, à l'état élémentaire, quelle que soit sa forme allotropique et les termes "composés carbonés" désignent ici aussi des matières contenant du carbone mélangé à d'autres matières ainsi que des composés dans lesquels le carbone est lié chimiquement à d'autres éléments mais qui se décomposent en donnant du carbone. Un tel mélange permet de former des masses réfractaires contenant du carbone ayant une résistance élevée à la corrosion et à l'érosion par contact avec des métaux liquides, et capables de conserver ces propriétés de façon durable. Un tel mélange permet de former aisément de telles masses compactes et bien adhérentes, sur diverses surfaces réfractaires. Un tel mélange s'obtient sans difficulté à partir de poudres disponibles sur le marché ou fabriquées spécialement à partir de matières premières facilement disponibles. A titre d'exemple, le mélange peut contenir des particules de matière réfractaire telle que la sillimanite, la mullite, le zircon, SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , ce qui permet de déposer des masses contenant du carbone sur une large variété de réfractaires usuels. Avantageusement, le mélange contient de la magnésie comme matière réfractaire, ce qui permet de former des masses réfractaires basiques compatibles avec la plupart des équipements réfractaires en contact avec les métaux fondus.

Un mélange selon la présente invention peut, en supplément, contenir des particules de métal qui sont couvertes d'une matière qui empêche leur oxydation complète lorsqu'on projette le mélange dans des conditions suffisantes pour brûler substantiellement complètement les particules oxydables exothermiquement. Un tel métal, par exemple du silicium, du magnésium, du zirconium ou de l'aluminium, donne aux masses réfractaires formées à partir du mélange, une résistance accrue à la corrosion. De tels mélanges s'obtiennent également sans difficulté. On peut former de tels mélanges en utilisant des poudres métalliques disponibles sur le marché, par exemple après traitement préalable pour diminuer leur réactivité vis à vis de l'oxygène.

Pour des raisons tant économiques que techniques,

on choisit de préférence un mélange qui contient des particules oxydables exothermiquement à raison de 5 à 30% en poids. Une telle quantité de matière capable de se combiner à l'oxygène en dégageant des calories, est suffisante pour
5 faire fondre, au moins superficiellement, les particules de matière réfractaire qui les accompagnent lorsqu'on projette ledit mélange en présence d'oxygène.

Il est possible de choisir des particules oxydables exothermiquement de natures diverses, pourvu que celles-ci
10 s'oxydent rapidement avec un dégagement de chaleur important. On peut sélectionner par exemple des particules de carbone, mais on recommande de préférence le choix de particules métalliques. Des particules de silicium, d'aluminium et/ou de magnésium forment elles mêmes de la matière réfractaire ce qui contribue à la formation de masses compactes,
15 de bonne qualité, ne contenant pas d'inclusions incompatibles avec une bonne résistance à la chaleur.

Pour favoriser la réaction complète de la matière oxydable exothermiquement avec l'oxygène lors de la projection du mélange, on opte de préférence pour un mélange qui
20 comprend des particules métalliques dont le diamètre moyen est inférieur à 50 μ et de préférence encore, dont la dimension maximum ne dépasse pas 50 μ . De telles particules réagissent rapidement avec l'oxygène en dégageant rapidement
25 la chaleur nécessaire pour former une masse réfractaire compacte sur la surface sur laquelle on projette le mélange.

Afin de pouvoir former des masses réfractaires de composition semblable aux réfractaires contenant du carbone qui existent sur le marché, on introduit de préférence dans
30 le mélange, des particules contenant du carbone, un ou des composés carbonés ou du métal, à raison de 2 à 50% en poids du mélange. De préférence, la quantité de particules contenant du carbone ou des composés carbonés est comprise entre 5 et 50% et la quantité de particules contenant du métal est
35 comprise entre 2 et 10%. La présence de telles quantités dans le mélange assure la formation de masses réfractaires, par projection en présence d'oxygène, qui contiennent suffi-

samment de carbone et, le cas échéant, de métal, pour conférer à celles-ci une résistance élevée à la corrosion et à l'érosion par des matériaux en fusion à température élevée.

