

(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
22 avril 2010 (22.04.2010)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/044078 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C04B 35/101 (2006.01) **C04B 35/66** (2006.01)
C04B 35/185 (2006.01) **C23D 5/00** (2006.01)
C04B 35/195 (2006.01) **F28F 21/04** (2006.01)
C04B 35/482 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2009/054567

(22) Date de dépôt international :
16 octobre 2009 (16.10.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR08 57067 17 octobre 2008 (17.10.2008) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN; 18 avenue d'Alsace Les Miroirs, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
RICHAUD, Stéphane [FR/FR]; 231 chemin de Vinaise, F-84740 Vellein (FR). **HIS, Christian** [FR/FR]; 196 Traverse des Aubépines, F-84300 Cavaillon (FR).

(74) Mandataire : **SARTORIUS, Jérôme**; Nony, 3 rue de Penthievre, F-75008 Paris (FR).

(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, CL, 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, PE, 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), eurasién (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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, 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 (règle 48.2.g))

(54) Title : REFRACTORY PRODUCT AND SUBSTRATE COATED WITH THIS REFRACTORY PRODUCT

(54) Titre : PRODUIT RÉFRACTAIRE ET SUBSTRAT REVÊTU DE CE PRODUIT RÉFRACTAIRE

(57) Abstract : Refractory product, the composition of which comprises, in weight percentages: - at least 60% of one or more refractory oxides; - from 15% to 25% of a sodium silicate; and - from 0.4% to 6% of a silico-aluminous compound comprising sodium oxide and potassium oxide in an amount such that the sodium oxide/potassium oxide weight ratio is between 0.4 and 4. Application in the coating of heat exchanger tubes.

(57) Abrégé : Produit réfractaire dont la composition comprend, en pourcentages massiques : - au moins 60% d'un ou plusieurs oxydes réfractaires; - de 15% à 25% d'un silicate de sodium; et - de 0,4% à 6% d'un composé silico-alumineux comportant de l'oxyde de sodium et de l'oxyde de potassium en une quantité telle que le rapport massique oxyde de sodium/oxyde de potassium soit compris entre 0,4 et 4. Application au revêtement de tubes d'échangeurs thermiques.



WO 2010/044078 A2

Produit réfractaire et substrat revêtu de ce produit réfractaire

Domaine technique

L'invention se rapporte à un produit réfractaire, notamment destiné à revêtir un substrat, en particulier la surface extérieure d'un tube métallique utilisé dans une usine de valorisation énergétique des ordures ménagères. L'invention concerne également un substrat revêtu d'un revêtement obtenu à partir d'un produit selon l'invention et un procédé de fabrication d'un tel substrat revêtu.

Etat de la technique

La combustion des déchets, et en particulier des ordures ménagères, dans les Unités de Valorisation Énergétique (UVE) dégage de la chaleur qu'il est utile de récupérer. A cet effet, les Unités de Valorisation Énergétique comportent classiquement au moins un échangeur de chaleur constitué de tubes métalliques assurant un transfert énergétique depuis les gaz chauds provenant de la zone de combustion du four vers un fluide caloporteur circulant dans des tubes de l'échangeur. Le fluide caloporteur peut en particulier être de la vapeur d'eau, l'échangeur étant alors appelé "surchauffeur".

La combustion des déchets conduit à la formation de gaz très corrosifs, comme HCl ou SO₂, en particulier à température élevée. Or, pour augmenter la quantité d'énergie transférée au fluide caloporteur, il est préférable que la température du fluide caloporteur dans les tubes soit la plus élevée possible. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre le rendement de l'échangeur et sa durée de vie.

Par ailleurs, les unités de valorisation énergétique sont arrêtées régulièrement. Les échangeurs sont donc soumis à des variations thermiques sévères qui peuvent également limiter leur durée de vie.

Enfin, il est nécessaire que la paroi des tubes présente une conductivité thermique élevée afin de garantir un bon rendement de l'échangeur.

