

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

(11) Nº de publication : **3 053 327**  
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)  
(21) Nº d'enregistrement national : **16 70355**  
(51) Int Cl<sup>8</sup> : **C 04 B 35/16 (2017.01), C 04 B 35/447, 35/63**

(12)

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

(22) Date de dépôt : 30.06.16.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 05.01.18 Bulletin 18/01.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

(71) Demandeur(s) : CALDERYS FRANCE — FR.

(72) Inventeur(s) : TECHER ROMAIN et SOUDIER JEROME.

(73) Titulaire(s) : CALDERYS FRANCE.

(74) Mandataire(s) : CABINET FLECHNER.

(54) **AGENT DE FRITTAGE POUR COMPOSITION PARTICULAIRE REFRACTAIRE SÈCHE.**

(57) La présente invention concerne un agent de frittage pour composition particulaire réfractaire sèche, ledit agent résultant de la combinaison d'au moins un minéral contenant du feldspath et d'au moins un composé phosphate présentant une perte au feu PAF (900°C) inférieur à 20 %.

L'invention se rapporte également aux compositions particulières réfractaires sèches comprenant des particules réfractaires (ou agrégats) et ledit agent de frittage. De telles compositions sont notamment destinées à la fabrication de revêtement de fours, par exemple de fours à induction à creuset, les inducteurs de fours à canal et les cuves de fours à canal, en particulier pour la fusion de métaux.

Enfin l'invention se rapporte aux produits consolidés obtenus à partir d'une composition particulaire réfractaire sèche selon l'invention et aux procédés de fabrication de tels produits.



AGENT DE FRITTAGE  
POUR COMPOSITION PARTICULAIRE REFRACTAIRE SECHE

DOMAINE DE L'INVENTION

5        L'invention se rapporte, de manière générale, au domaine technique des matériaux réfractaires. En particulier, la présente invention concerne un agent de frittage pour composition particulaire réfractaire sèche, ledit agent résultant de la combinaison d'au moins un composé minéral contenant du feldspath et d'au moins un composé phosphate présentant une perte au feu PAF (900 °C) inférieur à 20 %.

10      L'invention se rapporte également aux compositions particulaires réfractaires sèches comprenant des particules réfractaires (ou agrégats) et ledit agent de frittage. De telles compositions sont notamment destinées à la fabrication de revêtement de fours, par exemple de fours/creusets à induction, en particulier pour la fusion de métaux.

15      Enfin l'invention se rapporte aux produits consolidés obtenus à partir d'une composition particulaire réfractaire sèche selon l'invention et aux procédés de fabrication de tels produits.

ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE

20      Les compositions particulaires réfractaires sèches, également appelées poudres du type pisé sec ou pisés à vibrer (en anglais « dry mix » ou « dry vibrating mixes » ou DVM), comprennent généralement des particules réfractaires (également appelés agrégats) et un agent de frittage. Les agrégats, constitués par un ou plusieurs minéraux, représentent généralement la partie la plus importante du produit en 25      quantité. L'agent de frittage, quant à lui, constitue le moyen indispensable d'assurer la cohésion de l'ensemble des constituants des produits réfractaires. L'agent de frittage est également appelé agent activable à chaud. Bien qu'étant présent au sein des compositions réfractaires à une teneur relativement faible par comparaison à la quantité d'agrégats, l'agent de frittage influe grandement sur les propriétés et 30      performances finales du garnissage réfractaire.

Notamment, le document WO 2014/184145 (Calderys France) décrit des compositions particulaires réfractaires DVM formant une espèce minérale spécifique appelée spinelle de type oxyde de magnésium et d'aluminium.

35      De telles compositions sont mises en œuvre « à sec », c'est-à-dire sans ajout d'eau ou de liant liquide, ou avec une quantité d'eau ou de liant liquide très réduite (par

exemple inférieure à 3 %). La mise en forme d'une poudre du type pisé sec résulte classiquement d'une compaction à température ambiante, la consolidation résultant d'un traitement thermique de frittage ultérieur. La température de traitement thermique de consolidation, également appelée température de frittage, est généralement 5 comprise entre la température de fusion de l'agent de frittage et celle des particules réfractaires. Le frittage peut cependant avoir lieu, dans certain cas, à une température inférieure à la température de fusion de l'agent de frittage et des agrégats – dans le cas de la formation d'un eutectique par exemple. Pendant le traitement thermique de consolidation, l'agent de frittage évolue généralement de l'état solide à un état liquide 10 visqueux permettant la coalescence des grains.

Un certain nombre de documents décrivent l'utilisation d'agent de frittage pour des compositions particulières de type pisé à vibrer. Il est notamment connu d'utiliser les composés contenant du bore comme agent de frittage pour compositions réfractaires. Notamment, le document US 4,426,457 décrit des poudres réfractaires 15 comprenant 40-70% en poids de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 29-59% en poids de  $\text{SiO}_2$ , 0,3-2 % en poids d'agent de frittage, en particulier d'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) ou d'oxyde de bore ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ). L'utilisation de composés contenant du bore comme agent de frittage est, en effet, très répandue chez les formulateurs de compositions réfractaires particulières réfractaires.

Certains composés contenant du bore ont récemment fait l'objet d'une 20 réglementation qui les classe en Europe comme Cancérogènes, Mutagènes et toxiques pour la Reproduction (CMR) (Règlement (CE) No. 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges). Ces composés ont par ailleurs été introduits récemment sur la liste des candidats aux substances classées 25 « extrêmement préoccupantes » selon la réglementation REACH, ce qui pourrait entraîner des obligations légales particulièrement lourdes pour les industriels qui en manipulent. Plus précisément, il s'agit des composés suivants : acide borique (CAS 10043-35-3, 11113-50-1), trioxyde de bore (CAS 1303-86-2), tetraborate disodique anhydre (CAS 1330-43-412179-04-3, 1303-96-4), heptaoxyde de tétrabore et de 30 disodium, hydrate (CAS 12267-73-1) et autres formes hydratées de ces substances.

