

PF



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 887.854

Classif. Internat.: C04B/F 27D

Mis en lecture le:

01 -07- 1981

Le Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention ;**Vu le procès-verbal dressé le 9 mars 19 81 à 15 h. 40*

au Service de la Propriété Industrielle ;

ARRÊTE :**Article 1. — Il est délivré ~~à~~ au CENTRE DE RECHERCHES DE L'INDUSTRIE
BELGE DE LA CERAMIQUE**

Rue de Malplaquet, 32, 7000 Mons

repr. par l'Office Biebuyck à Bruxelles

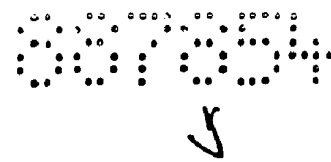
**un brevet d'invention pour : Nouvelles compositions de bétons alumineux
très réfractaires
(Inv. J. Renard)****Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.****Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.**

Bruxelles, le 31 mars 1981.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur

L. SALPETEUR



BREVET D'INVENTION.

CENTRE DE RECHERCHES DE L'INDUSTRIE
BELGE DE LA CERAMIQUE.

Nouvelles compositions de bétons alumineux très réfractaires.
=====

(Inventeur: Jean RENARD)



La présente invention se rapporte à de nouvelles compositions de bétons alumineux très réfractaires compatibles en particulier avec les procédés de mise en oeuvre par gunitage, et de formation par cuisson dans un gradient de température.

Ces bétons réfractaires sont constitués principalement d'une charge de composition granulométrique convenable et d'une ou plusieurs matières à propriétés liantes.

Ils sont projetés à la lance dans les appareillages thermiques industriels, au moyen d'air comprimé et d'eau, en formant une pâte fluide qui se dépose sur les parois à recouvrir. L'opération peut se faire éventuellement par couches successives et l'épaisseur peut atteindre 30 cm. et même plus.

Le mur réfractaire monolithique et humide réalisé peut alors, par séchage, perdre progressivement son eau libre interstitielle avec augmentation de la rigidité de la masse.

Lorsque la matière est suffisamment séchée, la mise à feu est effectuée et la température monte progressivement jusqu'au niveau du régime industriel de fabrication. Il y a autocuisson des parois de l'appareillage dans un gradient thermique : la température est proche de celle de l'ambiance du côté extérieur et augmente progressivement au travers de l'épaisseur du mur pour atteindre son maximum à l'intérieur, c'est-à-dire du côté feu.

La matière subit donc divers degrés de cuisson et donne naissance à un produit réfractaire caractérisé par une composition minéralogique hétérogène, avec une inhomogénéité correspondante des propriétés et en particulier de la cohésion.

Les bétons selon l'invention possède un caractère réfractaire nettement amélioré et comprennent une charge principale très alumineuse, modérément réactive, des liants chimiques phosphatés, des adjuvants et éventuellement des liants organiques ou des charges minérales liantes complémentaires, fibreuses ou argileuses.

Les bétons réfractaires alumineux, actuellement utilisables pour la mise en oeuvre par projection, contiennent 10 à 15 % de liants hydrauliques sous forme de



ciments réfractaires. Ces compositions classiques ne donnent satisfaction qu'à basses et moyennes températures en formant, par effet de prise, des produits de cohésions élevées.

5 Ces bétons réfractaires alumineux hydrauliques, à base d'aluminates de calcium hydratés, présentent cependant des défauts surtout aux plus hautes températures : la réfractarité est médiocre et la déshydratation qui se développe surtout à partir de 600°C, 10 provoque une diminution importante de la résistance mécanique.

Pour certaines applications industrielles à hautes températures, les produits réfractaires non façonnés à base de ciments réfractaires ne conviennent 15 plus.

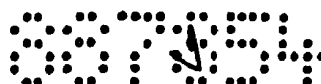
Le remplacement des liants hydrauliques alumineux par des liants chimiques phosphatés incorporés en plus faible proportion (2 à 10 %) permet d'améliorer 20 fortement la réfractarité et la cohésion à hautes températures de ces produits alumineux.

Actuellement, des compositions alumineuses à liants phosphatés donnent entière satisfaction pour la fabrication de produits plus réfractaires façonnés ou non façonnés si la mise en oeuvre est réalisée par damage ou par coulage. 25

D'autre part, on constate que les mêmes bétons réfractaires de compositions alumineuses à liants chimiques phosphatés ne donnent pas satisfaction si la mise en oeuvre est réalisée par gunitage. Généralement, la 30 pâte humide présente un manque de projetabilité et cette qualité est indispensable dans cette technologie; en effet, il est nécessaire que les particules projetées adhèrent aux parois à recouvrir ou à la masse réfractaire déjà placée.

