

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 628 097

②1 N° d'enregistrement national :

89 02575

⑤1 Int Cl* : C 04 B 35/66, 35/04; B 22 C 1/24; C 09 K 3/12;
F 27 D 1/08.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 28 février 1989.

③0 Priorité : DE, 1^{er} mars 1988, n° P 38 06 554.1.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 36 du 8 septembre 1989.

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

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : DIDIER-WERKE AG. —
DE.

⑦2 Inventeur(s) : Günter Wieland.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Bureau D.A. Casalonga-Josse.

⑤4 Masses ou ciments réfractaires, et leur utilisation.

⑤7 La présente invention concerne des masses ou ciments réfractaires, contenant des matériaux réfractaires usuels et des matières organiques, y compris des acides gras libres, comme liant temporaire, ainsi qu'éventuellement d'autres constituants usuels.

Les masses ou ciments selon l'invention sont caractérisés en ce que comme liant temporaire, ils comprennent des acides gras à longue chaîne conjointement avec du MgO réactif.

R 2 628 097 - A1

"Masses ou ciments réfractaires, et leur utilisation"

La présente invention concerne des masses ou ciments réfractaires, contenant des matériaux réfractaires usuels et des matières organiques y compris des acides gras libres comme liant temporaire ainsi qu'éventuellement d'autres constituants usuels

- 5 On connaît déjà l'utilisation d'huiles grasses ou de graisses comme liant temporaire dans des masses ou ciments réfractaires. Toutefois leur activité reposant uniquement sur leur consistance grasseuse elles peuvent donner naissance, au cours de l'utilisation subséquente de ces masses ou ciments c'est-à-dire pendant le chauffage de ces masses, à une structure carbonée liante
- 10 comme d'autres matières organiques carbonées par suite de leur décomposition thermique. DE-AS 1 471 297 décrit des matériaux calcinés ou non calcinés à base d'oxyde de magnésium, MgO, qui peuvent être utilisés pour la construction de conteneurs tels que des fours pour la fusion des métaux

- Ces matériaux réfractaires connus à base de MgO contiennent 0.1 à 15% en
- 15 poids d'au moins un acide hydroxytricarboxylique aliphatique ou d'un sel ou ester d'un acide de ce type, par exemple l'acide citrique ou ses sels. L'utilisation de ces acides hydroxytricarboxyliques ou de leurs sels ou esters, qui doivent être de préférence solubles dans l'eau, permet d'obtenir un mélange liant, c'est-à-dire un mélange du type ciment. Le matériau à base d'oxyde de magnésium doit être non
- 20 plastique et finement divisé, comme par exemple la magnésite calcinée à mort. D'autre part, DE-AS 1 257 051 décrit une masse à damer réfractaire, qui est liée au moyen d'un liant non aqueux carboné, sous la forme d'un brai insaturé fluide, qui a été obtenu comme résidu dans la distillation d'huiles végétales pour l'élimination des acides gras, des brais résiduels de ce type étant également
- 25 appelés brais d'acides gras, c'est-à-dire que ces brais contiennent encore des acides gras insaturés et ont un indice d'acide de 30 à 60. Les matériaux réfractaires

mis en oeuvre conjointement avec ces brais d'acides gras peuvent être également des agrégats basiques par exemple la dolomite, la magnésite calcinée à mort, l'oxyde de calcium calciné dur, ou des mélanges de ces matériaux. DE-AS 1 274 489 décrit en outre un liant temporaire pour des matériaux réfractaires basiques à

- 5 liaison céramique. le liant étant constitué d'un mélange d'un brai moyen et/ou dur et d'un brai d'acide gras. le brai d'acide gras présentant un indice d'acide de préférence de 20 à 40. Aussi bien DE-AS 1 257 051 que DE-AS 1 274 489 utilisent comme matériau réfractaire basique usuel, seulement des matériaux calcinés à mort. Selon DE-OS 21 19 668, on utilise également, comme liant temporaire, un brai
10 d'acide gras, mais toutefois en utilisant conjointement du pentoxyde de phosphore P_2O_5 granule. Selon ce document en cas d'utilisation de magnésite comme matériau réfractaire, c'est de la magnésite calcinée à mort qui est utilisée.

- L'objectif de la présente invention est la préparation de masses ou ciments réfractaires qui sont stockables c'est-à-dire conservent leur aptitude au formage
15 et en particulier leur plasticité pendant une période prolongée, mais qui, après leur application par exemple comme masses à damer, masses à mouler par compression ou comme ciments de jointoyage conservent la forme qui leur est donnée et qui produisent lors de l'application c'est-à-dire par chauffage des revêtements sans joints, exempts de fissures, présentant une résistance élevée à la
20 corrosion par scories et à la fissuration.

