

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 11 février 1987.

③③ Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 32 du 12 août 1988.

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : Société dite : THERMOCATALYTIC
CORPORATION. — US.

⑦② Inventeur(s) : Alfred Joseph Farina.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Cabinet Weinstein.

⑤④ Procédé de durcissement de surface d'un article manufacturé en céramique.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de durcissement de
surface d'un article manufacturé en céramique du type princi-
palement composé de fibres réfractaires.

Selon l'invention, on produit une forme moulée poreuse des
fibres réfractaires, on attache, à cette forme, une source d'un
mélange gaz combustible/air et on force ce mélange à s'écou-
ler à travers la porosité de la forme moulée, on allume le
mélange gaz/air à la surface de la forme moulée pour ainsi
provoquer une incandescence de la surface, due à la combus-
tion du mélange allumé et la surface incandescente se durcit
sans effort ni différence de dilatation relativement à la teneur
en fibres internes de la forme moulée, comme cela se produit
normalement pendant un durcissement conventionnel au four.

L'invention s'applique notamment aux céramiques.

La présente invention concerne un procédé perfectionné de durcissement superficiel d'un article manufacturé en céramique qui est caractérisé par le fait qu'un four rotatif, que l'on utilise actuellement traditionnellement pour le durcissement ou pour terminer la fabrication d'un tel article, est totalement éliminé. Au contraire, l'article est moulé à toute forme choisie et souhaitée et a également pour l'un de ses attributs qu'il est de nature poreuse, donc un mélange gaz combustible-air peut alors être pompé à une pression appropriée à travers la porosité de la forme moulée. Le mélange gaz-air sortant est, selon la présente invention, mis en combustion et cela force la surface extérieure de la forme moulée à se mettre en incandescence, avec pour résultat que la surface externe durcit sans produire d'efforts internes dans l'article, et cela évite également une différence de dilatation thermique entre la surface extérieure et la substance fibreuse de l'article qui lui est adjacente.

En d'autres termes, dans le procédé de l'art antérieur où l'on utilise un four rotatif pour accomplir la fabrication d'un article manufacturé en céramique la température de cuisson est typiquement au delà 543°C et est appliquée à travers tout le corps fibreux de l'article, et, à une telle température, les fibres d'alumine, dont l'article est constitué, subissent une transformation de phase de la phase gamma ou thêta ou une combinaison de celles-ci à la phase alpha. Cependant, et comme on le sait bien, tandis que l'alumine se transforme de la phase gamma à thêta puis à alpha, il y a tendance à ce que les fibres d'alumine se densifient, et ainsi que la surface extérieure de l'article en céramique devienne trop cassante et à ce qu'un effort interne se développe en dessous de cette surface cassante.

L'article en céramique qui est avantageusement durci par le procédé selon l'invention ne doit pas nécessairement être constitué de fibres d'alumine pure qui subissent les changements de phase qui viennent d'être décrits, mais peut

être constitué d'autres fibres en rapport avec l'alumine, tout en bénéficiant néanmoins du procédé de durcissement superficiel selon l'invention. Par exemple, les fibres de l'article en céramique peuvent être de KAOWOOL ou de
5 CERACHROME qui, lorsqu'elles sont chauffées au delà de 93-132°C, commencent à former légèrement de la mullite et de la cristobalite et entre 922-1482°C, forment éventuellement 70% de mullite (alumine) et 30% de cristobalite (silice). Par suite, il y a une croissance cristalline et
10 une augmentation de volume d'environ 5%, qui rend les fibres cassantes et ainsi introduit le même inconvénient que celui se produisant avec des fibres d'alumine pure qui sont exposées à une haute température.

Contrairement à cela, la présente invention où
15 l'on envisage le durcissement de l'article en céramique par incandescence de sa surface extérieure, permet ainsi d'éviter l'application d'une haute température à travers tout le corps de l'article en céramique, car l'incandescence, comme on peut facilement le comprendre, n'est qu'une
20 réaction de combustion de surface extérieure et, par conséquent, elle permet aux fibres les plus internes en dessous de la surface extérieure de retenir leurs propriétés initiales souhaitables à l'état non cuit.