Un objet de la présente invention est de proposer un agent de frittage pour composition réfractaire particulière qui ne comporte pas de composés contenant du bore et qui permettent malgré cela de maintenir les propriétés et performances finales des matériaux réfractaires.

Bien que ne décrivant pas le problème du classement comme CMR des composés contenant du bore, le document WO 00/01639 (FOSECO) propose d'éviter l'utilisation d'additif contenant du bore et décrit des compositions réfractaires sèches activables à chaud comprenant un liant organique thermodurcissable à base par 5 exemple de résine formaldéhyde ou résine époxy.

L'utilisation de telles résines, ou de résines organiques thermodurcissables ou thermoplastiques en général, n'est néanmoins pas adaptée. En effet, de telles résines ne permettent qu'une liaison à des températures inférieures aux températures de frittage (dans le domaine de températures 100°C – 400°C), et n'assurent pas la 10 cohésion du mélange particulaire à la température de service, généralement supérieure à 1 000°C. Par ailleurs, l'utilisation de telles résines, une fois totalement pyrolysées, apporte une porosité à l'intérieur du mélange particulaire qui est particulièrement néfaste à la performance du réfractaire.

Un objet de la présente invention est donc de proposer une alternative à 15 l'utilisation de composés contenant du bore comme agents de frittage pour composition réfractaire particulaire sèche. De telles compositions réfractaires sèches, utilisées pour garnir les fours utilisés pour la fusion de métaux, doivent plus particulièrement présenter une bonne résistance à l'infiltration par le métal fondu et à l'infiltration par les laitiers (mélanges d'oxydes métalliques) fondus.

20

### RESUME DE L'INVENTION

La présente invention concerne un agent de frittage pour composition particulaire réfractaire sèche comprenant au moins 70 % en poids d'agrégats réfractaires, ledit 25 agent de frittage comprenant :

- de 1 à 99 % en poids d'au moins un composé phosphate ayant une perte au feu (PAF 900°C) inférieure à 20%,
- de 1 à 99 % en poids d'au moins un minéral contenant du feldspath.

Cet agent de frittage peut, en outre, comprendre un silicate alcalin.

30 Selon un aspect de la présente invention, ledit agent de frittage ne comprend pas d'acide borique, de trioxyde de bore, de tetraborate disodique anhydre, d'heptaoxyde de tétrabore et de disodium hydrate, ou toutes autres formes hydratées de ces substances.

35 L'invention concerne également une composition particulaire réfractaire sèche comprenant :

- au moins 70 % en poids d'agrégats réfractaires,
- au moins 0,5 % en poids d'agent de frittage selon l'invention.

Selon un aspect de l'invention, les agrégats réfractaires sont de type alumine, silice, silice-alumine ou un mélange de ceux-ci.

5

L'invention concerne également l'utilisation de la composition particulaire réfractaire sèche selon l'invention pour le garnissage réfractaire, notamment le garnissage réfractaire des fours à induction.

10 L'invention concerne aussi le garnissage réfractaire de fours à induction susceptible d'être obtenu à partir de la composition particulaire réfractaire sèche selon l'invention, ou selon l'utilisation susmentionnée.

## 15 DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

### Agent de frittage

La présente invention concerne un agent de frittage pour composition particulaire réfractaire sèche comprenant au moins 70 % en poids d'agrégats réfractaires, le dit 20 agent de frittage comprenant :

- de 1 à 99 % en poids d'au moins un composé phosphate ayant une perte au feu (PAF 900 °C) inférieure à 20 %,
- de 1 à 99 % en poids d'au moins un minéral contenant du feldspath.

Dans le cadre de la présente invention, l'agent de frittage est particulièrement 25 adapté à une composition particulaire réfractaire sèche comprenant au moins 70 % en poids d'agrégats réfractaires, par exemple au moins 80 % en poids, au moins 90 % en poids ou au moins 95 % en poids d'agrégats réfractaires. Ces pourcentages sont exprimés par rapport au poids total de la composition réfractaire sèche.

Cet agent de frittage comprend au moins deux constituants, à savoir un 30 constituant organique comprenant au moins un groupement phosphate et un constituant minéral contenant du feldspath. Les pourcentages respectifs de ces au moins deux constituants sont exprimés par rapport au poids total de l'agent de frittage.

Par « composé phosphate ayant une perte au feu (PAF 900 °C) inférieure à 35 20 % », on entend un composé de nature chimique qui comporte au moins un groupement phosphate et présente une perte au feu (PAF ou LOI « *Loss on ignition* » en anglais) telle que mesurée à 900 °C inférieure à 20 %.

La perte au feu est déterminée sous air ou en atmosphère oxydante, par calcination de l'échantillon à une température de  $900^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ . La perte au feu représente donc une différence de masse, plus précisément la masse avant calcination  $m_0$  moins la masse après calcination  $m_1$ .

5 On l'exprime parfois en pourcentage : perte au feu (%) =  $100 \times (m_0 - m_1) / m_0$ .

Selon un mode de réalisation, l'agent de frittage comprend au moins un composé phosphate ayant une perte au feu (PAF  $900^{\circ}\text{C}$ ) inférieure à 18 %, par exemple à 15 % en poids.

Selon un autre mode de réalisation de la présente invention, ledit composé 10 phosphate est de type phosphate alcalin, notamment comprend au moins un des composés chimiques suivants  $(\text{NaPO}_3)_n$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$  ou un mélange de ces composés. Selon un autre mode de réalisation, ledit composé phosphate consiste essentiellement en au moins un des composés chimiques suivants  $(\text{NaPO}_3)_n$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$  ou un mélange de ces composés.

15 L'agent de frittage selon la présente invention met, par ailleurs, en œuvre au moins un minéral contenant du feldspath.

