

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 552 076

②① N° d'enregistrement national : **83 14718**

⑤① Int Cl⁴ : C 04 B 38/06; B 28 B 21/00.

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②② Date de dépôt : 15 septembre 1983.

③③ Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 12 du 22 mars 1985.

⑥③ Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : LAFARGE COPPEE. — FR.

⑦② Inventeur(s) : Christian Relave, Bernard Cottin et Ber-
nard Robin.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Cabinet Harlé et Phélip.

⑤④ Produit céramique allégé, isolant, imperméable et procédé d'obtention.

⑤⑦ Produit céramique allégé, isolant, imperméable. Il com-
prend une partie intérieure alvéolée, constituée d'un matériau
céramique alvéolé ayant une porosité supérieure à 20 %, ladite
partie alvéolée étant recouverte, au moins partiellement, d'une
peau dense en matériau céramique identique à celui de la
partie alvéolée. Selon un mode préféré, on utilise un moule
dont une partie au moins est poreuse, on le remplit avec une
barbotine, auquel cas la partie de celle-ci située au voisinage
de la paroi poreuse du moule se raffermi par absorption de
l'eau de la barbotine par cette paroi, puis on évacue la fraction
de la barbotine qui se trouvait écartée de la paroi poreuse et
n'a pas raffermi, après quoi on termine le remplissage du
moule avec la même barbotine, mais allégée, et on achève la
fabrication par démoulage et traitement thermique.

FR 2 552 076 - A1

La présente invention concerne un nouveau produit céramique et son procédé d'obtention.

Il existe des besoins de plus en plus grands de disposer de matériaux qui présentent, à la fois, une bonne isolation thermique, une bonne imperméabilité, une bonne résistance aux diverses agressivités qu'elles soient chimiques ou physiques, et des résistances mécaniques élevées; ces qualités doivent se conserver sur des gammes étendues de températures (qui peuvent aller des températures cryogéniques aux températures réfractaires). Dans d'autres cas, en particulier dans l'industrie céramique, on a aussi besoin de produits plus légers conservant les autres propriétés des produits denses.

On connaît des matériaux qui sont de bons isolants thermiques: les bétons réfractaires isolants, les mousses de matières plastiques (polystyrène expansé, mousse de polyuréthane), les mousses céramiques et autres.

Mais habituellement, ces matériaux ne répondent pas aux autres qualités requises:

-Pour assurer l'imperméabilité d'un béton ou d'une céramique, on les recouvre d'un produit qui les rend imperméables: métal, vernis, émail ou bien on les imprègne de produits polymérisables.

-Les matières plastiques ne supportent généralement ni des températures très basses, ni des températures très élevées.

L'invention fournit un produit qui répond à ces exigences. Le produit est une céramique alvéolée, isolante dont une partie au moins de la surface est constituée d'une peau, en céramique dense, imperméable, l'ensemble du produit ayant subi, au moins, une cuisson à une température suffisante pour rendre la peau imperméable par frittage ou vitrification plus ou moins complets de ses composants.

La partie alvéolée du produit est constituée d'un matériau céramique ayant une porosité supérieure à 20% et de préférence supérieure à 50%.

Par matière céramique, il faut entendre ici les matières obtenues, par cuisson à une température au moins égale à leur température de frittage, et en tout cas supérieure à la

température d'utilisation, à partir d'oxydes métalliques ou de leurs mélanges, mais aussi éventuellement d'autres composés tels que des carbures, nitrures, siliciures, borures, etc.

5 A titre de références bibliographiques décrivant des matières céramiques utilisables selon l'invention, on peut citer les ouvrages Giovanni ALIPRANDI- Matériaux réfractaires et céramiques techniques - Eléments de Céramurgie et de Technologie, Editions Septima 1979, pages 11 à 14 et Phase diagrams for Ceramics, de LEVIN, ROBBINS et
10 McMURDIE, Editions American Ceramic Society, 2ème Edition, 1964 avec compléments ultérieurs.

De telles matières procurent par elles-mêmes, si elles sont convenablement choisies en fonction des utilisations auxquelles elles sont destinées, de remarquables résistances
15 aux diverses agressions physiques ou chimiques. La porosité de la partie alvéolée est choisie en fonction des qualités d'isolation thermique désirées. Cette porosité a pour conséquence une réduction de poids qui est précieuse dans certaines applications, particulièrement dans la manipulation de produits
20 volumineux.