Pour obtenir une bonne porosité de l'article en
25 céramique de manière que le mélange gaz-air puisse être pompé à travers lui, il faut une préparation appropriée des fibres, qui est bien connue de ceux versés dans cette technique, et qui est représentée par la description de la préparation des fibres du brevet US N° 4 381 970, lequel
30 brevet, par cette référence, est incorporé ici dans sa totalité.

Ainsi, l'article choisi en céramique, qui pourrait être un réacteur sans flamme comme cela est décrit et illustré dans le brevet US N° 3 275 497 ou un ensemble de
35 renforcement de soudure comme décrit et illustré dans le brevet US N° 4 182 951, est initialement moulé, selon la présente invention, en un corps poreux consistant principalement en

fibres d'alumine et de silice. Pour obtenir cela, l'article en céramique est formé en préparant un véhicule liquide contenant une dispersion d'alumine, du sulfate de magnésium, de la silice colloïdale, de l'eau, du talc pulvérulent et de préférence du tributyl sulfate en tant qu'agent anti-mousse. Le véhicule est alors mélangé, de préférence, à une composition de fibres d'alumine et de silice pour former une bouillie qui est moulée sous vide autour d'un mandrin poreux pour former l'article spécifique en céramique que l'on souhaite. Pour un réacteur sans flamme du type illustré et décrit dans le brevet US N° 3 275 497, le mandrin poreux sera cylindrique tandis que pour un ensemble de renforcement de soudure du type illustré et décrit dans le brevet US N° 4 182 951, il sera rectangulaire. En d'autres termes, la dimension et la forme du mandrin poreux sont dictées par ces paramètres dans l'article résultant en céramique et ne sont pas critiques pour le durcissement superficiel de l'article en céramique en provoquant l'incandescence de sa surface externe, comme cela est proposé selon la présente invention. La dispersion d'alumine est initialement préparée par mélange d'alumine dispersible avec de l'eau et un acide. Une alumine dispersible préférée est commercialisée par Remet Corporation à Chadwicks, New York, EUA, sous la désignation commerciale DISPURAL. L'acide préféré est l'acide chlorhydrique, de préférence à une concentration de 37%.

Pour former la dispersion d'alumine, de l'eau, en une quantité comprise entre environ 10% et environ 30% en poids, en se basant sur le poids de tout le véhicule liquide, est mélangée à une quantité suffisante d'acide pour obtenir un pH souhaité dans le véhicule liquide résultant. Il est préférable que le pH du véhicule soit compris entre environ 4 et environ 6, de préférence environ 5. Par exemple, afin de préparer un véhicule ayant un pH compris dans ces limites, on a trouvé qu'il était nécessaire d'ajouter, à l'eau, de l'acide chlorhydrique à une concentration de 37% en une quantité comprise entre environ 0,1% et

environ 0,2% en poids en se basant sur le poids de tout le véhicule. Une quantité particulièrement préférée de l'acide chlorhydrique à une concentration de 37% est comprise entre environ 0,15% et 0,2% en poids.

5 A ce mélange d'eau et d'acide, on ajoute alors l'alumine dispersible en une quantité pouvant atteindre environ 5% en poids, en se basant sur le poids de tout le véhicule, et de préférence en une quantité comprise entre environ 1% et 5% en poids. Une quantité particulièrement
10 préférée d'alumine dispersible est d'environ 2%, ce qui est une quantité suffisante pour produire une dispersion à 10% d'alumine.

La dispersion d'alumine est alors sensiblement diluée par addition d'eau en une quantité comprise entre
15 environ 40% et environ 80% en se basant sur le poids de tout le véhicule. De préférence, la dispersion d'alumine est diluée dans l'eau en une quantité comprise entre 60% et 70% en poids.