Pour tenter de répondre à ces contraintes, des tubes en acier inox ou revêtus d'un revêtement métallique ont été proposés. Les matières premières et les coûts de fabrication de ces tubes sont cependant très élevés.

De plus, il peut être nécessaire d'appliquer, préalablement au revêtement métallique, une couche intermédiaire d'accrochage.

Il existe donc un besoin pour des tubes, et plus généralement pour des échangeurs thermiques, d'une durée de vie élevée et avec un coût de fabrication limité.

Le but de l'invention est de répondre à ce besoin.

Résumé de l'invention

5 L'invention propose un produit réfractaire dont la composition comprend, en pourcentages massiques sur la base de la matière inorganique :

- au moins 60% d'un ou plusieurs oxydes réfractaires ;
- de 5% à 25% d'un silicate de sodium ; et
- de 0,4% à 6% d'un composé silico-alumineux comportant de l'oxyde de sodium et de l'oxyde de potassium en une quantité telle que le rapport
10 massique oxyde de sodium/oxyde de potassium soit compris entre 0,4 et 4, de préférence entre 0,7 et 3.

Comme on le verra plus en détail dans la suite de la description, ce produit peut servir à fabriquer un revêtement pour un substrat, et en particulier un revêtement protecteur
15 pour un tube en acier, et en particulier pour un tube d'un échangeur, et plus spécifiquement, pour un tube d'un surchauffeur destiné à la récupération d'énergie dans une unité de valorisation énergétique, notamment d'ordures ménagères.

Dans un mode de réalisation, un produit selon l'invention présente la composition suivante, en pourcentages massiques et pour un total de 100% :

- 20 - oxydes réfractaires : complément à 100% ;
- silicate de sodium : 5% à 25% ;
- composé silico-alumineux comportant de l'oxyde de sodium et de l'oxyde de potassium en une quantité telle que le rapport massique oxyde de sodium/oxyde de potassium soit compris entre 0,5 et 4 : 0,4% à 6% ;
- 25 - Autres espèces : $\leq 2\%$, de préférence $\leq 1\%$; de préférence encore $\leq 0,5\%$.

De préférence, les « autres espèces » sont des impuretés, c'est-à-dire des constituants inévitables, introduits nécessairement avec les matières premières.

Quel que soit le mode de réalisation, de préférence, un produit selon l'invention se présente sous la forme d'une poudre.

Les oxydes réfractaires sont de préférence choisis parmi l'alumine, la mullite, la cordiélite et la zircone.

Un silicate de sodium est un verre synthétique constitué essentiellement de silice et d'oxyde de sodium (typiquement de plus de 20 %). Un silicate de sodium peut
5 éventuellement être hydraté. Un silicate de sodium est amorphe.

Le silicate de sodium d'un produit selon l'invention peut en particulier être Na_2SiO_3 ou du disilicate de sodium hydraté.

De préférence, le produit comporte au moins 70%, voire au moins 75% ou au moins 80%, d'alumine, de zircone, de mullite, de cordiélite ou d'un mélange de ces oxydes.

10 Ledit composé silico-alumineux comporte de préférence de la néphéline syénite. De préférence, le produit ne comporte, comme composé silico-alumineux, que de la néphéline syénite. De préférence, ledit composé silico-alumineux comporte plus de 10 %, voire plus de 20 % en masse, de néphéline.

De préférence, ledit composé silico-alumineux comporte plus de 10 %, voire plus
15 de 20 % en masse, d'un matériau de composition moyenne $\text{Na}_3\text{K}[(\text{Al},\text{Si})\text{O}_4]_4$.

De préférence, le composé silico-alumineux présente une composition moyenne telle que :

$\text{SiO}_2 > 50 \%$ et/ou $\text{SiO}_2 < 65 \%$; et/ou

$\text{Al}_2\text{O}_3 > 15 \%$ et/ou $\text{Al}_2\text{O}_3 < 30 \%$; et/ou

20 $\text{Na}_2\text{O} > 5 \%$ et/ou $\text{Na}_2\text{O} < 15 \%$.