Selon une variante du mélange selon l'invention, on choisit des dites particules contenant du carbone ou un ou des composés carbonés, ayant un diamètre moyen de 500 μ au moins. De telles particules sont facilement obtenues à partir de matières carbonées broyées et tamisées. Les matières carbonées de départ ne doivent pas être du carbone pur mais peuvent, comme indiqué plus haut, contenir du carbone mélangé ou lié chimiquement à d'autres éléments. On peut choisir ainsi, du charbon, du graphite, de la lignite, du coke, du charbon de bois, des fibres de carbone, des résidus d'électrodes de fours électriques, ..., des résines synthétiques, des matières organiques telles que des sucres, ... Les particules ayant un diamètre moyen de plus de 500 μ ne demandent pas de traitement spécial pour les rendre peu ou pas réactives vis à vis de l'oxygène. Au contraire, il est possible de laisser s'oxyder superficiellement ces particules tout en conservant ou formant un noyau de carbone qui subsiste dans une masse réfractaire formée par projection dudit mélange dans l'oxygène. Pour obtenir une masse réfractaire contenant des particules de carbone de diamètre moyen donné, il est recommandé de choisir un mélange de départ comprenant des particules contenant du carbone ou un composé carboné dont le diamètre moyen est au moins 2 fois celui-ci.

Selon une autre variante du mélange conforme à l'invention, celui-ci comprend des particules formées d'un noyau de carbone, d'un ou de composé(s) carboné(s) ou de métal sur lequel on a déposé une autre matière. On choisit par exemple une matière substantiellement inerte vis à vis de l'oxygène. De telles particules peuvent être conservées, stockées et manipulées dans une atmosphère contenant de l'oxygène sans précautions spéciales. Un tel mélange peut être utilisé dans des proportions prédéterminées, pour former des masses réfractaires de composition précise.

Avantageusement, les particules protégées vis à vis de l'oxydation comprennent un noyau de carbone, d'un ou de composé(s) carboné(s) ou de métal sur lequel est déposé un ou plusieurs oxydes, nitrures ou carbures de magnésium, aluminium, silicium, titane, zirconium ou chrome. De tels composés se déposent sans difficulté sur les particules, sans augmenter exagérément le coût de celles-ci. Ils peuvent former une couche entourant le noyau et constituer ainsi une coque ou bien, ils peuvent s'imprégner dans les couches superficielles du noyau, si celui-ci est poreux. On peut former un tel dépôt sur les noyaux, par exemple, par évaporation sous vide du métal suivi de sa combinaison à l'oxygène, à l'azote ou au carbone ou par dépôt d'un précurseur organométallique qui est transformé en oxyde à température modérée. De telles particules subissent une préparation particulière avant d'être englobées dans le mélange, mais le temps ou les frais que nécessite cette préparation sont largement compensés par la sûreté d'utilisation de celui-ci.

Pour protéger de la manière la plus sûre possible, vis à vis de l'oxydation, des noyaux contenant du carbone ou du métal, les particules comprenant un tel élément portent, de préférence, un dépôt d'oxyde, nitrure ou carbure qui représente de 0,02 à 2 % en poids des dites particules. Une telle quantité de matière de revêtement permet la formation de couches bien complètes autour de ces particules.

La présente invention concerne encore une masse réfractaire dans laquelle du carbone est dispersé, formée par un procédé tel que décrit ci-dessus ainsi qu'une masse réfractaire dans laquelle du carbone est dispersé, obtenue par projection en présence d'oxygène d'un mélange tel que décrit précédemment.

La présente invention sera maintenant illustrée plus en détail à l'aide des exemples qui suivent.