35 La cohésion à l'état humide doit aussi être suffisante pour éviter des déformations par fluage et, à la limite, l'effondrement de l'ouvrage.

En résumé, pour obtenir des produits gunités alumineux très réfractaires et satisfaisants, trois 40 qualités sont indispensables : la projetabilité, la cohésion



et la réfractarité.

La réunion de ces qualités n'a jamais pu être obtenue jusqu'à présente. Le mélange charge alumineuse-liant phosphaté ne suffit pas pour atteindre des cohésions suffisantes en milieu humide, à sec et aux basses et moyennes températures (cuissons inférieures à 1000°C).

Pour améliorer l'action des liants phosphatés et, en particulier pour obtenir une meilleure projetabilité, on incorpore des adjuvants chimiques. Souvent, le gain de cohésion en milieu humide reste insuffisant et, en plus, on observe une perte importante de cohésion à basses et moyennes températures. Généralement, il y a incompatibilité entre le liant phosphaté, l'adjuvant et les charges pour satisfaire à l'ensemble des qualités exigées pour la mise en oeuvre correcte et pour la formation convenable du produit réfractaire.

Etant donné la complexité des phénomènes en cause, ce n'est que rarement et de façon imprévisible qu'il y a compatibilité entre les composés en présence pour obtenir un produit répondant simultanément aux qualités de projetabilité, de cohésion et de réfractarité.

Cette réunion de qualités ne se présente que pour quelques associations bien déterminées de liants et d'adjuvants.

La présente invention s'applique à des compositions qui répondent quantitativement aux conditions suivantes :

- la charge réfractaire alumineuse de granulométrie équilibrée est constituée de grains inférieurs à 5 mm. et elle compte au moins 15 % de grains inférieurs à 0,03 mm. Elle occupe 85 à 98 % en poids de la totalité de la matière sèche;
- les liants chimiques du type phosphaté interviennent dans un rapport en poids de 2 à 10 %;
- les adjuvants qui se présentent sous forme de composés chimiques pulvérulents sont incorporés dans un rapport qui, en principe, ne dépasse pas 6 % de la matière sèche;
- les liants physiques complémentaires éventuels tels que, par exemple, les argiles, les bentonites, les



liants organiques, les fibres minérales et analogues sont, selon les cas, incorporés en diverses proportions en fonction de leurs propriétés physiques, chimiques et pyroscopiques.

5 Du point de vue qualitatif, les principaux éléments actifs se présentent sous la forme de composés chimiques divers :

- la charge réfractaire alumineuse possède une teneur élevée en Al_2O_3 et est, à basses températures, modérément réactive avec les liants phosphatés.

10

Parmi les variétés d'alumines convenables on peut citer, par exemple, les alumines anhydres cristallines ou amorphes, le corindon, la bauxite calcinée, et analogues,

- les liants chimiques du type phosphaté donnant satisfaction sont des acides ou des sels phosphatés mono, bi ou tribasiques assez solubles dans l'eau. Ils se présentent sous diverses formes comme, par exemple, les variétés ortho, méta ou pyrophosphates.

15

Parmi les cations actifs les plus intéressants, il faut retenir : aluminium, ammonium, sodium, potassium, bore, chrome et analogues.

20

- Les adjuvants sont des composés chimiques divers, solubles ou insolubles dans l'eau et qui se présentent sous forme de poudres.

25

Parmi les cations actifs, il faut signaler : aluminium, zinc, baryum, titane, calcium, magnésium et analogues. Ils sont incorporés par exemple sous forme d'oxydes, de peroxydes, de carbonates, de chlorure, de composés organiques, d'aluminates, d'hydrates.

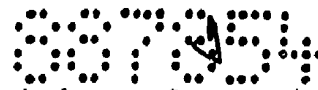
30

Quelques associations particulières "liants chimiques-adjuvants" sont à la base de compositions donnant un bon compromis de qualité.

Il est intéressant de définir ce compromis par rapport à des compositions où une charge de même qualité est
35 liée avec des ciments réfractaires hydrauliques.

Toute composition est jugée satisfaisante si elles répond aux conditions ci-dessous :

- le mélange humide doit être projetable,
- la réfractarité doit être sensiblement améliorée.