Par « minéral contenant du feldspath », on comprend également « feldspath » ou « feldspathoïde ».

Un feldspath est un minéral à base de silicate double, d'aluminium, de 20 potassium, de sodium ou de calcium. Les feldspaths sont de la famille des tectosilicates. Il existe de nombreux feldspaths, dont les principaux sont l'orthoclase, l'albite et l'anorthite. Plus précisément, par « feldspath », on entend ici des minéraux tels que plagioclases (par exemple, albite, oligoclase, andésine, labradorite, bonite et anorthite), orthoclases et autres feldspaths de potassium contenant tels que sanidine, 25 microline et anorthoclase, petalites, feldspaths contenant du baryum tel que l'halophane et le celsian, et d'autres matériaux similaires qui se trouvent dans les granites, diorites, granodiorites, leptynites, albitites, sable feldspathique et d'autres matériaux similaires.

Par « minéral contenant du feldspath », on comprend également 30 « feldspathoïde ». Les feldspathoïdes sont un groupe de minéraux qui ressemblent à des feldspaths, mais qui ont une structure différente et typiquement une teneur en silice beaucoup plus faibles. On cite notamment les minéraux tels que noséane, analcime, cancrinite, leucite, néphéline (par exemple, néphéline syénite), sodalite (par exemple, hauyne) et plagioclases, orthoclases, petalites, halophanes, et d'autres 35 matériaux similaires tels que la lazurite se produisant dans les granites, diorites, granodiorites, leptynites, albitites, sable feldspathique et d'autres matériaux similaires.

Dans certains modes de réalisation, ledit minéral contenant du feldspath comprend ou consiste essentiellement en du feldspath. Dans certains modes de réalisation, ledit minéral contenant du feldspath comprend ou consiste essentiellement en un minéral feldspathoïde. Dans certains modes de réalisation, ledit minéral 5 contenant du feldspath comprend ou consiste essentiellement en un mélange de feldspath et d'un minéral feldspathoïde. Dans un mode de réalisation, le feldspath contenant une matière de charge est un minéral albitique, à savoir un matériau d'alimentation comprenant de l'albite, par exemple, un minéral albitique turc, par exemple un dépôt albite de la région Milas (Muðla, Trukey). Dans certains modes de réalisation, 10 le feldspath contenant de la matière d'alimentation est un albite dépôt contenant comprenant albite, un ou plusieurs minéraux Fe-portant et un ou plusieurs minéraux Ti-portant, par exemple, un albite dépôt contenant comprenant albite, biotite, rutile et / ou sphène, et un ou plusieurs de quartz, muscovite et apatite, par exemple, un dépôt contenant albite comprenant albite, biotite, rutile, quartz, muscovite, sphène and 15 apatite.

Les inventeurs se sont en effet rendus compte qu'une combinaison des deux éléments, à savoir un composé phosphate ayant une perte au feu (PAF 900°C) inférieure à 20 % et un minéral contenant du feldspath, permettait de proposer une alternative à l'utilisation de composés contenant du bore comme agent de frittage pour 20 composition réfractaire particulière sèche. De telles compositions réfractaires sèches, utilisées pour garnir les fours utilisés pour la fusion de métaux, présentent une bonne résistance à l'infiltration par le métal fondu tel que cela est démontré dans les exemples qui suivent.

25 L'agent de frittage selon l'invention est tel qu'il permet de débuter l'étape de frittage à une température basse, par exemple de l'ordre de 700 °C.

Par ailleurs, l'agent de frittage selon l'invention présente l'avantage d'être constitué d'un mélange de différents agents, et ainsi de présenter une température de frittage s'étalant sur une gamme de température large, par exemple entre 500 °C et 30 950 °C dans le cas d'un système agrégats de type silice - agent de frittage. Ceci constitue un avantage notamment par rapport à l'utilisation de composés contenant un atome de bore dont la température de frittage est fixe et définie par la température d'eutectique du système  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ . Ceci présente l'avantage de promouvoir un bon équilibre entre couche frittée destinée à être au contact du métal en fusion et couche 35 poudreuse/pulvérulente en face arrière du produit réfractaire. La présence de la

couche frittée présente l'avantage d'amener une imperméabilité au métal en fusion en zone de contact (épaisseur de frittage plus profonde). Par ailleurs, la présence d'une couche poudreuse/pulvérulente permet de stopper les éventuelles percées de métal en fusion et ainsi de préserver l'installation en tant que telle. La présence d'une couche 5 poudreuse permet également de participer à la flexibilité du garnissage réfractaire, c'est-à-dire la capacité à résister sans fissuration aux déformations géométriques en cours d'utilisation, ce qui permet de préserver la durabilité de l'installation. Par ailleurs, il est avantageux que la surface destinée à être en contact avec le métal en fusion présente une bonne résistance mécanique, de façon à préserver la structure des 10 éventuels chocs lors du chargement du four. L'utilisation de l'agent de frittage selon l'invention, qui consiste en la combinaison d'un agent de frittage de composition chimique comportant au moins un groupement phosphate avec un agent de frittage de type minéral contenant du feldspath apportent l'ensemble des avantages susmentionnés lors de la consolidation du matériau réfractaire et assurer ainsi la 15 pérennité du matériau réfractaire au cours du temps.

Selon un mode de réalisation, l'agent de frittage comprend :

- de 10 à 50 % en poids d'au moins un composé phosphate ayant une perte au feu (PAF 900 °C) inférieure à 20 %, par exemple de 12 à 40 % en poids ou de 15 à 30 % en poids,
- 20 - de 50 à 90 % en poids d'au moins un minéral contenant du feldspath, par exemple de 60 à 88 % en poids ou de 70 à 85 % en poids.

Selon un autre mode de réalisation de la présente invention, l'agent de frittage comprend en outre de 1 à 50 % en poids d'au moins un silicate alcalin, par exemple de 2 à 40 % en poids ou de 3 à 30 % en poids.