Elle a, encore, pour conséquence une modification des propriétés mécaniques par rapport au matériau dense, due à la limitation de la propagation de la déformation du matériau par création de barrières à la fissuration; en parti-
25 culier, la résistance aux chocs est grandement améliorée.

La porosité de la partie alvéolée peut ne comporter qu'une seule famille d'alvéoles par exemple de diamètre compris entre 0,5 et 5 mm ou entre 0,05 mm et 0,5 mm ce qui est facile à obtenir avec un seul agent d'obtention d'alvéoles.

30 Pour les adapter à des usages particuliers d'isolation ou d'allègement on peut mettre en oeuvre des produits dont la partie alvéolée comporte plusieurs familles d'alvéoles, auquel cas il convient d'utiliser simultanément plusieurs méthodes ou agents différents d'obtention d'alvéoles.

35 On notera également que, dans la présente description, lorsqu'on donne des indications sur les diamètres des alvéoles, il s'agit bien entendu de données statistiques. On sait en effet que

lors de la production des matières céramiques alvéolées, les dimensions des alvéoles se répartissent selon les lois de la statistique. L'indication d'une gamme de diamètres signifie seulement que, en majorité, les alvéoles appartiennent à cette gamme, mais cela n'exclut nullement que la matière
5 contienne des alvéoles ayant d'autres diamètres pris hors de cette gamme.

Dans le produit de l'invention, l'épaisseur de la peau n'est aucunement critique. Elle doit seulement répondre aux
10 exigences pratiques de l'application particulière prévue pour le produit. Par exemple si l'on a besoin d'un produit très isolant, on réalisera une peau moins épaisse que si les propriétés isolantes sont moins recherchées.

Dans tous les cas cependant, la peau dense selon l'in-
15 vention présente une épaisseur suffisante pour lui conférer une résistance mécanique satisfaisante.

Dans de nombreux cas des épaisseurs de peau au moins égales à 1 mm conviennent, sans pour autant que cette indication soit limitative.

20 Pour obtenir un produit conforme à l'invention, il serait possible de préparer d'abord la partie alvéolée, puis de déposer sur celle-ci un revêtement destiné à former la peau. Cette manière d'opérer, qui est courante dans l'industrie céramique, pour l'obtention d'objets émaillés notamment,
25 oblige à durcir d'abord la partie alvéolée, par cuisson ou séchage prolongé, de façon qu'elle puisse supporter le dépôt du revêtement, lequel exige plusieurs manipulations surtout s'il doit recouvrir toutes les faces du produit et le durcissement doit être d'autant plus poussé que la partie alvéolée
30 est plus poreuse, donc plus fragile.

L'invention a pour objet un procédé nouveau, qui évite ces manipulations et en particulier supprime toute opération de durcissement intermédiaire.

Selon ce procédé, on revêt les parois d'un moule
35 d'une couche du matériau considéré sans agent de formation d'alvéoles, on la fait, si nécessaire durcir à froid, puis on termine le remplissage du moule avec le même matériau comprenant

cette fois des alvéoles ou un agent de formation des alvéoles et après durcissement, puis démoulage, on soumet le tout à un traitement thermique destiné à procurer à la fois la solidité de l'ensemble du produit et l'imperméabilité de la peau.

5 Suivant une modalité intéressante de ce procédé, on utilise un moule dont une partie au moins est poreuse, on le remplit avec une barbotine, auquel cas la partie de celle-ci située au voisinage de la paroi poreuse du moule se raffermi par absorption de l'eau de la barbotine par cette paroi, puis on évacue la fraction de la barbotine qui se trouvait écartée de la paroi poreuse et n'a pas raffermi, après quoi on termine le remplissage du moule avec la même barbotine, mais allégée.

L'invention est illustrée sans être aucunement limitée par les exemples ci-après.

15 EXEMPLE 1

On a préparé une barbotine en mélangeant les matières premières suivantes:

	argile crue	50%
	argile cuite	50%
20	eau	28% par rapport au poids total des argiles.

Cette barbotine a été versée dans un moule en plâtre. Au bout de 6 heures, on a vidé la barbotine qui se trouvait dans le moule, on a constaté qu'il restait sur les parois intérieures de celui-ci une couche de peau de 8 mm d'épaisseur, résultant de l'absorption de l'eau des parties superficielles de la barbotine par le moule.