- On a découvert que des acides gras à longue chaîne forment, conjointement avec du MgO réactif, un liant temporaire qui permet d'atteindre des propriétés excellentes des masses ou ciments ainsi obtenus, aussi bien pendant leur transformation que pendant leur utilisation, c'est-à-dire après chauffage ou
25 calcination, en service.

Pour atteindre l'objectif mentionné plus haut, on se sert donc de masses ou ciments réfractaires du type décrit précédemment, qui sont caractérisés en ce que, comme liant temporaire, ils comprennent des acides gras à longue chaîne conjointement avec du MgO réactif.

- 30 Le MgO réactif peut être du MgO calciné caustique et/ou une poudre frittée finement broyée de magnésite et/ou de dolomite.

Selon un mode de réalisation préféré, les masses ou ciments réfractaires contiennent, comme liant temporaire, un acide gras liquide, à longue chaîne.

De préférence, l'acide gras peut être un acide gras insaturé, par exemple

l'acide oleique ou l'acide linoleique

Selon un autre mode de réalisation préféré, les masses ou ciments réfractaires contiennent en outre un fluidifiant. Des exemples de fluidifiants utilisés de préférence sont les huiles minérales, les huiles grasses, la standolie, le mazout, la
5 lecithine, le bitume, l'huile de goudron (huiles anthracéniques), le goudron, le brai ou les cires, en particulier les cires molles. La plasticité des masses ou ciments selon l'invention peut être ainsi ajustée, on peut obtenir en outre que, lors de l'application des masses ou ciments, c'est-à-dire pendant leur chauffage et la décomposition des composants organiques qu'ils contiennent, il se forme une
10 proportion supérieure de carbone obtenu par décomposition des matières organiques contenues, ce qui présente un avantage pour certaines applications.

Les masses ou ciments selon l'invention contiennent de préférence au moins 0,5% en poids d'acide gras et au moins 0,2% en poids de MgO réactif, calculés chacun par rapport au mélange total de matériaux réfractaires usuels, de liant
15 temporaire et éventuellement d'autres constituants usuels.

De tels autres constituants usuels éventuels peuvent être par exemple des matières tensioactives, des matières produisant une liaison chimique, comme le phosphate monoaluminique, ou encore des constituants fibreux, tels que les fibres minérales ou les fibres de carbone. Un autre constituant éventuel peut être aussi
20 un matériau réfractaire finement broyé, c'est-à-dire en poudre, par exemple l'argile, la poudre de bauxite ou le Cr₂O₃ (vert).

De préférence, la teneur en acide gras est comprise entre 1,0 et 8% en poids et la teneur en MgO réactif, entre 0,2 et 4% en poids, calculés chacun par rapport au mélange total. Si l'on dépasse une proportion de 8% en poids d'acide gras et de 4%
25 en poids de MgO réactif, on n'obtient généralement pas d'effet favorable sur les propriétés avantageuses du point de vue de la transformation et pendant l'application des masses ou ciments. Toutefois, il est bien entendu possible que le matériau réfractaire usuel soit constitué d'un dégourdi de magnésite actif, éventuellement granulé, de sorte que la limite supérieure préférée, mentionnée
30 précédemment, de 4% en poids, peut être dépassée sans problème. On préfère en particulier les masses ou ciments réfractaires qui contiennent du MgO comme matériau réfractaire usuel. Ce matériau réfractaire à base de MgO est de préférence une magnésite ou une dolomite calcinée à mort.

Les masses ou ciments selon l'invention sont mis en oeuvre de préférence

comme masses a damer pour le revêtement de fours, mais aussi comme masses a projeter, masses a couler ou masses a vibrer. Ils peuvent être également transformés en briquettes, par exemple par compression. De même, on peut les utiliser pour la fabrication de briques réfractaires

5 Les acides gras organiques a longue chaîne, utilisés dans les masses ou ciments réfractaires selon l'invention, présentent généralement un nombre d'atomes de carbone supérieur a 8, de préférence supérieur a 12. Il peut s'agir ici d'un acide gras individuel ou de mélanges commerciaux d'acides gras. Généralement les acides gras présentent un nombre d'atomes de carbone non supérieur a 30. On

10 préfère en particulier les acides gras insaturés, car ils sont liquides a la température ordinaire. des exemples sont l'acide oléique, l'acide linoléique et l'acide linoléique, c'est-a-dire des acides gras a 18 atomes de carbone. Dans le cas ou les acides gras ne sont pas liquides, ils peuvent être également utilisés en mélange avec d'autres acides gras liquides, généralement insaturés, ou bien ils

15 peuvent être dissous dans un solvant organique, par exemple de l'huile minérale. Ici encore, on peut utiliser éventuellement un autre solvant organique approprié, par exemple un alcool comme l'éthanol ou le benzène ou des hydrocarbures chlorés

Le MgO réactif mis en oeuvre dans les masses ou ciments réfractaires selon
20 l'invention conjointement avec les acides gras est généralement un matériau relativement finement divisé, c'est-a-dire qu'il présente généralement une grosseur de grains inférieure a 0,5 mm et de préférence, inférieure a 0,2 mm. Toutefois l'emploi de MgO réactif en poudre, c'est-a-dire avec une grosseur de grains inférieure a 0,09 mm et de préférence inférieure a 0,044 mm, est également
25 possible.