25 Selon un mode de réalisation de la présente invention, le silicate alcalin est choisi dans le groupe consistant en le silicate de sodium, le silicate de potassium, le silicate de lithium et un mélange de ces composés.

Selon un autre mode de réalisation, l'agent de frittage selon l'invention comprend ou consiste essentiellement en :

- 30 - de 1 à 98 % en poids d'au moins un composé phosphate ayant une perte au feu (PAF 900 °C) inférieure à 20 %, par exemple de 10 à 48 % en poids,
- de 1 à 98 % en poids d'au moins un minéral contenant du feldspath, par exemple de 50 à 88 % en poids, et
- de 1 à 50 % en poids d'au moins un silicate alcalin, par exemple de 2 à 40 % en 35 poids.

Selon un autre mode de réalisation de la présente invention, l'agent de frittage ne comprend pas aucun composé comprenant un atome de bore. Notamment, selon ce mode de réalisation, l'agent de frittage ne comprend pas d'acide borique, de 5 trioxyde de bore, de tetraborate disodique anhydre, d'heptaoxyde de tétrabore et de disodium hydrate, ou toutes autres formes hydratées de ces substances.

Un avantage de la présente invention est en effet de proposer un agent de frittage pour composition réfractaire particulière qui ne comporte pas de composés contenant du bore conformément à la réglementation REACH et qui permettent malgré 10 cela de maintenir les propriétés et performances finales des matériaux réfractaires.

#### Composition particulière réfractaire sèche

La présente invention concerne une composition particulière réfractaire sèche. Cette composition est plus particulièrement de type pisé sec ou pisé à vibrer (DVM en 15 anglais). De telles compositions sont utilisées en tant que garnissages réfractaires dans diverses applications industrielles, telles que notamment les poches métallurgiques pour la fonte et/ou la réception des métaux. De telles compositions sont communément installées à l'intérieur des poches métallurgiques, puis compactées mécaniquement, en utilisant par exemple un outil vibrant mécanique. La composition 20 ainsi compactée est alors suffisamment stable pour former un garnissage intermédiaire, parfois appelée garnissage vert ou garnissage après compaction, qui est ensuite fritté au cours de l'utilisation de la poche métallurgique, par exemple par introduction d'acier ou de fer fondu à une température élevée de l'ordre de 1500 °C ou plus. Le frittage du garnissage réfractaire peut donc avoir lieu au cours de l'opération 25 de mise en service de la poche métallurgique.

De telles compositions particulières réfractaires sont dites sèches. Tel qu'employé ici, « sèche » doit être compris comme doté d'un niveau d'humidité de moins de 1 % en poids, par exemple moins de 0,5 % en poids, ce qui pour la composition particulière réfractaire sèche, sans ajout d'agent de frittage, est déterminé 30 par une perte de poids après séchage à 110 °C.

La présente invention concerne ainsi une composition particulière réfractaire sèche comprenant :

- au moins 70 % en poids d'agrégats réfractaires, par exemple au moins 80 % en poids, au moins 90 % en poids ou au moins 95 % en poids,

- au moins 0,5 % en poids d'agent de frittage selon la présente invention, par exemple au moins 1 % en poids ou au moins 1,5 % en poids,  
les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total de la composition réfractaire sèche.

5 La composition particulaire réfractaire sèche contient au moins 70 % en poids d'agrégats réfractaires (également appelées particules réfractaires), basé sur le poids sec total de la composition réfractaire sèche. Par « agrégats réfractaires », on entend toute matière minérale hors agent de frittage quelle que soit leur taille. Dans le cadre de la présente invention, le terme « agrégat » comprend également les particules dites 10 fines, notamment de taille inférieure à 100 microns (dans certains cas considérées comme faisant partie de la matrice). Dans un mode de réalisation, la composition particulaire réfractaire sèche contient de 70 % à 99,5 % en poids, par exemple, de 75 % à 99 % en poids, ou de 80 % à 98 % en poids en poids d'agrégat. Par exemple, la composition particulaire réfractaire sèche contient environ 75 %, environ 80 %, environ 15 85 % ou environ 90 % en poids d'agrégat.

Les compositions particulaires réfractaires sèches, une fois mises en place au sein du réceptacle et compactées, doivent présenter un degré de compacité élevé. Cela signifie que la distribution granulométrique des particules réfractaires doit être optimisée afin d'avoir un bon ratio entre particules larges, fines et ultrafines, tout en 20 évitant un temps de compaction trop lent ou inefficace.

Les agrégats réfractaires sont préférentiellement de type alumine, silice, silice-alumine ou un mélange de ceux-ci. Lorsqu'ils sont de type alumine (par exemple de type alumine tabulaire, alumine calcinée, corindon blanc ou brun, bauxite, alumine réactive, alumine semi-réactive), les agrégats réfractaires contiennent de 52 à 99 % en 25 poids d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , par exemple de 60 à 99% ou de 70 à 99 % en poids. Lorsqu'ils sont de type silice, les agrégats réfractaires contiennent au minimum 90 % en poids de  $\text{SiO}_2$ , par exemple au minimum 95 % en poids de  $\text{SiO}_2$  ou au minimum 96 % ou 97 % en poids. Lorsqu'ils sont de type silice-alumine (par exemple de type chamotte, mullite, cyanite, andalousite), les agrégats réfractaires contiennent de 5 à 70 % en poids 30 d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , par exemple de 10 à 60% en poids, et ils contiennent de 40 à 75% en poids de  $\text{SiO}_2$ .