De préférence encore, la teneur en composé silico-alumineux est supérieure à 0,5% et/ou inférieure à 2,8 %, inférieure à 2,5 %, inférieure à 2%, ou même inférieure à 1,5%. Une teneur de 1% est, par exemple, bien adaptée.

De préférence, le rapport massique oxyde de sodium/oxyde de potassium du
25 composé silico-alumineux est supérieur à 0,7, de préférence supérieur à 1 et/ou inférieur à 3.

De préférence, la teneur en silicate de sodium est supérieure à 10%, de préférence supérieure à 15%.

L'invention concerne également un substrat revêtu d'un revêtement comportant une couche protectrice en un produit réfractaire selon l'invention ou obtenu à partir d'un tel
30 produit.

De préférence, ladite couche protectrice est en contact avec le substrat.

En particulier, de préférence, aucune couche intermédiaire, par exemple une couche d'accrochage, n'est disposée entre ladite couche protectrice et le substrat.

De préférence, ladite couche protectrice définit une surface extérieure du revêtement, c'est-à-dire est exposée à l'environnement extérieur, sans être elle-même recouverte.

De préférence encore, ladite couche protectrice a une épaisseur, de préférence sensiblement constante, qui représente plus de 75 %, plus de 80 %, plus de 90 %, voire 100 %, du revêtement, c'est-à-dire de l'ensemble des couches appliquées sur ledit substrat. Ledit revêtement est de préférence constitué de ladite couche protectrice (revêtement monocouche).

De préférence, l'épaisseur du revêtement est supérieure à 80 μm , de préférence supérieure à 100 μm et/ou inférieure à 250 μm , de préférence inférieure à 220 μm , en particulier lorsque le revêtement est monocouche.

Le substrat peut en particulier être un substrat métallique, notamment en acier, en particulier un acier à faible teneur en carbone, par exemple en un acier 15Mo3 selon la norme DIN17175, un acier inox, FeNiCr, Inconel, un acier bas carbone, ou un acier au chrome. Le substrat peut être par exemple un tube d'échangeur de chaleur, et en particulier un tube de surchauffeur.

L'invention concerne aussi un four d'unité de valorisation énergétique comportant au moins un surchauffeur, ou plus généralement un échangeur de chaleur, comportant un substrat revêtu conforme à l'invention, notamment sous la forme d'un tube.

L'invention concerne enfin un procédé de protection d'un substrat comportant les étapes successives suivantes :

- a) préparation d'une dispersion d'un produit selon l'invention ;
- b) projection de la dispersion sur le substrat ;
- c) optionnellement, traitement thermique.

De préférence, la dispersion est projetée directement sur le substrat. En particulier, aucune couche intermédiaire d'accrochage n'est appliquée sur le substrat préalablement à ladite projection. Un sablage préliminaire de la surface des tubes, notamment s'ils sont couverts de rouille, est préférable afin de garantir une bonne accroche du revêtement.

De préférence encore, le procédé est adapté de manière que le substrat revêtu soit conforme à l'invention.

Sauf indication contraire, toutes les teneurs sont des pourcentages massiques sur la base de la matière inorganique.

5 **Description détaillée d'un mode de réalisation**

Le mode de réalisation ci-dessous est présenté à des fins illustratives et non limitatives.

10 A l'étape a), une poudre en un produit réfractaire selon l'invention est dispersée dans de l'eau afin de constituer une dispersion apte à être projetée, par exemple à l'aide d'un pistolet électrique ou à air comprimé.