On a découvert qu'en mélangeant par exemple l'acide oléique pur, qui est un liquide très fluide, avec le MgO réactif, on obtient un produit épais, visqueux, qui représente le liant temporaire dans les masses ou ciments réfractaires selon l'invention. On a donc supposé qu'il se produit une réaction chimique entre le MgO
30 réactif et l'acide gras. On ne sait pas si dans une réaction chimique de ce type, de l'eau est libérée ou si l'eau elle-même reste liée. On n'a toutefois constaté aucune propriété indésirable, comme par exemple une décomposition progressive d'une masse a damer, par exemple a base de dolomite, liée avec un liant temporaire selon l'invention. Le produit réactionnel de l'acide gras et du MgO réactif, qui est une
35 masse épaisse et visqueuse, présente donc vraisemblablement les propriétés

desirables aussi bien pendant le formage que pendant l'application des masses ou ciments réfractaires ainsi préparés

Les matériaux réfractaires contenus dans les masses ou ciments réfractaires selon l'invention sont des matériaux réfractaires usuels, de préférence des

5 matériaux réfractaires basiques. Des exemples sont la dolomite calcinée, la magnésite calcinée, la chaux calcinée ou leurs mélanges. On peut utiliser cependant d'autres matériaux réfractaires tels que la chromite, l'oxyde d'aluminium, les silicates ou le dioxyde de silicium (quartz), comme seul matériau réfractaire ou en mélange avec les matériaux réfractaires basiques mentionnés
10 précédemment

L'expression "matériaux réfractaires usuels" utilisée ici englobe les matériaux réfractaires selon la classification habituelle, la dimension maximale des grains étant généralement de 12 mm, et de préférence 6 mm. L'expression "matériaux réfractaires usuels" englobe toutefois également une certaine proportion de

15 matériaux finement divisés tels que les matériaux pulvérulents, cette proportion pouvant aller jusqu'à 40% des matériaux réfractaires.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples ci-après

Exemple 1

Cet exemple concerne une masse à damer pour sole de four. On mélange 65
20 parties en poids d'une magnésite calcinée à mort, ayant une dimension des grains de 0,2 à 4 mm, et 35 parties en poids d'une magnésite de frittage calcinée à mort, pulvérulente, ayant une dimension des grains allant jusqu'à 0,09 mm, dans un mélangeur, conjointement avec 0,3 partie en poids de MgO réactif ayant une dimension maximale des grains de 0,1 mm. On y ajoute un mélange liquide de 1,8
25 partie en poids d'acide oléique, 1,2 partie en poids d'huile minérale et 0,8 partie en poids de standolie et on mélange dans un mélangeur à une température ambiante d'environ 22°C, pendant 15 minutes. On obtient une masse à damer en grumeaux qui présente une durée de stockage supérieure à 4 semaines et qui peut être utilisée facilement pour garnir une sole. Après chauffage du revêtement damé, on
30 ne peut observer aucune fissure.

Exemple 2

On répète le mode opératoire de l'Exemple 1, mais en utilisant, comme composant liquide, un mélange de 0,8 partie en poids d'acide oléique et de 1,9 partie

en poids de lecithine. La masse à damer ainsi préparée est particulièrement adaptée pour la fabrication d'éléments de parois.

Exemple 3

On prépare une masse à damer à partir de 80 parties en poids d'une dolomite
5 frittée granulée, ayant une dimension de grains de 0,5 à 4 mm, 20 parties en poids
de dolomite frittée en poudre, ayant une dimension maximale de grains de 0,2 mm
et 0,5 partie en poids de MgO réactif, ayant une dimension maximale de grains de
0,1 mm, ainsi qu'un mélange liquide de 3 parties en poids d'acide oléique, 0,5 partie
en poids de lecithine et 0,8 partie en poids de standolie, conformément au mode
10 opératoire de l'Exemple 1. Cette masse s'est révélée être une excellente masse à
damer pour poches de coulée.

Exemple 4

100 parties en poids de MgO réactif, ayant une grosseur de grains de 0 à 4 mm
sont mélangés avec 9 parties en poids de goudron liant et 5 parties en poids d'acide
oléique, dans un mélangeur, ce qui a donné une masse en grumeaux qui est
15 utilisée pour la fabrication de briquettes dans une presse à rouleaux. Ces
briquettes sont très adaptées pour la régulation chimique et physique des laitiers
qui se forment dans les récipients servant dans la fabrication de l'acier.