Selon un mode de réalisation de la présente invention, la composition particulaire réfractaire sèche comprend des agrégats réfractaires choisis dans le groupe consistant en la zircone, le zircon, la magnésite, l'olivine, l'oxyde de chrome ou 35 le minéral de chrome, le spinelle, le carbure de silicium, le quartzite, le quartz, la silice

vitreuse, le corindon brun, le corindon blanc, l'alumine tabulaire, l'alumine calciné, l'alumine réactive ou semi-reactive, la bauxite, la mullite frittée ou électrofondue, et la chamotte calcinée ayant un taux d'alumine entre 30 et 75% en masse, l'andalousite, la cyanite, la sillimanite ou un mélange de ces agrégats.

5 Selon un mode de réalisation préféré, la composition particulaire réfractaire sèche comprend des agrégats réfractaires de quartz, de quartzite, de silice vitreuse ou un mélange de ceux-ci. On distingue le quartz et la quartzite par la taille des cristallites élémentaires, celle-ci résultant du mode de formation géologique. La silice vitreuse est obtenue par fusion de quartz ou quartzite.

10 Le choix des agrégats est, de manière générale, basé sur une combinaison de caractéristiques techniques, à savoir composition minérale, composition chimique, densité, répartition granulométrique et forme.

15 Les agrégats réfractaires peuvent contenir, consister essentiellement en, ou consister en des particules dont la distribution granulométrique est de taille comprise entre 0,5 µm à 45 mm ou de 0,5 µm à 40 mm, tel que déterminé par la quantité de matériau conservé sur un tamis de taille adéquate et est exprimé en pourcentage de la masse sèche totale initiale du matériau.

Dans des modes de réalisation, l'agrégat contient, consiste essentiellement en, ou consiste en :

20 des particules jusqu'à environ 10 mm,  
des particules jusqu'à environ 6 mm,  
des particules jusqu'à environ 4 mm,  
des particules jusqu'à environ 2 mm, jusqu'à environ 1 mm de taille.

25 Dans un autre mode de réalisation, l'agrégat contient, consiste essentiellement en, ou consiste en :

100 % des particules jusqu'à environ 10 mm,  
80 % des particules jusqu'à environ 6 mm,  
75 % des particules jusqu'à environ 4 mm,  
60 % des particules jusqu'à environ 1 mm de taille.

30 Dans un autre mode de réalisation, l'agrégat contient, consiste essentiellement en, ou consiste en :

100 % des particules jusqu'à environ 10 mm,

80 % des particules jusqu'à environ 6 mm,  
60 % des particules jusqu'à environ 4 mm,  
40 % des particules jusqu'à environ 1 mm de taille.

Dans un autre mode de réalisation encore, l'agrégat contient, consiste  
5 essentiellement en, ou consiste en :

100 % des particules jusqu'à environ 6 mm,  
95 % des particules jusqu'à environ 4 mm,  
65 % des particules jusqu'à environ 1 mm de taille.

Les particules d'agrégats peuvent être de forme variée, notamment de forme  
10 sphéroïde ou angulaire. La forme des agrégats influe sur l'empilement granulaire et  
donc la densité vibrée a sec du produit mis en place.

Selon un mode de réalisation, la répartition granulométrique des particules, c'est-  
à-dire la proportion de chaque gamme de tailles de particules au sein de l'agrégat, est  
ajustée de manière à ce que la densité vibrée du produit pisé sec en place est au  
15 moins égale à 78 %, de préférence 80 % ou 82 %, de la densité théorique du mélange  
d'agrégat de départ ayant une compacité de 100% (porosité interparticulaire nulle). Le  
terme densité vibrée est connu de l'homme du métier et celui-ci sait comment mesurer  
ce paramètre. A titre indicatif, elle est mesurée par mise en place d'un pisé sec dans  
un moule cylindrique rigide présentant un volume interne de 1 dm<sup>3</sup>, puis détermination  
20 de la masse de matériau sec après compactage sous un lest de 4 kPa, par vibration  
sur une table vibrante à une amplitude de 0,8 mm, une fréquence de 50 Hz et pendant  
une durée de 90 secondes.

La composition particulaire réfractaire sèche selon la présente invention contient  
au moins 0,5 % en poids d'agent de frittage selon l'invention, basé sur le poids sec  
25 total de la composition réfractaire sèche. Dans un mode de réalisation, la composition  
particulaire réfractaire sèche contient au moins 1 % en poids ou au moins 1,5 % en  
poids d'agent de frittage. Par exemple, la composition particulaire réfractaire sèche  
selon la présente invention contient de 1 % à 30 % en poids, par exemple, de 1,5 % à  
30 25 % en poids, ou de 2 % à 20 % en poids en poids d'agent de frittage. Par exemple,  
la composition particulaire réfractaire sèche contient environ 1 %, environ 1,5 %,  
environ 2 % ou environ 5 % en poids d'agent de frittage.

La composition réfractaire sèche peut en outre comprendre un ou plusieurs additifs, notamment un ou plusieurs additifs suivants : agent anti-poussière, agent lubrifiant agent anti-mouillant et/ou agent liant temporaire.

5 Selon un mode de réalisation, la composition réfractaire sèche selon la présente invention comprend :

- de 0,1 % à 1,5 % en poids d'agent anti-poussière, et/ou
- de 0,1 % à 1,5 % en poids d'agent lubrifiant, et/ou
- de 0,1 % à 5 % par exemple de 0,1 à 3 % ou de 0,1 à 1,5 % en poids d'agent anti-mouillant, et/ou
- 10 - de 0,1 à 5 % en poids d'agent liant temporaire.

La composition réfractaire sèche peut contenir un ou plusieurs agents anti-poussières. On cite notamment les composés suivants : fioul, hydrocarbures, huile minérale, par exemple huile de colza.

15 La composition réfractaire sèche peut contenir un ou plusieurs agents lubrifiants. On cite notamment les composés suivants : les stéarates métalliques tels que le stéarate d'aluminium, le stéarate de magnésium, le stéarate de calcium et le stéarate de zinc, le noir de fumée, le graphite ou un mélange de ces composés.