Les percentiles ou « centiles » 10 (D_{10}), 50 (D_{50}), et 90 (D_{90}) sont les tailles des particules de la poudre correspondant aux pourcentages, en volume, de 10 %, 50 %, et 90 % respectivement, sur la courbe de distribution granulométrique cumulée des tailles de particules de la poudre, les tailles de particules étant classées par ordre croissant. Par exemple, 15 10 %, en volume, des particules de la poudre ont une taille inférieure à D_{10} et 90 % des particules en volume ont une taille supérieure à D_{10} . Les percentiles peuvent être déterminés à l'aide d'une distribution granulométrique réalisée à l'aide d'un granulomètre laser.

De préférence, la poudre dispersée est telle que : $2 \mu\text{m} \leq D_{10} \leq 15 \mu\text{m}$ et/ou $20 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 40 \mu\text{m}$ et/ou $150 \mu\text{m} \leq D_{90} \leq 300 \mu\text{m}$.

20 De préférence, $D_{10} \geq 2 \mu\text{m}$ et $D_{90} \leq 300 \mu\text{m}$.

La quantité d'eau dépend de la nature de la poudre. Un ajout d'eau d'au moins 20% par rapport à la masse de la poudre est bien adapté.

Classiquement, on ajoute également des additifs, à savoir un dispersant et/ou un défloculant et/ou d'autres agents permettant de modifier la rhéologie de la dispersion. Un ajout 25 d'une quantité de dispersant comprise entre 0,5% et 0,6%, en pourcentages sur la base de la masse du produit réfractaire selon l'invention, est généralement bien adapté. L'homme du métier sait comment préparer une dispersion adaptée à l'appareil de projection utilisé. Les additifs sont de préférence temporaires, c'est-à-dire sont éliminés lors du traitement thermique de l'étape c) ou pendant l'utilisation du substrat revêtu.

30 A l'étape b), on peut utiliser un pistolet de projection électrique ou tout autre moyen utilisé classiquement pour appliquer la dispersion sur le substrat, par exemple un

pinceau ou un rouleau. L'utilisation d'un pistolet de projection permet avantageusement de déposer la dispersion de façon uniforme et de manière économique.

Avantageusement, il n'est pas nécessaire de déposer une couche intermédiaire d'accrochage sur le substrat avant la projection de la dispersion. Cependant, il peut être utile
5 de préparer la surface à revêtir, par exemple par grenaillage.

La projection au moyen d'un pistolet est une technique bien connue qui consiste à projeter la dispersion sur le substrat, généralement au moyen d'air comprimé, sous la forme de fines gouttelettes.

La durée de la projection est adaptée, en fonction du débit de la dispersion
10 projetée, de manière à obtenir une épaisseur de revêtement adaptée à l'application. Pour protéger des tubes d'un échangeur thermique, une épaisseur de revêtement comprise entre 80 µm et 250 µm est bien adaptée.

Après projection, on peut laisser le revêtement projeté sécher. Un temps de séchage d'au moins 12 à 24 heures est alors nécessaire avant mise en service de l'installation.
15 De préférence, on procède, après projection et éventuel séchage, suivant l'étape c), à un traitement thermique afin d'accélérer le durcissement, mais aussi, avantageusement, de créer des contraintes mécaniques à l'intérieur du revêtement susceptibles d'améliorer son comportement.

De préférence, le traitement thermique est effectué à une température supérieure à
20 110°C. De préférence la durée du traitement thermique est supérieure à 1 heure. Le traitement thermique peut être effectué sous air.

Dans le cas d'une utilisation dans une unité de valorisation énergétique, en particulier lorsque le substrat est un tube d'un échangeur thermique, le traitement thermique résulte de la mise en service du four de ladite unité.

25 Lors du traitement thermique, l'eau et les additifs sont éliminés. En revanche, les oxydes réfractaires, le silicate de sodium et le composé silico-alumineux restent présents. Autrement dit, les quantités de ces constituants de la poudre en un produit selon l'invention se retrouvent sensiblement intégralement dans le revêtement.