Cette qualité peut être estimée par la température atteinte pour 40 % d'affaiblissement sous charge de 2 kg/cm² (DIN) et on peut par exemple exiger qu'elle soit au moins de 100°C supérieure à celle des bétons hydrauliques correspondants.

- 5 - la cohésion entre 110°C et 1000°C doit être suffisante. Elle doit au moins correspondre au minimum obtenu généralement pour les bétons à liants hydrauliques. Il est logique d'exiger, par exemple, 100 decanewton/cm² de
- 10 résistance en compression sur éprouvettes testées à la température ambiante mais cuite entre 110 et 1000°C.

Il faut noter que, pour des températures de cuisson supérieures à 1000°C, la cohésion est souvent satisfaisante à cause du développement de phases vitreuses liantes.

- 15 La présente invention se rapporte spécialement aux associations "liants chimiques-adjuvants" suivantes du tableau 1.

Tableau 1.

	Phosphates d'ammonium / Aluminates alcalins
20	" / Aluminates alcalino-terreux
	" / Alumines réactives (Boehmite)
	" / Oxyde de zinc, oxyde de titane, chlorure de calcium ou composés précurseurs
25	Phosphates d'aluminium/ Alumines réactives (Boehmite)
	" / Oxyde de titane, chlorure de calcium, aluminates alcalino-terreux, ou composés précurseurs
30	Métaphosphates alcalins et polymétaphosphates alcalins / Oxyde de titane, acétates d'aluminium, chlorure de calcium, ou composés précurseurs
	" / Alumines réactives (Boehmite).

- 35 Le tableau 2 qui suit réunit, à titre d'exemples, une série de compositions satisfaisantes (n° 1 à 11) comparées à deux compositions classiques à liants hydrauliques (A et B); l'ensemble de ces compositions étant à base d'une même qualité de charge alumineuse.

Ces compositions sont projetables. La cohésion entre 110 et 1000°C et la réfractarité sont estimées, respectivement, par la tension de rupture en compression et par la température atteinte pour 40 % d'affaissement sous charge selon la norme DIN.

06-000000

Bien entendu les compositions de l'invention, q
sont spécialement adaptées à la mise en oeuvre par gunit
ne sont pas limitées à cette application, et peuvent éga
ment être mises en oeuvre par damage ou par coulage.

REVENDICATIONS.

1. Composition réfractaire à haute teneur en alumine, destinée en particulier à être appliquée par projection, après addition d'eau, pour le revêtement des surfaces d'appareillages thermiques industriels, et comprenant une charge réfractaire alumineuse, caractérisée en ce qu'elle comprend de plus un liant et un adjuvant choisis en association dans le groupe suivant d'associations liant-adjuvant.

	Phosphates d'ammonium	/ Aluminates alcalins
	"	/ Aluminates alcalino-terreux
10	"	/ Alumines réactives (Boehmite)
	"	/ Oxyde de zinc, oxyde de titane, chlorure de calcium ou composés précurseurs.
	Phosphates d'aluminium	/ Alumines réactives (Boehmite)
15	"	/ Oxyde de titane, chlorure de calcium, aluminates alcalino-terreux, ou composés précurseurs.
	Métaphosphates alcalins et polymétaphosphates alcalins	/ Oxyde de titane, acétates d'aluminium, chlorure de calcium, ou composés précurseurs.
20	"	/ Alumines réactives (Boehmite).

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend, sur base du poids total des matières sèches

- de 85 à 98 % en poids de charge réfractaire alumineuse,
- de 2 à 10% en poids de liant chimique phosphaté,
- essentiellement pas plus de 6 % d'adjuvant.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que la charge réfractaire alumineuse se présente sous la forme de poudre de granulométrie équilibrée constituée de grains plus petits que 5 mm., cette granulométrie indiquant 15 % au moins de grains inférieurs à 0,03 mm.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend de plus des liants complémentaires choisis dans le groupe des fibres minérales, des argiles et des colloïdes.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend, sur base du poids total des matières sèches

- de 85 à 98 % en poids de charge réfractaire alumineuse,
- de 2 à 6 % en poids de liant chimique phosphaté,
- essentiellement pas plus de 3 % d'adjuvant.

6. Paroi réfractaire obtenue par mise en oeuvre d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.

Bruxelles, le 9 mars 1981.

P. Pon. CENTRE DE RECHERCHES DE
L'INDUSTRIE BELGE DE LA CERAMIQUE.

A handwritten signature in black ink, consisting of several stylized, overlapping strokes.