20 La composition réfractaire sèche peut contenir un ou plusieurs agents anti-mouillants. On cite notamment les composés suivants : le silicium métal, le sulfate de baryum, le fluorure de calcium, le noir de fumée, le graphite, le coke ou un mélange de ces composés.

25 La composition réfractaire sèche peut contenir un agent de liaison temporaire, destiné à assurer la cohésion du mélange particulaire après chauffage à une température comprise entre 120 et 500 °C (cette température est fonction de la nature de l'agent de liaison temporaire). La liaison temporaire peut être obtenue à chaud, par exemple au moyen de résines thermodurcissables. Alternativement, cette liaison temporaire peut être obtenue après chauffage à la température de fusion de l'agent de liaison, puis refroidissement, au moyen par exemple de résines thermoplastiques. La liaison temporaire, c'est-à-dire la cohésion du mélange particulaire à des températures 30 inférieures à la température de début de frittage, peut être utile pour garantir une résistance mécanique du garnissage réfractaire avant le développement des résistances mécaniques résultant du frittage. Les propriétés mécaniques développées par l'agent de liaison temporaire peuvent être notamment avantageuses lors du retrait

du gabarit d'installation ou lors de la charge des métaux liquides ou solides dans le four garni du réfractaire, afin d'éviter l'endommagement du garnissage réfractaire non encore fritté.

La composition particulaire réfractaire sèche selon l'invention est caractérisée  
5 par un écoulement permettant de faciliter l'installation et le placement.

La composition réfractaire sèche selon l'invention est préparée par mélange des matières premières pendant un temps déterminé de l'ordre de quelques minutes.

### Applications

10 La présente invention concerne également l'utilisation de la composition particulaire réfractaire sèche selon l'invention afin de former un garnissage réfractaire (ou revêtement réfractaire) par installation dans un récipient. Par « récipient », on entend notamment un four à induction, par exemple un four à induction de type creuset, un four à ciment, un four à chaux, un four d'élaboration ou de fusion de 15 l'aluminium ou de ses alliages, un four de transformation ou de fusion de l'acier de l'acier, de la fonte, des alliages ferreux et non ferreux, un four à induction, un four à canal.

20 Selon un mode de réalisation de la présente invention, la composition particulaire réfractaire sèche selon l'invention est utilisée pour le garnissage réfractaire, notamment le garnissage réfractaire des fours à induction à creuset, les inducteurs de fours de maintien et les cuves de fours de maintien ou de coulée rencontrés dans l'industrie de la fonderie des métaux ferreux et non ferreux.

25 De telles compositions réfractaires sèches, utilisées pour garnir les fours utilisés pour la fusion de métaux, doivent plus particulièrement présenter une bonne résistance à l'infiltration et à l'usure par le métal fondu. Elles doivent en outre permettre d'obtenir une couche pulvérulente épaisse de sécurité en face froide du four.

Selon un autre aspect, l'invention concerne un garnissage réfractaire pouvant être obtenu à partir de la composition particulaire réfractaire sèche de l'invention, ou selon l'utilisation susmentionnée.

30 La présente invention se rapporte également aux produits consolidés obtenus à partir d'une composition particulaire réfractaire sèche selon l'invention et aux procédés de fabrication de tels produits.

Plus précisément, le procédé de fabrication d'un produit fritté selon l'invention comporte les étapes successives suivantes :

- a) préparation d'une composition particulaire réfractaire sèche selon l'invention;
- b) mise en forme de ladite composition particulaire réfractaire sèche, 5 notamment par pressage, damage, ou vibration;
- c) traitement thermique de consolidation par frittage.

Ce procédé peut être mis en œuvre pour la fabrication de la paroi latérale et du fond d'un creuset d'un four à induction. La paroi latérale et le fond d'un tel creuset constituent le revêtement ou le garnissage du four.

10 Selon un mode de réalisation, l'utilisation de l'agent de frittage selon l'invention améliore la résistance aux chocs thermiques et ainsi la durée de vie du produit réfractaire.

15 Selon un mode de réalisation préférentiel, la composition particulaire réfractaire sèche selon l'invention est compactée par vibration. La compaction peut être réalisée au fur et à mesure du versement de la composition dans le récipient à garnir. Une montée en température permet ensuite une activation de l'agent de frittage, c'est-à-dire permet aux particules de l'agent de frittage de fondre et ou de réagir avec les particules réfractaires pour assurer la cohésion des particules réfractaires.

20 A l'étape c), le traitement thermique de consolidation, ou frittage, est de préférence effectué à une température supérieure à température d'utilisation.

EXEMPLESCompositions de pisés secs réfractaires

Les compositions particulières réfractaires sèches selon la présente invention et hors 5 invention ont été préparées tel que décrit ci-après.

Les matières premières suivantes ont été utilisées pour l'ensemble des exemples :

Agrégats	Spécification	% en poids (par tamisage)
Quartz/Quartzite	Taille des agrégats 4-10 mm	12 %
	Taille des agrégats 1-4 mm	40 %
	Taille des agrégats < 1 mm	48 %

Tableau 1

10 Les composés suivants ont été utilisés :

- Feldspath de type anorthite (Sibelco)
- FFB393® (Budenheim) : potassium dihydrogenorthophosphate (principalement phosphate de potassium)
- Budit8® (Budenheim) : acide polyphosphorique, sels de sodium (principalement phosphate de sodium)
- FFB252® (Budenheim) : acide phosphorique, sel trisodique, dodecahydrate
- FFB493® (Budenheim) : dihydrogenorthophosphate de sodium
- Portil A® (CareChemicals) : silicate de sodium ( $Na_2SiO_3$ )
- FERRO Frit TF 9015 SE et Frit TF 90 5158 M de composition et perte au feu selon le tableau 2

	Fritte 1	Fritte 2
Perte au feu à 900 °C	0,37 %	0,34 %
$SiO_2$	50,4 %	48,7 %
CaO	10,4 %	0,4 %
$Na_2O$	10,3 %	17 %
$Al_2O_3$	6,6 %	1,2 %
ZnO	10,1 %	-

Tableau 2

Perte au feu des composés phosphate exemplifiés :

Formule	Perte au feu à 900 °C
FFB393® (Budenheim)	13,5 %
Budit 8® (Budenheim)	0,1%
FFB252® (Budenheim)	44,9%
FFB493® (Budenheim)	23 %

Tableau 3

## 5 Test de corrosion en four à induction à creuset

L'évaluation de la résistance à l'infiltration, l'usure ainsi que l'épaisseur de la couche de sécurité pulvérulente en face arrière du revêtement réfractaire est réalisé à partir d'un test de corrosion dans un creuset à induction suivant la méthode décrite ci-après.