Après dilution de la dispersion d'alumine, on
20 ajoute du sulfate de magnésium, en une quantité pouvant atteindre environ 4% en poids en se basant sur le poids de tout le véhicule. Une quantité préférée du sulfate de magnésium est comprise entre environ 1% et environ 2% en poids et on préfère environ 1% à environ 1,5% en poids.

25 Le mélange est alors stabilisé pendant une certaine période de temps, de préférence pendant une nuit, moment auquel il devient thixotrope.

Après stabilisation, de la silice colloïdale, en une quantité pouvant atteindre environ 10% en poids en se
30 basant sur le poids de tout le véhicule, est ajoutée au mélange avec ensuite agitation vigoureuse. Une silice colloïdale préférée est commercialisée par E.I. DuPont de Nemours à Wilmington, Delaware, EUA, sous la dénomination commerciale LUDOX AG. De préférence, la silice colloïdale
35 est ajoutée en une quantité comprise entre environ 5% et environ 8% en poids et mieux en une quantité comprise entre environ 6% et environ 7% en poids.

Du talc pulvérulent, en une quantité suffisante pour forcer la portion de fibres solides à adhérer est alors ajouté au mélange. De préférence, on ajoute du talc pulvérulent en une quantité comprise entre environ 0,0001% et environ 0,1%, en calculant en poids en se basant sur le poids de tout le véhicule. Une quantité particulièrement préférée de talc pulvérulent est comprise entre environ 0,0001% et environ 0,0002%. On a trouvé que l'addition du talc pulvérulent à la quantité ci-dessus mentionnée permettrait la formation du cylindre de réacteur sans addition d'une charge de méthacrylate de méthyle ou d'un liant requis jusqu'à maintenant. Par ailleurs, par l'élimination de la charge ou du liant, il devient inutile de sublimer ou de décomposer la charge ou le liant à des températures élevées, résultant en une transformation de phase de l'alumine.

Après introduction du talc pulvérulent et après mélange vigoureux, le véhicule liquide peut contenir une quantité non souhaitable d'air piégé. Il peut par conséquent être souhaitable de dégazer le véhicule par addition d'un agent anti-mousse tel que, par exemple, du tributyl phosphate en une quantité suffisante pour éliminer l'air piégé, généralement en une quantité pouvant atteindre 5 cc pour 3,78 litres du véhicule liquide. Une quantité préférée de l'agent anti-mousse est d'environ 2 cc pour 3,78 litres. Après addition de l'agent anti-mousse, le véhicule est encore mélangé jusqu'à élimination des bulles restantes. Le véhicule, qui est alors prêt à recevoir les fibres solides d'alumine et de silice, doit avoir un pH compris entre environ 4 et environ 6, de préférence d'environ 5 et une densité au delà d'environ 1,00.

La portion de fibres solides se compose d'un mélange de fibres d'alumine et de silice contenant environ 2% d'oxyde de chrome. Une source préférée des fibres d'alumine et de silice est un produit commercialisé par Johns Manville Corporation sous la désignation CERACHROME.

La portion de fibres solides est ajoutée au véhicule liquide et y est mélangée. Le mélange est alors mélangé et haché pendant une certaine période de temps avec ensuite addition de véhicule liquide supplémentaire pour que
5 la quantité totale de la bouillie résultante représente environ 3,78 litres. Un rapport préféré, en grammes, de la fibre solide à la quantité du véhicule liquide est d'environ 8:3,78 à environ 60:3,78 et de préférence d'environ 50:3,78.