On a alors versé dans le moule un mélange formé de la même barbotine que ci-dessus, additionnée de billes de polystyrène expansé de 1 à 2,5 mm de diamètre, à raison de 1000 cm³ de billes pour 1000g de barbotine. On a laissé raffermir le tout, 18 heures.

Le produit démoulé, puis séché a été soumis à une cuisson comportant une montée en température à 200°C/h jusqu'à 1250°C et un palier d'une heure à cette température.

L'analyse chimique du produit cuit a donné le résultat suivant :

	SiO_2	65%
	Al_2O_3	30%
5	TiO_2	1,5%
	Fe_2O_3	1,8%
	K_2O	0,7%
	autres impuretés	1 %

L'analyse minéralogique a montré des grains de chamotte et des grains de quartz cimentés par une phase vitreuse.

EXEMPLE 2

On a préparé une autre barbotine en mélangeant les matières premières suivantes

	argiles	50%
15	silice	25%
	feldspath	25%
	eau	37% par rapport aux matières solides.

On a opéré de la même manière que pour l'exemple 1, on a constaté que dès 15 minutes, une peau de 5 mm s'était formée.

20 On a poursuivi la mise en oeuvre du produit. Le raffermissement du coeur a demandé 4 heures.

Les analyses et examens du produit cuit donnent les résultats suivants:

	Analyse chimique	
25	SiO_2	71%
	Al_2O_3	23%
	Na_2O	2,2%
	K_2O	1,8%
	autres impuretés	2%
30	Analyse minéralogique	
	Mullite	15-20%
	Quartz	15-20%
	Phase vitreuse	65%.

Pour la partie "peau"

35	masse volumique apparente	2,3 g/cm ³
	porosité totale	10%
	porosité ouverte	0,5 %

module de rupture en flexion 50 MPa
 module de rupture en compression 420 MPa
 module d'élasticité statique 60 GPa

Pour la partie "alvéolée"

5 masse volumique apparente 0,8 g/cm³
 porosité totale 68 %
 coefficient de dilatation
 linéaire $6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
 conductivité thermique à 20°C $0,2 \text{ Wm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$
 10 conductivité thermique à 300°C $0,3 \text{ Wm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$
 conductivité thermique à 750°C $0,43 \text{ Wm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$
 module de rupture en flexion 5 MPa
 module de rupture en compression 20 MPa
 module d'élasticité statique 1,5 GPa

15 Résistance aux chocs

La résistance au choc est observée en laissant tomber sur le matériau une bille d'acier de 1 kg d'une hauteur de 36 cm.

20 Sur un produit en matériau céramique identique à la peau, la chute de la bille provoque une fracture en étoile du produit (semblable à l'impact d'un caillou sur du verre).

25 Sur le produit de l'exemple 2 (comportant 5 mm de peau plus partie alvéolée), on observe sur la peau un léger écrasement au point d'impact mais sans fracture ou fissure.

La peau étant une céramique classique a les mêmes propriétés de résistance aux agents agressifs physiques ou chimiques.

30 Pour obtenir une meilleur imperméabilité, c'est-à-dire une porosité ouverte de la peau inférieure à 0,5%, on peut soit augmenter la phase vitreuse du produit, soit émail-ler celui-ci.

Bien entendu, le procédé de préparation du matériau de l'invention n'est pas limité au mode décrit ci-dessus.

La peau peut être obtenue autrement que par absorption, par exemple, en introduisant dans un moule, non poreux, une quantité de barbotine insuffisante pour le remplir, cette barbotine contenant un agent épaississant après quoi
5 on déplace ou agite le moule pour que ses parois soient revêtues par la peau, là où on le désire. On peut aussi opérer par dépôt ou projection de matière sur une paroi du moule, notamment si le produit final ne doit pas avoir une peau sur la totalité de sa surface.

10 Bien sûr, on peut obtenir le produit de l'invention par un procédé plus classique que celui qu'on a décrit, par exemple, en préparant le produit cru par dépôt de la matière de peau sur la partie alvéolée non cuite ou par d'autres procédés tels que par électrophorèse ou par coextrusion de la matière de la
15 peau et de la matière de la partie alvéolée.

En ce qui concerne la partie alvéolée, on a décrit dans les exemples l'obtention d'une porosité à l'aide de billes de polystyrène. Il existe d'autres procédés classiques d'obtention de porosité soit par introduction d'agents divers, en particules,
20 qui disparaissent à la cuisson. On peut, aussi, créer des bulles dans la barbotine, additionnée avantageusement d'un stabilisant tensio-actif, ces bulles étant obtenues soit par introduction d'air sous forte agitation, soit par une réaction chimique ou physico-chimique. On peut aussi combiner les divers modes
25 d'allègement décrits ci-dessus.