Exemples

30 Les exemples suivants sont fournis à des fins descriptives et non limitatives.

Les dispersions ont été préparées comme décrit ci-dessus avec les matières premières suivantes :

- Alumine 1 : alumine tabulaire T-60/T-64 fournie par Almatix et contenant plus de 99,4% d' Al_2O_3 avec 98% des particules ayant une taille inférieure à 45 μm .
- 5 - Alumine 2 : alumine DAM-10 contenant plus de 99,9% d' Al_2O_3 avec un diamètre médian de 10 μm .
- Zircon : zircon Z-99 300 mesh fournie par Unitec.
- Silico-alumineux 1 : néphéline syenite $\text{Na}_3\text{K}[(\text{Al},\text{Si})\text{O}_4]_4$ Spectrum A-200 fournie par Lieben Materials et contenant 60,2% de SiO_2 , 23,4% d' Al_2O_3 , 10,4% de Na_2O et 5% de K_2O avec un diamètre médian de 16 μm .
- 10 - Silico-alumineux 2 : feldspath FT 200 fournie par Dam Minéraux et contenant 74,3% de SiO_2 , 14,5% d' Al_2O_3 , 5,5% de Na_2O et 2,8% de K_2O avec un diamètre médian de 19 μm .
- Silico-alumineux 3 : feldspath CM 77 fournie par IMERYS Materials et contenant 67,8% de SiO_2 , 18,4% d' Al_2O_3 , 6,7% de Na_2O et 4,9% de K_2O .
- 15 - Silico-alumineux 4 : bentonite SPV-200 fournie par VOLCLAY et contenant 66,8% de SiO_2 , 22,3% d' Al_2O_3 , 2,7% de Na_2O , 3,4% de Fe_2O_3 , 2,8% de MgO et moins de 0,5% de K_2O avec 95% des particules ayant une taille inférieure à 44 μm .
- 20 - Silico-alumineux 5 : feldspath Carosil fournie par IMERYS Materials et contenant 87% de SiO_2 , 7,6% d' Al_2O_3 , 0,3% de Na_2O , et 3,5% de K_2O .
- Silico-alumineux 6 : feldspath SPS fournie par IMERYS Materials et contenant 72% de SiO_2 , 16,3% d' Al_2O_3 , 7,6% de Na_2O , et 1,7% de K_2O avec un diamètre médian de 15 μm .
- 25 - Silicate de sodium : disilicate de sodium hydraté BRITESIL® C 20 contenant 55% de SiO_2 , 27% de Na_2O et 18% d'eau avec un diamètre moyen de 200 μm .

Les proportions sont précisées dans le tableau 1 suivant. Ce tableau précise encore la quantité d'eau ajoutée et la quantité de dispersant ajouté, en pourcentages par rapport au total des matières inorganiques, en l'occurrence généralement du Dolapix FF 7
30 (polyélectrolyte synthétique) de Zschimmer & Schwarz.

Dans le tableau « Na₂O/K₂O » indique le rapport massique entre l'oxyde de sodium et l'oxyde de potassium dans le composé silico-alumineux.

Après mélange, la dispersion obtenue a ensuite été projetée à l'aide d'un pistolet à air comprimé positionné à environ 20 cm du substrat à revêtir, en l'occurrence une plaque d'acier 15Mo3.

Les substrats revêtus de la dispersion ont ensuite été laissés à température ambiante pendant au moins 12 heures puis placés en étuve à 110°C pendant quatre heures, et enfin traités thermiquement à 400°C pendant quatre heures.

Les substrats ainsi obtenus ont ensuite été caractérisés de la manière suivante :

L'épaisseur « E » du revêtement est mesurée à l'aide d'un appareil de type Surfex® FN en 10 points différents de l'échantillon. La valeur donnée est la moyenne sur ces 10 points.