10 Le moulage sous vide de l'article spécifique en céramique avec la bouillie préparée ci-dessus se produit d'une manière semblable au procédé de moulage sous vide décrit dans le brevet US N° 3 275 497. Il faut un réservoir à vide et une pompe à vide. Une pompe à vide préférée est
15 le modèle 1022-103-G272X de Gast, ou équivalent, et un réservoir à vide préféré est un modèle en acier inoxydable de 37,8 litres équipé d'un vacuomètre indiquant 0-762 mm de mercure, un tube viseur, pour montrer le niveau du liquide, une soupape casse-vide et une soupape de vidange.
20 Il faut également un réservoir de moulage de la bouillie, ayant de préférence une capacité d'au moins 26 litres, deux longueurs d'un tuyau flexible à vide et une armature en maille d'une forme et d'une dimension appropriées autour de laquelle est moulé l'article en céramique. Le
25 mandrin poreux de moulage est de préférence fermé à une extrémité et pourvu d'un tube d'alimentation de gaz/air à son autre extrémité. L'écran en maille est de préférence formé autour d'un mandrin de 15,87 mm de diamètre et est de préférence une maille en fil d'acier inoxydable de
30 1,52 mm, 20x20. Le tube d'alimentation en gaz/air a de préférence 15,87 mm de diamètre externe et est en acier inoxydable.

Pour effectuer le procédé de moulage sous vide, l'un des tuyaux flexibles est utilisé pour connecter la
35 sortie du réservoir à vide à l'entrée de la pompe à vide et l'autre tuyau flexible est utilisé pour connecter l'entrée du réservoir à vide au tube d'alimentation gaz/air à

l'extrémité de l'armature de l'écran en maille.

On verse environ 18,9 litres de la bouillie dans le réservoir de moulage de la bouillie. Après avoir mis la pompe à vide en marche, l'armature de l'écran en maille
5 est introduite dans le réservoir en une position à peu près verticale et à environ 5 cm du fond du réservoir. L'armature est maintenue en position dans le réservoir jusqu'à ce que le vacuomètre atteigne 610 mm de mercure, moment auquel il est retiré alors qu'une dépression est
10 maintenue. De cette manière, la bouillie se forme autour de l'armature pour ainsi créer un article moulé en céramique, qui comme on l'a déjà noté, pourrait être un réacteur sans flamme, un ensemble de renforcement de soudure ou tout autre article de manufacture avantageusement
15 fabriqué en céramique.

La pompe à vide est maintenue en fonctionnement jusqu'à ce que le vacuomètre tombe à environ 101 mm de mercure et ensuite il est arrêté et l'article en céramique
20 est déconnecté du tuyau flexible à vide. L'article en céramique est alors stocké et la soupape de vidange est ouverte et la bouille épuisée est drainée.

Tandis que l'article en céramique est humide et est relativement mou, sa surface est avantageusement divisée en petites zones afin d'interrompre les
25 lignes de contrainte thermique pendant le traitement subséquent par incandescence, qui peut avoir pour résultat un écaillage de la surface. Cela peut être accompli, par exemple, en pressant une forme dans la surface de l'article en céramique. On peut également l'accomplir en
30 plaçant le tube d'alimentation en gaz/air qui est inséré d'une manière appropriée dans l'article en céramique, dans le mandrin d'un tour et en y enroulant un fil ordinaire de couture en une spirale continue ayant un pas d'environ 3,175 mm et mis sous tension pour produire un creux
35 d'environ 0,76 mm. L'extrémité libre du fil peut être fixée par un moyen conventionnel, par exemple en l'attachant, ou par un ruban, et l'article en céramique est alors enlevé

du tour. Le fil sera brûlé pendant la combustion initiale, son motif restant en permanence imprimé à la surface de l'article en céramique.

5 L'article moulé en céramique, de préférence alors qu'il est encore supporté sur le mandrin poreux, et ayant lui-même une structure fibreuse qui est poreuse, est alors activement connecté à un aspirateur qui, lorsqu'il est mis en circuit, provoquera l'admission d'un mélange gaz
10 combustible/air tel que 10 parties en volume d'air pour 1 partie de méthane ou hydrocarbure gazeux, à l'intérieur du mandrin. Le mélange traverse alors la construction fibreuse poreuse qui forme un mur d'une épaisseur choisie de l'article en céramique.