10 Les différentes matières premières ainsi que l'agent de frittage, sont introduits dans un malaxeur et mélangés à sec pendant 5 minutes à une vitesse de 44 tours/minute.

15 Les pisés secs sont ensuite versés dans des moules appropriés pour la fabrication des pièces claveaux d'une hauteur d'environ 20 centimètres. Puis on réalise une étape de compaction pendant une durée de 1 min 30 sur un banc vibrant (amplitude 0,5 mm). Les claveaux ainsi préparés servent de pièces de test de revêtement réfractaire du four à creuset à induction.

20 Une fois installés, les matériaux subissent une étape de frittage selon le cycle thermique défini ci-dessous ; l'apport en calorie nécessaire au frittage du revêtement réfractaire s'opère par le biais de la fonte liquide élevée en température présente dans le creuset :

- Montée en température jusqu'à 1 550 °C en trois heures,
- Palier à 1 550 °C pendant trois heures,
- Vidange et descente en température.

25 L'étape de frittage est suivie par au moins trois fusions successives d'un mélange fonte laitier selon le même cycle thermique définie ci-dessus. Les claveaux des différentes compositions sont ensuite démontés et découpés dans le but d'obtenir deux sections égales.

### Caractérisation des pisés secs obtenus

A partir des claveaux préalablement découpés, la résistance à la corrosion ainsi que l'épaisseur de la couche pulvérulente de sécurité en face froide du four sont évalués 5 par analyses d'images comparatives entre les formulations.

Deux types de paramètres sont pris en compte pour évaluer la résistance à la corrosion: l'usure et l'infiltration. Les résultats sont classés selon une échelle qui varie entre peu d'usure et/ou peu d'infiltration jusqu'à beaucoup d'usure et/ou beaucoup d'infiltration.

10 La couche pulvérulente de sécurité en face froide du four est, quant à elle, prise en compte pour évaluer la performance du matériau réfractaire. Cette couche pulvérulente est nécessaire pour arrêter les infiltrations du métal liquide et pour faciliter le démontage du four. Elle est classifiée selon les trois critères suivants : inexiste, fine ou épaisse.

15

Les résultats concernant les tests de corrosion comparatifs, réalisées à partir des différentes compositions, sont présentés dans les tableaux ci-dessous.

Les compositions particulières réfractaires sèches exemplifiées comprennent essentiellement deux constituants, à savoir des agrégats et un agent de frittage dont 20 les quantités respectives sont exprimées en % pondéral. Ainsi, par exemple, l'exemple A1 consiste en 97,5 % d'agrégats de quartz et quartzite (tableau 1) et 2,5 % d'agent de frittage dont la nature et la quantité respective sont également données (tableau 4).

N° d'exemple	A1	A2	Comp A1	Comp A2
Agrégats (%)	97,5	96,8	97,0	97,8
Agent de frittage (%)	2,5	3,2	3,0	2,2
Nature de l'agent de frittage - Quantité (%)	Feldspath - 2,0	Feldspath - 1,9	Feldspath - 3,0	FFB393 - 2,2
	FFB393 - 0,6	Portil A - 0,7		
	0,5			
Résistance à l'infiltration et à l'usure	++	++	-	-
Couche pulvérulente de sécurité en face froide du four	Epaisse	Epaisse	Epaisse	Fine

Tableau 4 – Exemples A1 et A2 sont selon l'invention. Exemples CompA1 et CompA2 sont hors invention. Les essais présentés dans ce tableau sont réalisés au cours d'un

5 même test.

++ : très bonne résistance à l'infiltration et à l'usure

- : mauvaise résistance à l'infiltration et à l'usure

10 A noter que la composition de pisé sec A2 présente une résistance mécanique plus importante par rapport à la composition A1, ce qui lui confère un avantage supplémentaire en tant que revêtement réfractaire pour les parties hors bain des fours à induction.

N° d'exemple	B	Comp B
Agrégats (%)	97,5	97,1
Agent de frittage (%)	2,5	2,9
Nature de l'agent de frittage - Quantité (%)	Feldspath - 2,0	Budit8 - 2,9
	Budit8 - 0,5	
Résistance à l'infiltration et à l'usure	++	--
Couche pulvérulente de sécurité en face froide du four	Epaisse	Fine

Tableau 5 – Exemple B est selon l'invention. Exemple Comp B est hors invention.

N° d'exemple	Comp C1	Comp C2
Agrégats (%)	97,5	99,1
Agent de frittage (%)	2,5	0,9
Nature de l'agent de frittage - Quantité (%)	Feldspath 2,0	FFB252 0,9
	FFB 252 0,5	
Résistance à l'infiltration et à l'usure	+	-
Couche pulvérulente de sécurité en face froide du four	Fine	Inexistant

Tableau 6 – Exemples Comp C1 et Comp C2 sont hors invention.