L'adhérence du revêtement projeté est vérifiée une première fois après dépôt et séchage (A1) et une seconde fois après le traitement thermique à 400°C (A2). Cette vérification consiste en un examen visuel et en un passage d'un doigt sur le revêtement pour vérifier qu'il ne se détériore pas. Après le traitement thermique, on vérifie particulièrement l'absence de fissures et/ou de décollements. Un résultat jugé satisfaisant est noté « O ». Sinon, il est noté « X ».

La résistance à l'attaque acide est vérifiée avec le test B : les échantillons sont plongés pendant 3 heures à température ambiante dans un bain d'acide chlorhydrique 1N. On mesure la masse de l'échantillon avant et après le test. L'endommagement à l'attaque acide est égal au rapport entre la différence de ces deux masses et la masse avant le test, en pourcentage.

La résistance aux chocs thermiques est vérifiée avec le test C : les échantillons sont portés 15 minutes à 600°C puis 15 minutes à température ambiante. Ce cycle est répété 3 fois. On mesure la masse de l'échantillon avant (m_0) et après (m) le test. L'endommagement aux chocs thermiques est égal au rapport entre la différence de ces deux masses et la masse avant le test, en pourcentage : $(m_0 - m)/m_0$.

Pour les tests B et C, le résultat est jugé bon si les valeurs sont supérieures à 50%. Sinon le résultat est insatisfaisant. Il est préféré que ces valeurs soient supérieures à 60% et de préférence encore supérieures à 80%.

Le tableau 1 présente les résultats obtenus.

Ex.	Alumine (%)		Zircone (%)	Composé silico-alumineux (%)						Na ₂ O /K ₂ O	silicate de sodium (%)	ajouts (%)		tests				
	n° 1	n° 2		n° 1	n° 2	n° 3	n° 4	n° 5	n° 6			autres	eau	E (μm)	A1	A2	B (%)	C (%)
1	21,6	58,6		0							19,8	0,53	25	240	O	O	72	0
2	21,6	58,8		0							19,6	0,54	25	200	O	O	46	57
3	21,6	58,6		0,2						2,1	19,6	0,54	25	170	O	O	20	86
4	21,6	58,2		0,5						2,1	19,7	0,54	25	240	O	O	74	54
5	21,6	58,3		0,5						2,1	19,6	0,54	25	120	O	O	59	73
6	21,6	57,6		1						2,1	19,8	0,5	20	110	O	O	86	95
7	21,4	57,9						1		0,1	19,6	0,54	25	110		O	0	41
8	21,6	57,6		1						2,1	19,8	0,5	25	130	O	O	65	85
9			79,2	1						2,1	19,8	0,54	25	160	O	O	91	99
10	21,6	57,6		1						2,1	19,8	0,5	25	180	O	O	82	61
11	20,6	55,1						1		4,5	18,8	54	25	185	O	X	0	0
12	79,4			1						2,1	19,6	0,54	25	200	O	O	97	100
13	21,6	57,6		1						2,1	19,8	0,54	25	220	O	O	84	76
14	39,7	39,7		1						2,1	19,6	0,54	25	240	O	O	97	81
15	21,6	57,6					1			5,2	19,8	0,5	25	240	O	O	76	3
16	21,4	58				1				1,4	19,6	0,54	25	240	O	O	94	64
17	21,4	58		1						2,1	19,6	0,54	25	280	O	O	81	33
18	21,6	57,6			1					2	19,8	0,5	25	310	O	O	73	28
19	21,4	57,5			1,5					2	19,6	0,54	25	210	O	O	85	83
20	20,7	55,2			5					2	19,1	0,54	25	180	O	O	97	93

Les exemples montrent que l'ajout de plus de 0,4% d'un composé silico-alumineux permet d'obtenir de bons résultats à la fois aux tests B et C, contrairement aux exemples comparatifs 1 à 3.

Les exemples montrent également que le rapport entre les pourcentages massiques des oxydes de sodium et de potassium dans le composé silico-alumineux doit être compris entre 0,5 et 4 et, de préférence entre 1 et 3, pour donner de bons résultats.