35 Exemple 1:

On dépose une masse réfractaire sur une paroi de convertisseur constituée de briques de magnésie - carbone

ayant la composition suivante: MgO 90% C 10%. On projette sur ces briques un mélange de particules oxydables exothermiquement, de particules réfractaires et de particules moins susceptibles de s'oxyder complètement contenant du carbone. La paroi est à une température de 900°C. Le mélange est projeté à raison de 500kg/heure dans un courant gazeux contenant 70% en volume, d'oxygène. Le mélange a la composition suivante:

	MgO	82% en poids
10	Si	4%
	Al	4%
	C	10%

Les particules de silicium ont un diamètre moyen de 10 μ et une surface spécifique de 5000cm²/gr. Les particules d'aluminium ont un diamètre moyen de 10 μ et une surface spécifique de 8000cm²/gr. Les particules de carbone sont des particules formées par broyage de coke et leur diamètre moyen est de 1,25mm. Lors de la projection de ce mélange sur la paroi chaude, les particules de silicium et d'aluminium brûlent en dégageant suffisamment de chaleur pour faire fondre au moins superficiellement les particules de magnésie. Ces particules de MgO ont un diamètre moyen de 1mm. Pendant la projection, les particules de coke se combinent superficiellement à de l'oxygène tout en laissant subsister des noyaux de carbone non oxydé d'un diamètre moyen de 200 μ qui sont englobés dans la masse déposée sur la surface traitée. La masse réfractaire formée contient environ 3% de carbone. Elle adhère parfaitement à la paroi et sa composition et sa compacité sont telles qu'elle résiste à l'érosion et à la corrosion lors de sa mise en contact avec de l'acier en fusion.

A titre de variante, on a répété le même procédé mais en remplaçant les particules métalliques combustibles par des particules de graphite d'un diamètre moyen de 100 μ . Ces fines particules de carbone brûlent complètement lors de la projection, à l'encontre des particules de coke de diamètre plus élevé. On obtient ainsi une masse réfractaire de qualité semblable à celle mentionnée ci-dessus. Toutefois,

lorsque la paroi à traiter est recouverte de scories, il est beaucoup plus difficile d'y faire adhérer convenablement ladite masse réfractaire que lorsque l'on utilise des particules combustibles métalliques.

- 5 On a également obtenu des résultats semblables en remplaçant les particules de coke par des particules de carbone formées par broyage de résidus d'électrodes.

Exemple 2:

- 10 On a répété le procédé décrit à l'exemple 1 mais en ajoutant dans le mélange projeté, des particules de silicium destinées à subsister sous forme métallique dans la masse formée. Ces particules ont un diamètre moyen de 35 μ . On diminue la réactivité de ces particules vis à vis de l'oxygène en oxydant leur surface préalablement à leur utilisation dans le mélange. On crée une coque d'oxyde autour des
15 particules en les traitant dans un lit fluidisé d'oxygène chaud. La projection de ce mélange sur la paroi constituée de briques de magnésie - carbone y forme une masse compacte particulièrement résistante à la corrosion par contact avec
20 l'atmosphère chaude du convertisseur, l'acier en fusion et ses scories.

- A titre de variante, les particules de silicium destinées à subsister dans la masse formée ne sont pas protégées vis à vis de l'oxydation mais ont un diamètre
25 minimum de 100 μ . L'utilisation d'un mélange contenant de telles particules donne des résultats semblables à ceux indiqués ci-dessus.