On peut ainsi obtenir la porosité voulue, la valeur désirée de cette porosité résultant d'un compromis entre les propriétés souhaitées d'isolation thermique et/ou de légèreté d'une part, et de résistances mécaniques d'autre part.

30 La surface externe du produit fini cuit peut comporter en totalité ou en partie la peau associée selon l'invention à la partie intérieure alvéolée. Le fait que la peau ne recouvre pas totalement celle-ci peut répondre à certains besoins pratiques et ne présente pas d'inconvénients à l'utilisation, étant donné
35 que la partie "peau" et la partie alvéolée sont constituées du même matériau et ont donc un même comportement thermique.

Le matériau de l'invention et son procédé d'obtention seront avantageusement employés chaque fois qu'on aura besoin de produits:

- isolants thermiques et imperméables
 - 5 -légers et imperméables
- surtout s'ils doivent être utilisés dans des conditions sévères d'agressivité physique ou chimique.

Un tel exemple d'application pratique est celui des produits céramiques sanitaires.

REVENDICATIONS

1. Produit céramique allégé, isolant, imperméable, caractérisé en ce qu'il comprend une partie intérieure alvéolée, constituée d'un matériau céramique alvéolé ayant une porosité supérieure à 20%, ladite partie alvéolée étant recouverte, au moins partiellement, d'une peau dense en matériau céramique identique à celui de la partie alvéolée.
2. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que la porosité de la partie alvéolée est supérieure à 50%.
3. Produit selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la partie alvéolée comporte une seule famille d'alvéoles.
4. Produit selon la revendication 3, caractérisé en ce que le diamètre des alvéoles est compris entre 0,5 et 5 mm environ.
5. Produit selon la revendication 3, caractérisé en ce que le diamètre des alvéoles est compris entre 0,05 mm et 0,5 mm environ.
6. Produit selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la partie alvéolée comporte plusieurs familles d'alvéoles ayant des diamètres différents.
7. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comporte complémentirement un revêtement d'émail traditionnel appliqué au moins partiellement sur la peau externe.
8. Procédé pour l'obtention d'un produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on revêt les parois d'un moule d'une couche du matériau considéré sans agent de formation d'alvéoles, on la fait, si nécessaire, durcir à froid, puis on termine le remplissage du moule avec le même matériau comprenant cette fois des alvéoles ou un agent de formation des alvéoles et, après durcissement, puis démoulage, on soumet le tout à un traitement thermique destiné à procurer à la fois la solidité de l'ensemble du produit et l'imperméabilité de la peau.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on utilise un moule dont une partie au moins est poreuse, on le remplit avec une barbotine, auquel cas la partie de

celle-ci située au voisinage de la paroi poreuse du moule se raffermirait par absorption de l'eau de la barbotine par cette paroi, puis on évacue la fraction de la barbotine qui se trouvait écartée de la paroi poreuse et n'a pas raffermi, après
5 quoi on termine le remplissage du moule avec la même barbotine, mais allégée, et on achève la fabrication par démoulage et traitement thermique.

10 10. Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce qu'on vitrifie ou émaille complémentirement l'extérieur de la peau.

15 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que, au lieu d'obtenir la peau par absorption du moule, on introduit dans un moule non poreux, une quantité de barbotine insuffisante pour le remplir, cette barbotine contenant un agent épaississant, après quoi on déplace
ou agite le moule pour que ses parois soient revêtues par la peau là où on le désire.

20 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que, au lieu d'obtenir la peau par absorption du moule, on opère par dépôt ou projection de matière sur une paroi du moule, notamment si le produit final ne doit pas avoir une peau sur la totalité de sa surface.

25 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, caractérisé en ce qu'on réalise la partie alvéolée par des techniques connues, notamment en introduisant dans la matière céramique, des particules constituées d'une substance allégée et combustible aux températures de traitement, par exemple des billes de polystyrène, ou bien encore en créant des bulles d'air dans la barbotine céramique.

30 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'on réalise la partie alvéolée avec une seule famille d'alvéoles en utilisant une seule technique de formation des alvéoles.

35 15. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'on réalise la partie alvéolée avec plusieurs familles d'alvéoles, auquel cas on combine et utilise simultanément plusieurs techniques ou agents de formation des alvéoles.