5

N° d'exemple	Comp D1	Comp D2
Agrégats (%)	97,3	97,3
Agent de frittage (%)	2,5	2,6
Nature de l'agent de Frittage - Quantité (%m)	Feldspath- 2,0	FFB493
	FFB493 0,5	
Résistance à l'infiltration	+	-
Couche pulvérulente de sécurité en face froide du four	Fine	Inexistant

Tableau 7 – Exemples Comp D1 et Comp D2 sont hors invention.

N° d'exemple	Comp E1
Agrégats (%)	98,9
Agent de frittage (%)	1,1
Nature de l'agent de frittage	FERRO Frit TF 9015 E
-	0,6
Quantité (%)	FERRO Frit TF 90 5158 M
	0,5
Résistance à l'infiltration et usure	--
Couche pulvérulente de sécurité en face froide du four	Epaisse

Tableau 8 – Exemple Comp E1 est hors invention.

N° d'exemple	Comp F1
Agrégats (%)	99,2
Agent de frittage (%)	0,8
Nature de l'agent de frittage	$B_2O_3$ -
-	0,8
Quantité (%)	
Résistance à l'infiltration et usure	+
Couche pulvérulente de sécurité en face froide du four	Epaisse

Tableau 9 - Exemple Comp F1 est hors invention.

## REVENDICATIONS

5 1. Agent de frittage pour composition particulière réfractaire sèche comprenant au moins 70 % en poids d'agrégats réfractaires, ledit agent de frittage comprenant :

- de 1 à 99 % en poids d'au moins un composé phosphate ayant une perte au feu (PAF 900 °C) inférieure à 20%,
- de 1 à 99 % en poids d'au moins un minéral contenant du feldspath.

10 2. Agent de frittage selon la revendication 1, comprenant :

- de 10 à 50 % en poids d'au moins un composé phosphate ayant une perte au feu (PAF 900 °C) inférieure à 20 %,
- de 50 à 90 % en poids d'au moins un minéral contenant du feldspath.

15 3. Agent de frittage selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre de 1 à 50 % en poids d'au moins un silicate alcalin.

20 4. Agent de frittage selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit composé phosphate est de type phosphate alcalin, notamment comprend au moins un des composés chimiques suivants  $(NaPO_3)_n$ ,  $KH_2PO_4$ ,  $K_2HPO_4$ ,  $K_3PO_4$  ou un mélange de ces composés.

25 5. Agent de frittage selon l'une quelconque des revendications précédentes, ledit agent de frittage ne comprenant pas d'acide borique, de trioxyde de bore, de tetraborate disodique anhydre, d'heptaoxyde de tétrabore et de disodium hydrate, ou toutes autres formes hydratées de ces substances.

30 6. Composition particulière réfractaire sèche comprenant :

- au moins 70 % en poids d'agrégats réfractaires,
- au moins 0,5 % en poids d'agent de frittage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

35 7. Composition particulière réfractaire sèche selon la revendication 6, dans laquelle les agrégats réfractaires sont de type alumine, silice, silice-alumine ou un mélange de ceux-ci.

8. Composition particulaire réfractaire sèche selon l'une des revendications 6 ou 7, dans laquelle les agrégats réfractaires sont choisis dans le groupe consistant en la zircone, le zircon, la magnésite, l'olivine, l'oxyde de chrome ou le minerai de chrome, le spinelle, le carbure de silicium, le quartzite, le quartz, la silice vitreuse, le corindon  
5 brun, le corindon blanc, l'alumine tabulaire, l'alumine calciné, l'alumine réactive ou semi-reactive, la bauxite, la mullite frittée ou électrofondu, et la chamotte calcinée ayant un taux d'alumine entre 30 et 75% en masse, l'andalousite, la cyanite, la sillimanite ou un mélange de ces agrégats.

10 9. Utilisation de la composition particulaire réfractaire sèche selon l'une quelconque des revendications 6 à 8 pour le garnissage réfractaire, notamment le garnissage réfractaire des fours à induction à creuset, les inducteurs de fours à canal et les cuves de fours à canal.

15 10. Garnissage réfractaire de fours à induction susceptible d'être obtenu à partir de la composition particulaire réfractaire sèche selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, ou selon l'utilisation de la revendication 9.

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
**PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications  
 déposées avant le commencement de la recherche
N° d'enregistrement  
nationalFA 825922  
FR 1670355

<b>DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS</b>		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI		
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes				
X	JP H02 293373 A (NIPPON CERAMIC KK) 4 décembre 1990 (1990-12-04)	1,2,5-8	C04B35/16 C04B35/447		
A	* Abrégé; revendication 2; exemples 2,3,A,B,C; tableaux 1,3 *	4,9,10	C04B35/63		
Y	GB 1 442 455 A (FERRIGNO T H) 14 juillet 1976 (1976-07-14) * Page 6, 1. 3-5; revendications 1,5,6,7; exemple I *	1,3,5			
Y	US 3 127 238 A (FMC CORPORATION, NY) 31 mars 1964 (1964-03-31) * revendication 1; exemple I *	1,3,5			
			----- ----- -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)		
			C04B		
1					
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur			
5 décembre 2016		Vathilakis, S			
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS					
X : particulièrement pertinent à lui seul					
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie					
A : arrière-plan technologique					
O : divulgation non-écrite					
P : document intercalaire					
T : théorie ou principe à la base de l'invention					
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.					
D : cité dans la demande					
L : cité pour d'autres raisons					
& : membre de la même famille, document correspondant					

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**  
**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1670355 FA 825922**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **05-12-2016**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
JP H02293373	A	04-12-1990	JP	H075362 B2		25-01-1995
			JP	H02293373 A		04-12-1990
<hr/>						
GB 1442455	A	14-07-1976	AUCUN			
<hr/>						
US 3127238	A	31-03-1964	DE	1521737 A1		12-02-1970
			DE	1567496 B1		24-09-1970
			GB	1021932 A		09-03-1966
			US	3127238 A		31-03-1964
			US	3130002 A		21-04-1964
<hr/>						