Exemple 3:

- Sur une paroi constituée de réfractaire du type
30 magnésie - carbone, à une température de 900°C, on projette un mélange composé de particules de MgO, de particules combustibles de silicium et d'aluminium, et de particules de carbone constituées d'un noyau de carbone sur lequel on a déposé de l'oxyde d'aluminium. Le débit de projection est de
35 100kg/heure dans un courant de gaz contenant 70% d'oxygène (en volume). Le mélange a la composition suivante:

MgO	75% en poids
Si	4%
Al	4%
C	17%

5 Les particules de silicium et d'aluminium ont un diamètre moyen et une surface spécifique semblables à ceux mentionnée à l'exemple 1. Les particules de carbone ont un diamètre moyen de 1mm et l'oxyde d'aluminium est présent à raison de 1% par rapport au poids de carbone. Le dépôt d'oxyde est
 10 formé sur les particules de carbone en déposant de l'aluminium sous vide sur les particules puis en oxydant la couche métallique. La projection de ce mélange sur la paroi réfractaire chaude donne naissance à une masse compacte, bien adhérente contenant plus de 10% de carbone.

15 A titre de variante, on a exécuté le procédé décrit ci-dessus en remplaçant les particules de carbone revêtues d'oxyde d'aluminium par des particules de carbone sur lesquelles on a déposé de l'oxyde de titane. On dépose une couche d'oxyde de titane sur les particules en mélangeant
 20 celles-ci à un orthotitanate organique liquide puis en décomposant le titanate à une température de l'ordre de 500°C. On obtient ainsi un résultat tout à fait semblable à celui décrit ci-dessus.

Exemple 4:

25 On dépose une masse réfractaire sur une paroi qui est à une température de 900°C. La paroi est constituée de réfractaire contenant du carbone; sa composition est la suivante: Al_2O_3 85% - C 15% On projette sur la surface de cette paroi, un mélange de particules réfractaires, de
 30 particules combustibles et de particules d'un composé carboné à raison de 200kg/heure, dans un gaz porteur contenant 70% d'oxygène (en volume). Les caractéristiques du mélange sont les suivantes:

	Al_2O_3	70% en poids
35	Si	20%
	C	10%

Les particules réfractaires ont un diamètre compris entre

300 μ et 1mm et les particules combustibles ont des caractéristiques semblables à celles des particules de silicium décrites à l'exemple 1. Les particules de composé carboné sont des particules ayant un diamètre moyen inférieur à 50 μ
5 composées de polyacrylonitrile broyé. Au cours de la projection, ces particules carbonisent et le carbone résultant est englobé dans la masse réfractaire qui adhère à la paroi chaude. On forme ainsi des masses réfractaires bien compactes qui résistent à l'érosion par contact avec des métaux
10 liquides et leurs scories.

A titre de variante, on a remplacé la poudre de polyacrylonitrile par de la poudre de saccharose, de résine phénolique, de résine époxy, de polychlorure d'allyle et des résultats semblables ont été obtenus. Dans certains cas, il
15 peut être favorable de retarder la carbonisation de ces matières en recouvrant les particules d'un revêtement polymère auto-extinguible.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de formation d'une masse réfractaire sur une surface, dans lequel on projette contre cette surface, un mélange de particules réfractaires et de particules oxydables caractérisé en ce qu'on projette ledit mélange en
5 présence d'oxygène de sorte que les particules oxydables réagissent de manière exothermique avec l'oxygène en dégageant suffisamment de chaleur pour fondre la surface au moins des particules réfractaires et former ainsi une masse réfractaire et en ce que l'on projette simultanément des
10 particules de carbone ou d'un ou de composés carbonés qui sont couvertes d'une matière qui les protège de l'oxydation de sorte que la masse réfractaire formée contient du carbone.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en
15 ce que la projection est effectuée en présence d'au moins 60% en volume d'oxygène.

3. Procédé selon une quelconque des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que l'on projette simultanément des particules de métal qui sont couvertes d'une matière qui les
20 protège de l'oxydation, de sorte que la masse réfractaire formée contient du carbone et du métal.

4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que ledit métal est du silicium, du magnésium, du zirconium et/ou de l'aluminium.

25 5. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que la matière qui couvre lesdites particules de carbone, de composé(s) carboné(s) ou de métal, réagit au moins partiellement avec l'oxygène pendant la projection.

30 6. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que les particules contenant du carbone ou un ou des composés carbonés qui sont projetées, ont un diamètre moyen de plus de 500 μ .