Les exemples comportant un revêtement d'une épaisseur supérieure à 250μm présentent systématiquement de mauvais résultats au test C. De plus des revêtements trop épais pourraient avoir une fonction de barrière thermique, rédhibitoire pour des applications à des tubes d'échangeurs thermiques.

Les exemples 12 et 14 sont préférés. L'exemple 12 est préféré entre tous.

Une teneur en silicate de sodium supérieure à 15 % est avantageuse pour améliorer l'adhérence du revêtement.

Bien entendu la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits, fournis à titre d'exemples illustratifs et non limitatifs.

En particulier, par « comportant un » ou « comprenant un », on entend « comportant au moins un » ou « comprenant au moins un », sauf mention contraire.

5 Par « un silicate de sodium », on entend « un ou plusieurs silicates de sodium ». De même, par « un composé silico-alumineux », on entend un ou plusieurs composés silico-alumineux.

REVENDECATIONS

1. Produit réfractaire présentant une composition chimique telle que, en pourcentages massiques sur la base de la matière inorganique :
 - 5 - au moins 60% d'un ou plusieurs oxydes réfractaires ;
 - de 15% à 25% d'un silicate de sodium ; et
 - de 0,4% à 6% d'un composé silico-alumineux comportant de l'oxyde de sodium et de l'oxyde de potassium en une quantité telle que le rapport massique oxyde de sodium/oxyde de potassium soit compris entre 0,4 et 4.
- 10 2. Produit selon la revendication précédente, dans lequel ledit rapport massique oxyde de sodium/oxyde de potassium est compris entre 0,7 et 3.
3. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur en composé silico-alumineux est supérieure à 0,5% et inférieure à 2%.
4. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit
15 composé silico-alumineux comporte de la néphéline syénite.
5. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit composé silico-alumineux comporte plus de 50 % de silice.
6. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, sous la forme d'une poudre telle que $D_{10} \geq 2 \mu\text{m}$ et $D_{90} \leq 300 \mu\text{m}$.
- 20 7. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant au moins 70% d'alumine, de zircone, de mullite, de cordiérite ou d'un mélange de ces oxydes.
8. Produit selon la revendication précédente, comportant au moins 80% d'alumine, de zircone, de mullite, de cordiérite ou d'un mélange de ces oxydes.
9. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant la
25 composition suivante, en pourcentages massiques et pour un total de 100% :
 - oxydes réfractaires : complément à 100% ;
 - silicate de sodium : 5% à 25% ;

- composé silico-alumineux comportant de l'oxyde de sodium et de l'oxyde de potassium en une quantité telle que le rapport massique oxyde de sodium/oxyde de potassium soit compris entre 0,5 et 4 : 0,4% à 6% ;
- Autres espèces : $\leq 2\%$.

- 5 10. Substrat revêtu d'un revêtement comportant une couche protectrice en un produit réfractaire selon l'une quelconque des revendications précédentes ou obtenu à partir d'un tel produit.
11. Substrat selon la revendication précédente, dans lequel l'épaisseur du revêtement est supérieure à 80 μm et inférieure à 250 μm .
- 10 12. Substrat selon la revendication précédente, dans lequel l'épaisseur du revêtement est supérieure à 100 μm et inférieure à 220 μm .
13. Substrat selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, ledit revêtement étant constitué en ladite couche protectrice.
14. Echangeur de chaleur comportant un substrat conforme à l'une quelconque des
15 revendications 10 à 13.
15. Unité de valorisation énergétique comportant un échangeur de chaleur conforme à la revendication précédente.
16. Procédé de protection d'un substrat comportant les étapes successives suivantes:
- 20 a) préparation d'une dispersion ;
- b) projection de la dispersion sur le substrat ;
- c) traitement thermique,
- la dispersion comportant un produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.