Ainsi, la paroi de l'article en céramique sert de
15 paroi réfractaire comprenant des fibres inorganiques, amorphes, distinctes agencées en une structure de paroi poreuse et homogène, ayant des surfaces interne et externe opposées, les fibres étant entremêlées entre ces surfaces et supportées sur le mandrin. La porosité et la conducti-
20 vité thermique de la paroi décrite est telle que, en conjonction avec le taux approprié choisi pour l'écoulement du mélange gaz/air, cela produise, dans les fibres à la couche superficielle externe de la paroi, une réaction d'incandescence et de combustion qui est sans flamme
25 mais néanmoins complète.

Une contribution importante de la présente invention est la reconnaissance que l'incandescence superficielle de l'article en céramique, telle qu'on l'a décrite ci-dessus, produit un durcissement de surface de l'article en
30 céramique qui est une amélioration significative par rapport à ce que l'on obtient traditionnellement par durcissement de l'article en céramique dans un four. Plus particulièrement, un article en céramique durci par incandescence, plutôt que dans un four, a une surface de
35 paroi extérieure qui a été rendue mécaniquement et thermiquement stable tandis que les fibres en dessous de cette surface extérieure maintiennent leurs propriétés

initiales souhaitables à l'état non cuit, c'est-à-dire essentiellement exemptes de fragilité, d'effort et/ou de croissance excessive de dimension et de volume contribuant à la fragilité et aux efforts.

- 5 L'article en céramique, traité thermiquement par le processus d'incandescence qui vient d'être décrit, est alors enlevé du mandrin et s'il est utilisé comme réacteur sans flamme selon le brevet US N° 3 275 497, par exemple, ou ensemble de renforcement de soudure du brevet US
- 10 N° 4 182 951 ou selon l'un des autres divers usages finals qui sont appropriés pour un matériau de construction en céramique, il s'est révélé moins vulnérable pendant un usage normal, à la rupture, et/ou aux fissures que ce
- 15 que l'on obtenait jusqu'à maintenant dans des articles en céramique durcis dans un four.

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Procédé de durcissement superficiel d'un article manufacturé en céramique, du type principalement composé de fibres réfractaires, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de produire une forme moulée poreuse desdites fibres réfractaires, d'attacher, à ladite forme moulée, une source d'un mélange de gaz combustible/air et de forcer ledit mélange de gaz/air à s'écouler à travers la porosité de ladite forme moulée, et d'allumer ledit mélange gaz/air à la surface de ladite forme moulée pour ainsi provoquer une incandescence dans ladite surface, produite par la combustion dudit mélange gaz/air allumé, pour qu'ainsi ladite surface incandescente se durcisse sans effort ni différence de dilatation relativement à la teneur en fibres internes de ladite forme moulée, comme cela se produit normalement pendant son durcissement conventionnel au four.

2.- Procédé de durcissement superficiel d'un article manufacturé en céramique du type comprenant principalement des fibres de silice et d'alumine, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de produire une forme poreuse moulée desdites fibres d'alumine et de silice, d'attacher, à ladite forme moulée, une source d'un mélange gaz combustible/air et de forcer ledit mélange à s'écouler à travers la porosité de ladite forme moulée, et d'allumer ledit mélange gaz/air à la surface de ladite forme moulée pour ainsi provoquer une incandescence dans ladite surface, produite par la combustion dudit mélange allumé gaz/air, pour qu'ainsi ladite surface en incandescence se durcisse sans effort ni différence de dilatation relativement à la teneur en fibres internes de ladite forme moulée, comme cela se produit normalement pendant son durcissement conventionnel au four.

3.- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la forme moulée précitée est produite d'une

bouillie des fibres d'alumine et de silice.

- 4.- Procédé selon la revendication 3,
caractérisé en ce que la bouillie des fibres d'alumine et
de silice est déposée sur un support en maille en utilisant
5 un vide et ledit dépôt de fibres est durci par l'incan-
descence de sa surface externe en utilisant le mélange
gaz/air.