35 7. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que la matière qui couvre lesdites particules de carbone, de composé(s) carboné(s) ou de métal

empêche au moins partiellement le contact de celui (ceux)-ci avec l'oxygène.

8. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 4 ou 7 caractérisé en ce que, préalablement à la projection, on dépose ladite matière sur un noyau de carbone, de composé(s) carboné(s) ou de métal.

9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que ladite matière comprend un ou plusieurs oxydes, nitrures ou carbures métalliques.

10 10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que l'on dépose ledit oxyde, nitrure ou carbure, sous vide.

11. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que l'on dépose ledit oxyde, nitrure ou carbure par mise en contact des dites particules avec un réactif liquide suivie d'un chauffage.

12. Procédé selon une quelconque des revendications 10 ou 11 caractérisé en ce que l'on met lesdites particules en mouvement pendant le dépôt dudit oxyde, nitrure ou carbure.

13. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que lesdites particules oxydables qui sont projetées, sont des particules de métal.

14. Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que ces particules ont un diamètre moyen inférieur à 50 μ .

15. Mélange de particules destiné à être projeté en présence d'oxygène pour former une masse réfractaire sur une surface caractérisé en ce qu'il contient des particules réfractaires, des particules oxydables exothermiquement et des particules de carbone ou d'un ou de composés carbonés qui sont couvertes d'une matière qui empêche leur oxydation complète lorsqu'on projette le mélange dans des conditions suffisantes pour brûler substantiellement complètement les particules oxydables exothermiquement.

16. Mélange selon la revendication 15 caractérisé en ce que ladite matière réfractaire est de l'oxyde de

magnésium.

17. Mélange selon une quelconque des revendications 15 ou 16 caractérisé en ce qu'il contient, en supplément, des particules de métal qui sont couvertes d'une matière qui
5 empêche leur oxydation complète lorsqu'on projette le mélange dans des conditions suffisantes pour brûler substantiellement complètement les particules oxydables exothermiquement.

18. Mélange selon une quelconque des revendication
10 15 à 17 caractérisé en ce que les particules oxydables exothermiquement sont présentes à raison de 5 à 30% en poids du mélange.

19. Mélange selon une quelconque des revendications 15 à 18 caractérisé en ce que les particules oxydables
15 exothermiquement sont des particules de silicium, d'aluminium et/ou de magnésium.

20. Mélange selon la revendication 19 caractérisé en ce que les particules oxydables exothermiquement ont un diamètre moyen inférieur à 50 μ .

20 21. Mélange selon l'une quelconque des revendications 15 à 20 caractérisé en ce que lesdites particules couvertes d'une matière qui empêche leur oxydation complète sont présentes à raison de 2 à 50% en poids du mélange.

22. Mélange selon une quelconque des revendications
25 15 à 21 caractérisé en ce que le diamètre moyen des particules contenant du carbone ou un ou des composés carbonés est de 500 μ au moins.

23. Mélange selon une quelconque des revendications 15 à 21 caractérisé en ce qu'il comprend des particules
30 formées d'un noyau de carbone, d'un ou de composé(s) carboné(s) ou de métal sur lequel est déposée une autre matière.

24. Mélange selon la revendication 23 caractérisé en ce que lesdites particules comprennent un tel noyau sur lequel est déposé un ou plusieurs oxydes, nitrures ou carbures
35 de magnésium, aluminium, silicium, titane, zirconium, chrome.

25. Mélange selon la revendication 24 caractérisé

en ce que ledit dépôt représente de 0,02 à 2 % en poids des dites particules.

26. Masse réfractaire dans laquelle du carbone est dispersé, formée par un procédé selon une quelconque des
5 revendications 1 à 14.

27. Masse réfractaire dans laquelle du carbone est dispersé formée par projection en présence d'oxygène d'un mélange selon une quelconque des revendications 15 à 25.