Exemple 5

A partir de 65 parties en poids de magnésite calcinée à mort, ayant une
20 dimension des grains de 0,2 à 4 mm, et de 35 parties en poids de magnésite frittée
calcinée à mort, pulvérulente, ayant une dimension des grains allant jusqu'à 0,09
mm, de 0,5 partie en poids de MgO réactif ayant une dimension maximale des
grains de 0,1 mm, 3,5 parties en poids d'acide oléique, 3,5 parties en poids de cire
molle, 2,3 parties en poids de goudron et 2 parties en poids de brai, on prépare un
25 mélange qui se présente d'abord sous la forme d'une bouillie. Au bout de quelques
jours, ce mélange prend une consistance pâteuse. Ce mélange peut être utilisé dans
des fours chauds comme masse à couler qui peut se liquéfier à chaud.

Exemple 6

On répète le mode opératoire de l'Exemple 5, en utilisant le mélange suivant:
30 100 parties en poids d'un mélange de magnésite calcinée à mort ayant

différentes grosseurs de grains. 0,3 partie en poids de MgO réactif ayant une dimension maximale de grains de 0,1 mm. 2 parties en poids d'acideoléique. 3,5 parties en poids du liant à base de goudron utilisé dans l'Exemple 5. 2 parties en poids du brai dur utilisé dans l'Exemple 5 et 5 parties en poids de bitume. Ce

- 5 mélange présente d'abord une consistance de bouillie, et se solidifie en un ciment au bout de 2 jours. Ce ciment est également utilisable comme masse à couler se liquéfiant à chaud, pour la réparation de fours chauds.

Exemple 7

- 10 100 parties en poids de dolomite frittée, ayant une dimension de grains de 0-7 mm sont mélangées avec 9% de bitume et 5% d'acideoléique ainsi que 1% de MgO réactif dans un mélangeur, conduisant à une masse en grumeaux, qui est appropriée à la fabrication de briquettes dans une presse à rouleaux. Ces briquettes sont utilisées avec succès pour la réparation de parties usées d'un convertisseur, par exemple la zone d'impact des riblons.

15 Exemple 8

On mélange intimement 100 parties en poids d'un mélange de magnésite calcinée à mort ayant différentes grosseurs de grains, avec 0,4 partie en poids de MgO réactif, 2 parties en poids de noir de carbone, 1 partie en poids d'huile minérale épaisse et 2 parties en poids d'acideoléique, dans un mélangeur, à 20°C.

- 20 Ce mélange peut être comprimé en briques dans un compresseur. Ces briques peuvent être utilisées pour la réparation de conteneurs métallurgiques, avec ou sans traitement ultérieur tel que par exemple un recuit.

REVENDICATIONS

1. Masses ou ciments réfractaires, contenant des matériaux réfractaires usuels et des matières organiques, y compris des acides gras libres, comme liant temporaire, ainsi qu'éventuellement d'autres constituants usuels, caractérisés en ce que comme liant temporaire, ils comprennent des acides gras à longue chaîne conjointement avec du MgO réactif

2. Masses ou ciments réfractaires selon la revendication 1, caractérisés en ce que le MgO réactif est un MgO calciné caustique, et/ou une poudre frittée finement broyée de magnésie et/ou de dolomite.

3. Masses ou ciments réfractaires selon la revendication 1, caractérisés en ce que comme liant temporaire, ils contiennent un acide gras liquide à longue chaîne.

4. Masses ou ciments réfractaires selon les revendications 1 et 3, caractérisés en ce que l'acide gras est un acide gras insaturé, par exemple l'acide oléique ou linoléique.

5. Masses ou ciments réfractaires selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils contiennent un fluidifiant.

6. Masses ou ciments réfractaires selon la revendication 5, caractérisés en ce que comme fluidifiant, ils contiennent des huiles minérales.

7. Masses ou ciments réfractaires selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils contiennent au moins 0,5% en poids d'acide gras et au moins 0,2% en poids de MgO réactif, calculés chacun par rapport au mélange total.

8. Masses ou ciments réfractaires selon la revendication 7, caractérisés en ce qu'ils contiennent 1,0 à 8% en poids d'acide gras et 0,2 à 4% en poids de MgO réactif, calculés chacun par rapport au mélange total.

9. Utilisation des masses ou ciments selon les revendications précédentes comme masse à damer, masse à projeter, masse à mouler par compression pour la fabrication de briquettes, de masses à couler ou de masses à vibrer.

10. Utilisation des masses selon les revendications précédentes pour la fabrication de briques réfractaires.